

リサイクル炭酸リチウムを代替原料として用いた京都陶磁器釉薬の検討

産業技術支援センター 材料・素材技術グループ 鈴木 芳直、荒川 裕也、高石 大吾

要旨

近年、電気自動車（EV）の急速な普及により、電池の主原料であるリチウムの供給動向が話題に上ることが増えている。リチウム資源は陶磁器の製造においても用いられており、京都陶磁器業界においても、京都の代表的な伝統文化である茶道と縁深い「楽焼」や、「トルコ青」と呼ばれる青緑系釉薬等への影響が懸念されている。本研究では、既存リチウム原料の代替として、リサイクルにより製造されたリチウム原料に着目し、これを釉薬に用いることを検討した。検討の結果、適切なリサイクルリチウム原料を用いた場合においても、既存のリチウム原料と同様の特性や色調を持つ釉薬を得ることができ、同原料が代替原料として有用であることが示唆された。

キーワード：京焼・清水焼、釉薬、伝統産業、リチウム、リサイクル、SDGs

1. 緒言

リチウムイオン電池（リチウムイオンバッテリー：以下、LIB）は1990年代以降に携帯電話やノートPCに採用され、更に小型で軽量という特性からスマートフォンの開発を可能にした。リチウムイオン電池の開発と実用化が人類社会に与えた影響は極めて大きく、2019年にはノーベル化学賞が授与されている。このようにリチウムは現代の社会に必要な不可欠な元素となっているが、近年の電気自動車（EV）の急速な普及や国際情勢の急激な変化により、LIBの主原料であるリチウムの供給逼迫や価格高騰の問題が話題に上ることが増えている。さらに、次世代電池である全固体電池においてもリチウムの採用が有望視される¹⁾など、リチウム資源に対する長期的な需要も高い。既報²⁾において報告したように、リチウム資源は陶磁器の製造においても一部用いられており、京都の代表的な伝統文化である茶道と縁深い「楽焼」の釉薬原料である無鉛低融点フリット（ガラス粉末）や、鮮やかな色合いで人気の高い「トルコ青」と呼ばれる青緑系釉薬等への影響が、京都陶磁器業界からも懸念されている。

一方で、昨今のリチウム原料の供給不安定化を受け、LIB等の使用済み製品からリチウム資源を回収するリサイクル技術が注目を集めている。国内において自給可能であるというサプライチェーンにおける大きなメリットがあることから、複数の企業が技術開発を行っている³⁻⁵⁾。また、これまで課題であった新品との製造コスト差が、資源価格の上昇により縮小されることで、産業的に利用可能な材料として注目されている。リチウム資

源のリサイクル技術の開発は多くの場合、LIB等の工業向けの高純度グレードを主目標としているが、副産物や中間製品として低純度原料も生産できることから、将来的にはそれらを陶磁器業界にて有効活用する形も考えられる。

今回は、京都陶磁器業界に関連するリチウム資源問題への対応を目的として、リサイクルにより製造された高純度リチウム原料について二種類のリチウム系釉薬に対する適用可能性の検討を行った。

2. 実験条件

リサイクルにより製造された炭酸リチウム（①A社、及び②B社、いずれも純度99%以上）を用いて、下記に示す無鉛低融点フリット及びLi系トルコ青釉薬を作製し、各種評価を行った。併せて、③市販の炭酸リチウム原料を用いた同様のフリット・釉薬、及び京都市産技研で開発し⁶⁾、京都陶磁器業界で使用されている④市販の無鉛低融点フリット（（株）京都イワサキ、京無鉛楽フリット）に関しても比較を行い、上記リサイクル原料由来の釉薬との特性・外観の違いを評価した。原料及び作製したフリットの特性については、X線回折測定（（株）リガク、Ultima IV）、粒度分布測定（（株）堀場製作所、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置 LA-950V2）、SEM観察（（株）日立ハイテクノロジーズ、TM3030Plus）、及び熱分析測定（（株）リガク、Thermo plus EVO2 - TG8120、ThermoMass Photo）などを行い、その物性等を評価した。

2.1 無鉛低熔点フリットへの適用検討

フリット作製に使用した原料粉末及び調合組成を表1に示す。上記原料を混合した後、耐熱るつば容器に投入し、1000℃で10 min 仮焼後、1300℃で2 h 熔融し、その融液を水中に流し出し急冷することでフリット原料塊を作製した。作製したフリット原料塊を破碎した後、大型自動乳鉢（(株) 石川工場、石川式攪拌播潰機-AGA）を用いて1h 乾式粉碎を行い、フリット粉末を得た。

作製したフリット粉末5 gに、水5 ml、カオリン粉末（(株) 京都イワサキ、朝鮮カオリン）0, 10 mass%、ホウ砂粉末（(株) 京都イワサキ、ホウ砂）0, 10, 20 mass%を添加して自動乳鉢（(株) 石川工場、石川式攪拌播潰機-101F）で5分間混合し、釉薬泥漿を作製した。なお、カオリン及びホウ砂の添加は、釉薬の焼成前乾燥強度の向上や釉薬性状の調整を目的としたものであ

る⁷⁾。この泥漿を素焼き素地上に筆を用いて塗布した後、大気雰囲気、820℃で20 min 焼成を行い、焼成後テストピースの外観から、各炭酸リチウム原料の違いによる粘性状の変化を観察した。なお、楽焼には大きく分けて黒楽と赤楽の二種類、さらに色釉もあるが、本実験では赤楽のテストピースを作製した。素地には、楽土（泉陶料）を6連テストピースの形状（80 mm × 120 mm）に成形・乾燥後、泥漿化した赤土（泉陶料）を塗布し、素焼きしたものを用いた。

2.2 Li系トルコ青釉薬への適用検討

Li系トルコ青釉薬の作製に使用した原料及び調合組成を表2に示す。釉薬30 gに対し水13 mlを加えて自動乳鉢（(株) 石川工場、石川式攪拌播潰機-101F）で5分混合した後、素焼きした約40 mm × 40 mmの磁器

表1：無鉛低熔点フリットの調合組成および原料情報

原料成分	調合組成比率 (mass%) (※括弧内は仮焼後酸化物換算比率)	原料情報
炭酸リチウム (LiCO ₃)	8.9 % (4.5 %)	①：A社：>99 % ②：B社：>99 % ③：ナカライテスク（株）：>98 %
炭酸ナトリウム (Na ₂ CO ₃)	6.1 % (4.5 %)	ナカライテスク（株）：>99 %
炭酸カリウム (K ₂ CO ₃)	5.3 % (4.5 %)	ナカライテスク（株）：>99.5 %
酸化亜鉛 (ZnO)	7.2 % (9.0 %)	ナカライテスク（株）：>99 %
水酸化アルミニウム (Al(OH) ₃)	5.4 % (4.5 %)	ナカライテスク（株）：>99 %
二酸化ケイ素 (SiO ₂)	47.2 % (59.0 %)	ナカライテスク（株）：>99 %
ホウ酸 (H ₃ BO ₃)	19.9 % (14.0 %)	ナカライテスク（株）：>99.5 %

表2：Li系トルコ青釉薬の原料情報及び調合組成

原料名	原料情報	釉薬組成成分	成分比率（重量比）
炭酸リチウム	①：A社：>99 % ②：B社：>99 % ③：（株）京都イワサキ	Li ₂ O	0.20
炭酸バリウム	（株）京都イワサキ	Na ₂ O + K ₂ O	0.25
福島特選長石	（株）京都イワサキ	BaO	0.55
朝鮮カオリン	（株）京都イワサキ	Al ₂ O ₃	0.30, 0.40, 0.50
珪石	（株）京都イワサキ	SiO ₂	1.80 ~ 4.00
酸化銅	（株）京都イワサキ	CuO	0.03 [※] (※他成分の合計を1.00として計算)

素地（日本陶料、上石）上に浸漬塗布し、1230℃で酸化焼成を行った。焼成後テストピースの外観から、使用した炭酸リチウム原料による釉性状の違い等を観察した。

3. 結果及び考察

3.1 リサイクル炭酸リチウム原料の評価

リサイクルにより製造された炭酸リチウム A（以下、リサイクル炭酸リチウム A）、B（以下、リサイクル炭酸リチウム B）及び市販の炭酸リチウムに対する XRD 解析結果を図 1 に示す。定性分析の結果、実測した回折パターンと炭酸リチウム（ICDD カード番号：00-022-1141）は各ピークの位置や強度比が一致しており、リサイクル炭酸リチウム A 及び B は、市販されている炭酸リチウムと同等の結晶構造を有することを確認した。

図 2 に粒度分布測定結果を示す。炭酸リチウムは室温で水に可溶（1.3g/100ml 水）であるので、分散媒としてエタノールを用い、超音波で分散処理した後測定を行った。リサイクル炭酸リチウム A は、0.5 μm 付近と 7 μm 付近とに二つのピークが観測された。一方、リサイクル炭酸リチウム B は 20 μm 付近にメインピークが観測されるとともに、3～5 μm 付近、及び 1 μm 以下のサブミクロン領域にも分布を持つことが示された。試薬の炭酸リチウムは 24 μm 付近にメインピークがあり、B 社製とは異なりサブミクロン領域の粒子はほぼ観測されなかった。本測定に用いたレーザー回折散乱式の粒度分布測定法は、原理的に分散媒中において粒子の凝集が生じやすく、単一の粒子ではなく凝集粒子を観測している場合がある。実際の粒子の大きさと形状を確認するため SEM 観察を行った。図 3 に SEM 観察の結果を示す。X 線回折的には同じ炭酸リチウム結晶であると判定されたが、SEM 観察による粒子の外観はそれぞれ異なっていた。リサイク炭酸リチウム A は、球状のサブミクロン粒子が凝集して数 10 μm の凝集粒子を形成している。一方、リサイクル炭酸リチウム B は数～5 μm 程度の角柱状の結晶粒子からなり、これが凝集して数 10 μm の凝集粒子となっている。試薬の炭酸リチウムでは少し平板状の角柱結晶粒子が観察されたが、凝集粒子は放射状に開いているように見える。組成と結晶構造がほぼ同じである炭酸リチウム粉末のこのような外観の違いは、出発原料の違いと、それに伴う製造プロセスの違いに起因するものと推察される。特にリサイクル原料の場合は、どのような製品から回収されたリチウム資源を用いてリサイクルするかによって精製手法が異なることが予想さ

れ、これが粒子形状の違いに影響していると考えられる。粒度分布測定結果と SEM 観察結果について、粒子サイズに関してはほぼ同様の傾向を示しており、また凝集粒子は存在するものの、単一の粗大粒子は観測されなかった。フリット作製時の熔融工程において、粗大粒子が存在する場合は融け残りや組成の不均質が生じやすいが、リサイクル炭酸リチウム A 及び B については、成分の不均質等の不具合を生じさせる懸念はないと考えられる。

図 4 に TG-DTA 測定結果を示す。炭酸リチウム単体では、いずれも 700℃ 付近から分解が始まり、CO₂ の放出によると推測される重量減少が観測される。加熱による変化はいずれの試料もほぼ同様であることが確認された。図 5 にリサイクル炭酸リチウム B の TG-DTA-MS 測定の例を示す。ここで、MS 分析における TIC（トータル イオン カレント）は全イオン強度であり指定範囲の全マスレンジを測定した結果、 $m/z = 44$ は CO₂ の検出に相当する。先の TG-DTA 測定結果と対応し、700℃ 付近から CO₂ の検出が観測された。TIC はほぼ CO₂ と同じ挙動を示し、加熱による 700℃ 付近からの重量減少は CO₂ の放出によるものであることが示された。一方、CO₂ の放出完了後も TIC の増加が観測されていることから、900℃ 後半以降は CO₂ 以外の成分が分解していることが強く示唆される。炭酸リチウム試薬の SDS（安全データシート）を参照すると、融点は 723℃、沸点（分解）は 1310℃ と記載されており、TG-DTA 測定で示された 900℃ 以上での複雑な熱分解挙動は、試料の熱分解による影響と推察される。

工業的なガラス製品の製造において、ガラス原料の選定は製品の品質、生産効率、歩留まり、コスト等に大きく影響するとされ、種々の留意事項が指摘されている⁸⁾。陶磁器用フリットの作製における原料の選定でも、化学組成、結晶形、及び粒度は留意すべき点である。リサイクル炭酸リチウムについて、XRD 解析、粒度分布測定、熱分析及び SEM 観察の結果から、当該原料は市販の炭酸リチウム原料と同様の粉体原料として取り扱えることが示唆された。

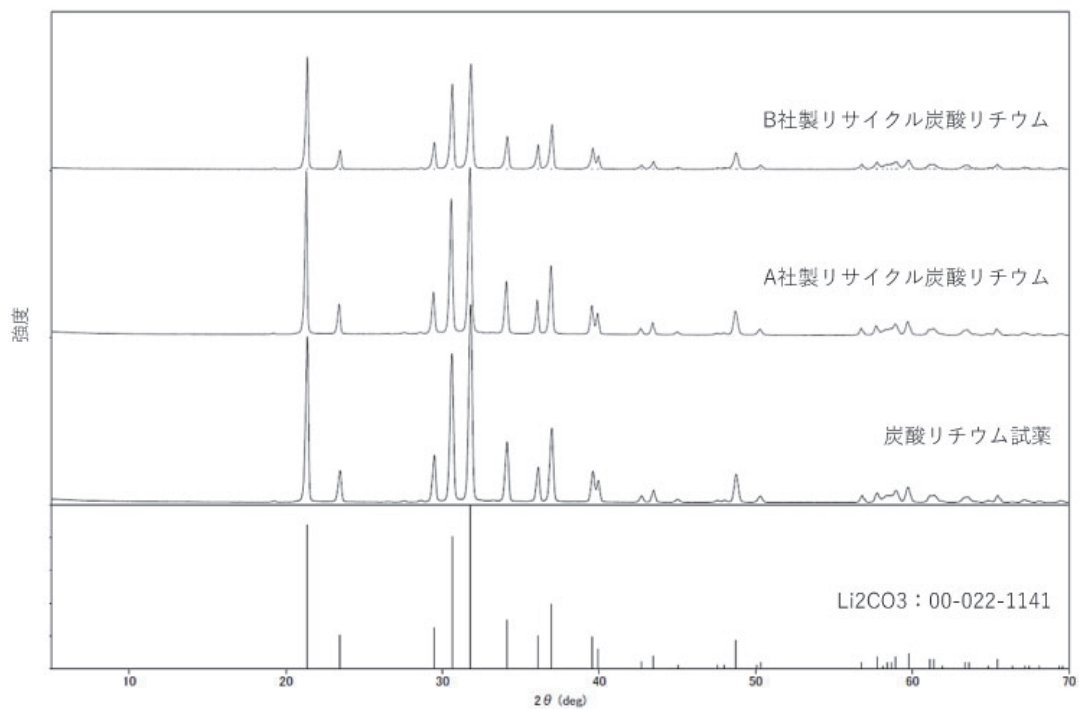
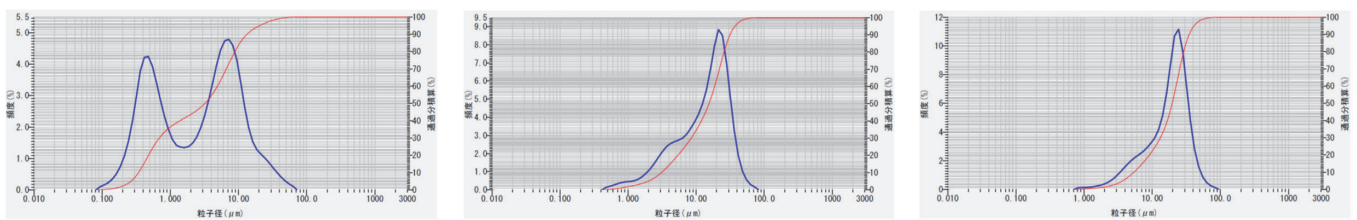


図1 リサイクル炭酸リチウム原料及び炭酸リチウム試薬の XRD 測定結果

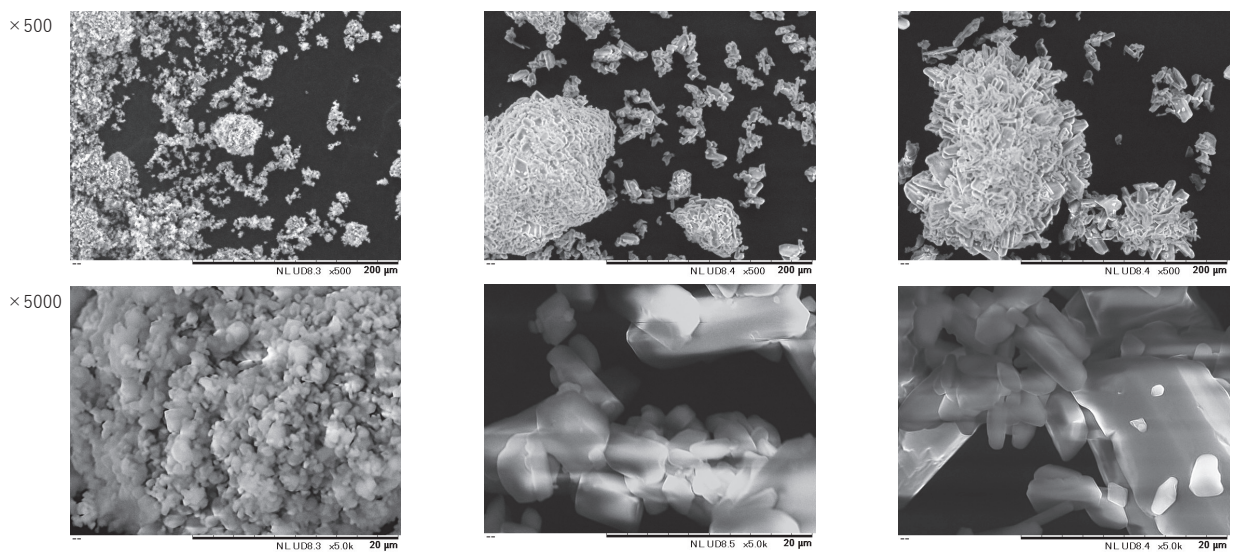


(a)A社製リサイクル炭酸リチウム

(b)B社製リサイクル炭酸リチウム

(c)炭酸リチウム試薬

図2：各種炭酸リチウム原料の粒度分布測定結果



(a)A社製リサイクル炭酸リチウム

(b)B社製リサイクル炭酸リチウム

(c)炭酸リチウム試薬

図3：各種炭酸リチウム原料のSEM 観察

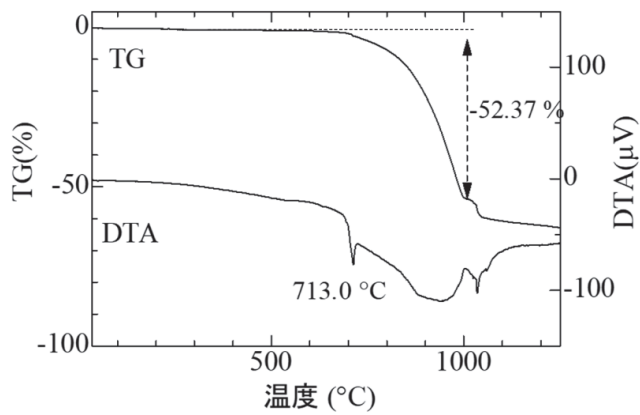


図 4(a) A 社製リサイクル炭酸リチウム

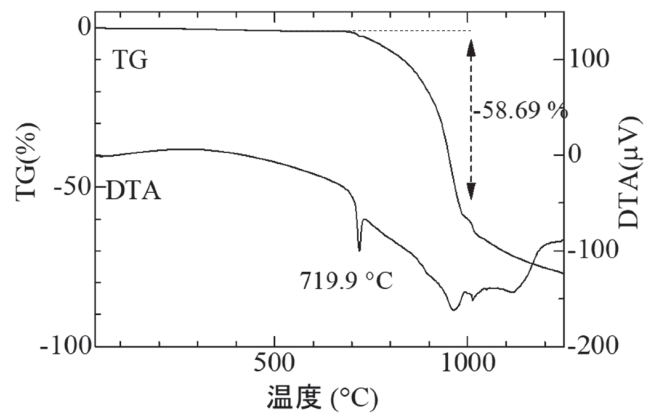


図 4(b) B 社製リサイクル炭酸リチウム

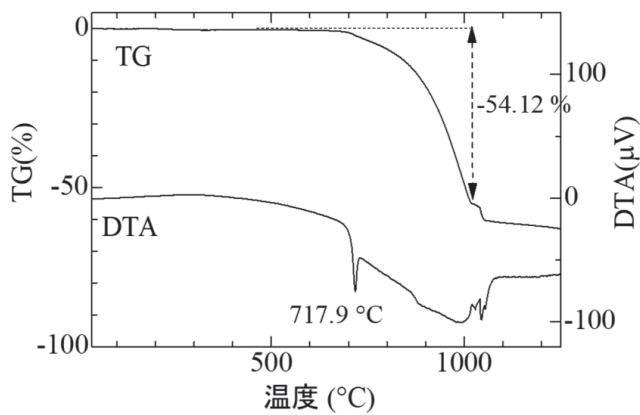


図 4(c) 炭酸リチウム試薬

図 4 各種炭酸リチウムの TG-DTA 測定結果

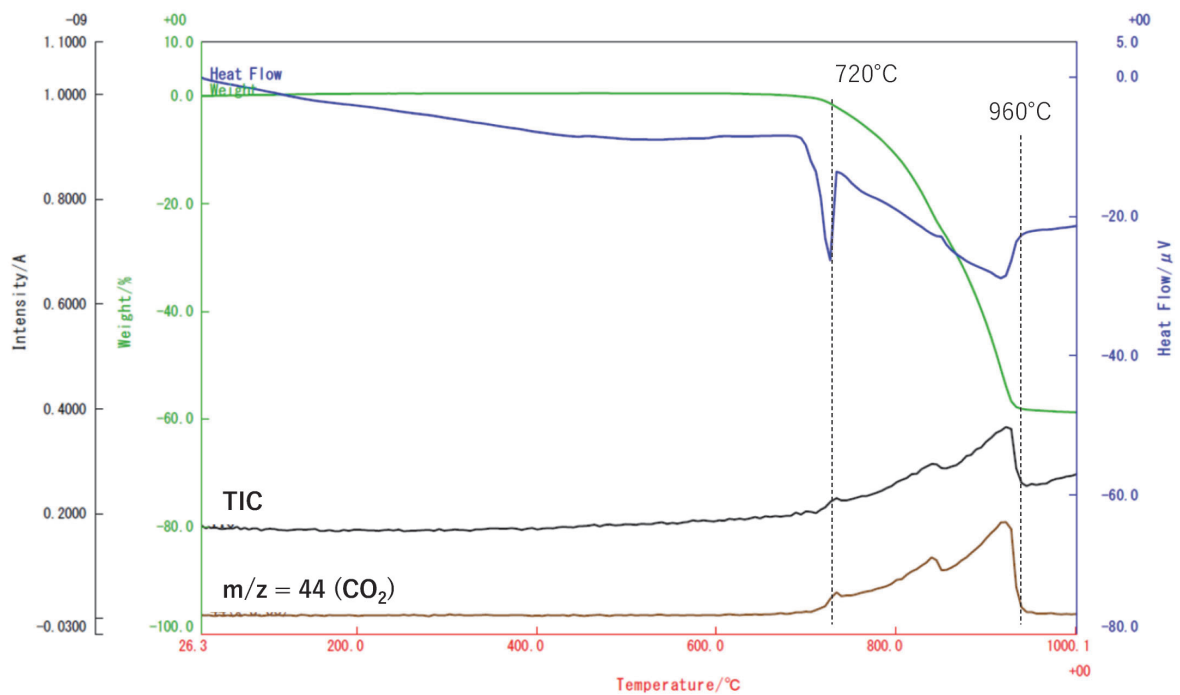


図 5 TG-DTA-MS 測定結果の例 (B 社製リサイクル炭酸リチウム)

3.2 無鉛低融点フリットへの適用検討

作製したフリット粉末の外観については、いずれの原料粉末も、目視による観察では大きな変化は認められなかった。図6に各フリット粉末のXRDの測定結果を示す。いずれも結晶の存在を示唆する鋭角なピークは観測されず、非晶質に特有の同様なハローパターンを示しており、フリット化（非晶質化）されていることが確認できた。

図7に代表的な熱分析（DTA）測定結果と、各サンプルのガラス転移温度（ T_g ）の解析結果を示す。市販フリットの T_g は466℃であるのに対し、今回作製したフリットの T_g は473～477℃であり、大きな差は観測されなかった。各フリットの軟化温度や熔融温度もほぼ同等と推測されるため、リサイクル炭酸リチウムを原料として用いたフリットを楽焼用の無鉛釉薬に適用した場

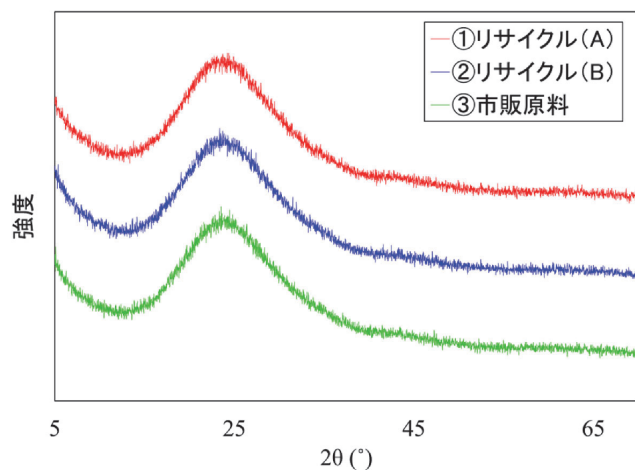


図6 各フリット粉末のXRD 測定結果

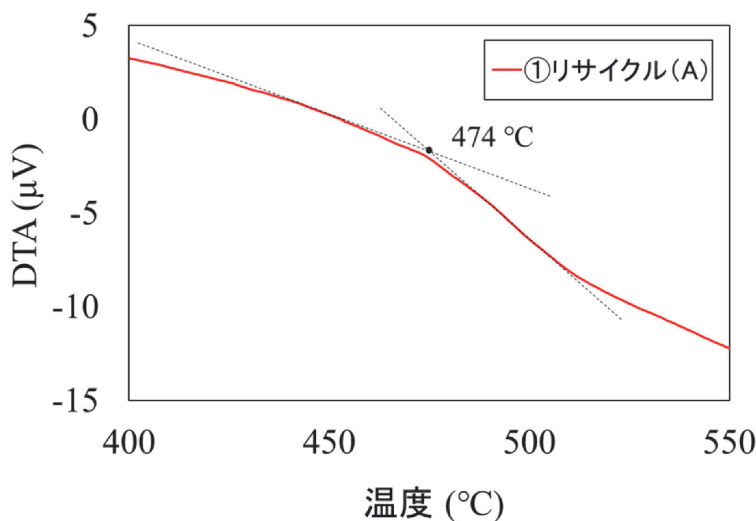


図7 フリット粉末のDTA 測定結果と T_g 温度

合においても、従来の市販無鉛低融点フリットを用いた場合と同じ条件で焼成することが可能であると考えられる。

図8に、焼成後の釉薬テストピースの写真を示す。いずれも赤楽焼用釉薬の特徴である、透明ないしやや白濁した半透明の性状を有している。目視による判定においては、市販原料や既製フリットを使用したテストピースとはほぼ同等であることから、リサイクル炭酸リチウムは無鉛楽焼用釉薬のフリット材料として十分実用に足るものであり、市販の炭酸リチウム原料の代替として利用可能であることが示唆された。

3.3 Li系トルコ青釉薬への適用検討

Li系トルコ青釉薬の焼成後の釉薬テストピースを図9に示す。なお、各ピースの Al_2O_3 及び SiO_2 組成については、同図右下の組成表中の1番～11番の位置に対応している。全体として、現在使用されている炭酸リチウムと概ね同様の色調・性状が得られており、トルコ青釉において重要視されることのある、ラメ状に輝く微細な結晶も見られた。青色の濃さや釉薬の融け具合など、若干の差異も認められるが、これは炭酸リチウム原料中の微量不純物成分の影響によるものと推察され、炭酸リチウムの添加量の微調整や着色剤である銅の添加量の制御により、調整可能な範囲であると考えられる。以上のことから、今回検討を行ったリサイクルにより製造された炭酸リチウムは、一定の調整は必要と思われるが、従来品の代替として十分に実用可能と考えられる。なお、実際の製造における釉薬塗布厚みや焼成条件等は、生産者の

サンプル名	T_g 温度
①リサイクル(A)	474 °C
②リサイクル(B)	473 °C
③市販原料	477 °C
④既製品(参考)	466 °C



図8 焼成後の無鉛低融点フリットのテストピース写真
(各フリットに、カオリン／ホウ砂を右図に対応する分量添加して焼成)

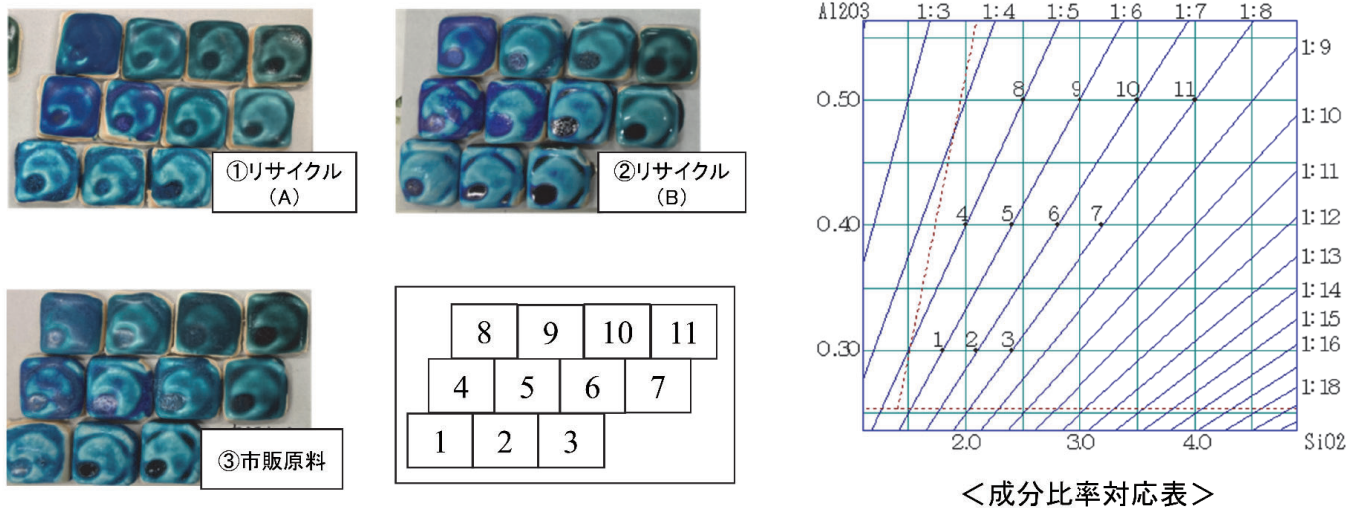


図9 作製したトルコ青釉薬の焼成後テストピース
(Al₂O₃, SiO₂ 成分比率は、右図の各番号の点の位置に対応)

技術や設備に依存する部分が大きいため、最終的な色彩調整や品質の安定化には、生産者個々の事情に合わせた技術検討が重要になる。また、Li系トルコ青釉薬には、本研究で対象とした組成とは異なる組成⁹⁾も存在するため、それらについても同様に適用可能であるかは、今後の検討課題である。

4. まとめ

本研究では、京都陶磁器業界に関連するリチウム資源問題への対応を目的として、リチウム系釉薬に対するリサイクル原料の適用可能性の検討を行った。

リサイクルにより製造された炭酸リチウムを用いて、楽焼用の無鉛低融点フリット及びLi系トルコ青釉薬について試作・検討を行った結果、本研究での検討範囲内に

おいては、既存の炭酸リチウム原料で作製した試料と比較して概ね遜色のない特性と色調（釉性状）が得られた。

本稿執筆時点では、リチウム原料の供給は一応の安定を見せ流通価格も一時期の高騰からは落ち着きつつあるかに見える。しかしながら、昨今の国際情勢は非常に流動的であり、リチウム原料が内包するサプライチェーンのリスクは解消されていないため、引き続きリチウム原料の動向を注視していく必要がある。また、今回報告した技術の実用化に当たっては、生産者の設備等に合わせた細かな調整等の事前の技術検討が必要不可欠である。今後は、本研究成果の京都陶磁器業界への技術普及や製品開発支援への活用を進めるとともに、リチウム原料供給問題再発時を想定した課題の収集と対応策を検討していく。

参考文献

- 1) 経済産業省：第3回蓄電池産業戦略推進会議, 2025-1-23,
https://www.meti.go.jp/policy/mono_info_service/joho/conference/battery_strategy2/003.html, (参照 2025-05-12).
- 2) 荒川裕也 他：京都市産業技術研究所 研究報告, No.14, p. 43-47, (2025).
- 3) (独法) エネルギー・金属鉱物資源機構：“リチウムイオン電池、日本の非鉄各社が進めるリサイクルへの取り組み”, 報告書&レポート, 2023-9-4, <https://mric.jogmec.go.jp/reports/current/20230904/178929/>, (参照 2025-05-12).
- 4) (一社) 廃棄物資源循環学会：“リチウムイオン電池の資源性と将来展望”, 廃棄物学会誌 vol.33 No.3, 2022-5, https://jsmcwm.or.jp/journal/?post_type=journal&p=2559, (参照 2025-05-12).
- 5) 林茂雄 他：三重県産業技術研究所 研究報告, No.48, p.27-31, (2024).
- 6) 特開平 09-100182.
- 7) 岡本康夫：三重県産業技術研究所 研究報告, No.38, p.103-105, (2014).
- 8) ガラス工学ハンドブック, 山根正之 [ほか] 編, p.294, 朝倉書店, (1999).
- 9) 樋口わかな：“やきものの科学 粘土・焼成・釉薬の基礎と化学的メカニズムを知る”, p.9-10, 誠文堂新光社, (2021).