

(様式第5号)

## 陶磁器上絵具の XAFS 測定－糊の効果－ XAFS measurement of colored overglaze for ceramic -Effect of the organic materials-

樋口智寛<sup>1</sup>、新免歳靖<sup>2</sup>、水本和美<sup>3</sup>

Tomohiro Higuchi<sup>1</sup>、Toshiyasu Shinmen<sup>2</sup>、Kazumi Mizumoto<sup>3</sup>

<sup>1</sup>東京都立産業技術研究センター、<sup>2</sup>東京学芸大学、<sup>3</sup>東京藝術大学

<sup>1</sup>Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute、<sup>2</sup>Tokyo Gakugei University、<sup>3</sup>Tokyo University of the Arts

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

陶磁器の上絵付には、糊として膠やふのり等の有機物が用いられる。本研究では、焼成に伴う糊と上絵具との化学反応を解明するため、絵具に含まれる鉛の変化を XANES により測定した。その結果、焼成前後においてスペクトルに差異が確認され、価数変化を伴う化学反応を生じたと推定される。

#### (English)

Organic materials such as Nikawa and Funori are used as glues for overglaze painting of ceramics. In this study, elucidate the chemical reaction between the glue and the overglaze enamels during calcination, the changes in lead contained in the overglaze enamels were measured by XANES. As a result, differences were observed in the spectra before and after calcination, suggesting that a chemical reaction with a change in valence occurred.

### 2. 背景と目的

陶磁器の製作には、糊として膠やふのり等の有機物が用いられる。本研究では、これまでに、異なる糊を用いて絵付した上絵を模した試料において、焼成後の上絵層の成分に差異が発現することを明らかにしたり。本研究では、用いた糊による絵具成分の化学変化の詳細を明らかにすることを目的とし、XAFS の利用を試みる。今回、トライアル利用により、測定条件の検討、ならびに焼成に伴う鉛の価数変化に注目した XANES 測定を行った。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

図1に実験フローの概要を示した。糊としてゼラチンおよびふのり、上絵具のモデルとして主原料である白玉（カリ鉛ガラス製）を用いた。白玉へ糊の水溶液を混合し、乾燥後、電気炉により焼成した。焼成品は、メノウ乳鉢で粉碎後、窒化ホウ素と混合して錠剤とし、Pb L<sub>III</sub>のXANES測定を行った。



図1 実験フロー概要

#### 4. 実験結果と考察

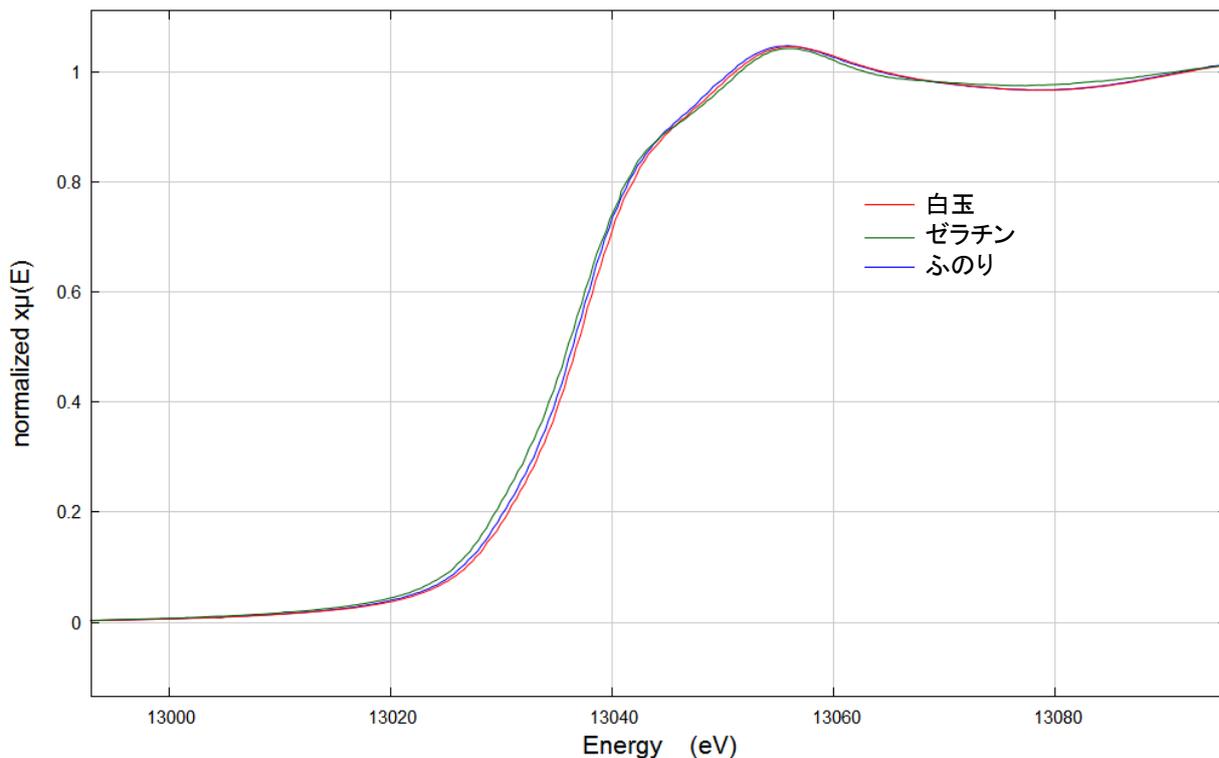


図2 XANES スペクトル ( $Pb L_{III}$ )

凡例 白玉：焼成前試料、ゼラチン・ふのり：白玉に糊を混合し、 $800^{\circ}C$ で焼成した試料

測定条件探索のため、上絵具モデルとして、発色に寄与する金属酸化物である顔料を含まない白玉を用いた。上絵具は、焼成により熔解し、冷却後は塊状となるため、XAFS 測定のためには、不純物の混入を防ぎつつ十分に粉碎する必要があると、本実験における懸念事項の一つであった。今回は、測定に影響する不純物混入の可能性が低いメノウ乳鉢により粉碎した試料について、透過法、ステップスキャンにより XANES 測定を行った。

図 2 に焼成前の白玉、白玉に糊を混合し、 $800^{\circ}C$ で焼成した試料の  $Pb_{III}$  の XANES 測定結果を示した。焼成前の白玉と比較し、糊を混合して焼成した試料において、吸収端の低エネルギー側へのシフトが確認された。白玉に含まれる鉛化合物が、焼成により価数変化を伴う化学反応を生じたとみられる。生成物を推定するため、 $Pb$ 、 $PbO$ 、 $Pb_2O_3$  のスペクトルと比較したもの的一致せず、同定まで至らなかった。化学変化の解明には、他の化合物との比較が必要である。

今回の測定では、XAFS 測定試料を作製するにあたり、特に試料の十分な粉碎が可能か懸念されたものの、良好な XANES 測定結果を得られた。

#### 5. 今後の課題

今回、含有成分を単純化した上絵具のモデル試料を用いた結果、適正な XAFS 測定試料作製法を見出し、XANES 測定が可能となった。今後、上絵具の詳細な化学変化を解明するため、EXAFS 領域の測定や、顔料を含有した実際の上絵具を用いた測定を進める。

## 6. 参考文献

1) 樋口智寛、水本和美、新免歳靖、高橋佳久、伊藤鈴音、二宮修治、陶磁器の上絵層における有機物分析の試みー飛行時間型二次イオン質量分析および赤外放射光分析による焼成に伴う膠およびふのり成分の変化に関する検討ー、日本文化財科学会第 35 回大会研究発表要旨集、172-173 (2018)

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)  
なし

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)  
陶磁器、糊、XAFS

9. 研究成果公開について (注: ※2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後 2 年以内です。例えば 2018 年度実施課題であれば、2020 年度末(2021 年 3 月 31 日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

トライアル利用のため対象外

謝辞 本研究の一部は JSPS 科研費 20K01112 の助成を受けて行われた。