

# ナノ粒子複合化による新規顔料の開発

白石 敦則

本研究では、酸化金属のナノ粒子をコーティングする等の複合化技術を用い、安全性が高くかつ、発色が強い新規無機顔料開発の検討を行い、これを用いて陶磁器用絵具を開発する事を目的とした。本年度は、ナノサイズの $Fe_2O_3$ 微粒子とナノサイズのシリカ微粒子を複合化することによって、1300 の焼成でも黒色に変化しない鉄赤系顔料の開発を行った。

## 1. はじめに

ベンガラ（主成分が酸化鉄； $Fe_2O_3$ ）は、陶磁器用上絵具の鉄赤顔料として、幅広く利用されている。しかしながら、このベンガラは800 程度までは比較的鮮やかな赤茶色を呈しているが、これ以上の温度で処理すると色合いが暗くなっていき、陶磁器の本焼成温度である1200~1300 の加熱では黒色に変色してしまう（図1）。このためベンガラは、本焼成用の下絵具用赤系顔料としては用いられていない。



図1 ベンガラの焼成による色変化  
(左；加熱前、右；1300 焼成後)

1300 の本焼成用の赤茶色系下絵具に用いられる鉄系顔料としては、鉄・ジルコンサーモンピンクや鉄・亜鉛・クロムスピネル茶があるがいずれもベンガラのような色合いの顔料ではない。

本研究では、ナノサイズの $Fe_2O_3$ 微粒子とナノサイズのシリカ微粒子を複合化することによって1300 の焼成でも黒色に変化しない鉄赤系顔料の開発を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 顔料合成

$Fe_2O_3$ の含有量がそれぞれ0.5, 1, 2wt%になるように0.1mol/l塩化鉄6水和物水溶液とコロイダルシリカを

混合し、100 で水熱処理した後に900 で仮焼し、 $Fe_2O_3$ -シリカ複合顔料を作製した。

また、比較のために鉄の含有量が1wt%になるように市販の酸化鉄（ $Fe_2O_3$ ）とシリカおよびアルミナを自動乳鉢で10時間湿式混合を行い、酸化鉄-シリカ混合物、酸化鉄-アルミナ混合物をそれぞれ作製した。

### 2.2 顔料評価法

作製した各種試料は、X線回折(XRD)及び走査型電子顕微鏡(SEM)を用い、顔料組成及び鉄の分散状態等を評価した。また、作製した各種試料は、粉碎して、素焼陶板上に線描きし、施釉した後に1300 酸化焼成して陶磁器用下絵具評価試験を行った。

## 3. 結果と考察

前述したとおり、ベンガラは、1000 以上の高温で加熱した場合、色が暗くなり1200 以上の温度になると黒色になってしまう。この原因を調べるために加熱前の $Fe_2O_3$ と1300 加熱処理後の試料のX線回折測定を行った（図2）。

X線回折測定結果から $Fe_2O_3$ は加熱処理前後共にヘマ

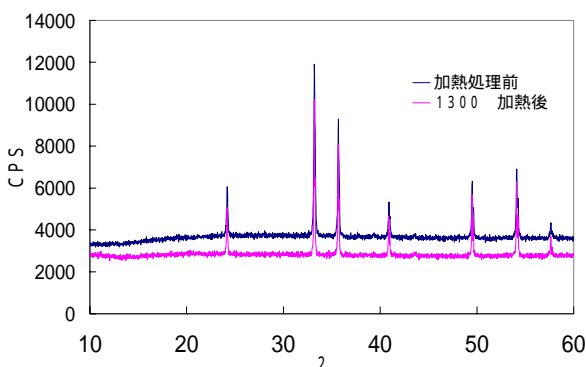


図2  $Fe_2O_3$ の焼成による影響 (XRD)

タイト構造で、1300 加熱後の黒変した試料でも構造の変化や新たな生成物は確認できなかった。

また、加熱前の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と1300 加熱処理後の試料の電子顕微鏡(SEM)写真を図3に示す。

このSEM写真から加熱処理前には100nm程度だった $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子が1300の加熱処理によって結晶成長し、粒子が巨大化している事がわかる。この粒成長現象がベンガラを高温で加熱した場合に起こる黒色化の主な原因であることがわかる。

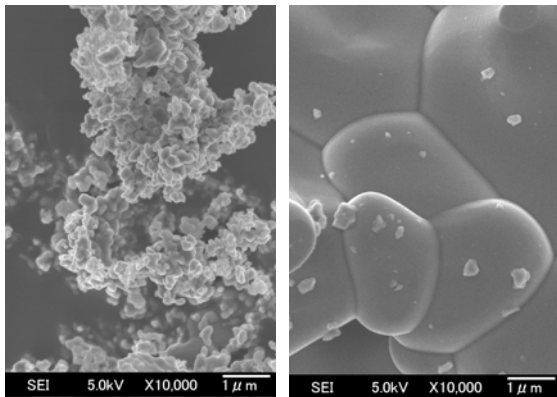


図3  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の焼成による影響 (SEM)

(左;加熱前、右;1300 焼成後)

従って高温加熱処理での $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の結晶成長を抑える事ができれば、黒色化が抑制され高温での加熱処理後も赤茶色を呈すると考えられる。

そこで $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子が結晶成長しないように $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子をシリカ母材に均一に分散させた $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -シリカ複合顔料を作製した(図4)。作製した顔料は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の含有量が



図4  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -シリカ複合顔料

( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量 左;0.5wt%,中央;1wt%,右;2wt%)

増加するに従って赤色を呈している。

この試料を1300で焼成した結果(図5)黒色には変化しなかったが、赤色の彩度は低下した。特に $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量が多い試料ほど彩度の低下が大きくなった。

また図6に1300で焼成した $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量1wt%の試料のX線回折測定結果を示す。これからこの顔料は母材であるクリストバライトとヘマタイトから構成され



図5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -シリカ複合顔料1300 焼成後

( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量 左;0.5wt%,中央;1wt%,右;2wt%)

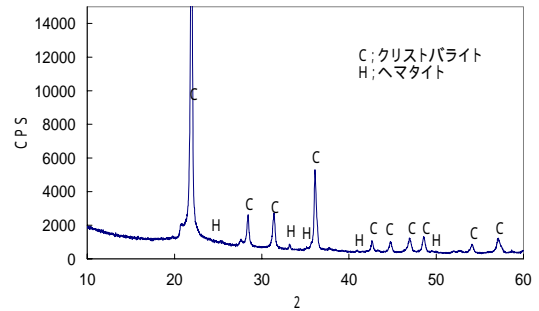


図6 顔料のX線回折結果 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量1wt%)

(1300 焼成後)

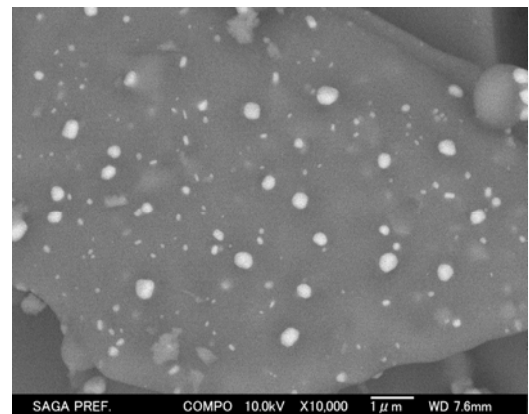


図7 顔料の反射電子像 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量1wt%)

(1300 焼成後)

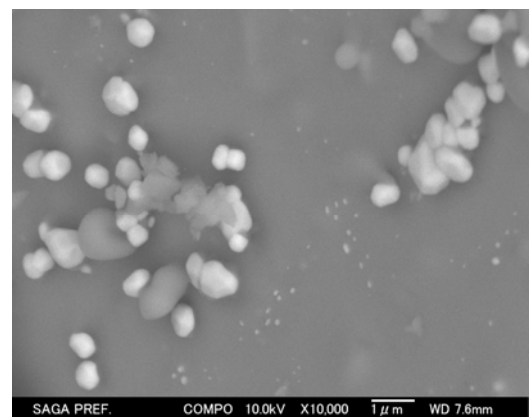


図8 顔料の反射電子像 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量2wt%)

(1300 焼成後)

ていることがわかる。

図7に 1300 で焼成した $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量 1wt%の試料の反射電子像を示す。この像で白くなっている部分が $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子である。これからシリカの母材に約 100 ~ 200nmの $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子が比較的均一に分散している事が解る。また図8に 1300 で焼成した $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量が 2wt%の試料の反射電子像を示す。この試料では $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子のサイズが $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量 1wt%の試料より大きくなっており、このために 1300 焼成では、より $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子が大きく成長している $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量 2wt%試料の方が $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量 1wt%の試料より彩度が低下したと考えられる。従ってシリカ母材に対する $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量を増加してしまうと高温焼成での $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の結晶成長を抑制できなくなってしまい、彩度の低下を起こしてしまうことがわかった。

図9に開発した $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -シリカ複合顔料および市販の酸化鉄とシリカおよびアルミナを混合して作製した酸化鉄-シリカ混合物、酸化鉄-アルミナ混合物をそれぞれ 1300 焼成した試料を示す。

母材に対する $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量はすべて 1wt%である。右側の酸化鉄-アルミナ混合物は 1300 焼成によって赤色



図9 1300 焼成後の試料

(左; 開発品, 中央; 酸化鉄 - シリカ混合物、  
右; 酸化鉄 - アルミナ混合)

が消失した。これは 1300 焼成によって $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子が母材のアルミナに固溶したためと考えられる。中央の酸化鉄-シリカ混合物はわずかに赤みは残っているものの彩度が開発品に比べ大きく劣っている。図10に 1300 焼成後の酸化鉄-シリカ混合物の反射電子像を示す。これから酸化鉄-シリカ混合物は開発品に比べ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子のサイズが大きく、分散性も劣っており、このために開発品より彩度が低いと考えられる。

図11はベンガラおよび開発した $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -シリカ複合顔料 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量 1wt%試料) を陶磁器下絵具として試験した試料である。

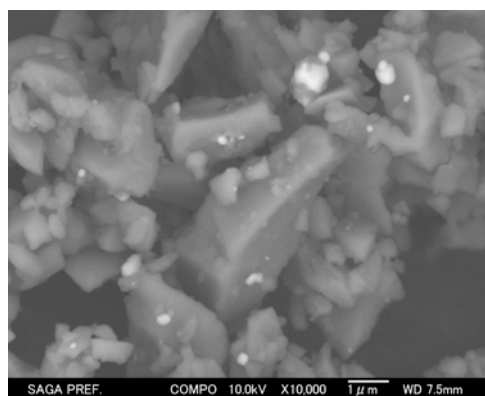


図10 酸化鉄 - シリカ混合物の反射電子像  
(1300 焼成後)

開発品はベンガラの様な黒色変化は起こさずに鉄赤系の発色を呈した。しかしながらその発色強度は弱く、鉄赤系の下絵具として利用するためには、母材に対す



図11 下絵具発色試験 1300 酸化焼成

左; ベンガラ、右; 開発品

る $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量を増やす等の改良が不可欠である。前述したように単純に $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量を増やしても高温焼成によって $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の結晶成長がおきて黒色化してしまうためこの問題を解決するためには更なる工夫が必要である。

#### 4. まとめ

ナノサイズの $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子とナノサイズのシリカ微粒子を複合化することによって $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -シリカ複合顔料を作製した。これはシリカの母材に $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子が均一に分散したもので、1300 の焼成でも黒色に変化しない鉄赤系顔料であった。しかしながら陶磁器下絵具顔料として利用した場合、発色強度は弱く今後の改良が必要である。