

# 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い、これを用いて、陶磁器用絵具を開発する。本年度は、大阪大学で開発された有害物質を含まない黄色顔料を用いて、黄色無鉛上絵具の開発を行った。その結果、この黄顔料を使用し作製した黄色無鉛上絵具は、有鉛の濃黄や中黄に近い色合いの上絵を再現できることが解った。

## 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従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。

当センターでは、従来の有鉛きび黄（鉛ガラスに鉄を添加して作製した透明性が高い黄色）の代替品として、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黄色着色材を開発した。<sup>1)</sup>

この黄色着色材を用いることで、透明性が高く、従来の有鉛きび黄の発色や透明性に近い無鉛黄色上絵の作製が可能になる。

しかしながら、有田地区で用いられる黄色上絵具には、このきび黄以外に、濃黄、中黄（鉛 - 鉄 - アンチモン系）と呼ばれる上絵具もある。これは、きび黄よりやや透明性が劣っているものの、彩度が高く、やや赤みを帯びている上絵具であり、この絵具もまた、無鉛化の要望がある。

一方、大阪大学の今中教授、増井准教授らが従来のジルコンプラセオジウム黄顔料より鮮やかでかつ、有害物質を含まない黄顔料を開発した<sup>2)</sup>

本研究では、この大阪大学で開発された有害物質を含まない黄色顔料を用いて、黄色無鉛上絵具の開発を行った。

## 2. 実験方法

市販の無鉛上絵フリット4種（盛用、描用各2種類ずつ）に $Ce_{0.44}Zr_{0.35}Bi_{0.21}O_{1.895}$ （大阪大学、今中教授提供・黄顔料、以下；阪大黄顔料）を加え（盛用フリットには3wt%添加、描用フリットには20wt%添加）、自動乳鉢で10min乾式混合粉碎し、上絵具を作製した。

作製した上絵具を陶板（石灰釉施釉品）上に絵付けし、これを電気炉で800 - 30分間焼成（昇温100 /hr）し、黄色上絵発色試験試料を作製した。

また、発色比較のため市販の黄色有鉛上絵具、ジルコンプラセオジウム顔料を用いた無鉛上絵具も同様な方法で試料を作製した。

これら試料は、日本電色工業製SZ - 80を用いて、色差測定（ $L^*a^*b^*$ ）を行った。

さらに、この阪大黄顔料上絵の耐酸性を調べるために、上記上絵具で、盃（直径約8cm、容量約30ml）に、1辺が4cmの四角の面積を絵付け（上絵層形成）し、これを電気炉で800 - 30分間焼成（昇温100 /hr）し、黄色上絵耐酸試験試料を作製した（図1）。

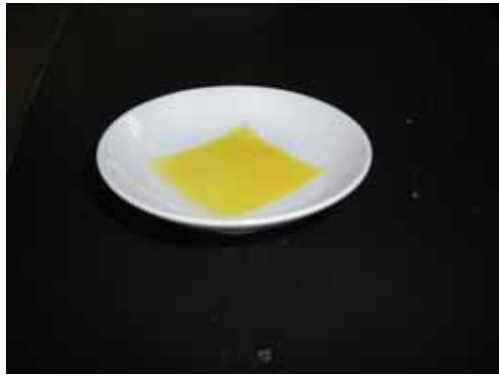


図1．耐酸試験用試料（盃）

この盃に4%酢酸水溶液をいれて、25℃の室温で24時間放置した後、この溶液をICP発光分析装置（島津ICPS-8100）の簡易定量法でCeとBiの溶出量を分析した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 発色試験結果

作製した上絵発色試験の試料を図2に示す。また色差測定結果を表1に示す。



図2 上絵発色試験結果

上段左；濃黄（有鉛） 下段左 中黄（有鉛）

上段右；阪大黄20%（無鉛） 下段右；阪大黄3%（無鉛）

色差測定の結果から、阪大黄顔料を用いた試料は、有鉛の濃黄や中黄に近い色合いを無鉛で再現できることが解った。

また、目視での評価も同様で、阪大黄顔料を用いた試料は、有鉛の濃黄や中黄に近い色合いを無鉛で再現できることが解った。

阪大黄顔料を用いた試料は、市販のジルコンプラセオジウム黄顔料を用いた試料に比べ、やや赤みの

ある鮮やかな黄色を呈した。

表1．上絵具の色差測定結果

試料名	L*	a*	b*
濃黄(厚) 有鉛	79.46	1.34	58.55
濃黄 有鉛	82.84	-3.00	60.23
中黄 有鉛	84.09	-6.20	59.58
薄黄 有鉛	88.20	-10.73	42.24
阪大黄 3% 無鉛 A-盛	84.65	-9.16	57.61
阪大黄 3% 無鉛 B-盛	84.13	-7.22	61.67
ジルコンプラセオ 3% 無鉛 A-盛	84.54	-14.55	41.69
阪大黄 20% 無鉛 A-描	86.23	-7.52	52.10
阪大黄 20% 無鉛 B-描	82.48	-0.41	66.59

#### 3.2 耐酸試験結果

溶出結果を表2、3に示す。

この耐酸試験後の試料を目視で確認した結果、上絵表面の劣化（光沢の低下等）は見られなかった。

この耐酸試験の結果、Ce, Bi 共に溶出が確認されたが、その量はわずかであるため、この黄顔料を上絵具に用いた場合の耐酸性は、良好であると考えられる。

表2．阪大黄顔料3%添加上絵の耐酸試験結果

	Bi 溶出量 (ppm)	Ce 溶出量 (ppm)
無鉛 A - 盛	0.5	0.2
無鉛 B - 盛	0.3	0.1

表3．阪大黄顔料20%添加上絵の耐酸試験結果

	Bi 溶出量 (ppm)	Ce 溶出量 (ppm)
無鉛 A - 描	0.7	0.1
無鉛 B - 描	1.6	0.2

### 4. まとめ

大阪大学で開発された有害物質を含まない黄色顔料（阪大黄顔料）を用いて、黄色無鉛上絵具の開発を行った。

その結果、阪大黄顔料は市販のジルコンプラセオ

ジウム黄顔料に比べ、陶磁器上絵の発色材として遜色ない発色結果となった。

むしろ、市販のジルコンプラセオジウム黄顔料より発色強度が高く、鮮やかでやや赤みをおびている黄色上絵具になる可能性がある。また、この阪大黄顔料を用い作製した黄色無鉛上絵具は、従来の有田焼の有鉛黄上絵具の一種である中黄、濃黄と呼ばれる上絵具に近い色合いのものが作製できる事が解った。さらに耐酸試験の結果から、この黄色無鉛上絵具は、陶磁器上絵としては十分な耐酸性を有することを確認した。

この結果から、この阪大黄顔料は陶磁器用上絵や琺瑯製品等の低融点ガラスの着色顔料として期待できる。

## 5. 謝辞

本研究を進めるにあたり、大阪大学の今中信人教授、増井敏行准教授には、試料の提供をはじめ、多くの研究指導を頂きました。御礼申し上げます。

## 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)
- 2) T.Masui,S.Furukawa,N.Imanaka,Chem. Lett.,35(2006)1032-1033