

錯体重合法による銅ケイ酸塩系青色無機顔料の調製と遮熱特性

小畑 賢次・松嶋 茂憲

Preparation and thermal barrier properties of copper silicate-based blue inorganic pigments
by a complex polymerization method

Kenji OBATA, Shigenori MATSUSHIMA

Abstract

In this study, copper silicate compounds ($ACuSi_4O_{10}$, $A = Ca, Sr, Ba$) were prepared by a complex polymerization method. From the results of XRD measurements, relatively high purity samples were obtained for Ca-based and Sr-based samples when calcined at $900^\circ C$ for 12 hours and then further processed at $1000^\circ C$ for 12 hours. On the other hand, for Ba-based samples, relatively high purity samples were obtained when treated at $1000^\circ C$ for 12 hours. From the results of ultra violet-visible-near infrared (UV-vis-NIR) measurements, it was found that the reflectance of each sample showed that the Ba system had high near-infrared reflection performance. Furthermore, the near-infrared reflectance of the synthesized sample was higher than that of $CoAl_2O_4$. From the results of the chromatic coordinates in the $L^*a^*b^*$ color system, it was found that the Ba system has high color development. From the results of thermal barrier property evaluation, it was found that the temperature rise of copper silicate compounds were lower than that of $CoAl_2O_4$. In addition, the temperature rise in the Ca and Ba systems were low.

Key words: Copper silicate compounds, $ACuSi_4O_{10}$ ($A = Ca, Sr, Ba$), Blue inorganic pigment, Near-infrared solar reflectance

1. 緒言

無機顔料は有機顔料に比べ、耐光性、耐熱性などが優れるため塗料用顔料として使用されているが、一般に着色力が低く、色相は鮮明でない⁽¹⁾。青色無機顔料では、これまで優れた耐熱性と化学的安定性を有する Co 系酸化物顔料 ($CoAl_2O_4$ ⁽²⁾、 Co_2SiO_4 ⁽³⁾ 及び $CoO \cdot nSnO_2$ ⁽⁴⁾) が多用されてきた。しかしながら、RoHS 指令に代表されるように、Co は有害な金属元素として使用が制限されており、環境調和性の高い元素を用いた無機顔料の開発が急がれている⁽⁵⁾。Co 系酸化物の代替顔料として、銅ケイ酸塩 ($ACuSi_4O_{10}$ ($A = Ca, Sr, Ba$)) が注目されている。この銅ケイ酸塩は熱的および化学的安定性、資源量、コスト面において有望である。さらに、母体結晶構造が SiO_4 で構成されるため、近赤外線 (near infrared: NIR) を吸収し難い⁽⁶⁾。そのため、銅ケイ酸塩は室内の高温化を抑止できる遮熱材としての応用が期待できる。

有色顔料の着色性能は、粒子サイズや形態、分散状態のような形状特性で大きく変化する⁽⁷⁾。従来、銅ケイ酸塩の試料合成では固相反応法にほぼ限定されており、均一な組成の酸化物を得るため高温での長時間焼成が不可欠で、その結果粒子が粗大化し、退色が避けられなかった。また、試料の合成温度を低下させるために、 Na_2CO_3 、 $NaCl$ 、 $Na_2B_4O_7$ な

どの融剤が使用されており、Na 成分の混入が発色性に影響を与えている可能性がある⁽⁸⁾。そのため、融剤を使用しない合成法の提案が必要である。低温合成法として、有機酸錯体をグリコール系溶媒に溶解させ、ポリエステル化した後加熱することで目的酸化物が得られる錯体重合法が知られている⁽⁹⁾。適切な原料を選択できれば低温合成も実現可能である。

本研究では、錯体重合法に注目し、融剤を使用しない銅ケイ酸塩の低温合成を試みた。さらに、合成した試料の発色特性と遮熱特性を評価した。

2. 実験方法

2.1 試料調製

銅ケイ酸塩化合物 ($CaCuSi_4O_{10}$ 、 $SrCuSi_4O_{10}$ 、 $BaCuSi_4O_{10}$) は、エチレングリコールとクエン酸を用いて錯体重合法で調製した。出発原料に硝酸銅 ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$)、オルトケイ酸テトラエチル ($(C_2H_5O)_4Si$)、クエン酸及び硝酸カルシウム ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$)、硝酸ストロンチウム ($Sr(NO_3)_2$)、塩化バリウム ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) を用い、各試薬を 1 : 4 : 6 : 1 のモル比でエチレングリコールに溶解させた。この溶液をマントルヒーターで蒸発乾固し前駆体とした。試料は、前駆体を空气中 900、1000 °C で 12 時間処理して準備した。また、青色顔料

の参照試料として CoAl_2O_4 を用いた。

2.2 キャラクターゼーション

試料の結晶構造は、粉末X線回折(X-ray diffraction; XRD)測定により調べた。XRD 測定には、粉末 X 線回折装置 (リガク製 Ultima IV) を用いた。測定条件は、X線源: Cu-K α 線、管電圧-管電流: 30 kV - 20 mA、走査範囲 (2 θ): 10 - 80 $^\circ$ 、スキャン速度: 2.0 $^\circ$ /min、サンプリング角度: 0.01 $^\circ$ とした。結晶相の同定は統合粉末 X 線解析ソフトウェア (リガク製 PDXL 2) を用いて解析し、結晶構造のデータベースは Crystallography Open Database (COD) と照合した。

日射反射率は JIS に規定された以下の計算式 [1] により、装置付属計算ソフトを用いて全域 (300 nm ~ 2500 nm)、紫外可視領域 (300 nm ~ 780 nm)、近赤外領域 (780 nm ~ 2500 nm) それぞれについて求めた⁽⁴⁰⁾。式 [1] の ρ_e 、 $\rho(\lambda)$ 、 $E\lambda \times \Delta\lambda$ 、 λ はそれぞれ日射反射率(%)、分光反射率(%)、基準太陽光の重係数 (W/m^2)、波長 (nm) を表している。

$$\rho_e = \frac{\sum[(E\lambda \times \Delta\lambda) \times \rho(\lambda)]}{\sum(E\lambda \times \Delta\lambda)} \quad [1]$$

色調は国際照明委員会(CIE)で規格化されている $L^*a^*b^*$ 表色系 (L^* はマンセル表色系の明度、 a^* 軸は赤色度 (+ a^* : 赤、- a^* : 緑)、 b^* 軸は黄色度 (+ b^* : 黄、- b^* : 青) を表す) で評価した。色度座標は、分光測色計 (コニカミノルタ製 CM-23d) により測定し、観察光源には D65 を使用した。

遮熱特性は、赤外線ランプと試料を Fig. 1 のように設置して、赤外線ランプ (180 W) を一定時間照射し、上昇温度を測定することで評価した。表面温度は、放射温度計 (サーモグラフィカメラ) (FLIR C5) で測定した。

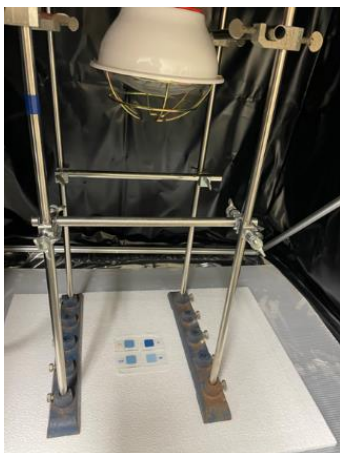


Fig. 1 遮熱特性評価装置の外観

3. 結果及び考察

3.1 XRD 測定による結晶構造解析

Si 原料にアルコキシドを選択することで、構成元素を全て有機溶媒 (エチレングリコール) に融解させることができた。調製した試料粉体について、結晶構造を確認するために XRD 測定を実施した。Fig. 2 には、合成した $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ 粉末に関する XRD パターンを示している。900 $^\circ\text{C}$ や 1000 $^\circ\text{C}$ で 12 時間で処理しても主相は SiO_2 や CaSiO_3 であった。目的物を得るため、900 $^\circ\text{C}$ 、12 時間で熱処理後、追加で 1000 $^\circ\text{C}$ 、12 時間処理した。前駆体を仮焼成することで、高純度な $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ が得られた。この結果から、Si 原料にアルコキシドを選択すれば、融剤を用いなくても銅ケイ酸塩を合成することがわかった。

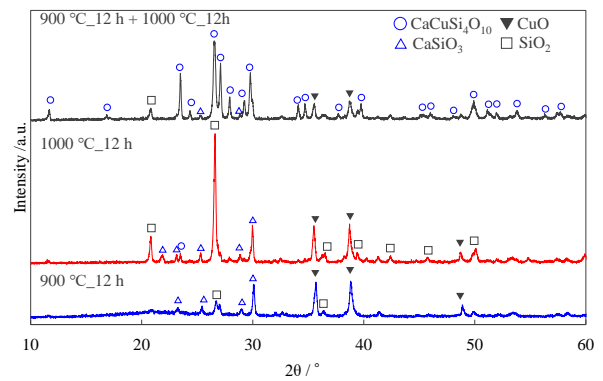


Fig. 2 $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ に関する XRD パターン

同様にして、Sr 系銅ケイ酸塩を合成した (Fig. 3)。900 $^\circ\text{C}$ 処理しても目的物が得られるが、Ca 系と同様 900 $^\circ\text{C}$ で熱処理後、1000 $^\circ\text{C}$ で追加処理した方が高純度な $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ が得られた。Ca 系よりも反応が促進されている要因は炭酸塩の熱分解が関係していると考えられるが、詳細はわかっていない。

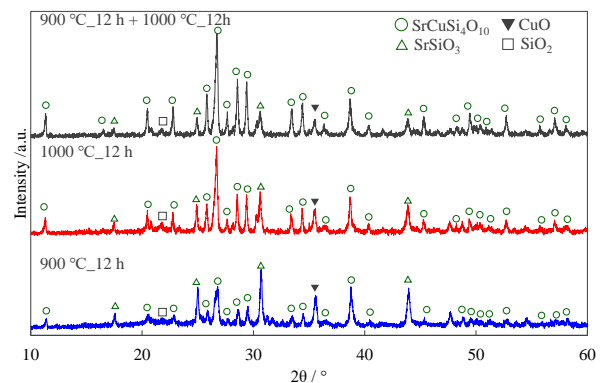


Fig. 3 SrCuSi₄O₁₀ に関するXRDパターン

Ba系銅ケイ酸塩についても同様に合成を試みた(Fig. 4)。900℃処理ではBa₂Cu₂Si₄O₁₂が主相であるが、1000℃で処理すると、高純度なBaCuSi₄O₁₀が得られた。900℃で熱処理後、1000℃で追加処理しても顕著な変化は確認できなかった。

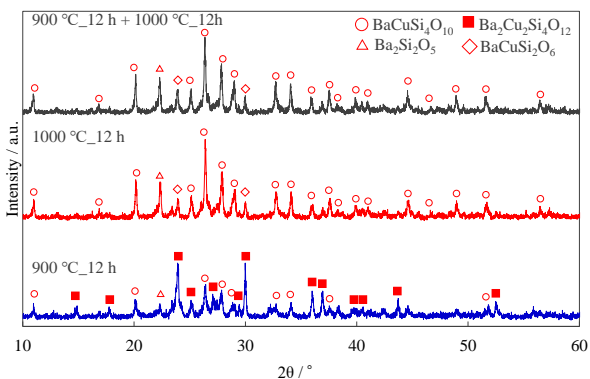


Fig. 4 BaCuSi₄O₁₀ に関するXRDパターン

3.2 UV-vis-NIR 測定

合成した試料について、日射反射率を評価するためUV-vis-NIR測定を実施した。試料には900℃、12時間処理した後、さらに1000℃、12時間処理したものを用いた。Fig. 5に示すように、近赤外領域、特に950～1800nmの波長域ではCoAl₂O₄が強い吸収ピークを示しており、近赤外線を吸収し易いことがわかった。一方、銅ケイ酸塩では近赤線領域(780nm～2500nm)には強い吸収ピークは確認されなかった。ここで、1450、1950、2500nm付近に見られる吸収ピークは、試料表面に吸着した水に由来するものである⁽¹¹⁾。

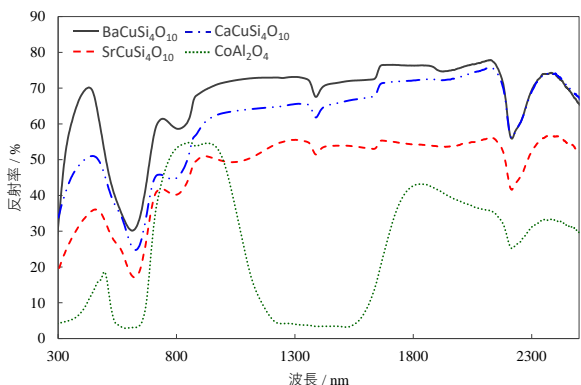


Fig. 5 ACuSi₄O₁₀ (A=Ca, Sr, Ba)に関するUV-vis-NIR曲線

Table 1には、各試料の近赤外線反射率をまとめている。装置付属の解析ソフトを用いて近赤外線領域(780-2500

nm)の反射率を求めた。各試料の近赤外線反射率は、CoAl₂O₄、Ca系、Sr系、Ba系試料添加において、それぞれ33.5、61.2、50.2、69.5%と見積もられた。CoAl₂O₄と比較すると、アルカリ土類-銅系ケイ酸塩の方が近赤外反射性能は高く、中でもBa系の反射率が高いことがわかった。

Table. 1 合成した試料の日射反射率

	近紫外可視 300-780 nm	近赤外 780-2500 nm	全波長 300-2500 nm
CaCuSi ₄ O ₁₀	35.4	61.2	49.2
SrCuSi ₄ O ₁₀	25.4	50.2	38.6
BaCuSi ₄ O ₁₀	38.8	69.5	58.2
CoAl ₂ O ₄	6.1	33.5	22.6

3.3 色度座標評価

分光測色計を用いて、各試料のL*a*b*表色系における色度座標を調べた。試料には900℃、12時間処理した後、さらに1000℃、12時間処理したものを用いた。Table 2に、合成した銅ケイ酸塩に関する色度座標をまとめている。表より、Ca系、Sr系、Ba系試料のb*値は-13.4、-12.2、-24.7と見積もられ、Ba系が高い発色性を有していることがわかった。Fig. 6には、合成した銅ケイ酸塩に関する色度座標と試料の外観を示している。この図より、CoAl₂O₄よりもa*値が低いことがわかる。青色の発色性向上には、a*値も重要であることがわかった。

Table 2 銅ケイ酸塩に関する色度座標

Sample	L*	a*	b*
CaCuSi ₄ O ₁₀	69.3	-5.6	-13.4
SrCuSi ₄ O ₁₀	67.0	-6.6	-12.2
BaCuSi ₄ O ₁₀	74.9	-0.2	-24.7
CoAl ₂ O ₄	30.4	-13.8	-19.1

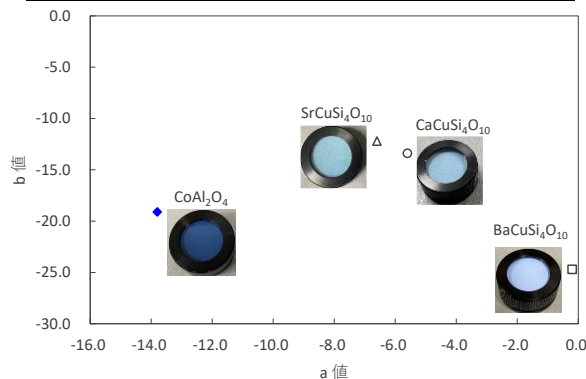


Fig. 6 合成した銅ケイ酸塩に関する色度座標

3.4 遮熱特性評価

合成した銅ケイ酸塩の遮熱特性を評価した。Fig. 7 には、各試料における赤外ランプの照射時間と表面温度の関係を示している。試料には 900℃、12 時間処理した後、さらに 1000℃、12時間処理したものを用いた。赤外ランプを照射すると、試料は 20 ～ 30 分程度まで表面温度が著しく上昇し、30 分以降は緩やかな変化となった。CoAl₂O₄ と比較すると、銅ケイ酸塩の温度上昇率の方が低いことがわかった。Fig. 8 には、各試料の (a) 外観、(b) 照射前及び (c) 照射後の表面温度を示している。CoAl₂O₄ と比較すると、銅ケイ酸塩の遮熱特性が優れていることがわかる。

これまでの結果から、Ba 系が発色性、遮熱性に優れる顔料であることがわかった。しかしながら、色調が実用化レベルに達していないことから、更なる検討が必要である。

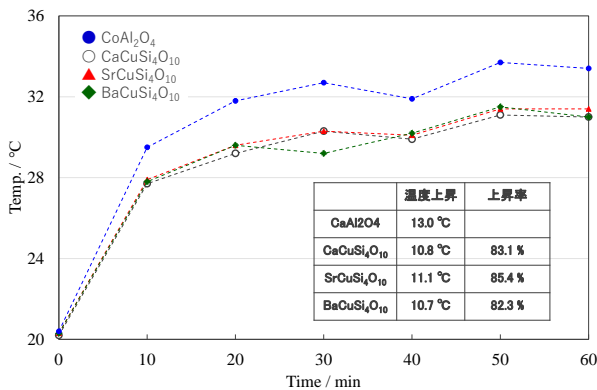


Fig. 7 ACuSi₄O₁₀ (A = Ca, Sr, Ba) に関する遮熱特性 (赤外ランプ照射時間と表面温度の関係)

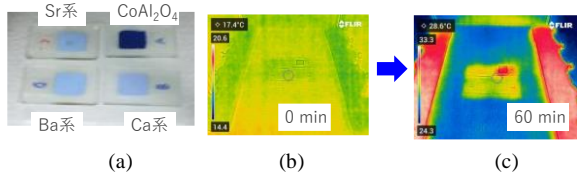


Fig. 8 合成した試料の (a) 外観、(b) 照射前、(c) 照射後の表面温度

4. 結論

本研究で得られた知見を以下に列挙する。

- (1) XRD 測定の結果から、Ca 系と Sr 系では 900℃で 12 時間処理した後、さらに 1000℃、12 時間処理すると比較的高純度な試料が得られた。Ba 系では 1000℃、12 時間処理すると比較的高純度な試料が得られた。
- (2) UV-vis-NIR 測定の結果から、各試料の反射率は、Ba 系が高い近赤外反射性能を有していた。また、合成した試料の近赤外反射率は CoAl₂O₄ よりも高かった。
- (3) L*a*b* 表色系における色度座標の結果から、Ba 系が高い発色性を有していることがわかった。
- (4) 遮熱特性評価の結果から、CoAl₂O₄ に比べ銅ケイ酸塩の温度上昇率が低いことがわかった。

【参考文献】

- (1) 森光太郎, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **91**, 72-76 (2018).
- (2) A. A.-Elguézabal, M. R.-Aguirre, L. D. la T.-Sáenz, P. P.-Ruiz, M. B.-Bernal, *Ceram.Inter.*, **43** 15254-15257(2017).
- (3) M. E. Hadri, H. Ahamdane, M. A. E. Idrissi Raghni, *Bull. Mater. Sci.*, **40**,375-382 (2017).
- (4) A. M. Correia, M. J. V. Oliveira, R. J. H. Clark, M. I. Ribeiro, M. L. Duarte, *Anal. Chem.*,**80**, 1482-1492 (2008).
- (5) 松浦徹也, 表面技術, **54**, 585-592 (2003).
- (6) Y Huang, Z Jiang, W Schwieger, *Chem. Mater.*, **11**, 1210-1217 (1999).
- (7) 伊藤征司郎, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **83**, 308-316 (2010).
- (8) L. Binet, J. Lizion, S. Bertaina, D. Gourier, *J. Phys. Chem.*, **125**, 25189–25196 (2021).
- (9) 垣花真人, セラミックス, **58**, 786-791 (2023) .
- (10) 酒井英樹, 永村一雄, 井川憲男, *J. Environ. Eng.*, **616**, 31-36 (2007).
- (11) J. Wang, R. Xu, S. Yang, *Environ. Monit. Assess.*, **157**, 459–469 (2009).

(2024年10月31日 受理)