

コーディエライトを基質とした 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*, 伊藤 隆**, 庄山昌志**, 新島聖治*

Development of Ceramics Based on Cordierite with Thermochromic Property

Yutaka MAYUMI, Takashi ITO, Masashi SHOYAMA and Seiji NIIJIMA

In this study, $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ceramics doped with transition metals such as Fe, Mn, Ni were prepared by conventional solid-state reaction. The thermochromic properties of these ceramics were investigated at the temperature range from 25 to 300 °C. As a result, the color of 0.05 mol% Fe-doped $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ceramics changed orange to light brown with increasing temperature. Also, the color difference of this ceramics is larger than that of 0.1 mol% Cr-doped $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ ceramics that has been reported.

Key words: Thermochromic Materials, Ceramics, Cordierite, Iron, $L^*a^*b^*$

1. はじめに

サーモクロミック材料は、温度変化に伴って物質の色彩が可逆的に変化する材料である。サーモクロミック材料には無機系および有機系があり、無機系は耐熱性および耐久性等の点で有機系よりも優れる。しかし、すでに開発されている無機系のサーモクロミック材料¹⁾⁷⁾には、人体に対する毒性等の課題がある。

加熱して使用される耐熱陶器（土鍋、調理用陶板等）について、温度変化を目視により確認することができれば、使用者の安全性向上等が期待できると考えられる。そこで、我々は、耐熱陶器に対して温度変化の視認性という新機能を付与することを目的とし、チタン酸バリウムを基質としたセラミックス材料のサーモクロミック特性を調査した。その結果、バリウムの一部をランタンで0.1モル%置換したチタン酸バリウムに対してクロム

を0.1モル添加した材料が、25 °Cから300 °Cへの温度変化に伴い、黄緑色から茶色へ色彩変化することを明らかにした⁸⁾。この温度変化に伴い、 $L^*a^*b^*$ 色空間上の a^* 値、 b^* 値は、それぞれ-1.7から5.1、39.9から36.0へ変化した。このときの色差は8.8であった。

今回、我々は、上述したチタン酸バリウム系材料より色彩変化が大きなサーモクロミック材料を開発することを目的とし、熱膨張に異方性（25 °Cから600 °Cにおいて、 a 軸方向で $2.5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 c 軸方向で $-0.9\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）があるコーディエライト（ $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ）に注目した⁹⁾。すなわち、コーディエライトに遷移金属を添加した試料に温度変化を与えた場合、熱膨張の異方性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。本研究では、コーディエライトに遷移金属を添加したプレス体および焼結体を作製し、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。

* 窯業研究室伊賀分室

** 窯業研究室

2. 実験

2. 1 試料作製 (プレス体および焼結体)

コーディエライトに遷移金属を 0.1 モル添加したプレス体および焼結体を作製した。

出発原料としてマグネサイト、仮焼タルク、ベトナムディッカイトおよび蛙目粘土を使用し、これらの原料を焼成後にコーディエライト組成 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) となるように秤量して、合成コーディエライトを 1 wt%, リン酸カルシウムを 5 wt% 添加した¹⁰⁾。その後、図 1 のフローに従って、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 0.1 モルを酸化物で添加し, アルミナポットミルを用いて 8 時間湿式粉碎混合して乾燥させた。なお, Fe の添加量は 0.02 モルから 1.0 モルまで変化させた。乾燥後, 電気炉により大気中 1250 °C で焼成した。焼成プログラムは 800 °C まで 200 °C/h, 1100 °C まで 100 °C/h, 1250 °C まで 60 °C/h で昇温させ, 1250 °C で 1 h 保持した後, 炉内放冷とした。焼成後, プレス体については, アルミナポットミルにより 6 時間湿式粉碎を行い, 乾燥して素地粉末とし, この粉末を直径 40 mm, 高さ 5 mm のアルミリングに充填し, 100 MPa の圧力でプレス成形して試料とした。他方, 焼結体については, 焼成後にアルミナポットミルによる 6 時間湿式粉碎を行った後, バインダー添加, 乾燥して, プレス成形により直径 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 100 MPa とした。この成形体を 500 °C で脱脂した後, 前述と同様の条件により焼成を行った。

2. 2 粉末 X 線回折測定

作製した試料について, 粉末 X 線回折装置 (XRD, CuK α 線) により結晶相の同定を行った。粉末 X 線回折装置には, 株式会社リガク製 RINT-2500 を用いた。

2. 3 サーモクロミック特性の評価

試料の 25 °C, 100 °C, 200 °C および 300 °C における色彩について, ミノルタ株式会社製 CR-300 色彩色差計を用いて, C 光源 (測色用補助イルミナント C) により L*, a* および b* を測定した¹¹⁾。また, 色差については, 国際照明委員会

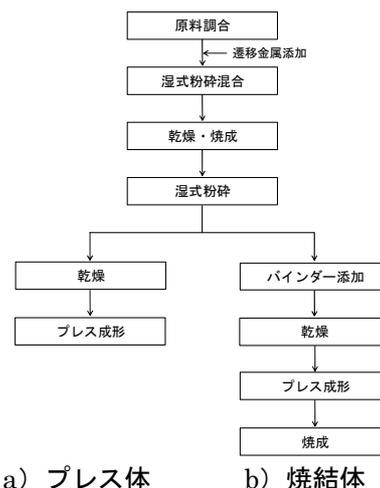


図 1 遷移金属を添加したコーディエライトの作製フロー図

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を ΔE として, 次式から算出した。

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

ここで, ΔL^* , Δa^* および Δb^* はそれぞれ 25 °C および 300 °C 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 コーディエライト-遷移金属プレス体のサーモクロミック特性

3. 1. 1 遷移金属の種類が色彩変化に与える影響

a^* 値および b^* 値の絶対値が小さい値である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^{8,12)}。従って, 本研究では ΔL^* , Δa^* および Δb^* だけではなく, a^* 値および b^* 値の絶対値の大きさに着目した。

各遷移金属を添加したコーディエライトプレス体について, 測定温度と a^* 値および b^* 値の関係を図 2 に, 遷移金属の種類と ΔE , Δa^* および Δb^* の関係を図 3 にそれぞれ示す。図 2 から, すべての測定温度において, Fe を 0.1 モル添加したプレス体の a^* 値および b^* 値が最大であり, また, 図 3 から Fe を 0.1 モル添加したプレス体の ΔE および Δb^* が最大であることがわかる。これらのことから, 今回添加した遷移金属の中では, Fe が最適である

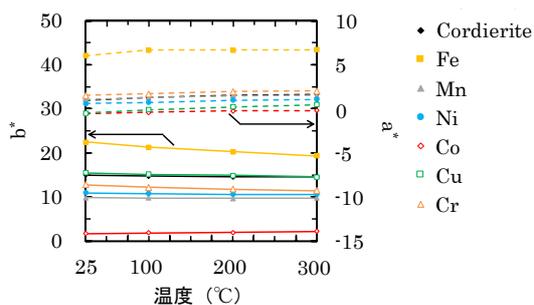


図 2 各種遷移金属を 0.1 モル添加したコーディエライトプレス体の測定温度と a*値および b*値の関係

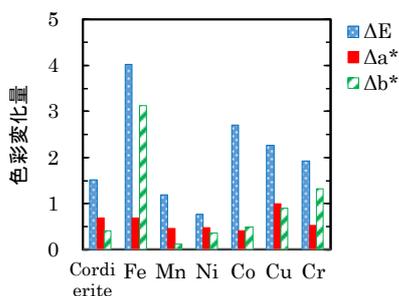


図 3 各種遷移金属を 0.1 モル添加したコーディエライトプレス体の遷移金属の種類と ΔE, Δa*および Δb*の関係

と考えられる。

3. 1. 2 鉄添加量が色彩変化に与える影響

Fe 添加量を 0.02 モルから 1.0 モルまで変化したプレス体について、測定温度と a*値および b*値の係を図 4 に、Fe 添加量と ΔE, Δa*および Δb* の関係を図 5 にそれぞれ示す。図 4 および図 5 から、a*値、b*値、ΔE および Δb*は、添加量が 0.2 モルまでの範囲で増加する傾向を示すが、さらに添加量が増加した場合は減少することがわかる。これらのことから、添加量は 0.2 モルが最適であると考えられる。

3. 2 コーディエライト-鉄焼結体の構造とサーモクロミック特性

Fe 添加量を 0.02 モルから 1.0 モルまで変化した焼結体の XRD 測定結果を図 6 a) に示す。この図から、すべての試料にコーディエライト相を確認した。また、添加量が 0.3 モル以上である場合、ヘマタイト (酸化第二鉄) 相および Al の一部を Fe で置換したスピネル (Mg(Al,Fe)₂O₄) 相を

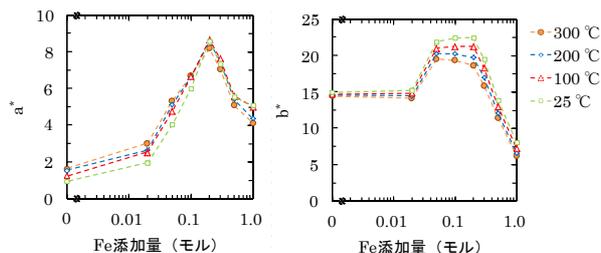


図 4 Fe 添加量の異なるコーディエライトプレス体の Fe 添加量と各測定温度における a*値および b*値の関係

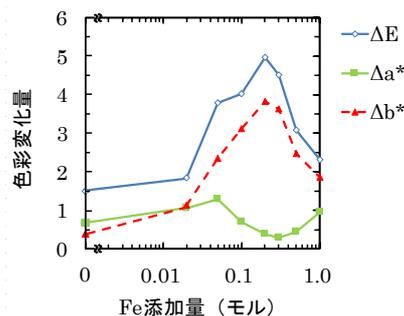
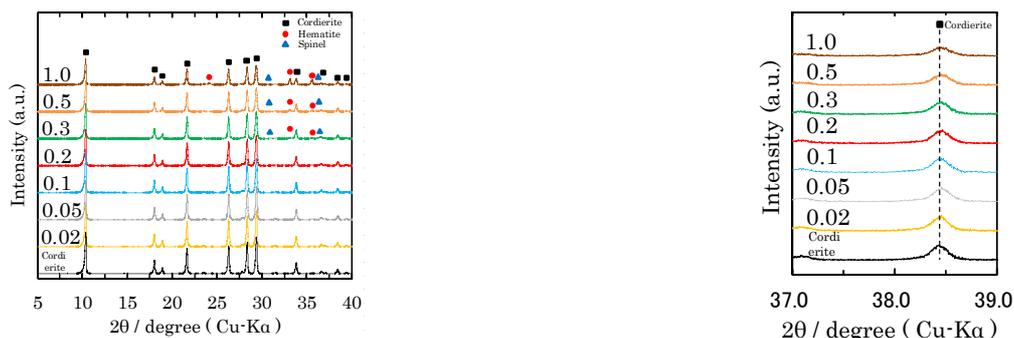


図 5 Fe 添加量の異なるコーディエライトプレス体の Fe 添加量と ΔE, Δa*および Δb*の関係

確認した。これらのピーク強度は、添加量の増加に伴って増加した。これらのことから、Fe がコーディエライトの Mg サイトおよび Al サイトを置換し、その固溶限界量は 0.2 モルであると考えられる。

コーディエライトの基本構造は、Al, Si を中心とした O の四面体が a, b 軸面内で連結した六員環と、これを c 軸方向に連結する四員環から構成される。それぞれの四面体は T₂, T₁ サイトと呼ばれ、Mg は、3 つの T₁ 四面体と稜を共有する八面体の中心に位置する¹³⁾。従って、Mg とイオン半径の異なる Fe が Mg サイトを置換した場合、(00n) 回折線のピークがシフトすると考えられる。本研究では、他ピークとの重なりがない (004) 回折線に着目した。コーディエライト相の (004) 回折線を図 6 b) に示す。この図から、Fe 添加量が 0.05 モルまでの範囲では添加量の増加に伴って、(004) 回折線ピークが高角度側へシフトし、添加量が 0.1 モルである場合は、低角度側へシフトしていることがわかる。これは、Fe 添加量が 0.05 モルまでの範囲では、Fe³⁺がよりイオン半径の大きい Mg²⁺のサイトを置換し、また、添加量が



a) コーディエライト焼結体のXRDパターン

b) コーディエライト相の(004)回折線ピーク位置

図6 Fe添加量の異なるコーディエライト焼結体のXRD結果

0.1 モルである場合は、 Fe^{3+} がよりイオン半径の小さい Al^{3+} のサイトを置換するためであると考えられる。Taranらは、コーディエライト中の八面体(Mgサイト)および四面体に、 Fe^{2+} および Fe^{3+} が収容されると述べている¹⁴⁾。また、添加量が0.2モル以上である場合、ピークのシフトはほとんどない。このことから、Feの固溶限界量は0.2モルであると考えられる。

これらの試料のFe添加量と各測定温度における a^* 値および b^* 値の関係を図7に、Fe添加量と ΔE , Δa^* および Δb^* の関係を図8にそれぞれ示す。図7および図8から、各測定温度における a^* 値、 b^* 値、 ΔE および Δb^* は添加量が0.05モルまでの範囲で増加する傾向を示す。これは、FeがコーディエライトのMgサイトを置換することが関係していると考えられる。また、添加量が0.1モルである場合、 ΔE , Δb^* , a^* 値および b^* 値が減少した。これは、FeがコーディエライトのAlサイトを置換することが関係していると考えられる。また、添加量が0.3モル以上である場合、 ΔE , Δb^* , a^* 値および b^* 値が大きく減少した。一次粒子が互いに

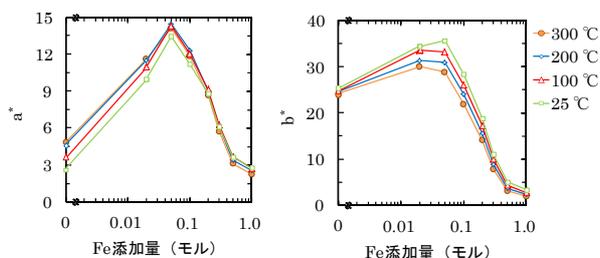


図7 Fe添加量の異なるコーディエライト焼結体のFe添加量と各測定温度における a^* 値および b^* 値の関係

に連結した凝集粒子の集合体である無機顔料等の色は、白色光が一次粒子を透過した後に、凝集粒子内で何度も周囲の一次粒子により反射や屈折されて出てくる光(空洞効果)と、一次粒子表面で直に反射された正反射光および乱反射光の混合した色である。正反射光および乱反射光の割合は比較的小さく、透過光の強度は粒子内を通過中にランベルトの法則に従い減少する。このため、連結距離が長いほど、あるいは凝集粒子が大きいほど、一次粒子間で空洞効果が起き、また透過光の強度が低下するため、一次粒子が連結した凝集粒子の色はくすんだ色(a^* 値および b^* 値が小さい)となる¹⁵⁾。高田は、酸化第二鉄の凝集粒子の様相が密に連結していくことにより空洞効果が大きくなり、その結果散乱光が減少することを報告している¹⁶⁾。添加量が0.3モル以上である場合、試料内に析出する酸化第二鉄およびスピネル($Mg(Al,Fe)_2O_4$)が増加することにより、粒子が連結して空洞効果が大きくなり、また透過光の強

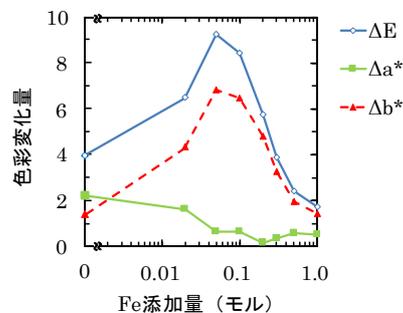


図8 Fe添加量の異なるコーディエイト焼結体のFe添加量と ΔE , Δa^* および Δb^* の関係

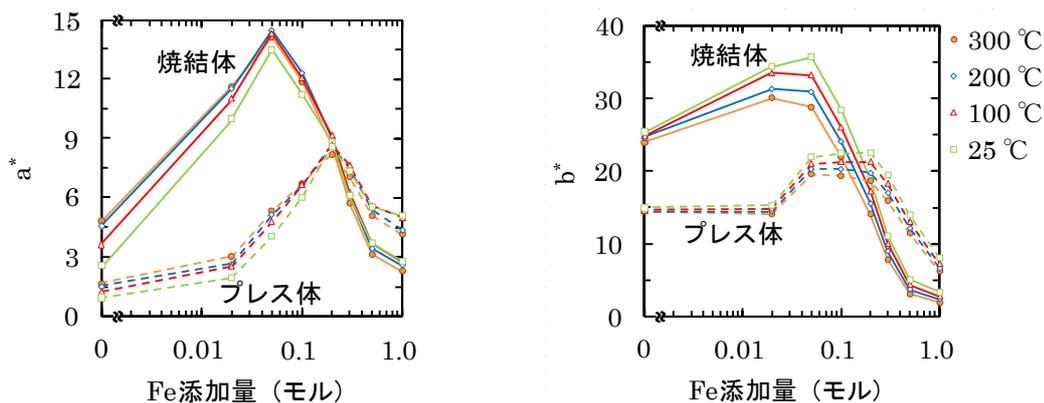


図9 コーディエライトプレス体および焼結体の Fe 添加量と各測定温度における a*値および b*値の関係

度が低下したことにより、a*値、b*値が低下したものと示唆される。これらのことから、添加量は 0.05 モルが最適であると考えられる。

プレス体と焼結体を比較するため、これらの Fe 添加量と各測定温度における a*値および b*値の関係を図 9 に示す。この図から、焼結体の a*値および b*値は、添加量が 0.1 モルまではプレス体よりも高い値であることがわかる。コーディエライトプレス体のコーディエライト相の (004) 回折線を図 10 に示す。この図から、添加量が 1.0 モルまでの範囲では、ピークシフトは確認できない。従って、コーディエライトプレス体の Fe の固溶状態は、コーディエライト焼結体と異なると考えられる。このことから、コーディエライトへの Fe の固溶状態の差が、a*値および b*値の大きさに影響を及ぼしたと示唆される。他方、添加量が 0.3 モル以上である場合、焼結体の a*値および b*値はプレス体よりも低い値となった。コーディエライトプレス体の XRD 測定結果から、添加量が 0.3 モル以上である試料にコーディエライト相および

ヘマタイト相を確認した。しかし、焼結体で確認されたスピネル ($Mg(Al,Fe)_2O_4$) 相は確認できなかった。このことから、焼結体におけるスピネル ($Mg(Al,Fe)_2O_4$) の析出が、a*値および b*値の低下に影響を及ぼしたと考えられる。

Fe を 0.05 モル添加した焼結体は、本研究で作製した試料の中で、すべての測定温度における a*値、 ΔE および Δb^* が最大であった。また、この試料の 25 °C から 300 °C への温度変化に伴う色彩変化を図 11 に示す。この図から、橙色から薄茶色へ変化したことがわかる。この試料の 25 °C における b*値は 35.6 で、以前に開発したチタン酸バリウム系材料 (b*値 = 39.9) と同等であり、また、 ΔE は 9.3 で、チタン酸バリウム系材料 ($\Delta E = 8.8$) より向上した。

なお、本研究における色彩変化の原因は明らかではないため、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。

4. まとめ

本研究では、以前に開発したチタン酸バリウム

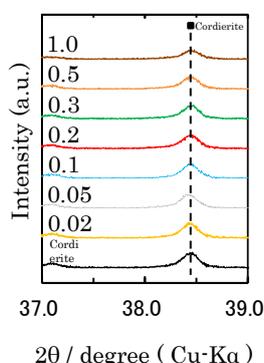


図10 コーディエライトプレス体のコーディエライト相の (004) 回折線ピーク位置

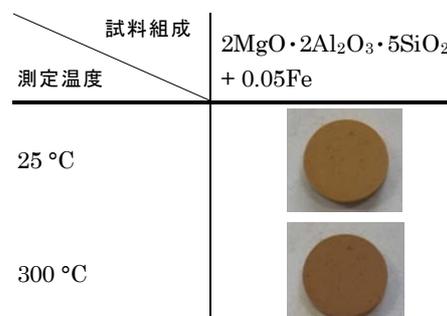


図11 Fe を 0.05 モル添加したコーディエライト焼結体の 25 °C および 300 °C の外観

系材料より、色彩変化が大きいサーモクロミック材料の開発を目的とし、Fe等の遷移金属を添加したコーディエライトのプレス体および焼結体を作製し、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。

・コーディエライトへ遷移金属を0.1モル添加したプレス体の中で、Feを添加したプレス体は、各測定温度におけるa*値、b*値、 ΔE および Δb^* が最大であった。

・コーディエライトへFeを添加したプレス体の各測定温度におけるa*値、b*値、 ΔE および Δb^* は、添加量が0.2モルまでの範囲ではFe添加量の増加に伴って増加する傾向を示し、0.3モル以上では減少した。Feを0.2モル添加したプレス体の各測定温度におけるa*値、 ΔE および Δb^* は最大であり、本研究で作製したプレス体の中で、最も良好なサーモクロミック特性を示した。

・コーディエライトへFeを添加した焼結体の各測定温度におけるa*値、b*値、 ΔE および Δb^* は、添加量が0.05モルまでの範囲ではFe添加量の増加に伴って増加する傾向を示し、0.1モル以上では減少した。

・添加量が0.1モルまでの範囲では、コーディエライトへFeを添加した焼結体の各測定温度におけるa*値、b*値はプレス体より高く、添加量が0.3モル以上ではプレス体より低い値であった。

・コーディエライトへFeを0.05モル添加した焼結体の各測定温度におけるa*値、 ΔE および Δb^* は、本研究で作製した試料の中で最大であり、25°Cから300°Cへの温度変化に伴って橙色から薄茶色へ変化した。この試料の25°Cにおけるb*値(=35.6)は以前に開発したチタン酸バリウム系材料と同等であり、 ΔE (=9.3)はチタン酸バリウム系材料(ΔE =8.8)より向上した。

これらのことから、今回検討したコーディエライト系材料の中では、コーディエライトへFeを0.05モル添加した焼結体が、サーモクロミック材料として最も有望であると考えられる。

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) 真弓 悠ほか: "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". 三重県工業研究所研究報告, 41, p137-142 (2017)
- 9) 宇田川重和: "低膨張セラミックス". セラミックス, 14, p967-976 (1979)
- 10) 岡本康男ほか: "コーディエライトの合成による低熱膨張素地の開発". 三重県工業研究所研究報告, 40, p90-94 (2016)
- 11) 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)
- 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) 長谷川順ほか: "密度汎関数法によるコーディエライト結晶構造の解析". J. Ceram. Soc.

- Jpn., 113, p626-629 (2005)
- 14) N. Taran et. al.: "Optical spectroscopic study of tuhualite and a re-examination of the beryl, cordierite and osumilite spectra". *American Mineralogist*, 86, (2001)
- 15) 浅岡裕史: "色の知覚と酸化鉄系無機顔料の色彩". *J. Powder Technol. Soc. Jpn.*, 42, p426-430 (2005)
- 16) 高田利夫: "酸化鉄 (Fe_2O_3) の色調に及ぼす粒子形態の影響について". *粉体および粉末冶金*, 4, p160-168 (1958)
- (本研究は, 法人県民税の超過課税を財源として
います.)