

# 現代化学

CHEMISTRY TODAY

別刷

東京化学同人

# 伝統顔料の赤に挑む

備中吹屋のベンガラにならう新規赤色顔料の開発

高田 潤  
浅岡 裕史

江戸時代初期に開発され、いまなお世界で多くの人を魅了する有田焼赤絵。その顔料に用いられた高級な吹屋ベンガラ（赤色酸化鉄）が、なぜ鮮やかな赤色を示すのか理由はよくわかっていなかった。この赤色の美しさの秘密を材料化学的に解き明かすことで、より鮮やかな赤色のベンガラを生み出すことができた。

## 人類最古の赤色顔料ベンガラ

ベンガラとよばれる赤色酸化鉄 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) は、人類が最初に使った赤色無機顔料とされ、天然には赤鉄鉱として産出する(コラム1)。古くはフランスのラスコーやスペインのアルタミラの洞窟壁画で彩色に用いられたので、その赤色を思い起こす人も多いことだろう。特にラスコー洞窟壁画には、約17,000年前(旧石器時代後期)に生命力あふれる野生の動物が見事に描かれ、今なお保存されている。ここで使われたベンガラは、洞窟周辺のベンガラを多く含んだ赤土の山から採掘したといわれている。また、紀元前3000年ごろのエジプト、メソポタミアや中国では、さまざまな彩文土器の彩色にもベンガラが用いられた。

日本では、縄文時代早期(約9500年前)の鹿児島県上野原遺跡から出土した縄文土器の彩色にベンガラが使用されてい

る。このことは筆者のグループも最近確認している。古墳時代(5世紀)には、北九州に点在する装飾古墳でもベンガラの赤の壁画が見られる。当時、赤い色は魔除けや厄除けの色、再生の色、呪いの色として考えられていたと推測されている(文献1)。さらに、7世紀末の高松塚古墳の石室壁画では、極彩色の美しい女人像が描かれている。この女人像の赤い上衣にはベンガラが、帯の赤には朱とよばれる水銀朱( $\text{HgS}$ )が使われている。このように当時の先人が、赤色としてベンガラと朱を使い分けていたことは興味深い。

酸化鉄であるベンガラは、空気中では安定な酸化状態で化学的変化は生じにくく、耐候性に優れているため、長い時間を経過した現在も鮮やかな赤色が残っている。これに対し、レオナルド・ダ・ヴィンチ作の「モナリザ」の唇の赤には、化学的に不安定な有機顔料が使われていたため、500年後の現在では

## コラム1 ベンガラとは

ベンガラは、ポルトガル語“Bengala”に由来するもので、インドのベンガル地方で産出した酸化鉄が、江戸時代にオランダ東インド会社によって日本へ輸入されたことからその名が付けられたといわれている。「弁柄」あるいは「紅殻」と書かれる。京都の町屋の通りに面した窓に付けられた特有の深い赤色のベンガラ格子は、木材の防腐のために塗られたものであるが、見た目にも美しく独特の景観を生み出している。

この深い赤色を示すベンガラは、自然界では赤鉄鉱として存在し、鉱物名はヘマタイトとよばれている  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  である。しかし、広い意味でのベンガラは、酸

化鉄系無機顔料の総称であり、さまざまな色の化合物が属している。

赤色の  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  以外に、褐色の  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (鉱物名：マグヘマイト)、黒色の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (同：マグネタイト)、黄茶色の  $\alpha\text{-FeOOH}$  などがある。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は赤色顔料として磁器の上絵つけや漆器の顔料、鉄鋼などの防食用塗料やレンズなどの仕上げ研磨剤と利用されている。また、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  や  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は磁性をもち、それぞれ前者は磁気記録材料としてオーディオテープやフロッピーディスクに、後者は印刷用記録材やプリンターコピー用の黒色トナーとして広く利用されている。

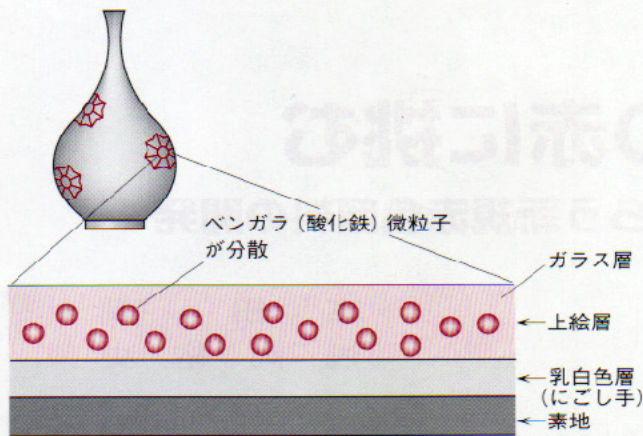


図1 柿右衛門赤絵の特徴

少し色褪せた赤に変化している(文献2)。

### 日本の陶芸とベンガラの今昔

ベンガラの最も知られた用途は、有田焼の色鮮やかな柿右衛門様式の赤絵の原料である(コラム2)。この赤絵磁器はその色鮮やかさから、江戸時代に国内で重用されたばかりでなく、ヨーロッパへ輸出もされた。多くの貴族に愛され、オランダのデルフト窯やドイツのマイセン窯で1700年ごろに有田焼を模倣した絵付け磁器が作りはじめられるなど、ヨーロッパ文化に対して大きな影響を与えたことは注目される。赤絵では、白地の磁器の上に、ベンガラ粉とガラスの混合物(釉薬)を塗り、

花や鳥の図を描いて(上絵つけ)、約860℃の温度で焼いて作品を作る。この赤絵の色調については長い間謎であったが、その一部は1958年に科学的に明らかにされた。つまり図1に示すように、ガラス層中に分散したベンガラの粒子の大きさとガラス層の厚さによって赤絵の色合いが大きく影響を受けることが見いだされた(文献3)。ベンガラ粒子が小さいほど(たとえば粒子径100nm)鮮やかな黄赤色に、逆に粒子が大きくなるほど赤色が濃くなる。ここでガラス層中のベンガラ粒子の大きさは、原料のベンガラ粒子の大きさと上絵つけ後の加熱の温度によって決まる。また、ベンガラ粒子を含むガラス層が厚いと、濃い赤色を呈することがわかっている。

ベンガラは、古い時代には天然の赤鉄鉱を原料として用いていたが、日本で最初に人工的にベンガラが製造されたのは、備中の吹屋・坂本地区(現・岡山県高梁市)で18世紀に入ってからといわれている。坂本にある本山鉱山からの副産物である硫化鉄鉱を出発原料とし、これを焼いて中間生成物の淡青色の硫酸鉄水合物 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ローハとよばれている)を作り、さらにこれを加熱酸化し粉砕・水洗いで赤色のベンガラ粉末を作製した。その製造プロセスの概要を図2に示した(文献4)。この吹屋・坂本地区のローハやベンガラは多量生産が可能で美しい色を呈していたために、日本全国に多量に販売され、この地区に大きな富をもたらした。しかし、吹屋ベンガラの製造プロセスでは、亜硫酸ガスや可溶性硫酸塩水が排出される公害が問題となって、1970年ごろに製造中止となった。

この乾式の製造法に代わって図3に示す水溶液反応を利用し

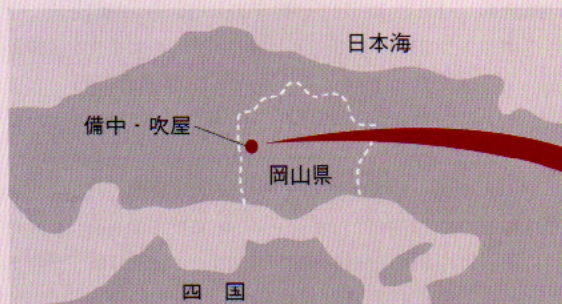
### コラム2 有田焼・赤絵とベンガラ

世界中で愛されている有田焼の赤絵の技法は、1650年ごろ、酒井田柿右衛門によって開発され、以後、一子相伝の技術としてその詳細については長い間明らかにされていなかった。

有田焼磁器の製法の概要は、つぎの通りである。この地区で採取された数種の粘土を混ぜ、ロクロなどで成形したのち乾燥し、これに独自に調合した上薬(釉薬)を施し、窯入れをして約1300℃の高温で焼くと素地の上に独特の暖かみのある白色のにごし手のガラス層が形成

された磁器が作られる。その後さらに、赤、黄、緑、青などの顔料を含む上絵具で絵つけし、再度窯入れをして約850℃で焼くと、美しい色彩の有田焼ができて上がる。ここでの赤の顔料として、備中の吹屋・坂本地区(下図)のローハやベンガラが用いられている。

ところで、興味深いことに赤絵には、異なる色調のさまざまな赤が見事に使い分けられている。たとえば、最も鮮やかな赤は花赤(はなあか)、つぎに鮮やかな赤はダミ赤、濃い赤は線赤(せんあか)とよばれている。



吹屋に復元されたベンガラ館  
(岩田和彦氏撮影)

た無公害の湿式プロセスが開発され現在に至っている(文献5, 6)。しかしごく最近でも、有田の著名な陶芸家たちから吹屋ベンガラの手入希望が強く、吹屋ベンガラの鮮やかな赤の再現が望まれている。ところが、吹屋ベンガラについての材料化学的な研究は、これまでほとんどなされておらず、吹屋ベンガラが美しい赤色を示す理由は不明であった。そのため、これまで吹屋ベンガラの再現は困難であった。

### 吹屋ベンガラの美しさの秘密

上記の背景から筆者らは、吹屋ベンガラの赤色の発色の原因を材料化学的に明らかにした上で、その結果に基づいて吹屋ベンガラを現在市販の試薬を用いて再現することを試みることにした(文献4, 5)。

まず、現存する約100年前前に製造された吹屋ベンガラ粉末5種類を、吹屋ベンガラ豪商の子孫の田村教之氏より平成13年に提供いただき、これらについて粉末X線回折、走査型電子顕微鏡、分光測色計を使ってキャラクターゼーションを行った。

その結果、吹屋ベンガラは赤色のヘマタイト( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )が主相であるが、それ以外にAl, Si, Sが微量に含まれていることがわかった。この中でSiは $\text{SiO}_2$ の粒子として、Sは $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の形で、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子とは別に不純物として局在していることを見いだした。他方、Alは非常に微量だったが、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子中に均一に検出されたことより、Alが $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ にわずかに固溶していると推測された。また、Alの含有量が多い吹屋ベンガラは粒子径が小さく赤色が美しいことも見いだした。このような結果は、筆者らも予想すらしていないものであった。図4に最も美しい赤色の吹屋ベンガラと現代の高純度試薬 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粒子の走査型電子顕微鏡写真を示す。この吹屋ベンガラは

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子径が100 nmのナノ粒子であることが明らかになった。さらに吹屋ベンガラに $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ が微量含まれていたことから面白いことがわかった。筆者らが行った500~1000°Cの温度範囲での加熱実験結果を検討したところ、700°C以下の加熱では $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ が残っていたが、750°C以上では $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ が分解し検出できなかった。つまり、このベンガラは比較的低温の約700°Cで加熱され作製されたことが推測されたのである。

以上の現存する吹屋ベンガラのキャラクターゼーションから、筆者らは以下の仮説を立てた。つまり「吹屋ベンガラの美しい赤の色調」は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子中に含まれる(おそらく結晶内に固溶置換している)微量なAlが $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の成長に影響を及ぼした結果できる微細な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子に起因すると予測した。

この仮説に基づいて、つぎに吹屋ベンガラの再現実験を試みた。ここで出発原料として、吹屋ベンガラの製造プロセス(図2)で中間生成物として生成したローハに注目し、現在市販の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 試薬(99.0%)を用いた。これに高純度の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 試薬(99.9%)を0~20%粉碎・混合し、プレス成形後、空气中で550~850°Cの温度域で1時間加熱焼成した。その結果、この方法では添加したAlは $\text{Al}_2\text{O}_3$ の状態が存在し、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子中にはほとんど固溶しないために、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の色と粒子径は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量に影響を受けないことがわかった。

### ベンガラの再現

そこで筆者らは、材料化学の基本に戻り、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系平衡状態図(図5, 文献7)を再検討した。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造はともにコランダム構造をとり、 $\text{Fe}^{3+}$ イオンの位置の一部が $\text{Al}^{3+}$ イオンに置き換わった置換型固溶体 $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$ を形成する。図5によれば、Alの置換量 $x$ は、

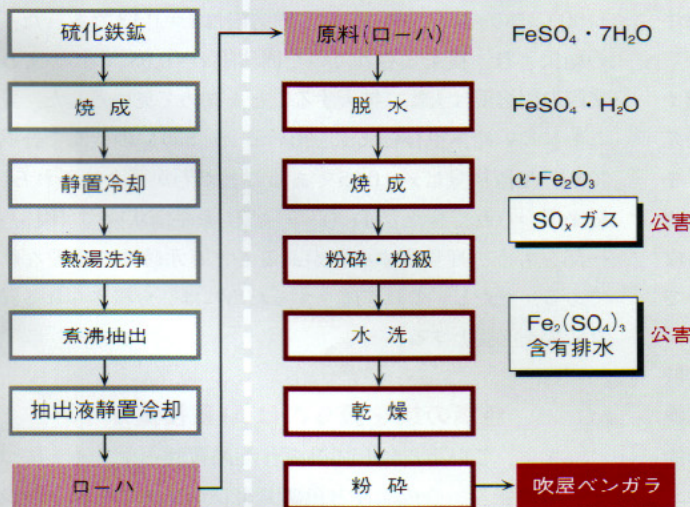


図2 岡山県の吹屋村に伝承されるベンガラ製造法(乾式法・公害)

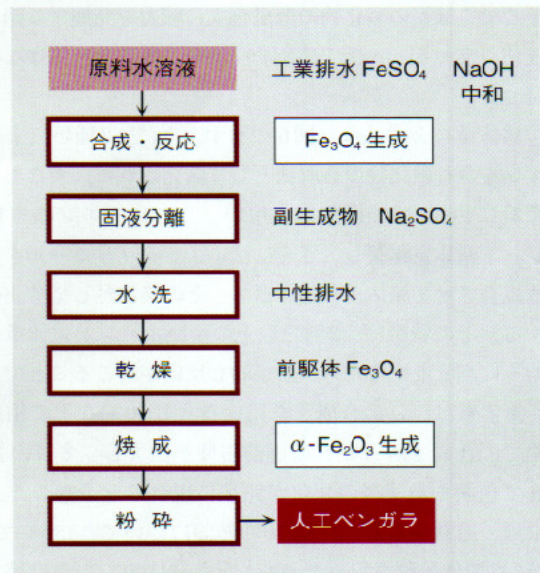
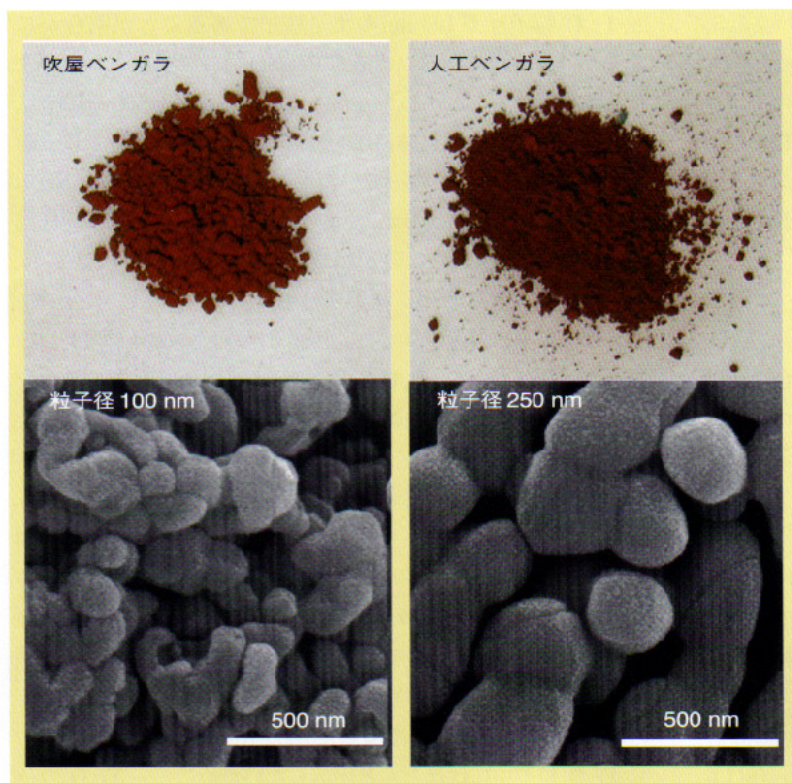


図3 現代ベンガラ製造法(湿式法・無公害)



人工のものに比べ、吹屋ベンガラの粒子径は小さく、発色も鮮やか。

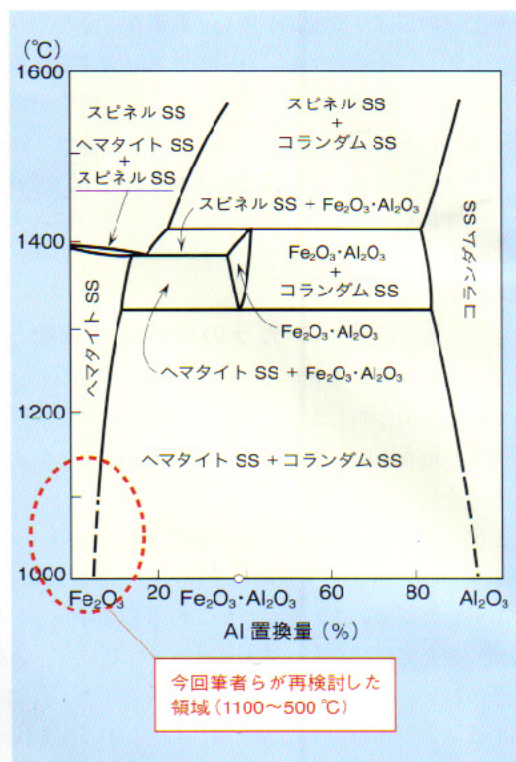
図4 吹屋ベンガラと人工ベンガラ

1300℃以上では $x > 0.10$ と大きい、1000℃ではわずか $x \sim 0.05$ と非常に小さいことが示されている。

筆者らはこの低いAl置換量は、従来のセラミックス合成法（固相反応合成法）に原因があると考えた。つまり、固相反応合成法では出発原料として $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粉末を用いるため、反応が進みにくく、Al置換量が低いのではないかと考えた。そこで、ほかの酸化物の低温合成に威力を発揮する錯体重合合成法（文献6）がこの固溶体の合成に有効なのではないかと注目した。

錯体重合合成法は、図6に示すように、2種類以上の金属イオンを含む酸化物の合成法として開発された。すなわち、出発原料にFeとAlの硝酸塩を用い、これにクエン酸を加えてキレート錯体を作製し、さらにはエチレングリコールを加えて脱水縮合させて錯体重合体を得て、その後加熱して酸化物を合成する。その特徴は、2種類以上の金属イオンが錯体重合体中で均一に高分散するため、効果的な反応が起こることである。

筆者らは、この合成法を用いると1000℃などの相対的に低温での合成であってもAl固溶限度が拡大し、多量のAlが置換して色調や粒子径の変化が顕著に現れると予想した。具体的には、Al置換量 $x$ を0～0.30の範囲について、180℃で重合し、450℃で熱分解を行ったのち、500～1100℃の温度域で合成を試みた。得られた試料について粉末X線回折を行って生成相を



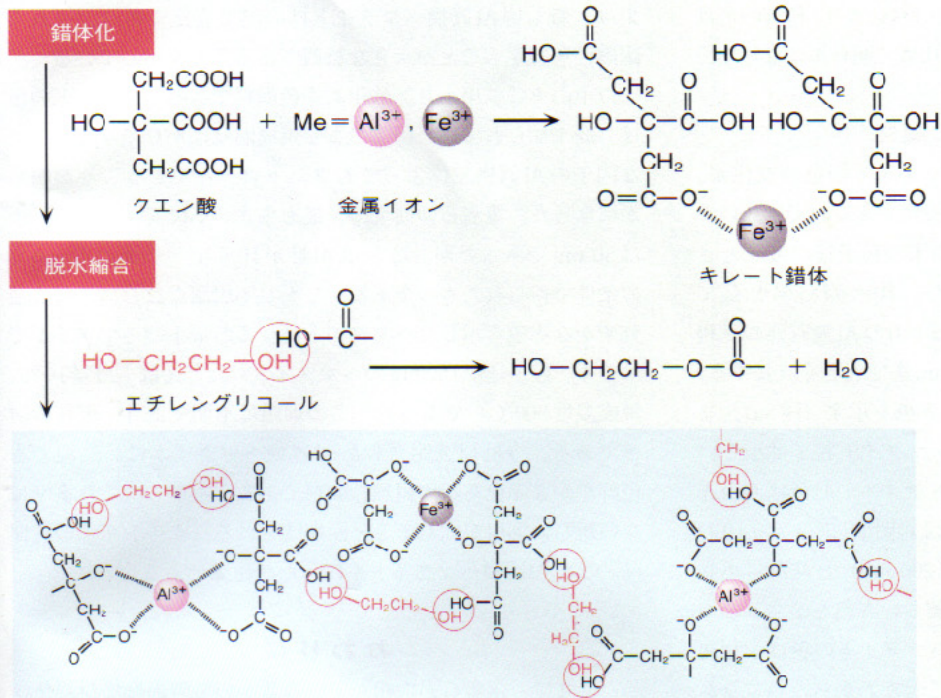
“SS”はsolid solution（固溶体）の略称。

図5  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系平衡状態図（A. Muan, *Am. J. Sci.*, 256, 420 (1958)より）

検討するとともに、ヘマタイト $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の格子定数のAl量による変化を検討した。たとえば1100℃では、 $x = 0.13$ の試料ではAl置換 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 単相のみが合成されるが、 $x = 0.14$ の試料ではAl置換 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のほかに第二相として $\text{Al}_2\text{O}_3$ の共存が認められた。加えて、Al置換 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の格子定数（ $a, c$ ）は、 $x \leq 0.13$ ではAl置換量の増加とともに直線的に減少するのに対して、 $x \geq 0.14$ では（ $a, c$ ）はともに一定値をとることから、1100℃でのAlの $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への固溶限は $x = 0.13$ であった。この結果より、従来知られていた固溶限 $x = 0.05$ （図5）よりも実際の固溶限は大幅に拡大することを初めて見いだした。驚くことにこの錯体重合合成法を用いると、550℃の低温で合成しても、Al置換量は $x = 0.05$ であることがわかった。これらは、従来用いられてきた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系平衡状態図（図5）の一部をもう一度見直す必要があることを示唆する重要な結果である。ただし、これを確立するためには、今後さらなる詳細な研究を必要とする。

### 色調の鍵を握るのはAl置換量か？

つぎに、このようにして得られたAl置換ヘマタイトについて、Al置換量、合成温度と色調およびヘマタイト粒子の粒成長について検討した。まず実験で得られたAl置換ヘマタイトの色を数値化する必要がある。筆者らは、国際照明委員会によ



金属イオンが均一に高分散する利点をもつ。

図6 錯体重合合成法

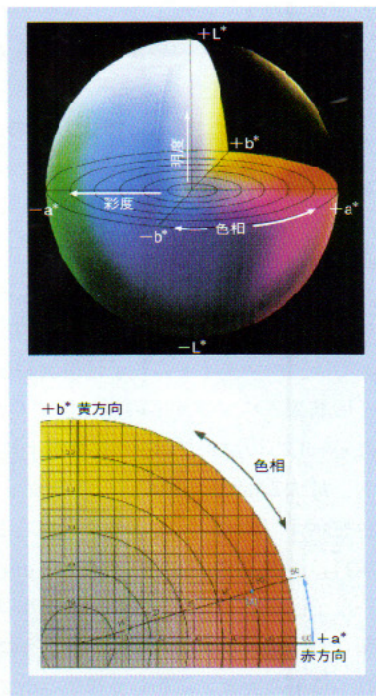
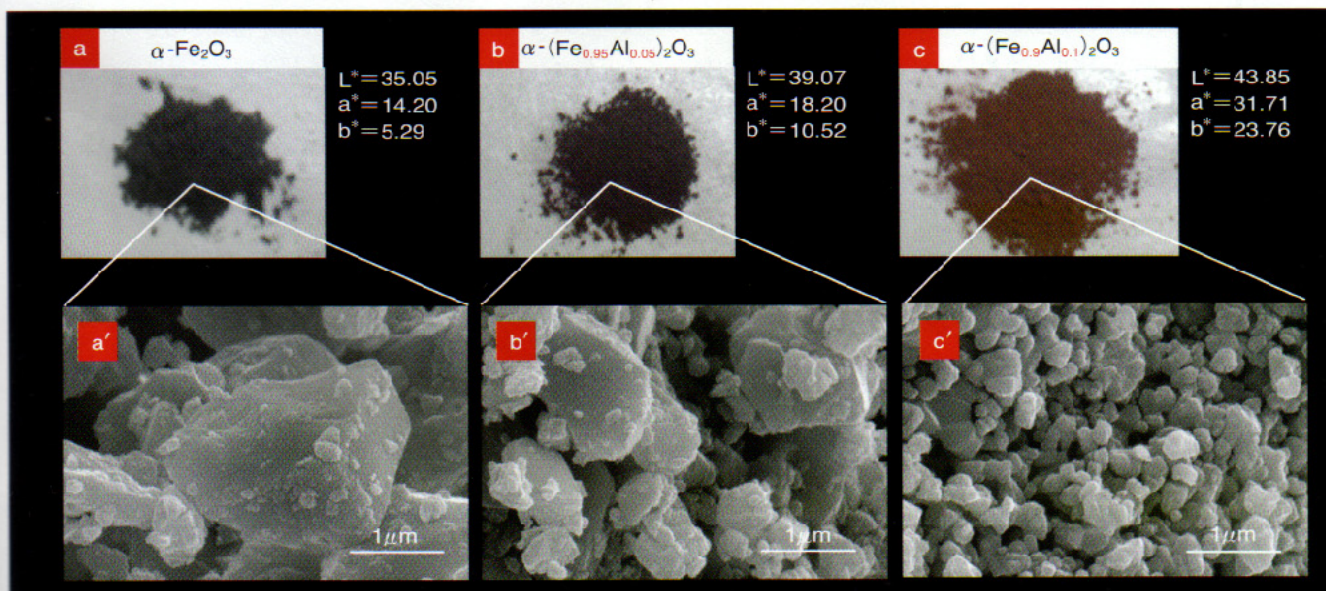


図7 色の数値化に用いられる L\*a\*b\*表色系

り規定され、日本ではJISに規定されているL\*a\*b\*表色系を用いた(図7)。色には、色相(色あい)、明度(明るさ)、彩度(鮮やかさ)の三要素がある(文献9)。L\*a\*b\*表色系は、これらを球状に表示したものである。説明のために、色相と彩度(a\*, b\*)に注目するとして、a\*は赤方向、b\*は黄方向を示し、色相と彩度を表す円の1/4円(図7下)を用いると、横軸(a\*)から縦軸(b\*)へ向かうに伴い赤色から黄色へ変化すること

を表し、中心から円周方向に離れるほど鮮やかさが増すことを示す。

Al置換ヘマタイトのAl量xによる色の変化を1000℃焼成の場合について図8aに示す。図中にはL\*a\*b\*の値も示した。Alがまったく置換していない純粋なヘマタイト $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (x=0)では、黒ずんだ赤色を示す。しかし、Al置換量x=0.10の試料では、鮮やかな赤色を呈す。その中間のx=0.05試料では濁っ



Alの置換量を変えてゆくとベンガラ粉末の粒子径と色が変わる。

図8 さまざまな条件下で再現したベンガラ

た赤色を示す。このように、ヘマタイト(ベンガラ)粉末の色はAl置換量に著しく影響を受けることが初めて明らかになった。

### 新しいベンガラの誕生

さらに筆者らは、Al置換によるヘマタイトの色の変化が、ヘマタイト粒子の大きさ(サイズ)で説明できるのではないかと予想し、Al置換によるヘマタイト粉末の粒子径の変化とさらには色への影響について検討した。代表的結果として1000℃の結果のまとめを図8に示す。x=0のAl無置換の試料a'では、ヘマタイトの粒子は最大約5μmまで大きく成長する。その結果、ヘマタイトの色は黒ずんだ赤色を示す(図8a)。またx=0.05の試料ではx=0試料よりヘマタイト粒子は小さいが、最大2μmまで成長し(図8b')、ヘマタイトの色は濃い赤色を示す(図8b)。ところがこれらとは対照的に、x=0.10の試料のヘマタイトは、平均約0.2μm(200nm)と非常に小さい粒子径を示し(図8c')、その結果、美しい赤色を示すことが明らかになった(図8c)。このようにヘマタイトの色は予想通り、粒子の大きさに著しく影響されることがわかった(コラム3)。これらの結果は、Al置換によってヘマタイトの粒子成長が抑制されることを示すものである。

ところで、Alがヘマタイトに固溶置換すると、なぜヘマタイト粒子の成長が抑制されるのだろうか。この疑問を解くために、さまざまなAl量と加熱温度において生成する相(化合物)を詳細に検討し、その中で $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ヘマタイト)の前駆体と考えられる $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(マグヘマイト)に注目した。つまり $\gamma$ -(Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が相変化して $\alpha$ -(Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成すると考えたのである。実験の結果、高Al量の試料では450℃の熱分解の段階でAlを置換した $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(マグヘマイト)が生成し、これがその後の高温での加熱でも安定であることがわかった。このマグヘマイトの安定化のために $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成が抑えられ、その結果 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粒子の成長が抑制されることが明らかとなった。このAl置換によるヘマタイト粒子成長抑制効果が、ヘマタイトのAl置換による色の変化に反映している。この結

#### コラム3 粒子の大きさが色調を変える

自然光がベンガラ粒子に入射すると赤の補色である青緑色がほぼ完全に吸収される。他方、赤色成分は一部吸収されるが、残りは粒子の外に反射され、眼で認識される。ベンガラ粒子が小さい(薄い)と、粒子に吸収される赤色成分が少ないため、強い赤色光が粒子から反射され、色鮮やかな赤色になる。逆に粒子が大きい(厚い)と、赤色成分の吸収量が増す結果、粒子からの反射光は弱くなり、黒味を帯びた赤色を示す。

果は、新しいAl置換ヘマタイトは高温で安定であり、優れた耐熱性を有することが大きな特徴であることを示している。

以上の実験結果より、酸化鉄赤色顔料であるヘマタイトの色は、従来知られていた因子である焼成温度ばかりでなく、新たな因子のAl置換量によってもコントロールできることが明らかになった。筆者らの研究で、最も小さいヘマタイトの粒子径は50nmであったが、これはAl量が10%で、焼成温度700℃の条件で得られたものである。しかし不思議なことに、最も色鮮やかな赤色を示したヘマタイトは、この最小のヘマタイトではなく、粒子径が100nmのヘマタイト(たとえば、Al量10%、焼成温度900℃)であった。この理由は不明であり、現在検討中である。今回研究開発したAl置換ヘマタイトは、高温でも色鮮やかな赤色を示す耐熱性顔料であることから、これまでにない新しい応用が広がることが期待される(タイトル部の絵皿は、このAl置換ヘマタイトを使った試作品である)。

### おわりに

ここまで、筆者らが取り組んでいる新しい分野の歴史材料化学の成果(独立行政法人 奈良文化財研究所の村上 隆氏ら数名との共同研究)の一端を紹介した。これらは、従来の材料化学分野に、歴史あるいは時間、さらには伝統技術などの視点を加味した領域と位置づけられると考えている。この領域は、材料化学者に加えて考古学分野の研究者やさらには芸術家などの協同により展開する学際的な領域でもあり、ロマンと夢にあふれている。この領域にはまだまだ多くのテーマが手つかずで残されており、今後の発展が期待される。

また、ここでも示したが、吹屋ベンガラや有田焼などを支える伝統技術は、まさにハイテクであり、ナノテクであることに驚かされる。さらに、これらの技術の秘密を明らかにし、それを基盤として新しい機能性材料を研究開発し発展させる面白さも、材料化学一つの醍醐味であろう。

本稿が、化学者を目指す若い読者や無機材料化学以外を専門とする方々に少しでも興味をもって頂けたら望外の喜びである。

### 参考文献

1. 村上 隆 著、神庭信幸ほか 監修、“色彩から歴史を読む”，p.216，ダイヤモンド社(1999)。
2. 江本義理，“文化財をまもる”，p.198，アグネ(1993)。
3. 高田利夫，粉体および粉末冶金，4，13，169(1958)。
4. 浅岡裕史，岡山大学大学院 博士論文(2004)。
5. M. Kiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 1646(1974)。
6. 堀石七生，マテリアルインテグレーション，16，55(2003)。
7. A. Muan, *Am. J. Sci.*, 256, 420(1958)。
8. M. Kakihanaほか，*J. Appl. Phys.*, 71, 3904(1992)。
9. JIS Z 8729(1970)。