

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：12606

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26560143

研究課題名(和文) Fe系釉薬の発色機構の電子論的解明

研究課題名(英文) Research of coloring mechanisms of Fe glass on electron behavior

研究代表者

桐野 文良 (Kirino, Fumiyoshi)

東京藝術大学・大学院美術研究科・教授

研究者番号：10334484

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：陶磁器釉の発色機構をX線吸収分光測定と第一原理計算の両面から調べた。金属イオンのXAFSのK吸収端測定から、Feは3価であり、Mnは2価と3価の混合物で、Coは4価である。釉薬の組成の大半を占めるPbはPbOで、Pb濃度は遷移金属の酸化数に影響しない。また、第一原理計算によると、CoO₂とSiO₂の配位を考えると可視光領域に吸収はない。Coの構造を再考する必要がある。6配位のCoを考えるなどさらなる展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Coloring mechanisms on glass are used by XAFS and computer simulations. From XAFS measurement of metal ions Fe ion is 3, Mn is mixture of 2 and 3 and Co is 4. Pb state is PbO. Pb concentration do not relate to oxidation number. First principle calculation is used combine between CoO₂ and SiO₂. Absorption of visible light is not at combine of CoO₂ and SiO₂. Co structure is important.

研究分野：文化財科学、ガラス工学

キーワード：XAFS 分光反射率 配位結合 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

陶磁器釉は長石などの主剤とそれを溶かすための融剤からなる。これに、着色のために線金属などが加えられる。釉薬は加飾性に加えて、陶磁器の強度向上や胎土内部への水分侵入の抑制などの効果を有する。釉における色彩の発色には遷移金属が関与しているといわれているが、その配位構造等の発色機構は不明な点が多い。

本研究では、遷移金属酸化物(本研究ではFeを中心に検討する)とガラス質材料を用いて釉に相当する標準試料を、温度、酸化性あるいは還元性に代表される雰囲気などの条件を変化させた釉薬を試料として用い、紫外可視分光反射スペクトル測定やX線回折などの基本的な測定をはじめ、電子スペクトル測定やESCA測定、ESR(FMR)測定、XAFSならびにXAENSによる構造解析に必要な測定を行う。これと併行して電子構造を計算機シミュレーションにより明らかにする。XAFSならびにXAENSの測定結果をもとに第一原理バンド計算による配位構造の解析を行う。特に、XAENSスペクトルのプリエッジ部分にはイオンの価数や電子状態の情報があるとされており、この点を実験と計算機シミュレーションにより明らかにする。以上の結果から、配位結合の状態と文化財試料の結果と比較から、陶磁器が焼成された条件を推定することができる。本研究の目標は、基礎物性解析と原子レベルでの電子構造解析による釉薬の発色機構の解明と焼成条件の推定、新規釉薬の創成にある。

2. 研究の目的

本研究では、陶磁器の釉薬の発色機構を基礎物性測定とその結果を原子レベルの電子構造を計算機シミュレーションにより解明する手法を確立し、発色機構を解明し、実際の文化財試料の製造条件の解析から新たな釉薬創製へ適用する。さらに、本研究の成果はガラス工芸へも適用可能である。

- (1)基礎物性測定：ESRおよびEXAFSや高エネルギー分解能XANESによる電子状態の測定
- (2)電子構造解明：第一原理バンド計算による釉薬成分元素(Feイオン等)の配位構造の解明
- (3)上述の手法を用いた釉薬の組成、焼成温度や焼成雰囲気などをパラメータとした標準試料の作製と、その基礎物性測定と配位構造解析(特に、XANESスペクトルのプリエッジ部に着目)
- (4)文化財試料との比較による文化財の製造過程の推定および新規釉薬の創製

3. 研究の方法

本研究では、遷移金属酸化物(本研究ではFeやCoなどの遷移金属元素を中心に検討す

る)とガラス質材料を用いて釉に相当する標準試料を、温度、酸化性あるいは還元性に代表される雰囲気などの条件を変化させた釉薬を試料として用い、紫外可視分光反射スペクトル測定やX線回折などの基本的な測定をはじめ、電子スペクトル測定やESCA測定、ESR(FMR)測定、XAFSならびにXAENSによる構造解析に必要な測定を行う。これと併行して電子構造を計算機シミュレーションにより明らかにする。XAFSならびにXAENSの測定結果をもとに第一原理バンド計算による配位構造の解析を行う。特に、XAENSスペクトルのプリエッジ部分にはイオンの価数や電子状態の情報があるとされており、この点を実験と計算機シミュレーションにより明らかにする。以上の結果から、配位結合の状態と文化財試料の結果と比較から、陶磁器が焼成された条件を推定することができる。本研究の目標は、基礎物性解析と原子レベルでの電子構造解析による釉薬の発色機構の解明と焼成条件の推定、新規釉薬の創成にある。

4. 研究成果

文化財資料と合成した試料の2つを分光反射率測定およびXAFS測定をおこない、組成との関係などを求めた。分光反射率は含有遷移元素をMn, Fe, Coと変化させると、吸収端波長がそれぞれの色に対応して変化する。各遷移元素イオンのK吸収端エネルギーをXAFSにより測定したところ、Feを例に取り上げると、図1で示すように3価のFeと考えられる。次に、この試料のガラス中のCoやMnも同様に求められる。これはガラス中の遷移金属イオンの状態を求めた。次に、イオンとの結合状態をL吸収端の測定により求

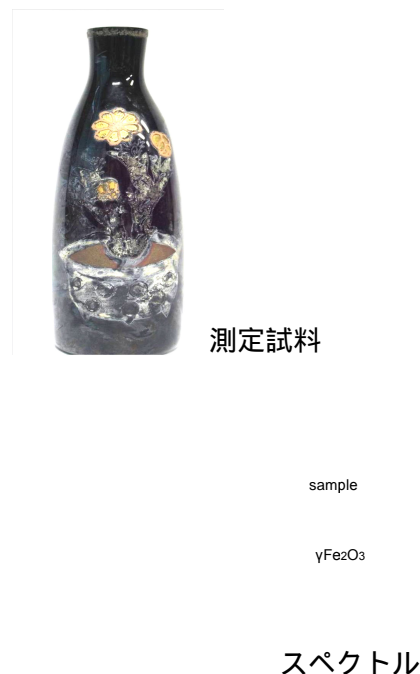


図1 FeのK吸収端XAFSスペクトル

めた。その結果を図2に示す。この図は陶磁

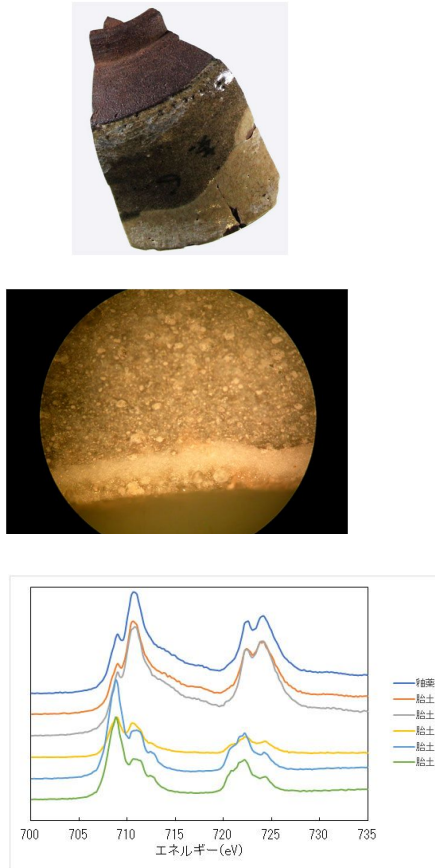


図2 FeのL吸収端XAFSスペクトル

断面像から釉層、中間層、胎土層の3つの部分からなるが、ピーク形状が位置により異なっていることがわかる。これは、FeとSiO₂などの対象性などの配位構造が異なっていることがわかる。また、釉薬にはPbを多く含む鉛ガラスが用いられる。この影響を調べると図3で示すようにPbはPbO(2価)に近く、かつ、Pb濃度は遷移金属イオンの価数に影響を与えない。

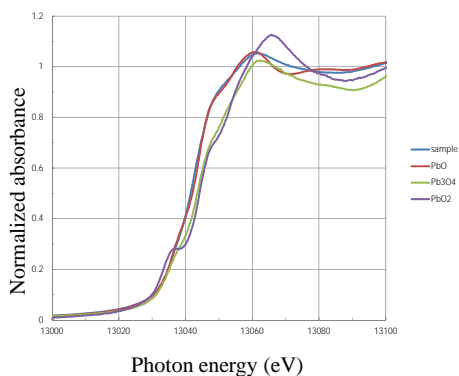
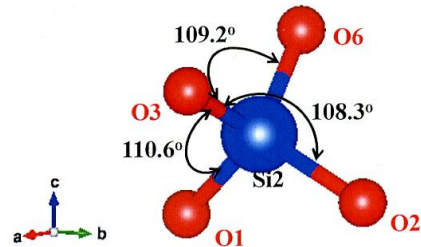


図3 PbのK吸収端XAFSスペクトル

さらに、配位構造を計算機シミュレーションにより推定を試みた。ここではCoイオン(CoO₂)をモデルとし、これにSiO₂が配位(分子内の酸素と仮定)した状態を考え、第一原理計算により推定した。このモデルでは、CoO₂-SiO₂の酸素との配位結合では可視光領域に吸収はなく紫外領域となる。シミュレーション例を図4に示す。ここで、CoO₂を仮定



Si原子の周りの局所構造 (VASP)

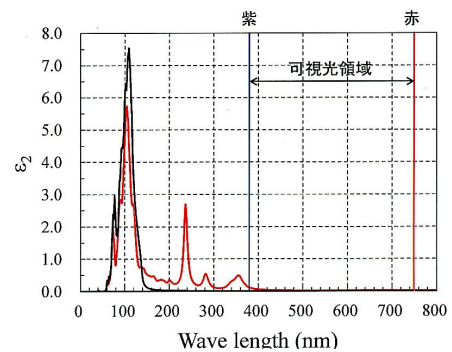
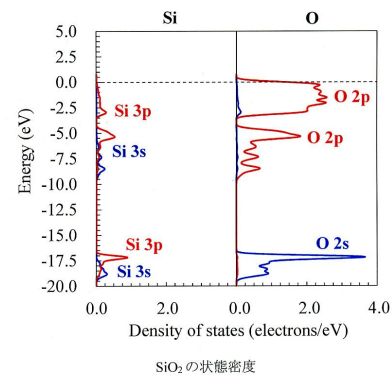


図4 第一原理計算によるモデルと状態密度、反射スペクトル

したが、6配位のCoを仮定するなどのさらなるモデル化が必要と考えられる。ここで、計算ツールの確立ができたので、モデル化して計算することが可能である。

このモデルをもとに新たな色彩を有する釉薬を創生できる可能性を見出した。

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

[学会発表](計 2 件)

桐野文良, 西願麻以, 横山和司 「XANES による江戸ガラスの発色機構の解析」 第 11 回 SPring-8 産業利用報告会(2014)

桐野文良, 大久保美貴, 横山和司, 松井純彌, 稲葉信幸 「Fe 系釉薬の発色機構の解析」 第 10 回 SPring-8 産業利用報告会(2013)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

(3)連携研究者 ()

研究者番号:

(4)研究協力者 ()

6. 研究組織

(1)研究代表者

桐野文良 (Fumiyoshi Kirino)

東京藝術大学

大学院美術研究科・教授

研究者番号: 10334484

(2)研究分担者

横山和司 (Kazushi Yokoyama)

神戸大学

連携創造本部・教授

研究者番号: 10523053

研究分担者

土浦宏紀 (Hiroki Tsuchiura)

東北大学

大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 30374961