

3) ナノ粒子複合化による新規顔料の開発

白石 敦則

本研究では、酸化金属等のナノ粒子をコーティングする等の複合化技術を用い、安全性が高くかつ、鮮やかで、発色が強い、新規無機顔料開発の検討を行う。本年度は昨年開発した黄色着色材の構造等を解析した。

作製した黄色着色材は、X線回折の結果から、母材である無定型のシリカとAgで構成されている事がわかった。また、TEM観察によってAg微粒子が母材のシリカに分散されている事を確認した。さらに、この黄色着色材を用いて作製した黄色上絵をFE-FEM, TEMで分析したところ上絵ガラス中に、約20nmの銀微粒子が均一に分散されていることがわかった。

1. はじめに

近年の県内陶磁器業界は、国内他産地製品との競争、諸外国からの輸入品の影響、等によって厳しい立場にたたされており、他産地製品との差別化が非常に重要になっている。有田焼の特徴の一つである、色鮮やかな絵付け製品は、他産地製品との差別化の方法として期待できるが、これに用いられる絵具の顔料の種類は、近年ほとんど増えておらず、新しい絵付けのための新規発色絵具を業界から求められている。また、当センターでは上絵具の無鉛化に由来から取り組んでおり消費者の環境・安全志向に対応している。しかし、絵具に用いられる(セレン赤に代表されるような)顔料の一部にはセレンやカドミウム等の有害な物質を含んでいるものがあるが、これに代わるような顔料は開発されていない。

平成15～17年度に行った国補事業研究の「コロイド技術による新規発色材の開発」において、様々な金属や酸化金属の微粒子を合成し、陶磁器絵具用の新規顔料への応用を検討した。この研究で、従来、顔料で用いられている酸化金属等もナノサイズの微粒子にすれば、従来にない発色の顔料開発が可能になることがわかった。しかしながら、ナノ粒子は非常に凝集(微粒子が集まり大きな粒子になること)しやすく、そのまま使用した場合、ナノ粒子特有の発色は得られにくい。そこで本研究では、顔料として利用可能なナノ粒子をコーティングや高分散化する等の複合化技術で、ナノ粒子の特性を生かした、

安全な新規無機顔料開発を行う。

本年度は昨年の「コロイド技術による新規発色材の開発」¹⁾で開発した黄色着色材(母材のシリカにナノサイズの銀微粒子を分散させて作製した)の構造等を解析した。

2. 実験方法

黄色着色材は、シリカに対する銀の含有量を約4～62wt%の範囲で変化させ作製した。この黄色着色材はX線回折、FE-SEM、TEMによって構造等を評価した。

3. 結果と考察

3.1 黄色発色材

開発した黄色着色材は黄色い粉末状になっている



図1 黄色着色材 左から銀含有量4%(試料No.21)、同6%(No.46)、同8%(No.19)、同21%(No.28)、同35%(No.15)、同62%(No.22)

(図1) ¹⁾

図2は銀含有率4%、8%、21%の黄色着色材のX線回折結果である。

銀のピークがでており、銀の含有率が多いほどピークが大きくなっている。

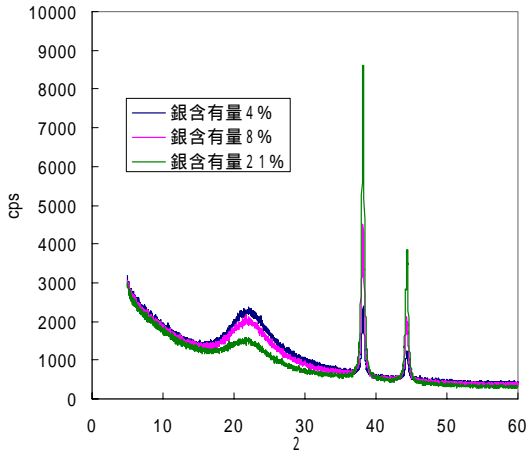


図2 黄色着色材のX線回折結果

これから、この黄色着色材は、母材の非晶質シリカと金属の銀から構成されていることがわかる。次にこの黄色着色材に含有する銀の分散状態を電界放射型電子顕微鏡(FE-SEM)の反射電子像で調べた。

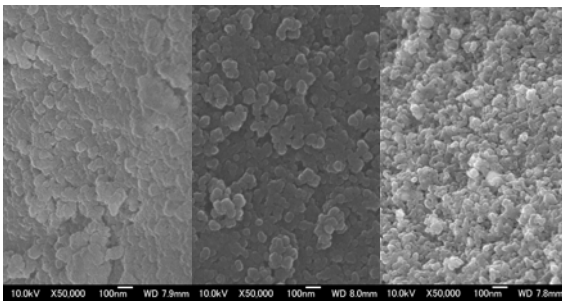


図3(a) 黄色着色材のSEM像 左から銀含有量4%、同8%、同35%

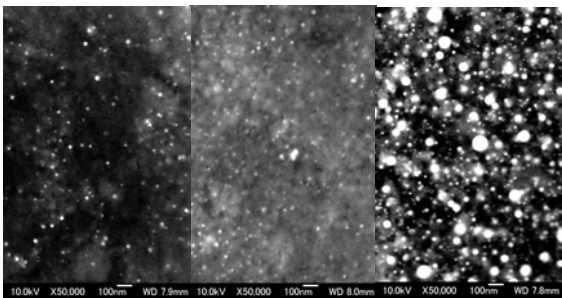


図3(b) 黄色着色材の反射電子像 左から銀含有量4%、同8%、同35%

図3は、銀含有率が異なる黄色着色材のFE-SEM像(a)と同じ視野の反射電子像(b)である。

反射電子像では、より原子番号が大きい粒子が白くなる。この場合、周りより白くなっているのが銀粒子である。これから、銀はシリカの母材に比較的均一に分散されている様子がわかる。

また、銀の含有量が増えるに従って、銀の微粒子の量が増えている様子がわかる。

また銀含有量35%の試料では、100nmを超える大きな銀粒子ができていくことがわかる。

従って、銀含有量が35%以上の試料が灰黄色になっているのは、銀の含有量が増える事によって、銀粒子の一部のサイズが大きくなり、黄色から灰色になったためだと考えられる。

(銀は一般的に粒子サイズが小から大に変わること、黄色 紫色 黒灰色と変化する)

次に、透過電子顕微鏡(TEM)で黄色着色材を調べた(図4)

この黒く写っているところが銀粒子で、サイズは約20nm程度で前述のFE-SEMの結果とほぼ同様なサイズになっていることがわかる。

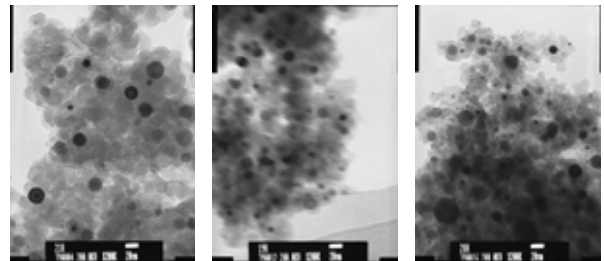


図4 黄色着色材のTEM像 左から銀含有量4%、同8%、同21%

3.2 黄色上絵

次に、開発した黄色着色材を市販の無鉛フリットに添加し、黄色上絵具を作製した。さらに、これを用い800℃で陶板に焼き付け上絵(ガラス)にした。この上絵(ガラス)は昨年報告したとおり、黄色で透明性を有していた。¹⁾

図5は試作した上絵ガラスのSEM像と同じ視野での反射電子像である。銀の微粒子(白く光っている点)が上絵ガラスに均一に分散している様子がわかる。

また図6は、同じく黄上絵ガラスのTEM像である。

これからも同様な様子がわかる。

図7は、この黄色着色材を用い、作製した黄色上絵（手描き）の応用例である。

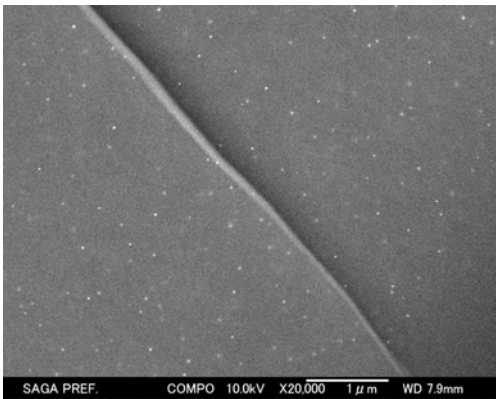
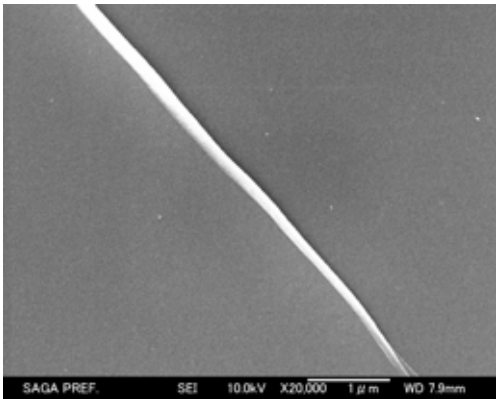


図5 黄色着色材2%添加上絵ガラスのSEM像(上)と同視野の反射電子像(下) (銀含有量8%試料)

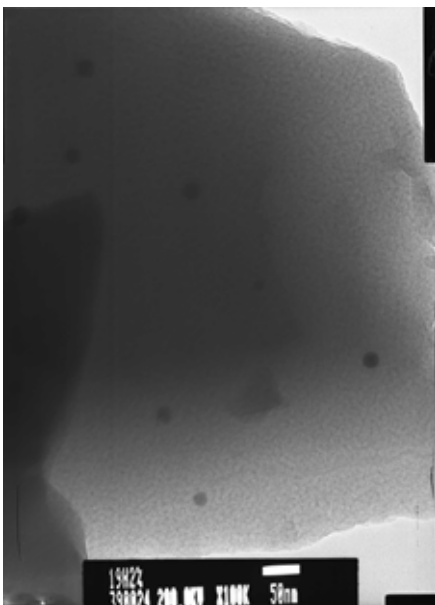


図6 黄色着色材2%添加上絵ガラスのTEM像 (銀含有量8%試料)

4. まとめ

作製した黄色着色材は、X線回折の結果から、母材である無定形のシリカ（一部クリストバライト）とAgで構成されている事がわかった。また、TEM観察によって、銀含有量4wt%の試料の場合、5~20nmの大きさのAg微粒子が母材のシリカに分散されている事を確認した。

銀含有量が4wt%の黄色着色材は薄黄色で、6wt%,8wt%の試料では黄色が徐々に濃くなり、21wt%の試料は濃黄色になった。

これから、この黄色着色材は銀の含有量が約20wt%位までは、銀含有量が増すに従って、色彩が濃くなっている事がわかる。

しかし、銀含有量62wt%の試料は灰黄色と変化した。これは母材に対する銀含有量が高くなることで、Ag粒子の一部が大きくなっているためである事が、FE-SEMの反射電子像やTEM観察でわかった。

また、この黄色着色材を用いて作製した黄色上絵（ガラス）をFE-FEM,TEMで分析したところ上絵ガラス中に、約20nmの銀微粒子が比較的均一に分散されていることがわかった。



図7 黄色着色材を用いた上絵具の応用例

参考文献

- 1) 白石敦則、佐賀県窯業技術センター平成17年度業務報告書,45-47(2006)

