

鉄系酸化物顔料の合成および赤絵磁器の 発色に関する研究（I 報）

Synthesis of Iron-based Oxide Pigments and Research on Coloration Mechanism of Red Overglaze Enamels for Porcelain (Part I)

橋本 英樹

キーワード：酸化鉄、ヘマタイト、無鉛フリット、陶磁器、赤絵

Keywords: Iron oxides, Hematite, Lead-free frits, Ceramics, Red overglaze enamels

1. はじめに

色材は建築物、自動車、食器、化粧品、プラスチック製品など私たちの身の回りの生活必需品の着色に広く利用されているため、色が変わらないことが望ましいが、現実的にはほぼ全ての製品が時間の経過とともに退色する。色材そのものが劣化する場合や定着剤が劣化する場合など、様々な要因があるが、色が変わりにくい安定な無機顔料は製品の長期利用の観点から大変魅力的である。酸化物系無機顔料は“これ以上錆びない”安定性に優れる究極の顔料であるが、表現できる色が限定される。特に赤色に関しては、人体に悪影響が少なく環境に優しいという条件を付けると、酸化鉄 (α -Fe₂O₃:ヘマタイト) 以外にほとんど候補がなくなるが、ヘマタイトは彩度が低く赤色というよりも茶色に近い。ヘマタイトで高彩度の赤色を達成できればその波及効果は計り知れない。

ヘマタイトは、バンドギャップ約 2eV の半導体であり¹⁾、酸素の 2p 軌道から鉄の 3d 軌道への電子遷移により赤色を呈し、その色彩を制御する因子は、粒子径、粒子の分散性、粒子形

態、鉄イオン周りの対称性、異種元素の混入など多岐にわたる²⁻⁵⁾。ヘマタイトの色彩は特に粒子径や粒子の分散性に強く依存する^{2,3)}ため、ナノ粒子化や表面修飾による分散制御に関する研究は広く行われている⁶⁻¹⁰⁾が、電子状態の変化を伴う本質的な色彩制御に関する報告は少ない。

歴史的にみるとヘマタイトは世界最古の顔料の一つであり、人類との付き合いは長い。人類は天然に産出されるヘマタイト鉱物あるいは、水酸化鉄鉱物を焼成して得られたヘマタイトを赤色顔料として使用してきた¹¹⁾。南アフリカのブロンボス洞窟から出土した世界最古の抽象絵画 (73,000年前) や、フランスのショーヴェ洞窟 (30,000年前)、スペインのアルタミラ洞窟、フランスのラスコー洞窟およびニオー洞窟 (12,000~17,000年前) などに代表される洞窟美術の彩色にもヘマタイトが使用されている¹²⁻¹⁴⁾。また、赤に転生という意味を込めて、墳墓にヘマタイトを散布したり、土製の人形 (ヴィーナス像) をヘマタイトで着色したりする風習が、世界各地で行われていた¹⁵⁾。日本においても、上野原遺跡、亀ヶ岡遺跡など、実に数多くの遺跡から着色顔料としてのヘマタイトが出土し、縄文土器の彩色にも使用されていたことがわかっている^{16,17)}。世界で最も古い土器の一つである縄文土器の彩色にヘマタイトが使

2019年5月28日受付
HASHIMOTO Hideki
学校法人 工学院大学 先進工学部 応用化学科