

サーモクロミック特性を示すジルコニウム系顔料の開発

谷口弘明*, 新島聖治*

Development of Zirconium-Based Pigments with Thermochromic Properties

Hiroaki TANIGUCHI and Seiji NIIJIMA

We prepared zirconium-based pigments by adding iron, phosphorus and various elements to zirconium oxide, and investigated their thermochromic properties. The thermochromic properties of these zirconium-based pigments were evaluated by measuring the color difference (ΔE) between 25 °C and 300 °C using a color meter. As a result, the pigments, in which magnesium and boron were added to zirconium oxide, respectively, showed excellent thermochromic properties of large color difference ($\Delta E > 10$) between 25 °C and 300 °C.

Keywords: Zirconium-Based Pigments, Iron, Phosphorus, Thermochromic Property, Color Difference, Magnesium, Boron

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、近年は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（300 °C 以上）になる部分が生じ、安全面での配慮が必要である。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などの高機能化・高付加価値化を図ることができる。このような温度（加熱）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。

現在市販されているサーモクロミック材料のほとんどは、ロイコ染料や金属錯体などの有機化合物¹⁾である。これらは高温で熱分解されて、性能が劣化する可能性があるため、使用温度範囲は200 °C 以下に制限されている。従って、200 °C 以上の環境下での使用を想定した際、高温での耐久性が期待できる無機系サーモクロミック材料が

求められている。現状、無機系サーモクロミック材料として酸化第二鉄 (Fe_2O_3) が一部のフライパンなどの加熱調理器具の示温部分に使用されている²⁾が、その加熱に伴う色彩の変化は、赤色から赤黒色であり、視認性に課題がある。三重県工業研究所でもこれまでに、 Fe_2O_3 の化合物であるフェライト系材料の開発^{3,4)}に取り組んできたが、その加熱に伴う色彩の変化は赤-橙系の色から赤黒色への変化であった。

しかし、 Fe_2O_3 がサーモクロミック特性に効果的であることは明白であることから、本研究では、 Fe_2O_3 を着色源として着目し、単純酸化物（酸化チタンや酸化アルミニウムなど）を母材として材料を調査してきた。そのような中、酸化ジルコニウム (ZrO_2) を母材とした材料において、加熱によりピンクからグレーへと変化する視認性が良いサーモクロミック材料を見出したので、報告する。

2. 実験方法

2. 1 試料作製

本研究では、 $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot zM \cdot (1-x-y-z)\text{ZrO}_2$

* 窯業研究室

($x=0.01-0.10$, $y=0.01-0.10$, $z=0-0.10$ mol%, $M=MgO$, ZnO , B_2O_3 の内のいずれか) を作製し, Fe およびリン (P) の添加割合がサーモクロミック特性に与える影響を調査した. P については, 反応を促進させるための助剤として選択した. また, 既報³⁾より, 他の元素へ一部置換することでサーモクロミック特性の向上が期待できることから, M の種類や添加割合がサーモクロミック特性に与える影響を調査した. なお, M の選定に関しては, 人体への有害性や, 原料価格および入手の難易性を考慮した.

試料の作製方法を図1に示す. 原料は, 酸化ジルコニウム, リン酸二水素アンモニウム, 酸化第二鉄, 酸化マグネシウム, 酸化亜鉛および酸化ホウ素(以上, 特級相当品)を用いた. 所定量秤量した原料と蒸留水をジルコニア製の遊星型ボールミル (pulverisette5, FRITSCH 社製) に入れ, 200 rpm の回転速度で2時間湿式粉碎・混合し, 110 °C で乾燥させた後, アルミナ乳鉢と乳棒を用いて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 1000~1400 °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, 目的温度で5時間保持し, 炉内徐冷とした. 得られた焼成体を再度アルミナ乳鉢と乳棒を用いて粉碎することによりジルコニウム系粉末を得た. 粉末は直径 20 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.

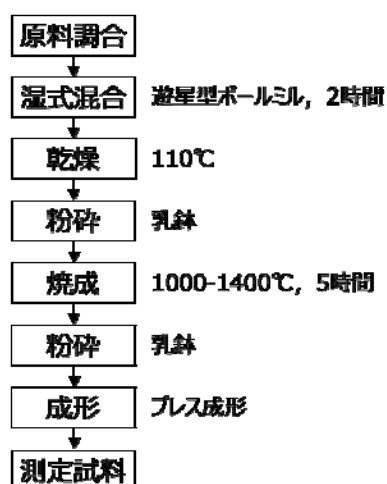


図1 試料の作製方法

2. 2 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, 100 °C, 200 °C および 300 °C の所定温度に加熱して色彩色差計 (CR-300, コニカミノルタ株式会社製) 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^* および 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^* および b^* の差の絶対値である. L^* が大きいほど白色, a^* が大きいほど赤色, b^* が大きいほど黄色が強くなる. 反対に, L^* , a^* および b^* が小さいほどそれぞれ, 黒色, 緑色および青色となる. 表1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⁵⁾. $\Delta E = 6$ 以上において色差が極めて著しく異なるということを考慮し, $\Delta E = 6$ 以上を目標値とした.

また, 粉末 X 線回折 (RINT-2500, 株式会社リガク製) を使用して, 生成する結晶相を同定し, サーモクロミック特性との関係を調査した.

表1 色差 (ΔE) の大きさと視覚的な色彩の差異との関係

色差(ΔE)	色の変化
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 ~	別の色系統になる

3. 結果と考察

3. 1 三成分系化合物

焼成温度の異なる三成分系化合物 $xFe_2O_3 \cdot yP_2O_5 \cdot (1-x-y)ZrO_2$ ($x, y = 0.01, 0.05, 0.10$ mol%) の 25 °C から 300 °C の色差 ΔE を図2に示す. 25 °C から 300 °C における ΔE は焼成温度によりやや異なるが, 全体の傾向としては x, y の値にかかわらずいずれも最大値が 6~8 程度を示し, 大差がなかった.

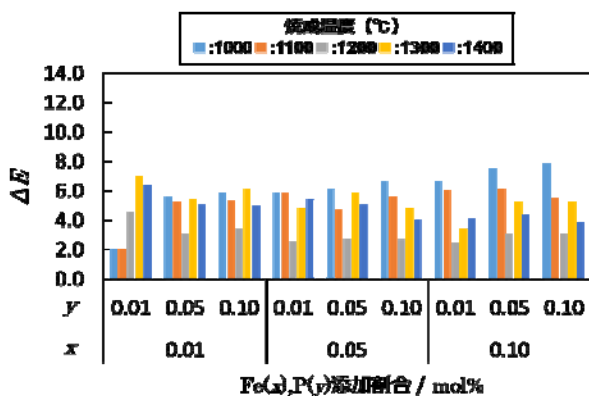


図 2 焼成温度の異なる三成分系化合物 $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (1-x-y)\text{ZrO}_2$ ($x, y = 0.01, 0.05, 0.10 \text{ mol\%}$) の 25 °C から 300 °C の色差 ΔE

また、25 °C ~ 300 °C の間で温度変化させた場合のサーモクロミック特性として、CIE- $L^*a^*b^*$ 色相変化の内、 a^* の変化を横軸に、 b^* の変化を縦軸に記したグラフ (以下、 a^*b^* 測定結果) を図 3 に示す。図中の矢印の方向と大きさは 25 °C から 300 °C への温度変化を表す。これらの図の中で、 $x, y = 0.01$ の条件では (左端・上端の図)、測定温度の上昇に伴う a^* および b^* の変化 (矢印の方向と大きさ) は焼成温度 1000, 1100, 1200 °C は左上向き、焼成温度 : 1300, 1400 °C は左下向きの傾向を示している。一方、それ以外の条件では、焼成温度 1200 °C のみ左上向き、それ以外の焼成温度は全て左下向きの傾向を示している。また、 $x, y = 0.01$ の条件で特異的に左上向きに変化していた焼成温度 1200 °C は、 x, y のいずれかが

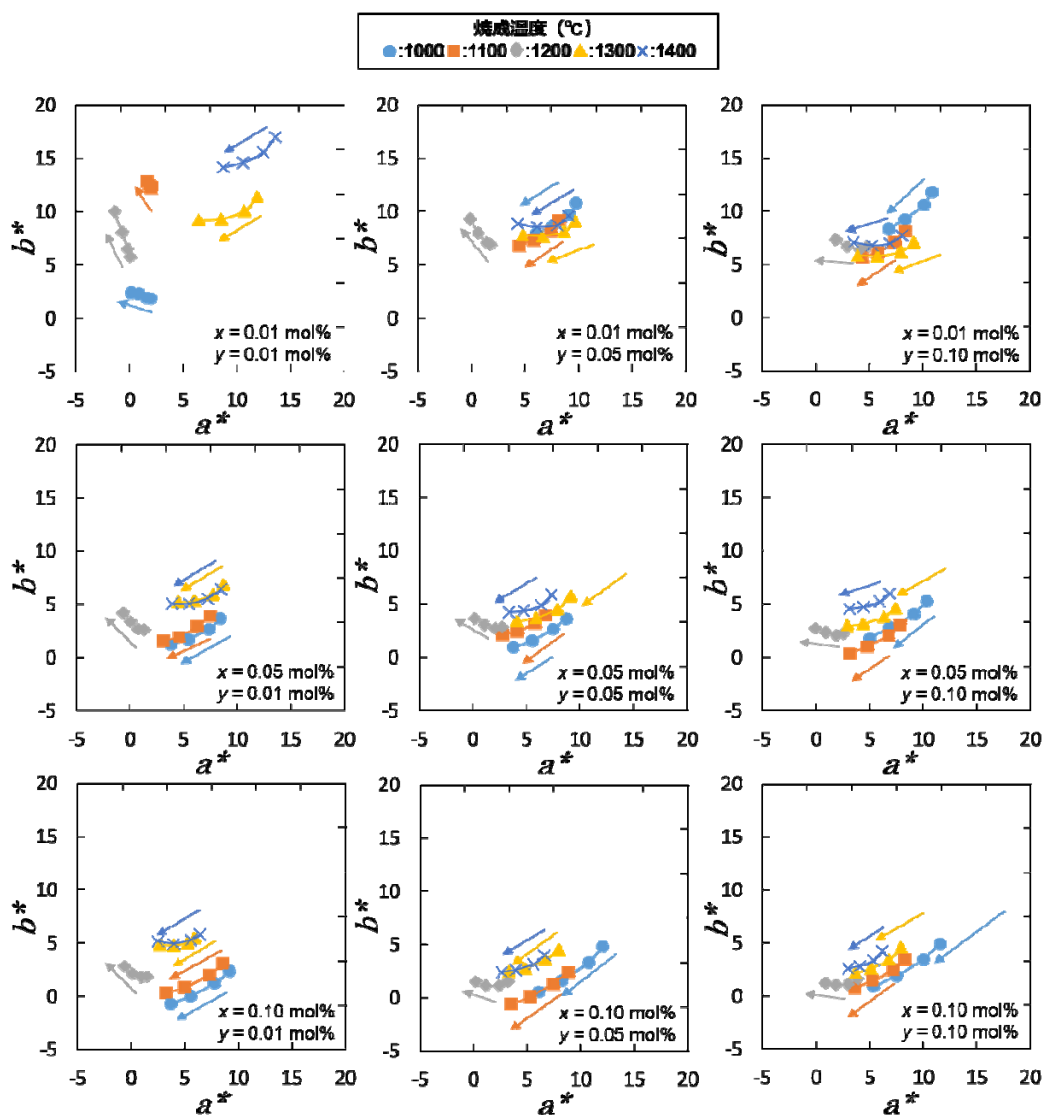


図 3 焼成温度の異なる三成分系化合物 $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (1-x-y)\text{ZrO}_2$ ($x, y = 0.01, 0.05, 0.10 \text{ mol\%}$) の 25 °C, 100 °C, 200 °C および 300 °C で温度変化させた場合の a^* 値および b^* 値の変化 (図中の矢印は、25 °C から 300 °C への温度変化を表す)

0.05, 0.1 へと増加するにしたがって、左向きへと向きが変化し、 x, y がともに最大の 0.10 の条件では、焼成温度 1200 °C はほぼ真左に向く傾向を示した。このほか、 x および y の値の増加に伴って a^* および b^* は、全体として、それぞれ下方、右方に平行移動する傾向が見られる。また、 $x, y = 0.10$ の条件では、焼成温度 1200 °C も含め、全ての焼成温度において、測定温度の上昇に伴い a^* および b^* は中心値 0 へ変化する傾向（左下がり）にある。なお、 a^* および b^* が中心値 0 へ変化する傾向にある試料の色彩は、加熱により赤色と黄色の混色であるピンクから色味のないグレーへの変化を示す。

図 4 に $x = 0.01, 0.05, 0.10, y = 0.05$, 焼成温度 1000 °C の 25 °C における色彩の様子と L^* を示す。 $x = 0.01$ のとき、色彩は鮮やかなピンクであったが、Fe の添加割合の増加に伴い、明度が低く、暗いピンクとなった。この傾向は、他の調合 ($y = 0.01, 0.1$) についても同様であった。

ここで、式 (1) に示した色差 ΔE は、色彩と明度の両者の変化量のみに着目した評価値であり、変化前の色の鮮やかさや明度の高さはまったく考慮されていない。しかし、変化前の色、すなわち赤色および黄色が強く鮮やかであるほど、すなわち 25 °C における色彩の $[(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$ が高いほど、より大きな色彩変化が得られる可能性が残り（暗い色を明るい色に変化させることは困難であるため）、望ましいと考えられる。

これらの結果より、 $x = 0.01$ mol% は、 $x = 0.05, 0.10$ mol% に比して、 ΔE に大きな差がなく、初期温度の 25 °C において $[(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$ が大きく、



Fe(mol%)	0.01	0.05	0.10
L^*	80.4	69.0	60.0

図 4 Fe の添加割合を変化させた三成分系化合物 $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.05\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0.95-x)\text{ZrO}_2$ ($x = 0.01, 0.05, 0.10$ mol%, 焼成温度: 1000 °C) の 25 °C における色彩と L^* 値

色彩が鮮やかなピンクである、また、 $y = 0.10$ mol% は、 $y = 0.01, 0.05$ mol% に比して、全ての焼成温度において 25 °C ~ 300 °C の間での a^* および b^* の変化の軌跡の重なり程度が高く、 y のばらつきに起因する色変化のばらつきが小さいという意味で安定している。これらの理由により、以下では、 $x = 0.01$ mol%, $y = 0.10$ mol% として固定した。

3. 2 四成分系化合物

図 5 に焼成温度の異なる四成分系化合物 $0.01\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.10\text{P}_2\text{O}_5 \cdot zM \cdot (0.89-z)\text{ZrO}_2$ ($z = 0.01, 0.05, 0.10$ mol%, $M = \text{MgO}, \text{ZnO}, \text{B}_2\text{O}_3$ の内のいずれか) の 25 °C から 300 °C の色差 ΔE を示す。3.1 で述べた三成分系化合物では ΔE はせいぜい 6 程度であったものが、 M を加えた四成分系化合物では、例えば、 $M = \text{MgO}, z = 0.05$, 焼成温度 1400 °C のとき $\Delta E = 11.8$, $M = \text{ZnO}, z = 0.10$, 焼成温度 1000 °C のとき $\Delta E = 12.1$, $M = \text{B}_2\text{O}_3, z = 0.10$, 焼成温度 1100 °C のとき $\Delta E = 10.9$ であり、非常に大きなサーモクロミック特性を示した。これらは、 Fe_2O_3 単体の 25 °C から 300 °C における色差 ΔE が 12 ~ 14 である⁶⁾ため、それに匹敵する高いサーモクロミック特性であると言える。

また、図 6 に、前述の ΔE が大きい 3 つの化合

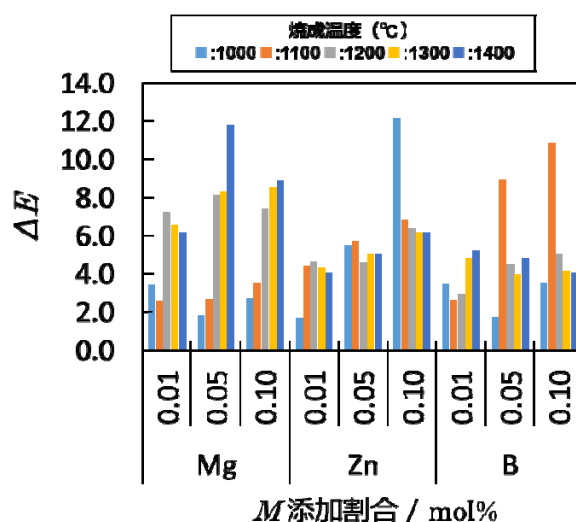


図 5 焼成温度の異なる四成分系化合物 $0.01\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.10\text{P}_2\text{O}_5 \cdot zM \cdot (0.89-z)\text{ZrO}_2$ ($z = 0.01, 0.05, 0.10$ mol%, $M = \text{MgO}, \text{ZnO}, \text{B}_2\text{O}_3$) の 25 °C から 300 °C の色差 ΔE

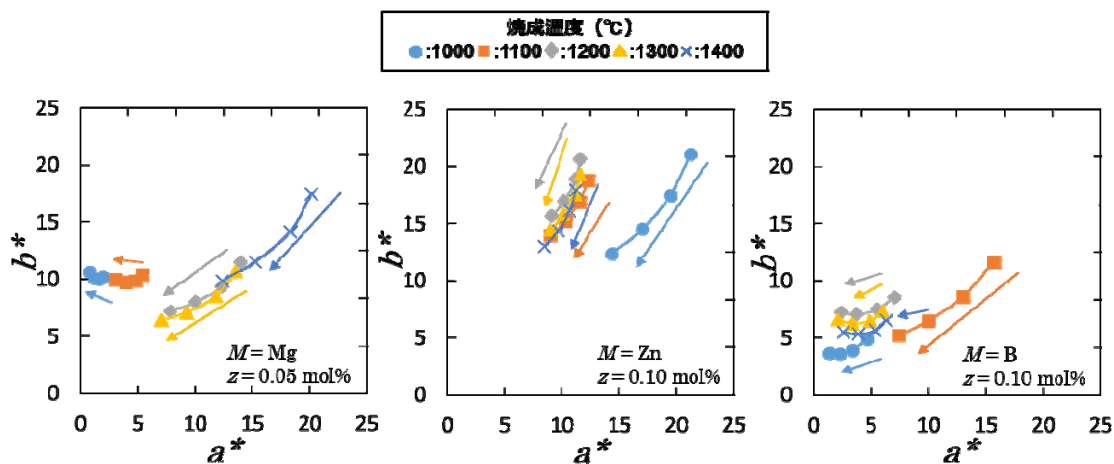


図 6 焼成温度の異なる四成分系化合物 $0.01\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.10\text{P}_2\text{O}_5 \cdot zM \cdot (0.89-z)\text{ZrO}_2$ ($M = \text{MgO}$ では $z = 0.05$, $M = \text{ZnO}$, B_2O_3 では 0.10 mol\% , $M = \text{MgO}$, ZnO , B_2O_3) の 25°C , 100°C , 200°C および 300°C で温度変化させた場合の a^* 値および b^* 値の変化

物における $25^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 間の a^*b^* 測定結果を示す。これら 3 つの化合物においては、特に大きな挙動を示しており、測定温度の上昇に伴い a^* および b^* が 0 へと変化する傾向は、ピンクからグレーへの色彩変化となっており、いずれも類似した傾向を示している。これらの色彩変化の様子を図 7 に示す。 $M = \text{ZnO}$ のとき、他と比較すると黄味が少し強いため、 25°C における色彩はサーモンピンクであった。 $M = \text{MgO}$ および B_2O_3 のときはピ

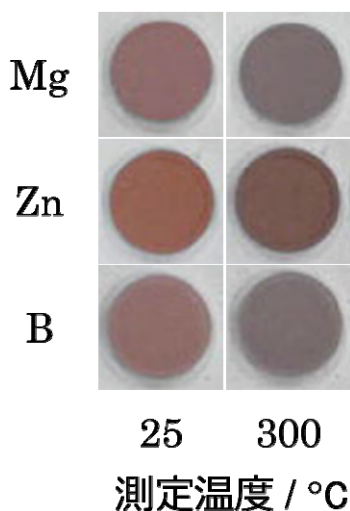


図 7 四成分系化合物 $0.01\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.1\text{P}_2\text{O}_5 \cdot zM \cdot (0.89-z)\text{ZrO}_2$ における $z = 0.05 \text{ mol\%}$, $M = \text{MgO}$, 1400°C 焼成体, $z = 0.10 \text{ mol\%}$, $M = \text{ZnO}$, 1000°C 焼成体 および $z = 0.10 \text{ mol\%}$, $M = \text{B}_2\text{O}_3$, 1100°C 焼成体の温度による色彩変化

ンクを示した。

図 8 にこれら化合物における 1000 , 1100 , 1200 , 1300 , および 1400°C 焼成体の X 線回折パターンを示す。結晶相を同定した結果, $M = \text{Mg}$, $z = 0.05$ のとき, ZrO_2 , $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ およびわずかに Fe_2O_3 のピークが見られた。また, 焼成温度の増加に伴い, $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ および $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ のピーク強度が高くなっている。同様に, $M = \text{Zn}$, $z = 0.10$ のとき, ZrO_2 , $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{O}_8$ およびわずかに Fe_2O_3 のピークが見られ, 焼成温度の増加に伴い, $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ および $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{O}_8$ のピーク強度が高くなっている。 $M = \text{B}$, $z = 0.10$ のとき, ZrO_2 , $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ およびわずかに Fe_2O_3 のピークが見られ, 焼成温度の増加に伴い, $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ のピーク強度が高くなっている。なお, B からなる化合物は観察できなかった。また, いずれの化合物においても主相は ZrO_2 であった。これらの結果より, 同一調合内において, 焼成温度による X 線回折パターンにあまり違いがないことから, 特定の焼成温度で色差 ΔE が突出して大きい (図 5) 理由は, X 線回折パターンからは明らかにできなかった。このことについては, 高温 X 線回折を用い, 結晶構造と観測されるサーモクロミック特性との関係を今後調査していく予定である。以上より, 材料の組成によってサーモクロミック特性に最適な焼成温度が異なることがわかった。

なお, 3.1 節, 3.2 節のいずれの化合物も 300°C

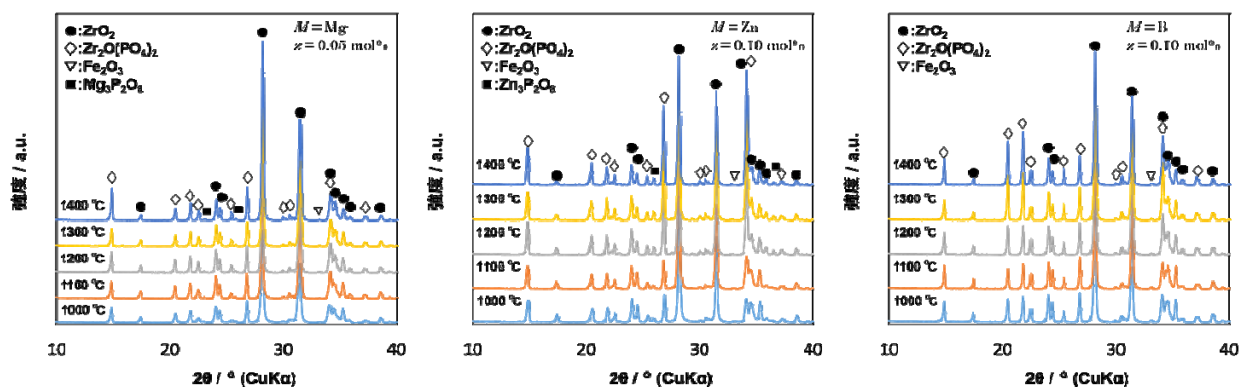


図 8 焼成温度の異なる四成分系化合物 $0.01\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.10\text{P}_2\text{O}_5 \cdot zM \cdot (0.89-z)\text{ZrO}_2$ ($z = 0.05, 0.10 \text{ mol}\%$, $M = \text{MgO}, \text{ZnO}, \text{B}_2\text{O}_3$) における X 線回折パターン

での色測定を終えて 25°C に冷却したときの色彩は、測定前の 25°C における色彩とほとんど違いがなく、可逆的な色彩変化であった。

3. 3 サーモクロミック特性のメカニズム

既報³⁾では、 Fe_2O_3 の化合物であるフェライトに関して、 Fe^{3+} イオンの配位の観点からサーモクロミック特性のメカニズムについて推察されているが、未だ明らかにはなっていない。陶磁器用顔料において、黄と青との混色により緑や、黄とピンクとの混色で黄・茶系の色の顔料が存在するが、いずれも混合物である⁷⁾。そこで、今回実験で用いたジルコニウム系化合物におけるサーモクロミック特性のメカニズムについて、混色の面から考察する。

Fe_2O_3 がサーモクロミック特性を有することから、 Fe_2O_3 およびその他化合物が加熱によってそれぞれ色彩変化を起こし、個々の色彩が合わさることにより、ピンクからグレーへと別系統の色彩へ変化しているのではないかと考えた。そこで、今回色差 ΔE が最も大きい $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot z\text{ZnO} \cdot (1-x-y-z)\text{ZrO}_2$ ($x = 0.01, y = 0.10, z = 0.10 \text{ mol}\%$) において、 Fe_2O_3 単体 ($x = 1.0$, すなわち, $1.0\text{Fe}_2\text{O}_3$) および Fe_2O_3 無添加 ($x = 0$, すなわち, $\text{P}_2\text{O}_5, \text{ZnO}, \text{ZrO}_2$ のみであり, $0.10\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.10\text{ZnO} \cdot (1-0-0.10-0.10)\text{ZrO}_2$) とした場合の 2 つの化合物を 1000°C で焼成し、サーモクロミック特性を調べた。その結果、 $L^*a^*b^*$ 表色系において Fe_2O_3 単体では、 $L^* = 37.7, a^* = 1.0, b^* = -1.7$, Fe_2O_3 無添加では、 $L^* = 96.0, a^* = 0.0, b^* = 1.0$ (いずれも 25°C) となり、それぞれ黒お

よび白色であった。これらは 300°C に加熱した場合の色彩もほぼ変化がなく、 25°C から 300°C における色差 ΔE はそれぞれわずか 1.6 および 1.1 であった。また、他に色差 ΔE が大きい $M = \text{MgO}, z = 0.05, 1400^\circ\text{C}$ 焼成および $M = \text{B}_2\text{O}_3, z = 0.10, 1100^\circ\text{C}$ 焼成の 2 つの化合物においても同様に評価したが、結果はほぼ同じであった。従って、これら黒および白色の色彩を混色させてもピンクからグレーへと変化しないため、今回のジルコニウム系化合物におけるサーモクロミック特性のメカニズムは、混色によるものではないと考えられる。

一方、コーラルピンクの名称で知られるジルコニウム系顔料 (Zr-Si-Fe) は、ジルコン結晶格子中に着色金属イオンである Fe^{3+} イオンが固溶した形となる⁷⁻⁹⁾。そのため、今回のジルコニウム系化合物においても、生成した結晶の格子中に Fe^{3+} イオンが固溶した形で存在していたと推察され、そのサーモクロミック特性は Fe^{3+} イオンに起因するところが大きいと考えられる。また、他の陽イオンや結晶構造および組成によって、サーモクロミック特性の大きさは左右されると推察されるが、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。

4. まとめ

四成分系化合物 $0.01\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.10\text{P}_2\text{O}_5 \cdot zM \cdot (0.89-z)\text{ZrO}_2$ ($z = 0.01, 0.05, 0.10 \text{ mol}\%$, $M = \text{MgO}, \text{ZnO}, \text{B}_2\text{O}_3$ の内のいずれか) のサーモクロミック特性を調べた結果、 $M = \text{ZnO}, z = 0.10$, 焼成温度 1000°C のとき、 25°C から 300°C の温

度変化において、最も大きなサーモクロミック特性を示し ($\Delta E = 12.1$), $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ における色彩はやや黄味が強く、サーモンピンクであった。一方、 $M = \text{MgO}$, $z = 0.05$, 焼成温度 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ および $M = \text{B}_2\text{O}_3$, $z = 0.10$, 焼成温度 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ のとき、大きなサーモクロミック特性を示し ($\Delta E = 11.8$ および 10.9), $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ における色彩がピンクからグレーへと変化する視認性の良いサーモクロミック材料が得られた。

粉末 X 線回折を用い、観測される結晶相とサーモクロミック特性との関係を調査したが、四成分系化合物の同一調合内においては、焼成温度による X 線回折パターンにあまり違いがないことから、ある焼成温度で色差 ΔE が突出して大きい (図 5) 理由は、X 線回折パターンからは明らかにできなかつた。このことについては、高温 X 線回折を用い、結晶構造と観測されるサーモクロミック特性との関係を今後調査していく予定である。

今回のジルコニウム系化合物におけるサーモクロミック特性のメカニズムに関して、 Fe^{3+} イオンに起因するところが大きいと考えられるが、他の陽イオンや結晶構造および組成によって、サーモクロミック特性の大きさは左右されると推察される。

参考文献

- 1) 武内 敏：“示温塗料の現状と将来”. 色材, 51, p371-378 (1978)
- 2) セブ・ソシエテ・アノニム：“加熱器具およびその被覆方法”. 特表 2002-527734 (2002)
- 3) 伊藤 隆ほか：“フェライト系サーモクロミック材料の開発”. 平成 30 年度三重県工業研究所研究報告, 43, p1-7 (2019)
- 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) 飯田弘忠：“測色”. 有機合成化学協会誌, 14, No.4, p282-284 (1956)
- 6) 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)
- 7) 大塚 淳：“陶磁器用顔料”. セラミックス, 18, No.5, p377-384 (1983)
- 8) 牛田国康：“ジルコニウム系顔料”. セラミックス, 17, No.6, p443-446 (1982)
- 9) 大塚 淳：“陶磁器用顔料—その結晶構造と色調”. セラミックス, 34, No.11, p918-923 (1999)

(本研究は、法人県民税の超過課税を財源として
います.)