

ホタテガイ貝殻焼成物の蛍光特性

下野 功・高村 巧・西野元一*

北海道立工業技術センター, 041-0801 函館市桔梗町 379

*北海道職業能力開発大学校, 049-0292 小樽市銭函 3

Fluorescence Properties of Firing Scallop Shell

Isao SHIMONO, Takumi TAKAMURA and Motokazu NISHINO*

Hokkaido Industrial Technology Center, 379, Kikyo-cho, Hakodate-shi 041-0801

*Hokkaido Polytechnic College, 3, Zenibako, Otaru-shi 049-0292

Chemical composition, crystal structure and fluorescence properties for scallop shells have been systematically investigated with the primary objective to convert scallop shells into functional materials. Scallop shells fired at 100–500°C show a white fluorescence, and these fluorescence intensity of the sample fired at 200°C is particularly high compared to other temperature. On the other hand, when fired at 800–1100°C, the shells show a blue-white fluorescence, and the fluorescence intensity of the sample fired at 1000°C is particularly high compared to other samples. As a result of XRD measurements, it is showed that the former samples are CaCO₃, and the latter samples are Ca(OH)₂.

[Received September 8, 2003; Accepted December 9, 2003]

Key-words : Scallop shell, Luminescence, Calcium carbonate, Calcite, Calcium hydroxide

1. 緒 言

我が国のホタテガイ水揚げ量は年間約50万トンであり、ホタテガイを食した後の貝殻の量は毎年約25万トンにも上る。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。貝殻の一部は土壌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。我が国のホタテガイ水揚げ量全体の約5分の4を北海道で占めていることから、特に北海道にとってホタテガイ貝殻の再生利用率の向上は重要な課題である。最近の研究開発動向としては、Koyamaらによるホタテガイ貝殻の化学物質軽減・分離機能及び抗菌・消臭・防虫機能に関する研究開発^{1),2)}、Yokozawaらによるホタテガイ貝殻を用いたβ-Ca₃(PO₄)₂の合成に関する研究開発^{3)~5)}など、高付加価値製品への再生利用を目的とした研究開発が盛んに行われている。

本研究では、ホタテガイ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、ホタテガイ貝殻の成分、結晶型、結晶粒の形状、及び物性について系統的に研究し、貝殻の持つ新しい機能の探索を行ったので報告する。

2. 実 験

2.1 試料の作製

ホタテガイ貝殻を純水で約10 min 超音波洗浄した後、室温に放置して乾燥させた。その後、貝殻をアルミナ製焼成容器に入れて蓋をし、電気炉を用いて100°C間隔で変化させた100~1200°Cの計12点の温度で1 h 保持し、焼成を行った。このとき、容器の蓋は完全に密閉せずに、少し隙間を開けた。また、昇温速度と冷却速度は5°C/minとした。焼成後の貝殻は電動式粉碎機とめのう乳鉢を用いて粉碎した。

2.2 試料の分析及び物性評価

主元素の分析は蛍光X線分析法(XRF; 島津製作所製, XRF-1700)で行った。粉碎した貝殻をディスク状に成形し、Rh管球を用いて、40 kV, 70 mAの条件でBeからUまでの元素につ

いて分析した。微量元素の分析はICP質量分析法(ICP-MS, セイコーインスツルメンツ製, SPQ9000)で行った。6 mass% 硝酸水溶液100 mlに貝殻粉末を0.1 g溶解し、更にそれを純水で100倍に希釈させ、LiからUまでの元素について分析した。熱分解挙動は熱分析法(TG-DTA, セイコーインスツルメンツ製, TG/DTA300)で測定した。約10 mgの貝殻粉末を正確に秤量し、10°C・min⁻¹の昇温速度で測定した。結晶構造はX線回折法(XRD; 日本電子製, JDX-8020)で同定した。貝殻粉末を試料ホルダーに充填し、Cu Kα線(40 kV, 25 mA)を用い、2θを10~70°まで0.04°×3 sの条件で測定した。結晶粒の形態は電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM; 日本電子製, JSM-6320F)を用いて観察した。加速電圧10 kV, 作動距離6 mmの条件で、焼成前と後の貝殻表面の二次電子像観察を行った。

次に、発光特性を評価するために、フォトルミネッセンス(PL, 自作システム)測定を行った。波長325 nmのHe-Cdレーザーを光源に用い、試料ホルダーに貝殻粉末を充填し、60 nm・min⁻¹の速度で350~700 nmの波長範囲を測定した。次に、PL測定で発光が見られた代表的な試料について、分光蛍光光度計(日本分光製, FP-6500)を用い、励起スペクトルと発光スペクトルの測定を行った。キセノンランプを光源に用い、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。

3. 結果及び考察

3.1 ホタテガイ貝殻の成分と結晶型

本研究では、図1に示す北海道南部で水揚げされたホタテガイ貝殻(大きさ約6~8 cm)を用いた。ホタテガイ貝殻は一對の白色貝殻(右殻)と茶色貝殻(左殻)からなることから、右殻と左殻を区別して成分分析及び結晶相の同定を行った。

粉碎したホタテガイ貝殻(右殻及び左殻)の蛍光X線分析結果を表1に示す。ここで定量値はClを除き酸化物換算とし、合計が100 mass%となるように求めた。次に、粉碎したホ

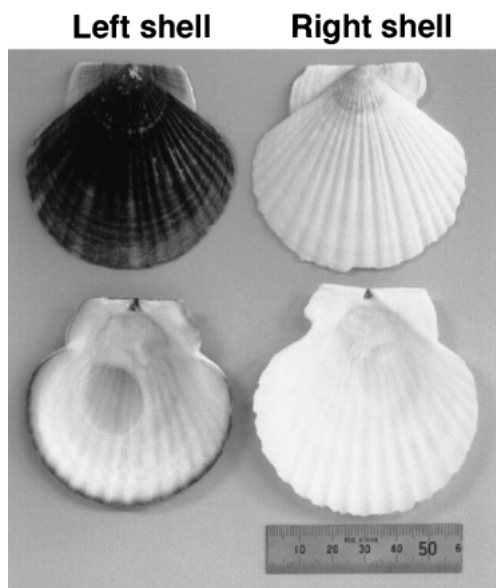


Fig. 1. Stereophotograph of the scallop shells.

Table 1. Chemical Composition of the Scallop Shells Analyzed by XRF

Sample	Composition / mass%										Total
	CO ₂	Na ₂ O	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	CaO	Fe ₂ O ₃	SrO	
Right Shell	38.22	0.81	0.39	0.04	0.10	0.20	0.01	60.10	0.01	0.12	100.00
Left Shell	40.34	0.73	0.36	0.03	0.10	0.20	0.02	58.09	0.01	0.12	100.00

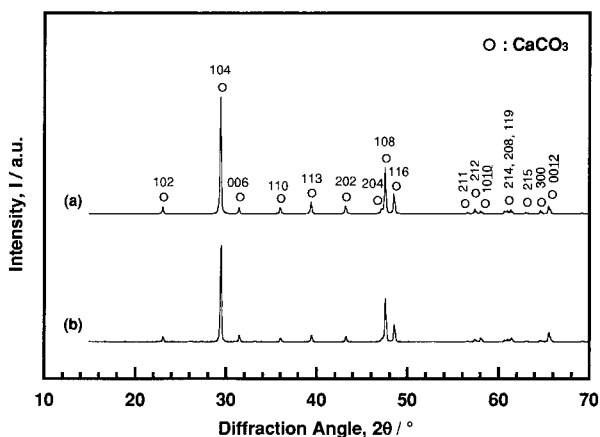


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the scallop shells. (a) Left shell, (b) right shell.

タテガイ貝殻(右殻及び左殻)のXRD測定結果を図2に示す。CaCO₃にはカルサイト(JCPDS 5-586), アラゴナイト(JCPDS 5-453), バテライト(JCPDS 33-268)の三つの多形が知られている。図2より, すべてのピークはカルサイト型CaCO₃に帰属し, その他のピークは見られない。XRF分析の結果からCaOとCO₂の和は98 mass%を超え, 更にXRDの結果から主相はカルサイト型CaCO₃であることから, ホタテガイ貝殻の無機成分は98 mass%以上がCaCO₃で占められていることが裏付けられた。

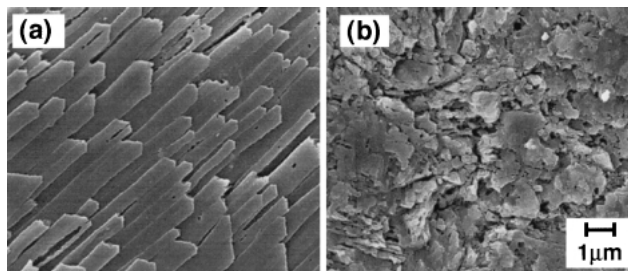


Fig. 3. Secondary electron images of the scallop shells. (a) Inner Surface, (b) Outer Surface.

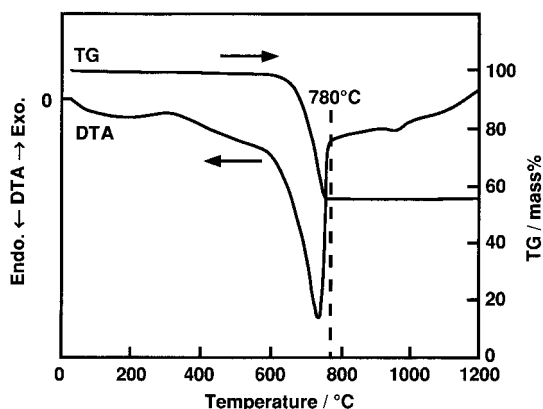


Fig. 4. DTA and TG curves of the scallop shell.

なお, ホタテガイ貝殻の右殻及び左殻の成分と結晶型に顕著な違いは見られなかった。そこで, 本研究では右殻と左殻のおののについて実験を行うが, 両者の結果に差が見られない場合には, 以後右殻の結果についてのみ述べる。

次に, ホタテガイ貝殻の内側表面(a)と外側表面(b)の二次電子像を図3に示す。貝殻の内側表面には葉状構造と呼ばれる, 幅約1 μmの針葉樹の葉に似た形状の結晶粒が観察される。一方, 貝殻の外側表面は形状のそろった結晶粒は見られず, 有機物が混在した殻皮と呼ばれる構造が見られる。貝殻の破断面を観察したところ, 外側の表面のみが殻皮構造で, 大部分は葉状構造で構成されていることが分かった。

3.2 ホタテガイ貝殻の熱分解挙動

粉碎したホタテガイ貝殻の熱分析(TG-DTA)結果を図4に示す。700°C付近に大きな吸熱ピークが見られ, 反応開始温度は約600°C, 反応終了温度は約780°Cである。加熱前の質量は100 mass%とすると, 吸熱反応に伴って質量は約57 mass%まで減少する。この反応はよく知られているように, CaCO₃からCaOとCO₂が生成する熱分解反応である。TGより求めた質量減少は, CO₂解離後のCaOの質量(56 mass%)と良い一致を示す。なお, 電気炉を用いて100~1200°Cの各温度で焼成したホタテガイ貝殻の質量変化において, 600~900°Cの間で急激に質量減少が見られ, 質量減少後の相対質量は約56 mass%であったことから, 熱分析結果と良い一致を示すことが分かった。

600~900°Cで焼成したホタテガイ貝殻のXRD測定結果を図5に示す。600°Cで焼成した試料の全ピークはCaCO₃に帰属し, 900°Cで焼成した試料の全ピークはCaO(JCPDS 4-777)に帰属する。700°Cと800°Cの試料はCaCO₃とCaOが混在している。次に, 600~900°Cで焼成したホタテガイ貝殻の内側表面

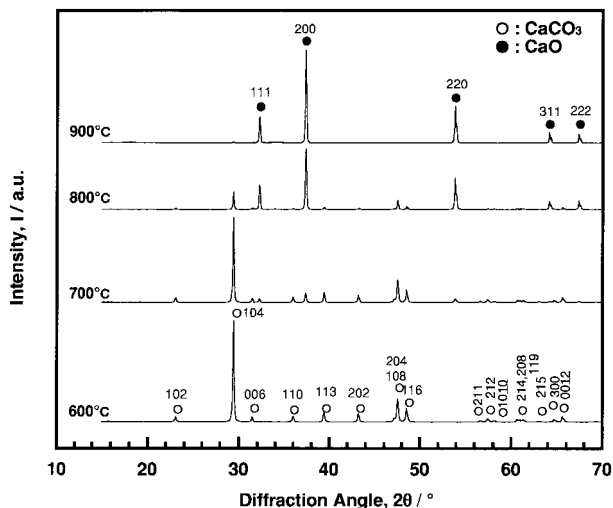


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the scallop shells fired at 600–900°C.

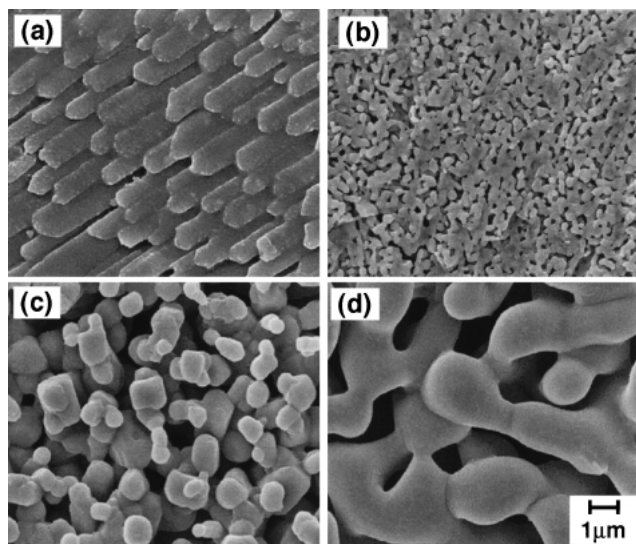


Fig. 6. Secondary electron images of the inner surface of the firing scallop shells. (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 900°C.

のSEM観察結果を図6に示す。600°Cの試料(a)からは葉状結晶粒が見られるものの、焼結開始の様子が観察される。700°Cの試料(b)には葉状結晶粒が見られなくなり、新たに大きさ約200 nmの粒状の結晶粒が観察される。800°C(c)、900°C(d)と温度が高くなるに従い、結晶粒の成長が見られる。以上の結果から、電気炉中で焼成したホタテガイ貝殻は、600～900°Cの温度範囲でCaCO₃の熱分解反応が進行することが分かった。

次に、700～1200°Cで焼成したホタテガイ貝殻を約1ヶ月室温放置した後のXRD測定結果を図7に示す。焼成直後に存在したCaOのピークは全く見られず、CaCO₃以外のピークはすべてCa(OH)₂ (JCPDS 4-733)に帰属する。予備検討の結果、900°C以上で焼成し、室温近傍まで冷却した電気炉中にて約10 h放置した試料をXRD測定したところ、試料からはCaOとともにCa(OH)₂の存在が確認された。以上の結果から、CaOは室温・大気中で不安定であり、大気中のH₂Oと水和反応を

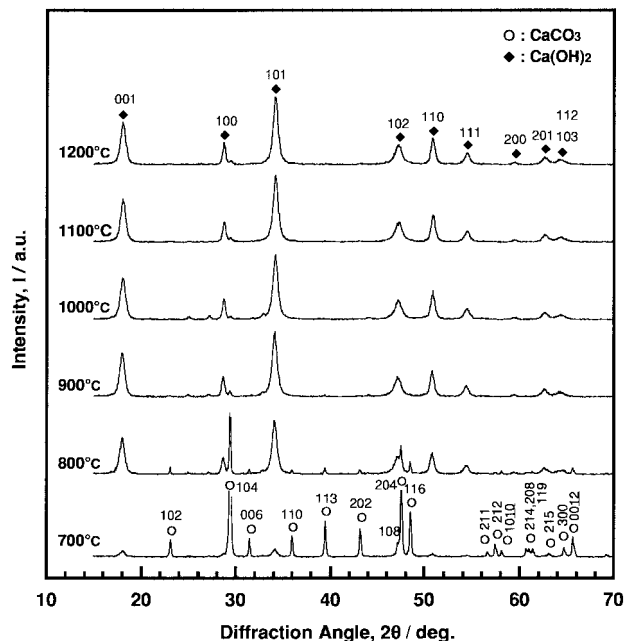


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the scallop shells elapsed about 30 d after firing.

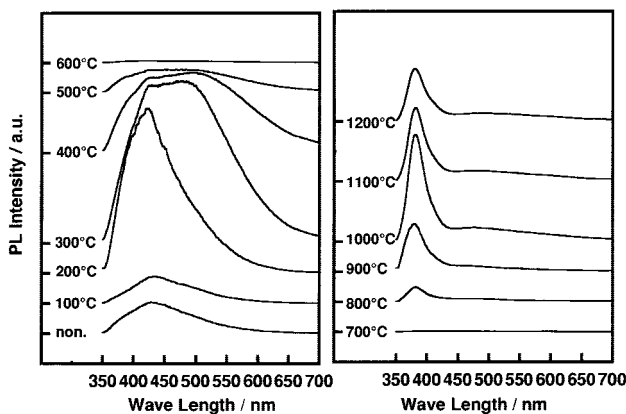


Fig. 8. Photoluminescence spectra of the scallop shells fired at 100–1200°C.

起こして容易にCa(OH)₂へと相変換することが裏付けられた。

3.3 ホタテガイ貝殻の蛍光特性

100～1200°Cで焼成したホタテガイ貝殻粉砕物のPLスペクトルを図8に示す。比較のため、未焼成の貝殻粉末についても併記した。なお、上述したようにCaOは容易にCa(OH)₂へと相変換することから、PL測定には焼成後1ヶ月以上経過した試料を用いた。図8より、600°Cと700°Cの試料は蛍光を示さず、両試料を境にして未焼成～500°Cの試料、及び800～1200°Cの試料において蛍光を示す。前者のCaCO₃を母体結晶とするグループでは白色の蛍光を示し、200°Cと300°Cの試料において発光強度が強い。一方、後者のCa(OH)₂を母体結晶とするグループでは青白色の蛍光を示し、1000°Cの試料において発光強度が強い。

ホタテガイ貝殻と天然に産出する方解石(カルサイト)を比較すると、主成分や結晶型はほぼ同じと見なすことができる。カルサイトは蛍光鉱物の一種であり、これに紫外線やX線や

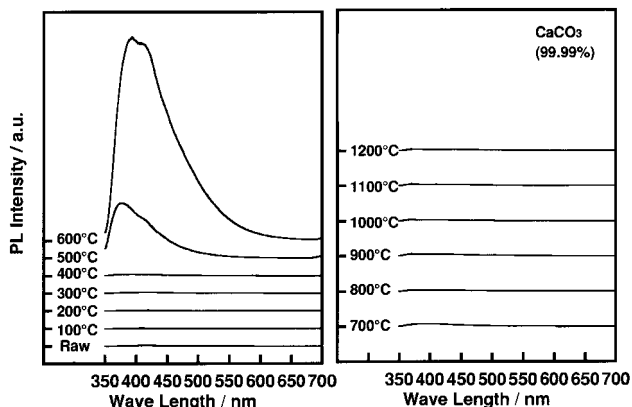


Fig. 9. Photoluminescence spectra of CaCO_3 reagent fired at 100–1200°C.

陰極線等を照射すると蛍光を示すことが知られている^{6)~10)}. 本研究において500°C以下で焼成したホタテガイ貝殻は CaCO_3 が蛍光体の母体となり、貝殻に含まれる微量成分等が発光中心となって蛍光を示したものと考えられる. 一方、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の蛍光に関する報告は見当たらないものの、例えば $\text{CaO}^{11)}$ がエレクトロルミネッセンスを、 $\text{CaC}_2\text{O}_4^{12)}$ がフォトルミネッセンスを、更には $\text{CaSO}_4^{13)}$ が熱ルミネッセンスを示すことが知られている. これらの報告から考え、800°C以上で焼成したホタテガイ貝殻において、 CaO が水和して生成した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が蛍光体の母体となり、貝殻に含まれる微量成分が発光中心となって蛍光を示したと推察される.

現時点において、この発光中心及び発光のメカニズムは明らかではない. 一つの試みとして、純度99.99 mass%のカルサイト型 CaCO_3 試薬を同じ条件で焼成し PL スペクトルを測定した. 結果を図9に示す. 図8と図9を比較すると両者の結果は明らかに異なり、高純度の CaCO_3 試薬を原料とするものは500°Cと600°Cの試料のみが蛍光を示し、そのほかは蛍光を示さない. ここで、500°Cと600°Cの試料の発光中心が不純物に由来するとは考えにくく、600°Cは CaCO_3 の熱分解反応の開始温度近傍であることから、両試料中にはアニオン空孔が存在し、これが発光中心として作用したのではないかと推察される. 事実、蛍光表示管用蛍光体として実用に供せられている $\text{ZnO}:\text{Zn}$ の発光中心は明らかではなく、なんらかの格子欠陥で形成されていると考えている¹⁴⁾. 500°Cと600°C以外の温度で焼成した高純度の CaCO_3 試薬は蛍光を全く示さないことから、ホタテガイ貝殻の蛍光は貝殻に含まれる微量元素に由来すると考えられる.

ホタテガイ貝殻に含まれる微量元素を特定する一つの試みとして、ICP 質量分析を実施した. 結果を表2に示す. 本研究の分析から、Eu等の希土類元素は検出されなかった. 希土類元素以外で発光中心として有用な元素として、Mnの検出が認められた. しかしながら、本研究の実験から発光中心及び発光のメカニズムに関して考察するには不十分であり、さらなる検討が必要と考えている.

PL測定で蛍光を示した試料の中で、100~300°Cの試料と900~1100°Cの試料について、励起スペクトルと発光スペクトルを測定した. これらのスペクトルを図10に示す. ここで、発光スペクトルと比較して励起スペクトル強度の低い試料が見られるが、これは測定中の励起光照射による試料ダメージと考えられる. 図10より、100~300°Cの試料で最も強い発光を示したもの

Table 2. Trace Elements of the Scallop Shell Analyzed by ICP-MS

Sample	Composition / ppm						
	Li	Al	K	Cr	Mn	Cu	Rb
Scallop Shell	2	44	12	7	15	14	26

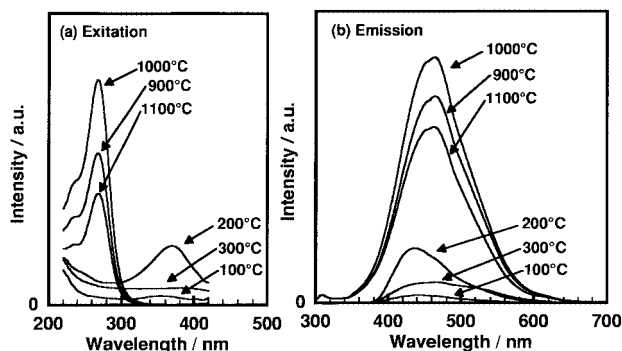


Fig. 10. Excitation (a) and emission (b) spectra of the scallop shells fired at 100–300°C and 900–1100°C.

は200°C、900~1100°Cの試料で最も強い発光を示した試料は1000°Cである. ここで、後者の試料において励起光スペクトルのピーク強度を示す波長は約270 nmであるのに対し、200°Cの試料のそれは約370 nmと100 nmほど長波長側に存在する. この結果は、200°C近傍で焼成したホタテガイ貝殻から得られる CaCO_3 が、近年実用化が進んでいる近紫外 LED を励起源とする蛍光体材料の開発へと発展する可能性を示唆している. 尚、図10に示す900~1100°Cの励起スペクトルには、図8のPL測定に用いた励起光波長325 nmにおける発光がほとんど見られない. この原因としては励起光照射による試料の劣化、保管中の試料の経時変化等が考えられる. 今後、試料の劣化や経時変化についての更なる検討が必要と考えている.

4. 結 論

本研究では、ホタテガイ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、ホタテガイ貝殻の成分、結晶型、結晶粒の形状、及び蛍光特性について系統的に調査し、以下のことを見いだした.

(1) ホタテガイ貝殻の主成分はカルサイト型 CaCO_3 であり、無機質分の約98 mass%以上を占める. ホタテガイ貝殻の結晶粒の形状は、外側表面を除き、大部分は葉状構造からなる.

(2) ホタテガイ貝殻を焼成すると、約700°Cから CaO が生成しはじめ、900°C以上で CaO 単相へと相変化した. なお、 CaO は室温・大気中で不安定なことから、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ への相変化が見られた.

(3) 焼成したホタテガイ貝殻粉末は紫外線照射により蛍光を示すことを見出した. 600~700°Cを境とし、それより低温では白色、それより高温では青白色の蛍光を示した. 低温焼成した試料は CaCO_3 を母体とする蛍光体で、最も強い蛍光を示したものは200°Cであった. 一方、高温焼成した試料は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を母体とする蛍光体で、最も強い蛍光を示したものは1000°Cであった.

謝 辞 本研究の推進に当たりいろいろと議論頂いた北海道大学大学院の都木靖彰先生、函館工業高等専門学校の清水 崇先生及

び小林淳哉先生、室蘭工業大学の長谷川 靖先生、北海道立工業技術センターの宮原則行氏、菅原智明氏及び高橋志郎氏、分光蛍光光度測定にご協力頂いた日本分光株式会社の宇戸平久美子氏に衷心より感謝申し上げます。

References

- 1) Koyama, N., Sasaya, K., Okuda, S., Fukuhara, C. and Kohirumaki, T., *Hatinohe Kogyodaigaku Shokuhinkogaku-kenkyujyo Kiyou*, Vol. 12, pp. 1-14 (2001) [in Japanese].
- 2) Koyama, N., Okuda, S. and Sasaya, K., *Miraizairyo*, Vol. 2, pp. 43-51 (2002) [in Japanese].
- 3) Yokozawa, K. and Kogawa, T., *Aomoriken Kogyo-Shikenjyo Hokoku*, Heisei 8 nenndo, pp. 77-79 (1997) [in Japanese].
- 4) Yokozawa, K. and Kogawa, T., *Aomoriken Kogyo-Shikenjyo Hokoku*, Heisei 9 nenndo, pp. 119-120 (1998) [in Japanese].
- 5) Yokozawa, K. and Kogawa, T., *Aomoriken Kogyo-Shikenjyo Hokoku*, Heisei 9 nenndo, pp. 121-123 (1998) [in Japanese].
- 6) Hassan, F., *Am. Mineral.*, Vol. 63, pp. 732-736 (1978).
- 7) Ceva, T., Marti, C. and Lapraz, D., *J. Lumin.*, Vol. 10, pp. 205-209 (1975).
- 8) Blasse, G. and Aguilar, M., *J. Lumin.*, Vol. 29, pp. 239-241 (1984).
- 9) Calderon, T., Aguilar, M., Jaque, F. and Coy-yll, R., *J. Phys. C*, Vol. 17, pp. 2027-2038 (1984).
- 10) Pacey, N. R., *Modern Geology*, Vol. 10, pp. 29-38 (1986).
- 11) Abe, Y., Onisawa, K., Ono, Y. and Hanazono, M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 26, pp. 305-307 (1990).
- 12) Li, W.-M., Hanninen, T., Leskel, M., Saari, J. and Hase, A., *J. Alloys and Compd.*, Vol. 323/324, pp. 236-238 (2001).
- 13) Sunta, C. M., *Radiat. Prot. Dosim.*, Vol. 8, pp. 25-44 (1984).
- 14) Keikotai-Dogakkai ed., "Keikotai Handbook," Ohm-sha, (1987) pp. 157-157 (ISBN 4-274-03183-7) [in Japanese].