

佐賀県窯業技術センター
平成26年度
研究報告書

佐賀県窯業技術センター

平成 26 年度 研究報告書

目 次

経常研究

新規上絵着色材の開発 (I)	1
新規上絵着色材の開発 (II)	
シンクロトロン光分析による上絵発色機構の解明	6
高純度ジルコニアセラミックスの微量不純物分析技術の研究	10
太陽電池電極と光触媒用酸化チタンの開発	
1) 酸化チタン薄膜による Si 太陽電池の PID 抑制	15
太陽電池電極と光触媒用酸化チタンの開発	
2) ペルオキシチタン液を用いて作製した DSSC 電極の特性	20

調査研究

唐津焼用の高アルミナ質山瀬陶土の特性	25
--------------------------	----

新規上絵着色材の開発(I)

白石 敦則
佐賀県窯業技術センター

新規環境調和型緑色顔料を用い、陶磁器用新規上絵の開発を行った。この緑色顔料は非常に鮮やかな緑色を呈しており、また顔料の粉碎性が良好で且つ耐熱性が高かった。市販の無鉛上絵用フリットにこの緑色顔料試料を添加して、上絵具を作製し、陶磁器用無鉛緑色上絵試料を作製した。作製した新規緑色上絵は従来の伝統的な有田焼の緑色とは明らかに異なる非常に鮮やかな緑色を呈し、従来にない全く新しい発色の陶磁器用無鉛緑上絵となった。

Development of new color overglaze

Atsunori Shiraishi
Saga Ceramics Research Laboratory

Novel green colors of the overglaze decorations were developed by using environment-friendly new green pigments and lead-free frits. The pigments were easy to be pulverized to fine powder and hard to be melted in the frit at the temperature of preparing the overglaze. The colors of the overglaze decoration fired at 800°C on porcelain panels were brilliant green and were quite different from the conventional green colors using lead-free frits

1. はじめに

有田焼の大きな特徴の一つに色鮮やかな上絵加飾がある。有田焼の伝統的な上絵の色には緑、紺、黄、紫、赤(赤茶)の基本5色と黒、金、銀などがある。これに加え昭和時代には、青、ピンク、黄緑等の様々な色の顔料を用いた上絵が使用され、有田焼上絵の表現方法は向上してきた。しかしながら、陶磁器加飾に使用可能な新規発色の無機顔料は近年、あまり開発が行われておらず上絵の種類や彩度の向上は進んでいない。

一方で他分野の工業製品には、ここ最近様々な色が用いられており、新たなデザインと合わさってより魅力的な製品が多く市場に出てきている。また、色の種類を揃えることで製品の魅力を向上させる戦略をとっている製品もある。有田焼製品の新規顧客の獲得手段の一つとして、この様な色を用いた戦略が考えられ、今までにない鮮やかな色を用いた新しいデザインの陶磁器製品開発が有効であると思われる。そこで本研究では、新しい発色の上絵開発を目的とした。

当センターは平成 19 年度から、大阪大学今中研究室の協力で行った新規黄色上絵の陶磁器用着色材の開発などを行ってきた¹⁾。同研究室では、新しい環境調和型無機顔

料の開発を進めており、最近、非常に鮮やかな発色を呈す緑色顔料の開発に成功した²⁾。今回はこの環境調和型新規緑色顔料を用いて今までにない鮮やかな緑発色の無鉛上絵の開発を行った。

2. 実験方法

2.1 顔料評価

今回開発に用いた緑色顔料(図1)は、大阪大学今中研究室から提供された Y_2BaCuO_5 と $(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$ の2種で、表1に示した $L^*a^*b^*$ 値から解るように非常に鮮やかな緑発色を呈していた。

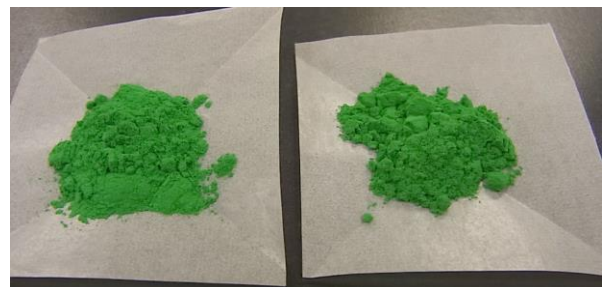


図1 緑色顔料試料
左側 Y_2BaCuO_5 右側 $(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$

この顔料の粉碎時の特性試験は自動乳鉢を用い粉碎時間を変化させることによって行った。粉碎前後の粒径変化、結晶性の評価は、走査型電子顕微鏡 JSM-6700FSS(日本電子工業)および X 線回折装置 X'pertPRO(PANalytical)を用いて行った。

表 1 新規緑色顔料の L*a*b*値

試料	L*	a*	b*
Y_2BaCuO_5	52.8	-45.7	22.5
$(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$	50.9	-47.4	23.4

2.2 上絵試料作製

上記顔料を媒溶力が異なる数種類の市販の上絵用無鉛フリットに 5wt%の割合で添加し、乳鉢で乾式混合して試験用上絵具を作製した。また、顔料添加量の変化が上絵発色に及ぼす影響の試験では、前記と同様な方法で顔料の添加量を 3~7wt%に変化させ試験用上絵具を作製した。

これら試験用上絵具に水と市販の凝集剤(ダミ液)を適量加え、天草撰上陶土及び石灰釉を用いて作製した約 4.5cm 角の施釉磁器陶板上にこの上絵具を筆で塗布した。これを十分に乾燥後、電気炉で 800°C-30 分間焼成(昇温 100°C/hr)し、上絵評価用試料陶板を作製した。作製した陶板は分光式色差計 SQ-2000(日本電色工業)を用いて L*a*b*値を測定した。

2.3 耐酸性評価

上絵の耐酸試験試料は、直径約 8cm の盃(容量 30ml)に約 4cm 角に上記上絵具を塗布し、乾燥後、電気炉で 800°C-30 分間焼成(昇温 100°C/hr)して作製した。この試料に 4%酢酸水溶液を満たし 23°Cで 24 時間放置後、この酢酸水溶液に含まれる上絵から溶出した顔料成分である銅とイットリウム濃度を ICP 発光分光分析装置を用いて測定して新規緑上絵の耐酸性を評価した。

3. 結果と考察

3.1 新規緑顔料

図 2 に大阪大学から提供された $(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$ 緑

色顔料試料の SEM 写真を示す。提供された緑色顔料試料は図 2(50 倍)の SEM 写真に示す様に 100 μ m以上の大きさに凝集した塊があり、このままでは上絵具には利用できない。しかしながら図 2(2000 倍)の SEM 写真を見てわかるように、この試料の一次粒子は非常に小さく、これが粉碎され均一に上絵ガラス相に分散されれば盛り上絵(和絵具)の重要な要素である透明性が期待できる。そこで、顔料の粉碎(解砕)試験を行った。

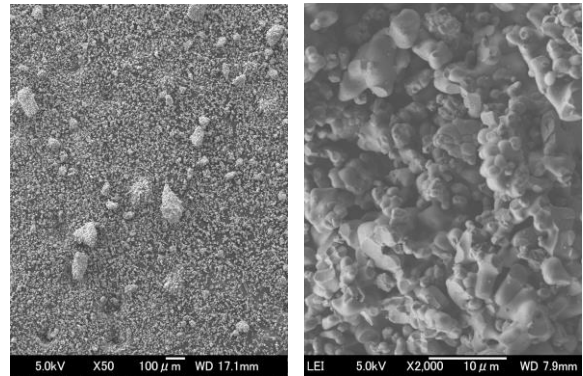


図 2 $(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$ 緑顔料試料の SEM 像
(左側 50 倍、右側 2000 倍)

図 3 は上記試料を乳鉢で 2 分程度粉碎した緑顔料試料の SEM 写真である。これからこの緑顔料試料は僅かな粉碎時間で容易に粉碎(解砕)され 10 μ m以下のサイズになり、上絵の透明性がある程度期待できる粒子サイズの条件になることがわかった。また、 Y_2BaCuO_5 の緑色顔料試料も同様な結果であった。

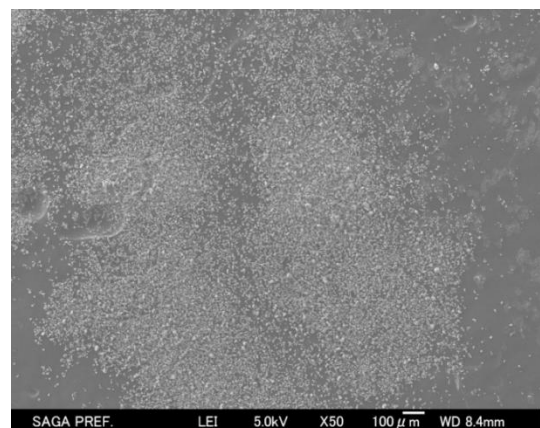


図 3 $(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$ 緑顔料試料を約 2 分間乳鉢粉碎後の SEM 像

さらに、上絵の透明性向上につながると思われる微粒化を目的として、この緑色顔料試料の粉碎試験を行った。その結果、この緑色顔料試料は自動乳鉢で 30 分間粉碎することで大半が 3 μ m 以下のサイズになり、非常に小さく粉碎された。しかし一般的な無機顔料と同じく、粉碎を進めることでこの緑色顔料試料特徴である鮮やかな発色が弱く(薄く)なってしまった(図 4)。但し、粉碎前と 30 分間粉碎後の緑色顔料試料の X 線回折試験結果(図 5)では、結晶構造の大きな変化は認められず、この緑色顔料試料は粉碎による分解等の化学組成の変化が無いことがわかった。



図 4 粉碎が緑色顔料試料の発色に及ぼす影響

以上の結果から、この緑色顔料試料は粉碎性に優れ、上絵顔料として利用しやすい一方、他の多くの無機顔料と同様に過剰に粉碎しない方が鮮やかな発色につながる事がわかった。

そこで以後の上絵評価試験では無鉛フリットと混合する前の緑色顔料試料の予備粉碎は自動乳鉢で2分程度とした。

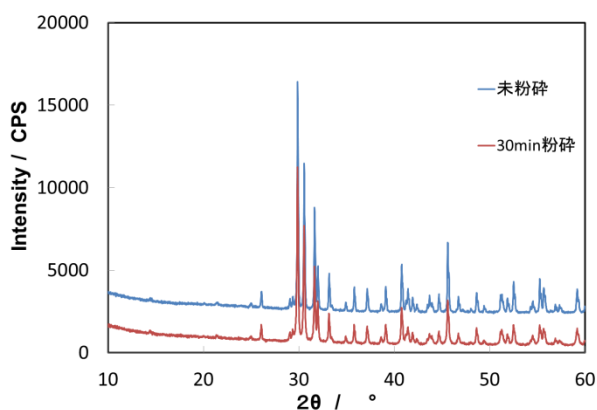


図 5 緑色顔料試料の粉碎による影響

また、この緑色顔料試料を一般的な上絵焼成温度であ

る 800 $^{\circ}$ C で 30 分間加熱試験を行ったが、発色変化はほとんどなかった。さらに温度を上げた加熱試験を行ったが 1000 $^{\circ}$ C で 30 分間加熱しても顔料の発色変化は起きなかった。しかしながら、1100 $^{\circ}$ C 30 分間加熱試験で緑色顔料試料の発色が暗く変色した。この加熱試験の結果からこの緑色顔料試料は上絵具や 1000 $^{\circ}$ C 焼成までの低融点釉(例えば交趾釉等)への利用の可能性がある事がわかった。

3.2 上絵発色試験結果

陶磁器着色に用いる一般的な顔料はスピネル系やアルミナ系等のガラスに熔けにくい構造を有している。一方この緑色顔料試料はこれらの顔料と異なる化学組成であり、また先に述べたようにこの顔料の一次粒子は非常に小さい。このため 800 $^{\circ}$ C での上絵(ガラス)にこの顔料が熔融、分解する可能性がある。そこで有田地区で市販されている複数の無鉛フリットを用いてこの緑色顔料試料を用いた予備的な発色試験を行った。

媒溶力が高い無鉛フリットを使用した場合、上絵が白濁し、この緑色顔料試料の特徴である鮮やかな発色は得られなかったが、媒溶力が比較的 low、Na、K 等のアルカリ金属が比較的多く含まれるフリットを用いることで良好な発色が得られたため、今回の試験にはこのアルカリ金属が比較的多く含まれる市販の無鉛フリットを用いて試験を行った。

図 6 に $(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$ と Y_2BaCuO_5 の緑色顔料試料を無鉛フリットにそれぞれ 5wt% 添加して作製した上絵試料の写真を示す。また、表 2 に各上絵試料の色差測定結果(L*a*b*値)を示す。



図 6 新規緑上絵の発色試験結果

左 $(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$ 添加品 右 Y_2BaCuO_5 添加品

表2 緑上絵試料の色差測定結果

試料名	L*	a*	b*
Y ₂ BaCuO ₅ 5%添加品	60.1	-47.0	18.5
(Y _{0.9} Lu _{0.1}) ₂ BaCuO ₅ 5%添加品	58.8	-45.2	17.3

作製した緑上絵は従来の有田焼上絵の伝統的な緑色(例えばもよぎ等)とは明らかに異なる非常に鮮やかな緑色を呈した。また、この上絵は透明性もあり、従来の無鉛上絵にない全く新しい発色の陶磁器用無鉛緑上絵となった。Y₂BaCuO₅と(Y_{0.9}Lu_{0.1})₂BaCuO₅の違いによる上絵発色は(Y_{0.9}Lu_{0.1})₂BaCuO₅を用いた試料の方がわずかに鮮やかな印象であったが、その差は大きくはなかった。

さらに、顔料添加量の変化による上絵発色変化を調べた結果を図7及び表3に示す。



図7 顔料添加量に変化による上絵発色試験結果
左から添加量 3%, 4%, 5%, 6%, 7%

表3 顔料添加量の変化による上絵発色の影響

添加量(wt%)	L*	a*	b*
3	66.7	-46.8	20.9
4	59.7	-53.3	23.7
5	56.6	-56.1	22.4
6	54.3	-57.0	23.6
7	52.4	-56.0	22.7

この顔料添加量試験には顔料の製造コスト的に有利なY₂BaCuO₅の緑色顔料試料を用いて行った。また、上絵層の厚さが上絵発色に大きく影響を及ぼすために、この試験の試料を作製する際に上絵の厚みができるだけ同じになるようにした。尚、同じY₂BaCuO₅ 5%添加品である表2と表3の試料の色差結果の違いはこの上絵層の厚みの違いが大きな原因である。

図8は表3の色差結果をグラフ化したものである。L*値

は明るさを表す指標で、この値が大きくなるほど、上絵が明るい事を表す。また、緑色の指標であるa*値が小さくなる(-の値が大きくなる)ほど緑色が強いことを表している。

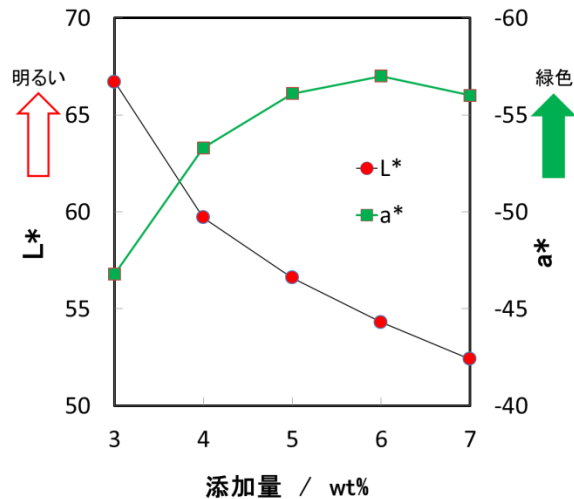


図8 顔料添加量変化におけるL*, a*値の影響

図8の結果から、緑色顔料試料の添加量6wt%品がa*値が最少になった。また、L*値は添加量が増すに従い小さくなり、暗くなった。目視による上絵の透明性の確認ではやはり緑顔料試料の添加量が増すことで悪くなる傾向があった。

これらの結果から、この緑色顔料試料の添加量を変化させることで、色合いや透明性を調整することができることがわかった。

3.3 上絵の耐酸試験結果

食品衛生法では、陶磁器製品に含まれる有害な鉛やカドミウムが食酢や果実酸によって溶出する事による人体への悪影響を防ぐために、食酢とほぼ同じ濃度の4%酢酸水溶液を用いた鉛、カドミウム溶出試験で規制を行っている。

今回開発した新規緑上絵はフリット、顔料とも鉛、カドミウムは含まれていない。しかしこの食品衛生法の溶出試験方法は上絵の耐酸性の指標になるために、今回はこの新規緑上絵の耐酸性をこの溶出試験方法で4%酢酸水溶液中に溶出した顔料成分である銅とイットリウム濃度を測定することにより耐酸性を評価した。

(Y_{0.9}Lu_{0.1})₂BaCuO₅ 緑色顔料試料 5wt%添加品の上絵試

料の溶出試験結果は、銅が2.2ppm、イットリウムが3.5ppmと比較的多めの溶出であった。溶出試験後の上絵表面の光沢は試験前と比べ大きく劣化していなかったが上絵にはクラックが多く発生していた。このクラックが原因となり銅やイットリウムの顔料成分が溶出したと考えられる。

また、この緑顔料試料を用いて作製した溶出試験前の上絵試料や発色試験用の上絵試料の大半に同様のクラックが発生していた(図9)。この原因は試験に用いた無鉛フリットが比較的大きな熱膨張係数を有していた上に顔料の一部が上絵に溶出し、顔料成分であるBaが熱膨張係数をさらに大きくしたためと考えられる。実際にこの緑色顔料試料を用いて作製した上絵試料の熱膨張係数を測定した結果 $7.29 \times 10^{-6}/K$ とかなり大きな値となっていた。しかしながら市販の無鉛フリットそのままではこの新規緑上絵の鮮やかな緑発色を維持しつつ、熱膨張係数を下げ、上絵に発生したクラックの抑制は難しい。この問題を解決するためには熱膨張係数を下げる等のフリットの改良が必要である。



図9 上絵試料に発生したクラックの例

今後はフリットの改良を含めこの新規緑上絵の完成を目指していく予定である。

4. まとめ

大阪大学今中研究室が開発した環境調和型緑色顔料を用い、陶磁器用新規上絵開発を行った。緑色顔料試料の化学組成は、 Y_2BaCuO_5 と $(Y_{0.9}Lu_{0.1})_2BaCuO_5$ で共に非常に鮮やかな緑色を呈しており、顔料の粉碎性が良好で且つ $1000^\circ C$ 程度の耐熱性が確認された。

市販の無鉛上絵用フリットにこの緑色顔料試料を添加して、上絵具を作製し、新規緑上絵試料を作製した。

この新規緑上絵は従来の伝統的な有田焼の緑色とは明らかに異なる非常に鮮やかな緑色を呈した。また、この緑上絵は透明性もあり、従来の無鉛上絵にない全く新しい発色の陶磁器用無鉛緑上絵となった。また、この緑顔料試料の添加量を変化させることで、上絵の色合いや透明性を調整することができることがわかった。

この新規緑色上絵の耐酸性を確認するために4%酢酸水溶液を用いた溶出試験を行った。その結果、緑色顔料の組成である銅2.2ppmとイットリウム3.5ppmの溶出を確認した。この溶出の大きな原因は上絵に発生したクラックであり、上絵ガラス中に顔料成分のBaが溶け上絵の熱膨張係数が $7.29 \times 10^{-6}/K$ と大きくなったためであると考えられる。したがって今後は上絵の熱膨張係数を $6.5 \times 10^{-6}/K$ 程度まで下げるようなフリットの改良を行い、この新規緑上絵の完成を目指していく予定である。

謝辞

本研究を行うに当たり、大阪大学 今中 信人教授、鳥取大学 増井 敏行教授、大阪大学 温都 蘇博士、他今中研究室の方々に緑顔料試料の提供や様々な研究指導を頂きました。深く感謝いたします。

参考文献

- 1) T. Masui, A. Shiraiishi, S. Furukawa, Wendosu, N. Nunotani and N. Imanaka, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 85[1], 9-13 (2012).
- 2) T. Masui, N. Takeuchi, H. Nakado, N. Imanaka, Dyes and Pigments., 113, 336-340 (2015).

新規上絵着色材の開発(Ⅱ) シンクロトン光分析による上絵発色機構の解明

白石 敦則
佐賀県窯業技術センター

本研究では今までにない鮮やかな銅赤色上絵開発を目的とした。上絵に加える還元剤の種類や添加量の検討を行った結果、ピンク色の銅上絵を開発した。XAFS 測定の結果からこの銅上絵中の銅の状態は、辰砂釉中の銅の状態に非常によく似ており、辰砂釉同様に赤色発色させることができる可能性を見いだした。

Development of new color overglaze Research on coloring mechanisms of over-glaze by synchrotron light analysis.

Atsunori Shiraishi
Saga Ceramics Research Laboratory

The purpose of this study is development of red color overglaze using copper component. Several kinds of reductant agents were added to prepare overglaze using copper. Finally, Pink color overglaze were derived by adding Si and Al powder as reductant agents. According to the result of XAFS analysis, the state of copper in the pink overglaze was very similar to that in red glaze “Shinsha”. Therefore, it is considered that red color overglaze could be obtained as same as “Shinsha” using copper.

1. はじめに

有田焼の大きな特徴の一つに色鮮やかな上絵加飾がある。有田焼の伝統的な上絵の色には緑、紺、黄、紫、赤(赤茶)の基本5色と黒、金、銀などがある。これに加え昭和時代には、青、ピンク、黄緑等の様々な色の顔料を用いた上絵が使用され、有田焼上絵の表現方法は向上してきた。しかしながら、陶磁器加飾に使用可能な新規発色の無機顔料は近年はあまり開発が行われておらず、上絵の種類や彩度の向上は進んでいない。

一方で他分野の工業製品には、ここ最近様々な色が用いられており、新たなデザインと合わさってより魅力的な製品が多く市場に出てきている。また、色の種類を揃えることで製品の魅力を向上させる戦略をとっている製品もある。

有田焼製品の新規顧客の獲得手段の一つとして、この様な色を用いた戦略が考えられる。特に鮮やかな赤や黄色、金、銀等の派手な配色の製品を好むと言われている中国や米国の顧客獲得のためには、今までにない鮮やかな色を用いた新しいデザインの陶磁器製品開発が有効であると思われる。特に赤色は、「柿右衛門の赤」の例

でわかるとおり、数多い色の中で消費者の関心が高い方であり、もし今までにない鮮やかで且つ安全な赤色上絵が開発されれば、他産地との差別化で有利になると考えられる。

現在、陶磁器で利用されている代表的な赤系の色を図1に示し、この中で陶磁器上絵に用いられている物の特徴等を表1に示す。



図1 陶磁器で利用されている代表的な赤系の色
左から 鉄赤上絵、セレン赤上絵、金赤上絵、クロムスズ赤上絵、辰砂釉

表1 代表的な赤系陶磁器上絵

種類	発色源	色	使用可能温度	その他
鉄赤	Fe ₂ O ₃ 微粒子	茶赤	~800°C	有田伝統色
セレン赤	硫化セレン (硫セレン化カドミウム)	赤	~800°C	有害性
金赤	金微粒子	赤紫	~800°C	高価 発色が不安定
クロムスズ赤	スフェーン (CaO SnO ₂ SiO ₂ Cr ₂ O ₃)	赤紫	~1300°C	不透明、彩度低

鉄赤は有田の伝統色であり、発色は赤茶色である。セレン赤はこの中で最も鮮やかな赤色発色を呈するが、発色材に硫セレン化カドミウムを用いるために有害性の問題がある。金赤、クロムスズ赤はともに赤紫色の発色を呈するが、金赤は発色の安定性と価格の問題があり、クロムスズ赤は彩度が低く、また上絵の透明性が低いという課題がある。

一方で辰砂釉といわれる銅を用いた比較的きれいな赤色釉がある。この銅赤釉は毒性がなく、原材料価格が安価という利点があるものの、発色の安定化が難しく、還元雰囲気での焼成が必要である。もし銅を発色材とした銅赤釉のような発色の全く新しい赤色上絵が開発できれば、前記のとおり新しい有田焼製品開発の重要な手段の一つになると考えられる。

そこで、本研究では今までにない鮮やかな銅赤上絵開発を試みるとともに、この銅赤上絵開発に必要な不可欠な情報と考えられる銅赤釉および銅赤上絵の赤色発色の機構をシンクロトン光分析によって調べた。

2. 実験方法

2.1 銅上絵の作製

有田地区で市販されている上絵用無鉛フリットに、0.5wt%の割合で、 Cu_2O を添加し、自動乳鉢で乾式混合して基本となる銅上絵具を作製した。これに銅の還元作用があると思われる SnO 、 C (黒鉛)、 Si 、 Al 等を用い、これら還元剤の種類と添加量(0.05～1wt%)を変化させ、銅上絵具試料を作製した。

これら銅上絵具に水と市販の凝集剤(ダミ液)を適量加え、天草撰上陶土及び石灰釉を用いて作製した約 4.5cm 角の施釉磁器陶板上にこの上絵具を筆で塗布した。これを十分に乾燥後、電気炉で 800°C-30 分間焼成(昇温 100°C/hr)し、上絵評価用試料陶板を作製した。作製した試料は目視による色評価を行なった。

2.2 シンクロトン光分析

上絵評価用試料陶板の上絵(ガラス)部分を楔形の薄片試料に加工し、この上絵部分の CuK 端の XAFS 測定を行なった。XAFS 測定は九州シンクロトン光研究センターの BL11 で Lytle 検出器を用い蛍光法によって測定した。

銅赤上絵開発において参考となる赤色発色前後の銅赤釉試料は、上記上絵試料同様に楔形の薄片試料(図 2)に加工し、これのガラス部分の X 線小角散乱測定(SAXS)を行なった。SAXS 測定条件はカメラ長 636mm で検出器は PILATUS (84mm)を使用した。測定は透過法で、X 線エネルギーは 8 又は 12keV で行った。



図2 銅赤釉試料(シンクロトン分析用試験片)

3. 結果と考察

3.1 銅上絵作製

酸化雰囲気焼成で通常、青色もしくは緑色発色する銅上絵を赤色発色させるためには、還元雰囲気による焼成が必要である。しかし、有田焼の上絵焼成工程では通常電気炉を用い、酸化雰囲気での焼成を行う。このため酸化雰囲気の電気炉焼成で上絵を赤色発色させるためには、上絵具中の酸化銅を還元する還元剤をあらかじめ絵具に添加する必要がある。また、絵付け作業の安全性や簡易性を考えた還元剤の選定を行わなければならないので、水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)のような反応性が高いものは使えない。

そこでまず、銅上絵に添加する還元剤の種類を検討した。その結果 Si や Al の粉末を加えることで上絵中の銅が酸化(青色発色)されずに、ピンク色発色することがわかった。また、 Si より Al の方がより明るいピンク色の発色を呈した。さらにこの還元剤としての Al の添加量の検討を行った結果、銅上絵具試料に対し添加量 0.1wt%程度が最も明るいピンク色になる事がわかった(図 3)。また、酸化銅の添加量や還元剤の種類や量が同じでも使用した無鉛フリットの種類が異なることで上絵の発色が変化した。

但し、図 3 の結果からわかるように、この銅上絵は目標

の辰砂釉のような赤色には遠く及ばない淡いピンク色の発色であった。



図3 開発した無鉛銅上絵
(ABの試料は無鉛フリットの種類が異なる)

3.2 XAFS 測定結果

このピンク色銅上絵及び銅標準試料のCuK端のXAFS測定結果を図4に示す。このピンク色発色した上絵中の銅は、標準試料の金属銅に近い波形を示した。

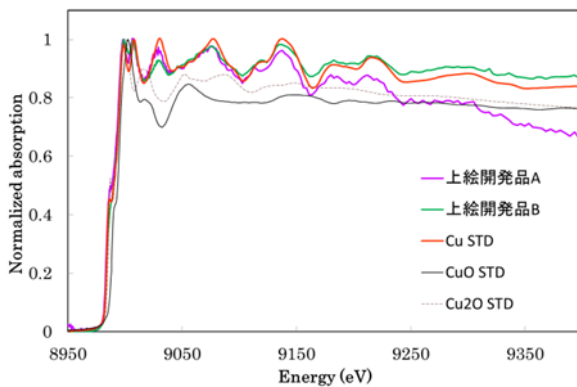


図4 開発した銅上絵及び銅標準試料のCu K-edge XAFS結果

また、このピンク色銅上絵のXAFS波形は既報¹⁾で報告した銅赤釉のXAFS結果に非常に似ている(図5)。これから、この銅上絵試料中の銅の状態と銅赤釉中の銅の状態は、非常に近い状態にあると考えられる。

一方、図6(左側)を見てわかるとおり、銅釉も作製条件によっては今回の銅上絵試料に似たピンク色に発色する。このピンク色発色の銅釉を再加熱すると鮮やかな赤色発色を呈する(図6右側)場合があることは広く知られている。

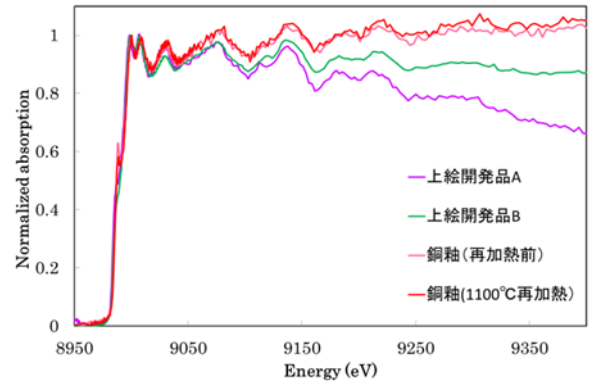


図5 開発した銅上絵及び銅釉のCu K-edge XAFS結果

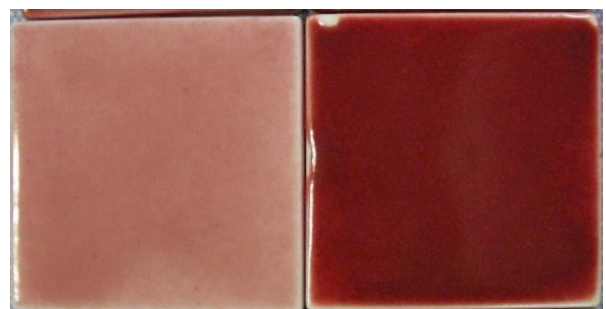


図6 辰砂釉(銅赤釉)の再焼成による色変化例
左:再焼成前、右:1100°C再焼成後

上絵と釉の違いはあるが、ガラス中の銅の状態が非常に似ていて、またピンク色の発色も似ているため、今回開発したピンク色銅上絵も辰砂釉同様に赤色に変色する可能性があると考えた。このためにも、銅釉(辰砂)の赤色変色の条件や赤変色の機構を知ることは不可欠であり、銅釉の赤色変色前後の銅の状態変化を知る必要がある。

図7は再焼成によって赤色発色した銅釉の薄片をビデオマイクロスコープで拡大した写真である。これから釉中の気泡の周りに沿って釉(ガラス)が赤く発色しており、気泡に閉じ込められている還元性ガス(COやH₂)が赤発色に影響していると考えられる。またこの写真からは赤色部の粒子の存在が確認できなかった。

この銅釉の試料中には赤色変色前後ともに金属銅が存在していることをXAFS結果から確認しているが、赤色発色前後でのこの銅の状態がどのように変化しているかはXAFS測定では確認できていない。またXAFS測定により確認された銅釉中の金属銅もTEM観察では確認できていない¹⁾。

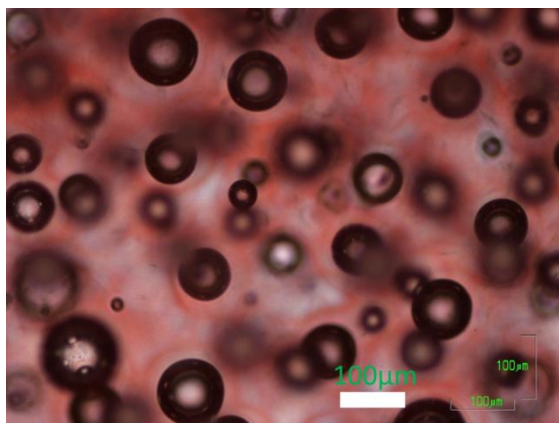


図7 銅赤釉の拡大写真(100倍)

これらの事から、XAFS 測定で確認された金属銅は、当センターのTEMでは確認が難しい数nm以下のサイズの粒子であると推測される。

3.3 SAXS 測定結果

赤発色前後の釉試料を用いX線小角散乱(SAXS)測定を行うことで、銅釉中の銅の粒子径を調査した。

図8に示したSAXS結果からわかるとおり、今回測定した赤色、ピンク色試料は、共に散乱が認められなかった。今回の測定では、0.88nm～16nmの間のサイズの粒子が測定できる条件なので、0.88～16nmの粒子はこの部分にはなく、これは以前行ったTEMの結果¹⁾と合致している。また、検出器位置を変更し0.66nm以上の測定ができる条件に変更して測定したが、装置に使用しているポリイミドフィルムが原因の散乱が0.7nm付近出現し、銅粒子由来の散乱と区別がつかなかった。



図8 銅赤釉のSAXS測定結果

4. まとめ

今までにない鮮やかな銅赤色上絵開発を目的とし、上絵に加える還元剤の種類や添加量の検討を行った結果、

ピンク色の銅上絵を開発した。この銅上絵中の銅の状態はXAFS分析の結果から銅赤釉中の銅の状態に非常によく似ており、銅赤釉同様に赤色発色させることができる可能性があると考えられる。このためにも、銅釉の赤色変色の条件や赤変色の機構を知ることは不可欠であり、銅釉の赤色変色前後の銅の状態変化を知る必要がある。

銅釉について、XAFSの結果から金属銅の痕跡がある事とTEM、SAXS測定の結果から0.88nm～16nmの粒子は存在していない事がわかった。もし、金属銅が銅釉の発色変化に影響していれば0.88nm以下のサイズのもので、ピンク色と赤色の試料ではサイズ等の変化があるかもしれない。したがって、今後は広角回折等の実験方法を用いこの銅釉試料の0.88nm以下の粒径測定を行う予定である。

謝辞

今回の研究を進めるにあたり、九州シンクロtron光研究センターの平井所長、瀬戸山研究員、村上研究員をはじめ九州シンクロtron光センターの職員の方々に多大なご指導、ご協力を頂きました。深く感謝申し上げます。尚、本研究は県の地域課題解決支援事業よって行われた。

参考文献

- 1) 白石敦則他, 佐賀県窯業技術センター平成23年度研究報告書, 59-63(2012).

高純度ジルコニアセラミックスの微量不純物分析技術の研究

志波雄三

佐賀県窯業技術センター

本研究は高純度安定化ジルコニアの定量分析において、下限 0.001wt%程度まで精度よく分析できる微量不純物分析技術を確立することを目的とした。マイクロ波水熱処理装置を使用して、マトリックス用ジルコニアの溶解には硫酸(1+2)に少量のフッ化水素酸を添加することで短時間溶解ができた。安定化ジルコニアの溶解には硫酸(1+2)のみで短時間溶解ができた。また本研究で分析に使用した ICP 発光分光分析装置では要求下限に対応できない感度が低い元素があることも分かったが、本研究での前処理および測定方法は日本セラミックス協会認証標準物質を測定した値と認証値の比較により妥当性が確認でき、微量不純物が 0.001wt%程度まで分析可能なことが分かった。

Study of chemical analysis technique of trace impurities in high purity stabilized zirconia

Yuzo Shiwa

Saga Ceramics Research Laboratory

This study was aimed for the technical establishment that could measure the determination of trace impurities in high purity stabilized zirconia to lower limit level around 0.001wt% by ICP-AES. Microwave hydrothermal treatment apparatus was used for the pretreatment of the sample. Zirconia powder for matrix was dissolved in sulfuric acid(1+2) solution with a small amount hydrofluoric acid in a short time. Stabilized zirconia was dissolved only in sulfuric acid(1+2) in a short time. There was the element of the low sensitivity that could not support with a demand lower limit level with the ICP-AES apparatus which we used for determination in this study. But as for pretreatment method of this study and the method for measurement, a validity was confirmed by the result value of a measurement of the Ceramic Society of Japan certified reference material and the comparison of the certification value. And measurement accuracy of trace impurities was possible to around 0.001wt%.

1. はじめに

現在、太陽電池や燃料電池などの新エネルギー関連製品は高性能化が進み、これらを構成するセラミックス製品も高純度化が求められている。当県においても燃料電池関連部材を製造する企業が出てきており、製品の品質管理のため不純物成分の定量分析の依頼が増加している。

不純物成分は微量でも含有すると製品へ悪影響を及ぼすため、微量分析は企業の注目度が高まっている。当センターにおける定量分析は ICP 発光分光分析による微量分析を行っているが、近年は定量分析値として下限 0.001wt%程度が要求されるようになってきており、これに対応する検証等が十分になされていないのが現状である。

本研究の前報¹⁾では、実試料溶液に模した溶液を調製

し ICP 発光分析においてマトリックス成分が微量成分へ及ぼす影響を調べた。その結果、微量成分の元素によっては分光干渉による影響があることが分かった。また検量線においては、全元素についてマトリックス成分があると発光強度が低下することが分かり、マトリックス合わせの重要性が確認された。

本研究では安定化ジルコニアの実試料を定量分析する一連の作業を通じて、効率的な前処理方法、標準溶液の調製方法、良好な測定条件の検討および測定結果の統計処理を行った。また日本セラミックス協会の認証標準物質も測定を行い、分析方法の妥当性も検証して当センターにおける環境での微量不純物の分析技術を確立することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料と溶解方法

溶液化する試料は、第一希元素化学工業製のスカンジウムセリア安定化ジルコニア(品名:10Sc1CeSZ)を3種類(以下、ScCeSZ①、ScCeSZ②、ScCeSZ③と略記)、およびイットリア安定化ジルコニア(品名:HSY-8)を1種類(以下、YSZと略記)を用いた。

また前処理および測定方法などの検証用試料として日本セラミックス協会より組成が値付けされている認証標準物質 JCRM R 053 ジルコニア微粉末 No.3(以下、R053と略記)を使用した。なお、マトリックス成分には酸化ジルコニウム(ZrO_2 , Puratronic[®], 99.978%, Johnson Matthey 社製)以下、 ZrO_2 99.978と略記)を用いた。

これら試料の溶解方法については前報¹⁾の中で「試料を約0.2g秤量し H_2SO_4 (1+1) 10mLで溶かし、純水を加え約100gにする」としていたが、本研究では更に短時間で溶解できる条件を探るため、硫酸をベースとした溶解方法を検討した。溶解の溶媒には和光純薬製超微量分析用の硫酸(H_2SO_4)およびフッ化水素酸(HF)、また希釈に用いた純水は超純水製造装置(ICW-3000、日本ダイオネクス社製)より取水したものを使用し、溶解装置としてマイクロ波水熱処理装置(ETHOS1 マイルストーンゼネラル社製)を用いた。

なお、本研究の各種溶液の濃度表記は前報¹⁾と同じく、重量ベースの[mg/kg]とし、調製に用いる試料溶液、検量線用標準液の容器は全て100mLのポリビンを使用した。

2.2 定量分析のための条件

測定した微量成分の元素は「Na、Al、P、K、Ca、Ti、Fe、Y」とし、検量線用の標準液系列は表1のようになるよう各元素溶液を添加した。各元素はICPスタンダード1000mg/L Certipur[®](Merck社製)を使用して調製した。ジルコニアマトリックスは、 ZrO_2 99.978を溶解した溶液を実試料にマッチングする所定量ずつ加えた。さらにマトリックス成分としてスカンジウムセリア安定化ジルコニアでは約11wt%含有するスカンジウムを、イットリア安定化ジルコニアでは約14wt%含有するイットリウムを、微量成分と同じICPスタンダード1000mg/L ScまたはY Certipur[®]

(Merck社製)を概略組成にマッチングする量をそれぞれ添加した。

なお、表1中における元素濃度は目安値であり、実際は(1)式により算出した濃度を元素ごとに求め検量線作成に使った。

定量分析の測定はICP発光分光分析装置(ICPS-8100、島津製作所製)で行った。なお、ICPの測定条件は表2に示すとおりである。

実際の測定についてはまず、本研究での前処理や測定方法などが妥当かどうか検証するため、R053の測定を行った。ここでの測定元素はR053認証値の提示分と実試料で重複する組成(Na、K、Ca、Ti、Fe)を測定した。さらにこの結果を踏まえて実試料の測定を行った。

元素濃度[mg/kg]

$$= \text{標準液認証濃度[mg/kg]} \times \text{希釈倍率} \times \frac{\text{標準液分取重量[g]}}{\text{合わせ重量[g]}}$$

..... (1)

ただし、合わせ重量は約100g

表1 調製した標準液系列。

元素濃度 [mg/kg]	0	0.25	0.50	1.0	2.0
標準液	a	b	c	d	e

表2 ICP発光分光分析装置の測定条件。

項目	条件等
方式	ツインシーケンシャル
高周波出力	1.2 kW (Na、K定量時は1.0 kW)
プラズマガス流量	14 L/min
補助ガス流量	1.2 L/min
キャリアガス流量	0.7 L/min
ネブライザー	同軸型
チャンバー	サイクロンチャンバー
測光方向	横方向

3. 結果と考察

3.1 試料溶解の検討

前年度の課題としてマイクロ波水熱処理装置を使った試料溶解においてプログラム 1 サイクルで完全溶解できない状況があった。分析の前処理作業はルーチンワークとなるので可能な限り短時間で処理できることが望ましいと思われるため、本研究では溶媒、プログラムの最高温度と保持時間を種々検討した。

表 3 にはマトリックス用ジルコニア ZrO_2 99.978 の溶解を検討した結果である。溶媒は $H_2SO_4(1+1)$ より $H_2SO_4(1+2)$ の方が、溶解能力が高いという文献²⁾からの結果を試みたが、本試料において大差はみられなかった。そこで、他の文献³⁾を参考に HF の添加を試みたところ短時間溶解が成功した。

この溶解法は時間短縮につながるものの、HF を使用

表 3 ZrO_2 99.978 の溶解検討結果。

溶媒	プログラム条件による溶解の状態
$H_2SO_4(1+1)$ 10 mL	<ul style="list-style-type: none"> ・240°C 20 分で溶解せず。 ・250°C 30 分で溶解せず。 ・250°C 45 分 1 サイクルでわずかに溶解。繰り返し操作を行い 7~10 サイクルで完全溶解(容器間で差あり)
$H_2SO_4(1+2)$ 10 mL	<ul style="list-style-type: none"> ・240°C 40 分で溶解せず。 ・250°C 45 分 1 回目でわずかに溶解。以降 $H_2SO_4(1+1)$と同様と判断。
$H_2SO_4(1+2)$ 10 mL + HF0.5 mL	<ul style="list-style-type: none"> ・240°C 40 分 1 回目で完全溶解 → 採用

表 4 ScCeSZ①、ScCeSZ②、ScCeSZ③、YSZ の溶解検討結果

溶媒	プログラム条件による溶解の状態
$H_2SO_4(1+1)$ 10mL	<ul style="list-style-type: none"> ・240°C 40 分 1~3 サイクルで完全溶解(容器間で差あり)。ただし YSZ は1サイクルで完全溶解
$H_2SO_4(1+2)$ 10mL	<ul style="list-style-type: none"> ・240°C 40 分 1 サイクルで完全溶解。保持時間を短時間検討し、同温度で 25 分でも完全溶解を確認。 → 採用

表 5 R053 の溶解検討結果

溶媒	プログラム条件による溶解の状態
$H_2SO_4(1+2)$ 10mL	<ul style="list-style-type: none"> ・240°C 40 分 1 サイクルで完全溶解とわずかに残存する容器あり
$H_2SO_4(1+2)$ 10 mL + HF0.5 mL	<ul style="list-style-type: none"> ・240°C 40 分 1 サイクルで完全溶解 → 採用

するため ICP 発光分光分析装置のガラス製プラズマトーチを傷める恐れがあり、そのため溶解後 1~2 時間程度、加熱除去作業が必要となる。

しかしながら、研究当初は試料 1 つにつき数日を要していたことを考慮すると大幅な時間短縮となることからし、 $H_2SO_4(1+2)$ 10 mL + HF 0.5 mL の溶媒を優先して採用した。

表 4 は実試料である安定化ジルコニア 4 種を溶解した結果である。ジルコニア単体と比べて 2 種の溶媒とも比較的溶解しやすかった。 $H_2SO_4(1+2)$ での溶解検討を続けたところで保持時間を半分程度短縮できた。

表 5 は認証物質の R053 の検討結果である。HF を添加しない方でもほぼ溶解していたが、マイクロ波水熱処理装置におけるテフロン製分解容器間で差があり、若干の溶解残りが見られたので HF 添加での溶媒を採用した。

3.2 認証標準物質 R 053 の定量結果

表 6 に R053 の分析結果と認証値⁴⁾および認証値 95% 信頼限界⁴⁾を示す。 K_2O を除き、すべて認証値±信頼限界の間に分析値が入った。(ここで K_2O の認証値(イタリア体)は参考値とされている)。カリウムは本装置において

表 6 R053 の分析結果/wt%.

組成	分析値	認証値	認証値の 95% 信頼限界
Na_2O	0.028	0.028	0.001
K_2O	0.003	0.0007	0.0002
CaO	0.022	0.021	0.001
TiO_2	0.128	0.127	0.002
Fe_2O_3	0.030	0.030	0.0005

もともと感度が低く認証値内に入るには測定は難しいと考えられる。また認証値自体も参考値としているので原子吸光分析で確認する必要があると考えられる。

これにより本研究の前処理方法、測定などの手法の妥当性は断言できる。

3.3 実試料の定量分析

表7～9にScCeSZ①、ScCeSZ②、ScCeSZ③、表10にYSZ(Yは定量せず)の分析結果を示す。各表に示す値は分析値(平均値)、スチューデントのt分布⁵⁾に基づき95%信頼区間(信頼限界)の値を分析値により求めたものである。これは分析値のばらつきの目安となる。さらにメーカーが提示している分析値を示した。

まずScCeSZの3種においては提示されているメーカー分析値と同等あるいはその値を下回った。概ね0.001wt%の表示は問題ないと考えられる。

YSZにおいてもほぼ同様であった。

しかしながら信頼限界の値を見ると、P₂O₅とK₂Oが他の元素に比べ数値が高くなっており、ばらつきが大きい。P₂O₅とK₂Oにおいてこの信頼限界の値では0.001桁目の値は変動するため信頼性は下がる。PとKは本装置の分析元素の中で感度が比較的低いこの結果は、装置の限界的な所見と思われる。元素によっては、PとKは原子吸光法などによる測定を併用した方がよいと考えられる。

表7 ScCeSZ①の分析結果/wt%.

組成	分析値	95% 信頼限界	メーカー提示 分析値
Na ₂ O	0.001	0.0005	0.003
Al ₂ O ₃	0.004	0.0001	0.005 以下
P ₂ O ₅	0.003	0.0046	—
K ₂ O	0.004	0.0013	—
CaO	0.002	0.0003	0.003
TiO ₂	0.0002	0.0001	0.001
Fe ₂ O ₃	0.003	0.0001	0.003
Y ₂ O ₃	0.018	0.0001	—

表8 ScCeSZ②の分析結果/wt%.

組成	分析値	95% 信頼限界	メーカー提示 分析値
Na ₂ O	0.001	0.0005	0.003
Al ₂ O ₃	0.005	0.0003	0.005 以下
P ₂ O ₅	0.005	0.0066	—
K ₂ O	0.004	0.0011	—
CaO	0.002	0.0004	0.002
TiO ₂	0.001	0.0001	0.002
Fe ₂ O ₃	0.003	0.0000	0.003
Y ₂ O ₃	0.003	0.0000	—

表9 ScCeSZ③の分析結果/wt%.

組成	分析値	95% 信頼限界	メーカー提示 分析値
Na ₂ O	0.001	0.0005	0.003
Al ₂ O ₃	0.004	0.0001	0.005 以下
P ₂ O ₅	0.003	0.0047	—
K ₂ O	0.004	0.0013	—
CaO	0.001	0.0003	0.001 以下
TiO ₂	0.002	0.0001	0.002
Fe ₂ O ₃	0.004	0.0001	0.004
Y ₂ O ₃	0.002	0.0000	—

表10 YSZの分析結果/wt%.

組成	分析値	95% 信頼限界	メーカー提示 分析値(wt%)
Na ₂ O	0.0004	0.0005	0.001
Al ₂ O ₃	0.0004	0.0003	0.005
P ₂ O ₅	0.001	0.0009	—
K ₂ O	0.003	0.0014	—
CaO	検出されず	0.0000	0.001
TiO ₂	0.001	0.0000	0.001
Fe ₂ O ₃	0.002	0.0001	0.003

3.4 微量不純物分析における所見

本研究結果から現状機器の状態での方法をベースに分析方法を考えるとオールマイティにいずれの元素でも微量分析が精度よく出来ないことも分かった。ICP 発光分析装置において軸方向測定、ネブライザーの改良型を使うなどでハード的な条件を改良すれば、感度の低い元素について若干感度の向上は可能と考えられるが、部品取り換え等の作業性の点で悪くなってしまう。依頼試験の場合、依頼者から分析精度か分析時間を優先するかなどを協議して、妥協点を探ることも必要となってくることも考えられる。

4. まとめ

本研究は高純度安定化ジルコニアの微量不純物分析を下限 0.001wt%程度まで精度よく分析できる技術を確立する目的で行った。前年度の研究では検量線作成において、マトリックス合わせが重要なこと、微量成分の元素によっては分光干渉など影響があり最適な波長選択が必要であることを確認した。

本年度は依頼試験への移行を想定した効率的な試料の前処理方法や、実試料測定における留意事項を確認することができ、分析技術の前処理に関する基本的な指針を確立することができた。

実例としてマイクロ波水熱処理装置を使用した前処理方法では次のことに関して短時間処理が可能であることが分かった。

- ① マトリックス用ジルコニア ZrO_2 、Puratronic®、99.978 %の溶解では硫酸(1+2) 10 mL に 0.5 mL のフッ化水素酸を添加する。
- ② スカンジアセリア安定化ジルコニアおよびイットリア安定化ジルコニアにおいては硫酸(1+2) 10 mL で溶解する。

本研究において、分析精度に関しては現有装置の性能では要求下限にこたえられない元素もあったが、試料前処理および測定方法に関しては、日本セラミックス協会認証標準物質を分析した結果から妥当性が確認でき、微量不純物が 0.001wt%程度まで分析可能なことが分かった。今回、得られた結果は分析手法の一つとして今後の微量不純物の分析技術として活用していく予定である。

謝辞

本研究を行うに当たり、(独)産業技術総合研究所 中部センター 計測フロンティア研究部門 森川久氏には研究全般に渡り、ご指導および貴重なご意見をいただきました。ここに厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 志波雄三, 佐賀県窯業技術センター平成 25 年度研究報告書, 40-44 (2014).
- 2) 森川, 飯田, 石塚, 横田, BUNSEKI KAGAKU, Vol.35, 636-640 (1986).
- 3) 上 蓑義則, BUNSEKI KAGAKU, Vol.47, 783-797 (1998).
- 4) 日本セラミックス協会, JCRM R 053 ジルコニア微粉末 No.3 認証書 (2003)
- 5) 日本分析化学会, “第 2 回分析化学の基礎と安全セミナーテキスト” 日本分析化学会編, 156-157(2014).

太陽電池電極と光触媒用酸化チタンの開発

1) 酸化チタン薄膜による Si 太陽電池の PID 抑制

一ノ瀬 弘道¹、釘島 裕洋¹、原 浩二郎²

¹ 佐賀県窯業技術センター

² 独立行政法人産業技術総合研究所

Si 太陽電池の PID の原因と考えられるフロントガラスから Si 表面への Na 化学種の拡散を抑制するため、ペルオキシチタン液、アナタースゾル、SiO₂ ゾル含有ペルオキシチタン液を原料とした薄膜をフロントガラス内面上に 200℃以下で形成した。PID 促進試験を行った結果、薄膜を施した太陽電池モジュールでは Na 化学種の拡散量が減少し、著しい PID 抑制効果が認められた。とくにペルオキシチタン液を原料として 200℃で熱処理した膜厚 100、200nm の薄膜の場合がより高い抑制効果を示した。

Study of titanium dioxide for solar cell and photocatalyst

1) Si photovoltaic modules based on titanium dioxide-coated cover glass against potential-induced degradation

Hiroichi Ichinose¹, Masahiro Kugishima¹, Kohjiro Hara²

¹ Saga Ceramics Research Laboratory

² Research Center for Photovoltaic Technologies, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Potential-induced degradation (PID) of crystalline Si photovoltaic module was estimated by applying -1000V from cover glass to Si cell at 85°C. Concentration of Na-species on Si cell surface rather increased after PID test, and solar energy-to-electricity conversion efficiency decreased remarkably. When titanium dioxide thin films were coated onto the inside of the cover glass, prepared at 200°C using peroxotitanium complex, anatase sol and a mixture of peroxotitanium complex and SiO₂ sol, Na-species diffusion from cover glass to Si cell surface and PID were significantly prevented. Especially thicker film more than 100nm using peroxotitanium complex was sufficient to completely suppress PID.

1. はじめに

太陽電池は光エネルギーを直接電気に変換することができるため、クリーンで再生可能なエネルギー源のひとつとして世界で普及が進んでいる。多結晶 Si 型モジュールを組み合わせた太陽電池パネルが最も一般的に利用され、さらに多数のパネルを結合したメガソーラー発電は大電力を得る手段として非常に期待されている。この太陽電池による電力供給をさらに推進するためには、モジュール変換効率(η)の改善、システム全体の耐久性向上、生産コストの低減が大きな課題となっている。

最近、Si 太陽電池モジュールを直列に多数結合し高電圧を発生させるシステムで potential-induced degradation (PID)、つまりシステムの変換効率が著しく低下するという問題が報告された^{1,2)}。この現象は、高温、高湿度下で高

電圧がモジュールに印加されると、フロントガラス中の Na⁺等のイオンが Si セル上に拡散し発電を阻害するためであると言われている³⁾。

この Na イオン化学種の Si セル上への拡散を長期間防ぐ太陽電池を得るには、フロントガラス表面に緻密な透明セラミックス膜を拡散防止膜として形成することが有効であると考えられる。安価に透明セラミックス薄膜を形成するには塗布液を用いた大気中の熱処理が望ましいが、フロントガラスである強化ガラスの耐熱温度は約 200℃であり、一般にその温度では緻密な薄膜形成が困難であるという問題がある。

ペルオキシチタン液は比較的安価であり 200℃以下で緻密で透明な非晶質酸化チタン薄膜を形成することができる⁴⁾。本研究では、ペルオキシチタン液あるいはアナタ

ースゾルを主原料として 200℃以下で透明薄膜をフロントガラス表面に形成することによって、高電圧バイアス下で起きるNa化学種の拡散を抑制し、PIDを防止することを試みた⁵⁾。

2. 実験方法

2.1 薄膜の作成

標準太陽電池パネル用フロントガラス(Asahi Glass Co.,Ltd., soda lime glass, 180x180x3.2mm)のSiセル側のエンボス面上に、一定量の 0.1mol/L のペルオキシチタン液⁴⁾及びアナタースゾル液⁴⁾をそれぞれ塗布乾燥し、100、150、200℃で1時間熱処理した。塗布量はTiとして12、23、46 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、それぞれ最終的な膜厚は約50、100、200nmである。その他の塗布材料として、SiO₂(日産化学工業社製コロイダルシリカスノーテックスN)50mol%含有ペルオキシチタン液も用いた。塗布量は蛍光X線分析、熱処理後の結晶相は粉末X線回折(XRD)によって測定した。

2.2 太陽電池モジュールの作成

多結晶 p-Si 太陽電池セル(Q.Cells Co., 156x156x0.18mm)を2枚のEVAフィルム(fast-cure type)で挟み、上部にフロントガラス、下部にバックシート(PVF/PET/PVF)を配し、ラミネーター(LM-50x50、NPC Inc.)を用いて真空下、135℃、15分間処理してラミネートした。図1に酸化チタン薄膜を施したモジュールの概念図を示す。



図1 酸化チタン薄膜を導入したSi太陽電池モジュールの概念図

2.3 PID テスト

フロントガラスを覆うようにAl板(0.3~0.5mm)を電極と

して密着させ、セルに向かって-1,000Vのバイアスを2時間印加した。湿度はとくに制御しなかったが85℃で約RH2%であった。PIDテストの前後の変換効率(η)はソーラーシミュレーター(Yamashita Denso Co., YSS-150A、1000W Xe lamp、AM filter)を光源としてI-V曲線を測定することによって算出した。

3.結果と考察

3.1 ペルオキシチタン薄膜の結晶化

図2に熱処理したペルオキシチタン薄膜のXRDパターンを示す。既報⁴⁾と同じように100℃と200℃では、非晶質で層状であるペルオキシチタン水和物や酸化チタンの層間隔に由来する底面反射が $2\theta=10^\circ$ 付近に認められた。300℃以上ではアナタースに結晶化した。アナタース薄膜は光触媒活性を示し樹脂製の封し材(EVA)を劣化させる可能性があるため、PIDテストに供する膜の熱処理温度は200℃以下とした。

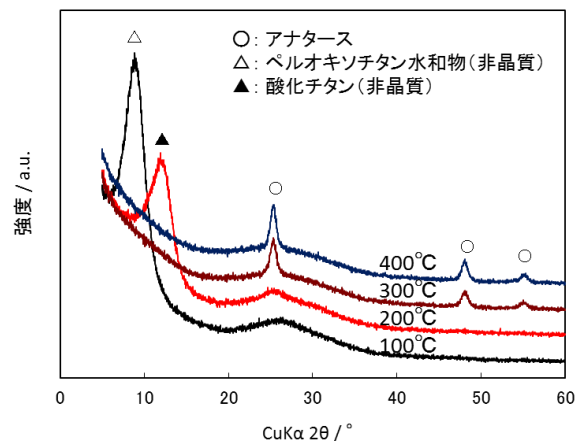


図2 ペルオキシチタン薄膜の熱処理温度毎のX線回折パターン。

3.2 PID

HoffmannとKoehl⁶⁾はフロントガラス表面にAlフォイルを密着させて高電圧を印加するとPID現象が非常に加速されることを見出している。本実験もAl板を用いた同じ試験で短時間の耐久試験を行った。図3に標準のSi型太陽電池モジュールのPIDテスト(-1000V、85℃、2h)前後のI-V曲線を示す。 η の値は試験前15.9%であったが、試験後は0.6%と大きく低下した。逆に電圧バイアスを+1000VとするとPID現象はまったく起こらなかった。PID現象前後のSi表面のSIMS分析によれば、PID現象後にはNa化学種(Na^+ 、 Na_2OH^+ 、 Na_3CO_3^+)がかなり増大していることが

判明した。また、Na⁺の代わりに K⁺を含むガラスを用いた場合には PID 現象は起きなかった。これらの結果から、PID の原因はフロントガラスからの Na 化学種の拡散であることが示唆された。

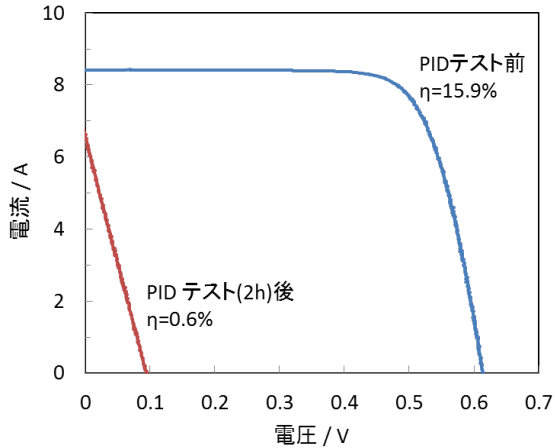


図3 Si 太陽電池の PID テスト前後の V-I 曲線
光源: Solar simulator AM 1.5G, 100 mW/cm².
PID テスト条件: -1000V, 85°C.

3.3 酸化チタン薄膜による PID 現象抑制効果

太陽電池用のフロントガラスは表面強化されており、常用温度の上限は約 200°C である。そのため、薄膜の熱処理温度は 200°C 以下であることが要求される。そこ 200°C 以下で酸化チタン薄膜を形成することができるペルオキシチタン液及びそのペルオキシチタン液を水熱して得られるアナターズルを主原料とした薄膜を 200°C 以下でフロントガラス内面に形成し、PID 現象の原因であると考えられるフロントガラスからの Na 化学種拡散の遮断を試みた。

図 4 にアナターズルを用いてフロントガラスエンボス面に膜厚 200nm の薄膜を形成した場合の PID テストの結果を示す。薄膜がない場合と比較すると著しい PID 抑制効果が認められた。また、薄膜の熱処理温度が 100°C よりも 200°C の方がより高い効果が認められ、変換効率 η の維持率は 95.5% であった。

図 5 にペルオキシチタン液を原料とした場合の PID テストの結果を示す。膜厚 200nm の場合、PID テスト後の η の維持率は 96.8% となり、アナターズルの場合より高い PID 抑制効果が認められた。膜厚 100nm でも η の維持率は 95.5~97.5% と高い値であった。しかし、膜厚が 50nm の場合は、51%~68.1% と低下した。PID テスト前後のモジュールの電光変換効率 (EL) を測定すると、膜厚 100nm 以上で EL の変化はほとんどなくなった。つまり、100nm 以上の膜厚ではフロントガラス中の Na 化学種の Si 表面上への拡散が著しく抑制されていることが示唆された。

酸化チタン薄膜を塗布すると η が 1~3% 程度低下する。その理由は、酸化チタン膜の高い屈折率に起因する入射光の反射と吸収による光の透過率低下の影響があるためである。そこでペルオキシチタン液に 50mol%SiO₂ を混合した液で薄膜形成した場合の PID テストを行った。その結果を図 6 に示す。η の維持率は 87~91% で酸化チタンのみの膜より低下した。これは、SiO₂ の粒径が約 20nm であるためペルオキシチタン膜の場合より薄膜の緻密さが低下し、Na 化学種の拡散防止能力が低下したためであると考えられる。

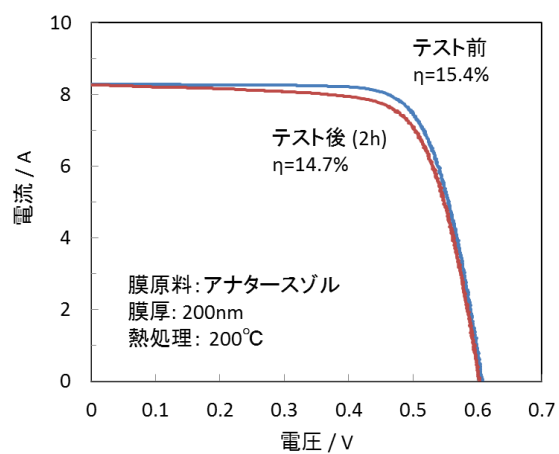
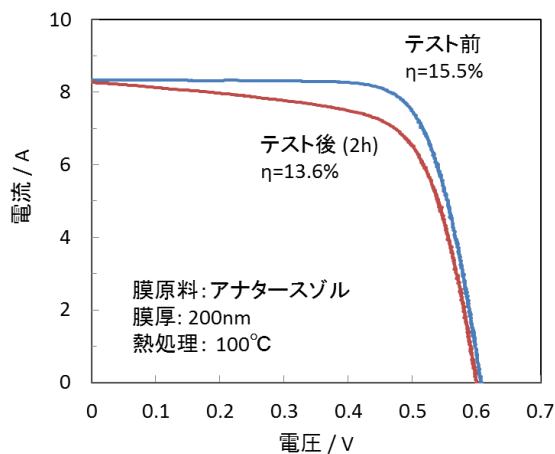


図4 Si 太陽電池の PID テスト前後の V-I 曲線
拡散防止膜あり (原料: アナターズル)

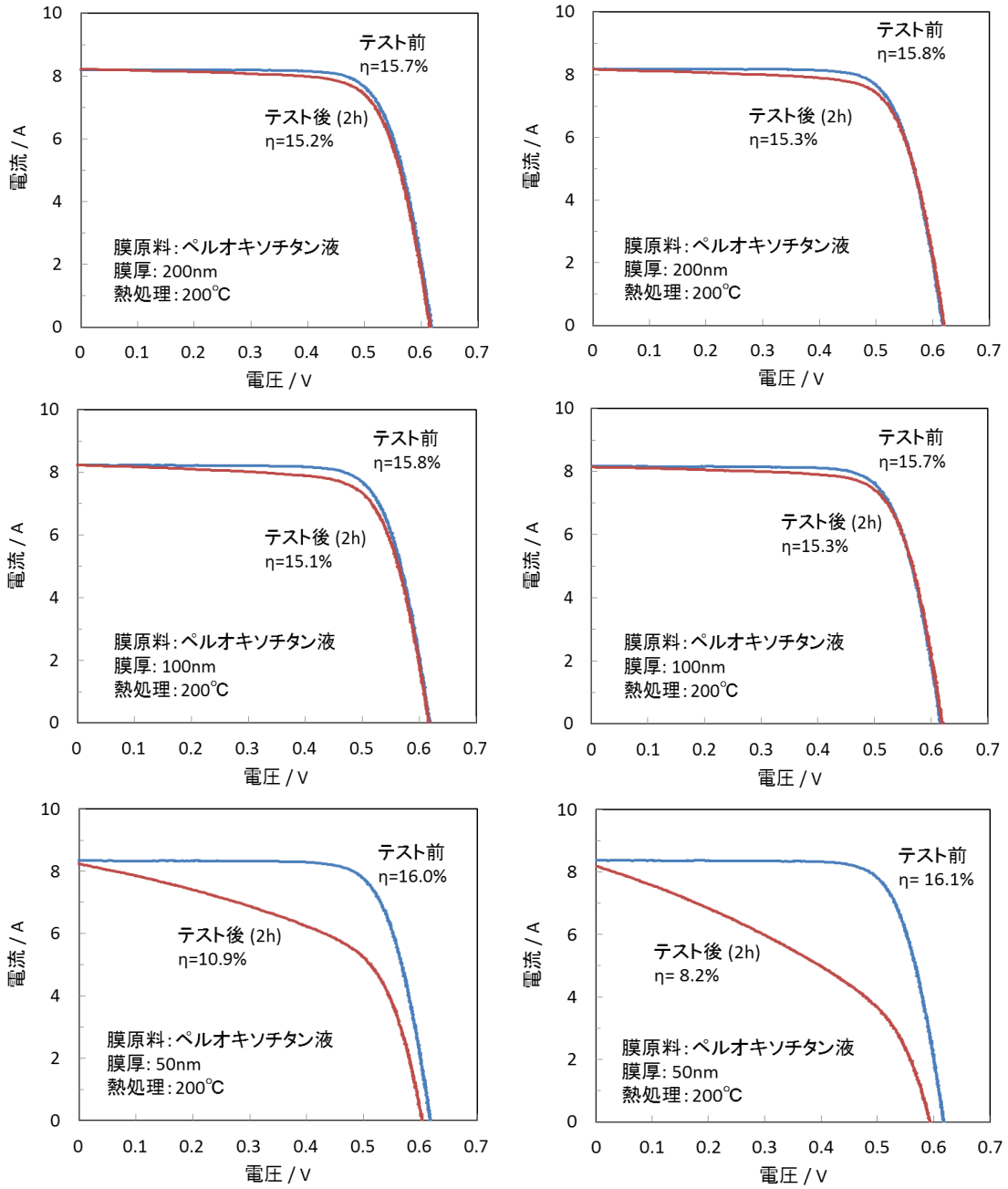


図5 Si太陽電池のPIDテスト前後のV-I曲線
拡散防止膜あり (原料:ペルオキシチタン液)

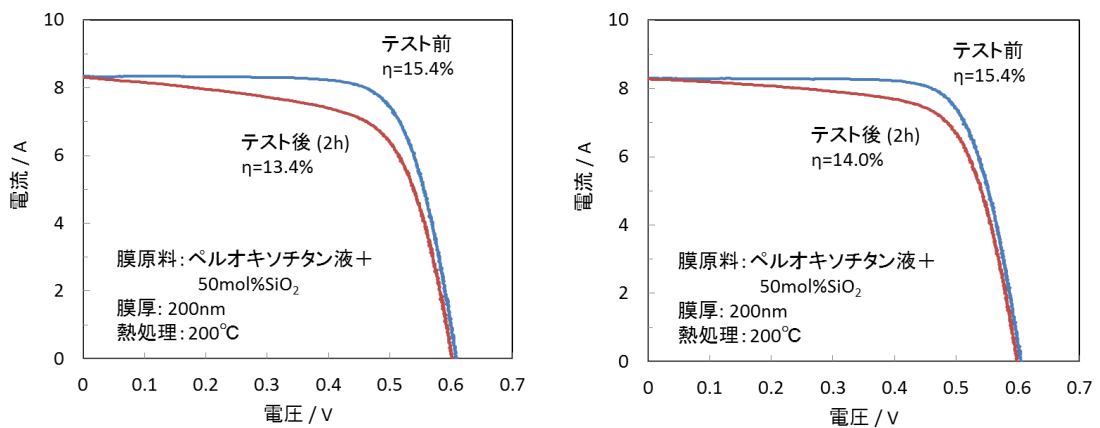


図6 Si太陽電池のPIDテスト前後のV-I曲線
拡散防止膜あり (原料:ペルオキシチタン液+50mol%SiO₂)

これまで、PID 現象抑制は SiO₂ や SiNx のようなシリコンベースの薄膜によっても試みられている^{7,8)}。現在の段階ではそれらの薄膜材料と本研究で使用したものとの PID 抑制効果の優劣は検討しておらず、今後のさらなる詳細な研究が必要である。

4. まとめ

太陽電池の PID の原因のひとつとして、フロントガラスからの Na 化学種の拡散であることが示唆された。また、経済的に安価な改善方法として 200℃で緻密となるペルオキシチタン液やアナタースゾルを原料とした酸化チタン薄膜の形成が有効であることを示すことができた。とくにペルオキシチタン液のみで形成した膜厚 100nm 以上の酸化チタン薄膜の PID 抑制効果は顕著であった。太陽光発電における PID は深刻な問題であり、今後はさらにどのような薄膜がより効果的であるのかを詳細に検証していく必要がある。

(本研究の一部の内容は The Royal Society of Chemistry Advances 誌上で既に発表されたものである⁵⁾。また、太陽電池モジュールの作成、PID 試験、SIMS 分析、EL 観察は産総研九州センターにおいて行われた。)

参考文献

- 1) S. Pingel, O. Frank, M. Winkler, S. Daryan, T. Geipel, H. Hoehne and J. Berghold, Proc. the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Honolulu, p.2817-2822 (2010).
- 2) H.-C.Liu, C.-T.Huang, W.-K.Lee and M.-H.Lin, Energy Power Eng., 5, 455-458 (2013).
- 3) J. Bauer, V. Naumann, S. Großer, C. Hagendorf, M. Schütze and O. Breitenstein, Phys. Status Solidi RRL, 6, 331-333 (2012).
- 4) H. Ichinose, M. Terasaki and H. Katsuki, J. Ceram. Soc. Jpn., 104, 715-718 (1996).
- 5) K. Hara, H. Ichinose, T. N. Murakami and A. Masuda, The Royal Society of Chemistry Advances, 4, 44291-44295 (2014).
- 6) Hoffmann and Koehl, Prog. Photovoltaics, 22, 173-179 (2014).

- 7) J. Zita, J. Maixner and J. Krysa, J. Photochem. Photobiol., A, 216, 194-200 (2010).
- 8) E. Aubry, J. Lambert, V. Demange and A. Billard, Surf. Coat. Technol., 206, 4999-5005 (2012).

太陽電池電極と光触媒用酸化チタンの開発

2) ペルオキシチタン液を用いて作製した DSSC 電極の特性

釘島 裕洋、一ノ瀬 弘道
佐賀県窯業技術センター

ペルオキシチタン液を用いて、色素増感太陽電池(DSSC)用の TiO₂ 多孔質電極膜を低温プロセス(150℃以下)で作製し、電池性能を評価した。本年度は、電極膜の厚さやペースト調製方法について検討し、電池性能の向上を試みた。膜厚に関する検討では、電極膜が約 20 μm の場合に最も高い電池性能が得られた。また、電極膜作製用ペーストの調製方法が電池性能に大きく影響を与えることがわかった。検討の結果、適切な条件で作製した電池セルにおいて変換効率 η = 4.4% を示した。

Study of titanium dioxide for solar cell and photocatalyst

2) Properties of DSSC photoelectrodes modified with peroxotitanium complex

Masahiro Kugishima, Hiromichi Ichinose
Saga Ceramics Research Laboratory

We have reported on the preparation and properties of peroxotitanium complex which can be coated onto various materials because of their neutral pH and excellent adhesion to various substrates¹⁾. In this study, we explored the improvement of the dye-sensitized solar cell performances using TiO₂ photoelectrodes modified with peroxotitanium complex. Porous TiO₂ photoelectrodes were prepared on conductive oxide coated substrates by low-temperature (<150°C) fabrication processes. The solar cell with optimized fabrication method yielded conversion efficiency of 4.4% for incident solar energy of 100mW/cm².

1. はじめに

太陽電池は発電時の環境負荷が無く、地球温暖化物質である二酸化炭素も排出しないため、さらなる利用拡大が予想される。太陽電池には、現在最も一般的なシリコン系に加え、化合物半導体型、有機半導体型、色素増感型など様々なタイプが存在する。その中で、色素増感太陽電池(DSSC)は、1991年にスイスの M. Grätzel 教授らによってグレッツェルセルと呼ばれる変換効率 7%の太陽電池セルが報告され²⁾、世界的に脚光を浴びた。現在も実用化に向けた研究開発が国内外で行われており³⁻⁷⁾、次世代の太陽電池として期待されている。

DSSC の特徴として、室内光や蛍光灯など弱い光の下での発電性能が高いことが挙げられ、従来の太陽電池では利用が困難であった環境下での利用が期待されている。さらに、基板にプラスチックを用いることで、軽量かつフレキシブルな太陽電池を作製できる特徴を持つ。しかしながら、プラスチック基板を用いる場合、基板の耐熱温

度(150℃)以下で基板との密着性に優れた電極膜を作製しなければならない。さらに、高い電池性能を得るためには、TiO₂ 電極と透明電極界面の密着性や TiO₂ 電極膜内部における粒子間の接合性を向上させ、良好な電子伝導パスを形成することが重要と考えられている。

これまで我々は、基材との密着性に優れたペルオキシチタン系コーティング剤を利用することで、150℃以下の低温プロセスにおいて TiO₂ 多孔質電極膜が作製可能であり、比較的良好な電池性能が得られることを報告している⁸⁾。本年度は、TiO₂ 多孔質電極膜の厚さやペースト調製方法等について検討し、電池性能の向上を試みた。

2. 実験方法

2.1 TiO₂ 材料の調製

TiO₂ 粉末(アナターズ、粒子径 30nm)は、既報⁹⁾に従い、市販の TiO₂ 粉末である P25(日本アエロジル社製)にアンモニア水と過酸化水素水を添加(NH₄OH / Ti = 1 モル比)

して粒子を部分的に溶解させた後、酸処理と遠心分離でTiO₂微粒子のみを分離、乾燥後、150℃で1時間加熱処理して調製した。

2.2 TiO₂電極膜の作製

TiO₂ペーストは、既報¹⁾に従い調製したペルオキソチタン液(Ti濃度0.24 mol/dm³)とtert-ブチルアルコールを混合したものにTiO₂粉末を重量比(バインダー/TiO₂粉末=4)となるように混合して調製した。なお、混合方法(a)は、スターラーによる混合(400rpm、18h)、混合方法(b)はスターラーによる混合(400rpm、2h)に加えて超音波による混合(5min)、混合方法(c)は、超音波による混合(40min)の各条件で行った。調製したペーストをスキージ法によりFTO膜付ガラス基板(シート抵抗:10Ω/sq.)またはITO膜付PEN(ポリエチレンナフタレート)基板(シート抵抗:15Ω/sq.)上に塗布し、130℃で2時間熱処理してTiO₂多孔質電極膜(0.5cm角、面積:0.25cm²)を作製した。電極膜の厚みは、スキージ回数により制御した。また、膜の微構造は電界放射型走査電子顕微鏡(JEOL製、JSM-6700FSS)を用いて観察し、基板の透過率測定は紫外可視分光光度計(島津製作所製、UV-3150)を用いた。

2.3 太陽電池セルの作製

TiO₂への色素の吸着は、TiO₂電極膜を色素溶液に浸漬させ、40℃で16時間保持することにより行った。色素溶液(0.3 mmol/L)は、ルテニウム錯体色素であるN719(ダイソル社製)をアセトニトリル/tert-ブタノールの混合液(体積比1:1)に溶解させて調製した。電池性能評価用セル(図1)は、色素を吸着させたTiO₂電極と白金(Pt)対極を向かい合わせに設置し、電極間に電解質溶液を注入して作製した。電極間のスペーサーには、厚さ70μmの高分子フィルムを用いた。また電解質溶液は、アセトニトリルに0.1 mol/L LiI、0.05 mol/L I₂、0.6 mol/L 1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムヨウ素および0.5 mol/L 4-tert-ブチルピリジンを溶解させたものを用いた。

2.4 太陽電池セルの性能評価

太陽電池セルの電池性能は、分光感度測定装置(分光計器製、CEP-2000)を用いて、疑似太陽光照射下

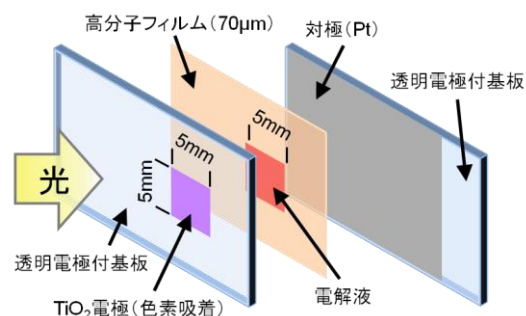


図1 評価用セルの模式図

(AM1.5G、100mW/cm²)における電流密度(J)-電圧(V)曲線及び出力密度(J)-電圧曲線(V)を測定して評価した。各測定点におけるサンプリング遅延時間は400ms、印加電圧の間隔は10mVとした。測定したJ-V曲線からセルの短絡電流密度(J_{sc})、開放電圧(V_{oc})、出力密度(P=V×J)、変換効率(η)およびフィルファクター(FF)を算出した。

3. 結果と考察

3.1 透明導電膜付基板の検討

図2に実験に用いたITO膜付PEN基板およびFTO膜付ガラス基板の透過率測定結果を示す。紫外光領域においては、有機物であるPEN基板の光吸収に起因すると考えられる透過率低下が観察されたのに対し、可視光領域での光透過率はどちらもほぼ同程度であった。図3にITO膜付PEN基板およびFTO膜付ガラス基板を用いて作製したセルのJ-V曲線を示し、表1にJ-V測定結果から得られた電池特性を示す。ITO膜付PEN基板を用いた場合に若干性能が低かった理由として、450nm以下の波長領域における光透過率の違いや、透明電極膜のシート

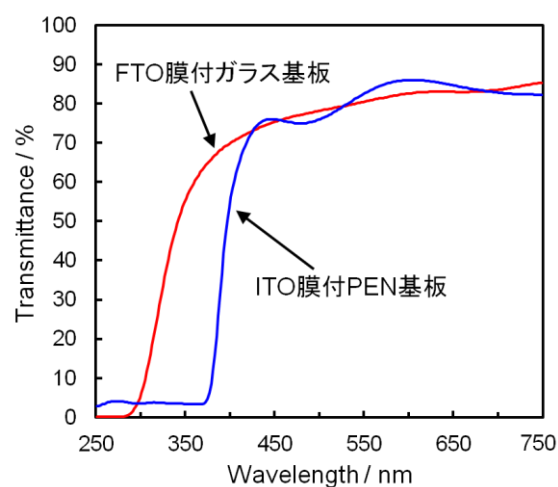


図2 FTO膜付ガラス基板およびITO膜付PEN基板の光透過率

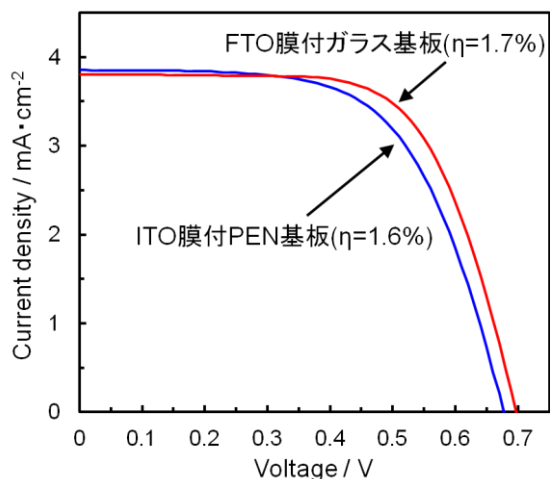


図3 FTO 膜付ガラス基板及びITO 膜付PEN 基板を用いて作製したセルの電流密度(J)-電圧(V)曲線

表1 FTO 膜付ガラス基板およびITO 膜付PEN 基板を用いて作製したセルの電池特性

	変換効率 (η / %)	開回路電圧 (V_{oc} / V)	短絡電流密度 (J_{sc} / $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	フィルファクター (FF)
ITO膜付 PEN基板	1.6	0.68	3.3	0.61
FTO膜付 ガラス基板	1.7	0.70	3.4	0.66

抵抗の違いが影響している点が考えられる。しかしながら、性能の差は僅かであり、どちらの基板を用いた場合にも同程度の電池特性が得られることが確認された。安定的な評価用セルの作製および特性評価の点から、以下では基板としてFTO 膜付ガラス基板を用いた。

3.2 TiO₂ 電極膜の膜厚と電池特性

電極膜の厚さが電池特性に与える影響について検討するため、10~50 μm の TiO₂ 多孔質電極膜を作製し、電池特性評価を行った。図4にTiO₂ 電極の膜厚と η (変換効率)、FF、 J_{sc} 、 V_{oc} との相関関係を示す。膜厚10 μm 程度の場合と比較して、20 μm 程度では J_{sc} の増加に伴い η が向上した。これは、膜厚の増加に伴い、TiO₂ 表面に吸着された色素量が増加し、光吸収効率が増加したためだと考えられる。一方、FF および V_{oc} は、ほぼ同程度の値を示した。それに対し、膜厚を20 μm よりも増加させた場合、 J_{sc} 及び V_{oc} が大きく低下し、その結果 η も大幅に低下する結果となった。このような電池性能低下の一因として、膜厚の増加に伴い、励起色素からTiO₂ 多孔質電極膜に注入された電子が、TiO₂ 膜を移動する過程において、酸化された色素を還元したことや、電解液中の I_3^- と反応し

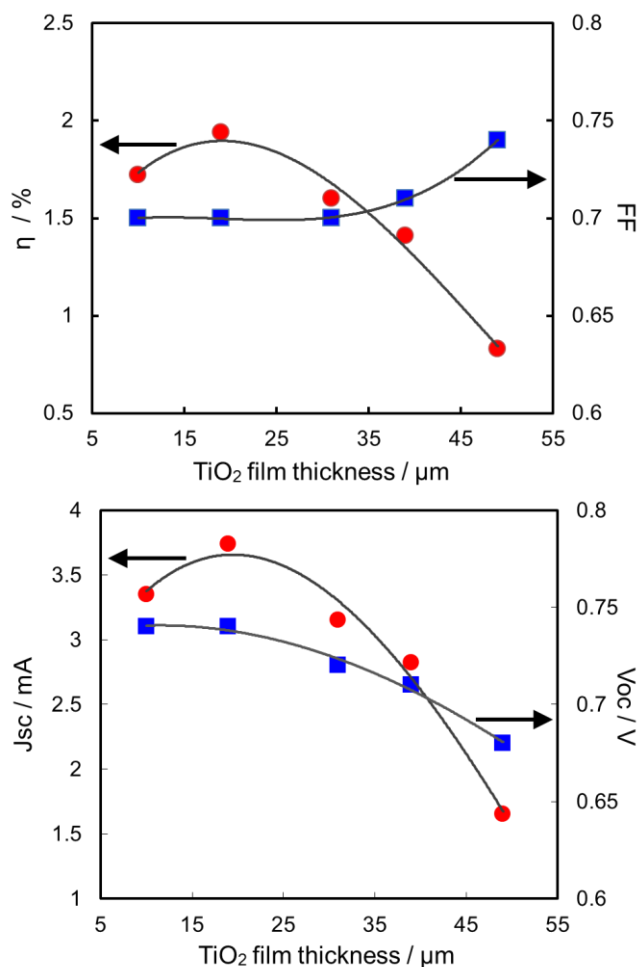


図4 TiO₂ 電極膜厚と電池特性(η , FF, J_{sc} , V_{oc})との関係

たことなどが考えられる。DSSC の研究においては、TiO₂ 電極の膜厚として10~20 μm 程度のものが用いられる場合が多く、本研究で作製したTiO₂ 電極膜についても、同様の傾向が見られた。これらの結果を踏まえ、以下では膜厚が約20 μm となる条件で電極膜を作製した。

3.3 TiO₂ 多孔質電極の微構造と電池特性

ペースト調製時のTiO₂ 粉末とバインダーの混合方法について検討し、電池性能の向上を試みた。図5に各混合方法で調製したペーストを用いて作製したセルのJ-V 曲線を示し、表2にJ-V 測定結果から得られた電池特性を示す。これらの結果から、ペースト調製時の混合方法が電池特性に大きく影響を及ぼすことが判明した。特に、超音波処理を行った混合方法(b)及び(c)では、 J_{sc} の値が低下する傾向が見られた。一方、スターラーによる攪拌のみ行った混合方法(a)では、 $J_{sc}=9.2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ と他の混合方法に比べて高い値を示し、その結果 $\eta=4.4\%$ を示した。

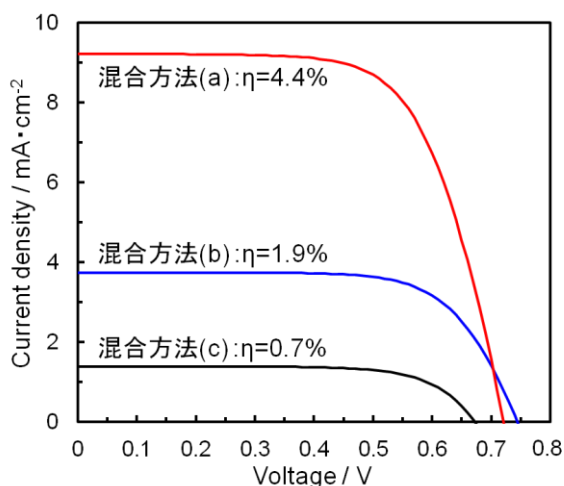


図5 各混合方法で調製した TiO₂ ペーストを用いて作製したセルの電流密度(J)-電圧(V)曲線

表2 各混合方法で調製した TiO₂ ペーストを用いて作製したセルの電池特性

	変換効率 (η / %)	開回路電圧 (V _{oc} / V)	短絡電流密度 (J _{sc} / mA·cm ⁻²)	フィルファクター (FF)
混合方法(a)	4.4	0.72	9.2	0.67
混合方法(b)	1.9	0.74	3.7	0.70
混合方法(c)	0.7	0.67	1.4	0.70

図6に各混合方法で作製した TiO₂ 電極膜表面の電子顕微鏡写真を示す。低い J_{sc} しか得られなかった混合方法(b)および(c)では、膜表面に多数のクラックが観察された。超音波処理による混合を行った場合、ペースト中で一旦分散した TiO₂ 粒子が、製膜・乾燥時に部分的に凝集し、結果としてクラックが発生し、結果的に低い電池性能しか得られなかったものと考えられる。それに対し、比較的良好的な電池特性が得られた混合方法(a)では、目立ったクラックは見られず、数〜数十ミクロン程度の凝集体の存在が確認された。DSSC 高性能化の取り組みとして、TiO₂ 電極内部に粒子径の大きな TiO₂ 粒子を混合し、電極膜内部での光閉じ込め効果により光路長を増大させることで、電池性能が向上することが報告されている。本研究においても、凝集体が光散乱粒子としての役割を果たし、結果的に電池特性が向上した可能性も考えられるが、詳細については更なる検討が必要である。

4. まとめ

本研究では、低温(150℃以下)プロセスでの成膜が可能な TiO₂ 電極膜の作製方法等について検討し、電池性能の向上を試みた。TiO₂ 電極膜の基材として、FTO 膜付

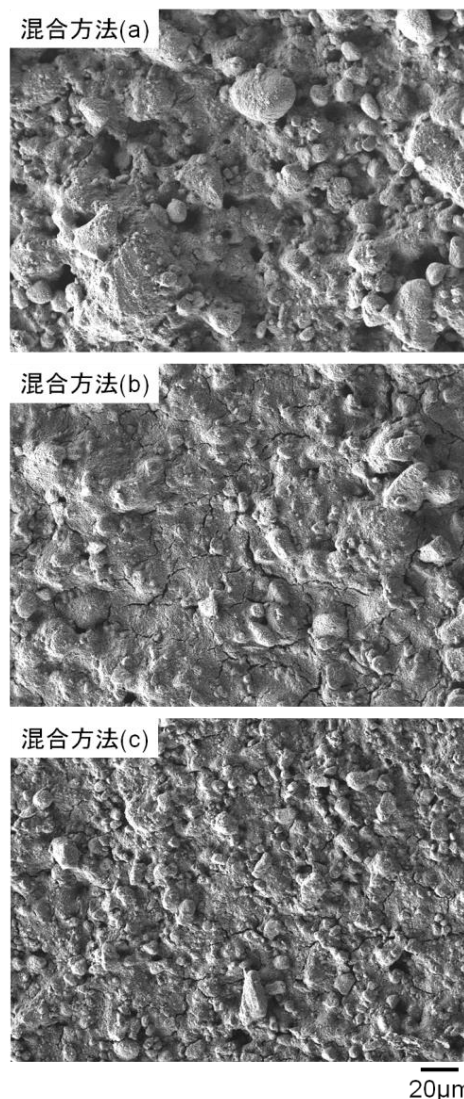


図6 各混合方法で作製した TiO₂ 電極膜表面の電子顕微鏡写真

ガラス基板および FTO 膜付 PEN 基板を用いたセルを作製し、電池性能を比較した結果、ほぼ同程度の特徴が得られることが確認された。また、TiO₂ 電極膜厚と電池性能との関係では、膜厚約 20 μm で最も高い電池性能が得られた。さらに、TiO₂ ペーストの混合方法について検討したところ、超音波処理により混合を行った場合は非常に低い電池性能しか得られなかったのに対し、スターラーによる混合を行った場合には、変換効率 η =4.4%の電池特性が得られた。

参考文献

- 1) H. Ichinose, M. Terasaki and H. Katsuki, J. Ceram. Soc. Jpn., 104, 715-718 (1996).
- 2) B. O'Regan, M. Grätzel, Nature, 353, 737-740 (1991).

- 3) D. Lee, M. Lee, H. Song, B. Song, K. Seo, M. Pastore, C. Anselmi, S. Fantacci, F. Angelis, M. Nazeeruddin, M. Grätzel, H. Kim, *Dyes and Pigments*, 91, 192–198 (2011).
- 4) Y. Ogomi, Y. Kashiwa, Y. Noma, Y. Fujita, S. Kojima, M. Kono, Y. Yamaguchi, S. Hayase, *Sol. Energ. Mat. Sol.*, 93, 1009–1012 (2009).
- 5) T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, T. Nagai, H. Arakawa, *Sol. Energ. Mat. Sol.*, 94, 812–816 (2010).
- 6) T. Funaki, M. Yanagida, N. Komatsuzaki, Y. Kawanishi, K. Kasuga, H. Sugihara, *Sol. Energ. Mat. Sol.*, 93, 729–732 (2009).
- 7) S. Morita, T. Wei, M. Ikegami, T. Miyasaka, *J. Pow. Sour.*, 240, 753–758 (2013).
- 8) 佐賀県窯業技術センター平成24年度研究報告書, 38–42 (2013).
- 9) 佐賀県窯業技術センター平成20年度研究報告書, 49–64 (2009).

唐津焼用の高アルミナ質山瀬陶土の特性

勝木 宏昭

佐賀県農林水産商工本部

本調査研究では、古唐津用の陶土として唐津市の山瀬地区から産出される花崗岩風化由来の堆積陶土(粘土)の諸特性を調べ、堆積砂岩由来の陶土の特性と比較検討した。山瀬陶土中のアルミナ含有量は 30.8~33.1mass%で、砂岩系陶土(13.1~15.8mass%)よりも高アルミナ質であった。山瀬陶土は微細な中空状のハロイサイトを多く含み、 α -石英のほかにもマシコバイト、長石を含有した。山瀬陶土の成形体を 1200、1300、1400°Cで 1 時間焼成するとかさ密度はそれぞれ 1.99、2.15、2.35g/cm³で、砂岩系陶土に比べて焼結性が低下した。1300°C以上では山瀬陶土の素地は微細なムライト(48~53mass%)とガラス(41~48mass%)で、石英、長石は残存しなかった。16 世紀末に山瀬窯、帆柱窯で製造された古唐津陶片の特性を、15~17 世紀の朝鮮半島南部で製造された軟質白磁の特性と比較検証した。

Properties of high aluminous Yamase clay for Karatsu ware

Hiroaki Katsuki

Agriculture, Forestry, Fisheries & Commerce Head Office, Saga Pref. Gov.

In this research study, some properties of Yamase clay which was weathered from a granite stone for Karatsu ware(Ko-Karatsu) were investigated, and compared with those of Hobashira clay prepared from a weathered sand stone. Content of Al₂O₃ in Yamase clay was 30.8~33.1 mass%, and showed higher aluminous clay than Hobashira clay from a weathered sand stone(13.1~15.8 mass%). Yamase clay had fine tubular halloysite crystals with α -quartz, muscovite and feldspar. Bulk densities of Yamase clay fired at 1200, 1300, and 1400°C for 1h were 1.99, 2.15, 2.35 g/cm³, respectively, and had a lower sintering behavior than Hobashira clay. After firing Yamase clay over 1300°C, the fired body was composed of fine needle-like mullite(48~53mass%) and glass(41~48mass%) without α -quartz, muscovite and feldspar. Furthermore, in this study, some properties of Ko-Karatsu ware shards produced at Yamase kiln and Hobashira kiln sites in the end of 16th century were discussed with data of Nanshitsu-jiki produced at the south area of the Korean peninsula from 15 to 17th century.

1. はじめに

唐津地区には 1580 年代までに朝鮮半島の陶磁器製造技術が伝わり、現在の唐津焼の基本的技術が確立された。発掘調査された古唐津の代表的古窯は唐津市北波多(飯洞甕上・下窯、帆柱窯、岸岳皿屋窯)、梨川内(小十官者)、相知(道納屋谷窯、平松窯、大谷窯)、山瀬(山瀬上・下窯)地区に存在する¹⁾。山瀬上・下窯では花崗岩が風化して堆積した粘土が陶土として利用され、物原から出土した陶片素地は磁化が進まず、吸水性が高く焼結密度が低いと言われている。図 1 には 16 世紀末に山瀬窯から出土された古唐津と現在の山瀬陶土を利用して製造された古唐津の高台裏面の写真を示す。大きなクラックが残存しやすいのが山瀬系陶土の特徴²⁾で、成形後の乾燥収縮時に

高台部に放射状にクラックが発生しやすいと言われている。

本調査報告では、現在、山瀬地区から産出される花崗岩由来の陶土や古陶片の特性(化学組成、鉱物組成、粒子形態、加熱特性)を調べ、堆積砂岩由来の陶土と古陶片の特性と比較検証を行った。さらに、15~17 世紀の朝鮮半島南部地域で製造された軟質白磁の特性との比較を実施し、16 世紀末に山瀬地区で製造された古唐津の成因についても検証を行った。

2. 実験方法

2.1 分析用の古唐津用陶土および古唐津陶片

古唐津研究交流会より提供されたロクロ成形用の山瀬

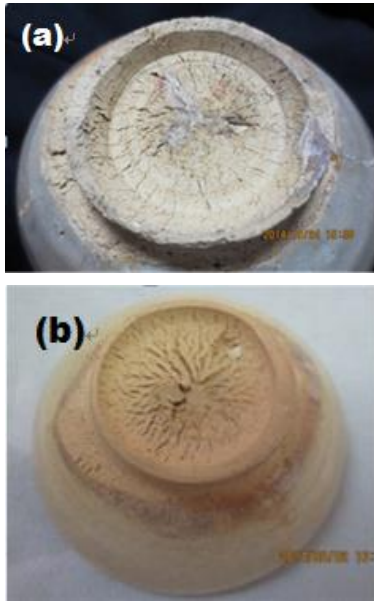


図1 16世紀末に製造された山瀬系古唐津(a)と現在製造されている山瀬系古唐津(b)の高台部組織

陶土、帆柱陶土、また、16世紀末の山瀬上・下窯跡、帆柱窯跡から出土した陶片を試験用試料とした。陶土は水簸精製を行わず、草木根や葉の腐敗物の塊、硬いザラツキがある粗粒子を予め除去して調製された。古陶片は釉薬層を除去して分析試料とした。

2.2 特性評価

陶土と古陶片の化学組成、結晶構造評価は蛍光 X 線分析と X 線回折で行った。陶土中の微粒子の形態は透過型電子顕微鏡(TEM)で、また陶土中の粗粒子は微粒子を超音波分散処理と水簸処理で除去して走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。ロクロ成形用に調製された陶土塊をサイコロ状に切出し(10x10x15mm)、乾燥後、空气中で1100~1400°Cの各温度で1時間熱処理を行った。各温度まで100°C/hで昇温した。熱処理後の試料の鉱物組成と水中でのかさ密度を評価した。焼成体素地を研磨し、2.3%HF(15°C)で処理後した後に焼成体中のムライト結晶形態をSEMにより観察した。

3. 結果と考察

3.1 山瀬陶土と帆柱陶土の鉱物特性

図2に2種の粘土のXRD図を示す。図中のq、s、k、fはそれぞれ α -石英、マシコバイト(セリサイト)、カオリン、長石である。砂岩の粉碎—水簸処理により調製された帆

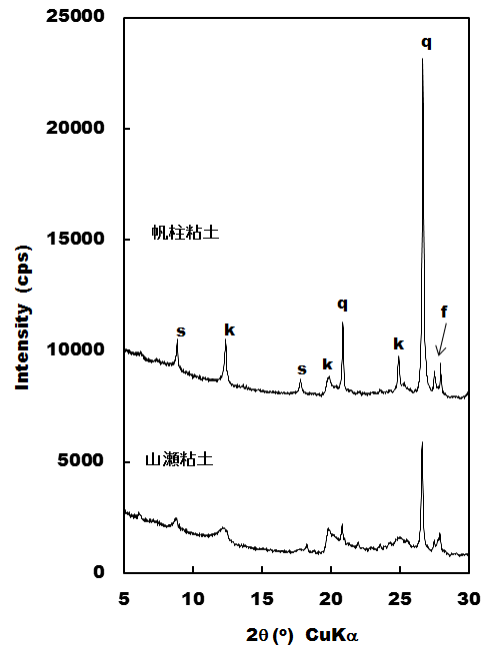


図2 山瀬陶土と帆柱陶土のXRD図

柱陶土中の α -石英の回折強度は山瀬陶土よりも強く、XRD回折図中の各鉱物の相対強度パターンは天草や泉山陶石から調製された陶土のパターンと類似している。一方、山瀬陶土の場合は花崗岩が長期間に及ぶ風化作用によって微粒粘土粒子が多く堆積したため α -石英の回折強度が減少したが、一方、カオリン、マシコバイトの強度が増大していることがわかる。

図3に2種の陶土のTEM形態を示す。山瀬陶土は長さが100~500nmの中空状の微細なチューブ状結晶で、また帆柱陶土は広さが200~800nmの板状結晶で構成されていた。図2と図3の結果から、主に山瀬陶土のカオリンはハロイサイト、帆柱陶土のカオリンはカオリナイトであると推定される。

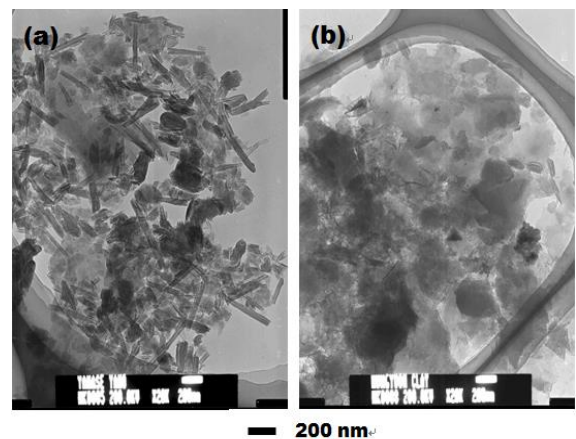


図3 山瀬陶土(a)と帆柱陶土(b)中の微粒子形態 (TEM像)

表1 山瀬陶土と帆柱陶土の化学分析値 (mass%)

Clay sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Loss. Ig.
Yamase - 1	50.13	31.45	2.52	0.49	0.29	0.86	0.71	2.17	11.01
Yamase - 2	48.51	33.08	2.18	0.34	0.22	0.53	0.65	1.81	12.78
Yamase - 3	51.35	30.78	2.98	0.44	0.32	0.71	0.69	2.05	10.68
Hobashira - 1	71.98	15.77	2.02	0.81	0.06	0.78	0.46	2.93	4.76
Hobashira - 2	75.91	13.08	1.56	0.61	0.13	0.43	1.11	3.45	3.94
Hobashira - 3	74.79	14.65	2.15	0.41	0.09	0.56	0.34	2.56	4.41

表1に2種の陶土の化学組成を示す。山瀬陶土と帆柱陶土を比較すると、両者の大きな相違点は山瀬陶土の場合はSiO₂含有量が48.5~51.4mass%と低く、逆にアルミナは30.8~33.1mass%と著しく高く、また強熱減量も11~13mass%と高い(現在、山瀬地区の複数の場所で採集されている陶土中のアルミナ含有量は概ね30~36mass%である)。このような高アルミナ質の陶土は蛙目粘土の特徴に類似した。一方、帆柱陶土中のアルミナ含有量は13.1~15.8mass%であり山瀬陶土に比べて約半分まで低下した。唐津市の岸岳周辺から採取された他の唐津焼系の砂岩系陶土(行合野砂岩や畑津砂岩から粉碎・水篩処理により調整)のアルミナ含有量は15~20mass%であった³⁻⁴⁾。

図4、5に山瀬陶土と帆柱陶土中に含まれる粗粒子の

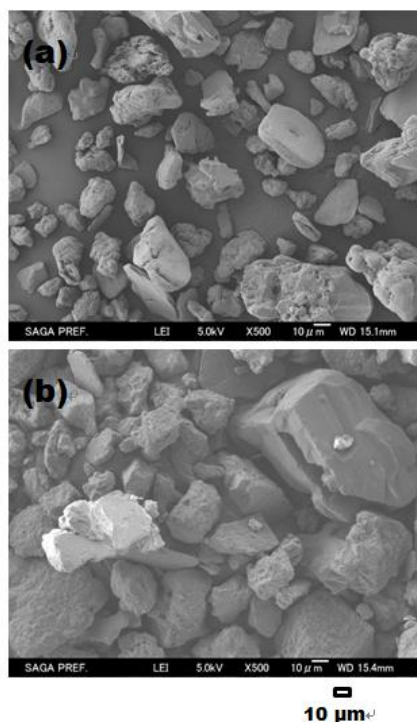


図4 粗粒子の形態 (a)山瀬陶土、(b)帆柱陶土

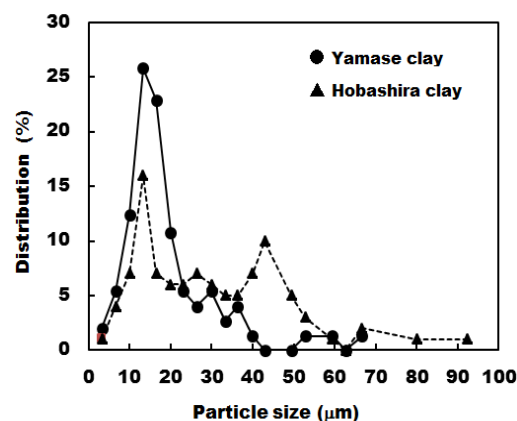


図5 粗粒子の粒子分布図

SEM形態と、約150個の粒子サイズを写真上から計測して算出した粒子径分布図を示す。これらの粗粒子のみのXRD回折では α -石英の他に弱い長石の回折ピークが認められた。平均粒子径はそれぞれ19.2 μ m(山瀬陶土)、27.7 μ m(帆柱陶土)であり、山瀬陶土中には角が取れた粒子が多く存在していることが分かった。

3.2 山瀬陶土と帆柱陶土の加熱特性

図1に示した様に16世紀後半に山瀬上・下窯で製造された古唐津や現在の山瀬陶土から焼成された古唐津の高台裏面には独特のクラックが生じている。このクラックは成形後の乾燥時に発生しやすいと言われている。ここでは、山瀬陶土の焼成特性を調べ、帆柱陶土の特性と比較を行った。図6に1100~1400℃で焼成した角柱状成形体のかさ密度を示す。帆柱陶土の場合は1300℃でかさ密度が2.38g/cm³に達した後は1350、1400℃では部分的な熔融や発泡化が加速されるために密度は2.15、1.97g/cm³へと急激に低下し、耐火性が低いことがわかった。一方、山瀬陶土は1200、1300、1400℃でかさ密度はそれぞれ1.99、2.15、2.35g/cm³で、高耐火性ではあるが低焼

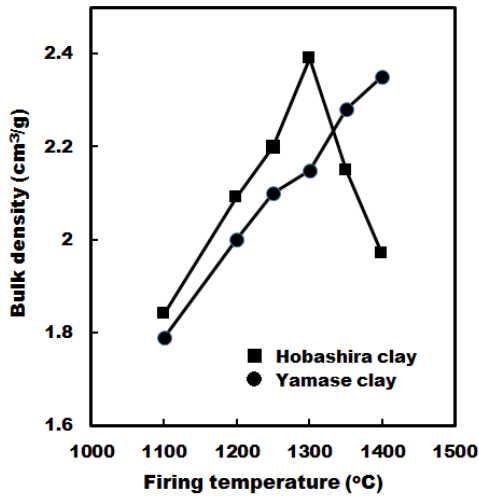


図6 山瀬陶土と帆柱陶土の加熱処理によるかさ密度の変化

結性であることが分かった。

図7、8に1100～1400°Cで加熱後の山瀬陶土と帆柱陶土のXRD図を示す。山瀬陶土では1100°Cでハロイサイトの分解によるスピネル化が加速され1200°C以上では急速にムライト化が促進された。1300°C以上では α -石英がガラス化しムライト単相になった。表1に示す山瀬陶土中のアルミナ成分がすべてムライトに転換したと仮定⁵⁾すれば、焼成後は $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成のムライトが約48～53mass%、熔融ガラスが41～48mass%の組織体となる。山瀬陶土の場合はハロイサイトの含有が高いアルミナ質体であるので、焼成体はムライトリッチな素地になっている。

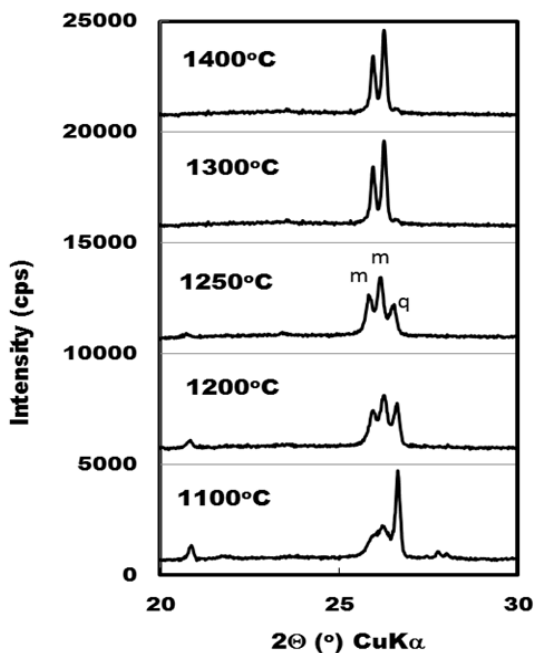


図7 高温加熱処理した山瀬陶土のXRD図
m: ムライト、q: α -石英

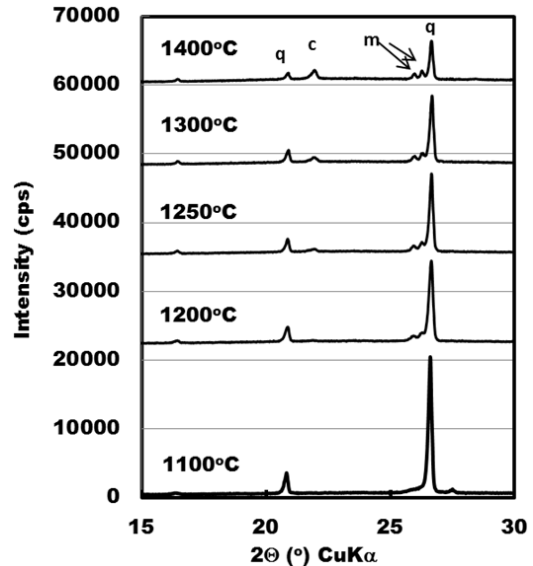


図8 高温加熱処理した帆柱陶土のXRD図
m: ムライト、q: α -石英、c: クリストバライト

一方、帆柱陶土の場合は1200°C以上の温度でムライト化が起こったが1300°C以上でも α -石英は残存し、磁器質の鉱物組織に近いことが分かった。

図9、10に1100～1400°Cで焼成した山瀬陶土と帆柱陶土中のムライトのSEM写真を示す。共存するガラス層はエッチング処理により除去した。山瀬陶土の場合は1200～1400°Cで1～5 μm の柱状ムライトが、帆柱陶土の場合には3～8 μm の細い針状のムライトが生成していた。ムライトの結晶サイズや形態は、マトリクス中のガラス成分の種類とその量やさらには粘性に依存しているものと推察される。

3.3 山瀬窯と帆柱窯跡から出土した古唐津陶片の特性

16世紀末に山瀬窯で製造された陶片素地の特性を調べて現在利用されている山瀬陶土との相関性を検討した。表2に化学分析値を示す。参考に帆柱窯跡から出土した陶片の化学分析値も合わせて示した。山瀬窯古陶片のアルミナ含有量は35～38mass%と高く、当時も窯の周囲で採集された高アルミナ質の堆積粘土を利用していたことがわかる。表1の陶土の強熱減量を差し引いた場合のアルミナは約34.5～37.8mass%で、当時も現在と同様の陶土を原料としていた可能性が高い(今後、粘土と古陶片の分析点数を多くして比較検証する予定である)。

図11には表2に示した組成の山瀬窯出土の古陶片のXRD図を示す。生成物は α -石英、ムライト、クリストバライト

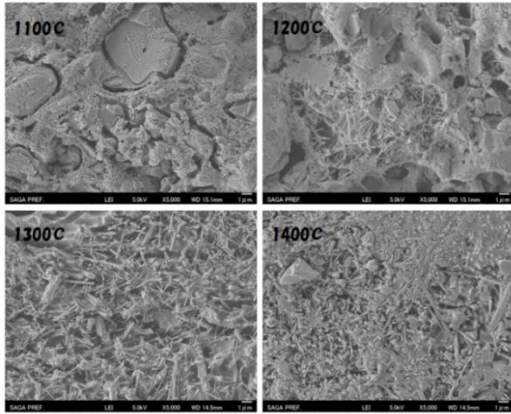


図9 1100～1400°Cで熱処理した山瀬陶土中のムライト。

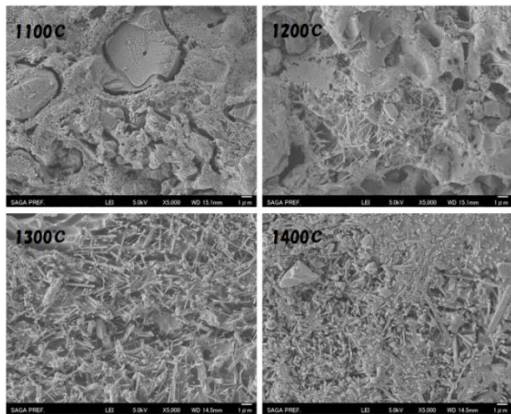


図10 1100～1400°Cで熱処理した帆柱陶土中のムライト。

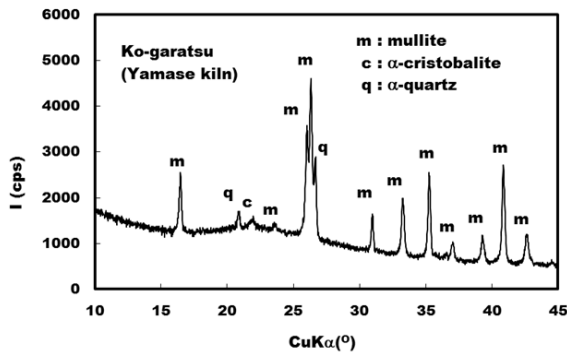


図11 16世紀末に製造された古唐津(山瀬窯)のXRD図。

ト、熔融ガラスであった。クリストバライトの成因については不明であるが、当時の登り窯での昇温時間、冷却時間が大きく影響していると推察される。山瀬陶土の焼成の場合と同様(図7)、古陶片の場合でも α -石英のピークに比べてムライトの強度が高くムライト素地の構造をしていることがわかる。焼結体中のムライト結晶のサイズは長さが1～3 μ mの微細な針状結晶であった。

3.4 山瀬窯で出土した古唐津と朝鮮半島で出土した軟質白磁との比較検証

「磁器化が進んでいない柔らかい胎質の白い焼物」が韓国では「軟質白磁」、あるいは「粗質白磁」と言われ、日本では「堅手」、「白釉陶器」と言われている⁶⁾。15～17世紀に創業された朝鮮半島南部地域に存在する古窯跡(全羅南道、慶尚南道: 順天、普州、河東、山清、順天、鎮海)は広大なカオリン質の粘土層に立地している。姜景仁らは朝鮮時代に朝鮮半島南部で出土した大量の軟質白磁片の素地および釉薬を科学的に分析している⁶⁾。表3に全羅南道と慶尚南道で発掘された陶片の素地部の化学分析値を示す。いずれの陶片もアルミナの含有量が31～39mass%と高く、カオリン質の堆積粘土を陶土の主原料としていたことがわかる。姜らによれば吸水性は3～18%であり、焼きしまりが悪く、XRD測定ではムライト質の素地体であることが報告されている⁶⁾。以上のように15～17世紀の朝鮮半島南部地域で製造された「軟質白磁」と16世紀末の唐津市の山瀬窯で製造された古唐津の陶片特性が酷似していることがわかった。古唐津製造のために唐津市北波多(飯洞甕下・上窯、帆柱窯、岸岳皿屋窯)、梨川内(小十官者)、相知(道納屋谷窯、平松窯、大谷窯)では低アルミナ質の砂岩系粘土が利用されていたと推察されるが、

表2 山瀬窯跡と帆柱窯跡から出土した古唐津陶片の素地の化学分析値 (mass%).

Shard sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Yamase - 1	56.81	35.93	2.61	0.62	0.19	0.92	0.31	2.21
Yamase - 2	54.96	38.03	2.88	0.41	0.23	0.81	0.23	2.45
Yamase - 3	58.77	34.79	2.24	0.68	0.28	0.69	0.29	2.17
Hobashira - 1	74.86	17.73	1.44	0.78	0.11	0.59	0.63	3.03
Hobashira - 2	76.61	15.82	1.73	0.76	0.17	0.57	0.95	2.99
Hobashira - 3	80.28	12.98	1.46	0.58	0.19	0.41	0.62	3.36

表3 朝鮮時代に全羅南道と慶尚南道で製造された軟質白磁の化学組成(mass%).
J:全羅南道出土品、G:慶尚南道出土品(参考文献6より抜粋)

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO
J1	62.25	31.15	0.98	0.05	0.18	0.23	1.05	3.64	0.06	0.02
J3	60.97	33.74	0.63	0.03	tr.	0.2	0.46	3.88	0.06	0.03
J12	58.91	33.65	1.35	0.09	0.45	0.36	1.05	4.07	0.06	0.01
J14	58.24	35.19	0.6	0.02	tr.	0.45	0.4	5.05	0.04	0.02
J23	57.31	36.72	0.95	0.06	0.15	0.27	0.58	3.84	0.1	0.02
G10	64.59	30.74	1.4	0.07	0.24	0.27	0.43	2.2	0.01	0.05
G11	62.27	33.45	1.2	0.07	0.38	0.27	0.38	2.22	0.02	0.04
G12	59.38	35.55	1.48	0.09	0.23	0.31	0.37	2.53	0.02	0.04
G13	57.27	39.07	0.99	0.08	0.54	0.33	0.59	1.1	0.02	0.01
G14	56.56	38.88	1.08	0.06	0.58	0.34	0.89	1.58	0.01	0.02

なぜ、山瀬上・下窯でのみ焼結性が低い高アルミナ質のカオリン系粘土をわざわざ使う必要があったのかについては疑問が残る。高カオリン質陶土を利用して陶器製造に熟知した朝鮮半島からの渡来陶工が、朝鮮半島で使い慣れた土を求めて山瀬地区で開窯した可能性も山瀬窯の成因の一つとして考えられる。

4. まとめ

本調査研究では、古唐津の原料の一つとして唐津市の山瀬地区で採集されている陶土の特性を検討し、以下のことを明らかにした。

(1)山瀬陶土のアルミナ含有量は30.8～33.1mass%で、砂岩系陶土(13.1～15.8mass%)よりも粘土成分が多い高アルミナ質であった。

(2)山瀬陶土は微細な中空状のハロイサイトを多く含み、 α -石英のほかにマスコバイト、長石を含有した。

(3)山瀬陶土の成形体を1200、1300、1400で1時間焼成すると、カサ密度はそれぞれ1.99、2.15、2.35g/cm³であり砂岩系陶土に比べて焼結性が低下した。1300℃以上では素地はムライト(48～53mass%)とガラス(41～48mass%)であり、 α -石英、長石は残存しなかった。

(4)16世紀末に山瀬窯、帆柱窯で製造された古唐津陶片の特性を、15～17世紀の朝鮮半島南部で製造された軟質磁白磁の結果と比較検証した結果、化学組成、焼成体の構造は酷似していた。

謝辞

本研究は古唐津研究交流会の支援により実施し、研究

資料として貴重な各陶土原料と古唐津陶片は会員の方々から提供していただきました。会員の方々に深く御礼申し上げます。また、朝鮮半島の軟質白磁の成因と科学的評価については、康津青磁博物館の Gyung In Gang 博士、韓国窯業技術院の Jae Hwan Pee 博士、Woo Seok Cho 部長、Hyung Tae Kim 分院長からの助言と支援を受け、また、陶土や古唐津陶片の蛍光 X 線分析は当センターの山田有紀様、岩永未来子様からの支援を受けることが出来ました。ここに厚く感謝いたします。

(研究成果の一部は、2014年11月27日に韓国昌原市で開催された The 31st International Korea-Japan Seminar on Ceramics で発表した)

参考文献

- 1) 「土の美 古唐津一肥前陶器のすべて」, p.244(2008) 佐賀県立九州陶磁文化館発行.
- 2) F. Villemin, “The Golden Age of KARATSU STONEWARE”, p.54, published by Schiffer(2013).
- 3) H. Katsuki, N. Kamochi, A. Kawahara, Y. Kajihara, J. Ceram. Soc. Jpn, 121(9), 863-866(2013).
- 4) H. Katsuki, A. Kawahara, N. Kamochi, J. H. Pee, W. S. Cho, H. T. Kim, J. Ceram. Soc. Jpn, 122(8), 642-644(2013).
- 5) 勝木, 古田, 一ノ瀬, 中尾, 日本セラミックス協会学術論文誌, 96(11), 1081-86(1988).
- 6) 姜景仁, 張起薫, 片山まび, 権素玄, 東洋陶磁, Vol.35, pp.65-94(2005-2006).

佐賀県窯業技術センター
平成 26 年度 研究報告書
平成 27 年 8 月 15 日発行
ISSN 1883-1869

発行：佐賀県窯業技術センター
〒844-0022 佐賀県西松浦郡有田町黒牟田丙 3037-7
TEL 0955-43-2185 FAX 0955-41-1003
URL <http://www.scri.gr.jp/>