

令和 5 年 5 月 20 日現在

機関番号：57101

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15326

研究課題名（和文）遮熱特性に優れた非クロム系複合酸化物顔料の創製

研究課題名（英文）Creation of non-chromium composite compounds with excellent heat shielding properties

研究代表者

小袋 由貴（Obukuro, Yuki）

久留米工業高等専門学校・材料システム工学科・助教

研究者番号：80804004

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：鉄系複合酸化物ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>をベースとした近赤外線反射顔料（遮熱顔料）の開発に取り組んだ。顔料の近赤外線反射能を向上させるには、酸化物の発色性の制御と粒子径の整った顔料粒子の調製が必要である。種々の第三成分の元素を添加した試料を合成し、その形状特性（粒子サイズ、形態）や色調、近赤外線反射特性を評価した。微量のLaを添加することでZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>結晶子が微粒子化され、その近赤外線反射特性が高まることを明らかにした。局所構造観察から、添加されたLaはZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>粒子の界面に存在して結晶子成長を抑制し、粒子の微細構造や粒子表面での光反射特性に影響を与える可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ヒートアイランド現象の緩和のため、近赤外線反射性能の優れた遮熱材料の開発が求められている。本研究では、資源量が豊富で環境負荷の小さい鉄系複合酸化物を母材として活用し、ありふれた元素の組み合わせで、顔料の光学的挙動や粒子形態の制御を目指している点に社会的意義がある。また、異種元素の添加効果の解明は材料科学の観点から非常に重要であり、学術的にも意義がある。

研究成果の概要（英文）：Iron-based complex oxide is expected as a near-infrared (NIR) reflective pigment. In order to improve the NIR reflectivity of pigments, it is necessary to control the chromogenic properties of oxides and prepare pigment particles with a well-formed particle size. Samples containing various third component elements were prepared and their particle size, morphology, color, and NIR reflection characteristics were evaluated. It was clarified that the addition of La suppressed crystallite growth of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and the micronization enhances its NIR reflection characteristics. TEM observations suggest that the added La exists at the interface of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles and suppresses crystallite growth, affecting the microstructure of the particles and the light reflection properties on the particle surface.

研究分野：無機材料化学

キーワード：鉄系複合酸化物 顔料 遮熱 多核金属錯体 異種元素添加 近赤外線反射

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

地表に降り注ぐ太陽光線の半分は、波長 750~2500 nm の近赤外線である。近年、赤外線吸収による建築構造物の蓄熱のため、都市部におけるヒートアイランド現象が深刻化している。そのため、近赤外線反射材料として有彩色の複合酸化顔料が注目されている。<sup>1)</sup> 構造物の表面を遮熱顔料でコーティングすることにより、熱変形の防止、蓄熱防止や冷房効率の改善による省エネルギー効果が期待されるからである。これまでに開発された代表的な蓄熱防止用複合酸化顔料は、茶色系の鉄-クロム系と、黒色系の鉄-クロム-コバルト系、ビスマスマンガン系、イットリウム-マンガン系である。<sup>1)</sup> <sup>2)</sup> しかしながら、クロムは人体や自然環境に対して悪影響を与えるため、クロムフリーな酸化顔料が求められている。また、構造物等の壁面へのコーティング量を考慮すると、資源量やコスト面での制約を受け難い複合酸化物の活用が鍵を握ると考えられる。

環境調和性、資源量、コストの三条件を満たし、近赤外領域にわたって反射特性を示す酸化物としては、酸化鉄 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) が第一候補に挙げられる。しかし、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子は異方成長が起こり易く、結晶方向によって物性値が大きく異なっている。太陽光の入射方向に依存しない遮熱材料を得るためには、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  単独ではなく、他金属元素との複合化により安定化させ、等方的な粒子形状とする必要がある。そこで本研究では、スピネル型構造を持つ亜鉛-鉄系複合酸化物 ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) に着目した。

近赤外線に対する顔料粒子の反射特性は、物質・材料の種類だけでなく、結晶子径、粒子径分布や形態等の形状特性の影響を強く受ける。<sup>3)</sup> 複合酸化顔料の合成は、一般に酸化物や炭酸塩を機械的に混合し、空気中 1000 °C 以上の高温焼成を行う固相反応法で実施される。<sup>4)</sup> 固相反応法は、高温での成分原子の熱拡散に依存した合成法であるため、粒子の粗大化が進行し易く、粒子径分布や形態の制御が難しい。微細で粒子径の整った顔料粒子を得るには、低温焼成による試料調製法の確立が不可欠である。また、顔料粒子は微細な一次粒子 (結晶子) の集合体として存在し、その大きさや形態も反射性能に大きな影響を及ぼす。<sup>5)</sup> したがって、複合酸化粒子の低温合成法の確立とともに、結晶子成長の制御が可能な添加元素の探索が重要である。本研究では、 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  粒子の形状特性の制御と異種元素の均一ドープを可能とするため、有機金属多核錯体法を適用する。この方法では、Zn と Fe、及び添加元素が原子レベルで均一な金属錯体を合成し、その低温での熱分解により、形状特性の制御された  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  微粒子を得ることが期待できる。

## 2. 研究の目的

本研究では、近赤外線反射特性を備えた新たな酸化顔料の開発を目的として、低環境負荷な材料  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  について、(1) 低温合成による微粒化、(2) 異種元素添加による形状特性の改善と近赤外線反射性能の向上、(3) 異種元素の添加効果の明確化について検討した。

## 3. 研究の方法

## (1) 多核錯体熱分解法による酸化物微粒子の合成

硝酸亜鉛、硝酸鉄およびリンゴ酸を化学両論比でイオン交換水に溶解させて、多核金属錯体を調製した。この前駆体を空気中 400~800 °C で処理した。焼成後、試料をメノウ乳鉢で粉碎した。異種元素の添加では、添加元素として、Fe サイトに Al, Si, Ti, Mn, Zr, Bi および La を、Zn サイトに Mg を用いた。添加量は 5 mol% または 10 mol% とした。

## (2) 合成した試料のキャラクタリゼーション

得られた各試料の結晶構造、化学結合状態および形状特性 (粒子サイズ、形態) は、粉末 X 線回折 (XRD) 測定、X 線光電子分光 (XPS) 測定、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察および比表面積測定により評価した。紫外可視近赤外 (UV-vis-NIR) 分光の拡散反射スペクトル測定から、光学バンドギャップを見積もった。粉体の色度座標は色彩色差計で測定し、CIE  $L^*a^*b^*$  色空間法で表現した。ここで、 $L^*$  は明度を、 $+a^*$  は赤色方向、 $-a^*$  は緑色方向、 $+b^*$  は黄色方向、 $-b^*$  は青色方向の色度を表している。彩度  $C_{ab}^*$  値は次式から算出した。

$$C_{ab}^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (1)$$

また、JIS-K5602 に基づき近赤外 (NIR) 反射率曲線から、以下の式を用いて顔料の日射反射率を算出した。

$$\rho_e = \frac{\sum_{\lambda} [(E_{\lambda} \times \Delta\lambda) \times \rho(\lambda)]}{\sum_{\lambda} (E_{\lambda} \times \Delta\lambda)} \quad (2)$$

ここで、 $\rho_e$  : 日射反射率 (%),  $\rho(\lambda)$  : 測定で得られた分光反射率 (%),  $E_{\lambda} \times \Delta\lambda$  : 基準太陽光の重係数 ( $\text{W/m}^2$ ),  $\lambda$  : 波長 (nm) を表す。さらに透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、試料表面の微細構造やドープされた異種元素周囲の局所構造を観察した。

【1 研究目的、研究方法など (つづき)】

4. 研究成果

(1) 多核錯体熱分解法による酸化物微粒子の合成

図 1 に、La を添加した  $ZnFe_2O_4$  試料の粉末 X 線回折測定結果を示す。無添加試料では、すべての回折ピークがスピネル型構造の  $ZnFe_2O_4$  に帰属された。5 mol%以下の La 添加では不純物相の生成は確認されなかったが、8 mol%以上の試料では、 $LaFeO_3$  相に由来するピークが現れた。Williamson-Hall 法から、無添加、5%, 10% La 添加  $ZnFe_2O_4$  の結晶子サイズは、それぞれ 71, 17, 29 nm と見積もられた。異種元素として 5 mol%のランタノイド (La, Dy, Nd) を添加すると、 $ZnFe_2O_4$  粒子の結晶子成長が著しく抑制され、いずれも結晶子サイズが約 10 nm 程度であることを明らかにした。ランタノイドは  $Fe^{3+}$  よりも大きなイオン半径を持つ。もし  $ZnFe_2O_4$  に La が固溶すれば、イオン半径の差から格子には大きな歪が導入されることを予測したが、格子定数や格子歪は、添加量に関わらずほとんど変化しなかった。 $ZnFe_2O_4$  への La 固溶限は非常に小さいと考えられる。

ランタノイド以外の異種元素の添加では、粉末 X 線回折測定から以下のことを確認した。Mg や Al の添加では、目的とする  $ZnFe_2O_4$  相の単相が得られた。Zr や Ti を添加した場合は、不純物として  $ZrO_2$  相や  $TiFeO_3$  相に帰属されるピークが観測された。また、Mg や Zr 等を添加しても、結晶子成長の抑制効果はランタノイドには及ばなかった。

X 線光電子分光測定から、各試料中の Fe は+3 価の状態で存在することを確認した。走査型電子顕微鏡観察から、多核錯体熱分解法では粒子径の揃った複合酸化物ナノ粒子が得られること、及び異種元素を添加しても、 $ZnFe_2O_4$  粒子の形態は大きく変化しないことが確認できた。

(2) 異種元素添加による酸化物顔料の色調と近赤外線反射性能の変化

図 2 には、 $ZnFe_2O_4$  と La 添加試料の紫外可視近赤外反射スペクトルを示している。La を添加しても、基礎吸収端はほとんど変化せず、バンドギャップの変化は約 0.1 eV であることがわかった。波長 800 nm と 1200 nm 付近において、 $ZnFe_2O_4$  中の八面体サイトに存在する  $Fe^{3+}$  の d-d 遷移 ( ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ,  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ ) に帰属される吸収を確認した。表 1 に色度座標測定の結果を示す。La や Al, Zr を添加すると  $ZnFe_2O_4$  の赤色度や黄色度がやや強くなること、色の鮮やかさが増すことが確認できた。一方、Bi や Mn を添加すると、 $ZnFe_2O_4$  の赤色度や黄色度が低下し、黒みを帯びた茶色になった。これは、バンドギャップ中に不純物準位が形成されたためだと考えられる。

図 3 には、各試料の明度と日射反射率の関係を示す。異種元素の添加量は 5 mol%であり、破線は JIS 規格の基準を表している。Bi や Mn の添加では、色調の変化に伴って日射反射率が低下した。6 種類の添加物 (La, Al, Zr, Bi, Mn, Mg) の中では、La または Zr 添加が  $ZnFe_2O_4$  の日射反射率を高めることがわかった。しかしながら、異種元素の添加による微粒化のみでは、期待したほどの近赤外線反射性能の向上には至らなかった。また、粒子形態の違いによる影響を調べるために、粉末試料 (平均粒子サイズ 20  $\mu m$ ) と顆粒状の試料 (平均粒子サイズ 454  $\mu m$ ) を用いて日射反射率を求めた。その結果、粉末試料では、顆粒状試料よりも日射反射率が 10% 高くなることを確認できた。

次に、原子レベルでの高分解能観察や元素分析を行い、

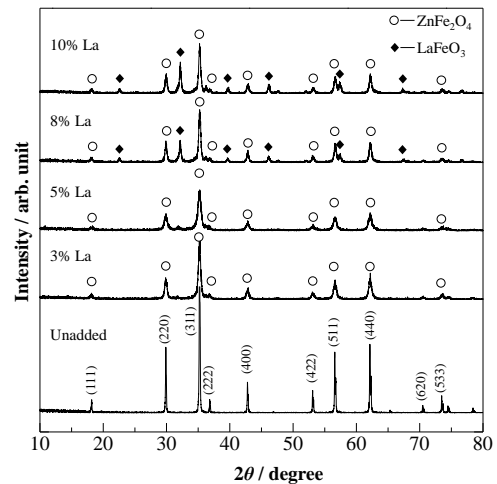


図 1 La 添加  $ZnFe_2O_4$  試料の XRD パターン (800°C, 2 時間焼成)

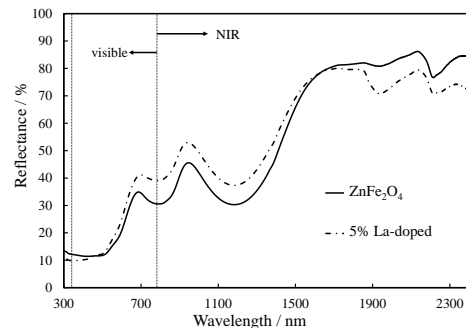


図 2 La 添加  $ZnFe_2O_4$  試料の紫外可視近赤外反射スペクトル

表 1 各試料の色度座標と日射反射率 (添加量 5 mol%)

|             | $L^*$ | $a^*$ | $b^*$ | $C^*$ | $\rho_e / \%$ |
|-------------|-------|-------|-------|-------|---------------|
| $ZnFe_2O_4$ | 36.7  | 19.8  | 21.1  | 28.9  | 45.9          |
| La-doped    | 42.9  | 20.0  | 29.8  | 35.8  | 51.3          |
| Al-doped    | 42.4  | 21.4  | 29.3  | 36.3  | 49.2          |
| Zr-doped    | 47.0  | 20.7  | 33.3  | 39.2  | 51.0          |
| Bi-doped    | 29.7  | 14.2  | 6.8   | 15.7  | 37.9          |
| Mn-doped    | 33.4  | 6.7   | 12.8  | 14.5  | 35.9          |
| Mg-doped    | 37.5  | 18.1  | 18.4  | 25.8  | 44.9          |

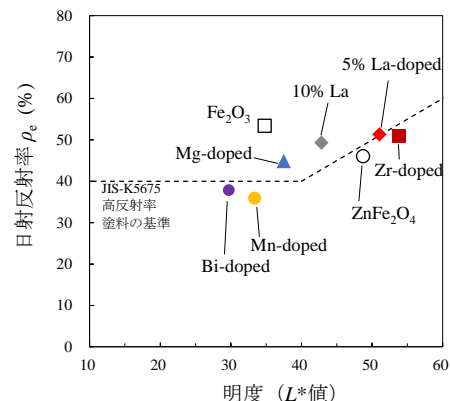


図 3 各試料の日射反射率

## 【1 研究目的、研究方法など (つづき)】

La の存在状態を調べた。図4に 800°C 焼成した  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  と La 添加試料の TEM 像を示す。無添加の  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  粒子は 0.2  $\mu\text{m}$  程度の単結晶であった。La を添加すると 10 ~ 20 nm の微粒子が観察され、Williamson -Hall の式より算出された結晶子サイズとよい一致を示した。エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) による元素分析では、La は  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  結晶粒内にまんべんなく分布しているが、一部の粒界では、偏析している様子が確認された。したがって、添加された La は、固溶限界以上では  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  結晶の粒子界面に存在して結晶子成長を抑制し、粒子の微細構造や粒子表面での光反射特性に影響を与える可能性が示唆された。また、試料合成過程で混入したものと推測される Si や Mg の存在が確認されており、今後調査を進める予定である。

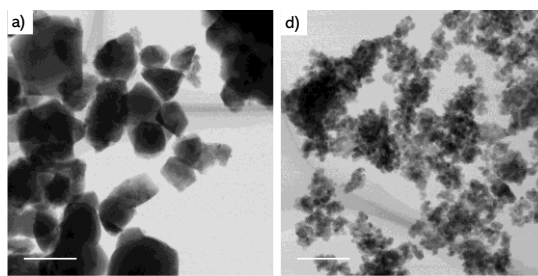


図 4 800°C 焼成した試料の TEM 像  
(a :  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , b : 5 mol% La 添加試料)

## &lt;参考文献&gt;

- 1) 川上徹, 「機能性顔料とナノテクノロジー」 シーエムシー出版, pp.43-52 (2006).
- 2) 山根健一, 「機能性顔料の開発と応用」 シーエムシー出版 2016, pp.49-57 (2016).
- 3) 信岡聰一郎, 色材, **55**[10], pp.758-765 (1982).
- 4) M. Suwan et al., Effect of Co and Pr doping on the properties of solar-reflective  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  dark pigment, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **182**, 012003 (2017).
- 5) P. Jeevanandam et al., Near infrared reflectance properties of metal oxide nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, **111**, pp.1912-1918 (2007).
- 6) Lili Liu et al., *Solar Energy*, 113, pp.48-56 (2015).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

|                                                                                    |                       |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 1. 著者名<br>Yuki Obukuro, Shigenori Matsushima                                       | 4. 巻<br>129           |
| 2. 論文標題<br>First-principles energy band calculation of Pr-doped ZrSiO <sub>4</sub> | 5. 発行年<br>2021年       |
| 3. 雑誌名<br>Journal of the Ceramic Society of Japan                                  | 6. 最初と最後の頁<br>764-769 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.2109/jcersj2.21125                                   | 査読の有無<br>有            |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難                                             | 国際共著<br>-             |

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

|                                                             |
|-------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>甲斐 飛翔・奥山 哲也・小袋 由貴                                |
| 2. 発表標題<br>異種元素を添加したMgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> の調製と評価 |
| 3. 学会等名<br>日本セラミックス協会2023年年会                                |
| 4. 発表年<br>2023年                                             |

|                                                                             |
|-----------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>岩切幹太・小袋由貴・周致霆・奥山哲也                                               |
| 2. 発表標題<br>クエン酸錯体法によるY <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>5</sub> の調製とその評価 |
| 3. 学会等名<br>日本セラミックス協会2023年年会                                                |
| 4. 発表年<br>2023年                                                             |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|