

ホタテガイ貝殻を用いた蛍光体材料の開発

下野 功、高村 巧、保坂知世子*、
小林淳哉**、都木靖彰***、山元 明****

Investigation and Development of Fluorescent Material by utilizing Scallop Shells

Isao Shiono, Takumi Takamura, Chiyoko Hosaka*, Junya Kobayashi**,
Yasuaki Takagi*** and Hajime Yamamoto****

要 旨

風化と消光の抑制を目的としたホタテガイ貝殻蛍光体の新しい作製条件の検討を行い、その蛍光特性を測定した。貝殻を二酸化炭素雰囲気中にて900℃以下で焼成することにより、風化と消光を抑制することが可能となった。貝殻蛍光体の輝度は860℃で焼成した際により高い値を示し、約1.6W/m²の紫外線を照射した時に約6cd/m²であった。発光スペクトルは、420nmと485nmと585nmにピークを持つ3つの発光帯から成ることが知られた。

1. 緒 言

北海道のホタテガイ水揚げ量は年間約40万トンであり、ホタテガイを食した後の貝殻の量は毎年約20万トンにも上る。ホタテガイの多くは水産加工会社で剥き身の状態とされ、不要となった貝殻は水揚げされた地域に毎年のように排出され続ける。貝殻の一部は土壤改良材や暗渠資材等として再生利用されているが、その再生利用率は全体の約40%ほどであり、残りは産業廃棄物として保管又は処分される。貝殻の再生利用を目的とする研究開発は、ホタテガイ漁の盛んな地域の環境問題に関連した重要なテーマと考えられる。

著者らは、貝殻を付加価値の高い機能性材料として有効利用することを目的とした研究の過程で、貝殻の成分や結晶型が蛍光鉱物の一種である方解石と類似していることに気が付き、貝殻の光物性

に着目し研究を行った。その結果、焼成した貝殻が蛍光特性を示すことを新たに見出した¹⁾。種々の温度で焼成した貝殻の発光スペクトルは、低温(100~300℃)で焼成したものよりも、高温(900~1100℃)で焼成したものの方が強いことが知られた。

本研究では、前報¹⁾で系統的に示すことができなかった焼成後の貝殻の蛍光特性変化について示し、貝殻から作られた蛍光体の経時変化を抑制するための製造方法について検討した。

2. 実 験

2.1 試料の作製

本研究では、大きさ約6~8cmのホタテガイ貝殻(右殻)を用いた。表面の付着物を除去した貝殻を純水で超音波洗浄した後、室温にて乾燥させた。

* 株式会社エルフィン

** 函館工業高等専門学校

*** 北海道大学大学院水産科学研究科

**** 東京工科大学

その後、貝殻をアルミナ製焼成容器に入れて蓋をし、マッフル炉を用いて1000°Cで1時間保持し、焼成を行った。昇温速度と冷却速度は5°C/minとし、容器の蓋は完全に密閉せず少し隙間を開けて焼成を行った。焼成後の貝殻は電動式粉碎機とメノウ乳鉢を用いて粉碎し、90メッシュのふるいを通すことで分級を行った。その後、この粉碎粉を直径20mmのアルミ製キャップ内に充填し、プレス成形することで蛍光特性測定用の試料とした。次に、新しい製造方法について説明する。表面の付着物を除去した貝殻を、純水で超音波洗浄した後、室温にて乾燥させた。洗浄後の貝殻をアルミナ製焼成容器に入れて蓋をし、マッフル炉を用いて大気中600°Cで1時間保持し、仮焼を行った。昇温速度と冷却速度は5°C/minとし、容器の蓋は完全に密閉せず少し隙間を開けて仮焼を行った。その後、貝殻をアルミナ製のボート型焼成容器内に立て掛け、ガスフロー式管状炉内にセットした後、一旦炉内圧力を5Pa以下まで下げ、続いて炉内に純度99.5%以上の二酸化炭素ガスを0.1MPaに達するまで導入し、焼成を開始した。焼成は、昇温速度と冷却速度を5°C/minとし、実測温度785~958°C（設定温度800~975°C）で1時間保持した。尚、二酸化炭素ガスは約1時間フローさせた後、フローを止めた。焼成後の貝殻は、上述の粉碎、分級、成形を行い、測定に供した。

2.2 分析及び特性評価

測定上の都合から、一試料（焼成温度：835°C）のみ、励起スペクトル、発光スペクトル、及び残

光時間の測定を行った。分光蛍光光度計（日本分光(株)製FP6500）を用い、室温と77Kの2点の温度で測定した。ここで、励起スペクトルを測定する際には受光側の光学系を発光スペクトルのピーク波長に固定し、発光スペクトルを測定する際には照射光側の光学系を励起スペクトルのピーク波長に固定した条件で測定した。

次に、全試料について輝度と分光スペクトルの測定を行った。輝度測定には輝度計（LS-100）を、分光スペクトルの測定にはマルチチャンネル分光システム（USB2000）を用いた。励起光源にはUVランプ（SUV-4）を用い、スペクトルライン干渉フィルターを使用して中心波長が254nm、半値幅が10.0nmの励起光を取り出した。測定の際、試料に照射した紫外線の強度は約1.6W/m²であった。尚、空气中1000°Cで焼成した試料と二酸化炭素雰囲気中900°C以上で焼成した試料の測定は、風化と消光の影響を避けるために、焼成後直ちに行った。

適切な仮焼条件を決定する目的で、熱分析法（セイコーインスツルメンツ（株）製TG/DTA300）を用いて熱重量変化（TG）を測定した。昇温速度は仮焼条件と同じ 5°C・min⁻¹で測定した。焼成後の試料の結晶相の同定と格子定数の精密測定は、粉末X線回折法（XRD、日本電子製JDX-8020）を用いて行った。粉末状の試料を試料ホルダーに充填し、CuK α 線（40kV、25mA）を用い、結晶相の同定には2 θ を15~70°まで0.04°×3secの条件で、格子定数の精密化には2 θ を10~90°まで0.02°×5secの条件で測定した。ここで、格子定数の精密化にはRIETAN-2000²⁾を使用した。

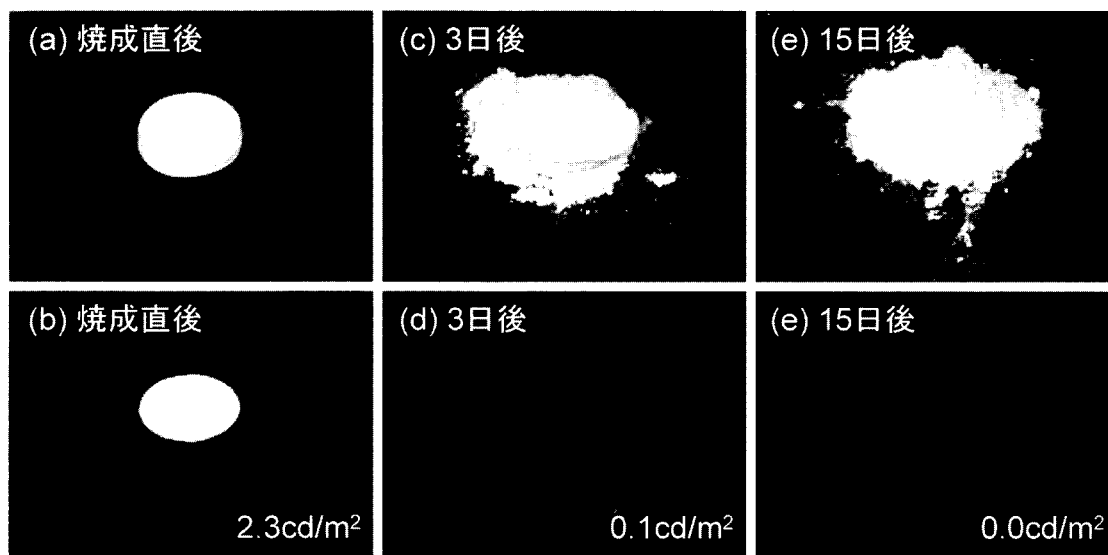


図1 空气中焼成した貝殻成形体(上段：蛍光ランプ照射 下段：紫外線ランプ照射)

3. 結果及び考察

3.1 貝殻製蛍光体の経時変化

空气中1000℃で焼成した貝殻成形体の概観と蛍光の様子について、焼成直後のもの、25℃・50%RHの室内に3日間放置したもの、15日間放置したものを図1に示す。ここで、上段の3枚の写真は蛍光ランプの下で撮影したもので、下段の3枚の写真は暗室内にてUVランプ（波長254nm）の下で撮影したものである。焼成直後の貝殻に紫外線を照射すると蛍光が見られ、輝度は2.3cd/m²を示した。ところが、焼成から3日後、試料は膨張を伴って風化し、輝度は0.1cd/m²まで低下した。15日後にはさらに風化が進み、蛍光は見られなくなった。

そこで、風化と消光の原因を探るために、XRD測定を行った。これらの試料のXRDパターンを図2に示す。ここで、図2(a)は図1(a)の焼成直後の試料と、図2(b)は図1(c)の3日後の試料と、図2(c)は図1(e)の15日後の試料と対応する。図2(d)については、後述する。尚、(b)と(c)の回折強度は、(a)や(d)と比較して弱かったため、強度を5倍にして記載した。図2より、焼成直後の母相はCaOであった。焼成から3日後、CaOは急激に減少し、Ca(OH)₂へと変化した。さらに15日後、CaOはほとんど認められず、新たにカルサイト型及びアラゴナイト型CaCO₃が生成した。これより、蛍光の消失と共に、CaOからCa(OH)₂へと相変化していることが知られた。

石灰 (CaCO₃) を焼成して生成した生石灰 (CaO) は空气中的水分と容易に反応し、消石灰 (Ca(OH)₂) へと相変化し、その際に体積膨張を伴い風化することが知られている。さらにLehmannは、CaOに種々の付活材を添加し、その蛍光特性

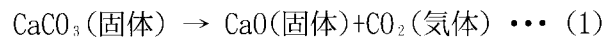
と経時変化について研究³⁾を行い、CaOを母相とする蛍光体は風化を伴い消光することを報告している。

確認のため、空气中1000℃で焼成した直後の貝殻を純水中に浸漬し、その後乾燥させ、母相の同定と蛍光特性の測定を行った。XRD測定の結果を図2(d)に示す。純水中に浸漬した試料の母相はCa(OH)₂であり、さらにこの試料に紫外線を照射しても蛍光を示さないことが確認された。以上より、焼成した貝殻の風化と消光は、CaOからCa(OH)₂への相変化が原因と考えられる。

3.2 貝殻製蛍光体の製造方法の検討

空气中で焼成した貝殻は風化に伴って蛍光特性を失うことを示した。ところで、方解石を室内に放置しても風化と消光は起こらない。その理由として、方解石は室温で安定なCaCO₃からなるためと考えられる。これより、焼成した貝殻の風化と消光を抑制するためには、CaCO₃の状態を維持しつつ高温で焼成する必要がある。

高温でCaCO₃からCaOが生成する反応は、以下の反応式で表される。



(1)式の反応が平衡状態を保つための温度とCO₂分圧との関係は、以下の式⁴⁾で表される。

$$P_{\text{CO}_2} = \exp((-168410 + 143.9T)/RT) \cdots \cdots (2)$$

ここで、R (=8.314J/K・mol) はモル気体定数、T (K) は温度である。(2)式より、炉内の雰囲気気を0.1MPaのCO₂で満たすことにより、CaCO₃は900℃以下で安定に存在することが分かる。

CO₂雰囲気中で焼成を行うには、貝殻に含まれる有機物を事前に灰化させる必要がある。そこで、

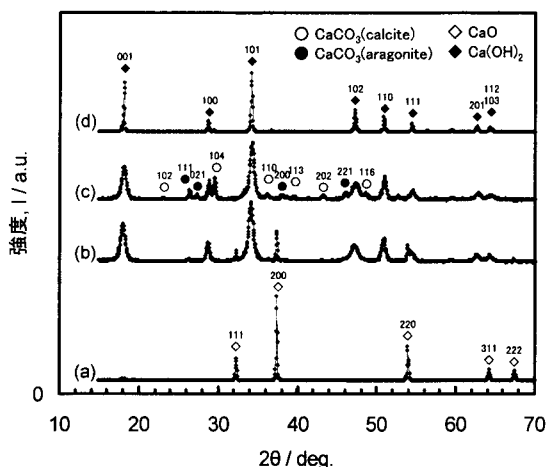


図2 空气中焼成した貝殻成形体の粉末X線解析パターン (a):焼成直後、(b):3日後、(c):15日後、(d):純水中浸漬後

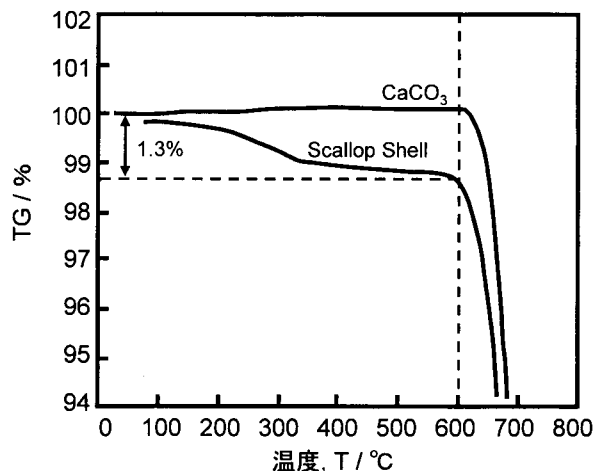


図3 貝殻粉末とCaCO₃試薬のTG測定結果

仮焼温度を決めるに当り、貝殻の熱重量変化(TG)を測定した。その際、比較のために純度99.99%のCaCO₃試薬の測定も行った。貝殻とCaCO₃試薬のTGの結果を図3に示す。尚、CaCO₃試薬において100~200°Cに見られるわずかな重量増加は、装置に伴うドリフト現象によるものである。両試料共に600°C以上で急激な重量減少が見られるが、これは(1)式の右辺へ向かう反応が生じたためである。CaCO₃試薬では、600°C以下の温度範囲で重量変化は見られない。一方、貝殻は100°Cから600°Cまでの間に約1.3%の重量減少が見られる。さらに、600°Cで仮焼した貝殻の色は白色から灰色へと変化しており、仮焼後の貝殻断面を顕微鏡で観察すると、黒い筋状の縞模様が見られた。この模様は、貝殻に含まれている有機質が灰化したものと考えられる。以上の結果から、最適な仮焼温度は600°Cと判断した。

次に、仮焼した貝殻をCO₂雰囲気にて785°Cから958°Cの計8点の温度で焼成を行った。代表的な試料の例として、885°Cと910°Cで焼成した試料のXRDパターンを図4に示す。885°Cの試料の回折ピークは、全てカルサイト型CaCO₃に帰属する。一方、910°Cの試料からは、CaCO₃の他にCaOに帰属するピークが認められる。以上の結果から、炉内の雰囲気気を0.1MPaのCO₂で満たすことにより、CaCO₃は900°C以下で安定に存在することが確認された。

次に、焼成前の貝殻粉末と、900°C以下の5点の温度(785~885°C)で焼成した貝殻粉末の格子定数を、リートベルト解析により求めた。焼成温度による格子定数の変化を図5に示す。ここで、各試料の単位格子体積は、CaCO₃試薬の格子定数(a=0.4997nm, c=1.7088nm)を求め、次にCaCO₃試薬

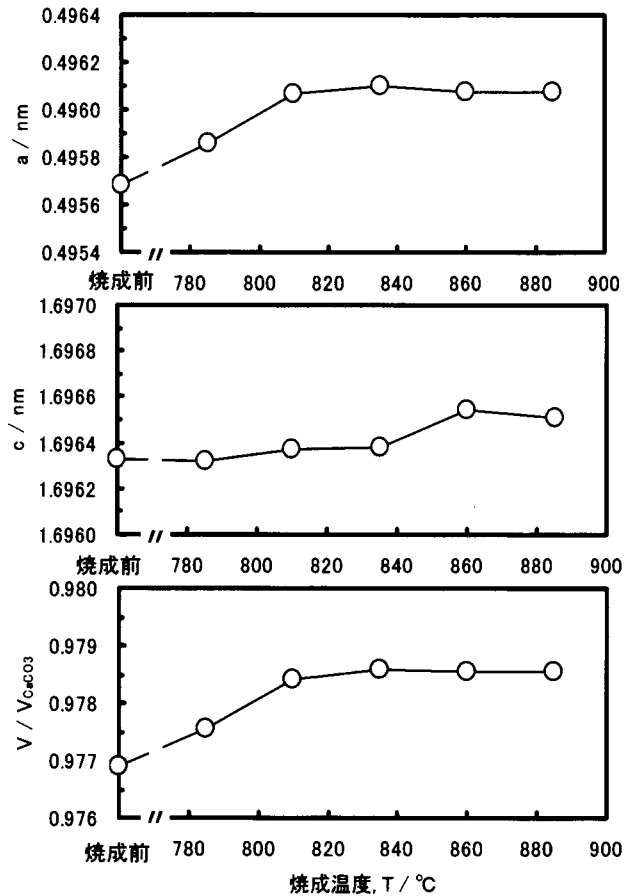


図5 種々の温度で焼成した貝殻の格子定数変化

の単位格子体積で割った値をプロットした。貝殻の単位格子体積は、焼成温度と共にわずかに増加し、810°Cではほぼ一定となる傾向を示す。単位格子体積の変化は、焼成により貝殻に含まれる微量元素がCaCO₃に置換型または侵入型固溶したことを示唆している。尚、貝殻の格子定数は、焼成前後に係わらず、CaCO₃試薬の格子定数と比較して短い。これは、貝殻にはIIA族のMgとSrが含まれ、両者の含有率は酸化物換算でMgO=0.4%とSrO=0.1%¹⁾であることから理解される。

CO₂雰囲気にて900°C以下で焼成した貝殻の経時変化を、25°C・50%RHの室内に放置し調査した。860°Cで焼成した貝殻粉末の結果を、図6に示す。焼成直後の輝度は6.0cd/m²を示し、15日後においても輝度の変化は見られず、風化も起こっていない。以上の結果から、焼成時の炉内をCO₂雰囲気(P_{CO2}=0.1MPa)とすることにより、900°C以下の温度でCaCO₃の状態を維持したまま貝殻を高温で焼成することができ、これにより焼成した貝殻蛍体の風化と消光を抑制することが可能となった。

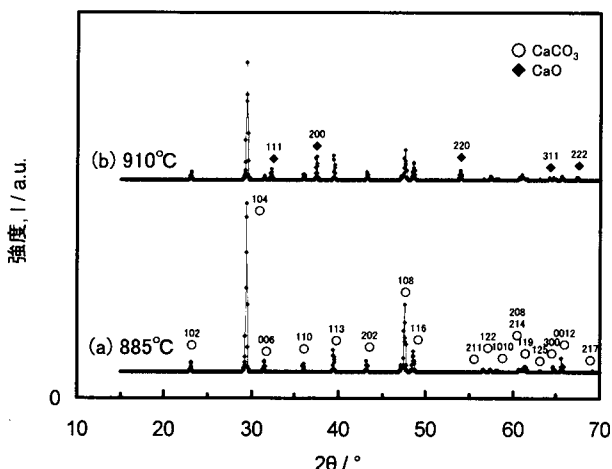


図4 CO₂雰囲気中で焼成した貝殻成形体の粉末X線解析パターン (a):885°C、(b):910°C後

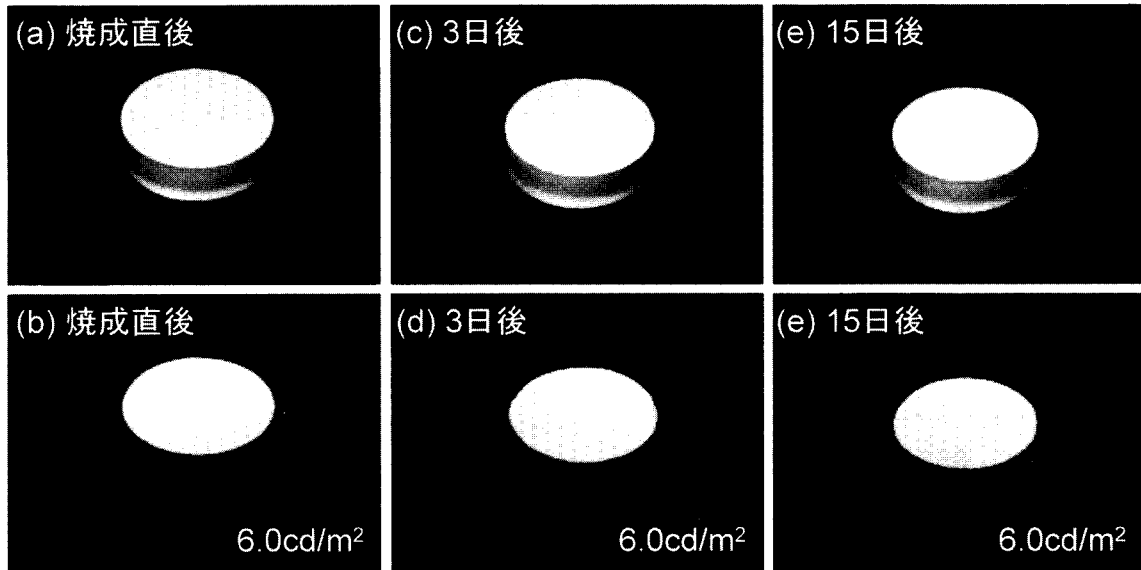


図6 CO₂雰囲気中で焼成した貝殻成形体(上段：蛍光灯照射、下段：紫外線ランプ照射)

3.3 貝殻製蛍光体の特性

CO₂雰囲気にて835°Cで焼成した貝殻の発光スペクトルと励起スペクトルを図7に示す。励起光の波長を245nmに固定し測定した発光スペクトルは、420nmと485nmと585nmにピークを持つ3つの発光帯から成ることが分かる。貝殻蛍光体の最適な励起光波長が、水銀ランプから放たれる紫外線の波長254nmに近いことから、以後の発光スペクトル測定の際には波長254nmのUVランプを用いた。参考までに、波長245nmで励起した585nmの発光帯の強度を100とすると、254nmでは約85となる。

波長254nmの紫外線を照射し得られる貝殻焼成物の発光スペクトルを図8に示す。ここで、330nm付近の小さな発光帯はフィルターでカットしきれなかったUVランプの光である。3つの発光帯の強

度は、焼成温度により変化することが分かる。そこで、これら3つの発光帯を各々ガウス関数で近似し、最小二乗法を用いて面積強度を求めた。尚、900°C以上で焼成した貝殻は、420nmと485nmの発光帯の正確な分離が困難なため、両者の和を短波長側発光帯の強度として求めた。焼成温度による各発光帯強度の変化を図9に示す。ここで、各焼成温度における強度は5試料(860°Cと885°Cは10試料)の平均値、最大値、最小値で表した。図9より、短波長側発光帯の強度は、焼成温度の上昇に伴い増加の傾向を示す。一方、長波長発光帯の発光強度は、焼成温度の上昇に伴い増加し、860°Cで最大となり、900°C以上で減少の傾向を示す。

続いて、これらの試料について輝度を測定した。焼成温度に伴う輝度の変化を図10に示す。比較の

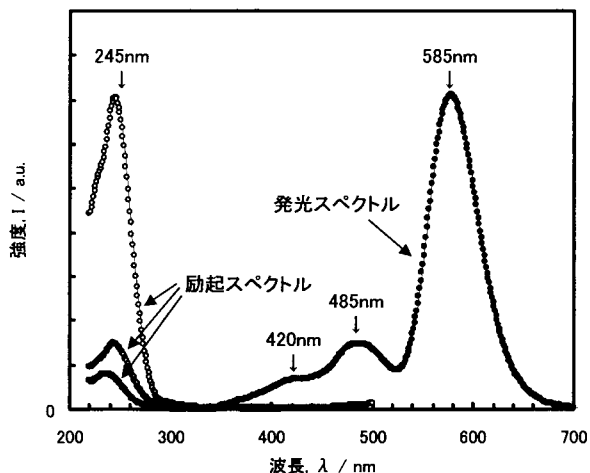


図7 CO₂雰囲気中で焼成した貝殻成形体の励起スペクトルと発光スペクトル (焼成温度：835°C)

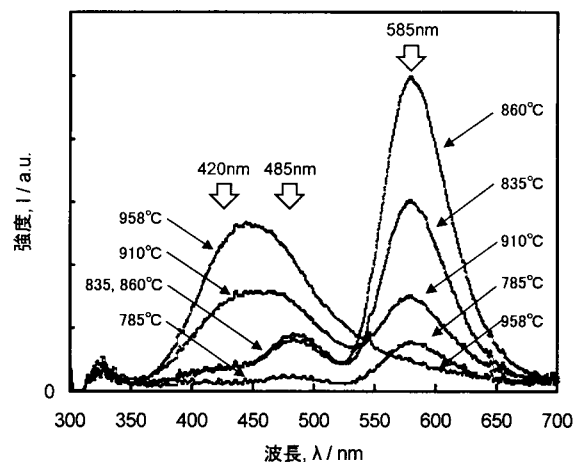


図8 種々の温度で焼成した貝殻の発光スペクトル

4. 結論

本研究では、空气中焼成した貝殻の蛍光特性の経時変化について示し、この経時変化を抑制するための製造方法について検討した。さらに、新しい製造方法で作製した貝殻焼成物の蛍光特性を測定した。

(1) 空气中で高温焼成した貝殻を25°C・50%RHの室内に放置したところ、試料は膨張を伴って風化し、紫外線を照射しても蛍光は見られなくなった。蛍光強度の低下は、CaOからCa(OH)₂への変相化が原因と考えられる。

(2) 焼成時の炉内をCO₂雰囲気 (P_{CO2}=0.1MPa) とすることにより、900°C以下の温度でCaCO₃の状態を維持したまま貝殻を高温で焼成することができ、これにより焼成した貝殻蛍光体の風化と消光を抑制することが可能となった。

(3) CO₂雰囲気で焼成した貝殻の発光スペクトルは、420nmと485nmと585nmにピークを持つ3つの発光帯から成り、この3つの発光帯強度は焼成温度により変化した。輝度は860°Cで最大となり、平均で約6cd/m²、最大で約11cd/m²を示した。

謝 辞

本研究を推進するにあたりご助言をいただきました東京工科大学の上田恭太先生、北海道大学大学院の武田隆史先生、分光蛍光光度測定にご協力いただきましたジャスコエンジニアリング株式会社の森島綾子氏、ICP-MS分析にご協力いただきました北海道大学大学院学生小林豊氏に衷心より感謝申し上げます。本研究はノーステック財団「研究開発助成事業」の補助を受けて実施されたものであり、関係各位に衷心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 下野功、高橋志郎、菅原智明、高村功、宮原則行：北海道立工業技術センター研究報告、第8号(2004)、p.1-5
- 2) F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, Vol. 198, (2000), p. 321-324
- 3) Lehmann, W., Journal of Luminescence, Vol. 6, (1973), p. 455-470
- 4) 向井楠宏著：化学熱力学の使い方 (共立出版)、(1992)、p. 4-18

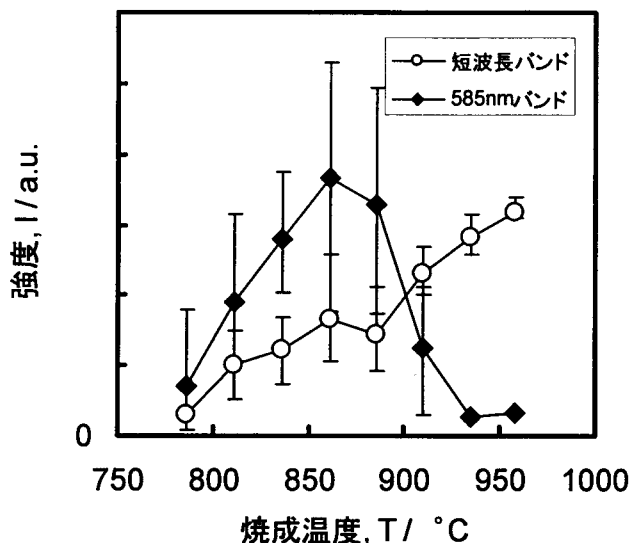


図9 種々の温度で焼成した貝殻の発光強度変化

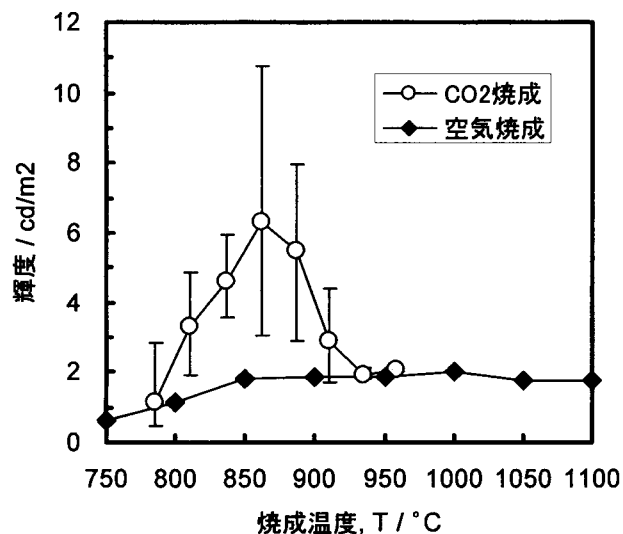


図10 種々の温度で焼成した貝殻の輝度変化

ため、図10には空气中で焼成した試料の輝度も併記した。空气中で焼成した貝殻の輝度は、850°Cではほぼ飽和し、その値は約2cd/m²であった。一方、CO₂雰囲気で焼成した貝殻の輝度は860°Cで最大となり、平均で約6cd/m²、最大で約11cd/m²を示す。参考までに、同一条件で測定した市販のランプ用白色蛍光体 (ハロリン酸カルシウム系) の輝度は、約34cd/m²であった。さらに焼成温度を上げると輝度は低下し、910°C以上では空气中で焼成した貝殻の結果に近づく。ここで、焼成温度による輝度の変化は図9に示した585nm発光帯の強度変化の傾向と一致し、試料の輝度は短波長側発光帯の強度よりも585nm発光帯の強度に強く依存していることが分かる。このことは、標準比視感度V_λの波長依存性から理解される。