色の知覚と酸化鉄系無機顔料の色彩

Visual Perception and the Color of Inorganic Iron Oxide Pigments

浅岡 裕史

Hiroshi Asaoka

The color of inorganic pigment consists of the reflecting and permeating lights. The reflectance of inorganic pigment is dependent upon both primary and agglomerated particle size and shape. As for the iron oxide pigment with red tone color, the tone color changed systematically from yellowish red to red, dark red, dark purple and black, with increasing the particle size and changing the particle shape. The permeating color of the pigment is determined by atomic position and electron state. Molecular orbital calculation could simulate the color of permeating light.

Keywords : Inorganic pigment color, Particle morphology, Molecular orbital calculation, Color value system, Visual perception

1. はじめに

顔料は、水・油・有機溶媒に不溶、あるいは難溶の色を持つ微粉末であり、粒子状態で定着剤によって物体に固着するか、または展色剤（ビヒクル：アマニ油、硝酸纖維素、合成樹脂等）に分散させて着色する。一方、染料は一般に水に可溶の色素（有機化合物）である。主に分子状態で繊維に染着するが、一部の水に不溶な染料は顔料として用いられる。また、顔料も繊維製品の着色や合成繊維の原液着色等に使われるようになり、顔料と染料の区別は次第に無くなってきている。

顔料は大別すると無機顔料と有機顔料に分けられる。無機顔料は亜鉛、チタン、鉄、鉛、銅、クロムなどの金属化合物（酸化物、硫化物、硫酸塩、クロム酸

塩）である。一方、有機顔料は染料を水に溶けない金属化合物にしたもの（レーキ顔料）と水に溶けない染料（色素顔料）である。

一般的に、無機顔料は耐候（光）性・耐熱性が大きい、着色力が小さく色彩の鮮やかさにおいて有機顔料に及ばない。顔料の使用例は、塗料、印刷インク、絵の具、ゴム、合成樹脂、繊維、化粧品、タイル、陶磁器等が挙げられる。特に、無機顔料は塗料に、有機顔料は印刷インクに需要が多い。

顔料の一般的性質を示すのに以下の項目がある¹⁾。

①色彩、②粒子形態、③着色力、④隠ぺい力、⑤粒子の表面状態（表面積・細孔・親水性・親油性・疎水性・帯電等）、⑥混合性、⑦吸油量、⑧顔料容積密度、⑨比重、⑩硬度、⑪pH、⑫耐久力・耐候（光）力、⑬耐薬品性、⑭耐熱性、⑮毒性。

この中で、顔料そのものの色彩に大きく関与するのは②粒子形態であり、塗布後の色彩には③～⑨が関与する。また、それぞれの性質はお互いに強く影響を及ぼしあっている。

加えて昨今、環境問題が大きな問題となり、⑮毒性に対して厳しく規制されるようになった。代表的なものに、鉛化合物、銅化合物、水銀化合物、砒素化合物、Cd化合物といったものがある。

そのため産業界では、環境面およびコスト面を考慮して、酸化鉄系化合物や酸化チタン系化合物に着目して、新規顔料の開発を進めている。

2005年3月18日受付

岡山大学大学院ベンチャービジネスラボラトリー

（〒700-8611 岡山市津島中3-1-1）TEL 086-251-8107

< 著者紹介 >

平成16年岡山大学大学院自然科学研究科物質分子科学専攻博士後期課程修了、工学博士、平成16年から岡山大学大学院 Venture Business Laboratory 非常勤研究員、兼、奈良文化財研究所客員研究員

専門：無機材料化学 主に酸化鉄系物質を扱い、新規機能性材料（顔料、磁性体薄膜、脱塩処理剤）の開発および分析・シミュレーション解析を行っている。

Fig. 1 Visual perception of human being : relationship between wavelength and tristimulus values

2. 色の知覚と色の表現²⁾

人は、白色光が物体に照射され反射された光を視覚することで色を知覚している。人間が知覚できる電磁波を可視光といい、波長約 380~780nm の範囲である。その分光スペクトルは、波長の長い赤から順に橙・黄・緑・青・紫となる。

白色光が人間の眼に入ると、まず角膜 (313nm 以下と 1500nm 以上を吸収) から前房水と水晶体 (313~380nm と 780~1500nm を吸収) を通り、そしてガラス体を通して 380~780nm の光だけが網膜に達する。網膜は桿体細胞 (明暗を判別) と錐体細胞 (色を知覚) から構成されている。

錐体細胞には、赤錐体、緑錐体、青錐体があり、それぞれの錐体がどの程度刺激されるかによって色彩の視覚が決まる。人が標準物質 (酸化マグネシウム : 白色) を観察した場合の三つの錐体の感度を Fig. 1 に示す。 $\bar{x}(\lambda)$ が赤錐体細胞の波長に対する感度曲線であり、 $\bar{y}(\lambda)$ が緑錐体細胞の感度に、 $\bar{z}(\lambda)$ が青錐体細胞の感度にそれぞれ対応している。これは、CIE (国際照明委員会 : Commission Internationale de l'Eclairage) により定められており、それぞれの錐体細胞の感度を三刺激値といい、この感度曲線を等色関数という。実際は刺激される感度には個人差があるため個々によって見え方は異なる (観測者メタリズム)。他にも色の見え方の変わる条件があり、光源の種類 (光メタリズム)、物体を見る角度、視角 (面積効果)、背景色 (対比効果) が挙げられる。これらの条件を特定することで色を表現できる。

色の表現とは、「色相 (Hue)」・「明度 (Value)」・「彩度 (Chroma)」を表現 (数値化) することである。「色相」は、色あいのことで、分光スペクトルの順に

Fig. 2 Color space image of $L^*a^*b^*$ color system

環にしたものを色相環という。色相環の正対位置にある色あいがお互いの補色となる。「明度」は色の明るさの度合いを示し、「彩度」は鮮やかさの度合いを示す。色相 (H), 明度 (V), 彩度 (C) がお互いに独立した性質 (属性) であることから、「色の 3 属性」と言われている。

この 3 属性を体系的に数値化 (番号付け) した代表的なものがマンセル表色系 (1931 年 A.H. Munsell 考案) である。1943 年に米国光学会 (Optical Society of America) の測色委員会で尺度を修正されて現在に至っている (JIS Z8721)。この表色系は、ある物体と約 3000 色の色票集を比較して一致した色票集の番号 (H・V・C) で表現する。例えば、「日の丸」の赤は「5R 5/14」と示し「H V/C」の順に表記されている。

しかし、これでは全ての色を正確に表現できないため CIE が 300 万色もの色を科学的に数値化する方法を考案した。その代表的なものが 1931 年に制定された XYZ 表色系 (JIS Z8721)、および、1976 年に制定され現在最も使用されている $L^*a^*b^*$ 表色系 (JIS Z8729) である。これらの数値は、等色関数 (Fig. 1) と光源 (標準の光 : D65, A, C (JIS Z8720)) の反射率および物体の反射率の三つの積分値から算出される^{3, 4)}。

$L^*a^*b^*$ 表色系の色空間立体イメージ図を Fig. 2 に示す。 L^* 値は明度を、 a^* 値と b^* 値は色度 (色相と彩度) を数値で表現している。 a^* と b^* の色相は色相環と対応しており、それぞれの絶対値が彩度に対応している。つまり、 L^* 値、 a^* 値、 b^* 値が共に大きな値をとると、明るく鮮やかな赤黄色を呈していることとなる。

3. 反射率曲線と混色

色光が生じる現象は、三つに分類できる⁵⁾。

1. 物体自体が色光を放出する (①温度放射②ルミネ

Fig. 3 Reflectance curves of red, green, blue, white and black color

ッセンス)

2. 光の屈折 (虹), 散乱 (夕焼け), 干渉 (シャボン玉), 回折 (液晶)
3. 白色光を照射された物質が, 可視光の特定の波長を選択吸収し, その補色を知覚する

無機顔料の色光は, 3 の選択吸収される波長域とその量によって決定される。分光測色計により, 光源 (標準の光) と視野 (2° 視野あるいは 10° 視野) を特定した条件下で, ある物体の波長と反射率の関係 (反射率曲線) を得ることができる。

反射率曲線は, 標準物質 (酸化マグネシウム) の可視光範囲の反射率を 100 % として, ある物体の反射割合 (%) を示したものであり, 人間が視覚する微妙な色の違いを正確に表現出来る。

色光の 3 原色 (RGB) である赤・緑・青および白・黒の反射率曲線と波長に対応した分光スペクトルを Fig. 3 に示す。白色は, 低波長域でわずかな吸収みられるが, 可視光のほぼ全波長で反射率が高い。一方, 黒色は可視光の全波長で吸収されている。また, 赤・緑・青の反射率曲線は, 等色関数 (Fig. 1) と良い一致を示している。

次に, 混色には加法混色と減法混色がある⁶⁾。

白色光あるいは TV や PC のモニター画面は加法混色原理が働いており, 色光の 3 原色 (RGB) を足し合わせることで新しい色を得る。反射率曲線を用いて論ずると, それぞれの色光の反射率曲線を積分した色光となる。例えば, 赤・緑・青の反射率曲線を積分すると, ほぼ全ての可視光波長域で「反射」され, 白色となる (Fig. 3)。

一方, 顔料・プリンタートナー・印刷インク・絵の具等は, 色料の 3 原色 (CMY) であるシアン, マゼンタ, イエローを基本色とし, これらを混合することで新しい色を得る。このとき減法混色原理に従う。こ

の原理は, 混合するそれぞれの色の「吸収」に着目し, まずこれらを積分する。そして, 可視光からこの積分された「吸収」量を減じた色を視覚することである。

このシアン・マゼンタ・イエローは, それぞれ赤・緑・青の補色である。赤の補色であるシアンは白色光の 610~780nm (赤色) 範囲を完全に吸収し, 他の波長域の 380~610nm を反射して色光している。同様に, マゼンタは 480~610nm (緑色) 域を吸収し, イエローは 380~480nm (青色) 域を吸収して, それぞれ色光している。

原理的には, これら色料の 3 原色を混合すると黒色となる。しかし, 実際のインクやトナーでは, やや緑がかった黒になるため別途鮮やかな黒色 (K) を追加して CMYK の 4 色を用いている。

4. 無機顔料の色彩

一般に物体に白色光を照射すると, 次の 12 個の現象が起こる。①正反射, ②乱反射, ③透過, ④屈折, ⑤複屈折, ⑥吸収, ⑦振動緩和, ⑧再反射, ⑨干渉, ⑩全反射, ⑪発光, ⑫光イオン化及びその他の光化学反応。多くの無機顔料は, ⑪と⑫以外の現象が起こっている。

ところで, 無機顔料は, 一次粒子が互いに連結した凝集粒子が集合したものである。そのため, その色は, 白色光が一次粒子を透過した後, 凝集粒子内で何回も周囲の一次粒子により反射あるいは屈折されて出てくる光 (空洞効果) と, 一次粒子表面で直に反射された正反射光と乱反射光の混合した色である。

ここで, 正反射光と乱反射光の割合は数 % であるが, それは白色光の照射角や一次粒子の形態・屈折率によって変化する。また, 透過光の強度 I は, 粒子内を通過中に上記の現象 (④~⑩) が起こるため, ランバートの法則に従い減少する。

$$\log(I_0/I) = \alpha d$$

I_0 は白色光の初期強度, d は光の進行距離, α は吸収定数。

このため, 一次粒子及び凝集粒子の形態や大きさが, 色彩に大きな影響を及ぼす^{7, 8)}。一次粒子の形態は, それぞれの結晶構造に依存することが多く, 球状・針状・板状・岩状等と様々である。しかし, 一次粒子及び凝集粒子の形態や大きさは, ある顔料に固有のものではなく, 出発原料や製造方法により制御可能である^{9~13)}。

赤色酸化鉄顔料の場合には、表面反射は銅色で透過光が赤色である。光は一次粒子が $2.0\mu\text{m}$ 以上ではほとんど透過しないために黒色となるが、それ以下になり透過光が増すにつれ暗紫色 ($1.0\sim 2.0\mu\text{m}$ の岩状粒子)・暗赤色 ($0.4\sim 1.0\mu\text{m}$ の岩状粒子)・赤色 ($0.2\sim 0.4\mu\text{m}$ の粒状粒子)・赤黄色 ($0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ の球状粒子)を呈する。

反射率曲線は、 $2.0\mu\text{m}$ 以上の粒子では可視光の全波長域で吸収されているが、粒子サイズが小さくなるに伴い $560\sim 780\text{nm}$ の反射率が徐々に増加する。

一次粒子が連結した凝集粒子の色は、一次粒子間で空洞効果が起こるためと、透過光の強度が低下するために、連結が長い程、あるいは凝集粒子が大きい程、くすんだ色となる。つまり、一次粒子と凝集粒子が小さい程、透過後の散乱光が増すために鮮やかな赤黄色を呈する¹⁴⁾。

凝集粒子の集合体は、分散溶液中で撹拌することにより容易に凝集粒子となるが、機械的粉碎を行わないと凝集粒子は微細化しない。これを経験的に知っている有田の陶工らは、親子3代かけて毎日水中で搗った赤色顔料を赤絵の最も重要なところに用いているほどである。

また、顔料を薄く塗布した場合には、下地の影響を強く受ける。白い下地は、透過光の反射率を増加させるため明るく鮮やかな色となるが、一方、黒い下地は、透過光を吸収するために反射率が低くなり暗い色となる。

加えて、無機顔料はビヒクルや釉薬中に分散させて塗布するため、ビヒクルの色・屈折率・反射率、およびビヒクルに対する顔料粒子の割合(顔料容積密度)や分散状態等もその色彩に影響を及ぼす¹⁵⁾。

5. 無機顔料の透過光の色

無機顔料の選択吸収される波長域及びその吸収量は、結晶構造(原子配置)と電子状態によって決定される。その補色が透過光の色である。

まず、赤色酸化鉄顔料($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)を例にとる。コランダム構造を持ち O^{2-} は歪んだ六方最密充填構造をつくり、 Fe^{3+} がその歪んだ八面体隙間の2/3を埋めている。 Fe の3d軌道は、自由イオンの状態では5重に縮退している。しかし、正八面体隙間を埋めた場合には、 e_g 軌道($d_x^2-y^2$ 軌道および d_z^2 軌道)は O^{2-} からの静電的反発を強く受けエネルギー準位が高まるため、 t_{2g} 軌道と2組に分裂する。 Fe^{3+} の五つの3d電子は、フントの規則に従いハイスピンとなる。このた

Fig. 4 Cr^{3+} electron position of ^4A , $^4\text{T}_1$, $^4\text{T}_2$ and ^2E states

め、光の主な吸収は、 Fe の3d軌道から O の2p軌道への電荷移動(270nm 以下)であるが、赤色を呈するのは、基底状態($^6\text{A}_1$)から励起状態($^4\text{T}_1$)へ二つの電子が電子ペア遷移することによって波長 530nm 以下を強く吸収するためである^{16~21)}。ここで、一つの電子だけが $^6\text{A}_1$ から $^4\text{T}_1$ への移行も起こるが、そのエネルギーは波長 $870\sim 1030\text{nm}$ に相当し、弱い吸収であるために関与しない。

ところで、黒色酸化鉄顔料(Fe_3O_4 磁性体)は逆スピネル構造であり、隣接した八面体位置の Fe^{2+} と Fe^{3+} 間にて電子ホッピングがおこるため波長 1400nm 以下を全て吸収し、黒色となる²²⁾。

次に、白色無機顔料であるアルミナ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)は、上記の赤色酸化鉄($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)と同じコランダム構造を持ち、 Fe 原子位置に Al 原子が存在している。励起状態では価電子帯の O^{2-} の2p軌道から伝導帯の Al^{3+} の3s軌道へ電子が遷移している²³⁾。この遷移エネルギーは 11eV と大きく、紫外線域のエネルギーに相当するため、可視光を吸収せず白色(粒界等がなければ透明)となる。また、 Al-O の格子振動によって赤外線域をも吸収する。

ところが、アルミナに遷移金属 Cr^{3+} がわずか 0.05% 固溶(Al^{3+} と置換)したルビーは赤色である。赤色酸化鉄とアルミナが同じ結晶構造を持つため、 Cr の3d軌道は同様に e_g 軌道と t_{2g} 軌道に分裂する。Fig. 4に、各状態での電子配置を示す。基底状態(^4A)では三つの3d電子は全て t_{2g} 軌道にあるが、励起状態($^4\text{T}_2$ と $^4\text{T}_1$)ではそれらの一つが e_g 軌道へ遷移する²⁴⁾。この ^4A から ^4T への遷移エネルギーは、波長 410nm ($^4\text{T}_1$)と 560nm ($^4\text{T}_2$)に相当し、その波長域が吸収されるため補色の赤色となる。

Cr^{3+} には、この他に二つの励起状態(^2E)があるが、スピン量子数が異なる状態間での遷移は禁制であるため、 ^2E と ^4A 間のエネルギー差(波長 694.3nm に相当)の吸収は起こらない。

ところで、光を吸収して 4T に励起された電子は、振動緩和によりエネルギー放出して 2E 状態に移る。そして 2E から基底状態へは、赤色レーザー（波長 694.3nm）を発光して移る。顔料に関わらず様々な材料の電子状態は、分子軌道法により計算可能である²⁵⁾。

6. これからの新規顔料の開発

有機顔料と変わらない鮮やかな色彩を呈する無機顔

料は、有毒なものが大半である。今後、これらの代替材料として、環境負荷が無く、かつ安価にて、鮮やかな様々の色を呈する顔料の開発が急務となる。

そこで、酸化鉄や酸化チタンを中心とした固溶体化合物に注目が集まっている。これまでは、新規な色彩を呈す顔料の開発は、経験と勘を用いたトライ・アンド・エラーで行なわれてきた。今後、新規顔料を設計する上で分子軌道計算を併用することが非常に有効となる。

References

- 1) Kuwahara, T. and T. Ando: "Pigmento kaj Artistaj kolorigiloj", Kyoritsu Syuppan (1972)
- 2) Nakahara, M.: "Iro no kagaku", Baifukan (1985)
- 3) Kawakami, G.: "Iro no jyoshiki", Nihon kikaku kyokai (1993)
- 4) Ikeda, M.: "Shikisai kogaku no kiso", Asakura (2000)
- 5) Shigemori, Y.: "Iro to tyakusyoku no hanashi", Nikkan kogyo (1988)
- 6) Oyo butsurei gakkai Nihon kogaku kai: "Iro no seishitsu to gijyutsu", Asakura (1996)
- 7) Takada, T.: "On the Effects of Particle Size and Shape on the Colour of Ferric Oxide Powders", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **4**, 160-168 (1958)
- 8) Takada, T. and M. Kiyama: "Consideration on the Effects of their Particle Size and Shape on the Colour of Ferric Oxide Powders", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **4**, 187-192 (1958)
- 9) Ikeda, Y., M. Takano and Y. Bando: "Formation Mechanism of Needle-like α -Fe₂O₃ Particles Grown Along the c Axis and Characterization of Precursorily Formed β -Fe₂O₃", *Bulletin of the institute for Chemical Research*, **64**, 249-258 (1986)
- 10) Horiishi, N.: "The Industry on the Bengala Road", *Materials Integration*, **16**, 61-64 (2003)
- 11) Zuqin, L., Z. Daihura, H. Song, L. Chao, L. Bo, L. Weigang, F. Jily and Z. Chongwu: "Single Crystal-line Magnetite Nanotubes", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6-7 (2005)
- 12) Takada, T.: "A Study on the Morphological Properties of Ferric Oxide Particles Prepared by Calcination of Iron Salt", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **4**, 120-138 (1958)
- 13) Takada, T.: "On the Effects of Calcining Conditions of Iron and Chromium Salts on the Size of Particles of their Products", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **4**, 139-148 (1958)
- 14) Asaoka, H., Y. Kusano, M. Nakanishi, T. Fujii and J. Takada: "Characterization and Reproduction of "Fu-kiya Bengara", Noble Red Color Pigment, by Fe₂O₃-Al₂O₃ System", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **50**, 1062-1067 (2003)
- 15) Takada, T. and M. Kiyama: "Studies on Iron Red Glazes", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **4**, 167-186 (1958)
- 16) Sherman, D. M. and T. D. Waite: "Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV", *American Mineralogist*, **70**, 1262-1269 (1985)
- 17) Sherman, D. M.: "Electronic structures of Fe³⁺ coordination sites in iron oxides; application to spectra, bonding and magnetism.", *Physics and Chemistry of Minerals*, **12**, 161-175 (1985)
- 18) Fujimori, A., M. Saeki and N. Kimizuka: "Photoemission satellites and electronic structure of Fe₂O₃", *Physical Review B*, **34**, 7318-7328 (1986)
- 19) Catti, M., G. Valerio and R. Dovesi: "Theoretical study of electronic, magnetic and structural properties of α -Fe₂O₃ (hematite)", *Physical Review B*, **51**, 7441-7350 (1995)
- 20) Kim, C.-Y., M. J. Bedzyk, E. J. Nelson, J. C. Woicik and L. E. Berman: "Site-specific valence-band photoemission study of α -Fe₂O₃", *Physical Review B*, **66**, 085115-1~085115-4 (1995)
- 21) Fujimori, A., N. Kimizuka, M. Taniguchi and S. Suga: "Electronic structure of Fe_xO", *Physical Review B*, **36**, 6691-6694 (1987)
- 22) Sherman, D. M.: "Molecular orbital (SCF-X α -SW) theory of metal-metal charge transfer processes in minerals: I. Application to the Fe²⁺-Fe³⁺ charge transfer and electron delocalization in mixed-valenced iron oxides and silicates.", *Physics and Chemistry of Minerals*, **14**, 355-363 (1987)
- 23) Fukushima, K.: "Electron Structure Calculations for Metal Oxides; Consideration of the Origin of the Antiferromagnetic State", Proceedings of DV-X α seminar, **10**, 189-193 (1997)
- 24) Igarashi, K., I. Tanaka and H. Adachi: "Electronic structure of 3d transition elements in α -Al₂O₃", Proceedings of DV-X α seminar, **7**, 51-54 (1994)
- 25) Ishii, T., K. Ogasawara and H. Adachi: "Many-electron calculation for the analysis of optical absorption spectra in Ce⁴⁺-doped solid state laser crystals", *Advances In Quantum Chemistry*, **42**, 68-75 (2003)