

# 辰砂釉中の銅ナノ粒子の結晶状態 —シンクロトン放射光によるEXAFS解析—

研究開発科 武内浩一  
九州大学 日高昌則\*・上原誠一郎\*

## 要 約

発色する過程を透視型焼成炉で確認した辰砂釉（還元焼成）を試料として、シンクロトン放射光を用いたEXAFS（広域X線吸収微細構造）解析を行った。この釉中には、分相したガラス相の中に、直径が数十nmの銅の微小結晶が分散していることが、透過型電子顕微鏡により確認されていた。微小結晶は電子線回折の観察により金属状態であることが推定されていたが、今回のEXAFS解析の結果からも金属銅であることが示された。また、同じ調合組成の釉薬を酸化焼成した試料のEXAFSパターンは還元焼成の場合とは異なっており、銅イオンの状態であることを示していた。陶磁器の釉中における銅の存在状態は、昇温過程で熔けた状態にある珪酸塩熔融物（熔けた釉）の、酸化還元状態（酸素飽和度等）に大きく影響されていると考えられる。

キーワード：辰砂釉、銅ナノ粒子、EXAFS、還元焼成

## 1. はじめに

辰砂釉は釉組成にCu（銅）を添加して、還元焼成を行うことにより釉全体が深紅に発色する伝統的な釉薬である。還元焼成によってCuがどのような結晶状態になるのかについて、これまでに多くの議論や実験が行われてきた。著者らもこれまでにTEM（透過電子顕微鏡）による観察を行って、分相したガラス中に100nm以下のCu球状粒子が生成されていることを明らかにした（図1）<sup>1)</sup>。この報告では電子線回折の結果から、この球状粒子が金属銅である可能性が強いことを示したが、明確な結論を得るには至らなかった。今回、Cuナノ粒子の結晶状態を明らかにするためシンクロトン放射光によるEXAFS解析を行った。

## 2. 実験方法

実験に使用した試料は先にTEM観察を行ったものと同じ試料である。この辰砂釉は「透視型焼成炉」で焼成を行い、冷却段階の900～800℃の間に赤い

発色現象が生じたことを確認した試料である<sup>2)</sup>。釉式は [0.15KNaO 0.51CaO 0.18BaO 0.17ZnO 0.22Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.46SiO<sub>2</sub> 0.07B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] で示され、さらに [CuO 1%, SnO<sub>2</sub> 3%, 骨灰 2%] を外部添加している。なお、還元雰囲気への制御は昇温中のみであり、冷却過程は酸化雰囲気となっている。今回、EXAFSの実

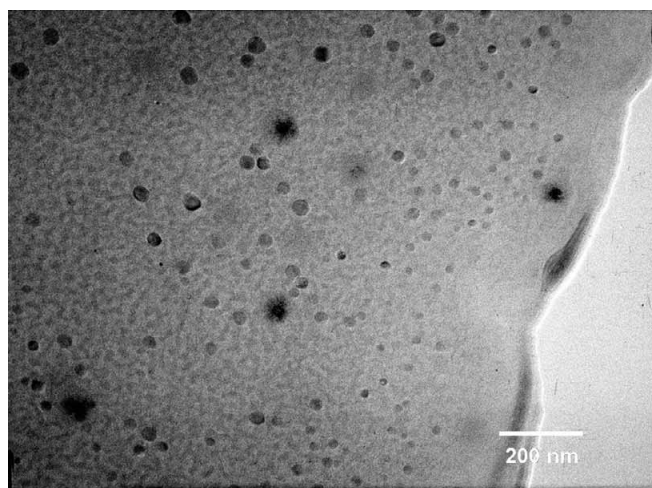


図1 辰砂釉のTEM観察像  
球状の粒子が金属状態の銅ナノ粒子

\*九州大学大学院理学研究院

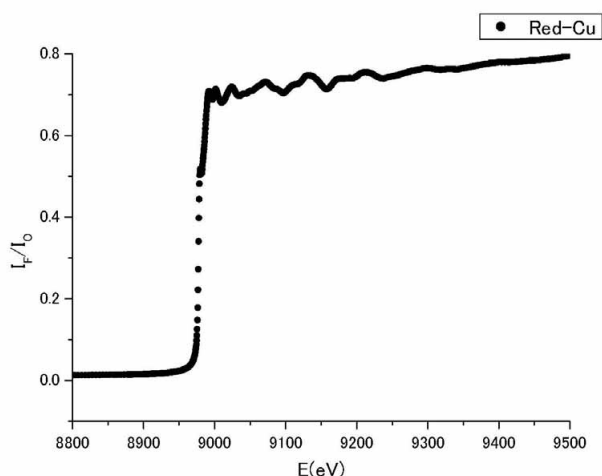


図2 辰砂釉（還元焼成）のEXAFSパターン

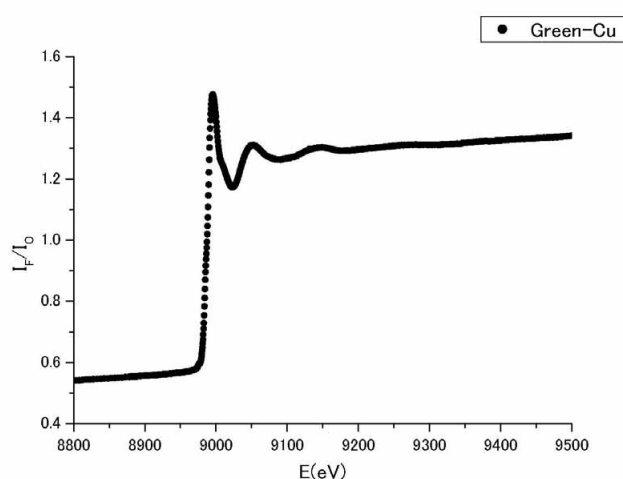


図3 酸化焼成した辰砂釉調合物のEXAFSパターン

験は韓国浦項に設置されているシンクロトロン放射光施設において、反射法を用いた解析を行った。

またCuは酸化雰囲気では緑色に発色することが知られている。比較のため上記と同じ釉薬を酸化雰囲気のガス窯で1300℃焼成して緑色に発色させ、その釉薬についてもEXAFSおよびTEM観察を行った。

### 3. 結果及び考察

深紅に発色した辰砂釉のCu吸収端近傍の吸収スペクトルは、参照として測定したCu箔と同じパターンを示し、Cuが金属状態で存在していることが明らかとなった（図2）。一方、酸化焼成した緑釉の試料ではCu吸収端が強いピークとして観測され、イオン状態のCuが存在していることが示された（図

3）。TEM観察によっても、緑釉試料中にはCuナノ粒子の存在を確認することができなかった。最近では、辰砂釉の深紅の発色はCuナノ粒子と粒子近傍の珪酸塩ガラス相との相互反応（プラズモン共鳴）であると考えられており、今回の実験からもそのことが示唆される結果となった。

本実験に用いた辰砂釉は美しい発色を目的とした調合であるため、多成分系の複雑な化学組成となっており、Cuナノ粒子の生成機構を考察するには適していない。しかし、還元焼成によるCuナノ粒子の生成が、母体となる珪酸塩ガラス相の状態（分相、塩基度、酸素飽和度）と深い関係にあることは容易に想像される。今後は高温で熔融状態にある珪酸塩ガラス相中の酸素の状態や構造が、還元焼成下でどのように変化するのかについてより深い考察が必要である。

### 4. まとめ

発色過程を透視型焼成炉で確認した辰砂釉（還元焼成）を試料として、シンクロトロン放射光を用いたEXAFS（広域X線吸収微細構造）解析を行った結果、以下の知見を得た。

(1) この釉中には、分相したガラス相の中に、直径が数十nmの銅の微小結晶が分散しており、電子線回折により金属状態であることが推定されていた。今回のEXAFS解析の結果からも金属銅であることが示された。

(2) 同じ調合組成の釉薬を酸化焼成した試料のEXAFSパターンは還元焼成の場合とは異なっており、銅イオンの状態であることを示していた。

(3) 陶磁器の釉中における銅の存在状態は、昇温過程で熔けた状態にある珪酸塩熔融物（熔けた釉）の、酸化還元状態（酸素飽和度等）に大きく影響されていると考えられる。

### 文献

- 1) 武内浩一, 上原誠一郎, 日本セラミックス協会第11回秋季シンポジウム講演予稿集(2001), p436.
- 2) 武内他, 日本セラミックス協会第11回秋季シンポジウム講演予稿集(2001), p440.