網本正哉* · 羽田政明* · 小澤正邦**

*名古屋工業大学先進セラミックス研究センター 〒 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29 **名古屋大学 エコトピア科学研究所 〒 464-0814 愛知県名古屋市千種区不老町

Synthesis by a Coprecipitation Method and Evaluation of Optical Properties of Ceria-Zirconia Series Materials

Masaya Amimoto,* Masaaki Haneda,* Masakuni Ozawa**

*Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology 10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN
**Eco Topia Science Institute, Nagoya University Furo, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, JAPAN

Fe-doped ceria-zirconia $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$ (where x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95), and Tb-doped ceria-zirconia $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$ (where x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95) powder samples were synthesized by a coprecipitation method and heated at 900°C and 1230°C. The samples were characterized by XRD, colorimetric assessment and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. Furthermore, the color glazes obtained by adding the samples to the basic glaze were heated at 1230°C in air, and evaluated by colorimetric assessment. In Fe-doped ceria zirconia samples heated at 900°C, the red color varied to orange and yellow with increasing x in $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$. However, the glazes containing them (with Zr) changed from warm color into pale like celadon. In Tb-doped ceria zirconia samples, the dark brown color varied to yellow-brown and orange with increasing x in $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$. The glazes containing them showed orange or pale yellow color. These warm colored materials show high durability against high temperature and environmental friendly properties, so the application as ceramic pigments can be expected.

Keywords: Ceria, Zirconia, Iron, Terbium, XRD, Color property, UV-vis, Pigment, Glaze

1. 緒言

日常の色彩に対するニーズの中で、暖色系の顔料の色 合いの調整に関する要求が広がってきている。陶磁器産 業でも、顔料は上絵具、釉、色土等に添加して用いられ ているが、釉での用途に関しては、本焼成(1250℃前後) を行うため、その温度での顔料の結晶構造の安定性があ ること、釉の構造をなす SiO2 ガラスとの反応性が低い ことが必要な性質と考えられるが、暖色系ではこれらを 十分に満たすものはほとんどない。例えば、酸化鉄(Ⅲ) (Fe₂O₃)は、一般に弁柄という赤色系の顔料として知ら れ、広範な材料の着色に用いられており。陶磁器でも上 絵具の赤に用いられているが、釉での発色に関しては、 FeがSiO,ガラス中にイオンとして溶けこみ、添加量に 応じて、黄、茶、黒等に変色し、赤みは通常は得られな い。熱的安定性を向上させるため、ジルコン、スピネル などの構造を有する様々な材料に鉄を添加した顔料の研 究が行われているが¹⁾⁻⁵⁾、十分な発色と言えるものは得

られにくい。鮮やかな赤、橙、黄の暖色系の発色を有す る顔料として、硫化カドミウムとセレン化カドミウムか らなるものがあるが、熱的に不安定であり、環境や安全 性にも問題がある。筆者らはこれまで、セリア系の固溶 体を利用した黄色系顔料の制御性を検討してきた⁶⁻⁸⁾。 本研究では、黄色の発色を有し、耐熱性が高いと考えら れるセリアジルコニア系材料にFeとTbを導入して赤、 橙、黄の暖色系の新規な着色を検討する。成分の均質化 を図るため中和共沈法による合成を行い、その結晶構造 と光学的特性について評価し、さらに試験的に顔料とし て釉に添加して本焼成し、発色を評価した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

顔料として使用する試料粉末は中和共沈法により合成 した。中和共沈法は試料を構成する各成分の出発原料と して水溶性原料を用い、水中で原料をよく混合し、中和 により沈殿物を作製するため、均質なものが得やすい利 点がある。

出発原料は $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ (和光純薬工業(株)、 試薬特級、純度 95.0%以上)、ZrO(NO₃), · 2H₂O (和光 純薬工業(株)、和光一級、純度97.0%以上)、Fe(NO3)3、 9H2O(和光純薬工業(株)、試薬特級、純度99.0%以上)、 Tb(NO₃)₃·6H₂O(添川理化学(株)、純度 99.9%以上) を用いた。セリアジルコニアに Feを導入したもの $(CZ+Fe \ \Re)Zr_{x}Ce_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$ (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.95)、Tbを導入したもの(CZ+Tb系)Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-δ} (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.95)、の2つの系について合成 し、試料粉末を得た。まず各原料を秤量し、蒸留水に加 えてスターラーを用いてよく混合した後、25% アンモ ニア水(和光純薬工業(株))に蒸留水を加えて 0.4 M の濃度にしたものを水溶液にpHが10になるように加 え、中和により生じた沈殿物をろ過、洗浄を行った後、 110℃でよく乾燥して粉砕し、600℃で3時間仮焼し、 次いで 900℃、3 時間焼成し、さらに、結晶性を向上さ せて Fe, Tb 各成分の固溶の安定化を図るため、後述の 釉薬評価も考慮して、1230℃、0.5時間で焼成した試料 も作製した。

2.2 試料評価

生成相の評価は X 線回折(リガク MiniFlex II 使用、 Cu Ka 線) で行った。光学的性質については、測色(コ ニカミノルタ CM-2600d 使用)と紫外・可視分光法(日 立ハイテクノロジーズ U-3000 使用)を行った。

測色は D65 光源を使用し。結果を CIE LAB 表色系 (L*,a*,b*) で表した。L* は明度を表し、0 が最も暗く、 100 が最も明るいことを示す。a* と b* は色相を表し、 a* 値がマイナスになると緑みが増し、プラスになると 赤みが増し、b* 値がマイナスになると青みが増し、プ ラスになると黄みが増すことを表している。紫外・可視 分光法により得られた反射率から、クベルカ-ムンク関 数(以下 KM 関数と記す) *F(R)* を算出した。

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S}$$
(1)

ここで、*R*は反射率、*K*は吸収係数、Sは散乱係数を 表す。入射光のうち散乱する割合を一定と仮定すると、 KM 関数により相対的な吸収度を表すことができる。

2.3 釉薬評価

基礎釉として3号釉を用いて、これに着色を行った。 3号釉は陶器用の一般的な石灰透明釉であり、土石原料 を配合したものであり、焼成により一種のSiO₂ガラス が生成する。基礎釉に一定量の試料を添加して、さらに 水を加えて泥漿として陶器素地表面にコートし、 1230℃、0.5 時間、大気中で焼成した。試料の添加量は 重量比で基礎釉100 に対し、CZ+Fe系試料は10、 CZ+Tb系試料は5の割合で加えた。

結果と考察

3.1 X線回折

Figs. 1 (a)、(b) に900℃と1230℃で熱処理した CZ+Fe 系 Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2- δ} (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95)の粉末試料のX線回折の結果をそれぞれ示 す。900℃熱処理温度試料では、Zr量の増加に伴い、各 回折線の高角度側へのシフトが認められた。これは、 x 値の増加とともに、CeO2 結晶中の Ce4+ と置き換わる Zr⁴⁺が増加し、Zr⁴⁺の方がイオン半径が小さい(Ce⁴⁺ 0.097 nm、Zr⁴⁺ 0.084 nm) ため、結晶格子が小さくなっ たことによると考えられる。x=0~0.80の範囲では、 どの系においても単相でセリア、あるいはセリアジルコ ニア固溶体が存在し、Zr 量の増加に応じて立方晶から 正方晶に構造変化する。x=0.95 については、単斜晶の ZrO2結晶構造の回折図形を示している。1230℃熱処理 試料では、全体的に回折線は鋭くなっており結晶性が向 上していると考えられる。x=0.40、0.60では回折線が 分かれており、相分離が考えられる。前後の x=0.20 と 0.80 との回折線の比較により、Ce に富むものと Zr に 富むもの2種のセリアジルコニア固溶体が存在するも のと考えられる。Figs. 2 (a)、(b) に 900℃と 1230℃ で熱処理した CZ+Tb 系 Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-δ} (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95)の粉末試料のX線回折の結果を それぞれ示す。900℃熱処理試料については、CZ+Fe系 と同様、x=0~0.80の範囲では、各回折線がx値の増 加に伴い高角度側にシフトし、セリアジルコニア固溶体 が単相で存在すると考えられる。 x=0.95 では、正方晶 相の回折線が顕著に現れ、単斜晶相の回折線はわずかに 認められることから、正方晶相に安定した ZrO,が主相 として存在し、FeよりTbの方がZrO,の安定化に効果 的であると考えられる。1230℃熱処理試料では、 CZ+Fe 系とは異なり、相分離は認められなかった。

3.2 光学的評価

Table 1 に 900 ℃ と 1230 ℃ で熱処理した CZ+Fe 系 Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2- δ} (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95)の 各粉末試料の測色試験の結果を示す。セリアジルコニア に Fe を導入すると a* 値が上昇して赤みが増すが、 900℃熱処理試料において、x=0.60、0.80 のものを他の x 値のものを比較すると a* 値が低めで。b* 値が高いた め黄みが強くなっており、Zr 含有量に応じて褐色から 橙、黄色等の発色が得られる。その一方で 1230℃熱処 理試料ではすべての組成がほぼ同様の L*a*b* 値を示 し、赤褐色を示していた。Figs. 3 (a)、(b) に 900℃と 1230℃で熱処理した CZ+Fe 系 Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2- δ} (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95)粉末試料と参照のため測定 した α -Fe₂O₃の紫外・可視分光分析から得られた KM 関数を示す。セリアジルコニアでは、320 nm ~ 350 nm の範囲にセリアのバンド間遷移による光吸収があり、Zr の固溶により高波長側にシフトして可視光域まで吸収が 延びることにより黄色の発色が得られる⁷⁾。Feを導入 した場合、 α -Fe₂O₃と同様にさらに 600 nm まで吸収が 及び、赤みが強くなることが認められる。しかしながら、 900℃熱処理試料の x=0.60、0.80 では。600 nm 前後に おいての変化が他と比べ、ゆるやかで 600nm 以下の黄 みに相当する波長の光吸収が低く抑えられるため黄みが 強くなっている。1230℃熱処理試料では、すべての組



Fig. 1 XRD patterns of the sample $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}(x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95)$ after heat treatment at (a) 900°C for 3 h and (b) 1230°C for 0.5 h.

成で 600 nm までの波長の光が強く吸収されるため、赤 みが強くなっている。このような熱処理による反射率の 変化とその結果として生じる赤みの上昇は、鉄を含むセ リアジルコニア固溶体や、その表面に存在する Fe₂O₃の 結晶性が増したことによると考えられる。

Table 2 に 900℃と 1230℃で熱処理した CZ+Tb 系

Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-δ} (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95) の各粉末試料の測色試験の結果を示す。900℃熱処理試 料では、x=0の試料が、L*,a*,b* 値すべてについて、 最低値を示し、x=0から0.60の範囲でxの増大に伴い、 L* 値が上昇し、70前後まで達する。b* はx 値の増加 にともない上昇し、x=0.95では46を示す。Tbの導入



Fig. 2 XRD patterns of the sample $Zr_xCe_{0.95 \cdot x}Tb_{0.05}O_{2 \cdot \delta}(x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95)$ after heat treatment at (a) 900°C for 3 h and (b) 1230°C for 0.5 h.

により明度が落ちて赤みが増し、x 値の増加に伴い、暗 褐色、黄褐色、橙の発色に変化している。1230℃熱処 理試料についても、同様の傾向を示す。Figs. 4 (a)、(b)に 900℃と 1230℃で熱処理した CZ+Tb 系 $Zr_xCe_{0.95x}Tb_{0.05}O_{2.\delta}$ (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95)の各粉末試料と参照 のため測定した Tb₄O₇の紫外・可視分光分析により得 られた KM 関数を示す。900℃熱処理試料では、Tb を 導入すると、x=0 で Tb₄O₇ と同様の波長の約 550 nm を 中心とした幅広い吸収が現れており、褐色を示すが、 x=0.20~0.80 では、400 nm ~ 600 nm の範囲でセリア ジルコニアよりわずかに強い吸収が認められるため、発 色も多少赤みが強くなる。x=0.95 では 390 nm を中心 とした幅広い吸収が現れ、橙色の発色の原因となってい

Table 1 L*a*b* values of the $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$ (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95) samples after heat treatment at 900°C for 3 h and 1230°C for 0.5 h.

	900°C for 3 h			1230°C for 0.5 h		
x	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	44	19	18	41	19	12
0.20	46	16	19	39	19	13
0.40	54	15	21	41	19	14
0.60	56	11	22	44	19	13
0.80	56	10	24	43	18	13
0.95	54	20	20	40	21	14



Fig. 3 KM function of the sample $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$ (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95) after heat treatment at (a) 900°C for 3 h and (b) 1230°C for 0.5 h.

る。 1230℃熱処理試料の KM 関数も 900℃との大きな 相違はなく、X 線回折の結果と合わせて、900℃の熱処 理でも安定性が高いものが得られたと考えられる。

3.3 釉薬評価

Table 3 に 900 C と 1230 C で熱処理した試料を用いた 釉薬について、CZ+Fe 系 $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$ (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95)の各粉末試料の測色試験の結果 をそれぞれ示す。900 C 熱処理試料では a* 値は x=0.20 以上でほぼ0 になり、b* 値は、x=0.40のとき最も低い 10 を示した。発色は x=0.20 ~ 0.60の範囲では青磁の ように青白くなり、x=0.80、0.95 では白くなったため、 これは、Fe を導入しないセリアジルコニア試料でも認

Table 2 L*a*b* values of the $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$ (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95) samples after heat treatment at 900°C for 3 h and 1230°C for 0.5 h.

	900°C for 3 h			1230°C for 0.5 h		
x	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	35	7	8	35	6	6
0.20	57	12	23	59	14	24
0.40	67	13	35	68	16	31
0.60	73	11	37	71	14	33
0.80	69	15	38	68	17	36
0.95	69	18	46	70	20	47





Fig. 4 KM function of the sample $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$ (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95) after heat treatment at (a) 900°C for 3 h and (b) 1230°C for 0.5 h.

められ、Fe 自体はこれらの発色に寄与していないと考 えられる。 x=0 のセリアに導入した場合は淡い赤みを 示し、Fe の寄与があると考えられる。1230℃熱処理試 料では x=0.20 ~ 0.80 は 900℃のものと同様に青白、あ るいは白い発色を示す。しかしながら、x=0.95 では乳 白ぎみの肌色を示した。x=0 では 900℃熱処理試料を用 いた場合より、強い赤みが得られた。これらの結果から、 固溶した Fe が発色に寄与しており、高温での熱処理に よってジルコニア、セリアの結晶構造が安定し、固溶し た Fe が釉の SiO₂ ガラスに溶け込みにくくなったと考 えられる。

Table 4 に 900℃と 1230℃で熱処理した試料を用いた 釉薬について、CZ+Tb 系 Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-δ} (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95)の各粉末試料の測色試験の結果 をそれぞれ示す。900℃熱処理試料では a* 値は x=0 で 最大値 10 を示す。x=0.20 以上では、x 値の増大に伴い 少しずつ低下し、x=0.95 で最小値 0 になる。b* 値も、 x=0 のとき最大値で 30 を示した。x=0.20 以上では、多

Table 3 L*a*b* values of the glazes containing $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}$ O_{2- δ} (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95) samples after heat treatment at 900°C for 3 h and 1230 °C for 0.5 h in an amount of 10 mass% in the outer percentage.

	900°C for 3 h			1230°C for 0.5 h		
x	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	75	8	23	66	22	30
0.20	79	0	16	76	-3	10
0.40	76	-2	10	74	-3	10
0.60	79	0	15	78	-1	13
0.80	82	1	15	81	1	14
0.95	83	0	12	72	8	27

Table 4 L*a*b* values of the glazes containing $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}$ O_{2- δ} (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95) samples after heat treatment at 900°C for 3 h and 1230°C for 0.5 h in an amount of 5 mass% in the outer percentage.

	900°C for 3 h			1230°C for 0.5 h		
x	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	72	10	30	74	8	29
0.20	74	4	21	77	4	26
0.40	72	3	25	80	1	18
0.60	76	2	22	80	1	21
0.80	80	2	24	83	1	15
0.95	81	0	17	82	0	15

少ばらつきがあり、x=0.95 で最小値 17 を示した。発色 は x=0 では橙、x=0.20 ~ 0.60 の範囲では淡い褐色を示 し、x=0.80、0.95 では白みが強くなった。1230℃熱処 理試料についても、900℃熱処理試料を用いた場合とほ ぼ同様の色調を示した。

4. まとめ

中和共沈法によりセリアジルコニアに Fe と Tb を導入して合成した粉末試料の評価を行い、実用性を調べるため、釉薬を用いた評価も行った。その結果として、黄色の発色を有するセリアジルコニアに Fe、Tb を導入することにより橙、赤褐色等の暖色系の発色を示す試料粉末が得られた。釉薬に関しては、セリアジルコニア固溶体の発色を直接示すことは困難であるが、Fe、Tb を導入することにより、その構造変化に伴い、赤、橙等の発色を示すものが得られた。これらの結果から、発色の調整が可能となり、顔料等の着色材料としての実用性を見出した。

References

- T. Z. Dimitrov, L. Georgieva and S. Vassilev, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.* 42, 4, 235-237 (2003).
- E. Carreto, C. Pina, H. Arriola, C. Barahona, N. Nava and V. Castano, "Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 250, 3, pp. 453-458 (2001).
- M. Llusar, J. Calbo, J. A. Badenes, M. A. Tena and G. Monros, *Journal of Materials Science*, 36, 153-163 (2001).
- S. Naghibzadeh, M. A. Faghihi-Sani and S. Baghshahi, International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT), 2, 3, 606-609 (2013).
- M. Kikumoto, Y. Mizuno, N. Adachi, Y. Iwata, H. Yokoyama, S. Obata and M. Kato, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **116**, 2, 247-250 (2008).
- M. Amimoto and M. Ozawa, *Journal of the Society of Materials Science*, *Japan*, **60**, 10, 933-936 (2011) (in Japanse).
- M. Amimoto and M. Ozawa, *IOP Conference Series:* Materials Science and Engineering, 18, 22, 222031, 1-4 (2011).
- M. Amimoto, M. Haneda and M. Ozawa, *Journal of the* Society of Materials Science, Japan, 62, 6, 377 - 381 (2013) (in Japanse)