

フェライト系サーモクロミック材料の開発

伊藤 隆*, 谷口弘明*, 新島聖治*

Development of Ferrite Ceramics with Thermochromic Properties

Takashi ITO, Hiroaki TANIGUCHI and Seiji NIIJIMA

We investigated on thermochromic properties of ferrite ceramics. There are four types in the ferrite ceramics, spinel type, perovskite type, garnet type and magnetoplumbite type, and these types ferrites are constructed by Fe_2O_3 and some other elements. Color differences (ΔE) of these ferrites between 25 °C and 100 °C-300 °C were measured using a color meter, and thereby, the thermochromic properties were evaluated. As a results, Mg ferrite, Zn ferrite and Li ferrite in the spinel and perovskite type ferrites showed excellent thermochromic properties. i.e., large color differences (ΔE over 12) between 25 °C and 300 °C.

Key words: Ferrite Ceramics, Spinel, Perovskite, Thermochromic Property, Color Difference

1. はじめに

三重県陶磁器業界は、土鍋などの耐熱陶器の生産が日本で最も多いが、海外や国内他産地との競争が激しく、業界の維持・発展のためには、製品の高機能化・高付加価値化が必要である。加熱調理器具である耐熱陶器は、使用時に高温になる部分が生じ、安全面での課題がある。この温度変化を色彩の変化として視覚的に認識できれば、耐熱陶器の安全性向上という高機能化・高付加価値化を図ることができる。このような温度変化により色彩が可逆的に変化する現象をサーモクロミックと呼ぶ。

窯業研究室ではこれまでに、サーモクロミック特性を有するチタン酸バリウム系セラミックス^{1,2)}、さらに優れた特性を有する遷移金属含有リシア系セラミックス^{3,4)}の開発に成功している。その中で、リシア系セラミックスのひとつである β -ユークリプタイトに Fe を添加したものが比較的高いサーモクロミック特性を示した。この原因として、Fe と β -ユークリプタイト中の Li の反応により生成した

と考えられる Li フェライト結晶が関与している可能性がある」と推察された。磁石や磁心などの磁性材料として広く利用されているフェライトは、鉄を含む複合酸化物の総称であり、スピネル型、ペロブスカイト型、ガーネット型及びマグネトプランバイト型の4種類の結晶構造を持つ^{5,6)}。これらのフェライトの磁気的および電気的特性については多くの研究が行われているが、サーモクロミック特性に言及したものは見当たらない。そこで本研究では、これらのフェライトを固相法により合成し、そのサーモクロミック特性について検討したので、その結果を報告する。

2. 実験方法

2. 1 各種フェライトの作製

前述したように、フェライトには、基本的にその結晶構造によってスピネル型、ペロブスカイト型、ガーネット型及びマグネトプランバイト型の4種類があり、各型には、その構成元素によってさらに多

* 窯業研究室

表 1 スピネル型フェライトの調合割合, 焼成温度及び結晶組成

試料名	化学式	原料名 (wt.%)	焼成温度 (°C)	結晶組成
Zn フェライト	ZnFe ₂ O ₄	酸化第二鉄 (66.25), 酸化亜鉛 (33.75)	1000	ZnFe ₂ O ₄
Mg フェライト	MgFe ₂ O ₄	酸化第二鉄 (65.45), 酸化マグネシウム (34.55)	1200	MgFe ₂ O ₄
Li フェライト	LiFeO ₂	酸化第二鉄 (68.37), 炭酸リチウム (31.63)	1000	LiFeO ₂ , LiFe ₅ O ₈ (少量)
Mn フェライト	MnFe ₂ O ₄	酸化第二鉄 (64.75), 二酸化マンガン (35.25)	1200	MnFe ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃
Ni フェライト	NiFe ₂ O ₄	酸化第二鉄 (68.13), 酸化ニッケル (31.87)	1200	NiFe ₂ O ₄
Cu フェライト	CuFe ₂ O ₄	酸化第二鉄 (66.75), 酸化銅 (33.25)	1200	CuFe ₂ O ₄ , CuFeO ₂

表 2 ペロブスカイト型フェライトの調合割合, 焼成温度及び結晶組成

試料名	化学式	原料名 (wt.%)	焼成温度 (°C)	結晶組成
Y フェライト	YFeO ₃	酸化第二鉄 (41.42), 酸化イットリウム (58.58)	1300	YFeO ₃ , Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ (少量)
La フェライト	LaFeO ₃	酸化第二鉄 (32.89), 酸化ランタン (67.11)	1300	LaFeO ₃
Nd フェライト	NdFeO ₃	酸化第二鉄 (32.18), 酸化ネオジム (67.82)	1200	NdFeO ₃ , Fe ₂ O ₃ (少量)
Gd フェライト	GdFeO ₃	酸化第二鉄 (30.58), 酸化ガドリニウム (69.42)	1200	GdFeO ₃ , Gd ₃ Fe ₅ O ₁₂ (少量)

表 3 ガーネット型及びマグネトプランバイト型フェライトの調合割合, 焼成温度及び結晶組成

試料名	化学式	原料名 (wt.%)	焼成温度 (°C)	結晶組成
Y フェライト (G 型)	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	酸化第二鉄 (54.47), 酸化イットリウム (45.53)	1200	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ , Fe ₂ O ₃ (少量)
Gd フェライト (G 型)	Gd ₃ Fe ₅ O ₁₂	酸化第二鉄 (42.34), 酸化ガドリニウム (67.11)	1200	Gd ₃ Fe ₅ O ₁₂ , Fe ₂ O ₃ (少量)
Sr フェライト (MP 型)	SrFe ₆ O ₁₉	酸化第二鉄 (86.65), 炭酸ストロンチウム (13.35)	1200	SrFe ₆ O ₁₉ , Fe ₂ O ₃ (少量)

注) G 型 : ガーネット型, MP 型 : マグネトプランバイト型

くの種類がある⁶⁾。本研究では, 人体への有害性, 原料の価格及び入手の難易性を考し, スピネル型 G 形 (一般式 $M\text{Fe}_2\text{O}_4$, $M = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Li}_2, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}$), ペロブスカイト型 (一般式 $M_{\text{II}}\text{FeO}_3$, $M_{\text{II}} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$), ガーネット型 (一般式 $M_{\text{III}}\text{Fe}_5\text{O}_8$, $M_{\text{III}} = \text{Y}, \text{Gd}$), マグネトプランバイト型 (一般式 $M_{\text{IV}}\text{Fe}_6\text{O}_{19}$, $M_{\text{IV}} = \text{Sr}$) の組成を選択した。

上記組成のフェライトを合成するため, 原料として, 酸化第二鉄, 酸化亜鉛, 酸化マグネシウム, 炭酸リチウム, 二酸化マンガン, 酸化ニッケル, 酸化銅, 炭酸ストロンチウム (以上, 関東化学 (株) 製, 鹿特級), 酸化イットリウム, 酸化ランタン, 酸化ネオジム及び酸化ガドリニウム (以上, 関東化学 (株) 製, 高純度試薬) を用い, 各フェライトの理論組成となるように調合した。

試料の作製方法を図 1 に示す。所定量秤量した原料と蒸留水をボールミルに入れ, 8 時間湿式粉碎・混合した後, 乾燥・粉碎することにより調合物を得た。得られた調合物をアルミナるつぼに入れ, 電気炉にて大気中 1000~1300 °C で焼成した。焼成プログラムは, 目的温度まで 200 °C/h で昇温させ, 目的温度

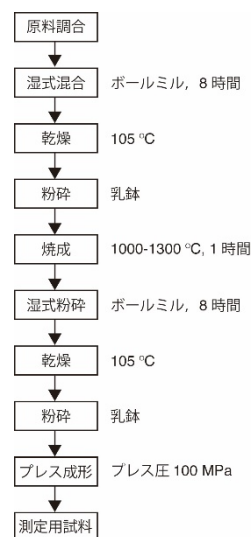


図 1 試料の作製方法

で 1 時間保持した。焼成温度は, 種々の温度で得られた焼成体の結晶組成を粉末 X 線回折装置 ((株) リガク製 RINT-2500) を使用して同定し, 目的とする結晶が安定的に合成できる最も低い温度とした。各フェライト試料の調合割合, 焼成温度及び結晶組成を表 1~3 に示す。

このようにして得られた焼成体を再度湿式粉碎

し、乾燥・粉砕することによりフェライト粉末を得た。フェライト粉末は直径 40 mm、高さ 5 mm のアルミニウムリングに充填し、100 MPa の圧力で成形して、サーモクロミック特性の評価用試験体とした。

また、スピネル型の Mg, Zn 及び Li フェライト、ペロブスカイト型の La 及び Y フェライトにおける Fe を Al で 0.01~0.5 モル置換した調合物を作製した。このフェライトの Fe の一部を Al で置換することは、フェライト系化合物の磁気的特性の改善手法として広く用いられているものであり⁷⁾、本研究では、Al 置換が試料のサーモクロミック特性に及ぼす影響を調べた。Al 原料としては酸化アルミニウム(大明化学工業(株)製タイミクロン TM-DR)を用いた。調合割合を表 4 及び表 5 にそれぞれ示す。試料の作製方法は図 1 のとおりであり、焼成温度は置換前の最適温度とした。

2. 2 サーモクロミック特性の評価

サーモクロミック特性の測定は、既報³⁾と同様、試料を循環式オープンに入れ、25 °C~300 °C の所定温度に加熱して色彩色差計(ミノルタ(株)製 CR-300)により、色彩測定(L*a*b*表色系)を行い、式(1)より、25 °C を基準とした色の変化を表す色差(ΔE)を算出した。

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

ここで、 ΔL^* 、 Δa^* 及び Δb^* はそれぞれ、25 °C を基準とした各温度(100 °C, 200 °C, 300 °C)における L*, a*及び b*値の差の絶対値である。 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)より、サーモクロミック特性としては、 $\Delta E = 0 \sim 6$ は「小」、 $\Delta E = 6 \sim 12$ は「中」、 $\Delta E = 12$ 以上は「大」とした。

3. 結果と考察

3. 1 スピネル型フェライト

各種スピネル型フェライトの 25 °C を基準とした色差(ΔE)の測定結果を図 2 に示す。これから、300 °C における ΔE は、Mg フェライトが 13.6、Zn フェライトが 12.8 で大きなサーモクロミック特性を示した。Li フェライトの 300 °C における ΔE は、11.2 で比較的大きなサーモクロミック特性を示した。これらの 25 °C から 300 °C における色変化は、黄褐色から黒褐色であった。これらのフェライトは六配位

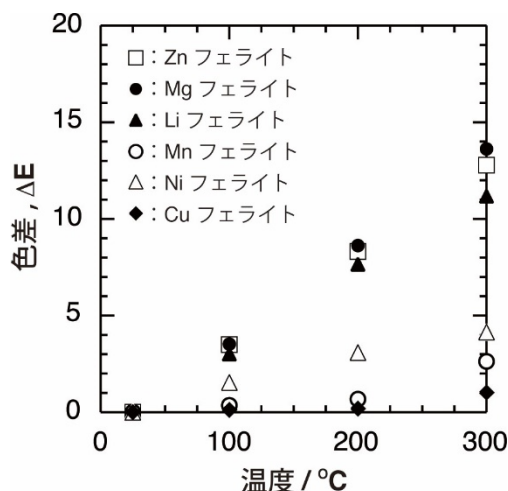


図 2 各種スピネル型フェライトの加熱温度と色差の関係

の Fe³⁺イオンと四配位の Mg²⁺, Zn²⁺及び Li⁺イオンが結合した結晶構造であり⁷⁾、発色は六配位の Fe³⁺イオンによると考えられる。

一方、スピネル型でも Mn フェライト、Ni フェライト及び Cu フェライトは、300 °C における ΔE が 1~4 でサーモクロミック特性は小さかった。これらのフェライトは 25 °C における色が黒色に近く、300 °C になっても色の変化はほとんど認められなかった。

3. 2 ペロブスカイト型フェライト

各種ペロブスカイト型フェライトの 25 °C を基準とした色差(ΔE)の測定結果を図 3 に示す。これから、300 °C における ΔE は、いずれも 15~17 でかなり高い値を示しており、サーモクロミック特性が大

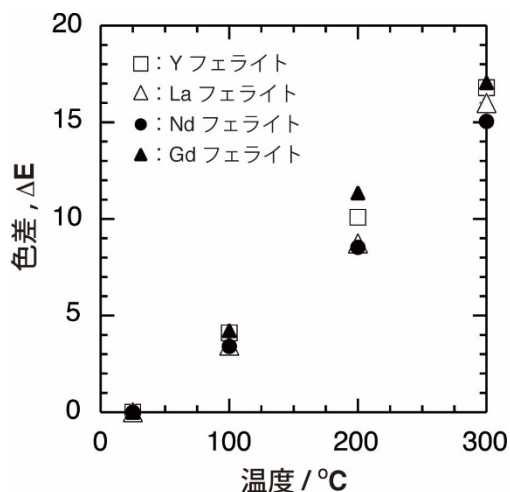


図 3 各種ペロブスカイト型フェライトの加熱温度と色差の関係

きいことがわかる。25 °C から 300 °C の色変化は黄褐色から褐色であった。ペロブスカイト型フェライトもスピネル型と同様、発色は六配位の Fe³⁺イオンによるものと考えられる。

3. 3 ガーネット型フェライト及びマグネトプランバイト型フェライト

ガーネット型フェライトとして、Y フェライト (Y₃Fe₅O₁₂) と Gd フェライト (Gd₃Fe₅O₁₂)、マグネトプランバイト型フェライトとして、Sr フェライト (SrFe₆O₁₉) の 25 °C を基準とした色差 (ΔE) の測定結果を図 4 に示す。これから、300 °C における ΔE はガーネット型の Y フェライトで 8.7, Gd フェライトで 9.9 であり、サーモクロミック特性としては中程度と考えられるが、25 °C における色は、いずれも鮮やかな緑色であり、この発色はガーネット型フェライトの特徴である。これらガーネット型フェライトの結晶構造は、六配位の Fe³⁺イオンと四配位の Fe³⁺イオンに八配位の Y³⁺イオンまたは Gd³⁺イオンが結合した状態であり⁷⁾、六配位の Fe³⁺イオンと四配位の Fe³⁺イオンが結合していることが緑色の発色原因になっていると考えられる。

一方、マグネトプランバイト型の Sr フェライトの ΔE は、最大でも 300 °C で 2.3 であり、サーモクロミック特性は小さい。マグネトプランバイト型フェライトの結晶構造は六配位、五配位及び四配位の Fe³⁺イオンが結合し、この中の一部の Fe³⁺イオンが Sr²⁺イオンと置換した状態である⁷⁾。このフェライトの 25 °C における色は黒色に近く、これは六配位、

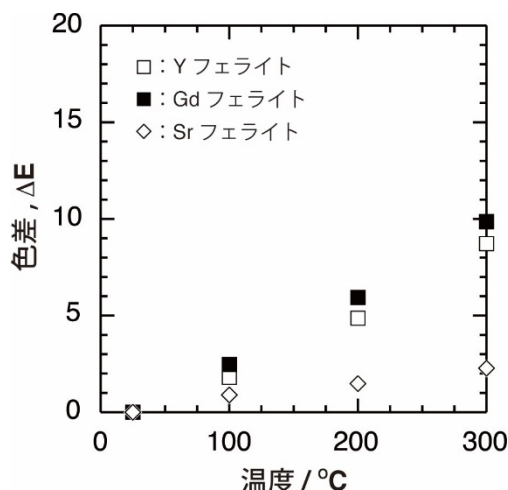


図 4 ガーネット型及びマグネトプランバイト型フェライトの加熱温度と色差の関係

五配位及び四配位の Fe³⁺イオンが結合し、各配位数の Fe³⁺イオンの色が複合化したことによると思われる。

3. 4 Fe の Al による置換効果

スピネル型の Mg フェライト (MgFe₂O₄)、Zn フェライト (ZnFe₂O₄) 及び Li フェライト (LiFeO₂) について、Fe の一部を Al で置換した試料の結晶組成を表 4 に示す。Al 置換量が増加するに従い、Zn フェライトでは Zn スピネル (ZnAl₂O₄) が認められるようになるが、Mg フェライトでは MgFe₂O₄ 以外の結晶は認められず、MgFe₂O₄ への Al の固溶が進んでいると考えられる。Li フェライトではあまり大きな変化はないものの、Al 置換量が 0.2 モル以上になるとアルミン

表 4 Al 置換スピネル型フェライトの調合割合と結晶組成

試料名 [化学式]	Al 置換量, x (mol)	原料名 (wt.%)	結晶組成
Zn フェライト [Zn(Al _x Fe _{1-x}) ₂ O ₄]	0.01	酸化第二鉄 (65.74), 酸化亜鉛 (33.84), 酸化アルミニウム (0.42)	ZnFe ₂ O ₄
	0.03	酸化第二鉄 (64.72), 酸化亜鉛 (34.00), 酸化アルミニウム (1.28)	ZnFe ₂ O ₄
	0.05	酸化第二鉄 (63.70), 酸化亜鉛 (34.16), 酸化アルミニウム (2.14)	ZnFe ₂ O ₄
	0.10	酸化第二鉄 (61.09), 酸化亜鉛 (34.58), 酸化アルミニウム (4.33)	ZnFe ₂ O ₄ , ZnAl ₂ O ₄ (少量)
	0.20	酸化第二鉄 (55.67), 酸化亜鉛 (35.45), 酸化アルミニウム (8.88)	ZnFe ₂ O ₄ , ZnAl ₂ O ₄
	0.50	酸化第二鉄 (37.63), 酸化亜鉛 (38.35), 酸化アルミニウム (24.02)	ZnFe ₂ O ₄ , ZnAl ₂ O ₄
Mg フェライト [Mg(Al _x Fe _{1-x}) ₂ O ₄]	0.01	酸化第二鉄 (79.28), 酸化マグネシウム (20.21), 酸化アルミニウム (0.51)	MgFe ₂ O ₄
	0.03	酸化第二鉄 (78.13), 酸化マグネシウム (20.33), 酸化アルミニウム (1.54)	MgFe ₂ O ₄
	0.05	酸化第二鉄 (76.96), 酸化マグネシウム (20.45), 酸化アルミニウム (2.59)	MgFe ₂ O ₄
	0.10	酸化第二鉄 (74.00), 酸化マグネシウム (20.75), 酸化アルミニウム (5.25)	MgFe ₂ O ₄ (Mg(Al _x Fe _{1-x}) ₂ O ₄)
	0.20	酸化第二鉄 (67.79), 酸化マグネシウム (21.39), 酸化アルミニウム (10.82)	MgFe ₂ O ₄ (Mg(Al _x Fe _{1-x}) ₂ O ₄)
	0.50	酸化第二鉄 (46.66), 酸化マグネシウム (23.55), 酸化アルミニウム (29.79)	MgFe ₂ O ₄ (Mg(Al _x Fe _{1-x}) ₂ O ₄)
Li フェライト [LiAl _x Fe _{1-x} O ₂]	0.01	酸化第二鉄 (67.85), 炭酸リチウム (31.71), 酸化アルミニウム (0.44)	LiFeO ₂ , LiFe ₅ O ₈ (少量)
	0.03	酸化第二鉄 (66.81), 炭酸リチウム (31.87), 酸化アルミニウム (1.32)	LiFeO ₂ , LiFe ₅ O ₈ (少量)
	0.05	酸化第二鉄 (65.76), 炭酸リチウム (32.03), 酸化アルミニウム (2.21)	LiFeO ₂ , LiFe ₅ O ₈ (少量)
	0.10	酸化第二鉄 (63.09), 炭酸リチウム (32.43), 酸化アルミニウム (4.48)	LiFeO ₂ , LiFe ₅ O ₈ (少量)
	0.20	酸化第二鉄 (57.54), 炭酸リチウム (33.28), 酸化アルミニウム (9.18)	LiFeO ₂ , LiFe ₅ O ₈ (少量), LiAl ₅ OH ₇ (少量)
	0.50	酸化第二鉄 (36.09), 炭酸リチウム (39.01), 酸化アルミニウム (39.01)	LiFeO ₂ , LiFe ₅ O ₈ (少量), LiAl ₅ OH ₇ (少量)

表 5 Al 置換ペロブスカイト型フェライトの調合割合と結晶組成

試料名 [化学式]	Al 置換量, x (mol)	原料名 (wt.%)	結晶組成
Y フェライト [Y(Al _x Fe _{1-x})O ₃]	0.01	酸化第二鉄 (41.07), 酸化イットリウム (58.66), 酸化アルミニウム (0.42)	YFeO ₃ , Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ (少量)
	0.05	酸化第二鉄 (39.65), 酸化イットリウム (59.02), 酸化アルミニウム (1.33)	YFeO ₃ , Y ₃ Fe ₅ O ₁₂
	0.10	酸化第二鉄 (37.85), 酸化イットリウム (59.47), 酸化アルミニウム (2.69)	YFeO ₃ , Y ₃ Fe ₄ AlO ₁₂
	0.20	酸化第二鉄 (34.16), 酸化イットリウム (60.38), 酸化アルミニウム (5.45)	YFeO ₃ , Y ₃ Fe ₄ AlO ₁₂
	0.50	酸化第二鉄 (22.39), 酸化イットリウム (63.32), 酸化アルミニウム (14.29)	YFeO ₃ , Y ₃ Fe ₄ AlO ₁₂
La フェライト [La(Al _x Fe _{1-x})O ₃]	0.01	酸化第二鉄 (32.60), 酸化ランタン (67.19), 酸化アルミニウム (0.21)	LaFeO ₃
	0.05	酸化第二鉄 (31.43), 酸化ランタン (67.51), 酸化アルミニウム (1.06)	LaFeO ₃
	0.10	酸化第二鉄 (29.96), 酸化ランタン (67.92), 酸化アルミニウム (2.13)	LaFeO ₃
	0.20	酸化第二鉄 (26.95), 酸化ランタン (68.74), 酸化アルミニウム (4.30)	LaFeO ₃
	0.50	酸化第二鉄 (17.49), 酸化ランタン (71.35), 酸化アルミニウム (11.16)	LaFeO ₃ , LaAlO ₃

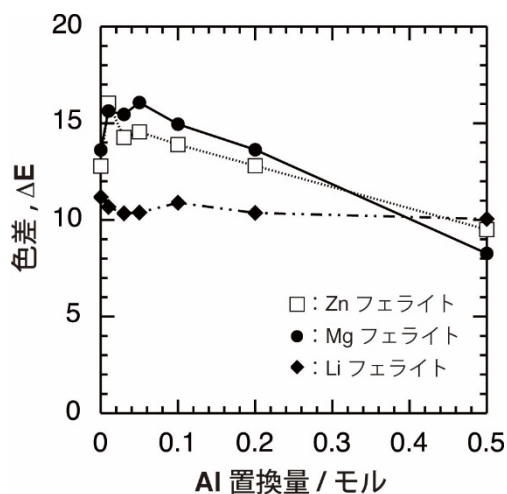


図 5 スピネル型フェライトの Fe の Al 置換による色差の変化

酸Liの水和物 (LiAl₅OH₇) が少し存在する。これは焼成で生成したアルミン酸Liが湿式ボールミル粉碎時に水和反応を起こして生じたものと思われる。

図5に、Al置換スピネル型フェライトのAl置換量と 300 °Cにおける色差 (ΔE) の関係を示す。これから、MgフェライトはAlで0.05モル置換すると、ΔEが約 18 %、ZnフェライトはAlで0.01モル置換すると、ΔEが約25 %それぞれ増大し、サーモクロミック特性が向上した。その一方、0.1あるいは0.05モル置換すると色差は減少し始め、0.2モルを超えると大きく低下した。一方、LiフェライトはAlの置換により色差は若干低下したが、その変化は少ない。

ペロブスカイト型の La フェライト (LaFeO₃)、Y フェライト (YFeO₃) における Fe の一部を Al で置換した試料の結晶組成を表 5 に示す。これから、Y フェライトは Al による Fe の置換が進むに伴い、YFeO₃ 以外にガーネット型の Y₃Fe₅O₁₂, Y₃Fe₄AlO₁₂, Y₃Fe₂Al₃O₁₂ が認められるようになり、YFeO₃ に Al

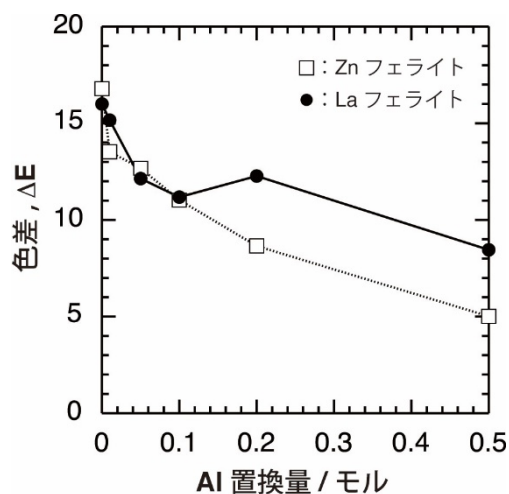


図 6 ペロブスカイト型フェライトの Fe の Al 置換による色差の変化

が固溶しにくい可能性がある。一方、La フェライトは Al による置換が 0.2 モル以下の場合には LaFeO₃ が存在するのみであり、この結晶に Al が固溶していると考えられるが、Al の置換が 0.5 モルになると、固溶できなくなり、LaAlO₃ が生成したものと思われる。

図 6 に、Al 置換ペロブスカイト型フェライトの Al 置換量と 300 °C における色差 (ΔE) の関係を示す。これから、ペロブスカイト型フェライトは、Fe を Al で置換すると ΔE が低下することがわかった。

3. 5 サーモクロミック特性の機構

実験で用いた各種フェライトにおけるサーモクロミック特性の機構について、Fe³⁺イオンの酸素配位環境の面から考察する。

フェライト中の Fe³⁺イオンは、酸素六配位、五配位及び四配位の状態で存在する⁸⁾。本研究で作製した各種フェライトでは、酸素六配位の Fe³⁺イオンが多くを占めるため、これがサーモクロミック特性を示す理由を述べる。六配位の酸素イオンが密

充填したときの空間の大きさ（球の半径）は 58 pm である⁸⁾が、 Fe^{3+} イオンはこの空間よりも少し大きい 65 pm⁹⁾であるため、酸素イオンは密充填できず、わずかに疎な状態にある。従って、温度が高くなるに伴い、酸素イオンが動きやすくなり、 Fe^{3+} イオンの周りの配位状態が少し変化するため、色の変化が生じると推察される。この六配位の Fe^{3+} イオンのみが発色源となっているものには、スピネル型の Mg フェライト、Zn フェライト、Li フェライトやペロブスカイト型フェライトがある。これらの色差 (ΔE) は、11~17 程度であり、大きなサーモクロミック特性を示したことから、 Fe^{3+} イオンのみによる発色が大きなサーモクロミック特性が現れた理由のひとつであると考えられる。

一方、フェライトに他の遷移金属が添加された場合は、その遷移金属イオンによる発色が加わる。スピネル型の Mn フェライト、Ni フェライト及び Cu フェライトの ΔE は 1~4 程度であった。これらフェライトは、六配位の Fe^{3+} イオンと四配位の Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 及び Cu^{2+} イオンが結合した結晶構造である。この場合、六配位の Fe^{3+} イオンによる発色に加え、四配位の Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 及び Cu^{2+} イオン固有の色が加わり、複合して黒色に近くなり、サーモクロミック特性が現れにくくなったものと考えられる。

また、五配位及び四配位の Fe^{3+} イオンも、六配位の Fe^{3+} イオンと複合して黒色に近くなり、サーモクロミック特性を中程度に減殺する。そのため、四配位の Fe^{3+} イオンを含むガーネット型の Y フェライト、Gd フェライトや五配位及び四配位の Fe^{3+} イオンを含むマグネトプランバイト型フェライトでは、 ΔE が 2~10 程度となったと考えられる。

最後に、Fe の Al による置換の効果について考える。Al³⁺イオンのイオン半径は 53 pm であり⁹⁾、65 pm の Fe^{3+} イオンと比較して小さいが、同一の価数であり、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ における Al の置換固溶¹⁰⁾と同様に、フェライト結晶においても Fe の Al による置換固溶は進みやすいと考えられる。そのため、Al の置換固溶がサーモクロミック特性の減殺に影響を及ぼしていると考えられる。しかし、このことについては、不明な点が多く、さらに検討が必要である。

以上のことから、フェライトのサーモクロミック特性は、六配位の Fe^{3+} イオンに起因するところが大きいと考えられるが、これに結合する配位数の異なる Fe^{3+} イオンや他の陽イオンの影響を受けるため、

結晶構造と組成によってその大きさは左右されると推察される。

4. まとめ

フェライト系セラミックス材料のサーモクロミック特性を調べた結果、次のことが明らかになった。

- (1) フェライトのサーモクロミック特性は、その型と組成によって異なり、25 °C から 300 °C の温度変化（以下同様）において、スピネル型及びペロブスカイト型フェライトの中に大きなサーモクロミック特性を示すものがある。
- (2) スピネル型フェライトでは、Mg フェライト、Zn フェライト及び Li フェライトは大きなサーモクロミック特性を示すが、Mn、Ni 及び Cu フェライトのサーモクロミック特性は小さい。ペロブスカイト型フェライトは、組成による違いはほとんどなく、いずれもサーモクロミック特性が大きい。ガーネット型フェライトは中程度のサーモクロミック特性を示すが、マグネトプランバイト型フェライトのサーモクロミック特性は小さい。
- (3) スピネル型フェライトの Mg フェライト、Zn フェライトは Fe を Al で 0.01~0.2 モル置換すると、サーモクロミック特性が向上する。Mg フェライトは 0.05 モル置換により色差が約 18 %、Zn フェライトは 0.01 モル置換により色差が約 25% 向上した。
- (4) ペロブスカイト型フェライトでは Fe を Al で置換するとサーモクロミック特性は低下した。
- (5) フェライトにおけるサーモクロミックの性質は、六配位の Fe^{3+} イオンに起因するところが大きいと考えられるが、これに結合する配位数の異なる Fe^{3+} イオンや他の陽イオンの影響を受けるため、結晶構造と組成によってその大きさは左右されると推察される。

参考文献

- 1) 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”。平成 28 年度三重県工業研究所研究報告, 41, p137-142 (2017)
- 2) 伊藤 隆ほか：“サーモクロミック性を有するセラミック体およびその製造方法”。特願 2017-037379 (2017)
- 3) 庄山昌志ほか：“サーモクロミック釉薬の開発

- (第2報) -遷移金属含有リシア系材料のサーモクロミック特性について”. 平成29年度三重県工業研究所研究報告, 42, p1-7 (2018)
- 4) 伊藤 隆ほか: “セラミック体およびその製造方法, ならびに示温性物品”. 特願 2019-039192 (2019)
- 5) 野村武史: “磁性体セラミックス (フェライト) の振り返り”. セラミックス, 50, No.10, p824-826 (2015)
- 6) 社団法人日本セラミックス協会編: “セラミックス辞典 第2版”. 丸善株式会社, p631 (1997)
- 7) 斎藤肇監修: “ファインセラミックスの活用・下”. 大河出版, p62-65 (1987)
- 8) セラミックス材料技術集成編集委員会編: “セラミックス材料技術集成”. 産業技術センター, p370 (1979)
- 9) 社団法人日本セラミックス協会編: “セラミックス辞典 第2版”. 丸善株式会社, p788 (1997)
- 10) 高田潤: “新規赤色酸化鉄顔料の研究開発”. セラミックス, 46, No.10, p842-846 (2011)
- (本研究は, 法人県民税の超過課税を財源としています.)