

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—

庄山昌志*, 伊藤 隆*, 真弓 悠**, 新島聖治**

Development of Thermochromic Glazes (Part 2)

—Thermochromic Properties of Lithia-based Ceramics with Transition Metal Oxides—

Masashi SHOYAMA, Takashi ITO, Yutaka MAYUMI and Seiji NIIJIMA

Thermochromic properties of lithia-based ceramics with transition metal oxides were investigated for the development of porcelain glaze. As a result, Hematite powder showed very high thermochromic properties among temperature range from 25 °C to 300 °C.

Key words: Thermochromic, Lithia-Based Ceramics, Transition Metal Oxides, CIE- $L^*a^*b^*$

1. はじめに

陶磁器における高付加価値の一つに温度による釉薬の色調変化 (サーモクロミック) がある¹⁾。これまでに、サーモクロミック現象を応用したプラスチック製のシールは販売されているが、使用温度は 200 °C 以下である。また、セラミックスにおいては、酸化バナジウムや酸化テルルを利用した材料も報告されているものの、毒性や変色温度域などの問題から実用化には至っていない^{2,7)}。

我々はこれまでに、各種陶磁器用顔料⁸⁾及び遷移金属を添加したチタン酸バリウム系セラミックス⁹⁾のサーモクロミック特性を調べた。その結果、図 1 に示すように、 $Ba_{0.9}La_{0.1}TiO_3+Fe$ 系において、25 °C→300 °C における色差 (ΔE) が 12.4 を、また、 $Ba_{0.9}La_{0.1}TiO_3+Cr$ 系において、25→300 °C における色差 (ΔE) が 8.8 を示し、緑 (室温) →黄 (高温) への変色を生じる材料を見出した。

色差 (ΔE) による色彩の差異は既報⁹⁾に示したように $\Delta E=0\sim0.5$ は「きわめてわずかに異なる」、 $\Delta E=0.5\sim1.5$ は「わずかに異なる」、 $\Delta E=1.5\sim3.0$ は「感知し得るほど異なる」、 $\Delta E=3.0\sim6.0$ は「著しく異なる」、 $\Delta E=6.0\sim12.0$ は「きわめて著しく異なる」、 $\Delta E=12.0$ 以上は「別の色系統になる」とされており、サーモクロミック特性としては、 $\Delta E=0\sim1.5$ は「無またはほとんど無」、 $\Delta E=1.5\sim3.0$ は「少し有」、 $\Delta E=3.0\sim6.0$ は「ある程度有」、 $\Delta E=6.0\sim12.0$ は「かなり大」、 $\Delta E=12.0$ 以上は「大」と考えられる。従って、サーモクロミック材料としては $\Delta E=6.0$ 以上が望ましい。

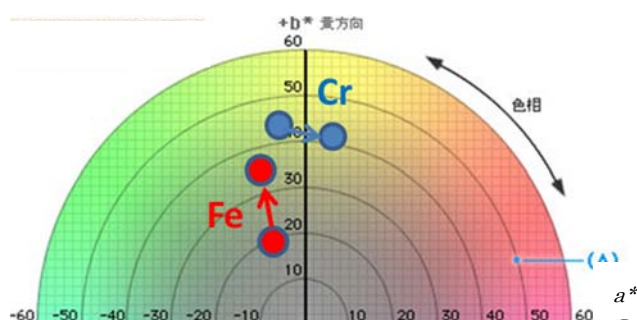


図 1 BaTiO₃-X 系材料のサーモクロミック変化

* 窯業研究室

** 窯業研究室 伊賀分室

しかしながら、これまでに報告したチタン酸バリウムセラミックスでは、その強誘電性から常誘電性への転移に伴う結晶構造変化から、非常に大きなサーモクロミック特性を示す可能性があると考えられたが、結果的には期待したほど大きなサーモクロミック特性のものは得られなかった。

これらの問題を解決するために、本報告ではサーモクロミック材料の母結晶として、新たにβ-ユークリプタイトおよびβ-スポジューメンを検討した。β-ユークリプタイト、β-スポジューメンは、リシア系低熱膨張性材料として知られており、膨張方向に大きな異方性を有することから、温度変化に伴う構造変化が期待される。また、これらの材料は、土鍋等の耐熱陶器に多く使用されており、釉薬・上絵等への応用展開もしやすく、本研究の目的である耐熱陶器の高付加価値化に貢献できると考えられる。

2. 実験方法

2.1 β-ユークリプタイト系材料の調合

β-ユークリプタイト ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) の化学組成になるように炭酸リチウム(試薬特級) 22.44 wt%, ニュージーランドカオリン 71.60 wt%, アルミナ(タイミクロン TM-DR) 5.96 wt% の割合で調合し、表 1 に示すようにβ-ユークリプタイト 1.0 モルに対して各種遷移金属(Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Co) 0.1 モルを各酸化物(和光純薬工業(株)製特級 Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , NiO , CuO , CoO) を用いて各々添加した。

2.2 β-スポジューメン系材料の調合

β-スポジューメン ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) の化学組成になるように炭酸リチウム(試薬特級) 16.15 wt%, ニュージーランドカオリン 63.82 wt%, インド珪石 20.03 wt%の割合で調合し、表

2 に示すようにβ-スポジューメン 1.0 モルに対して各種遷移金属(Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Co) 0.1 モルを各酸化物(和光純薬工業(株)製特級 Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , NiO , CuO , CoO) を用いて各々添加した。

表 1 β-ユークリプタイト系材料組成

化学組成	遷移金属酸化物添加量 注 1)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 0.1\text{Cr}$	3.02(Cr_2O_3)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 0.1\text{Fe}$	3.17(Fe_2O_3)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 0.1\text{Mn}$	3.45(MnO)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 0.1\text{Ni}$	2.96(NiO)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 0.1\text{Cu}$	3.15(CuO)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 0.1\text{Co}$	2.97(CoO)

注 1) $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ に対する wt%

表 2 β-スポジューメン系材料組成

化学組成	遷移金属酸化物添加量 注 2)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_3 + 0.1\text{Cr}$	2.04(Cr_2O_3)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_3 + 0.1\text{Fe}$	2.15(Fe_2O_3)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_3 + 0.1\text{Mn}$	2.33(MnO)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_3 + 0.1\text{Ni}$	2.01(NiO)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_3 + 0.1\text{Cu}$	2.14(CuO)
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_3 + 0.1\text{Co}$	2.01(CoO)

注 2) $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_3$ に対する wt%

2.3 酸化第二鉄単体材料

表 3 に示す酸化第二鉄単体を試料用粉体として用いた。

表 3 試験に用いた各種酸化第二鉄

名称	化学組成	結晶組成
酸化第二鉄(関東化学)鹿1級	Fe_2O_3	ヘマタイト
酸化第二鉄(和光純薬工業)特級	Fe_2O_3	ヘマタイト
NAT酸化鉄(鉄原)	Fe_2O_3	ヘマタイト

2. 4 試料調製方法及びサーモクロミック特性等の測定方法

図2に本研究における試料調整方法を示す。所定の割合で混合した原料粉末を、ボールミル混合（8時間、調合物20g、水40ml）後、100℃乾燥を行い、乳鉢粉碎を行った。その後、1200℃1hr保持の条件で電気炉による焼成を行い、ボールミル粉碎（8時間）、100℃乾燥、乳鉢粉碎後、プレス成形を行うことで、測定用試料とした。また、酸化第二鉄単体材料はボールミル混合、焼成を行わずにプレス成形した。プレス成形の際、粉末は直径40mm、高さ5mmのアルミニウムリングに充填し、100MPaの圧力で成形して試験体とした。

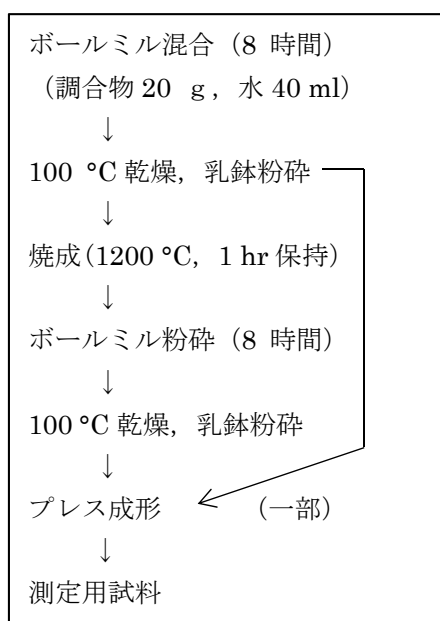


図2 試料作製のフローチャート

得られた試験体を循環式オープンで所定の温度に加熱し、色彩色差計（ミノルタ(株)製 CR-300）により、CIE- $L^*a^*b^*$ の値を求め、サーモクロミック特性を測定した。測定時は測定ヘッドを保護するため、試験体との間に直径20mmの穴を有する厚さ約1mmの断熱シートを挿入した。

市販のプラスチック製サーモクロミックシールの使用温度は200℃以下であること、水を入れた土鍋をガスバーナーで加熱すると、土鍋の表面温度は部分的に数分で最高300℃以上に到達することがわかっており¹⁰⁾、200~300℃程度で識別可能な色変化を示すことは土鍋の使用における

安全上の観点からも意義深いと考えられることから、測定温度は25、100、200及び300℃とした。

また、以下の式に従い、温度25℃の色相に対する各色差(ΔE)を計算した。各試料の結晶組成はX線回折により求めた。

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

3. 結果と考察

3. 1 β -ユークリプタイト系材料

図3に各種遷移金属を添加した β -ユークリプタイト系材料を25℃~300℃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を示す。この場合、 a^* が大きいくほど赤色が強くなり、 b^* が大きいくほど黄色が強くなる。図より、25℃から300℃への温度変化に伴う色相変化（矢印方向）が大きいのは、Feを添加した場合であり、その他の遷移元素はほとんどサーモクロミック特性を示さなかった。

図4に色差(ΔE)の温度に対する変化を示す。これから、温度の上昇に伴い、いずれもあまり大きな色差は生じなかったが、Fe、Co、Crを添加したものは、Mn、Ni、Cuを添加したものに比べて色差が大きくなっており、 β -ユークリプタイトに対しては、Feの添加が最も大きなサーモクロミック特性を示した。

β -ユークリプタイトは熱膨張異方性を有し、これに各種遷移金属酸化物を添加した焼成体は、温度変化に伴い遷移金属を取り巻く酸素イオンの位置が変化すると考えられることから、サーモクロミックの性質を示すことが期待されたが、 $\Delta E=6$ 以上の大きなサーモクロミック特性を有するものは見出せなかった。

X線回折の結果、各試料の主結晶相は β -ユークリプタイトであり、1200℃の焼成によって合成されたことは確認されたが、 β -ユークリプタイトの構造中へ遷移金属がどの程度固溶しているかは不明である。従って、サーモクロミック特性との関係を説明することはできないが、Feの添加はサーモクロミック特性には有効に作用していると考えられる。これには、微量に存在する鉄化合物が寄与している可能性もある。

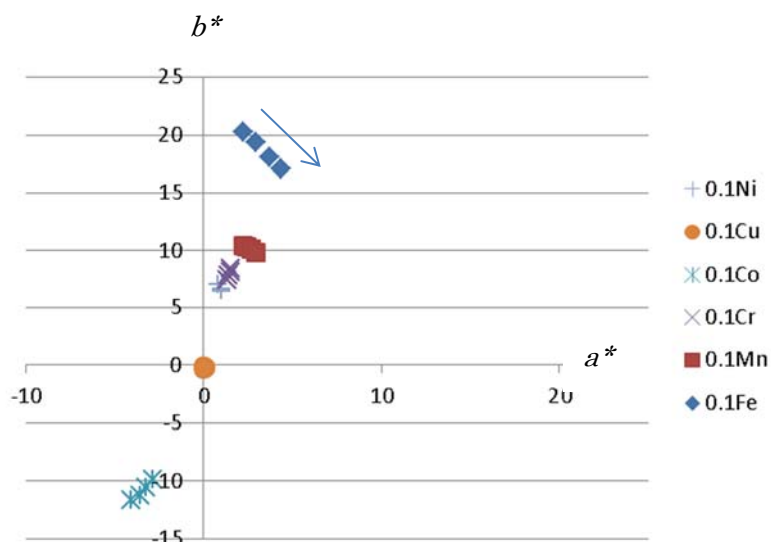


図3 β - ユークリプタイト系材料のサーモクロミック特性

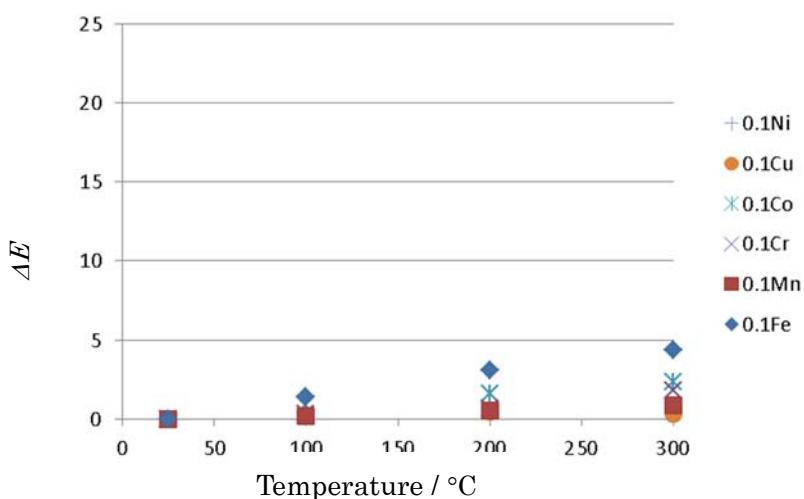


図4 β - ユークリプタイト系材料の ΔE 変化

3. 2 β - スポジューメン系材料

図5に遷移金属を添加したβ - スポジューメン系材料における25℃～300℃の間で温度変化させた場合のサーモクロミック特性(a^*b^* 平面における色変化)を示す。図より、25℃から300℃への温度変化に伴う色相変化(矢印方向)が大きいのは、Feを添加したものだけであり、その他の遷移元素を添加したものはほとんどサーモクロミック特性を示さなかった。

図6に遷移金属添加β - スポジューメン系材料における色差(ΔE)の温度に対する変化を示す。Feを添加したもの以外は、温度上昇に対する色差の変化は非常に小さく、β - スポジューメンに対しても、

Feの添加が最も大きなサーモクロミック特性を示した。β - スポジューメンもβ - ユークリプタイトと同様、熱膨張異方性は大きいですが、 $\Delta E=6$ 以上の大きなサーモクロミック特性を示すものは得られなかった。

また、各試料の主結晶相はβ - スポジューメンであり、1200℃の焼成により合成されたことは確認できたが、Feなどの固溶の程度については不明であり、サーモクロミック特性との関係は明らかではない。しかし、Feの添加はサーモクロミック特性に有効に作用していると考えられる。これには、微量に存在するヘマタイトが寄与している可能性もある。

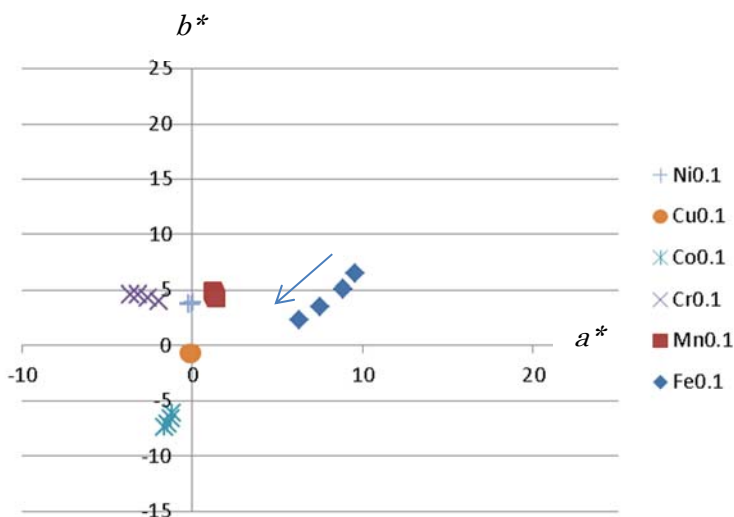


図5 β - スポジュメン系材料のサーモクロミック特性

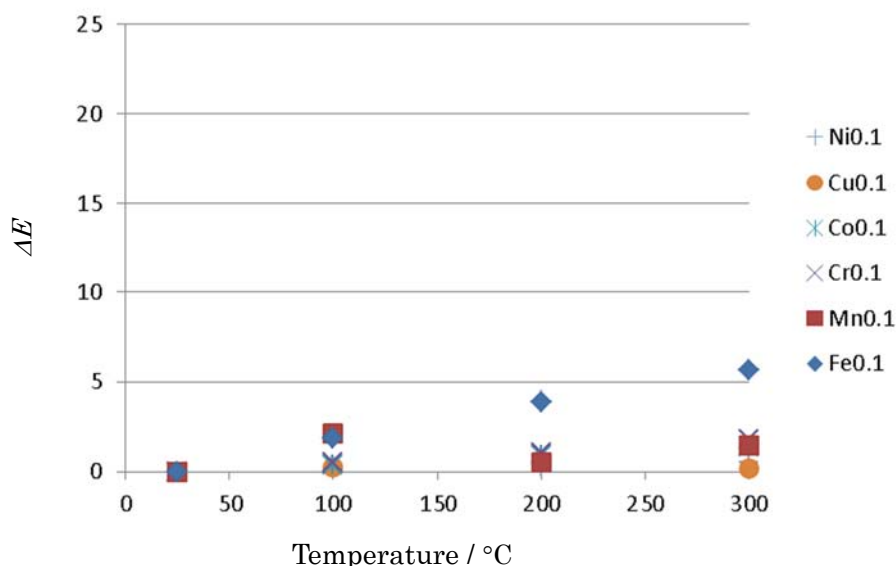


図6 β - スポジュメン系材料のΔE 変化

3. 3 酸化第二鉄単体材料

図7に25℃～300℃における各種酸化第二鉄単体のサーモクロミック特性(a^*b^* 平面における色相変化)を示す。これから、いずれの試料も温度変化に伴い、顕著な色相の変化が認められ、酸化第二鉄(ヘマタイト)自体に強いサーモクロミック特性が存在することを表している。

図8に各種酸化第二鉄単体における色差(ΔE)の温度に対する変化を示す。いずれの材料も、温度の上昇に伴い色差がかなり大きくなっており、25℃→300℃における色差は12～14を示し、非常に高い値となった。従って、3.1～3.2において、Fe含有試料が比較的高いサーモクロミック

特性を示した原因は、酸化第二鉄(ヘマタイト)自体のサーモクロミック特性が反映された結果である可能性がある。

これらの結果から、酸化第二鉄を多く用いた組成にすれば、サーモクロミック釉薬も可能と考えられる。また、ヘマタイト以外の鉄化合物が強いサーモクロミック特性を示す可能性もあり、今後、調べる必要がある。

なお、3.1～3.3のいずれの試料も300℃での色測定を終えて25℃に冷却したときの色相は、測定前の25℃における色相とほとんど違いがなく、可逆的な色相変化であった。

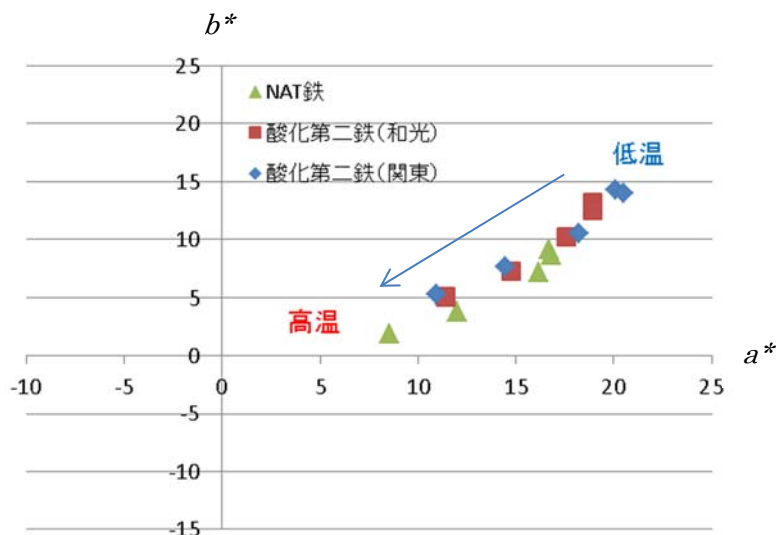


図7 各種酸化第二鉄単体のサーモクロミック特性

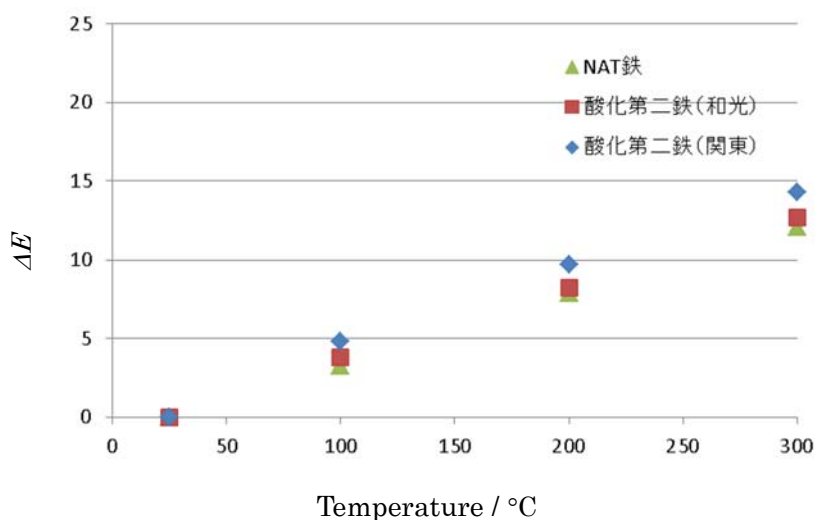


図8 酸化第二鉄単体の ΔE 変化

4. まとめ

リシア系低熱膨張性材料である β -ユークリプタイト及び β -スポジューメンは熱膨張異方性を有することから、これらに遷移金属酸化物を添加したものは大きなサーモクロミック特性を示すことが期待された。しかし、測定の結果、酸化第二鉄を添加したものは、ある程度のサーモクロミック特性を示したが、それ以外のものはほとんど示さなかった。 β -ユークリプタイト及び β -スポジューメンへの遷移金属の固溶の程度が不明なことなどから、その理由は不明であるが、酸化第二鉄の添

加はサーモクロミック特性に有効に作用していると考えられた。

次に、酸化第二鉄の添加が、有効であったことから、酸化第二鉄（ヘマタイト）自体の性質を調べた結果、 $25^{\circ}\text{C} \rightarrow 300^{\circ}\text{C}$ の温度変化で色差(ΔE) = 12~14 と非常に大きなサーモクロミック特性を示した。従って、酸化第二鉄を多く用いた組成でサーモクロミック釉薬の作製も可能と考えられた。また、今後、酸化第二鉄以外の鉄化合物のサーモクロミック特性を調べる必要がある。

参考文献

- 1) 大塚淳：“陶磁器用顔料”. セラミックス, 30, p602-609 (1995)
- 2) S.Inoue et al.: “Thermochromic property of tellurite glasses containing transition metal oxides”. J. Non-Cryst. Solids, 189, p36-42 (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) 独立行政法人産業技術総合研究所：“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”, 特許第 5476581 号
- 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., p354-356 (2014)
- 8) 庄山昌志ほか：“サーモクロミック釉薬の開発 (第1報)”. 三重県工業研究所研究報告, 39, p19-21 (2015)
- 9) 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)
- 10) 伊藤隆ほか：“蛙目粘土—ペタライト系土鍋素地の開発”. 三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, 32, p24-30 (2008)

(本研究は, 法人県民税の超過課税を財源として
います.)