

# 人工オパール陶磁器への応用

小野 洋介（機械・材料技術部 ナノ材料グループ）

吉田 潤一郎（女子美術大学）

## 1. はじめに

数百ナノメートルオーダーの周期からなる構造は、一定の条件下で可視光を強め合うように反射し、色を呈する。構造色と呼ばれており、クジャクの羽や宝石のオパール等、自然界にもみられる。特にオパールの構造色は、球状の微粒子を化学的に合成し最密充填することで比較的容易に模倣できることから、光学分野を中心に人工オパールの研究が進められている。

人工オパールは、食品用シリカゲル乾燥剤としても知られる、環境にやさしい酸化ケイ素で作ることができる。また、構造色特有の、見る角度（光の角度）によって色が変わるユニークな発色により、国宝「曜変天目茶碗」のような虹色のデザインを可能とする新しい色材になりうる。技術と美術の両面でメリットがあると考え、美工連携となる女子美術大学との共同研究を実施した。なお、ここで紹介する内容は J. Asian Ceram. Soc.誌にて発表した研究成果<sup>1)</sup>を含む。

## 2. 実験方法

80 wt%のエタノール水溶液 25 g に、オルトケイ酸テトラエチル(TEOS;  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) 5~10 g と 1 mol/L のアンモニア水 5~10 mL を添加し、粒子を析出させた(図 1(a))。分散体の溶媒を蒸発させて得た粉末を大気中 900°C 1 時間の条件で焼成し、焼成前後の粒径及び色の変化を調査した。粒径は SEM (JEOL JSM-IT200)による粒子観察像をもとに計測し、色は紫外-可視分光光度計 (SHIMADZU UV-3100PC) により反射率スペクトルのピーク波長を測定し評価した。

得られた各分散体を市販の陶器（東急ハンズ カタログ No.2401026303928）の内側に筆で塗布した後に大気中 900-960°で 1 時間焼成し、試作品を作製した(図 1(b))。

## 3. 結果

TEOS とアンモニアの配合量を 5.5 g、5.5 mL から 8.0 g、8.0 mL まで 0.5 刻みで変えて、6 種の人工オパールを合成した。粒径の異なる 6 種の人工オパールは、図 2 に示す試作品のように、紫、緑、赤等の異なる色を発現した。これ

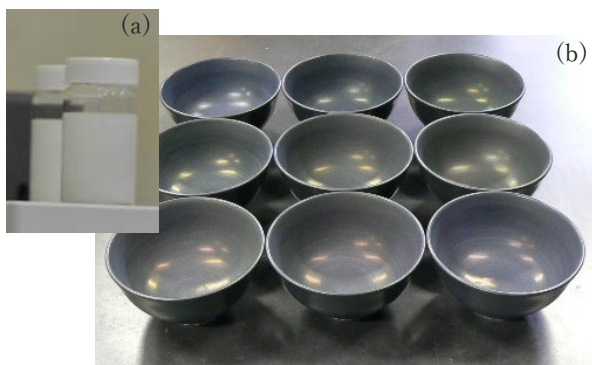


図 1. (a) 合成した人工オパールの粒子分散体と (b) 陶器試作品の外観写真

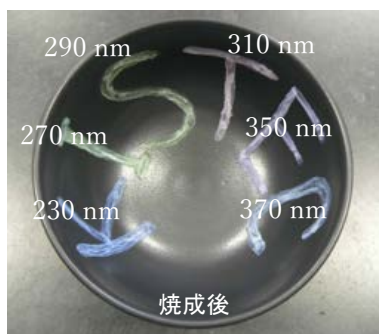


図 2. 粒径の異なる 6 種の人工オパールを使用した試作品

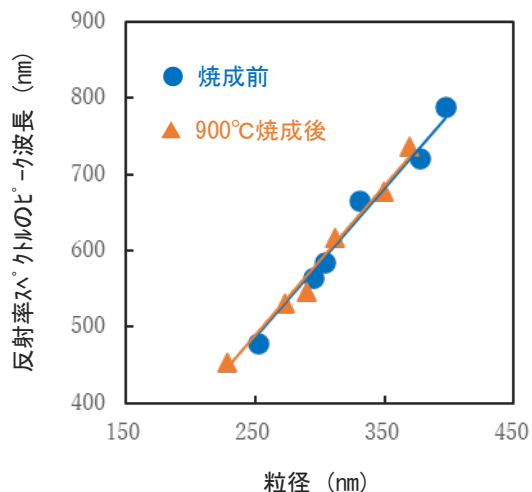


図 3. 焼成前後の人工オパールの反射率スペクトルのピーク波長と粒径の関係

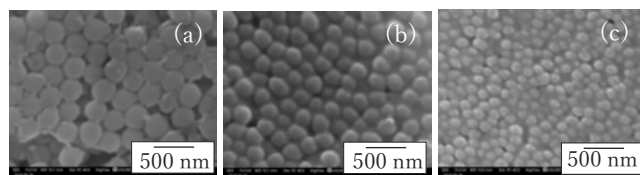


図 4. 試作品の SEM 像；TEOS 7 g に対してアンモニア水を (a) 7 mL、(b) 6 mL、(c) 5 mL 添加して得た分散体をそれぞれ使用

らの反射率スペクトルのピーク波長を測定したところ、人工オパール粒子の直径と正比例の関係にあることが分かった(図3)。人工オパールを900°Cで焼成すると粒子が収縮し色が変化するが、焼成後の試料も同じ直線上にプロットされることが分かった。理論的には、周期構造が強く反射する光の波長は、周期間距離(粒径)と屈折率の関数で表される。すなわち、図3に示した結果から、900°C焼成に伴う人工オパールの屈折率変化は小さく、色は粒径に強く依存することが示唆された。

陶磁器への応用にあたり、粒子の規則的配列と陶磁器基材への接合の両立に技術的な課題があったが、海島構造の形成方法を発見し、両立のバランスを改善することができた。図4は、TEOS原料7gに対してアンモニア水の添加量を7mL、6mL、5mLと変えて得られた試作品のSEM像である。アンモニア水の量を少なくするにつれ、析出する粒子が小さく粒子の隙間が埋まっている様子が確認された。反応促進剤であるアンモニアの量を減らした結果、粒子が十分に成長せずにTEOS未反応成分が粒子の隙間を埋めるガラス相を形成したと考えられる。このような海島

構造の形成により、人工オパールの接合強度が向上すると同時に、表面が平滑になり艶が増す効果が確認できた。

人工オパールの構造色に類似する従来技術として、薄膜の干渉色が挙げられる。数百ナノメートルの薄膜をコーティングすると干渉色は発現しうる。しかし、基材の僅かな凹凸やコーティング厚さのバラツキの影響により膜厚を一定にするのが困難であり、意図せず虹色になりやすい(図5(a))。一方、人工オパールの構造色の場合には、基材の上に積み重なる粒子の周期間距離によって色が決まるため、基材凹凸やコーティング厚さの影響を受けることなく均質に色を発現する(同図(b))。このメリットにより、図6に示すような、同心円状の虹色のデザインを施すことも可能となる。基材凹凸やコーティング厚さの影響を受けずに、陶器内側のカーブによる光の角度の違いのみに依存して色が異なるため、同心円状の虹色が現れたと考えられる。1種類の人工オパールで異なる色を発現しており、例えば赤色の領域を別の角度から見ると橙色や緑色に見える。

人工オパールの特徴を活かし、女子美術大学の研究協力の下、制作した作品を図7に示す。6種類の人工オパール

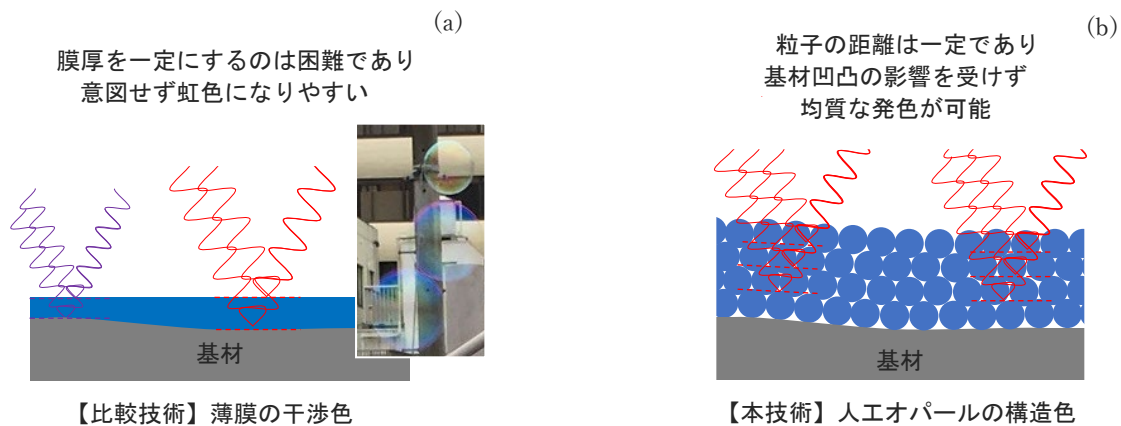


図5. (a)従来からよく知られる薄膜の干渉色と(b)新しく陶磁器に応用しようとする人工オパールの構造色を比較するイメージ図



図6. 同心円状の虹色をデザインした陶器試作品の外観写真  
内側のカーブによって光の角度が異なり緑～赤が見える

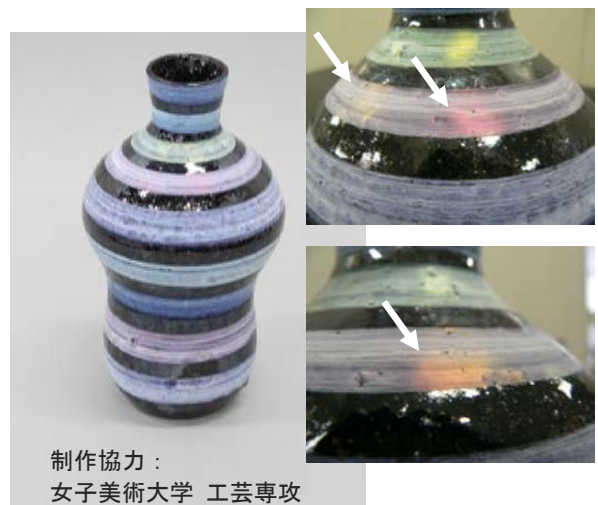


図7. 色の異なる6種の人工オパールを用いて制作した作品  
矢印で指し示したように光の角度によって黄緑、橙、赤等に色が変わる

## 【機械・材料技術部】

を使用した作品であり、それぞれ異なる色を呈した。図中に矢印で示したように、正反射光による輝度の高い発色が可能であること、角度によって黄緑、橙、赤等に色が変化する発色が可能であることが確認できた。

### 4. 今後の展開

環境にやさしいレアメタルフリー顔料として、また、新しいデザインを可能とする高機能顔料としての利用を期待する。KISTEC 単独で特許出願しており、陶磁器に限らず様々な分野での実用化に向け企業への技術移転に取り組んでいる。随時、特許ライセンスや技術に関する相談を受け付けている。

#### 【参考文献】

1. Y.Ono, *J. Asian Ceram. Soc.*, in press (2020).

【外部発表】 口頭発表 3 件, 論文等発表 1 件