

5. ホタテ貝殻を利用した蛍光体の特性向上に関する研究

工業材料開発科	○ 下野 功
水産食品加工科	清水健志
プロジェクト推進科	高村 巧
㈱エルフィン	保坂知世子、川島眞一
函館工業高等専門学校	大森幸子、小林淳哉
北海道大学大学院水産科学研究院	都木靖彰
東京工科大学	山元 明

1. はじめに

北海道のホタテ貝水揚げ量は年間約40万トンで、ホタテ貝を食した後の貝殻は毎年約20万トンにもなる。ホタテ貝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、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、貝殻を原料に用いた蛍光体の開発を進めている。貝殻の有効利用に関する研究開発は他にも見られるが、本研究開発の特徴は機能性の面で石灰石と競合しないことであり、わが国において豊富に採れる石灰石でも代替可能な貝殻の有効利用とは一線を画す。

昨年度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と、②耐水性の向上であった。今後の課題として、すでに実用化されている蛍光体と競合可能なまで蛍光特性を向上させることを目標に、プロセス技術の開発に取り組んでいる。ここでは、熱処理した貝殻が蛍光を示す理由を貝殻特有の構造から考察し、これをヒントに蛍光特性（輝度）が向上した研究成果について報告する。

2. 蛍光特性向上の方法論

蛍光体は、母体と呼ばれる結晶に発光中心（付活剤）と呼ばれる少量の不純物が固溶した構造からなり、母体と発光中心の化学式をコロソ（例えば貝殻製蛍光体の場合は $\text{CaCO}_3 : \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ）でつないで表記する。ところで、廃棄された状態の貝殻に紫外線を照射しても蛍光を示さず、貝殻を高温で熱処理（焼成）することではじめて蛍光を示すようになる。このことは、貝殻中に蛍光体の母体と発光中心は存在するが、この時点で発光中心は母体結晶中に固溶しておらず、熱処理工程において固溶するものと考えられる。ところで貝殻は、炭酸カルシウムを主成分とする無機質と、タンパク質や糖からなる有機質で構成されている。発光中心が母体結晶中に固溶していないのであれば、それは有機質中に存在する可能性がある。これまで、貝殻から蛍光体を作る際に有機質は邪魔者と考え、熱分析結果に基づいて貝殻を600℃で一次熱処理（灰化处理）し、その後CO₂雰囲気中850℃で二次熱処理（焼成）を行ってきた。発光中心が有機質中に存在するという考えが正しければ、一次熱処理は発光中心の固溶に影響を及ぼす重要な工程と考えられる。そこで本研究では、有機質は邪魔者という考えを改め、一次熱処理工程の見直しを行った。

3. 試料の作製方法と実験結果

実験には、大きさ約10cmの道南産ホタテ貝殻を用いた。貝殻の付着物を取り除き、超音波洗浄を行った後、貝殻を自然乾燥させ、電動式粉砕機を用いて微粉砕した。粉末状の貝殻を磁性るつぽに入れ、空気中で100℃から600℃まで100℃間隔で変化させた6点の温度で各1時間の一次熱処理を行った。その後、一次熱処理を行わない未処理の試料（以後、未処理と呼ぶ）も含めた7種類の試料に対し、CO₂雰囲気中で760℃から885℃

まで 25℃ 間隔で変化させた 6 点の温度で各 1 時間の二次熱処理を行った。

以上の一次熱処理（未処理を含む）と二次熱処理を行った全試料の蛍光スペクトルを測定した。代表例として、図 1(a) に一次熱処理が未処理、図 1(b) に一次熱処理温度が 600℃ の試料の蛍光スペクトルを示す。これらの試料の蛍光スペクトルは 420nm と 485nm と 585nm にピークを持つ 3 つの発光帯からなり、蛍光強度は 600℃ よりも未処理の方が強いことが分かる。3 つの発光帯の面積強度を求め、二次熱処理温度を x 軸として整理した結果を図 2 に示す。一次熱処理温度別に見ると、未処理と 100℃ と 200℃ のグループが高い強度値を示し、一方 400℃ と 500℃ と 600℃ のグループは低い強度値を示す。300℃ は、785℃ 以下の二次熱処理で前者のグループと、835℃ 以上の二次熱処理で後者のグループと同じ傾向を示し、810℃ では両者の中間値を示した。これらの試料に対して輝度測定を行ったところ、同様な傾向を示した。代表例として、図 3 (a) に未処理、図 3 (b) に一次熱処理温度が 600℃ の試料をホルダーに充填し（上）、暗室内で紫外線を照射し撮影した写真（下）を示す。未処理の試料は、600℃ の 2 倍以上の輝度を示すことが分かった。

4. まとめ

これまで、貝殻から蛍光体を作る際に有機質は邪魔者と考え、貝殻を 600℃ で一次熱処理し、その後 CO₂ 雰囲気中 850℃ で二次熱処理を行ってきた。本研究で一次熱処理の見直しを行ったところ、これまでの 2 倍以上の輝度を得ることができた。輝度が向上した原因については、他のデータと合わせて当日報告する。

【謝辞】 本研究のスペクトル測定は、平成 18 年度日本自転車振興会補助事業で設置した近赤外分光蛍光光度を使用し実施しました。関係各位に感謝申し上げます。

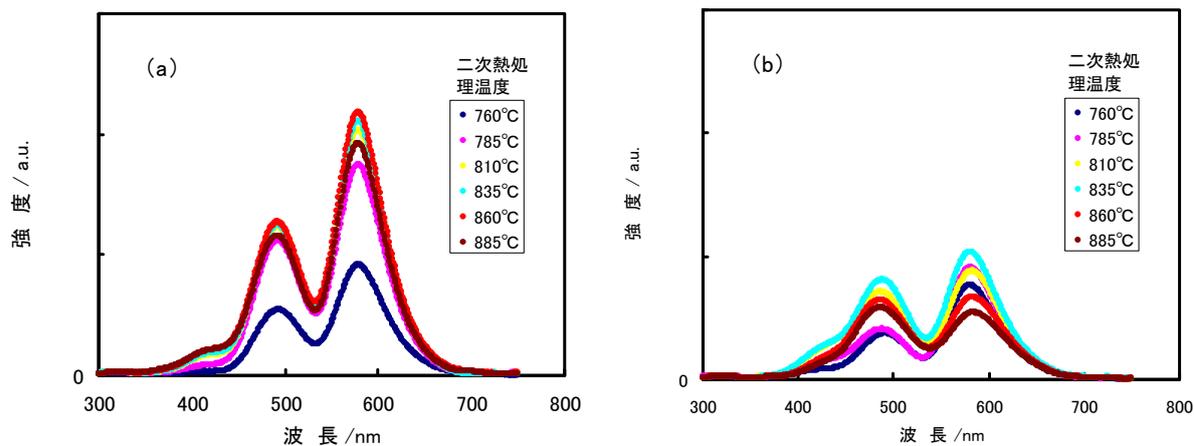


図 1 貝殻製蛍光体の蛍光スペクトル (a) 未処理、(b) 600℃

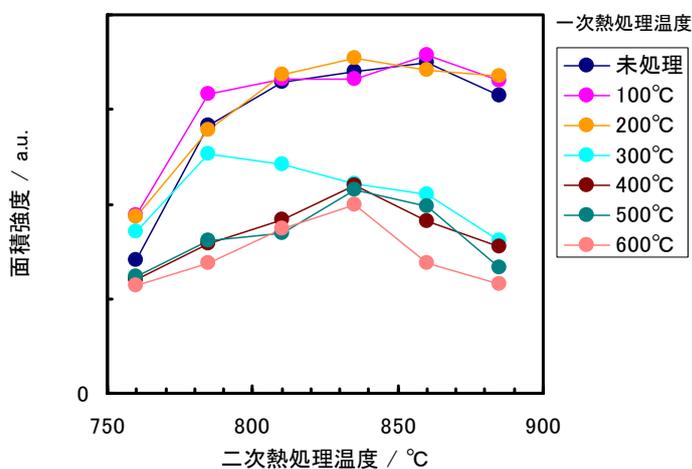


図 2 貝殻製蛍光体の蛍光スペクトル強度



図 3 貝殻製蛍光体 (a) 未処理、(b) 600℃

上：一般照明の下で撮影、下：紫外線照射し撮影