ホタテガイ貝殻を用いた蛍光体材料の開発（2）

誌名	北海道立工業技術センター研究報告
ISSN	09171851
著者名	下野,功 高橋,志郎 清水,健志 高村,巧 小林,淳哉 都木,靖彰
発行元	テクノポリス函館技術振興協会
巻/号	10号
掲載ページ	p. 26-32
発行年月	2008年12月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council Secretariat

AgriKnowledge

ホタテガイ貝殻を用いた蛍光体材料の開発（第2報）

下野　功、高橋志郎、清水健志、高村　巧
小林淳哉*、都木靖彰**

Investigation and Development of Fluorescent Material by utilizing Scallop Shell（Ⅱ）

Isao Shimono、Shiro Takahashi、Takeshi Shimizu、Takumi Takamura、Junya Kobayashi* and Yasuaki Takagi**

要　　旨

本研究は、ホタテガイ貝殻を用いた蛍光体材料の開発において、貝殻の化学組成から発光中心を探索し、それについて研究を積み重ね、蛍光特性の向上を目的として行った。貝殻から作られた蛍光体の発光中心は、CuおよびMnと考えられ、それらの濃度はこれまでに報告されているCaS系やZnS系蛍光体と比較して二桁以上も低いことが知られた。蛍光特性の向上には、$CaCO_3$にCuおよびMnをドープし、それらの濃度と蛍光特性との関係を調査することが重要であり、CuおよびMn濃度の最適化を図ることにより蛍光特性の向上が期待される。現在のところ、$CaCO_3$へのCuおよびMnドープは、貝殻を除いて成功しておらず、その原因として、貝殻の有機基質とナノ構造が重要な役割を果していると考えられる。

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、その副次産物である貝殻の量は毎年約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排出され続ける。貝殻の一部は土壌改良材等に利用されているが、粉砕して大地に散布するといった利用がほとんどであり、より付加価値の高い利用が求められている。そのためには、貝殻と同様に$CaCO_3$が主成分であり、我が国で豊富に採れる石灰石には無い、特徴ある機能を見出すことが重要となる。

このような背景から、蛍光鉱物の一種である方解石をヒントに研究を進め、貝殻も蛍光物質となることを見出した[1]。貝殻の化学組成は、地球上に豊富に存在するありきたりのユビキタス元素からなり、その貝殻から蛍光体を開発する研究は、資源に乏しい我が国にとって魅力ある研究開発テーマと考えられる。

ところで、貝殻製蛍光体を実用化するためには、解決しなければならない技術的課題が存在する。一つ目の課題は、耐水性の向上である。貝殻から作られた蛍光体は耐水性に乏しく、大気中に放置しておくと水と反応して容易に風化と消光を起こしてしまう。この問題は、CO_2雰囲気で熱処理することにより解決され、水中でも蛍光を放つことのできる蛍光体の製造方法を確立した[2]。二つ目の課題は、貝殻製蛍光体の高輝度化である。貝殻製蛍光体の輝度は、市販のランプ用白色蛍光体（ハロリン酸カルシウム系）と比較して約1／3と劣ることから、現在その向上を図るための研究開発に取り組んでいる。本研究は、ホタテガイ貝殻を用いた蛍光体材料の開発において、貝殻の化学組成から発光中心を探索し、それについて研究

*函館工業高等専門学校
**北海道大学大学院水産科学研究院

を積み重ね、蛍光特性の向上に繋げることを目的として行った。

2. 実　験

2.1 試料の作製

本研究では、道南で水揚げされた大きさ約6～8cmのホタテガイ貝殻（以下貝殻とする）を用いた。この貝殻をよく洗浄した後、貝殻形状のままのものと、電動ミルを用いて粉砕した後に篩（48メッシュ、開孔径約300μm）で分級したものの二種類を用意し、目的により使い分けを行った。貝殻は二回の熱処理を実施した。一次熱処理は、有機基質の炭化・灰化を目的とし、貝殻をアルミナ製容器に入れて、マッフル炉を用い、加熱・冷却速度は5℃/minとし、大気中600℃で1時間保持した。尚、実験目的により、一次熱処理を省いたものや、保持温度を100℃～500℃に変更したものも作製した。二次熱処理は、母体への発光中心の固溶を目的とし、雰囲気制御式管状炉を用い、加熱・冷却速度を5℃/minとし、CO_2雰囲気中835℃で1時間保持した。ここで、試料を管状炉内に入れた後、一旦炉内圧力を5Pa以下まで下げ、次に純度99.5%以上のCO_2ガスを0.1MPaに達するまで炉内に導入した。尚、実験目的により、保持温度を760℃、785℃、810℃、860℃、885℃に変更したものも作製した。二次熱処理後、メノウ乳鉢を用いて試料を粉砕し、篩（100メッシュ、開孔径約150μm）で分級したものを各特性評価に用いた。

CuおよびMn濃度と蛍光特性との関係を調査する目的で、$CaCO_3$（99.99%）と$CuCl_2$（99%）と$MnCl_2$（99%）の各試薬を用い、配合比を変えた数種類の試料を作製した。ここで、$CuCl_2$および$MnCl_2$は、任意の濃度の水溶液を作製して加える方法を用いた。配合比は、$CaCO_3$に対しCuを0.2～100ppm加えたもの、Mnを0.2～100ppm加えたもの、1ppm のCuと0.2～100ppmのMnを同時に加えたものの計25種類とした。磁性るつぼに3ｇの$CaCO_3$を入れ、上述した濃度となるように$CuCl_2$および$MnCl_2$水溶液と純水を加え、よく撹拌した後、125℃の乾燥機に入れて乾燥させた。一次および二次熱処理は、上述した貝殻を用いた場合の標準条件で行った。

2.2 特性評価および分析

試料の蛍光特性を評価するために、励起・発光スペクトルと輝度を測定した。励起・発光スペクトルは、分光蛍光光度計（日本分光(株)製FP6600）を用いて行った。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、一方、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。輝度は、励起光源にUVランプ（SUV-4）とスペクトルライン干渉フィルターを用いて中心波長が254nm、半値幅が10.0nmの励起光を試料に照射し、輝度計（LS-100）を用いて測定した。測定の際、試料に照射される紫外線強度が毎回一定（約1.6W/m^2）となるように調整した。

貝殻のCuおよびMn濃度を知るために、フレーム原子吸光分光分析装置（島津製作所（株）製AA-6200）を用いた定量分析を行った。測定には、貝殻粉末1gに対し6%硝酸水溶液を総重量が10gとなるように加え、10%貝殻濃度の試料溶液を作製した。標準溶液は、CuおよびMn原子吸光分析用標準液を用いて、Cu濃度が0.01ppmから0.1ppm、Mn濃度が0.1ppmから1ppmとなるように各4種類作製した。試料溶液の貝殻濃度を補正するために、分析結果を10倍し、CuおよびMn濃度とした。

貝殻の微細構造に関する知見を得るために、電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM、日本電子（株）製JSM-6320F）を用いた表面観察を行った。試料表面に白金をコートし、加速電圧10kV、作動距離6mmで、貝殻内側表面の任意の部分の二次電子像観察を行った。

貝殻粉および$CaCO_3$試薬の平均粒子径を知るために、レーザー回折式粒度分布計（マイクロトラック社製HR-A）を用いた粒度分布測定を行った。粉末分散用溶液には、ヘキサメタリン酸Na水溶液を用いた。

貝殻に含まれる有機基質の検出は、ビウレット法によるタンパク質の検出で代用した。200mgの各貝殻試料をチューブに取り、500μℓのビウレット試薬を添加し、よく撹拌した後、一定時間放置した。アルカリ性条件下でタンパク質とCu^{2+}を反応させると、赤紫色のコンプレックスを形成する。そこで、分光光度計（ (株)日立製作所製U-2001）を用いて試薬の540nmの吸光度を測定し、タンパ

ク質の半定量的検出を行った。

各種熱処理を施した試料の白色度を知るために、測色色差計（日本電色工業（株）製Z-Σ80）を用いた白色度測定を行った。ハンターLab表色系でL（明度）、a(色度)、b（色度）を測定し、以下の(1)式より白色度を求めた。

$$W(Lab)=100-[(100-L)^2+a^2+b^2] \quad \cdots \quad (1)$$

3. 結果及び考察

3.1 貝殻製蛍光体の発光中心

貝殻製蛍光体の代表的な励起・発光スペクトルを図1に示す。発光スペクトルは、420nmと490nmと580nmにピークを持つ3つの発光帯からなり、各発光帯の最適励起波長は250nmである。貝殻の成分は、あたかも母材と賦活材（発光中心）を含んだ蛍光体の原料と見なすことができる。一方、貝殻は工業製品とは異なり天然に存在するものなので、発光中心の濃度は個体差により異なる。任意の10枚の貝殻について、強度の低いものから順に並べた発光スペクトルの測定結果を図2に示す。

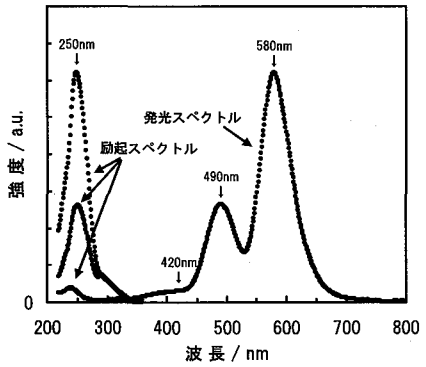

図1　ホタテガイ貝殻製蛍光体の発光および励起スペクトル

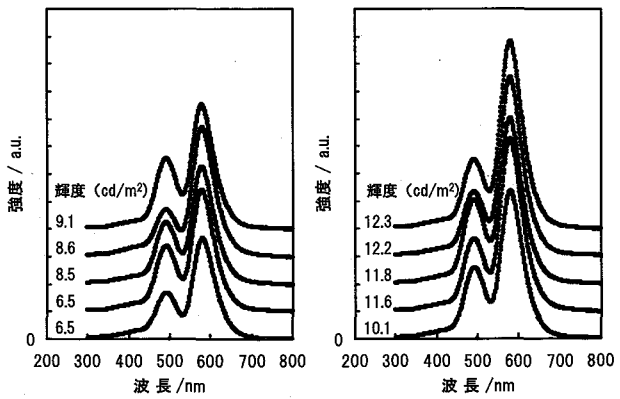

図2　ホタテガイ貝殻製蛍光体の個体差による発光スペクトルの違い

420nm発光帯の強度はほぼ一定で、個体差による違いは見られない。一方、490nmと580nmの強度は個体差により異なり、貝殻の化学組成から原因となる成分を探索することは可能と考えられる。

Lehmannの報告によると、CaS:Cu(Cu＝0.1%)[3]の発光スペクトルは415nmと490nmに発光帯があり、図1に示す低波長側の2本の発光帯と良い一致を示す。一方、CaS:Mn（Mn＝0.1%）[4]の発光スペクトルは585nmに発光帯があり、図1に示す長波長側の発光帯と良い一致を示す。さらに、橙色の蛍光を放つ無機分散型EL用ZnS系蛍光体の発光スペクトルを測定したところ、450nm(弱)、480nm(弱)、580nm(強)にピークを持つ3つの発光帯からなり、その分析結果から、Zn:Cu、Mn（Cu＝0.04%、Mn＝0.8%）であることが知られた。

以上の調査結果をヒントに、貝殻の発光強度とCuおよびMn濃度との関係を調査することにし、フレーム原子吸光分光分析法を用い、10枚の貝殻のCuおよびMn濃度を求めた。Cu濃度と490nm発光帯の強度、およびMn濃度と580nm発光帯の強度との関係を図3に示す。貝殻のCuおよびMn濃度には個体差が見られ、Cu濃度は0.3～0.6ppm、Mn濃度は4～6ppmの範囲で異なる値を示した。これらの分析結果は、アコヤガイなどの他の二枚貝について報告されている濃度[5]と概ね一致する。Mn濃度と580nmの強度との関係において、近似式のr^2値（＝0.6）から判断し、この発光中心はMnであることが示唆された。一方、Cu濃度と490nmの強度との関係において、近似式のr^2値はほぼゼロを示したことから、この発光中心がCuと断定するには更なる研究が必要である。これは、分析に10%貝殻濃度の試料溶液を用いたため、溶液

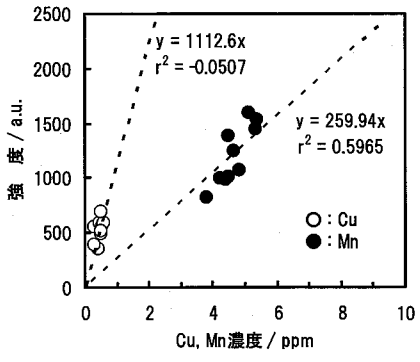

図3　ホタテガイ貝殻製蛍光体の個体差によるＣｕ濃度と480nm発光帯強度、およびＭｎ濃度と580nm発光帯強度との関係

中のCu濃度は0.03～0.06ppmとなり、高精度の分析が困難であったという理由に基づく。しかし、490nmの発光中心がCuであることを否定する実験的証拠も得られていない。貝殻製蛍光体と類似の発光スペクトルを示す蛍光体の文献調査[3),4)]や、他の二枚貝貝殻の化学組成[5)]から、現時点において貝殻製蛍光体の発光中心はCuおよびMnと考えるのが妥当と判断した。

3.2 $CaCO_3$へのCuおよびMnドープ

上述の実験結果および考察から、貝殻製蛍光体は、CaS系およびZnS系蛍光体と比較し、蛍光特性（輝度および発光強度）は劣るものの、CuおよびMn濃度は二桁以上も小さいことに気付く。蛍光特性の向上には、母体である$CaCO_3$にCuおよびMnをドープし、それらの濃度と蛍光特性との関係を調査することが重要であり、CuおよびMn濃度の最適化を図ることにより蛍光特性の向上が期待される。そこで、所望の配合比で試料を作製することが可能なことから、試薬の$CaCO_3$と$CuCl_2$と$MnCl_2$を用い、$CaCO_3$系蛍光体の作製を試みた。粒度分布測定の結果、$CaCO_3$の平均粒径は3.6μmであり、この$CaCO_3$粉末に$CuCl_2$および$MnCl_2$水溶液を加え、配合比の異なる計25種類の試料を作製した。ここで作製した全試料に紫外線を照射したが、蛍光を放つものは一つも見つからず、$CaCO_3$試薬へのCuおよびMnドープは成功しなかった。

3.3 蛍光特性に及ぼす粉砕および一次熱処理温度の影響

前節の結果を踏まえ、$CaCO_3$試薬の代わりに粉砕した貝殻粉を用いて同様の実験を行うことで、貝殻のCuおよびMn濃度のコントロールが期待される。その前段階として、まずは貝殻粉単独で蛍光体の作製を行った。電動ミルで粉砕した貝殻粉の粒度分布を図4に示す。貝殻粉の平均粒径は132μmで、$CaCO_3$試薬と比較してかなり大きい。この貝殻粉を用いて作製した蛍光体の発光スペクトルを図5に示す。この発光スペクトルは、貝殻状態のまま熱処理したものと比較して発光強度が弱く、特に585nmの強度低下が著しい。この原因として、粉砕による機械的ひずみの影響が考えられるので、貝殻状態のまま二次熱処理し、その後電動ミルで粉砕した試料も作製した。その粒度分布を図4に、発光スペクトルを図5に併せて示す。二

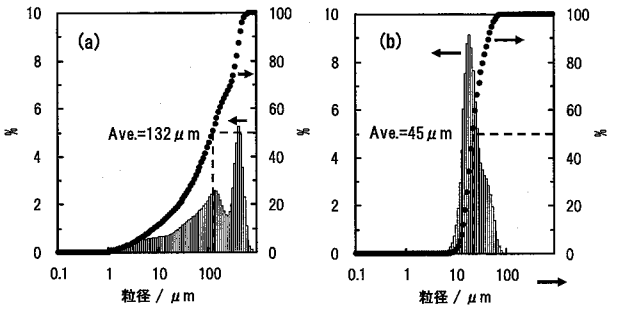

図4　電動ミルで粉砕したホタテガイ貝殻粉の粒度分布
(a)一次熱処理前粉砕、 (b)二次熱処理後粉砕

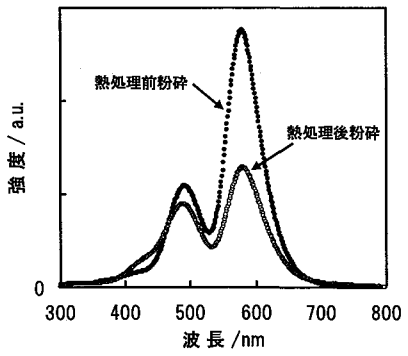

図5　一次熱処理前および二次熱処理後に粉砕した貝殻製蛍光体の発光スペクトル

次熱処理後に粉砕したものは、平均粒径が45μmと貝殻粉よりも小さいが、発光強度の低下は見られない。これより、発光強度の低下の原因は機械的歪の影響ではなく、他に存在することが示唆された。

ところで、貝殻製蛍光体の主な製造工程は、一次および二次熱処理であり、次なる原因として両熱処理工程を調査するのが適当と考える。そこで、一次熱処理を省略した貝殻粉と、100℃から600℃で一次熱処理した貝殻粉を用意し、それらを835℃で二次熱処理を行った。また、二次熱処理温度の影響を調査するために、600℃で一次熱処理した貝殻粉を用意し、760℃から885℃で二次熱処理を行った。一次および二次熱処理温度による発光スペクトルの変化を図6（a）と（b）に示す。一次熱処理が300℃を越えると発光強度の低下が見られ、蛍光特性に影響を与えるのは一次熱処理温度であることが分かる。一次熱処理は、貝殻の有機基質の炭化・灰化を目的として行われることから、有機基質の状態が蛍光特性に影響を及ぼすと

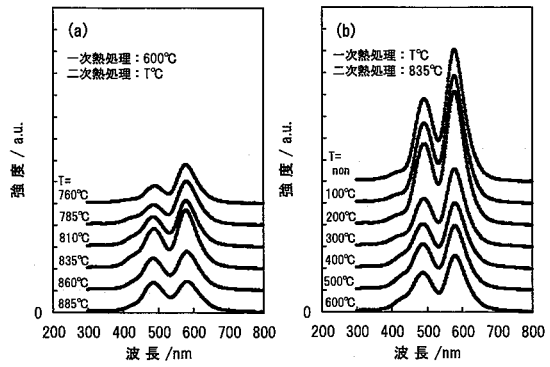

図6　一次および二次熱処理温度を変えたホタテガイ貝殻製蛍光体の発光スペクトル (a)二次熱処理温度、(b)一次熱処理温度

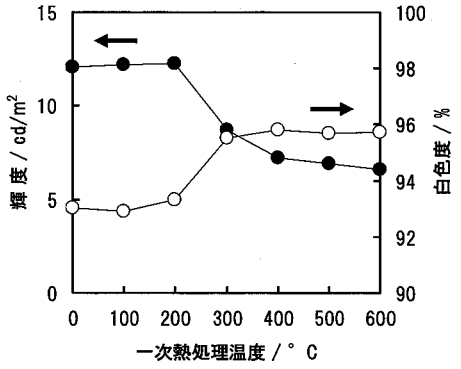

図7　一次熱処理温度によるホタテガイ貝殻製蛍光体の輝度および白色度

考えられる。そのさらなる根拠として、一次熱処理温度による輝度および白色度の変化を図7に示す。輝度および白色度は、未処理～200℃と300℃～600℃の二つのグループに分かれ、白色度の低いものは輝度が高く、白色度の高いものは輝度が低い。比較のため、$CaCO_3$試薬の白色度を測定したところ、未処理のものは99.7、一次および二次熱処理後は共に99.1と高い値を示した。ここで、未処理の$CaCO_3$試薬も、一次および二次熱処理後の$CaCO_3$試薬も蛍光を示さない。貝殻粉において、前者のグループで二次熱処理後の白色度が低く、可視光の吸収を示すようになったのは、本来白色度の高い$CaCO_3$に何らかの元素が固溶したことを示唆している。一次および二次熱処理の目的から考え、有機基質の状態が$CaCO_3$へのCuおよびMnの拡散固溶に影響を及ぼすと考えられる。

3.4 蛍光特性に及ぼす有機基質の影響

前節の考察を検証するために、貝殻粉から有機基質を除去したものを用意し、それを用いて蛍光体の作製を行った。NaOH 濃度が1、3、5、10%の各水溶液に貝殻粉を7日間浸漬した後、ろ過と洗浄を数回繰り返し行い、その後125℃で乾燥させた。このように作製した貝殻粉をビウレット試薬と反応させ、その吸光度を測定した結果を図8に示す。高濃度のNaOH水溶液に浸漬した貝殻粉ほど吸光度が小さく、貝殻粉からタンパク質が除去されていることが分かる。これらの貝殻粉を用い、一次熱処理を省略し、標準の条件で二次熱処理を行った。NaOH濃度による発光スペクトルの変化を図9に示す。高濃度のNaOH水溶液に浸漬した貝殻粉ほど強度が弱く、貝殻粉からタンパク質が除去されると蛍光を示さないことが分かる。次に、NaOH濃度による輝度および白色度の変化を図10に示す。高濃度のNaOH水溶液に浸漬した貝殻粉ほど輝度が低く、輝度の低いものほど白色度は高い。この傾向は、一次熱処理温度による白色度と輝度の関係と一致する。

次に、NaOH水溶液に浸漬した貝殻粉のCuおよびMn濃度を、フレーム原子吸光分光分析法を用

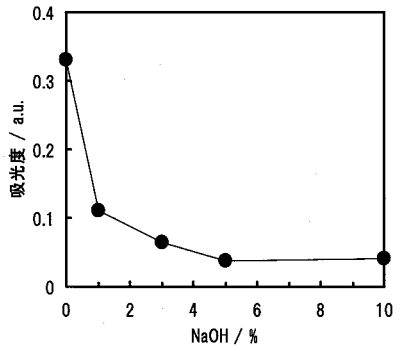

図8　NaOH水溶液に浸漬したホタテガイ貝殻粉の吸光度（ビューレット法）

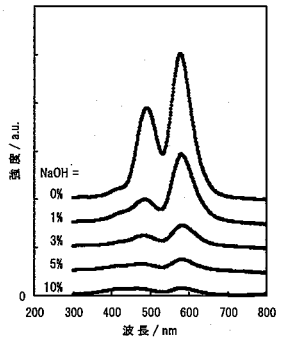

図9　NaOH水溶液に浸漬したホタテガイ貝殻粉から作製した蛍光体の発光スペクトル

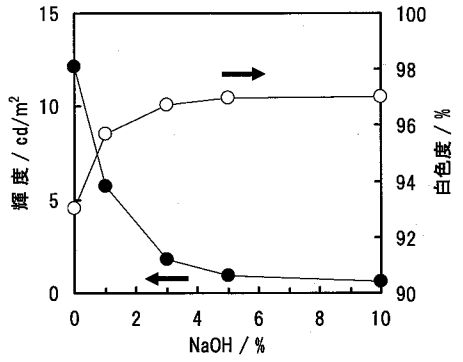

図10　NaOH水溶液に浸漬したホタテガイ貝殻粉から作製した蛍光体の輝度および白色度

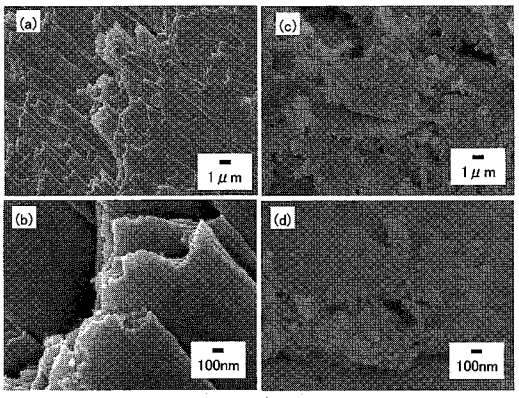

図11　ホタテガイ貝殻（内側表面）の二次電子像
(a)(b)未処理、(c)(d)10%NaOH浸漬後

い分析した。分析の結果、いずれの試料からもCuとMnが検出され、Cu濃度は0.1～0.2ppm、Mn濃度はほぼ5ppmであった。ここで、Cu濃度は、NaOH水溶液に浸漬していないものと比較し濃度の低下が見られるが、その絶対量が微量なことから、断定するまでには至らなかった。

次に、NaOH水溶液に浸漬した貝殻と浸漬前の貝殻の$CaCO_3$結晶のモルフォロジーを、FE-SEMを用いて観察した。観察結果を図11に示す。(a)より、浸漬前の貝殻内側からは、細長い短冊状の結晶が積み重なった葉状構造が観察される。任意の結晶の先端部分を拡大して観察すると、数十nmオーダーの微小な粒子が観察される。次に、10%NaOH水溶液に7日間浸漬し、表面の有機基質が除去されたと考えられる貝殻のFE-SEM観察を行ったところ、明瞭な葉状構造は観察されずに、多くの微小な粒子が観察された。これより、上述の葉状構造は、数十nmの一次粒子から作られたものであり、有機基質はこれらの一次粒子を結合する接着剤の働きを担っていると考えられる。ところで、タンパク質には銅タンパク質と呼ばれる、銅イオンを含むものの存在が知られており、貝殻の有機基質から銅タンパク質が検出されたという報告[6]がある。ホタテガイ貝殻の有機基質中に銅タンパク質が含まれているとすると、上述のモルフォロジーから、貝殻の中で$CaCO_3$とCuがナノオーダーで均一混合されていることになる。貝殻から有機基質を除去することは、貝殻からCuを除去することであり、延いては490nm発光帯の消光を招く。また、ハロリン酸カルシウム系蛍光体[7]を例にとると、この蛍光体はMn単独では紫外線照射による発光を示さず、共賦活材として、Mnへのエネルギー伝達を担うSbが必要となる。Cuが、SbのようにMnへのエネルギー伝達を担っているとすると、Cuの除去は、580nm発光帯の消光をも招くことになる。以上のホタテガイ貝殻を用いた蛍光体の発光中心に関する考察は、多くの推察を含んでおり、今後の更なる研究が必要と考えている。

4. 結　論

本研究は、ホタテガイ貝殻を用いた蛍光体材料の開発において、貝殻の化学組成から発光中心を探索し、それについて研究を積み重ね、蛍光特性の向上に繋げることを目的として行った。本研究で得られた新たな知見を以下に示す。

(1) 貝殻製蛍光体の発光中心は、CuおよびMnと考えられ、それらの濃度は、CaS系およびZnS系蛍光体と比較し、二桁以上も小さいことが知られた。これより、$CaCO_3$に最適濃度のCuおよびMnをドープすることにより、蛍光特性の向上が期待される。

(2) 一次熱処理前に貝殻を粉砕するか否かにより、二次熱処理後の蛍光特性に影響を及ぼすことが知られた。貝殻を約100 μmほどの大きさに粉砕し、一次熱処理を300℃以上で行うと、二次熱処理後の輝度は粉砕しない場合と比較して低下した。一方、一次熱処理が200℃以下であれば、粉砕しても、二次熱処理後の輝度は変わらない。

(3) 貝殻粉をNaOH水溶液に浸漬し、貝殻から有機基質を除去すると、熱処理を施しても蛍光を示さないことが知られた。この有機基質は、大きさ数十nmの$CaCO_3$の粒子間に存在し、粒子と粒子を結合する役割を担っていると考えられる。熱

処理を施すことで貝殻が蛍光体へと転じる理由は、このようなナノ構造が重要な役割を担っていると考えられる。

謝　辞

本研究を推進するにあたり、ご指導ご鞭撻いただきました元東京工科大学教授の山元明先生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、高村巧、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）下野功、高村巧、保坂知世子、小林淳哉、都木靖彰、山元明：北海道立工業技術センター研究報告、第9号(2006)、p.29-34
3）Lehmann、 W.、 Journal of Luminescence、 Vol.6 (1973)、 p.455-470
4）Lehmann、 W.、 Journal of Electrochem. Soc.、 Vol.117、No.11 (1970)、 p.1389-1393
5）大越健嗣：アクアネット、Vol.7、No.9(2004)、p.34-37
6）Kouhei Nagai、 Masato Yano、 Koichi Morimoto and Hiroshi Miyamoto 、 Comparative Biochemistry and Physiology、 Part B、 Vol.146、 (2007)、p.207-214
7）塩谷繁雄：無機光化学（日本化学会編、学会出版センター）、No.39(1983)、p.195-205