

## セリアジルコニア系材料の合成と光学的特性の評価

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  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{0.95-x}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  (where  $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80$ , and  $0.95$ ), and Tb-doped ceria-zirconia  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{0.95-x}\text{Tb}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  (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  $900^\circ\text{C}$  and  $1230^\circ\text{C}$ . 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  $1230^\circ\text{C}$  in air, and evaluated by colorimetric assessment. In Fe-doped ceria zirconia samples heated at  $900^\circ\text{C}$ , the red color varied to orange and yellow with increasing  $x$  in  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{0.95-x}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ . 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  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{0.95-x}\text{Tb}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ . 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（ $1250^\circ\text{C}$ 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  $\text{SiO}_2$  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）（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）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  $\text{SiO}_2$  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<sup>1)-5)</sup>、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<sup>6)-8)</sup>。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  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  (和光純薬工業 (株)、試薬特級、純度 95.0% 以上)、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬工業 (株)、和光一級、純度 97.0% 以上)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬工業 (株)、試薬特級、純度 99.0% 以上)、 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (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 系)  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{0.95-x}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.95$ )、Tb を導入したもの (CZ+Tb 系)  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{0.95-x}\text{Tb}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.95$ )、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℃ でよく乾燥して粉碎し、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 K $\alpha$  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、クベルカーム関数 (以下 KM 関数と記す)  $F(R)$  を算出した。

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

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  $\text{SiO}_2$  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。

## 3. 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  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{0.95-x}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95$ ) 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、 $\text{CeO}_2$  結晶中の  $\text{Ce}^{4+}$  と置き換わる  $\text{Zr}^{4+}$  が増加し、 $\text{Zr}^{4+}$  の方がイオン半径が小さい ( $\text{Ce}^{4+}$  0.097 nm、 $\text{Zr}^{4+}$  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。 $x=0 \sim 0.80$  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  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{0.95-x}\text{Tb}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95$ ) 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、 $x=0 \sim 0.80$  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ものと考えられる。 $x=0.95$  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  $\text{ZrO}_2$  が主相として存在し、Fe より Tb の方が  $\text{ZrO}_2$  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

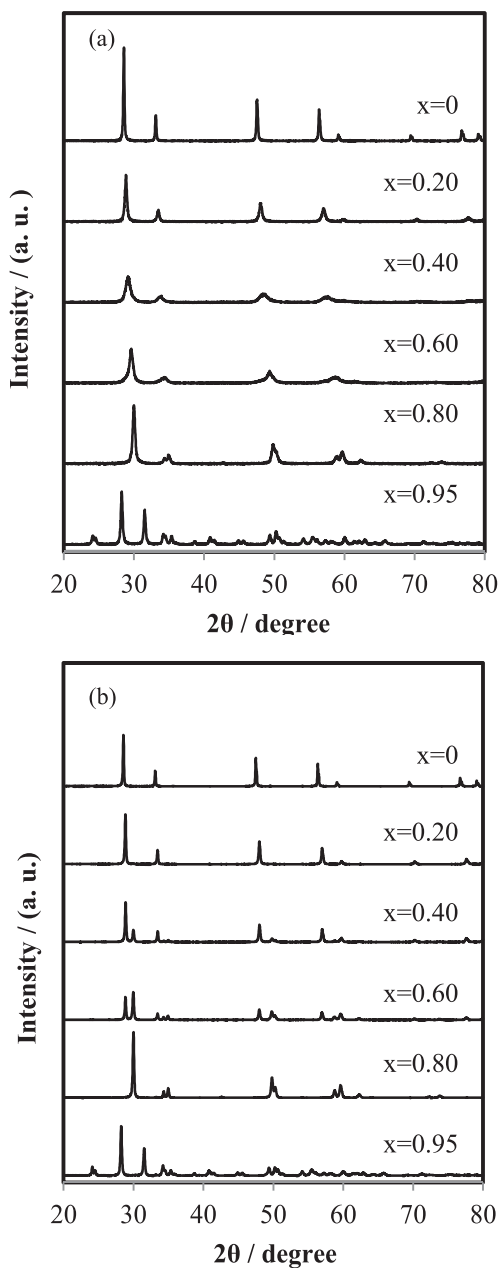
Table 1 に 900℃ と 1230℃ で熱処理した CZ+Fe 系  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{0.95-x}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95$ ) の各粉末試料の測色試験の結果を示す。セリアジルコニアに Fe を導入すると  $a^*$  値が上昇して赤みが増すが、900℃ 熱処理試料において、 $x=0.60, 0.80$  のものを他の  $x$  値のものを比較すると  $a^*$  値が低めで、 $b^*$  値が高いため黄みが強くなっており、Zr 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  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{0.95-x}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0,$

0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95) 粉末試料と参照のため測定した  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  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<sup>7)</sup>。Fe を導入した場合、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  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

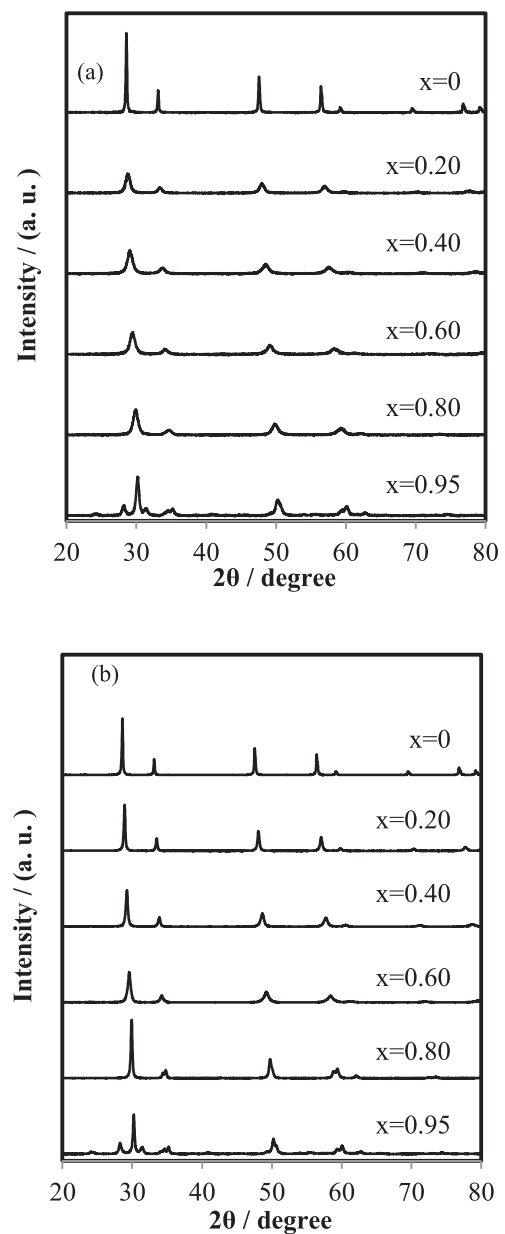
成で 600 nm までの波長の光が強く吸収されるため、赤みが強くなっている。このような熱処理による反射率の変化とその結果として生じる赤みの上昇は、鉄を含むセリアジルコニア固溶体や、その表面に存在する  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の結晶性が増したことによると考えられる。

Table 2 に 900℃ と 1230℃ で熱処理した CZ+Tb 系

$\text{Zr}_x\text{Ce}_{0.95-x}\text{Tb}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95$ ) 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. 1** XRD patterns of the sample  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{0.95-x}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80$ , and  $0.95$ ) after heat treatment at (a) 900℃ for 3 h and (b) 1230℃ for 0.5 h.



**Fig. 2** XRD patterns of the sample  $\text{Zr}_x\text{Ce}_{0.95-x}\text{Tb}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80$ , and  $0.95$ ) after heat treatment at (a) 900℃ for 3 h and (b) 1230℃ 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  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95$ ) の各粉末試料と参照のため測定した  $Tb_4O_7$  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  $Tb_4O_7$  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、 $x=0.20\sim0.80$  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℃ for 3 h and 1230℃ for 0.5 h.

$x$	900℃ for 3 h			1230℃ for 0.5 h		
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$
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

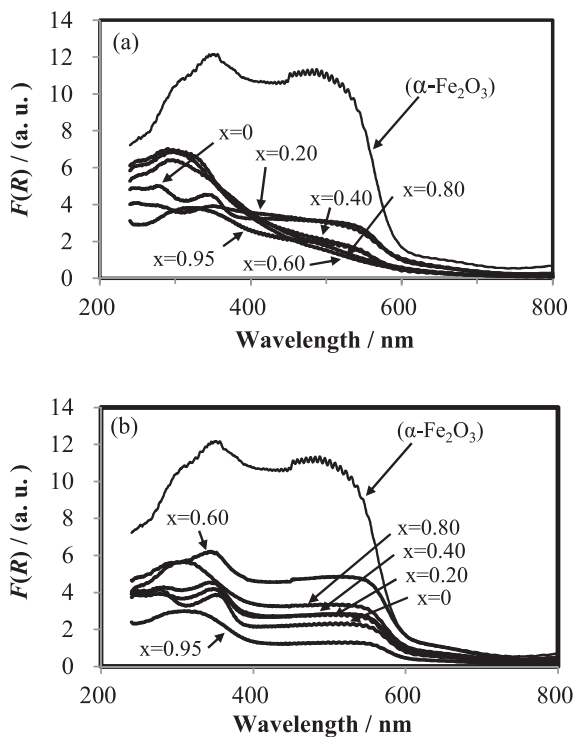
る。1230℃熱処理試料の KM 関数も 900℃との大きな相違はなく、X 線回折の結果と合わせて、900℃の熱処理でも安定性が高いものが得られたと考えられる。

### 3.3 釉薬評価

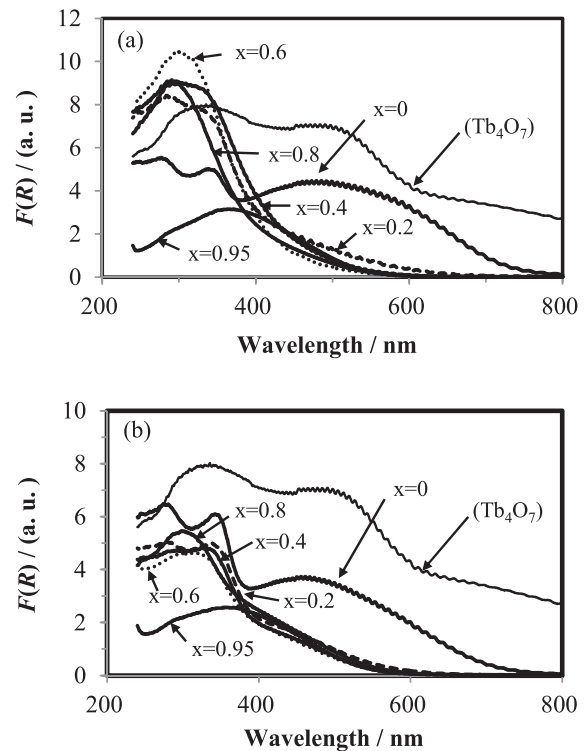
Table 3 に 900℃と 1230℃で熱処理した試料を用いた釉薬について、CZ+Fe 系  $Zr_xCe_{0.95-x}Fe_{0.05}O_{2-\delta}$  ( $x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 0.95$ ) の各粉末試料の測色試験の結果をそれぞれ示す。900℃熱処理試料では  $a^*$  値は  $x=0.20$  以上ではほぼ 0 になり、 $b^*$  値は、 $x=0.40$  のとき最も低い 10 を示した。発色は  $x=0.20\sim0.60$  の範囲では青磁のように青白くなり、 $x=0.80, 0.95$  では白くなったため、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℃ for 3 h and 1230℃ for 0.5 h.

$x$	900℃ for 3 h			1230℃ for 0.5 h		
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$
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. 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℃ for 3 h and (b) 1230℃ for 0.5 h.



**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℃ for 3 h and (b) 1230℃ 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 SiO<sub>2</sub> 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  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  (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℃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

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

- 1) T. Z. Dimitrov, L. Georgieva and S. Vassilev, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **42**, 4, 235-237 (2003).
- 2) 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).
- 3) M. Llusar, J. Calbo, J. A. Badenes, M. A. Tena and G. Monros, *Journal of Materials Science*, **36**, 153- 163 (2001).
- 4) S. Naghibzadeh, M. A. Faghihi-Sani and S. Baghshahi, *International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT)*, **2**, 3, 606-609 (2013).
- 5) 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).
- 6) M. Amimoto and M. Ozawa, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, **60**, 10, 933-936 (2011) (in Japanese).
- 7) M. Amimoto and M. Ozawa, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **18**, 22, 222031, 1-4 (2011).
- 8) M. Amimoto, M. Haneda and M. Ozawa, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, **62**, 6, 377 - 381 (2013) (in Japanese)

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

x	900℃ for 3 h			1230℃ for 0.5 h		
	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  $Zr_xCe_{0.95-x}Tb_{0.05}O_{2-\delta}$  (x=0, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, and 0.95) samples after heat treatment at 900℃ for 3 h and 1230℃ for 0.5 h in an amount of 5 mass% in the outer percentage.

x	900℃ for 3 h			1230℃ for 0.5 h		
	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