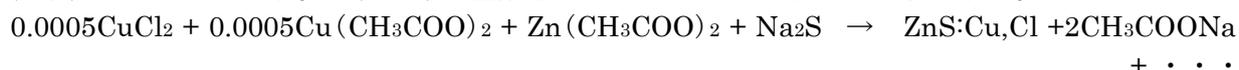


蓄光顔料の作り方

- ① 塩化銅（Ⅱ）0.67g と酢酸銅（Ⅱ）一水和物 1g を混合し水溶液A 500 cm³とする。
- ② 水溶液A 100 cm³を取りエチレンジアミン四酢酸 0.59g を加え水溶液Bを作る。
- ③ 水溶液B 1 cm³に、酢酸亜鉛二水和物 4.39g の水溶液C 39 cm³を混ぜて混合液Dを作る。
- ④ 混合液Dに硫化ナトリウム五水和物 3.36g の水溶液E 40 cm³を少しずつ攪拌しながら加え反応させると沈殿物ができる。
- ⑤ 沈殿物を遠心分離、乾燥後に窒素雰囲気中 700 °C に加熱、1 時間後炉から取り出し、ふたをしたまま、窒素で満たされた大きな容器中で冷却する。
- ⑥ 得られた焼結体を粉砕し硫酸及び純水で洗浄する。

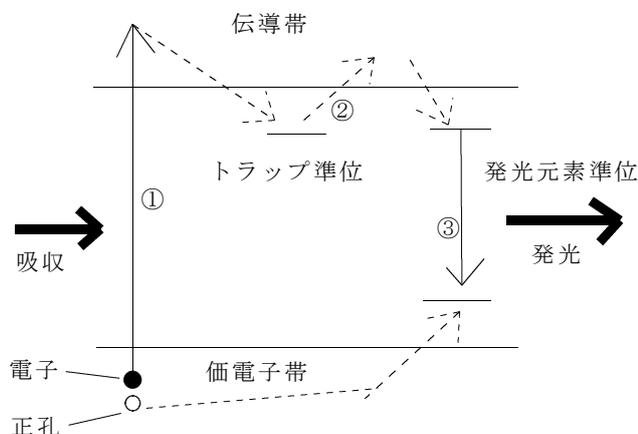
化学反応式を下に示す。硫化亜鉛の生成と同時に銅が取り込まれるようにする。



エチレンジアミン四酢酸は銅のキレート剤、見かけの銅イオン濃度を下げる（マスキング）。硫化銅の溶解度積は、硫化亜鉛と比較して小さく、硫化物イオン溶液中に銅イオンと亜鉛イオンが混在する場合、硫化銅が先に沈殿し、あとから硫化亜鉛が沈殿する。そのために硫化亜鉛の生成と同時に銅が取り込まれにくい。硫化銅の析出を遅らせるために銅のキレート剤を使って錯体を作り見かけの銅イオン濃度を下げる。

ZnS と Cu、Cl の割合はモル比で 0.1 % 程度、Cu : Cl = 1 : 1 になるように原料の質量を計算して決める。ただし、Cu、Cl はすべて取り込まれることはないので、取り込まれる割合は想像で決める。

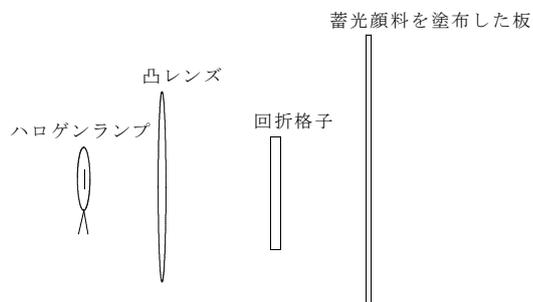
下図は硫化亜鉛の母体結晶に発光元素として銅を添加した蓄光顔料の発光概念図である。



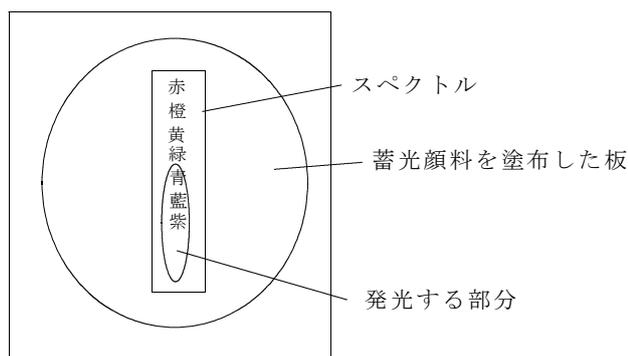
物質内の電子の変化は次のように考えられる。母体結晶の価電子帯の電子は光を吸収して伝導帯に励起され自由電子となる①。この電子は不純物や結晶欠陥などに捕獲され束縛される。捕獲された電子は赤色光や熱エネルギーなどの比較的低いエネルギーを吸収して再び伝導帯に励起され自由電子となる②。伝導帯の自由電子は発光元素に捕らえられ発光を伴って低いエネルギー状態となる③。この電子は正孔と再結合する。点線部分はいずれも発光を伴わない変化である。

【実験例1】

下図は実験装置の概略である。ハロゲンランプの光を凸レンズで集光し回折格子を通すことで蓄光顔料を塗布した板の上にスペクトルを作る。ハロゲンランプは点光源とみなせるフィラメントの短いもの、回折格子はCDの塗料をはがしたもの、蓄光顔料を塗布した板はナリカの蓄光顔料 $ZnS \cdot Cu$ をアクリル塗料に混ぜて作る。

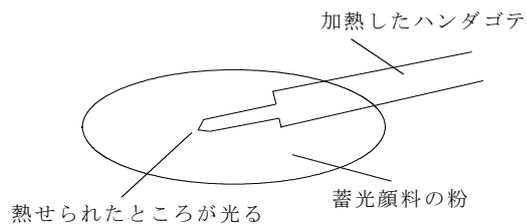


板の上にできたスペクトルの青から紫外の蓄光顔料が発光する。このことから①を起こさせるには青以上の光のエネルギーが必要であることがわかる。



【実験例2】

蓄光顔料に紫外線を当てトラップに沢山の電子が捕獲されている状態にしてから下図のように加熱したハンダゴテを蓄光顔料に接触させると明るい場所でも目視できる程度に発光する。加熱された部分は冷えるとともに黒くなる。

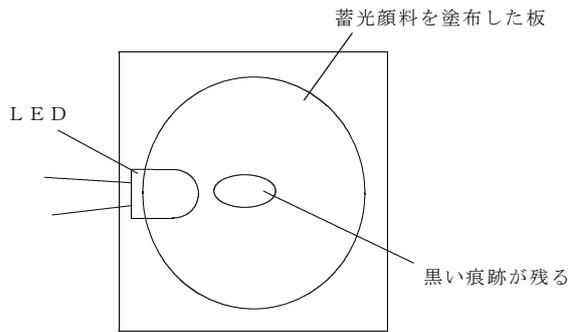


【実験例 3】

蓄光顔料に紫外線を当てトラップに沢山の電子が捕獲されている状態にしてから下図のように LED の光を当てる。バンドギャップ (①に要するエネルギー) より低いエネルギーである赤橙緑の光を当てても何の変化も起こさないはずであるが実際には黒い痕跡が残る。

これはトラップに捕獲されていた電子が光のエネルギーを吸収して短時間のうちに自由電子になり発光を伴って低いエネルギー状態になることによりトラップに捕獲されていた電子の数が減少したためと考えられる。

青や紫の光を当てると①が起これ黒い痕跡はできないのは言うまでも無いことである。



参考文献

硫化亜鉛蛍光体に関するものは「無機 EL 蛍光体に関する研究」埼玉県産業技術総合センター研究報告

「物質と光」朝倉書店

「物質工学」放送大学