

近赤外線照明剤の基礎研究

蓮江和夫*, 松川 誠**, 松林宏城*

近年の夜間戦闘に使用されている暗視スコープ用の近赤外光を出す照明剤の研究を行った。近赤外線照明剤の発光成分には、近赤外部に特有の発光スペクトルを有するセシウム元素の硝酸塩を用いた。近赤外部の発光効率を向上させるため組成を変えたペレットを作製し、連続波炭酸ガスレーザを着火源として用いることにより、燃焼継続性の悪い試料についてもスペクトルを得られるようにした。得られたスペクトルより各成分の影響を調べ、次のような結果が得られた。バインダーとしては、テフロンの方がバイトンより近赤外部の発光を強めることがわかった。燃焼を向上させるために加えた金属水素化物では、水素化ジルコニウムより水素化チタニウムを含有する組成が発光性と燃焼性を向上させることがわかった。燃焼性向上のために加えた熱伝導性の良い銅粉は燃焼性は向上させたが、近赤外部の発光強度は低下させることがわかった。硝酸セシウム量を増すと燃焼性と近赤外部の発光性を向上させることがわかった。

1. はじめに

近年の夜間戦闘に使用されている暗視スコープはイメージインテンシファイヤが用いられている。イメージインテンシファイヤに電子レンズを用いた第1世代、マイクロチャンネルプレートを用いた第2世代を経て、現在は、感光面にGaAsを用いて近赤外波長域(800~900nm)の感度を上げたマイクロチャンネルプレートタイプの第3世代となっている。第3世代では小型、高感度を実現できるといわれている¹⁾。暗視スコープは、物体から発せられる近赤外線を検出するので、近赤外線を放出する照明剤を用いれば、視認距離の増加が期待できる。800~900nmの近赤外波長域に発光スペクトルを有し、かつ可視光をほとんど出さない元素はセシウムとルビジウムで、カリウムは770nm付近に発光ピークを有する。なお、人間の眼に光として感じる波長範囲には個人差があるが、380~780nmといわれている²⁾。

本研究では、第3世代の暗視スコープ用の近赤外線

2001年8月17日受付

2001年12月11日受理

*防衛大学校応用科学群応用化学科

〒239-8686 横須賀市走水1-10-20

TEL 0468-41-3810(内線2426)

FAX 0468-44-5901

E-mail hasue@nda.ac.jp

**昭和金属

〒309-1211 茨城県西茨城郡岩瀬町岩瀬2120

TEL 0296-76-1811

FAX 0296-76-1815

E-mail fwkf8264@mb.infoweb.ne.jp

照明剤として、近赤外部の発光源としてセシウム元素を含む混合物について研究を行った。近赤外線照明剤の用途は、軍用が主であるため、研究報告は少なく、本研究では、米国特許³⁾を参考にして、類似の組成物を作製し、発光スペクトル測定及び燃焼性について調べた。近赤外線照明剤は可視光の発生を抑えるために、酸化剤として硝酸アンモニウムを用いているために、燃焼継続性が悪く、スペクトル測定が困難であるが、連続波炭酸ガスレーザを着火源とすることで、スペクトル測定を可能とした。各組成の発光強度及び燃焼性等への影響について調べることにより、可視光の発生を抑制しつつ、近赤外部の発光を大きくし、かつ、燃焼性を向上させた近赤外線照明剤の作製を試み、燃焼性が良く近赤外部の発光を大きくできる組成について新しい知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

本研究では、米国特許³⁾を参考にして、Table 1に示す類似の組成物を作製し、得られた発光スペクトルを比較することにより、各化合物の発光強度及び燃焼性等への影響について調べた。なお、特許の組成はEx 1のバイトンAの代わりにVinyl Alcohol-Acetate Resin(VAAR)を用いたものである。

本研究ではバインダーとして、バイトンAまたはテフロンの粉末を用い、その影響を調べた。発光強度を高めるために、硝酸セシウム含有量の増加、金属水素

Table 1 Near infrared illuminating compositions (wt%).

Sample No.	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6	Ex 7	Ex 8	Ex 9	Ex 10
Ammonium nitrate	59	59	57	59	57	59	57	59	47	37
Cesium nitrate	10	10	10	10	10	10	10	10	20	30
Iron(III) oxide	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Viton A	6	—	6	6	6	6	—	—	6	6
Tefron	—	6	—	—	—	—	6	6	—	—
Silicon	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Melamine resin	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Zirconium hydride	2	2	4	—	—	2	—	2	—	—
Titanium hydride	—	—	—	2	4	—	4	—	4	4
Copper powder*	—	—	—	—	—	5	—	5	—	—

*:additional %

化物の変更または増量などを行い、可視部の発光が少なく近赤外部の発光の大きい組成を求める基礎実験を行った。また、燃焼継続性を改良するために、熱伝導率の高い銅粉を添加した。主酸化剤としては火薬類として用いられている酸化剤のうち、可視部で発光スペクトルを有する可能性のあるナトリウムやカリウム元素を含まない硝酸アンモニウムを用いた。

燃焼試験には、各組成の混合物を加圧して、直径約15mm、高さ約12mm、質量約1.5gのペレットを用いた。

2. 3 実験装置

2. 3. 1 着火法

波長10.6 μ m、出力30Wの連続波炭酸ガスレーザー

を試料ペレットに大気中で、20sまたは40s照射して着火させた。燃焼継続性を調べる場合は、20s間照射後、燃焼が継続しない試料については、40s間照射した。炭酸ガスレーザを着火源に用いることによって、熱源を取り除くと燃焼を継続できない組成についても、そのスペクトルを測定できた。

2. 3. 2 スペクトル測定法

少量の単一化合物をエタノールと燃焼させて、550~1050nmの範囲で測定可能なCVI社製CCD分光光度計SM240を用いて、十数秒間燃焼させ、1s間に30個の全波長域のスペクトルを記録した後、最大発光強度を示す発光スペクトルを選んだ。本装置は短時間にスペクトルを得ることができるが、得られる発光

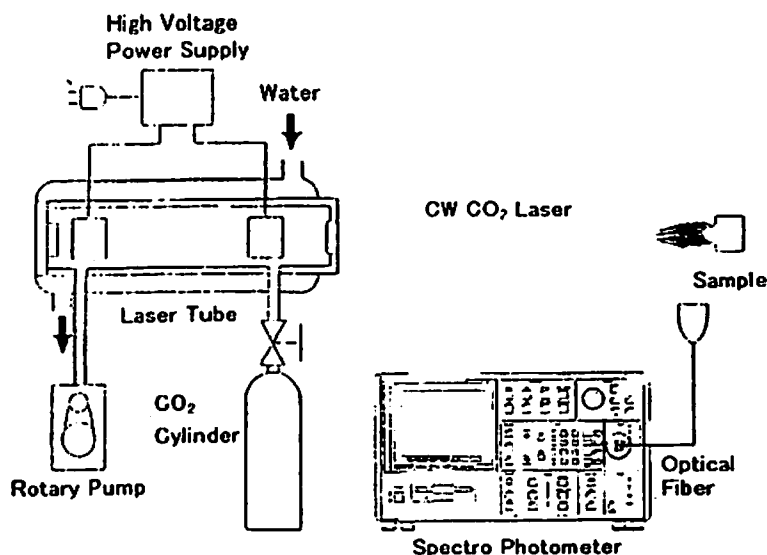


Fig. 1 Schematic diagram for measurement of near infrared spectroscopy experimental system.

強度は相対的な値であり、一定時間における平均強度を得ることはできない。

燃焼するペレット状試料から放射される近赤外光はアドバンテスト社製分光光度計 Q8381A を用いて測定した。本装置は、350~1750nm の波長領域を測定することができる。本実験では、平均化処理回数 5、波長分解能 1 nm で、波長領域 400~900nm において、試料から 7.5cm 離れた位置に固定した光ファイバーを介して、発光スペクトルを得た。本装置は、発光スペクトル測定に数十秒かかるが、発光強度を dB または W で表示できる。本実験の発光スペクトル計測システムを Fig. 1 に示す。

3. 結果及び考察

3. 1 各物質の発光スペクトル

800~900nm にスペクトル線を持つ物質で実用可能と考えられる元素としては、セシウムとルビジウム及びカリウムの 3 種類がある。本研究では上記 3 元素の硝酸塩について発光スペクトルを分光光度計を用いて 550~1000nm の範囲において測定した。各元素の硝酸塩をエタノールと一緒に燃焼させると Fig. 2 のような結果が得られた。なお、エタノールだけを燃焼させたときの発光スペクトルは、本装置では測定できないくらい小さいため、各試料の発光スペクトルへの影響はないことがわかった。硝酸セシウムは、近赤外部の 852nm と 894nm に発光ピークを有し、硝酸ルビジウムは、近赤外部の 779nm と 794nm にピークを有することがわかった。本実験では、相対的に安価で、発光強度も大きい硝酸セシウムを近赤外部の発光源として使用した。なお、硝酸カリウムは 765nm と 769nm にピークが存在し、可視光となる可能性があるため、近赤外線照明剤として研究された例⁹⁾はあるが、本実験においては検討しなかった。

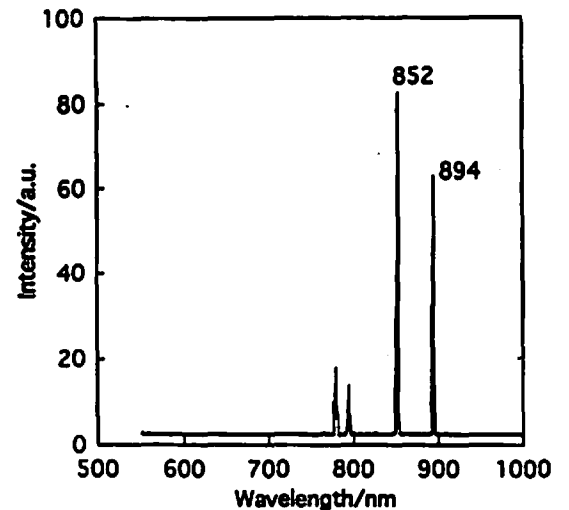
Table 1 に示した各試料を燃焼させて、分光光度計 Q8381A によって測定した発光スペクトルを Fig. 3 の Ex 1~10 に示す。

いずれの場合もセシウム元素の発光スペクトルに起因して、近赤外部の 852nm と 894nm にピークがみられた。

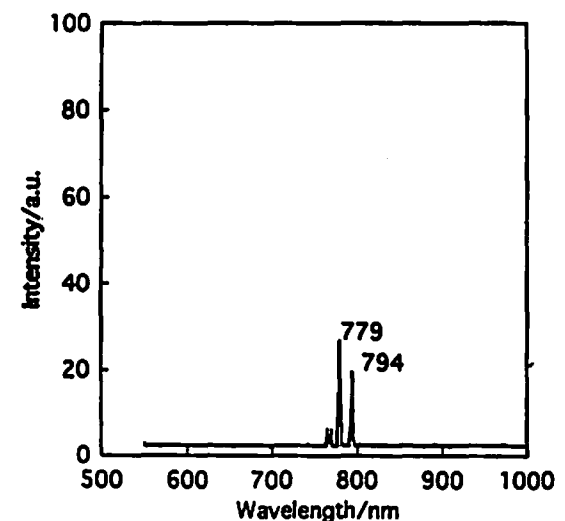
3. 2 発光強度に対する各成分の影響

近赤外線照明剤として有効な組成は、可視部の発光が少なく近赤外部のスペクトルの発光強度を大きくするものである。ここでは、基礎とした試料 Ex 1 の成分を変え、発光スペクトルへの影響を調べた。

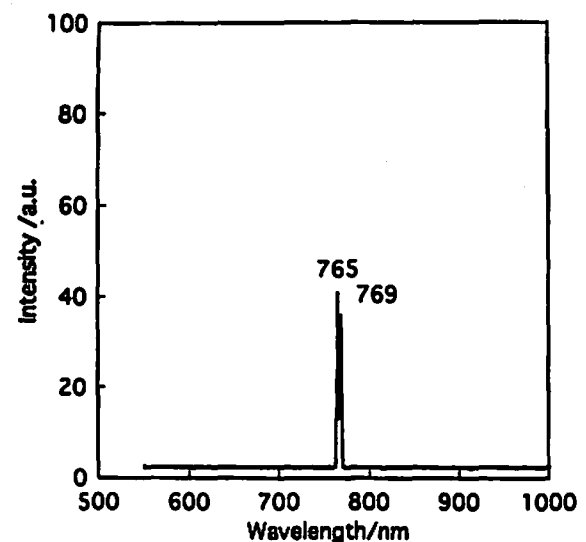
バインダー成分の発光スペクトルへの影響について調べるため、バインダー成分のみが異なる組み合わせ



(a): CsNO₃



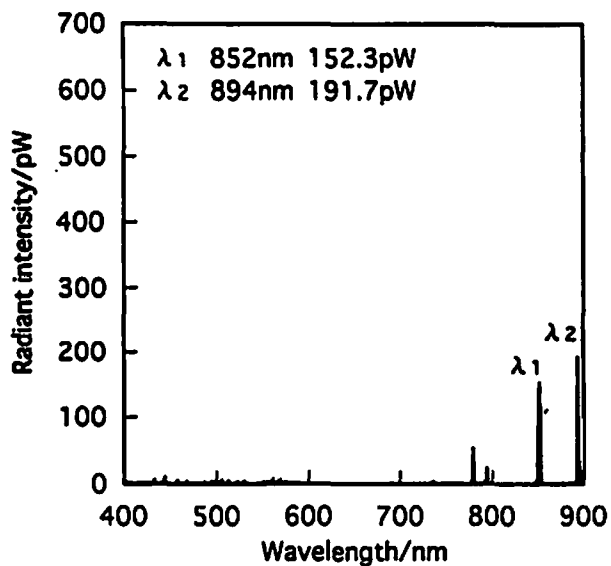
(b): RbNO₃



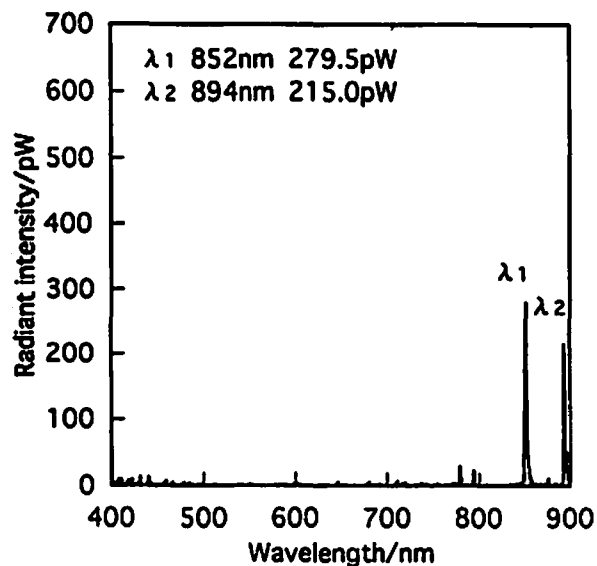
(c): KNO₃

Fig. 2 Emission spectrum of nitrates of cesium, rubidium, and potassium. Numbers show emission peaks.

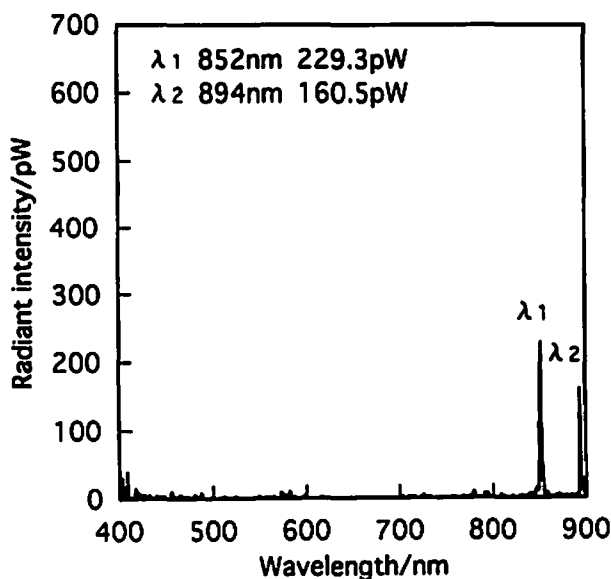
a.u.: arbitrary unit



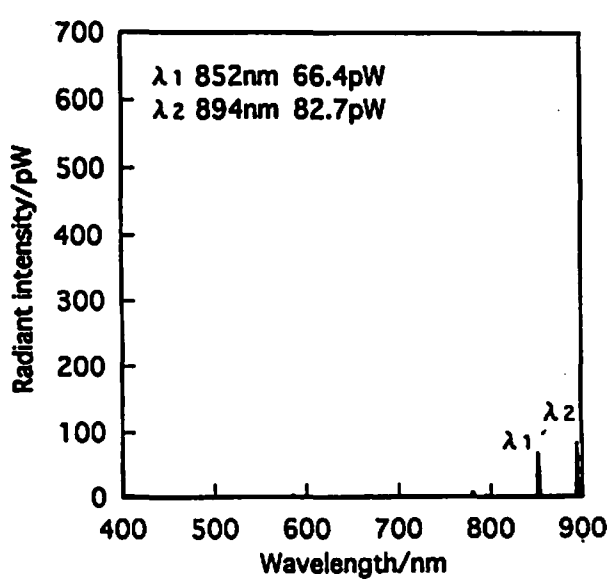
Ex 1



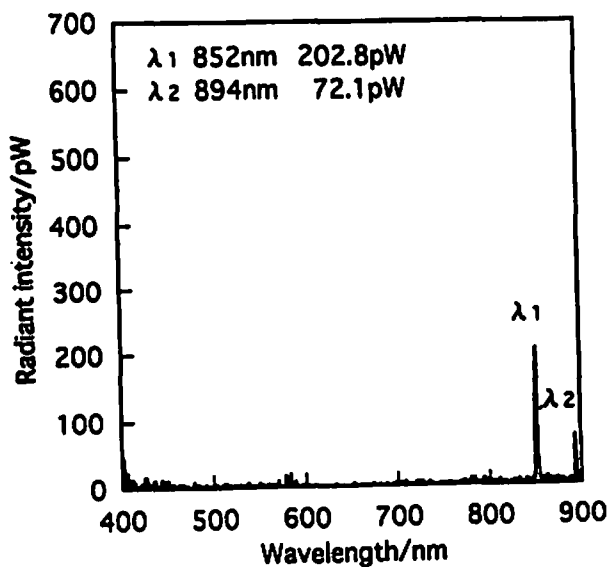
Ex 2



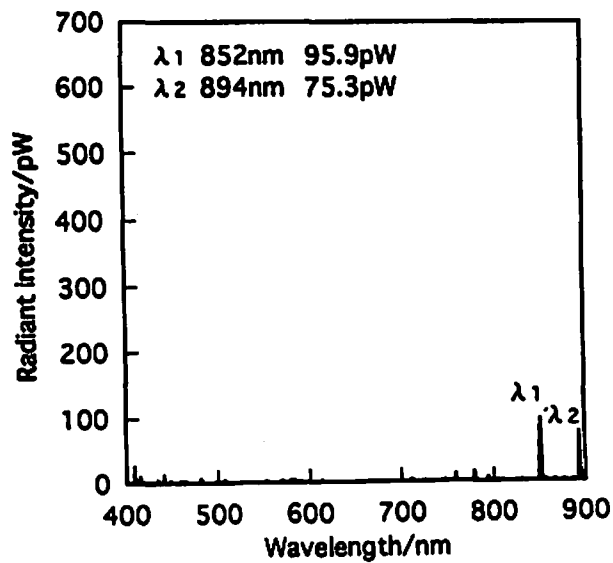
Ex 3



Ex 4



Ex 5



Ex 6

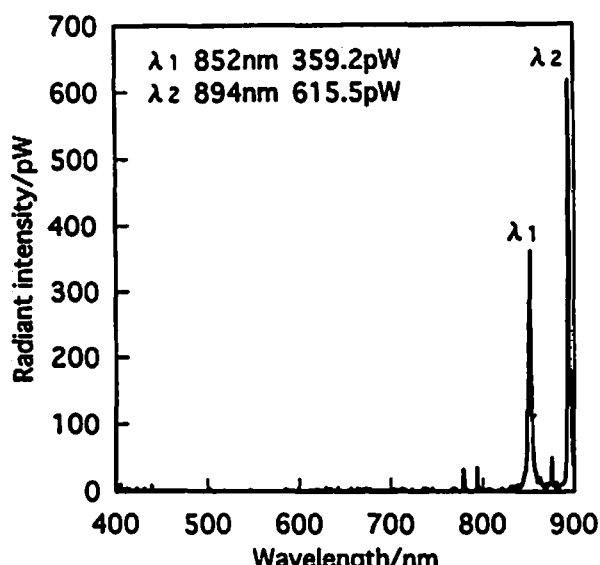
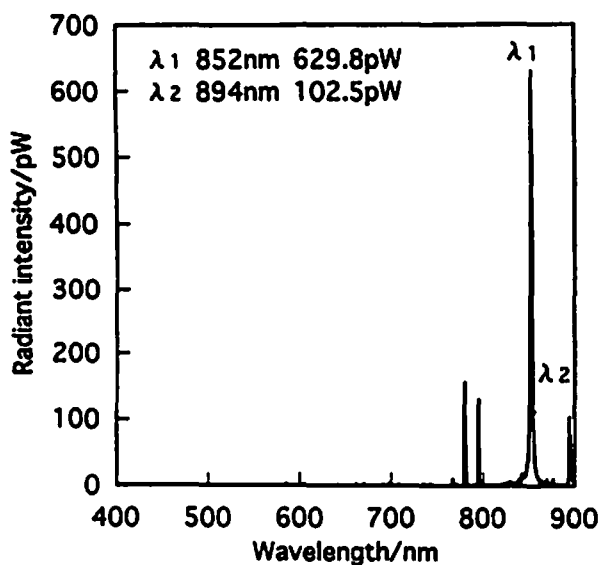
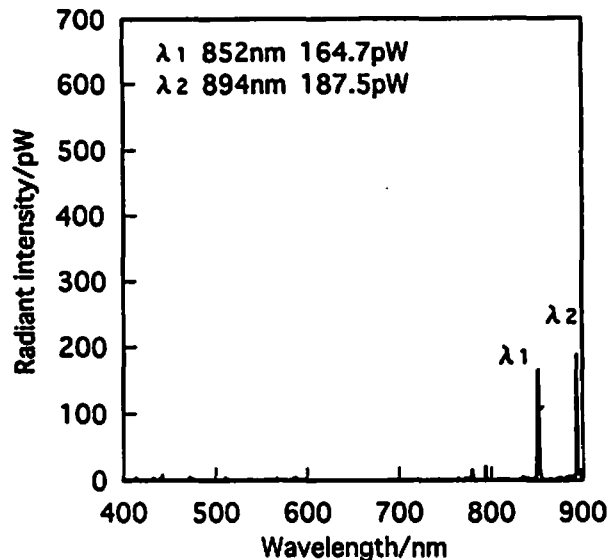
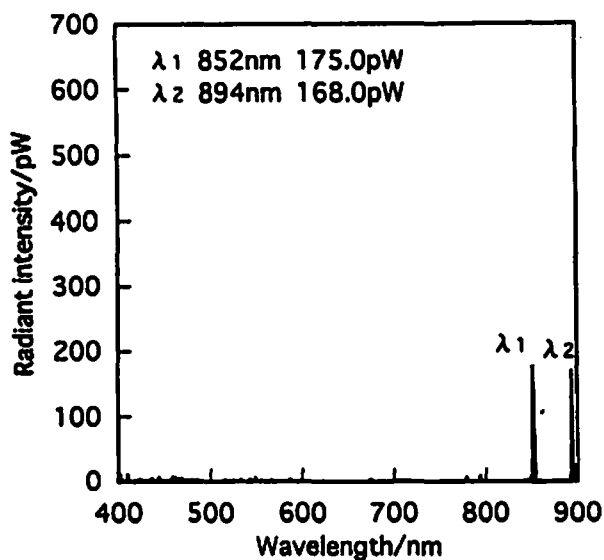


Fig 3 Emission spectrum of near infrared illuminating compositions.

(Ex 1 と Ex 2, Ex 5 と Ex 7, Ex 6 と Ex 8) を 3 種類作製し、テフロンとバイトンの発光強度への影響を調べた。テフロンを添加したもの (Ex 1, Ex 5, Ex 6) とバイトンを添加したもの (Ex 2, Ex 7, Ex 8) とを比較すると、テフロンを添加した組成がいずれの場合も近赤外線部で大きな発光強度を示し、セシウムの発光強度の増加に役立つことがわかった。

水素化物の発光スペクトルへの影響を調べるため、他の成分を同じにして、水素化ジルコニウム (Ex 1 と Ex 3) と水素化チタニウム (Ex 4 と Ex 5) について比較した。

Ex 1 は水素化ジルコニウム、Ex 4 は水素化チタニウムをいずれも 2 wt% 含み、水素化物以外の成分の組成は同じである。水素化ジルコニウムを含む場合が

水素化チタニウムを含む場合より近赤外部のセシウムの発光強度が大きくなることがわかった。

また、水素化物の含有量を 2 wt% から 4 wt% と増やした場合について、近赤外部における最大発光強度を比較した。水素化ジルコニウムは Ex 1 と Ex 3, 水素化チタニウムは Ex 4 と Ex 5 で、いずれの水素化物も前者が 2 wt%, 後者が 4 wt% 含有されている。

水素化ジルコニウムの場合は 894 nm の 191.7 pW が 852 nm の 229.3 pW となり、最大発光強度を示す波長は変わったが、発光強度の変化は小さいことがわかった。水素化チタニウムの場合は、最大発光強度を示す波長は変わったが、最大発光強度は 894 nm の 82.7 pW が 852 nm の 202.8 pW となり、含有量が増すと、発光強度も増加することがわかった。しかし、水素化

チタニウムを4wt%含む場合でも水素化ジルコニウムを2wt%含む場合の最大発光強度より小さいことから、セシウムの発光強度を増加させる効果は含有量が同じであれば、水素化ジルコニウムのほうが優れていることがわかった。

後述するように、本実験に用いた組成の燃焼継続性は良くなかった。そこで、燃焼性を改善するため熱伝導率の大きな銅粉を混入したところ、燃焼中断は起きなくなり、燃焼継続性の改良には役立つことがわかった。

銅粉の発光スペクトルへの影響を調べるため、Ex1に外割で5%銅を加えたEx6とEx2に外割で5%銅を加えたEx8を比較した。近赤外部におけるセシウムの発光強度は小さくなり、燃焼継続性は良くなるが、銅の添加は必ずしも望ましいとはいえないことがわかった。なお、銅は可視部の521.8nmに発光スペクトルを有するが⁹⁾、分光光度計による測定結果から、可視部における発光強度はわずかであることがわかった。

近赤外部の発光強度を増すために、硝酸セシウム含有量を変えてその影響を調べた。硝酸セシウム含有量が10wt%であるEx5、20wt%のEx9、30wt%のEx10について、硝酸セシウム含有量の発光強度への影響を比較すると、硝酸セシウムの質量割合の増加に伴い、セシウムに起因する発光強度は増加することがわかった。硝酸セシウムを30wt%含有するEx10は近赤外部の発光強度は大きくなったが、20wt%含有するEx9の場合は、可視部の780nmと794nmに強いピークが現れて、硝酸セシウムの量を増加させる利点が減っているようである。

3.3 燃焼継続性

連続波炭酸ガスレーザを20s間および40s間照射したときの、燃焼結果をTable2に示す。半数以上の試料が、熱源を取り除くと燃焼を継続することができなかった。Ex1、2は、米国特許³⁾とバインダー成分が異なるだけであるが、いずれも燃焼は継続しなかった。

硝酸セシウムは他の試料では、10wt%含有されているのに対して、20wt%含有するEx9と30wt%含有するEx10は燃焼継続性に優れ、燃焼速度も速く、容易に着火できたことから、硝酸セシウム含有量を増すと燃焼性を向上させることがわかった。また、銅を含むEx6及びEx8は燃焼が継続することがわかった。銅の高い熱伝導性のため燃焼継続性が向上したものと思われるが、前述のように近赤外部における発光強度は小さくなるので、添加は好ましくないと思われる。

金属水素化物を4wt%含む試料の燃焼継続性への水素化ジルコニウム(Ex3)と水素化チタニウム(Ex5)の影響を比較すると、水素化チタニウムを含むEx5は、レーザを40s照射すると燃焼が継続するようになり、燃焼継続性が改良されたことがわかった。水素化ジルコニウムは、Ex1とEx3の比較でわかるように、含有量2wt%で近赤外部の発光強度の増加には効果があるが、含有量を4wt%としても、近赤外部の発光強度の増加はわずかで、燃焼性の向上については効果がないことがわかった。一方、水素化チタニウムは、含有量を2wt%から4wt%に増すことによって、水素化ジルコニウムを2wt%含有する場合と同等の近赤外部の発光強度を示すように改良され、燃焼

Table 2 Burning behavior of near infrared illuminating compositions.

Sample No.	Burning behavior (Irradiation time:20s)	Burning behavior (Irradiation time:40s)
Ex1	Interruption (20s)	Interruption (40s)
Ex2	Interruption (20s)	Interruption (40s)
Ex3	Interruption (20s)	Interruption (40s)
Ex4	Interruption (20s)	Interruption (40s)
Ex5	Interruption (20s)	No interruption (48s)
Ex6	No interruption (35s)	—
Ex7	Interruption (20s)	Interruption (40s)
Ex8	No interruption (39s)	—
Ex9	No interruption (33s)	—
Ex10	No interruption (24s)	—

Numbers in parentheses indicate the total burning time.
—: indicates no experiment.

Table 3 Radiant intensity and intensity ratio of near infrared illuminating compositions.

Sample No.	Wavelength	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6	Ex 7	Ex 8	Ex 9	Ex 10
		Radiant intensity (pW)	852 nm	152.3	279.5	229.3	66.4	202.8	95.9	175.0	164.7
	894 nm	191.7	215.0	160.5	82.7	72.1	75.3	168.0	187.5	102.5	615.5
	780 nm	52.5	28.8	9.1	6.3	8.8	14.6	6.1	15.1	154.6	31.8
Intensity ratio		3.6	9.7	25.1	13.1	23.1	6.6	28.5	12.4	4.1	19.4

も継続するようになり、添加効果が認められた。

3. 4 隠れ係数

可視光に対する近赤外光の強度比は隠れ係数⁹⁾といわれており、この値が大きいほど相対的に近赤外部の発光強度が大きく、近赤外線照明剤として有効であると思われるので各組成について比較を行った。本実験では近赤外部の最大発光強度の値を可視部の780nm付近の発光強度で割ったものを隠れ係数として求め、Table 3に示す。隠れ係数の値の大きな組成はEx 3, 5, 7, 10で、燃焼継続性を考慮するとEx 5, 10の組成が、試験した組成では最も良い組合せであることがわかった。

4. 結 論

硝酸セシウムを発光源とする近赤外線照明剤を作製して、各成分の発光強度、燃焼継続性に及ぼす影響について調べた結果、次のような結論が得られた。

- (1) 連続波炭酸ガスレーザを熱源とすることで、燃焼継続が困難な試料について発光スペクトルを得ることができた。
- (2) テフロンとパイTONの発光強度への影響を比較し

た結果、テフロンが、近赤外部における発光強度を増すことがわかった。

- (3) 水素化チタニウムを4wt%加えると、近赤外部の発光強度も増し、燃焼継続性も良くなることがわかった。
- (4) 銅を加えると、燃焼継続性は改良するが、近赤外部の発光強度を小さくすることがわかった。
- (5) 硝酸セシウムの量を増すと、近赤外部の発光強度が増し、燃焼継続性も良くなることがわかった。

文 献

- 1) 堀夷他監修、「最新防衛技術大成」, p. 285(1985) R&D プラニング
- 2) 化学大辞典編集委員会編、「化学大辞典 vol.2」, p. 375(1969) 共立出版
- 3) David R. Dillehay and David W. Turner, U.S.P., 5587552(1996).
- 4) ダニエル ビー. ニールソン, レオン エル. ジョーンズ, 日本国特許庁, 2886670(1999)
- 5) 日本化学会, 「化学便覧 基礎編II」, p. 1547 (1975) 丸善株式会社

Fundamental study of near infrared illuminating compositions

Kazuo HASUE*, Makoto MATSUKAWA**, and Hiroki MATSUBAYASHI*

In this paper, the fundamental studies of near infrared illuminating compositions which emit near infrared radiation to improve the visibility of night vision goggles used in recent night combats.

Cesium nitrate was selected as a main near infrared radiation emitting agent because cesium emits characteristic emission spectrum in near infrared region. Pellets were made with altered compositions for improving the near infrared radiant intensity and burning behavior. Even the spectrum of less burnable compositions were obtained by using continuous wave CO₂ laser.

Teflon worked better than Viton on the near infrared radiation emission of cesium. As for metal hydrides which were added to improve the burning behavior, the composition which contained 4wt% of titanium hydride gave good performance for the near infrared radiation emission and the burning behavior. Adding copper powder helped to improve the burning behavior of the mixture but it made the near infrared radiation emission smaller than that of the mixture without copper powder. Increasing the concentration of cesium nitrate improved the burning behavior and the near infrared radiation emission.

(*Department of Applied Chemistry, School of Applied Sciences, National Defense Academy of Japan, 1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka, Kanagawa, 239-8686, JAPAN

**Showa Kinzoku Kogyo Co., LTD, 2120 Iwase, Iwase, Nishiibaraki, Ibaraki, 309-1211, JAPAN)