

サーモクロミック特性を有するセラミックス材料の開発

真弓 悠*, 庄山昌志*, 伊藤 隆*, 新島聖治**

Development of Ceramics with Thermochromic Property

Yutaka MAYUMI, Masashi SHOYAMA, Takashi ITO and Seiji NIJIMA

In this study, BaTiO_3 and $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ceramics doped transition metals such as Cr, Mn, Fe were prepared by conventional solid-state reaction. The thermochromic properties of these ceramics were investigated at temperature range from 25 to 300 °C. As a result, the color of 0.1 mol% Cr-doped $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ ceramics changed yellowish green to brown with increasing temperature.

Key words: Thermochromic Materials, Ceramics, Barium Titanate, Transition Metal, Chromium, $L^*a^*b^*$ and Color

1. はじめに

土鍋, 調理用陶板等の耐熱陶器は一般的に加熱して使用されるため, 高温となる部分が生じる. このような高温となる耐熱陶器の表面温度を色彩の変化により視覚的に知ることができれば, 安全性の確保, 調理温度の制御等の新しい機能を耐熱陶器に付与することが可能になると考えられる.

物質の色彩が温度変化に伴い可逆的に変化する現象は, サーモクロミックと呼ばれる. サーモクロミック材料には有機物と無機物があり, 有機物はプラスチック製シール等が市販されているが, 高温で熱分解や劣化が生じるため, 使用温度は一般的に 200 °C 程度以下である. 他方, 無機物はテルル酸塩ガラスや酸化バナジウム等の研究事例がある¹⁻⁷⁾. 酸化バナジウムは窓ガラス等への応用が検討されているが, 毒性や変色温度域等の課題がある.

本研究では耐熱陶器への応用を検討するため, 高温に耐えることができる無機物のサーモクロミック材料の開発を目的とした. 無機物の母材として, 積層コンデンサや温度センサに使用されてい

る強誘電体であるチタン酸バリウム (BaTiO_3) に注目した. チタン酸バリウムは 120 °C においてキュリー点を有しており, この温度で結晶構造の変化が生じ, 様々な物性が変化することが知られている^{8,9)}. 我々はチタン酸バリウムに遷移金属を添加した試料に温度変化を与えた場合, キュリー点において結晶構造が変化することにより, 遷移金属の配位環境が変わり, 発色が変わる可能性があると考えた. そこで, 遷移金属を添加したチタン酸バリウム等を作製し, サーモクロミック特性について評価したので, その結果を報告する.

2. 実験

2. 1 試料作製

2. 1. 1 チタン酸バリウム-遷移金属系セラミックス

チタン酸バリウム (以下, BT) に遷移金属を添加した試料を作製した. 出発原料として炭酸バリウム, 二酸化チタンを使用した. これらの試薬を BaTiO_3 の理論組成となるように秤量し, 図 1 のフローに従って, アルミナポットミルを用いて 8 時間湿式粉碎混合し, 乾燥させた. これを電気炉により, 大気中 1200 °C で焼成して BT を合成した.

* 窯業研究室

** 窯業研究室伊賀分室

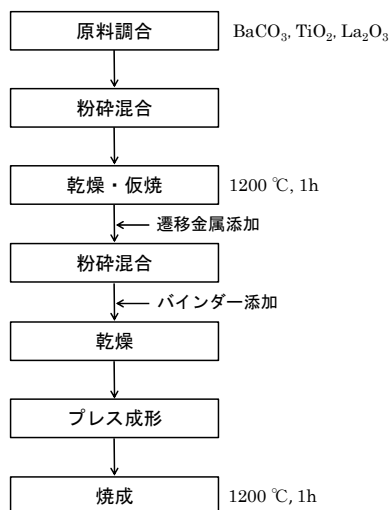


図1 試料作製のフロー図

焼成プログラムは 1200 °C まで 200 °C/h で昇温させ、1200 °C で 1 時間保持した後、炉内放冷とした。この BT に遷移金属（鉄、マンガン、ニッケル、コバルト、銅およびクロム（以下、それぞれ Fe, Mn, Ni, Co, Cu および Cr））各 0.001 モルを硝酸塩水溶液で添加して、アルミナポットミルを用いて 6 時間湿式粉碎混合し、バインダー添加、乾燥させた後、プレス成形によりおよそ直径 30 mm、厚さ 3 mm の成形体を作製した。バインダーにはバインドセラム WA-320（三井東圧化学株式会社製）を使用し、プレス圧はおよそ 100 MPa とした。この成形体を BT の合成と同様に、1200 °C で焼成し、試料とした。

2. 1. 2 ランタン置換チタン酸バリウム-遷移金属系セラミックス

バリウム（以下、Ba）の一部をランタン（以下、La）で置換したチタン酸バリウム（以下、BLT）

表 1 La 置換量が 0.10 モルである BLT に対する Cr 添加量の異なる試料の組成

Cr 添加量 (モル)	化学組成
0.001	Ba _{0.9} La _{0.1} TiO ₃ +0.001Cr
0.010	Ba _{0.9} La _{0.1} TiO ₃ +0.01Cr
0.100	Ba _{0.9} La _{0.1} TiO ₃ +0.1Cr
0.300	Ba _{0.9} La _{0.1} TiO ₃ +0.3Cr
0.500	Ba _{0.9} La _{0.1} TiO ₃ +0.5Cr
1.000	Ba _{0.9} La _{0.1} TiO ₃ +1.0Cr

を作製した。Ba の一部を La で置換することにより、半導体化することが知られている⁹⁾。このことから、BLT は BT より動きやすい電子を多く有するため、遷移金属と電子の相互作用が期待でき、遷移金属の価数が変化する可能性がある。従って、BLT を母材として遷移金属を添加することにより、大きなサーモクロミック特性を有するセラミックスが得られる可能性があることから、この組成系について検討した。

まず、BT の作製と同様に図 1 のフローに従い、出発原料に炭酸バリウム、二酸化チタンおよび酸化ランタンを使用して BLT を合成し、各種遷移金属を硝酸塩水溶液で 0.001 モル添加して、試料を作製した。ここで、BLT における La 置換量は 0.10 モルとした。

さらに、上記で検討した遷移金属の内、Cr について、表 1 および表 2 に示す組成の試料を作製し、Cr 添加量および La 置換量の最適値を探索した。なお、Cr 添加量が 0.001 モルを超える試料については、硝酸クロム水溶液の代わりに酸化クロム (Cr₂O₃) を使用して、Cr の添加を行った。

2. 2 サーマクロミック特性の評価

既報¹⁰⁾と同様に、試料の 25 °C、100 °C、200 °C および 300 °C における色彩をミノルタ株式会社製 CR-300 色彩色差計により、C 光源（測色用補助イルミネラント C）を用いて L*, a*, b* を測定した。また、色彩変化の大きさ（以下、色差）については、国際照明委員会で規定されている L*a*b* 色空間上の 2 点間距離による評価を採用し、本研究では 25 °C から 300 °C への温度変化に伴う色差（以下、ΔE）として、次式から算出した。

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

表 2 Cr を 0.100 モル添加した BLT における La 置換量が異なる試料の組成

La 置換量 (モル)	化学組成
0	BaTiO ₃ +0.1Cr
0.01	Ba _{0.99} La _{0.01} TiO ₃ +0.1Cr
0.05	Ba _{0.95} La _{0.05} TiO ₃ +0.1Cr
0.10	Ba _{0.9} La _{0.1} TiO ₃ +0.1Cr
0.20	Ba _{0.8} La _{0.2} TiO ₃ +0.1Cr
0.50	Ba _{0.5} La _{0.5} TiO ₃ +0.1Cr

ここで、 ΔL^* 、 Δa^* および Δb^* はそれぞれ、25℃および300℃における L^* 、 a^* および b^* 値の差の絶対値である。

3. 結果と考察

3. 1 チタン酸バリウム-遷移金属系セラミックス

3. 1. 1 a^* および b^* と色彩との関係

a^* および b^* に着目した表色系色度図を図2に示す¹¹⁾。図2から、 a^* 値または b^* 値の絶対値が大きい領域では、色彩は鮮やかであるのに対し、比較的小さい領域では色彩は鮮やかではなく、その差異を視覚的に判別することは難しいことがわかる。平野らは、咀嚼の進行に伴い色が変わるチューイングガムの研究において、この領域内では色彩変化を判別することが難しいことを報告している¹²⁾。このことから、サーモクロミック特性の評価には ΔE 、 Δa^* および Δb^* に加えて、 a^* 値または b^* 値の絶対値も重要であると考えられる。

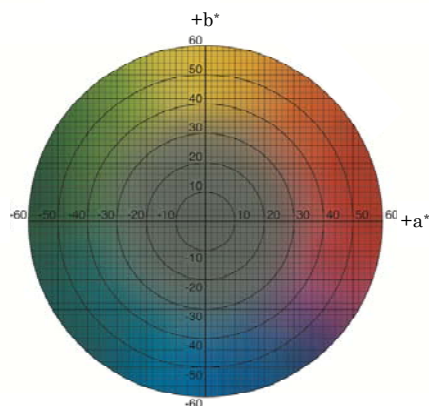


図2 L*a*b*表色系色度図

3. 1. 2 遷移金属の種類が色彩変化に与える影響

各種遷移金属を0.001モル添加したBTの ΔE 、 Δa^* および Δb^* を図3に、この試料の測定温度と a^* 値および b^* 値の関係を図4にそれぞれ示す。図3から、 ΔE が最大である試料はBTで、その値はおよそ14である。表3に、 ΔE の大きさと視覚的な色彩の差異との関係(NBS単位, National Bureau of Standards)を示す¹³⁾。この表からBTの ΔE は12よりも大きいため、その色彩変化は別の色系統への変化となることがわかる。次に、遷移金属を添加したBTの内、 ΔE が最も大きい試料はFeを添加したBTで、その値はおよそ12であり、BT

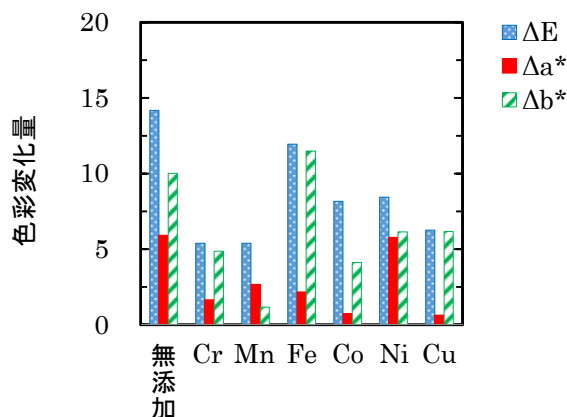


図3 各種遷移金属を0.001モル添加したBTの ΔE 、 Δa^* および Δb^* の比較

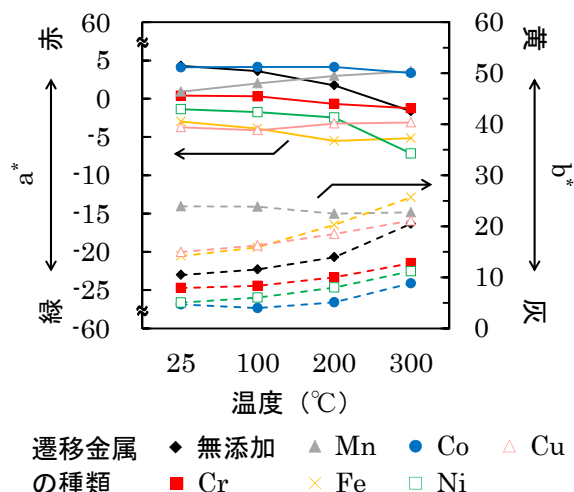


図4 各種遷移金属を0.001モル添加したBTの測定温度と a^* 値および b^* 値の関係

表3 ΔE の大きさと視覚的な色彩の差異との関係¹³⁾

ΔE	評語
0 ~ 0.5	きわめてわずかに異なる
0.5 ~ 1.5	わずかに異なる
1.5 ~ 3.0	感知し得るほどに異なる
3.0 ~ 6.0	著しく異なる
6.0 ~ 12.0	きわめて著しく異なる
12.0 以上	別の色系統になる

の ΔE と大きな差がない。また、図4から、Feを添加したBTの300℃における b^* 値はBTより大きく、その値は26程度と比較的大きい値であった。このことから、Feを添加したBTは、BTよりも

色彩変化の判別が容易であると考えられる。以上のことから、Fe を添加した BT は比較的良好なサーモクロミック特性を有することが示唆された。

3. 2 ランタン置換チタン酸バリウム-遷移金属系セラミックス

3. 2. 1 遷移金属の種類が色彩変化に与える影響

各種遷移金属を0.001モル添加したBLTの ΔE 、 Δa^* および Δb^* を図5に、この試料の測定温度と a^* 値および b^* 値の関係を図6にそれぞれ示す。図5から、 ΔE が大きい試料は、大きいものから順にFeを添加したBLT、BLT、Ni、Cu、Cr、Co、Mnを添加したBLTである。Crを添加したBLTの ΔE は4程度と比較的小さいものの、図6から、この試料の b^* 値は、すべての測定温度において20以上と比較的大きい値である。このことから、Crを添加したBLTの色彩変化を判別することは比較的容易であり、BLTに添加する遷移金属はCrが最適であると考えられる。以後、Crを添加したBLTについて検討を行った。

3. 2. 2 クロム添加量およびランタン置換量の検討

La置換量を0.10モルに固定して、Cr添加量を変化させたBLTの ΔE 、 Δa^* および Δb^* の関係を図7に、この試料の測定温度と a^* 値および b^* 値の関係を図8にそれぞれ示す。図7から、 ΔE はCr添加量が0.100モルまでの範囲で増加するが0.500モルまで添加量を増加させてもほとんど変化しないこと、 Δa^* はCr添加量が0.100モルのときに最大であることがわかる。また図8から、Cr添加量が0.100モルである試料の b^* 値は、すべての測定

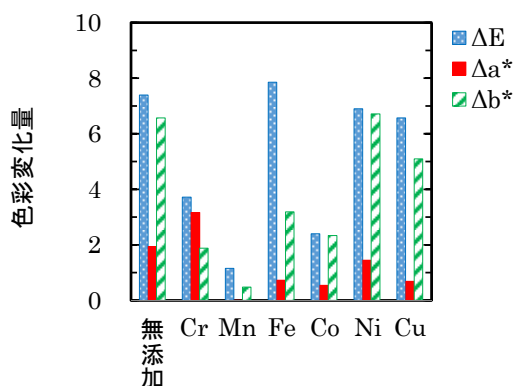


図5 Laで0.10モル置換し各種遷移金属を0.001モル添加したBLTの ΔE 、 Δa^* および Δb^* の比較

温度においておよそ36から40であり最大である。

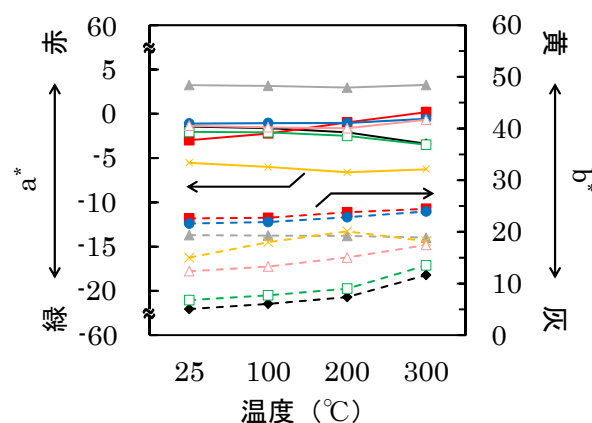


図6 Laで0.10モル置換し各種遷移金属を0.001モル添加したBLTの測定温度と a^* 値および b^* 値の関係

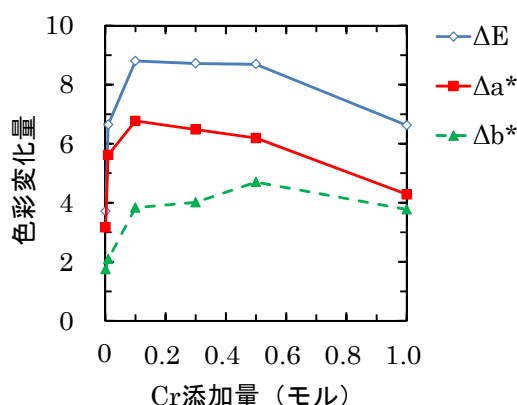


図7 Laで0.10モル置換したBLTにおけるCr添加量と ΔE 、 Δa^* および Δb^* の関係

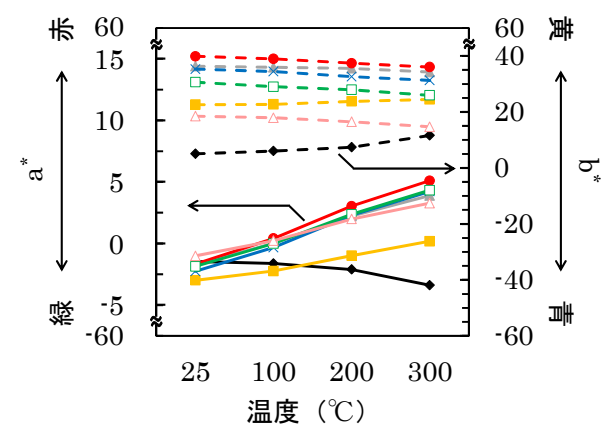


図8 Laで0.10モル置換したCr添加量の異なるBLTの測定温度と a^* 値および b^* 値の関係

これらのことから、Cr 添加量は 0.100 モルが最適であると考えられる。

次に、Cr 添加量を 0.100 モルに固定して、La 置換量を変化させた。BLT の測定温度と a* 値および b* 値の関係を図 9 に、この試料の ΔE、Δa* および Δb* の関係を図 10 にそれぞれ示す。図 9 から、La 置換量の増加に伴って、a* 値および b* 値は増加する傾向にある。また、図 10 から、La 置換量の増加に伴って、ΔE および Δb* は La 置換量が 0.20 モルまでの範囲で、Δa* は La 置換量が 0.10 モルまでの範囲で増加する傾向を示すが、いずれも 0.50 モルまで置換量を増加させてもほとんど変化しない。La 置換量が 0.10 モル、0.20 モルおよび 0.50 モルである BLT の ΔE は、いずれも 9 から 11 程度であり、表 3 から、いずれの試料も温度変化に伴う色彩の差異は、きわめて著しく異なることがわかる。従って、これらの試料は、比較的良好なサーモクロミック特性を有することが示唆された。これらのことから、La 置換量は 0.10 モルから 0.50 モルが好ましいと考えられる。La 置換量が 0.10 モルである試料の 25 °C および 300 °C における外観を図 11 に示す。図 11 から、この試料の色彩は、温度上昇に伴って黄緑色から茶色へ変化したことがわかる。また、この試料の温度変化に伴う色彩変化は可逆的であった。

なお、本研究において作製した試料が色彩変化を起こす原因は明らかでないため、添加した遷移金属の価数等について、今後調査していきたいと考えている。

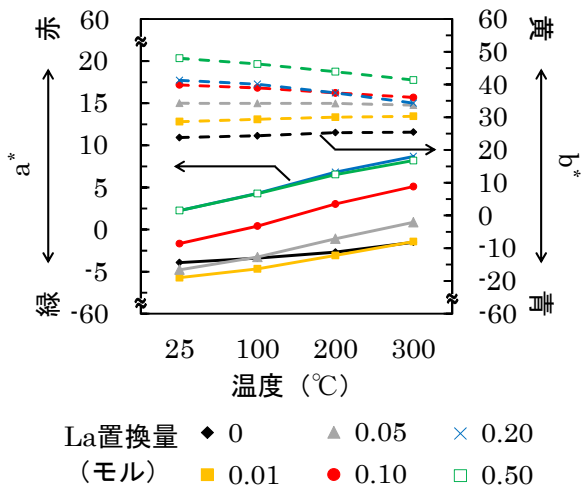


図 9 Cr を 0.100 モル添加した La 置換量の異なる BLT の測定温度と a* 値および b* 値の関係

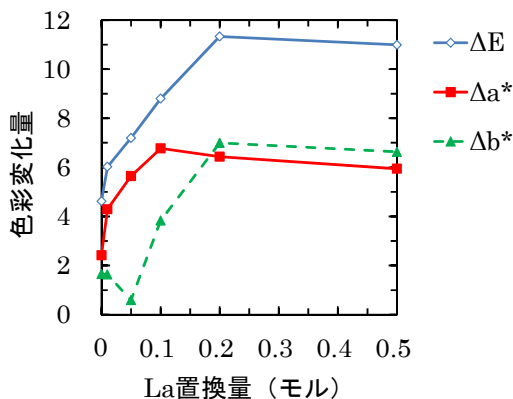


図 10 Cr を 0.100 モル添加した BLT における La 置換量と ΔE、Δa* および Δb* の関係

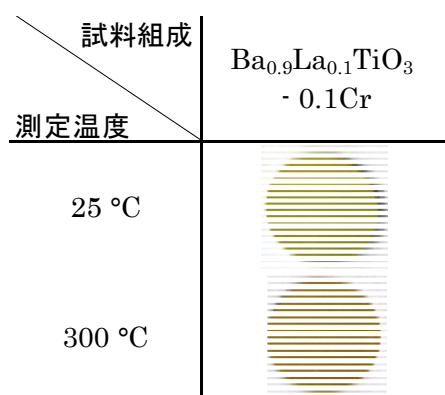


図 11 Cr 添加量が 0.100 モルで、La 置換量が 0.10 モルである試料の 25 °C および 300 °C の外観

4. まとめ

本研究では、高温に耐えることができる無機物のサーモクロミック材料の開発を目的とし、Cr 等の遷移金属を添加した BT および BLT について、25 °C から 300 °C におけるサーモクロミック特性を調査した。その結果、以下のことがわかった。

- BT 系において、BT および Fe を添加した BT の ΔE はそれぞれ 14, 12 程度であり、いずれも比較的良好なサーモクロミック特性を有することが示唆された。
- BLT 系において、Cr 添加量が 0.100 モルで、La 置換量が 0.10 モルから 0.50 モルである試料の ΔE は 9 から 11 程度であり、比較的良好なサーモクロミック特性を有することが示唆された。
- BLT 系において、Cr 添加量が 0.100 モルで、La 置換量が 0.10 モルである試料は温度上昇に伴って黄緑色から茶色へ色彩変化した。

参考文献

- 1) S. Inoue et al.: "Thermochromic property of tellurite glasses containing transition metal oxides". *J. Non-Cryst. Solids*, 189, p36-42 (1995)
- 2) 貫井昭彦ほか: "テルル酸塩ガラスに関する研究". 科学技術庁無機材質研究所研究報告書, 83, p4-12 (1995)
- 3) 井上 悟: "組成から見たガラスの分類と特殊ガラスの世界". *セラミックス*, 48, p918-922 (2013)
- 4) 金 平ほか: "サーモクロミック微粒子, その分散液, その製造方法, ならびに調光性塗料, 調光性フィルムおよび調光性インク". 特願 2009-059360 (2009)
- 5) G. Beydaghyan et al.: "High contrast thermochromics switching in vanadium dioxide (VO₂) thin films deposited on indium tin oxide substrates". *Thin Solid Films*, 522, p204-207 (2012)
- 6) A. Chanakul et al.: "Controlling the reversible thermochromism of polydiacetylene/zinc oxide nanocomposites by varying alkyl chain length". *J. Colloid and Interface Sci.*, 389, p106-114 (2013)
- 7) H. Miyazaki et al.: "Fabrication of thermochromics composites films using transition temperature controlled VO₂ fine particles". *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 122, p354-356 (2014)
- 8) 守吉佑介ほか: "セラミックスの基礎科学". 株式会社内田老鶴圃. p164-166 (1990)
- 9) 平尾一之ほか: "無機化学 その現代的アプローチ". 株式会社東京化学同人. p312-313 (2002)
- 10) 庄山昌志ほか: "サーモクロミック釉薬の開発 (第 1 報) —各種陶磁器用顔料のサーモクロミック特性について—". 三重県工業研究所研究報告, 39, p19-21 (2015)
- 11) コニカミノルタ株式会社ホームページ: "色を読む話". https://www.konicaminolta.jp/instruments/download/manabi/color_communication.pdf
- 12) 平野 圭ほか: "新しい発色法を用いた色変わりチューイングガムによる咀嚼能力の測定に関する研究". *J. Jpn. Prosthodont. Soc.*, 46, p103-109 (2002)
- 13) 鷹股哲也ほか: "最近の軟質裏装材 3 種類の変色について". *J. Jpn. Prosthodont. Soc.*, 35, p542-555 (1991)