

ガラス複合蓄光体の輝度特性に及ぼす影響因子の検討

渡部 宏 典*¹

関 浩 子*²

山口 情*¹

【要 旨】

蓄光顔料は光エネルギーを吸収蓄積して、光の遮断後も暗所で一定時間発光を続けるため、蓄光式誘導標識等に利用されている。本研究では蓄光性合成樹脂の高輝度化・低コスト化を目的としてガラス複合蓄光体を作製した。ガラス複合蓄光体は未処理の蓄光顔料と比較して、約 20%の残光輝度の向上が確認された。また、蓄光顔料にガラスを被覆させることで耐水性が付与され、屋外や水性塗料への配合などの用途に活用できる可能性が示唆された。

1 はじめに

蓄光顔料は光エネルギーを吸収蓄積して、光の遮断後も暗所で一定時間発光を続ける。災害発生等で利用されている蓄光式誘導標識は平成 18 年に消防法の改正によって消防用設備に定義されるなど多方面に用途が広がりつつある。

しかしながら、蓄光顔料としてはユーロピウム (Eu) 及びジスプロシウム (Dy) で賦活したアルミン酸ストロンチウムが多く用いられているため、コスト面での課題を有している。

そこで、本研究では蓄光性合成樹脂の高輝度化・低コスト化を目的として、ガラス複合蓄光体の輝度特性に及ぼす影響因子について検討した。

2 実験方法

2.1 試料

試験試料は市販のアルミン酸ストロンチウム系の蓄光顔料を用いた。蓄光顔料のりん光及び励起スペクトルを図 1 に示す。りん光ピーク波長は 510nm、励起波長は 220-490nm である。

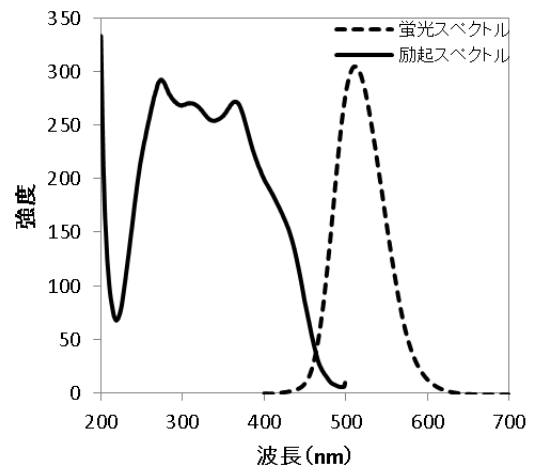


図1 りん光・励起スペクトル

2.2 ガラス複合蓄光体の作製

2.2.1 溶融法

ガラス粉末 (ユニチカ製、高精度ユニビーズ) と蓄光顔料を混合し、電気炉 (光洋サーモシステム製, KBF542N1) で 1000°C、60 分間焼成した。

2.2.2 ゼルゲル法

水、塩酸、エタノールを混合し、均質とした溶液に蓄光顔料を加えた後、金属アルコキシドであるテトラエトキシシランを分散させ、50°Cで乾燥させてゲル化した。その後、電気炉で 60 分間焼成した。焼成温度は 400-800°Cとした。

* 1 基盤技術課 技師

* 2 基盤技術課 主任研究員

2. 3 分析方法

2. 3. 1 残光輝度評価

蓄光顔料及び蓄光材の輝度測定は、JIS Z9107 安全標識—性能の分類、性能基準及び試験方法に従って実施した¹⁾。試料を設置する場所が 2001x となるようにデジタル照度計（横河メータ&インスツルメンツ製、51001）を用いて調整した。蓄光試料を蛍光灯で 20 分照射した後、暗所で 10 分までは 2 分毎、10 分以降は 10 分毎試料面のりん光輝度を輝度計（コニカミノルタ製、LS-100）で測定した。

2. 3. 2 蓄光顔料の表面分析

ガラス複合蓄光体表面へのシリカ質の形成を確認するため、電界放大型走査電子顕微鏡（日本電子製、JSM-7100F）により、元素マッピングを行った。

3 結果及び考察

3. 1 ガラス複合蓄光体の作製条件の検討

溶融法及びゾルゲル法で作成したガラス複合蓄光体の残光輝度を図 2 に示す。ゾルゲル法は初期輝度から指数関数的に減衰し、60 分後の輝度は 10mcd/cm² であった。一方で、溶融法で作製したガラス複合蓄光体は輝度を示さなかった。

一般に蓄光顔料の減衰は次式で表される。

$$I = I_0 \cdot t^{-n} \quad (1)$$

ここで、I は励起光遮断後からの経過時間 t における残光輝度、I₀ は初期輝度 (t=0)、n は蓄光体に固有な減衰定数である。(1) 式の両辺を対数で表すと、

$$\log I = \log I_0 - n \cdot \log t \quad (2)$$

となる。(2) 式より、初期輝度が高いほど、残光時間が長くなることが示唆される。しかし、励起光遮断直後の初期輝度は指数関数的に減衰するため、初期輝度の測定誤差が大きい。そこで、以降

の実験については安定に測定可能な励起光遮断後 10 分後の残光輝度の比較を行った。

1000℃で焼成したガラス複合蓄光体は輝度を示さなかったため、蓄光顔料の耐熱性試験を行った。未処理 (25℃) から 1000℃で 60 分間加熱した。その結果を図 3 に示す。400℃までは未処理の蓄光顔料と同等の残光輝度が得られたが、600℃以上では残光輝度の大幅な低下が確認された。溶融法では Eu や Dy の賦活剤が酸化されたことにより発光能が低下したと考えられる。

以上の結果から、低温で合成可能なゾルゲル法を採用し、合成温度は 400℃とした。

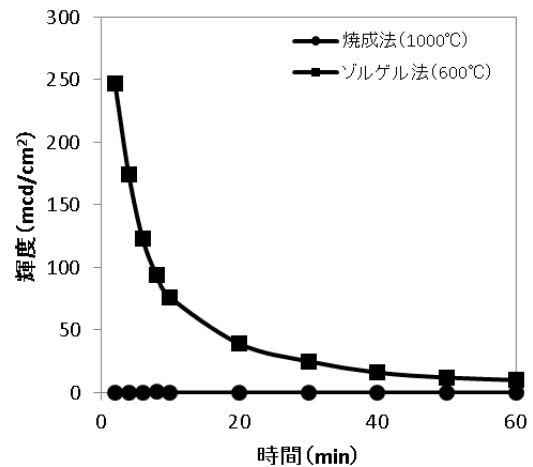


図 2 各作製法の残光輝度特性

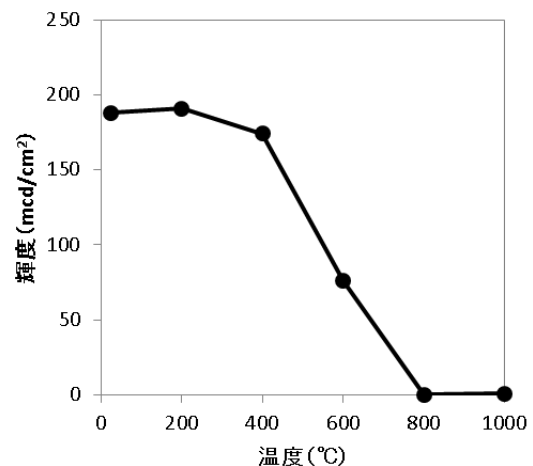


図 3 蓄光顔料の耐熱性試験

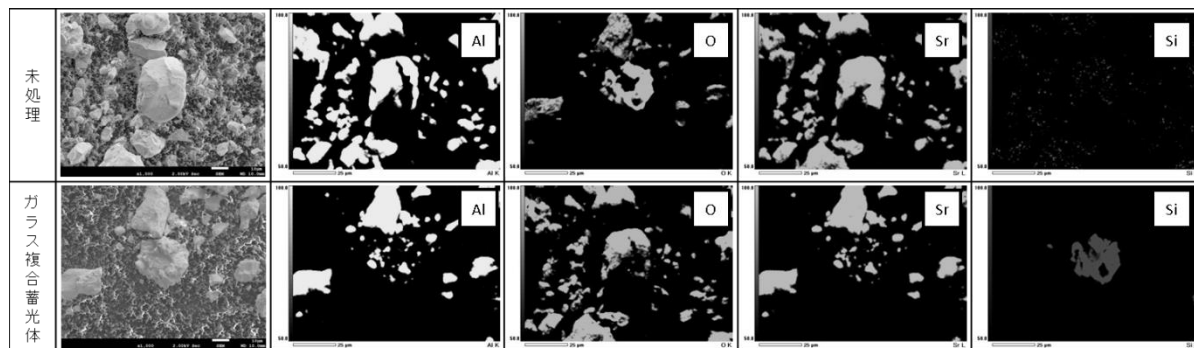


図4 未処理の蓄光顔料及びガラス複合蓄光体の表面分析

次に、ガラス複合蓄光体表面の元素マッピング結果を図4に示す。ガラス複合蓄光体には蓄光顔料の主成分であるアルミン酸ストロンチウム由来の元素の他にケイ素 (Si) が検出された。これはゾルゲル法により蓄光顔料表面にシリカ質が形成されたことを示していると推察される。

3. 2 ガラス複合蓄光体の輝度特性

各蓄光顔料をバインダーとしたエポキシ樹脂に30%の割合となるように加えて、蓄光性合成樹脂を作製した。それぞれの残光輝度を図5に示す。ガラス複合蓄光体は未処理の蓄光顔料と比較して、約20%の残光輝度の向上が確認された。これは未処理の蓄光顔料にガラス粉末を混合した蓄光性合成樹脂と同等の結果であった。

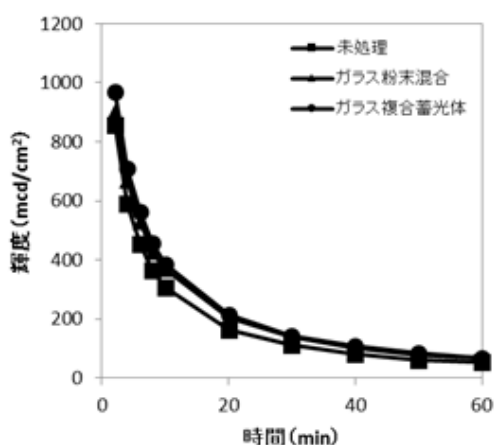


図5 各蓄光性合成樹脂の残光輝度特性

ガラス複合蓄光体の耐水性試験として、蓄光顔料をイオン交換水に浸漬し、浸漬直後及び600時間後の残光輝度を図7に示す。未処理の蓄光顔料は600時間経過後に輝度が4 mcd/cm²まで低下していたが、ガラス複合蓄光体は初期輝度の91.1%である107 mcd/cm²と大幅な残光輝度の低下は見られなかった。

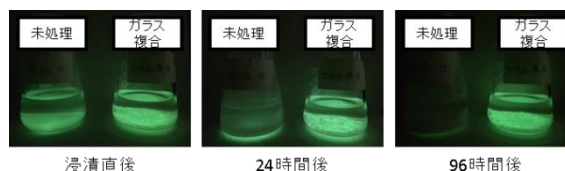


図6 耐水性試験

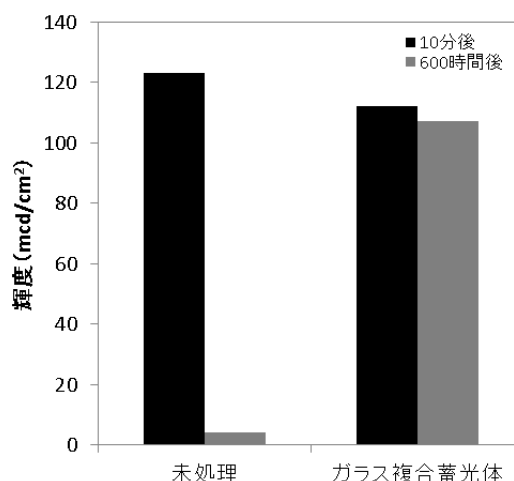


図7 浸漬による残光輝度の影響

経過時間毎の pH を測定したところ (図 8)、未処理の蓄光顔料は pH の上昇が確認された。これは加水分解により蓄光顔料表面から結晶構造が徐々に崩れ、水酸化物へと分解されたためと考えられる ((3) 式)²⁾。



一方で、ガラス複合蓄光体は蓄光顔料表面にシリカ質が形成されたことが、加水分解による pH の上昇を抑制したと考えられる。

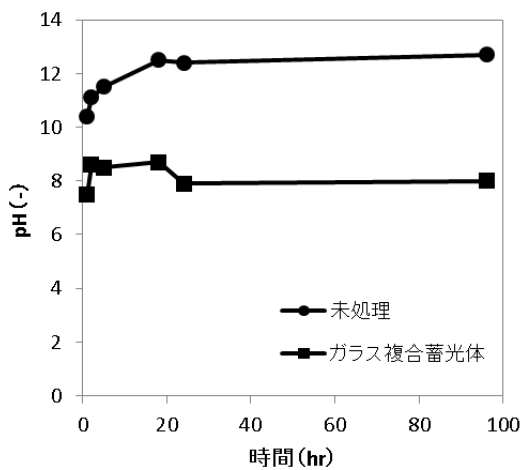


図8 浸漬による pH の変化

4 まとめ

ガラス複合蓄光体の輝度特性に及ぼす影響因子について検討した結果、以下の知見が得られた。

1) 蓄光顔料は 600°C 以上で賦活剤が酸化されたことによる残光輝度の低下が見られるため、低温合成可能なゾルゲル法によりガラス複合蓄光体を作製したところ、表面に Si が均一に分布していることが確認された。

2) ゾルゲル法により作製したガラス複合蓄光体の耐水性評価を行った結果、蓄光顔料の加水分解が抑制され、残光輝度は 600 時間経過後も初期輝度の 91.1% である 107mcd/cm² を示し、屋外や水性塗料への配合などの用途に活用できる可能性が示唆された。

(参考文献)

- 1) JIS Z 9107 : 安全標識—性能の分類, 性能基準及び試験方法 (2008)
- 2) 張琳・山田浩志・今井祐介・寺崎正・安達芳雄・西久保桂子・徐超男: 粉体工学会誌, 44(9), 673-679 (2007)