赤絵に適した易分散性酸化鉄(ヘマタイト)粉末の簡便合成法の検討

窯業系チーム 稲田 博文, 鈴木 芳直, 荒川 裕也. 岡崎 友紀.

田口 肇,橋田 章三,高石 大吾

工学院大学 寺澤 朱音, 樋口 和輝, 阿相 英孝, 橋本 英樹

要旨

本研究では溶融無鉛フリットへの分散性が良好な新規赤色へマタイト粉末の製品化を目指し、合成法のスケールアップ及び合成条件の最適化検討を行った。検討の結果、より簡便な手法で1バッチ、4g程度のヘマタイトを作製することが可能になった。作製したヘマタイトの微構造を観察した結果、一次粒子径は10nm 以下、二次粒子径は40~100nm であった。

1. はじめに

一般にヘマタイトの色は粒子径と粒子の分散性に依存し、粒子径が小さく分散性が高いと鮮やかな赤黄色を示し、粒子径が大きく粒子同士の凝集が強いと紫から灰色といった暗い色調を呈する¹)。ヘマタイトは磁器の上絵付け用の絵具として一般に使用されている。赤絵磁器は、低融点ガラスフリット粉末、ヘマタイト(10~25wt%)、及び溶媒を混合して得られる赤絵具を、釉を施した本焼成磁器に絵付けした後乾燥させ、これを大気中700~900°Cで焼成することで得られる。最終的な上絵層(赤絵層)は、焼成の際に溶けたフリット中にヘマタイト粒子が分散し、ガラスとヘマタイトの複合体となる。

著者らはこれまでに、無鉛フリットを用いた赤絵具の 最適作製条件の検討を行ってきた。その結果、鮮やかな 赤絵を得るためには、フリットとヘマタイトを混合し赤 絵具を作製した段階で、ヘマタイトが凝集せずにフリッ ト粒子間に分散して存在することが必要であることを明 らかにした^{2),3)}。加熱プロセスを経て合成された従来の ヘマタイトには、一次粒子が結合した大きな凝集二次粒 子が含まれるため、ヘマタイト粒子を赤絵具中で均一に 分散させることが難しい。そこで著者らは、溶融無鉛フ リットへの分散性が良好なヘマタイト粉末を水熱法で合 成した⁴⁾。合成した試料を赤色顔料として無鉛フリット と混合して磁器に上絵付けを施したところ、従来のヘマ タイトで作製した場合よりも高彩度な赤絵が得られた。 この理由は、本研究で作製したヘマタイト粒子がガラス 中で高い分散性を示したためであると考えられる。ヘマ タイトの着色力は、遷移金属のイオン発色よりも強いた め、赤絵層は他の上絵層よりも薄く、その厚さは数 μm から数十 μ m である。そのため、赤絵具とその他の和絵具とでは、それぞれ使用する着色材の量が異なる。例えば、 1 m^2 の面積に赤絵具で均一な絵付をするために十分なヘマタイトの量は数十gであるのに対し、他の和絵具の場合では数百gの着色材を要する。さらに、金襴手を除けば、赤絵はワンポイントの加飾に使用されることが多いため、赤絵具数百gを用いることで、湯呑程度の大きさの作品を数千個製作することができる。赤絵具の重量の約1/10がヘマタイトであるため、この際必要なヘマタイト量は数+gとなる。

上述の赤絵用絵具に使用するヘマタイト量を勘案し、新規な赤絵用絵具の製品化を目指す際、特別な容器及び装置を使用せずに、数十gのヘマタイトを高い再現性で合成する手法を開発することが望まれる。

本技術ノートでは、これまで継続して実施しているへマタイト合成のスケールアップに関する検討において、主に、合成温度の影響及び合成の際の留意点について報告する。

2. 実験方法

ヘマタイト合成のスケールアップを行うにあたって, 前報 4) と同様に耐圧容器を用いて試料を作製した。

図1(カラー印刷のため文末)にスケールアップにおける実験方法の概要を示す。硝酸鉄九水和物 20g(Fe $(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 99.9%, 和光純薬)をアルミナ乳鉢にて粉砕し、炭酸水素アンモニウム粉末 48g(NH_4HCO_3 , 和光純薬)を加え混合し、褐色の前駆体ペーストを得た。前駆体と脱イオン水 100mL をオートクレーブ処理などに使用されている一般的なガラス容器(ねじ口瓶)に投

入後,密閉し、100℃に設定した恒温乾燥機で24時間加熱した。反応後のスラリーを脱イオン水およびエタノールでろ過洗浄し、60°Cで一晩乾燥させた。得られた試料の結晶構造及び微構造をX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過電子顕微鏡(TEM)で評価した。

3. 実験結果および考察

図 2 に、耐圧容器を用い、 $70\sim150^{\circ}$ C で処理した試料の XRD パターンを示す。 $70\sim80^{\circ}$ C で加熱した試料では低結晶性水酸化鉄(2-line ferrihydrite: 2Fh)が生成した。 85° C でヘマタイト(α -Fe₂O₃)とゲーサイト(α -FeOOH)のピークが確認され、 90° C でヘマタイトが主相となり、 120° C 以上でヘマタイトの単一相となっ

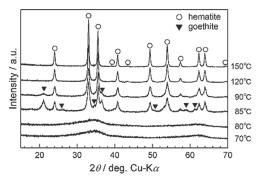


図 2 各種温度で加熱処理した粉末試料の XRD パターン Reprinted with permission form ref 4. Copyright 2017 American Chemical Society.

た。図3に試料のSEM像を示す。2Fhのみが生成した 80°C (図 3a) では幅 1.3~6.0 μm, 長さ 4.9~30 μm の 針状粒子が生成した。ヘマタイトとゲーサイトの混相で ある85°C(図3b)では同様に大きな針状粒子(幅0.4 $\sim 2.6 \ \mu m$, 長さ $2.7 \sim 11 \ \mu m$) が観察されたものの, そ の表面には60~180 nm の球状粒子と幅約40 nm, 長さ 約 200 nm の針状粒子が確認された。球状粒子は更に微 細な 10~13 nm の一次粒子から構成されていた (図 3c. 矢印)。粒子形態とその存在比から、微細な針状粒子は ゲーサイト, 球状粒子はヘマタイトと考えられる。ヘマ タイトが主構成相である 90°C (図 3d) においては、大 きな針状粒子と微細な針状粒子は消失し, 9~19 nm の 一次粒子から構成される球状二次粒子(40~130 nm) のみが観察された。加熱温度を120°C(図3e)に上昇 させると、一次粒子と二次粒子が共に粒成長し、150°C(図 3f) で直径 30~85 nm の単一粒子へと変化した。

以上の結果を基にして、特別な耐圧容器を必要としない温度で1バッチ約4gのヘマタイトを作製することを目指した。この際、反応温度を100 $^{\circ}$ に変更した。100 $^{\circ}$ で 24 時間加熱した後に、1 時間 \sim 6 日静置したところ、静置時間の増加に伴いゲーサイトの X 線回折強度が増加することが確認された(図4、カラー印刷のため文末)。この結果から、加熱後溶液が室温まで冷却された後、直ちにろ過乾燥を行うこととした。図5(カラー印刷のため文末)に作製したヘマタイトの外観、SEM像および TEM 像を示す。SEM 像から、作製したヘマ

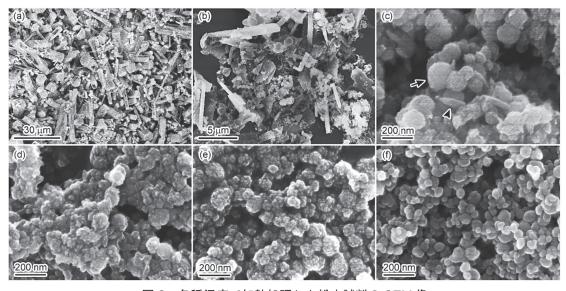


図3 各種温度で加熱処理した粉末試料の SEM 像 (a) 80, (b) 85, (c) 85, (d) 90, (e) 120, 及び (f) 150℃ Reprinted with permission form ref 4. Copyright 2017 American Chemical Society.

京都市産業技術研究所

タイトは一次粒子が凝集し二次粒子を形成していることがわかり、TEM像から粒子径を算出した結果、一次粒子径は $10~\rm nm$ 以下、二次粒子径は $40\sim100~\rm nm$ であった。この粒子形態は、耐圧容器を用いて $90^{\circ}\rm C$ で作製した試料とほぼ一致した。これらの結果から、処理容器数を増加させることにより、簡便に数十g のへマタイトを得られると考えられる。

4. まとめ

赤絵磁器用の無鉛フリットに最適なヘマタイトを合成 することを目的として、無鉛ガラスに容易に分散するヘ マタイト粉末を合成した。耐圧容器を用いた予備検討の 結果を基に、スケールアップの検討を行った結果、1 バッ チ,約4gのヘマタイトを得ることが可能になった。作製したヘマタイトの一次粒子径は10 nm以下,二次粒子径は $40\sim100$ nmであった。今後,さらなる合成時間の短縮化及び再現性の確立を目指す。

参考文献

- 1) T. Takada, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 4, 160-168 (1958)
- 2) H. Hashimoto et al., ACS Appl Mater Interfaces, 8, 10918-10928 (2016).
- 3) H. Inada et al., J. Ceram. Soc. Jpn., 125, S1-S7 (2017).
- 4) H. Hashimoto et al., ACS Omega, 1, 9-13 (2016).

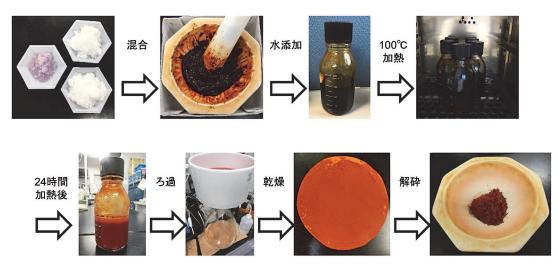


図1 ヘマタイトの合成方法

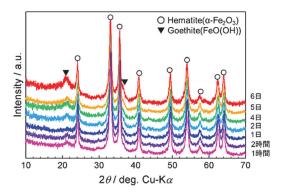


図 4 100℃で 24 時間加熱し作製したヘマタイトの XRD パターン(放置時間 1 時間~6日)

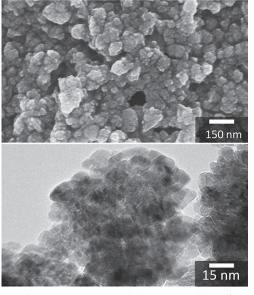


図 5 合成したヘマタイト試料の SEM 像及び TEM 像