伝統の“ベンガラ”から新規な赤色酸化鉄への研究展開 —備中吹屋ベンガラの復元から微生物由来酸化鉄ベンガラへの飛躍—

高田 潤* 中西 真*

Development of Novel Reddish Iron Oxide Based on Traditional Pigment “Bengala” : Restoration of “Bitchu Fukiya Bengala” and Advancement to Biogenous Iron Oxide Bengala by

Jun TAKADA* and Makoto NAKANISHI*

Key words: Iron oxide, Red pigment, Aluminum substitution, Grain size, Biogenous materials

1 はじめに

ベンガラと言えば、京都の町屋のベンガラ格子に使われていることはよく知られている¹⁾。また、有田焼柿右衛門の赤絵の赤色絵具^{2), 3)}を思い出す方も多いのではないだろうか。これらの赤色顔料は赤色酸化鉄である。この赤色酸化鉄は、狭い意味で用いられているベンガラである³⁾。実はベンガラは広い意味で使われる場合があり、多様な酸化鉄やオキシ水酸化鉄の総称である^{3), 4)}。広義の酸化鉄ベンガラとして、 α -Fe₂O₃ (鉱物名：ヘマタイト, 赤鉄鉱), γ -Fe₂O₃ (同：マグヘマイト, 磁赤鉄鉱), Fe₃O₄ (同：マグネタイト, 磁鉄鉱) 等があり、それぞれ赤色, 褐色, 黒色の顔料として使われている。さらに、オキシ水酸化鉄では黄色系褐色の α -FeOOH (鉱物名：ゲーサイト, 針鉄鉱) およびオレンジ系褐色の γ -FeOOH (同：レピドクロサイト) があげられる^{3), 4)}。ところで、ベンガラの語源を調べると、17世紀の江戸時代にオランダの東インド会社がインドのベンガル地方産の天然の酸化鉄鉱物を日本に持ち込んだことに由来するとされ、Bengala と表記されている^{1)–3)}。本稿では、赤色酸化鉄ヘマタイトのベンガラを対象とする。

酸化鉄ベンガラは、様々な色調, 安定性, 安全性, 低コスト, 資源豊富など多彩な特徴を持ち、多様な分野で使われている^{2)–4)}。まず、美しい色調が挙げられ、陶磁器, 漆器, 建築物や道路などを彩っている。次に高い安定性, すなわち優れた耐環境性(酸化環境, 紫外線環境, 熱環境など)を示し、建物の彩色, 金属や木材の塗装の下地などに利用されている。上記のベンガラ格子のベンガラも、美観以外に、夏・冬の温度差や風雨などの厳しい環境から木材を保護する役目を持っている。さらに、安全で無害であるため、食品の彩色に使われているとともに、メイクアップ化粧品(ファンデーション, 口紅, アイシャドウなど)の着色顔料にも含まれている²⁾。また、酸化鉄鉱物は世界中に存在し、鉄のクラーク数は4.70

であってケイ素やアルミニウムに次いで大きく、資源として豊富であることも大きな特徴である。加えて、低コストで多様な機能を持つことから、現在も産業上極めて重要な材料である。

ここで、ベンガラを歴史的観点から眺めてみよう。ベンガラは、人類が最初に使った顔料のひとつである。後期旧石器時代(約20,000年前)の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は、生き生きとした動物が描かれた^{3)–5)}。日本では、8世紀初頭の高松塚古墳の壁画に描かれた女人像の衣服に赤色のベンガラが使われていることはよく知られている⁶⁾。なお、この女人像ではベンガラ以外に赤色として朱(HgS)が帯の彩色に使われており、飛鳥人は二種の赤色を使い分けていたことは興味深い。しかし、これより前の縄文時代(約9,000年前)の土器に赤色ベンガラが使われていることはほとんど知られていない⁷⁾。縄文人が世界で初めて彩色土器を作ったのである。筆者らは、鹿児島県立埋蔵文化財センターと共同で縄文時代早期後葉(約7,500年前)の鹿児島県関山遺跡から出土したベンガラがヘマタイトであることを実験的に明らかにした⁸⁾。また、熊本県教育庁の協力のもとに、弥生後期(約1900年前)の熊本県下扇原遺跡から出土したベンガラについてXRD, SEM, TEM, XRFなどを用いて詳細なキャラクタリゼーションを行い、その特徴を検討した⁹⁾。まず、下扇原遺跡から出土したベンガラの一部は驚くことに非常に純度が高く(93%)、その色彩は吹屋ベンガラや現在の工業ベンガラに近い鮮やかな赤色を示すことを見出した⁹⁾。なお、この遺跡からは古代遺跡からの出土としては非常に希な大量のベンガラが出土している。さらに、奈良時代にベンガラは、様々な寺社の建築物(金堂, 塔, 門ほか)の天井などの文様彩色, さらに正倉院の宝物(献物几, 献物箱, 伎楽面, 楽器, 仏像幡など)の彩色に用いられていた^{10)–12)}。唐招提寺金堂や薬師寺東塔の天井

† 原稿受理 平成29年6月2日 Received June 2, 2017 ©2017 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 岡山大学 大学院自然科学研究科 〒700-8530 岡山市北区津島中
Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama Univ., Kita-ku, Okayama 700-8530

には、白色の下地に赤、緑、黄、青、赤紫、黒の極彩色の文様が描かれている。赤色顔料は多くは鉛丹であって、ベンガラは文様の輪郭線に用いられていた。なお、復元図も作成されている^{10), 11)}。一方、正倉院宝物の赤色顔料は、鉛丹 (Pb_3O_4) と朱 (HgS) が主で、ベンガラの使用はわずかである¹²⁾。ここで興味深いのは、二種類のベンガラが認められていることである。一つは天然の赤鉄鉱であり、他の一つはオキシ水酸化鉄 ($\alpha\text{-FeOOH}$) を加熱して得られたベンガラである。その後時代は下って江戸時代には、後述する備中吹屋ベンガラとして有名な赤色顔料が初めて人工的に作製され、有田焼磁器の柿右衛門の美しい赤色の原料として用いられた¹³⁾。この柿右衛門の磁器は、東インド会社によってヨーロッパへ輸出され、王侯貴族に愛されたことはよく知られている。

次に、世界の多くの人を魅了している柿右衛門の赤絵はどうして美しい発色をするのか、微細構造の観点から説明する。図1には赤絵の例として赤絵皿を示す。赤絵の特徴は美しい赤黄色に加えて、乳白色の白地が広い余白を占めている点である。乳白色の下地は、濁手（にごし）と呼ばれ、上絵層中の赤色の鮮やかさを一層引き立てる。赤絵は、乳白色に彩色した器の上に、微細なベンガラ粒子などの顔料とガラス成分を混ぜて上絵付けし、約 800°C の温度で焼成することによって現れる。こうして得られる赤絵の部分の断面の模式図を図2に示す^{14)–16)}。赤絵部は、内側が磁器の素地であり、その上に濁手層があり、表面はガラス中にベンガラ粒子が微細に分散した上絵層によって構成されている。この上絵層の厚さは何と $50\mu\text{m}$ 程度と非常に薄い。赤絵の色調は、原料のベンガラ粒子の大きさ、焼成の温度、上絵層の厚さに影響されるが、なかでもベンガラ粒子のサイズが小さいほど鮮やかな発色を示すことが報告されている¹⁷⁾。

本稿で取り扱うベンガラは、日本の上絵付け磁器の赤色顔料（絵具）などとして使われてきた酸化鉄 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （ヘマタイト）で、江戸時代からの伝統文化を支える材料である。ここでは、筆者たちが約 25 年前から取り組んできたベンガラの材料科学的研究の成果を紹介したい。まず、備中吹屋ベンガラの美しい赤色の謎を解き明かした研究を、次にその吹屋ベンガラに倣って開発した Al 固溶酸化鉄ベンガラを説明する。さらに、最近筆者たちが精力的に研究している“微生物が作る鞘状酸化鉄”^{18)–20)}を加熱して得られるユニークなベンガラ^{21), 22)}について紹介する。このベンガラは、通常の鉱物由来や化学合成で得られる粒状形状のベンガラとは大きく異なる鞘形状を呈しており、世の中ではほとんど知られていないが魅力的な材料である。

2 備中吹屋ベンガラの謎の解明

古くから赤色酸化鉄は、天然の黄土（主として $\alpha\text{-FeOOH}$ ）を焼成し得られていた。宝暦 11 年（1761 年）備中吹屋（現在、岡山県高梁市成羽町）の本山銅山におい

図1 Al 固溶ベンガラによって上絵付けした有田焼赤絵小皿（部分）

図2 赤絵磁器の断面構造の模式図

てベンガラを得る方法が開発された^{2), 13)}。即ち、銅山の副産物である磁硫化鉄鉱 FeS から硫酸鉄 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を作製した後、加熱・水洗などを行ってベンガラを得た。ここで、中間生成物の硫酸鉄はローハと呼ばれ、美しい青色であって、これ自身もベンガラの原料として販売された。吹屋ベンガラは、それまでのベンガラと比較して鮮やかな赤色を示し、かつ品質が安定している良質なベンガラであったことから、有田や九谷など磁器の上絵付けをはじめとして広く用いられ、日本全国に販売された。その結果、吹屋のベンガラの製造元やこれらを扱う商家は繁栄を極めた。この様な吹屋ベンガラの隆盛は、江戸期から明治、大正、そして昭和初期まで続いた。しかし、上述の製造法では硫酸ガスや強酸性廃液などが排出されるため、1965 年（昭和 40 年）公害防止条例の成立とともに、吹屋ベンガラの製造は中止となった。その後、有害物質を排出しない湿式法により高純度のベンガラが製造されるようになり、現在に至っている³⁾。

ところが今なお、著名な陶芸家などは、吹屋ベンガラの赤色は化学的合成による現代ベンガラよりも優れていると高く評価し、吹屋ベンガラの復元を強く望んでいた。しかし不思議なことに、これまで吹屋ベンガラを科学的に調査した研究は報告されておらず、なぜ吹屋ベンガラが鮮やかな赤色を示すかは謎であった。この様な状況で、筆者らは吹屋ベンガラの再現を次に示す二段階の研究で目指した^{14)–16)}。つまり、まず現存する吹屋ベン

ガラの美しさの謎を科学的に明らかにした後、化学合成によって吹屋ベンガラに匹敵する新しいベンガラの開発を行うことである。

筆者らは、備中吹屋ベンガラの謎の解明の研究から取り掛かった。具体的には、現存する備中吹屋ベンガラの特徴を先端の分析機器を駆使してキャラクタリゼーションすることにした。そのために吹屋ベンガラの豪商の末裔の田村氏より、江戸末期から明治初期に作られた赤色のベンガラを三種類譲り受けた。これらをベンガラ A, B, C と名付けた。赤色は、A が最も彩度が高く、次に B, そして C の順である。SEM によってベンガラ粒子を観察した結果、ベンガラ A, B, C の平均粒子径はそれぞれ約 10, 15, 25nm であった。ここで注目すべきは、この 3 種類のベンガラの粉末サイズは、現在の工業生産ベンガラと比較しても、非常に小さいことである。ベンガラ A 粉末の SEM 写真を図 3 に示す。特に、ベンガラ A は極めて微細な粉末であり、そのために鮮やかな赤黄色を示すことが明らかとなった。さらに、これらのベンガラ粉末の EDX による元素分析を行い、赤色の鮮やかさとの関連を検討した。その結果、これらの粉末は不純物鉱物 SiO_2 を含むが、Al 量が C, B, A の順番で高く、赤色の彩度の順番と一致した。加えて、XRD の精密測定により、ベンガラ粉末のヘマタイト（結晶構造：コランダム構造）の格子定数を測定したところ、格子定数が純粋なヘマタイトの値よりも小さいことがわかった。これらの結果を総合的に考えると、吹屋ベンガラ中には微量の Al が固溶し、粒子成長を抑制するためにベンガラの粉末粒子が小さくなる結果、赤黄色が鮮やかになると推測された。

図 3 吹屋ベンガラ粉末粒子の SEM 写真

3 Al 固溶ベンガラの開発 ―吹屋ベンガラを復元する―

前述の吹屋ベンガラのキャラクタリゼーションから、微量な Al 量を含有していることが吹屋ベンガラの美しさの原因であると考えられた。次の段階として筆者らは、この仮説が正しいかどうかを実験的に立証して新しいベンガラを創製することに挑戦した^{14)–16), 22), 23)}。つまり、Al を含有するヘマタイトを化学合成で作製すれば、吹屋ベンガラに匹敵する鮮やかな赤黄色のベンガラが再現できるのではないかと考えた。

ここで、Al が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ にどれくらい固溶するかを平衡状態図²⁴⁾を参考にして検討した。Al 固溶量は、1000°C でもわずか 6.7mol% であり、800°C ではさらに減少し 1% 程度であることが判った。そこで筆者らは、Al が Fe のキレート錯体重合体に含まれ原子レベルで反応するために Al が高濃度に固溶することが期待される錯体重合法²⁵⁾という作製方法を試みることにした。その結果、Al が約 12% 固溶する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の作製に成功し、これを Al 固溶ベンガラと名付けた。

次に、Al 固溶ベンガラの粉末粒子径と色調との関係について検討した。代表例として、図 4 に Al 固溶量 x が 0%, 5%, 10% サンプルを大気中 900°C で作製したベンガラ粉末の SEM 写真を示す。Al が固溶していない $x = 0$ では粒子は約 $1\mu\text{m}$ と非常に大きく成長するが、Al 固溶量が増加するとともに粒子が小さくなることが明らかにわかる。固溶量 $x = 5\%$ と 10% のベンガラの粒子径はそれぞれ約 200nm, 100nm であった。この結果は、Al 固溶がベンガラ粒子の成長を抑制することを意味している。これらの色調を調べると、Al が固溶していない $x = 0$ は黒味が強い赤色であるのに対して、 $x = 10\%$ では鮮やかな赤黄色であった。この様に、Al 固溶はベンガラ粒子の粒成長の抑制を通して色調に著しい効果を示すことが判った。ここで特筆すべきは、 $x = 10\%$ サンプルを 900°C で作製したベンガラの赤色は、前述の吹屋ベンガラに匹敵するほどの鮮やかな赤黄色であり、従来にはないベンガ

図 4 900°C で作製した Al 固溶ヘマタイトの粉末粒子の SEM 写真; (a) 0 mol%, (b) 5 mol% and (c) 10 mol%.

ラの開発に成功した点である。この新規ベンガラの色調は、従来のベンガラとは異なって、作製温度のみならず、Al 量によっても調整できる点が大きな特徴である。

この新規の Al 固溶ベンガラが真に陶磁器の赤色顔料として有用であるかどうかを、陶芸家の目で評価してもらった。具体的には、色調が美しいと思われる Al 固溶ベンガラ 5 種類を、有田と九谷の著名な陶芸家一人ずつにお送りし、実際テストピースに上絵付け後加熱してその色調を評価してもらった。その結果、驚くことに二人とも同じ作製条件 (Al 量と作製温度) のベンガラが最も美しいこと、加えて吹屋ベンガラと同等以上の美しい赤黄色を呈することを指摘された¹⁶⁾。具体的には、Al 量が 10%, 700℃加熱によって得られたベンガラが最も美しい赤黄色を呈していた。この様な評価を頂き、吹屋ベンガラの再現に成功したと考えている。現在この Al 固溶ベンガラは、顔料メーカーが量産し市販しており、ユーザーから高く評価されている。

4 更なる進化

—微生物が作る酸化鉄由来ベンガラ—

従来の鉱物由来または化学合成によるベンガラ粉末は、粒状の形状である。ここでは、微生物が作る酸化鉄を加熱して得られるユニークな鞘形状のベンガラについて紹介する。自然界の溝や湧水で褐色の沈殿物を見られた方は多いのではないと思われる。この沈殿物は、美観を損ね不要物で嫌われモノであったが、筆者らはこれが有用な機能材料になると考え、約 15 年前から研究を展開している。この沈殿物は鉄酸化細菌が地下水中の鉄イオンから作るオキシ水酸化鉄 (FeOOH) 系の直径約 $1\mu\text{m}$ の中空鞘 (図 5(a)) の集合体である。筆者らは、これを biogenous iron oxide (以後、BIOX と呼ぶ) と名付けた。BIOX は、人工的に作製できないユニークな特徴を持つ^{18), 19), 21), 24), 25)}。即ち、(i) 鞘形状、(ii) 1 次粒子の大きさはなんと約 3nm、(iii) 主な構成金属元素は Fe, Si, P であって、その構成比率は概ね 75:20:5、(iv) 結晶性はアモルファス (非結晶) 構造、である。さらに、BIOX の機能を種々探索した結果、様々な高機能を示すことを見出し注目されている。例えば、Li イオン二次電池の負極特性、触媒特性、ヒト細胞との高親和性などである。さらに、BIOX を空気中で 500℃以上の温度で加熱すると、主な構成層が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に相変化し赤色を呈する。筆者らは、これを BIOX ベンガラと名付けた。その赤色は、吹屋ベンガラに近い美しい色調である。しかも、BIOX ベンガラ粉末を SEM 観察したところ、図 5(b)に示すように、驚くことに鞘形状を維持していた²²⁾。800℃焼成後の BIOX ベンガラは、加熱前の BIOX より約 10%収縮している。この様な鞘形状の赤色ベンガラはこれまでのベンガラとは全く異なっていることか

ら、新しい特異な赤色顔料として産業界からも注目されている。

図5 微生物が作る鞘状酸化鉄を加熱して得られる鞘状ベンガラの SEM 写真; (a) 加熱前, (b) 800℃加熱後。

5 おわりに

日本の江戸時代初期からの伝統文化の一つである柿右衛門様式の赤絵は当時も今も世界中の人を魅了している。本稿では、この赤絵を支えてきた赤色顔料ベンガラについて紹介した。特に、吹屋ベンガラは、先人が長い年月の経験や勘で作り出したものである。その鮮やかな赤の色調は、高純度な酸化鉄 (ヘマタイト) ではなく、酸化鉄に含まれる微量の不純物であるアルミニウムに起因していることは驚きである。筆者は 5 年ほど前に著名な備前焼作家の方と話す機会があった。その時その作家は「不純物が備前焼の作品に良い効果をもたらすことに最近気づいた」と言っておられたのを思い出す。このように、伝統的な材料技術を現代科学の目でもう一度見直せば、そこに潜んでいる秘密を解き明かすことができるだけでなく、新材料の開発へと発展するイノベーションをもたらす可能性があるのではないかと感じている。それにしても先人たちの高い材料技術に敬服するばかりである。

本稿で紹介した研究成果は、これまで共同で研究にご参加いただいた学内外の先生方や博士研究員、そして多くの学生の方々のご協力によるものであり、心より御礼を申し上げます。また、吹屋ベンガラのサンプルをご提供いただいた田村教之氏、ならびに唐招提寺金堂や薬師寺東塔の天井板の彩色文様などについて貴重な資料をご提供いただいた奈良教育大学の大山明彦先生に深く感謝いたします。さらに、研究の一部は、国立研究開発法人 科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業チー

ム型研究 (CREST) 「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」研究領域 (研究総括: 玉尾 皓平 (理化学研究所 研究顧問・グローバル研究クラスター長)) における研究課題「微生物由来のナノ構造制御鉄酸化物の革新的機能創出」 (研究代表者: 高田潤) からのご支援によるものであり, ここに記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) Nippon Kokugo Daijiten 2nd Ed., (2001) Syogakukan.
- 2) S. Itoh, Ganryo no Jiten (2011) Asakura Shoten.
- 3) N. Horiishi, “Kinousei Sankateppun to sono Ouyou” (2006) Yoneda Shuppan.
- 4) R. M. Cornell and U. Schwertmann, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses 2nd Edition (2003) WILEY-VCH.
- 5) N. Kanba, T. Kobayashi, R. Murakami, K. Yoshida, Shikisai kara Rekishi wo Yomu (1999) Diamond sya.
- 6) Y. Emoto, Bunkazai o Mamoru, pp. 76-91 (1993) Agune.
- 7) K. Nakamura, H. Inoue, I. Tomita, I. Yagisawa, “Uenohara Iseki”, Kagoshima-kennritu Maizobunkazai Center Hakkutsu Chosa Houkokusyo, Vol. 28 (2001) Kagoshima Prefectural Archaeological Center.
- 8) S. Nagasaki, J. Tatukami, T. Matsushita, T. Sangawa, N. Iwashita, Samukawa, T. Kiuchi, “Sekiyama, Toriigawa, Chisyanoki”, Kagoshima-kennritu Maizobunkazai Center Hakkutsu Chosa Houkokusyo, Vol. 125 (2008) Kagoshima Prefectural Archaeological Center.
- 9) H. Tsuji, R. Murakami, T. Miyazaki, H. Hashimoto, T. Danno, Y. Kusano, T. Kikuchi, M. Nakanishi, T. Fujii and J. Takada, “Characterization of ancient red iron oxides excavated from the Shimo-ohgibaru archaeological site in Kumamoto, Japan”, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Vol. 60, No. 4, pp. 146-153 (2013).
- 10) A. Oyama, “Kokuho Toushoudaiji Kondo Syuri Koji Houkokusyo”, (2009) Nara Prefectural Board of Education.
- 11) A. Oyama, “Painted Patterns on the Coved-and-Latticed Ceiling in the Core of the East Pagoda in Yakushiji temple, Nara”, Bulletin of Nara University of Education, Vol. 53, No. 1, pp. 83-95 (2004).
- 12) M. Naruse, “Surveillance of inorganic pigments in the treasure of Shosoin”, Kagaku to Kyoiku, Vol. 55, No. 2, pp. 68-71 (2007).
- 13) Y. Yamazaki, I. Takahara, Bitchu Fukiya (Sanyo San Books), pp. 49-54, (1993) Sanyoshinbunsha.
- 14) H. Asaoka, Thesis, Okayama University (2004).
- 15) J. Takada, H. Asaoka, “Challenge to the traditional red pigment. The development of the novelty red pigment as the artificial rouge of Fukiya”, Gendai Kagaku, Vol. 415, pp. 25-30 (2005).
- 16) J. Takada, “Development of novel red colored pigment, Al substituted α -Fe₂O₃, based on material analysis of traditional Fukiya” bengala”, Seramikkusu, Vol. 46, No. 10, pp. 842-846 (2011).
- 17) T. Takada, “On the effects of particle size and shape on the colour of ferric oxide powders”, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Vol. 4, No. 4, pp. 160-168 (1958).
- 18) H. Hashimoto, S. Yokoyama, H. Asaoka, Y. Kusano, Y. Ikeda, M. Seno, J. Takada, T. Fujii, M. Nakanishi and R. Murakami, “Characteristics of hollow microtubes consisting of amorphous iron oxide nanoparticles produced by iron oxidizing bacteria, Leptothrix ochracea”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 310, pp. 2405-2407 (2007).
- 19) J. Takada, “Transformation of unpleasant things to high-performance eco-materials?! Expectation for unique iron oxides produced by microorganisms”, Kagaku (Kyoto, Japan), Vol. 68, No. 7, pp. 48-53 (2013).
- 20) J. Takada, H. Hashimoto, T. Suzuki and H. Kunoh, “Biological and Physicochemical Characters and Functions of Amorphous Iron oxides Produced by Iron-oxidizing Bacteria at Ambient Temperature in Hydrosphere”, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Vol. 63, No. 10, pp. 869-875 (2016).
- 21) H. Asaoka, Y. Kusano, M. Nakanishi, T. Fujii and J. Takada, “Characterization and Reproduction of “Fukiya Bengara”, Noble Red Color Pigment, by Fe₂O₃-Al₂O₃ System”, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Vol. 50, No.12, pp.1062-1067 (2003).
- 22) H. Hashimoto, H. Asaoka, T. Nakano, Y. Kusano, H. Ishihara, Y. Ikeda, M. Nakanishi, T. Fujii, T. Yokoyama, N. Horiishi, T. Nanba and J. Takada, “Preparation, microstructure, and color tone of microtubule material composed of hematite/amorphous-silicate nanocomposite from iron oxide of bacterial origin”, Dyes and Pigments, Vol. 95, pp. 639-643 (2012).
- 23) H. Hashimoto, M. Nakanishi, H. Asaoka, T. Maeda, Y. Kusano, T. Fujii and J. Takada, “Preparation of yellowish-red Al-substituted α -Fe₂O₃ powders and their thermostability in color”, ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 6, pp. 20282-20289 (2014).
- 24) A. Muan, “On the stability of the phase Fe₂O₃-Al₂O₃”, American Journal of Science, Vol.256, No.6, pp. 413-422 (1958).
- 25) M. Kakihana, M. Yoshimura, “Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method”, Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol.72, No. 7, pp. 1427-1443 (1999).