耐水性を有する新規応力発光材料の開発

Development of a Novel Mechanoluminescent Material with Water-Resistance

張 琳^a, 山田 浩志^b, 今井 祐介^b, 寺崎 正^b,

Lin Zhang, Hiroshi Yamada, Yusuke Imai, Nao Terasaki,

安達 芳雄^b, 西久保 桂子^b, 徐 超男^{a, b, c}

Yoshio Adachi, Keiko Nishikubo, Chao-Nan Xu

Received 14 March 2007 ; Accepted 30 May 2007

Mechanoluminescence (ML) materials have attracted lots of attention due to the potential application in novel stress indicators. $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ (SEAO) that exhibits green emission is a well-known ML material. However the ML performance would markedly be degraded when it is put into water environment due to a hydrolysis reaction. In this study we have synthesized a novel ML material, calcium aluminosilicate doped with europium ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$) using the solid state reaction process. X-ray diffraction, photoluminescence and mechanoluminescence were measured to characterize the crystallinity and optical properties. The developed ML material showed a strong resistance to water compared to SEAO. It was shown that the introduction of SiO_4 tetrahedra leads to the water resistance of calcium aluminosilicate.

Keywords : Mechanoluminescence, Strontium aluminate, Calcium aluminosilicate, Water resistance

1. 緒 言

応力発光 (Mechanoluminescence, ML) とは、一般に、摩擦、衝撃、圧縮、引張りなど外部から加えられる機械的な作用によって発光する現象を指す。このような現象は古く中世の頃から認識されており、ルネサンス期に活躍したイギリスの哲学者フランシス・ベーコンの著作中にも、結晶化した砂糖を暗闇で砕いた時に発光が観察されたとの記述が残されている¹⁾。また、地震が起きた際にそれと前後して夜空が

ほのかに光り照らされる現象が以前から観測されているが、これも地盤の破壊に伴う応力発光と関係していると言われており、地震前兆の予知信号として地震予知研究者から注目されている²⁾。このような発光現象は普通、破壊や摩擦といった物質の破壊的カストロフィーを伴った現象であり破壊発光と呼ばれている。破壊発光は、無機物質の約半分、有機物質の三分の一が示すと言われており、非常に一般的な現象である³⁾。一方で、破壊を伴わない応力発光は変形発光と呼ばれており、このような発光を示す材料は非常に限られている。変形発光は材料の変形領域に応じてさらに塑性変形発光と弾性変形発光に分類でき、前者の例として放射線照射したアルカリハライドなどが報告されているが⁴⁾、弾性変形によって発光する材料は理論モデルとしては提唱されていたものの、1990年代後半まで実現はされてこなかった。また、この時点までの応力発光の研究は、材料自体の物性に注目したものばかりで、応力発光現象をセンサなどに応用しようという試みは、我々の画期的な提案まで目の目を見ることはなかった。我々は、圧電体や歪みゲージを利用した既存の力計測が、限られた領域の点測定であり、空

a 九州大学総合理工学府 物質理工学専攻
(〒816-8580 福岡県春日市春日公園6-1) TEL 092-582-7547
Department of Molecular and Material Science of
Interdisciplinary, Graduate School of Engineering
Science, Kyushu University
(6-1 Kasugakoen, Kasuga, Fukuoka 816-8580, Japan)

b 産業技術総合研究所 九州センター
(〒841-0052 佐賀県鳥栖市宿町807-1) TEL 0942-81-3661
National Institute of Advanced Industrial Science and
Technology (AIST)
(807-1, Shuku-machi, Tosu, Saga 841-0052, Japan)

c 科学技術振興機構
(〒332-0012 埼玉県川口市本町4) TEL 048-226-5601
CREST, Japan Science and Technology Corporation
(JST) Agency
(Honcho 4, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan)

間分解能はセンサ素子の大きさに限定されること、配線が煩わしく対象物の計測を簡便にできないことに問題点を見出し、その解決策として光による力計測という全く新しいコンセプトを提案した^{5, 6)}。この提案を実現する上でキーとなるのが弾性変形による応力発光である。しかしながら、先に述べたように弾性変形による発光はこれまで報告されておらず、材料そのものから開発しなければならなかった。我々はもともと圧電体の誘起電場によってLED (Light Emitting Diode) を発光させる研究を行っていたことから、その延長として圧電体自体に発光中心を入れ光らせるという発想のもと、圧電材料と発光中心である希土類・遷移金属イオンとの組み合わせから、弾性領域でも発光を示す応力発光体の開発に成功した^{7~10)}。開発された応力発光体は非常に微弱な力でも目視可能な発光を示し、発光強度が増えられた歪みエネルギーと線形的な関係にあることからセンサとしての高い可能性を有している¹¹⁾。応力発光体を利用したセンサ技術は、既存の圧力センサ技術と比較して次のような利点を有している。応力発光体は単一粒子でもセンシング機能を有していることから、マイクロ領域の応力を検出することが可能であり、さらに、塗膜として部材表面にコーティングすることにより、比較的大面積の応力分布も発光分布としてCCDカメラ (Charge Coupled Device camera) などで簡便に記録することが可能である¹²⁾。このようなマイクロ領域からマクロスケールの構造体までカバーするマルチスケール・センシングという特色は、既存のセンサにはない絶対的優位性を有しており、現在このような応力発光体の特色を生かした様々な応力センシング技術の研究開発が我々のグループ中心に進められている。

これまでに開発されてきた応力発光体の中で一番実用化に近い材料として、発光中心にユウロピウムを添加した欠陥制御型アルミン酸ストロンチウム ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, SEO) がある¹⁰⁾。SEO 発光体はこれまで開発されてきた応力発光体の中で最も輝度が高く、目視でもその発光が確認できることから、実用化に向けた製品開発が進められているが、耐水性に問題を抱えている。すなわち、SEO は水との反応性が高く、粒子が水に接するとすぐに加水分解が始まり、粒子表面から結晶構造が徐々に崩壊していく現象が観測されている。発光性能はそれに伴い低下していき、最終的には水酸化物へと分解してしまい発光は全く示さない¹³⁾。SEO の耐水性の改善策として、表面を燐酸やシリカでコーティングする技術が開発され、飛躍

Fig. 1 The crystal structure of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor

的な耐水性の向上が実現しているが¹⁴⁾、製造プロセスの簡素化という観点から、直接耐水性を有する応力発光材料の創製が望まれている。

新規応力発光材料の開発指針として、SEO と類似の母体構造を有する材料群から材料探索することが有望である。SEO の結晶構造を Fig. 1 に示す。結晶構造の特徴として、 AlO_4 四面体が頂点酸素を共有し 3 次元的に連結していることにより、比較的大きな空間を有するフレームワーク構造を形成している。 Sr^{2+} はこの隙間に電荷補償として挿入されており、発光中心として固溶させた Eu^{2+} イオンも Sr^{2+} と同じ結晶学的なサイトに置換されていると考えられている。また、SEO の母体構造は室温で単斜晶系に属しており対称性が低い。この対称性を反映して結晶内部には大きな自発歪みが存在しており、強弾性体として振舞うことが知られている¹⁵⁾。応力発光のメカニズムにはまだ不明の点も多いが、このような構造的特徴を有する材料は外部応力に対して歪みやすいと考えられ、応力場の発光中心への伝達効率が非常に高いと予想される。アルミノケイ酸塩蛍光体 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$, CEAS) は、紫外光励起に対して青色発光を示す蛍光体としてよく知られているが¹⁶⁾、その母体構造は Fig. 2 に示すように SEO と類似な構造を持ち、応力発光体の母体構造として有望である。SEO の結晶構造と異なる点は、3 次元フレームワーク構造を形成している構成単位が AlO_4 四面体だけでなく、 SiO_4 四面体が 1 : 1 の割合で挿入されていること、また、結晶対称性が SEO よりもさらに低い三斜晶系に属していることが挙げられる。ここで注目すべき点は、共有結合性の高い SiO_4 四面体が構造中に加わることで、フレームワーク構造がより強固であり耐水性の改

Fig. 2 The crystal structure of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphor

善が見込まれる点である。

本稿では、アルミノケイ酸塩を母体構造として持つこの青色蛍光体が高輝度の応力発光を示すことを明らかにし、耐水性に関しても非常に優れた特性を有していることを、SEAO との比較実験を参照しながら述べる。

2. 実験

2.1 試料合成

試料は固相反応法により合成した。原料には、 CaCO_3 (99.99 %), Al_2O_3 (99.99 %), SiO_2 (99.9 %), Eu_2O_3 (99.9 %) を使用し、 $\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ の組成比となるように秤量したのち、エタノール中で十分混合し、空气中 50°C で乾燥させた。得られた混合物は、還元雰囲気中 (Ar 95% + H_2 5%) において 1400°C 、3 時間焼成した。焼成後に得られた材料は乳鉢で軽く粉碎し、応力発光体の粉末材料として用いた。

2.2 試料評価

調製した試料は、まず X 線回折装置 (XRD, X-ray Diffractometer, 理学電機 RINT2000 型) によって結晶構造を同定し、不純物相の有無を確認したのち、分光蛍光光度計 (日本分光 FP-6600 型) を用いて光学特性・発光特性 (Photoluminescence, PL) を評価した。応力発光の評価には、我々が独自に開発した応力発光評価装置を用いた^{5, 17)}。応力発光 (ML) 評価用サンプルは円板形の試験片を用いており、これは有機ポリマー中に粉末試料を均一分散させて成形 (直径 25mm, 高さ 11mm) し作製したものである。この円板の側面を材料試験機 (オリエンテック RTC-

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

1310A) を用いて、一定速度 ($3\text{mm}/\text{min}$) で 0 から最大 1000N の三角波形の圧縮応力を加え、応力発光強度は光電子倍增管を用いたフォトカウンティングシステム (浜松ホトニクス C5410) により計測した。

2.3 耐水性実験

CEAS と SEAO の耐水性の比較実験は次のようなプロセスの下で行った: ① CEAS と SEAO それぞれを蒸留水に所定時間含浸させた。② 含浸時間は両者とも 0.5 時間, 1 時間, 5 時間, CEAS はさらに 10 日間放置した。③ それらを 50°C 、2 時間乾燥させた後回収し、XRD, PL, 走査型電子顕微鏡 (SEM, Scanning Electron Microscopy, 日立 S-4300), ML の各測定により、結晶性、発光特性、表面形状、応力発光特性を評価した。

3. 結果及び考察

3.1 結晶構造、発光特性、及び応力発光評価

応力発光の強度は不純物の有無に非常に敏感である。CEAS 粉末試料の XRD パターンを Fig. 3 に示すが、ICSD 無機結晶構造データベースを用いた回折ピークの同定から不純物相の生成は確認できず、三斜晶系特有の XRD パターンのみが確認できた。従って、添加した Eu^{2+} は母体マトリクスアにすべて固溶して

Fig. 4 Excitation and emission spectra of $(\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Fig. 5 Response curve of mechnoluminescence from $(\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

いると考えられ、イオン半径が最も近い Ca^{2+} (Ca^{2+} が 7 配位と仮定すると $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.06 \text{ \AA}$, $r_{\text{Eu}^{2+}} = 1.20 \text{ \AA}$) の位置に置換して入っていると考えられる。

次に、CEAS 粉末試料の発光特性を評価するため、励起スペクトルおよび発光スペクトルを測定した。結果は Fig. 4 に示す。励起スペクトルには特徴的な二つのブロードなピークが観測された。それぞれのピーク位置は 267nm と 329nm であり、これは局在中心として添加した Eu^{2+} の基底状態 $4f^7(^8S_{7/2})$ から、 $4f^65d^1(e_g)$ と $4f^65d^1(t_{2g})$ への電子遷移に帰属で

(a)

(b)

Fig. 6 Characterization of $(\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{Al}_2\text{O}_4$ samples with various immersion time
a) X-ray diffraction patterns
b) emission spectra

(a)

(b)

Fig. 7 Characterization of $(\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ samples with various immersion time

a) X-ray diffraction patterns
b) emission spectra

きと考えている。発光スペクトルは単一でブロードなピークが 430nm に観測されており、これは Eu^{2+} の $4f^65d^1(t_{2g})-4f^7(^8S_{7/2})$ 遷移に起因している。

最後に応力発光の応答曲線を Fig. 5 に示す。図から明らかなように、発光強度は応力の増大に応じて線形的に増大しており、印加応力が最大となる点で応力発光も最大値に達した。これは、弾性領域内の応力で励起された発光現象であることを示唆している。

3. 2 耐水性の比較

CEAS 耐水性の有無を確認するため、SEAO との耐水性比較実験を行った。Fig. 6 に、含浸前の SEAO 粉末試料と各所定時間蒸留水に含浸させた SEAO 粉末試料の XRD パターンおよび PL スペクトルを示す。図中には、PL スペクトルから見積もった PL 最大値の含浸時間依存性を示している。図から明らかなように、SEAO 粉末試料は含浸時間の増加に伴い、SEAO 由来の XRD ピーク強度が全体的に減少し、5 時間含浸後には SEAO の結晶構造は完全に消失した。消失後の XRD パターンについて、ICSD 無機結晶構造データベースを使用して解析した結果、残留していた物質は水酸化ストロンチウムアルミニウムとア

(a)

(b)

Fig. 8 SEM image of $(\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{Al}_2\text{O}_4$
a) untreated
b) after 1h immersion in water

(a)

(b)

Fig. 9 SEM image of $(\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
a) untreated
b) after 1h immersion in water

ルミナであることが分かった。また、PL 測定の結果から、含浸時間の経過とともに PL 強度が低下しており、0.5時間経過で未含浸の 88%，1 時間経過で未含浸の 61% まで低下した。さらに 5 時間経過後のサンプルについては、PL はほとんど検出できなかった。SEAO 加水分解は、XRD の結果から次のような反応メカニズムで起こっていると考えられる。

Fig. 1 に示すように、SEAO の母体構造は、 H_2O 分子が侵入可能なほどの大きな空間を持っており、この空間中心に存在している Sr イオンと反応して Sr-OH となり、この化学反応が原因となり AlO_4 四面体同士の結合が切れて結晶構造が崩壊したと考えられる。PL 強度の低下は、端的に言って SEAO 結晶構造の崩壊に起因している。

一方、CEAS の耐水性実験結果を Fig. 7 に示すが、

10 日間含浸させた後でも XRD パターンには変化は認められず、メインピークの強度はほとんど変わっていない。さらに、PL 測定の結果も XRD の結果と同様な結果が得られており、含浸 10 日間後においても PL 強度は未含浸のサンプルとの差は認められず、加水分解の兆候は観測できなかった。

CEAS が SEAO と比較して劇的に耐水性が高まった要因として、母体構造中の SiO_4 四面体の存在に一因があると推測できる。すなわち、 Si-O の結合解離エネルギー (627kJ/mol) は Al-O の結合解離エネルギー (457kJ/mol)¹⁸⁾ よりも高いので、母体構造の安定性が高くなっていると考えられる。

含浸前後の結晶の形態変化を観察するため、SEM による表面観察を行った。Fig. 8 に、含浸前の SEAO 粉末試料と含浸 1 時間後の SEAO 粉末試料の SEM 写真を示す。また、Fig. 9 に、含浸前の CEAS 粉末試料と含浸 1 時間後の CEAS の粉末試料の SEM 写真を示

Table 1 Change of relative mechanoluminescent intensity by water immersion

Sample	Immersion time (h)	Relative ML intensity (%)
$(\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{Al}_2\text{O}_4$	0.5	0.3
	5	0
$(\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	0.5	—
	240	100

す。SEAO の場合、含浸前に観察されていた大きな結晶粒子が、含浸後非常に細かい粒子に変化し、結晶構造が崩壊したことが示唆される。CEAS の場合は、含浸したあとでも元の粒子形状を保ち、ほとんど変わっていない。これは、前述した XRD 及び PL による分析結果とも一致しており、CEAS の構造が SEAO よりも非常に優れた耐水性を有していることが表面形態の観察からも示唆される。

Table 1 に、含浸後の各試料の ML 変化を示す。SEAO の場合、0.5 時間含浸させただけでもの ML 強度は含浸前と比較して劇的に減少しており、5 時間含浸後のサンプルにいたっては、ML は全く検出できなかった。一方 CEAS の場合、ML 強度は 10 日間含浸した後でも元の発光強度を維持し、SEAO より耐水性が優れていることが実証できた。

今後は雨水や水性塗料など、実際の使用条件での耐水性の検討を加えていく予定である。

4. 結 言

現在、実用化が進められている応力発光体 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ は加水分解を起こしやすく、耐水性を付与するための後処理として複雑なコーティング処理を必要とする。本研究では、これまで開発してきた応力発光材料の構造的特徴を抽出して材料設計の指針とすることで、新しい応力発光体を開発し、材料自体の耐水性を大幅に改善することに成功した。耐水性の改善は、製造プロセスの簡素化・コスト軽減に繋がるばかりでなく、湿気の多い環境下での応力発光体の利用に道を開くものである。例えば、現在、応力発光体塗料の作製は有機溶媒系が中心だが、この耐水性の改善により水溶媒系塗料への展開も可能である。また、今後生体内への応力発光体の応用も視野に入っており、例えば、複雑な血流場によって生じる応力や衝撃波の生体組織・細胞への影響に関して、応力発光微粒子を用いた診断技術の開発が期待されている。

References

- 1) Vij, D. R.: "Luminescence of Solid", Plenum Press, New York, pp. 361-389 (1998)
- 2) Brady, B. T. and Glen A. Rowell: "Laboratory Investigation of the Electrodynamics of Rock Fracture", *Nature*, **321**, 488-492 (1986)
- 3) Chandar, B. P. and A. S. Rathore: "Classification of Mechanoluminescence", *Cryst. Res. Technol.*, **30**, 885-896 (1995)
- 4) Butler, C. T.: "Room-Temperature Deformation Luminescence in Alkali Halides", *Phys. Rev.*, **141**, 750-757 (1966)
- 5) Xu, C. N., T. Watanabe and M. Akiyama: "Direct View of Stress Distribution in Solid by Mechanoluminescence", *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2414-2416 (1999)
- 6) Xu, C. N., X. G. Zheng, M. Akiyama and K. Nonaka: "Dynamic Visualization of Stress Distribution by Mechanoluminescence", *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 179-181 (2000)
- 7) Xu, C. N., T. Watanabe, M. Akiyama and X. G. Zheng: "Artificial Skin to Sense Mechanical Stress by Visible Light Emission", *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1236-1238 (1999)
- 8) Wang, X. S., C. N. Xu, H. Yamada, K. Nishikubo and X. G. Zheng: "Electro-Mechano-Optical Conversions in Pr^{3+} -doped BaTiO_3 - CaTiO_3 Ceramics", *Adv. Mater.*, **17**, 1254-1258 (2005)
- 9) Akiyama, M., C. N. Xu and K. Nonaka: "Intense Visible Light Emission from Stress-activated $\text{ZrO}_2:\text{Ti}$ ", *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 457-459 (2002)
- 10) Xu, C. N., H. Yamada, X. W. Wang and X. G. Zheng: "Strong elasticoluminescence from monoclinic-structure SrAl_2O_4 ", *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3040-3042 (2004)
- 11) Xu, C. N.: "Koukido Ouryoku Hakkoutai no Kaihatsu to Sono Ouyou", Shinkai Guromikkusu no Sekke Kinou Ouyou, pp. 291-304 (2005)
- 12) Kim, J. S., Y. N. Kwon, N. Shin and K. S. Sohn: "Visualization of Fracture in Alumina Ceramics by Mechanoluminescence", *Acta Mater.*, **53**, 4337-4343 (2005)
- 13) Zhang, J., Z. T. Zhang, Z. L. Tang and T. M. Wang: "Hydrolysis Mechanism and Method to Improve Water Resistance of Long After-glow Phosphor", *Mater. Sci. Forum*, **423-425**, 147-150 (2003)
- 14) Imai, Y., R. Momoda, Y. Adachi, K. Nishikubo, Y. Ka-

- ida, H. Yamada and C. N. Xu : "Water-resistant Surface-coating on Europium-doped Strontium Aluminate Nanoparticles", *J. Electro, Chem. Soc.*, **154**, J77-J80 (2007)
- 15) Rodehorst, U., M. A. Carpenrer, S. Marion and C. M. B. Henderson : "Structure Phase Transition and Mixing Behaviour of the Ba-aluminate (BaAl_2O_4) - Sr-aluminate (SrAl_2O_4) Solid Solution", *Mineral. Mag.*, **67**, 989-1013 (2003)
- 16) Im, W. B., Y-I. Kim, J. H. Kang and D. Y. Jeon : "Luminescent and aging characteristics of blue emitting ($\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x$) $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: Eu^{2+} phosphor for PDPs application", *Solid State Commun.*, **134**, 717-720 (2005)
- 17) Xu, C. N. : "Encyclopedia of Smart Materials", John Wiley & Sons, pp. 190-201 (2002)
- 18) The Chemical Society of Japan : "Kagaku Binran", pp. II 315, Maruzen (2004)