

【公開版】

平成30年度
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「高品質蓄光顔料の高効率大量合成プロセスの研究開発」

研究開発成果等報告書

平成31年5月

担当局 近畿経済産業局
補助事業者 関西触媒化学株式会社

目 次

第1章 研究開発の概要

- 1-1-1 研究開発の背景
- 1-1-2 研究目的及び目標
- 1-2 研究体制
- 1-3 成果概要
 - 1-3-1 共沈物前駆体の作製
 - 1-3-2 焼成条件の最適化
 - 1-3-3 輝度向上の検討
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

- 2-1 共沈物前駆体の作製
 - 2-1-1 組成制御技術の確立
 - 2-1-2 粒径制御技術の確立
 - 2-1-3 スケールアップ要因の特定
- 2-2 焼成条件の最適化
 - 2-2-1 最適な融材の選定
 - 2-2-2 最適焼成条件の探索
- 2-3 輝度向上の検討

最終章 全体総括

「複数年の研究開発成果」及び「研究開発後の課題・事業化展開」

研究開発の概要

1-1-1 研究開発の背景

蓄光顔料は十分に光を当てておけば電源なしでも発光するため、災害による急な停電時でも明るさをある程度確保することができ防災用としての用途が広がりつつある。また、ネイルや服飾などにも利用もされておりデザイン性の高い製品にも役立っている。様々な用途に使用されている蓄光顔料だが価格の高さから需要は一部に限定されおり、本格的な普及には至っていない。価格を低下させることができれば塗料用顔料としての用途、例えばトラフィックペイントなどへの利用も可能となる。トラフィックペイントとして使用するには残光輝度の低さも問題となる。現在の蓄光顔料は高品質のものでも 8 時間後の残光輝度は 5mcd 程度であり、目視でかろうじて認識できる程度である。少なくとも 10mcd 以上の輝度がないと十分に認識できないと思われる。また、粒子自体の硬度の高さも問題となる。粒子の硬度が高いため溶剤や樹脂に顔料を混練時、機器内壁を摩耗し製品にコンタミしてしまい見た目の悪さや輝度の低下といった原因となる。これらの問題点は蓄光顔料の製造方法に大きな問題がある。

川下製造業者からのニーズ

- ・ 高効率な製造方法の確立および蓄光顔料の低コスト化
- ・ コンタミレスの製品が製造できるように、硬度の低い蓄光顔料
- ・ 8 時間後でも十分に光る蓄光顔料

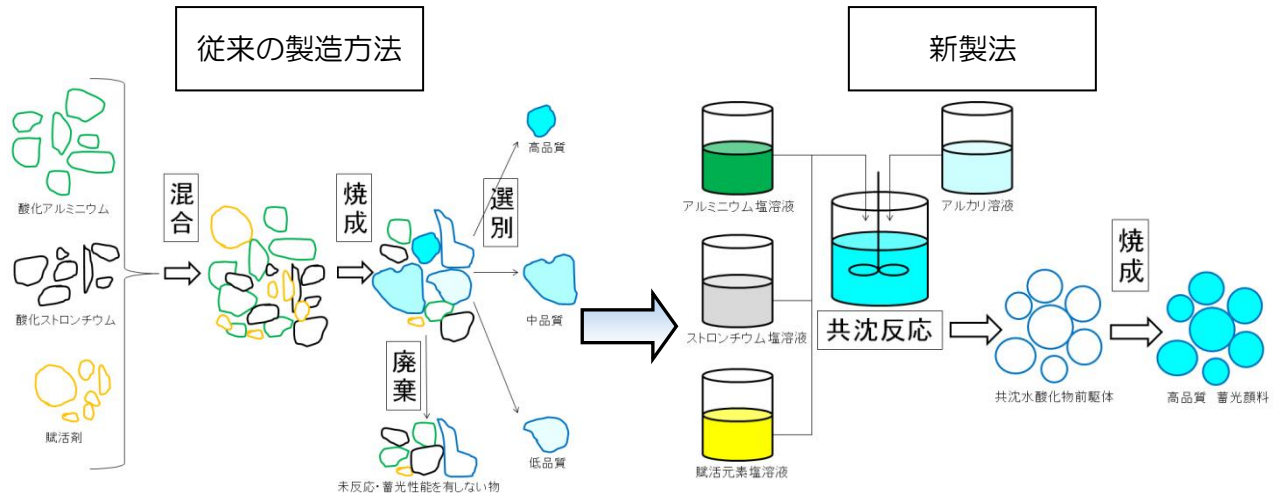
これらのニーズを解決するために高効率な低温製造プロセスを開発する必要がある。また、光学特性の向上のため最適な粒子設計を検討する必要がある。

1-1-2 研究目的及び目標

現在の蓄光顔料は、金属酸化物を混合し、1500℃程度で焼成することで製造している。蓄光顔料の大部分は中国で製造しており、数百の焼成炉を並べて焼成しているが、組成や結晶構造のばらつきにより高品質の蓄光顔料として使用できるのは全体の 2 割程度しかない。収率の悪い非効率な製造方法のため蓄光顔料の価格は高くなっている。また、高温焼成によるコンタミの問題を解決するため、粒子硬度を下げる必要があるがそのために焼成温度を

800℃以下にする必要がある。

○従来技術の課題



従来法の課題

①低収率&高コスト

混合が不十分なため組成や結晶構造にばらつきが多く蓄光性能を有する粒子が少ない。（収率 20%、価格 数万円/kg）

②高硬度（モース硬度 8）

高温（1300℃～1500℃）で焼成しているため強固に焼結しており粒子が硬いため、機器の摩耗が生じコンタミの原因となっている。

③残光輝度が低い

（8 時間後の残光輝度 5mcd/m²）

組成や結晶構造のばらつき、コンタミによる不純物の影響により性能が低い。

新製法の特徴およびの目標

①高収率&低コスト

共沈反応で作製する共沈水酸化物前駆体は原子レベルで混合されており、組成・結晶構造の均一性が高く収率向上が見込める。

⇒目標：収率 90%以上

価格 10000 円/kg 以下

②低硬度

共沈水酸化物前駆体は低温（800℃）で焼成しても蓄光性能を有するため、焼結を防ぐことができ硬度を低くすることができる。

⇒目標：モース硬度 5

③残光輝度の向上

上記の問題が解決されたことにより、輝度の向上が見込める。

⇒目標：8 時間後の残光輝度 50mcd/m² 以上

【公開版】

従来の製造方法は材料費・人件費の低い中国で行われているから成立する製法であって、同手法を用いて日本で製造した場合、現在の価格より更に高くなる。共沈反応を用いた新製法は大量合成に向いており、低温焼成での製造が可能なプロセスのため日本で製造した場合でも現在より安価に製造することができる。新製法では共沈水酸化物前駆体を作製し、その後低温焼成（800℃以下）することで蓄光顔料を作製する。共沈水酸化物を前駆体として経由する製造方法は蓄光顔料の分野では実用化されておらず、事業化できれば現行の製品に対して大きな競争力をもつ。また、新製法を用いて現行より性能を向上させることも重要な課題であり、組成・結晶構造・添加剤・粒子形状・粒子径の最適化により性能向上を目指す。

1-2 研究体制

本研究開発の拠点として、関西触媒化学株式会社内の中央研究棟と株式会社 Future materialz の京都研究所を選定した。関西触媒化学株式会社では前駆体作製のための共沈物製造設備が整っており、分析設備に関しても各種取り揃えている。株式会社 Future materialz の京都研究所では焼成に関する設備が整っており、物性評価も可能である。具体的には、関西触媒化学株式会社で前駆体粒子製造方法の確立を目指し、組成検討、結晶構造検討、粒子形状の最適化を実施する。また、関西触媒化学株式会社内に 50L 規模のパイロット設備を導入し、大量合成に必要なスケールアップ要因を特定していく。株式会社 Future materialz では関西触媒化学株式会社で作製した前駆体を使用して焼成条件について検討を行う。焼成条件には添加する融材種の検討、雰囲気ガス条件、焼成温度などがあり、焼成後の顔料としての評価を実施し前駆体作製条件にフィードバックしていく。作製した顔料はアドバイザーであるサンワ化学株式会社で樹脂混練を実施し機器の摩耗性について評価をしてもらう。本研究開発の実施体制を下記図 1 に示す。

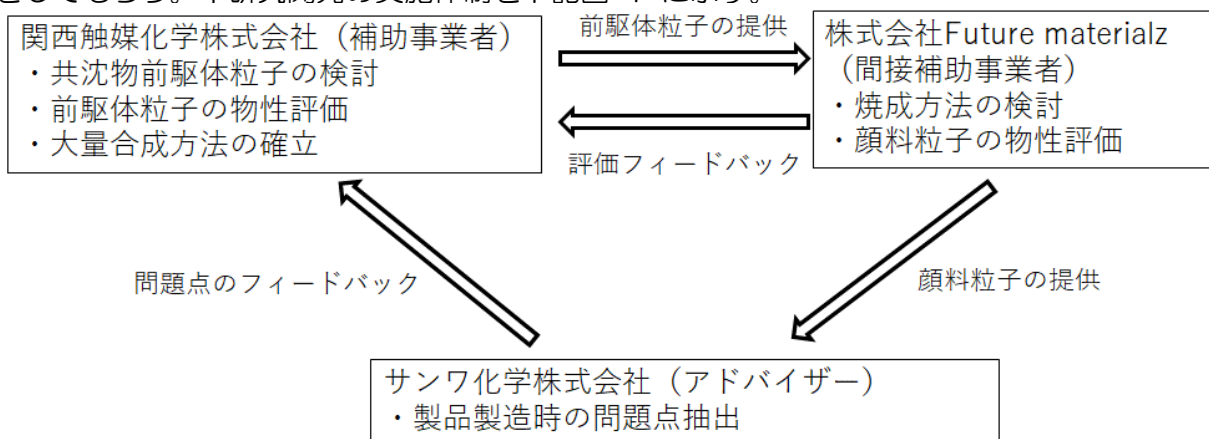


図1 実施体制図

1-3 成果概要

1-3-1 共沈物前駆体の作製

元素を均一に混合状態にするため、各種塩を同時に沈殿させた。元素により溶解度積が異なるため水酸化物だけでなく様々な溶液で共沈物を作製した。その結果、炭酸塩の共沈物が最も混合性が良いことがわかった。初期計画では水酸化物での共沈を考えていたが、溶解度積の差によりアルミニウムとストロンチウムのどちらかの元素を過剰に入れないと目的組成にならないため、原料コスト上昇の原因となる。粒子形状に関しては、粒径は目標通り 10 μm 前後で作製することができた。また、50L の反応器でも同様の粒子を作製することができスケールアップ要因を特定することができた。

1-3-2 焼成条件の最適化

焼成温度を低温化させて粒子の硬度を下げることで機器の摩耗を防ぐことを目的として、様々な条件で焼成検討を行った。焼成温度の低下は融材種を変更することで達成することができたが、残光輝度に問題があった。そこで硬度を下げるのではなく、前駆体粒子を再度処理することで球状性を上げることで機器への摩耗性を下げることができた。焼成温度自体は従来と変わらないが、粒子形状を変えることで焼成温度低下と同等の効果を得ることができた。

1-3-3 輝度向上の検討

蓄光顔料の組成を見直しすることで残光輝度の向上を試みた。添加する賦活元素を様々な元素を添加してみたが有効な元素を発見することができなかった。賦活元素を変えることで発光色が異なることが判明した。

残光輝度は目標値には達成することが出来なかったが、新製法でも現状の高品質蓄光顔料と同程度の輝度を有するものを作製することができた。収率は 90%以上で現行製法よりも効率的な製法といえる。機器の摩耗性に関しては、焼成温度低下という手法では達成できなかったが、粒子形状を改善することで摩耗性を低下させることができた。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

会社名：関西触媒化学株式会社

所属：開発部

氏名：大谷 昌司

電話番号：072-241-0381

FAX：072-241-6200

E-mail：masashi.ootani@kansyoku.co.jp

第2章 本論

2-1 共沈物前駆体の作製

2-1-1 組成制御技術の確立

元素の混合性を向上させるため本研究では各種元素を共沈により沈殿させる。沈殿材には様々な原料が考えられるが、本研究で水酸化物と炭酸塩での沈殿を実施した。共沈させる上で重要なのが沈殿時のpHである。表1に炭酸ナトリウムで沈殿させた時のろ液中の各元素濃度を沈殿pHごとに示す。

表1 炭酸ナトリウム沈殿ろ液中の元素濃度 (ppm)

	Sr	Al	Eu	Dy
pH7	40	1.4	0.01	0.01
pH8	0.9	1.8	0.06	0.09
pH9	3	1.7	0.3	1.5

ろ液中の各元素濃度が低いほど仕込み組成通りに沈殿物が出来ていることを示す。表1を確認するとpH8で沈殿させた時に最も仕込み組成に近いことがわかる。

表2に水酸化ナトリウムで沈殿させた時のろ液中の各元素濃度を沈殿pHごとに示す。

表2 水酸化ナトリウム沈殿ろ液中の元素濃度 (ppm)

	Sr	Al	Eu	Dy
pH9	4300	16	0.02	0.03
pH10	3200	320	0.05	0.25
pH11	3946	820	0.08	0.07
pH12	21	3768	0.007	0.01

水酸化ナトリウムで沈殿を作製した場合、pHが低い場合はストロンチウムがろ液に逃げっており、pHが高い場合はアルミニウムがろ液側に逃げている。つまり仕込み組成通りの沈殿を作るのが困難であることがわかる。そのため目標組成より過剰にどちらかの元素の原料が必要となり原料コストが増大する。

図2に共沈炭酸塩のEDXによるマッピング画像を示す。カルシウムとバリウムはストロンチウム原料の不純物として混入している。一部ストロンチウムに偏りがみられるがほとん

どが均一に沈殿を作製出来ていることがわかる。

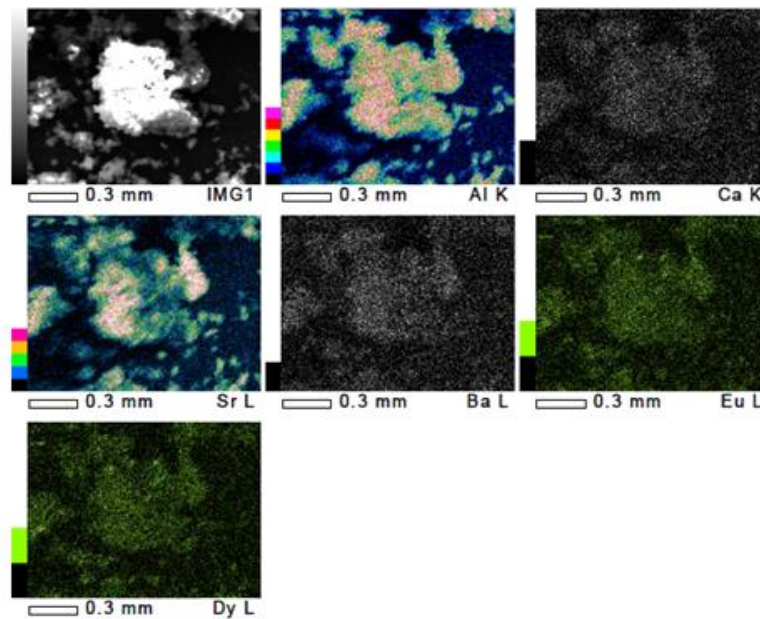


図2 共沈炭酸塩のマッピング画像

2-1-2 粒径制御技術の確立

粒子径は反応条件により変化する。ろ液に元素が逃げない条件内での粒子径変化を図3に示す。

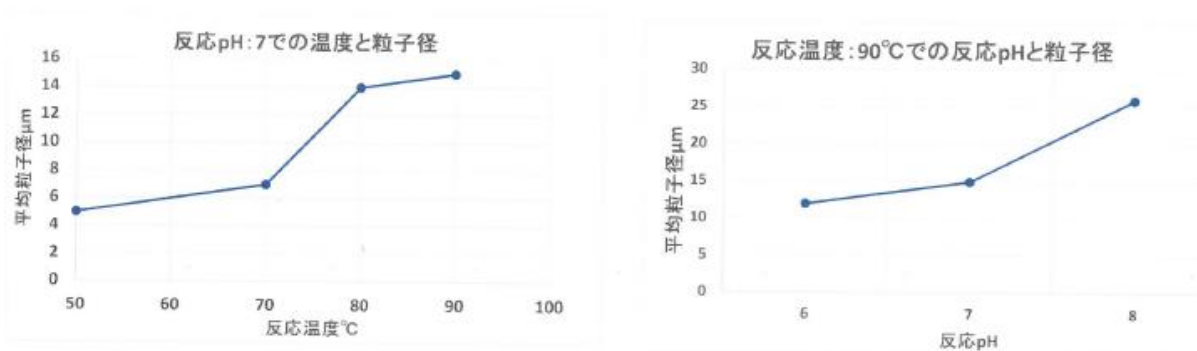


図3 反応条件による粒子径の変化

反応温度が高いほど、pHが高いほど粒子径は大きくなっていることがわかる。粒子径の最適値は $10\mu\text{m}$ 程と考えており、小さすぎると発光が弱くなる。また小さい粒子は凝集性が強く、焼成後の粉砕が困難になる。輝度と凝集性の兼ね合いを考え $10\mu\text{m}$ の粒子が最適である。

2-1-3スケールアップ要因の特定

1L ビーカーで作製した共沈物と 50L の反応槽で作製した共沈物を比べることで、どの作製条件がスケールアップした際に大きな影響を与えるのかを検討する。比較した結果、攪拌具合による影響が最も大きく、ビーカーで作製するときよりも攪拌を強くする必要があった。

2-2焼成条件の最適化

2-2-1 最適な融材の選定

共沈物前駆体を焼成する際には焼結を促す融材を添加しなければならない。融材を添加しなければ、焼結が十分に進まず輝度が非常に弱くなる。一方、融材を添加すれば輝度は強くなるが焼結による凝集が強くなり粉砕が困難になる。つまり、焼結が進んでも凝集しにくい融材を探索する必要がある。融材の種類は様々なものがあるが焼成温度が高いため、沸点の高い融材を用いてテストを実施した。その結果、一部で有用な融材を見つけることができたが、発光輝度の点では従来から使用されているホウ酸が最も良いことが分かった。発光輝度は弱いが発見した融材では焼成温度 900°Cでも蓄光性能することが分かった。

2-2-2 最適焼成条件の探索

融材に関してはホウ酸を使用したものが蓄光特性は良いことがわかった。共沈物前駆体にホウ酸を加えて、1200°Cで5H 焼成した顔料の XRD パターンを図4に示す。従来の製法だと1500°C近くで焼成しないと目的とする結晶構造を作製することが出来なかったが、新製法では1200°Cでも目的とする結晶構造を作製することができる。しかし、発光輝度を高めるためには従来と同程度まで温度を上げてやる必要がある。

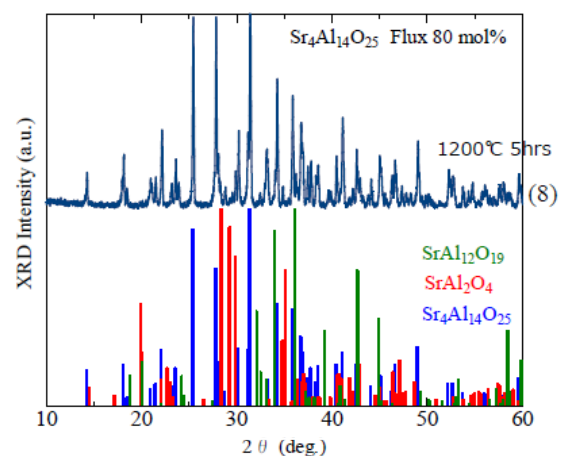


図4 XRD パターン

また、融材であるホウ酸添加量に関してもある一定以上の量を添加する必要がある。図5に添加するホウ酸量を変化させて焼成した顔料の発光スペクトルを示す。発光波長を添加量にあまり影響を受けないが、発光強度は添加量が増えるほど強くなっている。また、発光強度

が強くなると粒子の凝集具合も強くなっており、粉碎するのが困難である。そこで更なる処理を前駆体粒子に加えることで、粒径に均一性と球状性を持たせて焼結による凝集を防いだ。図 6 に処理を加えた顔料粒子の SEM 画像を示す。SEM 画像を確認すると焼成後の顔料粒子は粒径 60 μm 程度の球状に近い粒子であることがわかる。

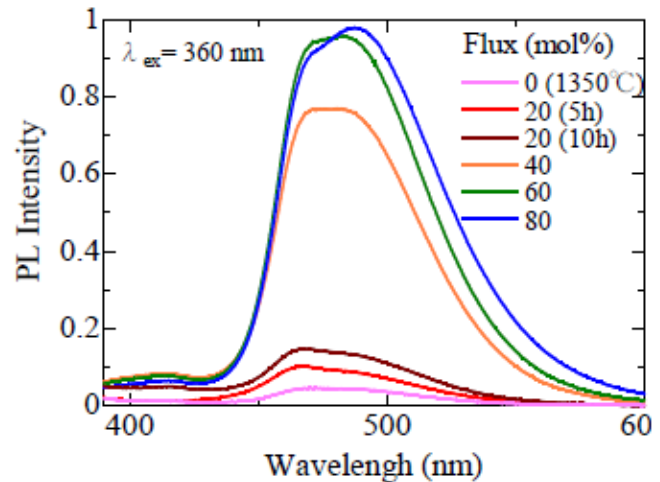


図5 発光スペクトル

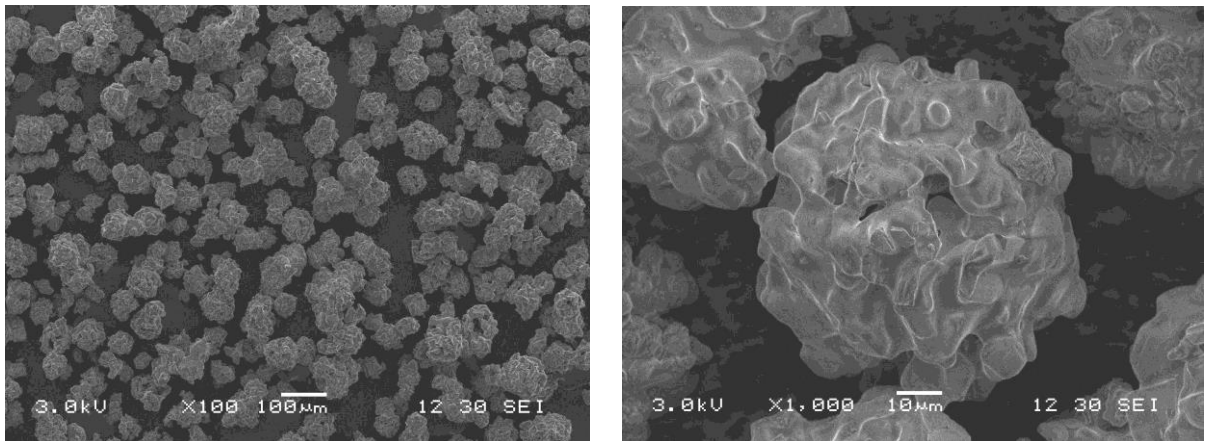


図6 SEM画像（左 100倍、右 1000倍）

従来の蓄光顔料は粒子が硬いだけでなく、形状も歪であったため機器への摩耗性が高かったが、本事業で開発した蓄光顔料は粒子形状を球形に近づかせることができたため、機器への摩耗性を下げることができた。さらに顔料粒子の均一性が高いためふるい分けの必要がなくなるといったメリットもある。

2-3 輝度向上の検討

蓄光顔料の輝度向上を目的として、賦活剤元素に様々な元素を組み合わせることで添加を行い残光輝度に与える影響を検討した。通常賦活剤元素にはユーロピウムが使用され補賦活剤元素にはジスプロシウムが使用される。賦活剤元素にユーロピウム以外の元素を使用しても蓄光特性を示し、賦活剤元素を変えることで発光波長に違いがみられた。しかし、残光輝度は賦活剤元素にユーロピウムを使用した時と比べて同等かそれ以下になった。残光特性は賦活剤添加量と焼結による結晶構造に影響を受けると考えられる。

最終章 全体総括

「複数年の研究開発成果」

本研究で蓄光顔料の高効率な大量合成プロセスを確立することができた。従来法では高品質蓄光顔料の収率は低かったが、新製法では 90%以上の収率を達成することができた。新製法は各元素を共沈させて均一粒子を作製してから焼成することで、従来法の乾式混合焼成で問題となった組成の偏りをなくすことができた。また、粒子形状を球形に近づけることで粒子同士の凝集を防ぎ粉碎のしやすさを向上させることで、焼成後も均一粒径の顔料を作製できるようになった。焼成後も球形は維持しているため、従来法で問題となった機器への摩耗性も軽減されるようになった。新製法で作製した蓄光顔料は既存の高品質蓄光顔料と同水準の性能を有する。図 7 に A 社高品質蓄光顔料と本研究での蓄光顔料の比較写真を示す。

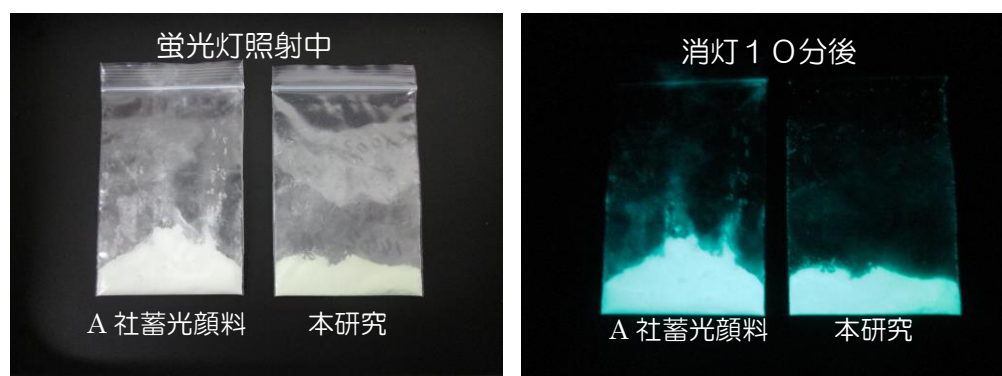


図 7 蓄光顔料写真

本研究で作製した蓄光顔料は A 社高品質蓄光顔料と比べて遜色ないことがわかる。残光輝度の点では従来の高品質品を超えることは出来なかったが、種々の問題点を解決した顔料を新製法で作製することができた。

「研究開発後の課題・事業化展開」

新製法で作製した蓄光顔料は従来品と比べて収率が良いため安価に提供できる。そのため高価格のために普及しなかった分野への事業展開が期待できる。例えば、塗料用顔料として使用し自転車などに塗布することで夜間の視認性向上などにも役立つと考えられる。また、塗料や樹脂との混練時の機器の摩耗を抑えることができるため、製品にした際のコンタミを減らすことができる。これらの利点を生かすことで樹脂成型分野でも現状の顔料よりも有利である。

【公開版】

本研究で作製した蓄光顔料は現行のものより優れている点が多いが、粒径が大きいといった課題が残っている。より強い粉碎をすることで $10\mu\text{m}$ の顔料を作製することができるが、その場合粒子形状が球形でなくなり機器摩耗性の問題が再度発生してしまう。今後の課題として、顔料の球状性を維持したまま更なる小粒径化が必要となる。また、小粒径化した際は輝度が落ちるといった問題もある。これらの課題の解決に今後も鋭意研究を続けていく。

性能向上の研究は引き続き進めながら事業化を目指し、生産設備の設置も実施していく。2020年度までに年間数t生産できる生産環境を構築し、塗料メーカー、樹脂メーカーなどにサンプル展開を実施していく。最終的にはトラフィックペイントへの活用を目標とし、電気供給が十分でない国への輸出を考えている。