

5. ホタテガイ貝殻から作られた蛍光体の現状と課題

工業材料開発科	○ 下野 功
装置技術科	菅原智明
プロジェクト推進科	高村 巧
(株) エルフィン	保坂知世子、川島真一
函館工業高等専門学校	大森幸子、小林淳哉
北大大学院水産科学研究所	都木靖彰
東京工科大学	山元 明

1. はじめに

北海道のホタテガイ水揚げ量は年間約 40 万トンで、ホタテガイを食した後の貝殻は毎年約 20 万トンにもなる。ホタテガイの多くは水揚げされた地域の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特定の地域に毎年大量に発生し続ける。貝殻の一部は土壌改良剤等として利用されているものの、その利用率は約 40%と推定され、残りは産業廃棄物として保管あるいは処分されている。我々の研究グループは、この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、貝殻を原料とする蛍光体材料の開発を進めている。ここで、これまでの研究成果をまとめ、実用化に向けた課題について報告する。

2. これまでの研究成果

貝殻の主成分は、石灰石と同じ炭酸カルシウムである。資源に乏しい我が国ではあるが、石灰石は毎年約 1 億 7 千万トン（貝殻の約 850 倍）も採掘され、セメント等へと利用されている。貝殻を有効利用するためには、豊富に採れる石灰石には無い機能の探索が必要である。ところで、炭酸カルシウムを主成分とする鉱物に方解石があり、その中には紫外線を照射すると蛍光を放つものがある。これにヒントを得て研究開発を進めたところ、焼成した貝殻に紫外線を照射すると蛍光を放つことを見出した。さらに、貝殻の表面と内部では蛍光色が異なることから、貝殻には少なくとも 2 種類の発光中心が存在し、多色化の可能性も示唆された。図 1 に示すように、焼成した石灰石に紫外線を照射しても蛍光を示さないことから、蛍光は石灰石には無い機能であることが確認された。蛍光体は蛍光灯ランプやテレビなどに応用されており、その価格は土壌改良剤の数千倍に達するものもあり、本研究の目的とする高付加価値材料の開発と合致する。

ところで、焼成直後の貝殻は蛍光を放つものの、数日後には風化して粉々となり、蛍光も失われる。これまで貝殻が蛍光を放つことが知られなかったのは、このことが原因と考えられる。風化の原因は、生石灰（酸化カルシウム）が空気中の水分と反応して消石灰（水酸化カルシウム）へと相変化し、その際に体積膨張を伴うためである。また、水酸化カルシウムを母体とする蛍光体は見出されていないことから、消光もこの相変化が原因と考えられる。この問題を改善するために、熱力学的考察に基づいて、貝殻を CO₂ 雰囲気中で焼成することを試みた。その結果、炭酸カルシウムの状態を保ちながら貝殻を高温で焼成することが可能となり、風化と消光の抑制に成功した。

以上、これまでの研究成果をまとめると、①貝殻が蛍光を放つことの発見、②耐水性の向上の二点に集約される。

3. 実用化に向けた課題

次に、実用化に向けて 3 つの課題を上げ、現在までの進捗状況について報告する。

一つ目の課題は高輝度化である。貝殻製蛍光体の輝度は、市販の蛍光灯用蛍光体と比較すると約 6 分の 1 と低く、実用化に向けてのマイナス要因となっている。ところで、図 2 に貝殻の発光スペクトルを示す

が、同じ条件で焼成した貝殻でも発光強度にバラツキが見られる。表 1 に各貝殻の輝度と Cu および Mn の分析値を示すが、Cu および Mn（発光中心）を多く含む貝殻ほど発光強度が強く、輝度も高い。現在、蛍光体として最適な Cu および Mn 濃度を見出すためのプロセス技術開発に取り組んでいる。

二つ目の課題は、紫外線以外で発光する蛍光体の開発である。例えば、電気による発光（エレクトロルミネッセンス、EL）が可能となれば、発光手段が増えて応用範囲も広がる。現在は人工的に合成された青、青緑、橙色の EL 用蛍光体が実用化されている。ところで、図 3 に示すように、貝殻製蛍光体の発光スペクトルは市販の EL 用蛍光体と良く似た発光スペクトルを示し、EL の発現が期待される。まだ貝殻製蛍光体で EL は確認されていないものの、可能性が消えたわけではなく、高輝度化と併せ研究開発を推進中である。

三つ目の課題は、蛍光塗料の開発である。蛍光体は粉末のままでは用途が限られ、広く用いるためには塗料にする必要がある。上述したとおり貝殻製蛍光体の耐水性が向上したことで、水性蛍光塗料の開発に目処がついた。予備検討として、市販のクリア塗料に蛍光体粉末を混合し、基板上に印刷・乾燥した後、紫外線を照射したところ、図 4 に示すように蛍光が確認された。現在、塗料メーカーの協力を得て、最適なクリア塗料および混合条件を検討中である。

焼成した貝殻は食品添加物としても利用されており、既存の蛍光体とは異なるユニークな応用が期待される。貝殻由来のユニークな蛍光体の応用について、ご教示いただければ幸甚である。

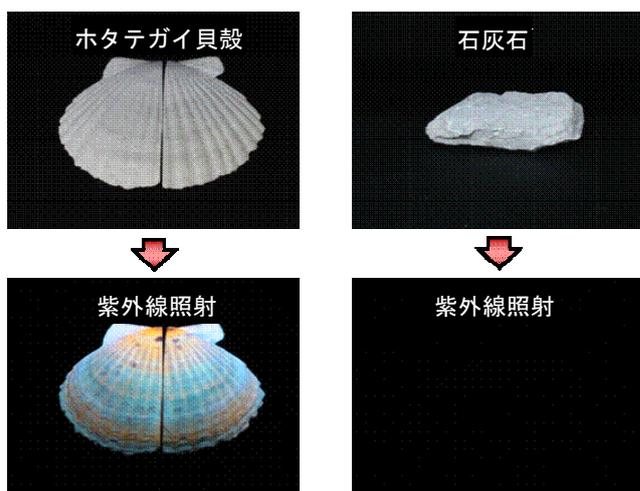


図 1 紫外線を照射したホタテガイ貝殻と石灰石

表 1 図 2 の貝殻の輝度、Cu および Mn 含有量

試料 No.	輝度/cd/m ²	Cu / ppm	Mn / ppm
No.5	9.5	0.5	4.2
No.1	6.2	0.4	3.8
No.3	3.1	0.4	2.8

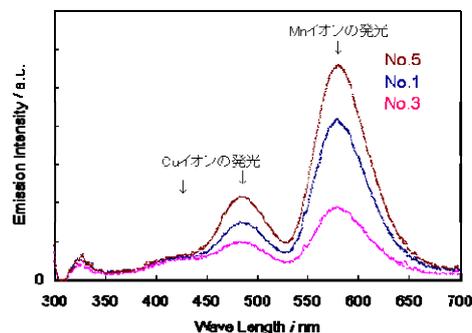


図 2 焼成した 3 枚の貝殻の発光スペクトル

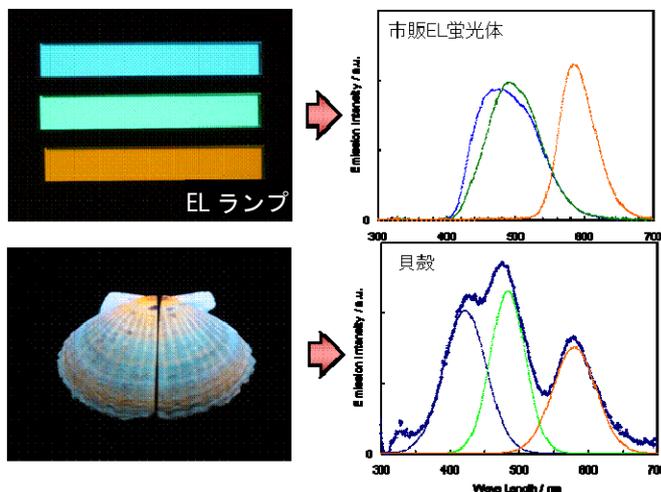


図 3 EL ランプと貝殻製蛍光体の発光スペクトル



図 4 蛍光塗料の試作