

# ホタテガイ貝殻を用いた蛍光体の発光中心に関する研究

下野 功<sup>†</sup>・高橋志郎・清水健志・高村 巧・小林淳哉\*・都木靖彰\*\*

北海道立工業技術センター, 041-0801 函館市桔梗町379

\*函館工業高等専門学校, 041-8501 函館市戸倉町14-1

\*\*北海道大学大学院, 041-8611 函館市港町3-1-1

## Investigation of the luminescence center in the phosphor by utilizing a scallop shell

Isao SHIMONO, Shiro TAKAHASHI, Takeshi SHIMIZU, Takumi TAKAMURA, Junya KOBAYASHI\* and Yasuaki TAKAGI\*\*

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

\*Hakodate National College of Technology, 14-1, Tokura-cho, Hakodate-shi, Hokkaido 041-8501

\*\*Hokkaido University, 3-1-1, Minato-cho, Hakodate-shi, Hokkaido 041-8611

In this study of the phosphor utilizing a scallop shell, it was researched that the luminescence center was estimated from the chemical composition of the shell for the final purpose of the improvement of the luminescence property. The luminescence centers were estimated to be Cu and Mn from the experiment result and literature investigation. Furthermore, these concentrations were small by more than two orders in comparison with the commercially available phosphors. Therefore, improvement of the luminescence property can be expected by doping Cu and Mn to the shell and to investigate the relationship between these concentrations and the luminescence property to find the optimum concentration.

©2009 The Ceramic Society of Japan. All rights reserved.

Key-words : Phosphor, Scallop shell, Luminescence center, Emission spectrum, Brightness

[Received October 17, 2008; Accepted February 19, 2009]

### 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、その副次産物である貝殻の量は毎年約 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。貝殻の高付加価値利用を実現するためには、貝殻と同様に  $\text{CaCO}_3$  が主成分であり、我が国で豊富に採れる石灰石にはない、特徴ある機能を見出すことが重要と考える。

著者らは、貝殻の高付加価値利用に関する研究の過程で、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付き、貝殻の光物性に着目したところ、熱処理した貝殻に紫外線を照射すると蛍光を放つことを新たに見出した<sup>1)</sup>。地球上に豊富に存在する元素を主成分とする貝殻から、蛍光体という機能性材料を開発する研究は、資源に乏しい我が国にとって興味深い研究開発テーマと思われる。

ところで、貝殻蛍光体の実用化には、いくつか解決しなければならない課題が存在する。一つ目の課題は、耐水性の向上で

ある。空気中で熱処理した貝殻蛍光体を室内に放置すると、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る。これは、空気中で熱処理した貝殻の母相が  $\text{CaCO}_3$  から  $\text{CaO}$  へと変化し、次にこの  $\text{CaO}$  が空気中の水分と反応して  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  へと変化するためであり、後者の相変化の際に風化と消光を来す。そこで、貝殻の熱処理  $\text{CO}_2$  雰囲気にて  $900^\circ\text{C}$  以下で行うことにより、 $\text{CaCO}_3$  の状態を維持したまま熱処理することが可能となり、水中でも蛍光を放つことのできる貝殻蛍光体の製造方法<sup>2)</sup> を確立することができた。

二つ目の課題は、発光強度の向上である。 $\text{CO}_2$  雰囲気中で熱処理した貝殻蛍光体の発光スペクトルは、約 420 nm と 490 nm と 580 nm にピークを持つ三つの発光帯からなる。この発光強度は、市販のランプ用蛍光体（ハロリン酸カルシウム系）と比較し、最大でも約 1/3 と劣ることから、発光強度の向上を図るための研究開発が必要である。

本研究は、前報<sup>2)</sup>でも考察した、貝殻に含まれる微量元素の中で賦活材の役割を担う発光中心についての研究をさらに進め、貝殻蛍光体の Cu および Mn 濃度と発光強度との関係を示し、その結果に基づき発光強度向上の可能性について考察する。また、有機基質を除去した貝殻粉を用いて作製した貝殻蛍光体の発光強度の変化から、熱処理により貝殻が蛍光を発現する上で有機基質が重要な役割を担うことについても言及する。

<sup>†</sup> Corresponding author: I. Shimono; E-mail: shimono@techakodate.or.jp

## 2. 実験

### 2.1 試料の作製

本研究では、北海道南部で水揚げされた大きさ約 6 ~ 8 cm のホタテガイ貝殻（以下、貝殻とする）を用いた。この貝殻を洗浄した後、貝殻形状のままのものと、電動式ミルを用いて粉碎した後にふるい（48 メッシュ、開孔径約 300  $\mu\text{m}$ ）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。その後、目的の異なる二回の熱処理を行った。一次熱処理は、有機基質の炭化・灰化を目的とし、マッフル炉を用い、大気中 600°C で 1 h 保持した。なお、実験の目的により、一次熱処理を省いたものや、保持温度を 100°C ~ 500°C に変更したものも作製した。二次熱処理は、原料となる貝殻中で必ずしも  $\text{CaCO}_3$  成分中に均一に含まれていない Cu や Mn の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、 $\text{CO}_2$  雰囲気中 835°C で 1 h 保持した。ここで、試料を管状炉内に入れた後、いったん炉内圧力を 5 Pa 以下まで下げ、次に純度 99.5 % 以上の  $\text{CO}_2$  ガスを 0.1 MPa に達するまで導入した。なお、目的により、保持温度を 760°C, 785°C, 810°C, 860°C, 885°C に変更したものも作製した。二次熱処理後、めのう乳鉢を用いて試料を粉碎し、ふるい（100 メッシュ、開孔径約 150  $\mu\text{m}$ ）で分級したものを各特性評価に用いた。

### 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、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 254 nm、半値幅が 10.0 nm の励起光を試料に照射し、輝度計（コニカミノルタ製、LS-100）を用いて測定した。測定の際、試料に照射する紫外線強度は毎回一定（約 1.6  $\text{W}/\text{m}^2$ ）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（島津製作所製、AA-6200）を用いた定量分析を行った。測定には、貝殻粉末 1 g に対し 6% 硝酸水溶液を総重量が 10 g となるように加え、貝殻濃度が 10% 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 0.01 ppm から 0.1 ppm、Mn 濃度が 0.1 ppm から 1 ppm となるように各 4 種類作製した。試料溶液の貝殻濃度が 10% なので、補正のために分析結果を 10 倍し、Cu および Mn 濃度を求めた。

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; 日本電子製、JSM-6320F）を用いた表面観察を行った。試料表面に Au をコートし、加速電圧 10 kV、作動距離 6 mm 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  $\text{CaCO}_3$  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、ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用いた。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（日本電色工業製、Z-S80）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。

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

貝殻に含まれる有機基質を検出するために、ビウレット法を用いた。試料を 200 mg チューブに取り、そこにビウレット試薬を 500  $\mu\text{l}$  添加し、よく攪拌した後、一定時間放置した。アルカリ性条件下でタンパク質と  $\text{Cu}^{2+}$  を反応させると、赤紫色のコンプレックスを形成することが知られているので、分光光度計（日立製作所製、U-2001）を用いて試薬の 540 nm の吸光度を測定し、タンパク質検出の指標とした。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 貝殻蛍光体の発光中心

貝殻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、約 420 nm と 490 nm と 580 nm にピークを持つ三つの発光帯からなり、各発光帯の最適励起波長は約 250 nm である。貝殻の成分は、あたかも母材と賦活材（発光中心）を含む蛍光体原料のごとく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であり、発光中心の濃度は貝殻の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。420 nm の発光強度は貝殻の個体差に

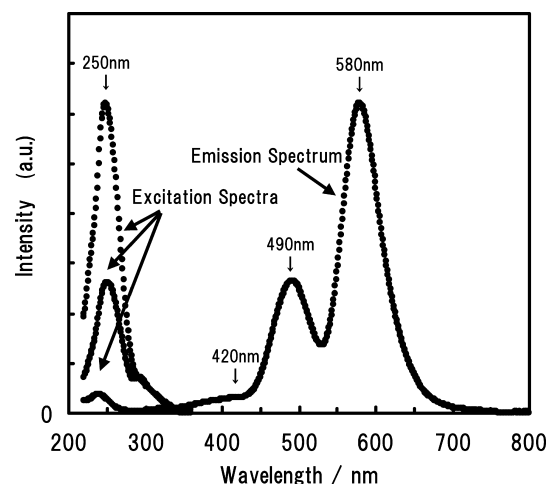


Fig. 1. Typical excitation and emission spectra of the scallop shell's phosphor.

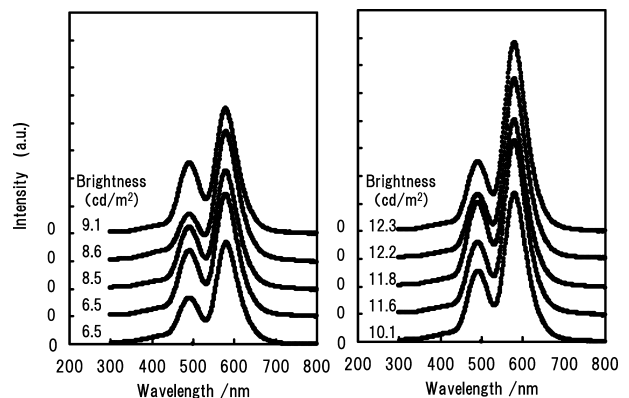


Fig. 2. Variety of the emission spectra due to the individual difference of the scallop shells.

よる違いがあまり見られないものの、490 nm と 580 nm の発光強度は個体差により違いが見られ、貝殻の化学組成から発光中心の究明が期待される。

前報<sup>2)</sup>において、Lehmann による CaS:Cu (Cu = 0.1%)<sup>3)</sup> と CaS:Mn (Mn = 0.1%)<sup>4)</sup> の研究報告を参考に、著者らが測定した室温と 77 K における貝殻蛍光体の発光スペクトルと減衰時間の結果を考察し、420 nm と 490 nm の発光帯の発光中心は Cu、580 nm の発光帯の発光中心は Mn と推察されることを報告した。また、橙色の蛍光を放つ無機分散型 EL 用蛍光体 ZnS:Cu, Mn (Cu = 0.04%, Mn = 0.8%) は、580 nm が強く、450 nm と 480 nm が弱い三つの発光帯からなる発光スペクトルを示し、この結果も前報の発光中心に対する考察を支持する。以上に基づき、図 2 に示した 10 枚の貝殻の Cu および Mn 濃度を、フレイム原子吸光分光分析法を用いて分析し、各濃度と発光強度との関係を調べた。Cu 濃度と 490 nm 発光帯の強度、および Mn 濃度と 580 nm 発光帯の強度との関係を図 3 に示す。分析の結果、Cu 濃度は 0.3 ~ 0.6 ppm、Mn 濃度は 4 ~ 6 ppm と貝殻の個体差により異なる値を示した。前報<sup>2)</sup>において、ICP-MS 分析法を用いて貝殻の Cu および Mn 濃度を求め、Cu 濃度は 7 ppm、Mn 濃度は 6 ppm であることを報告した。本報と前報の分析結果を比較すると、Cu 濃度に一桁の違いが見られる。粉碎せず貝殻形状を維持したまま熱処理した貝殻蛍光体は、青色の蛍光を放つ部分と橙色の蛍光を放つ部分が見られることから、貝殻には Cu および Mn 濃度の不均一性があるものと考えられる。前報における貝殻蛍光体では、発光スペクトルを測定した試料と、分析した試料とは別の個体であり、さらに分析に用いた試料は貝殻の一部から採取したものであった。本報における発光スペクトルを測定した試料と Cu および Mn 濃度を分析した試料は同一のものであり、さらに試料は熱処理後にめもの乳鉢を用いて良く粉碎したものをを用いた。本報の分析結果は、アコヤガイなど他の二枚貝について報告されている Cu および Mn 濃度<sup>5)</sup> と概ね一致することから、本報で求めた Cu 濃度がホタテガイ貝殻の平均的な濃度と考えられる。図 3 の Mn 濃度と 580 nm の強度との関係において、Mn 濃度の高い試料は 580 nm の発光強度が強く、その近似式の  $r^2$  値が 0.6 であることから、この発光中心は Mn であることがより強く示唆された。一方、Cu 濃度と

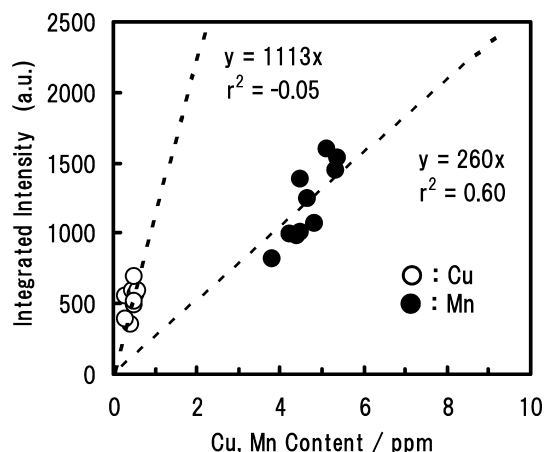


Fig. 3. Dependence of emission intensities of the scallop shell's phosphor on Cu and Mn contents.

490 nm の発光強度との関係においては、貝殻に含まれている Cu 濃度が低いために 490 nm の発光強度も弱く、近似式の  $r^2$  値はほぼゼロとなり、この発光中心が Cu と断定するには更なる実験が必要と考える。これは、貝殻に含まれる Cu 濃度が 0.3 ~ 0.6 ppm と低いことに加え、分析の都合上貝殻濃度が 10 % の試料溶液を用いたために、溶液中の Cu 濃度は 0.03 ~ 0.06 ppm と希釈され、精度の高い分析を行うことが困難となったことによる。しかしながら、図 3 の結果や、貝殻蛍光体と類似の発光スペクトルを示す蛍光体に関する文献調査<sup>3)4)</sup>、および一般の二枚貝殻の化学組成<sup>5)</sup> から発光中心となり得るイオンの調査などから判断し、貝殻蛍光体の発光中心は Cu および Mn と考えられる。

### 3.2 貝殻蛍光体の発光強度に及ぼす作製条件の影響

貝殻蛍光体は、CaS 系および ZnS 系蛍光体と比較し、発光強度は劣るが、Cu および Mn 濃度も二桁以上低い。貝殻蛍光体の発光強度を上げるためには、貝殻に Cu および Mn をドーブし、各濃度と発光強度との関係を調べ、最適なドーブ量を知ることが重要と考える。これまでの試料作製では、貝殻形状のまま熱処理を施し、その後めもの乳鉢粉砕と分級を行い、特性評価を行った。参考までに、このようにして作製した試料の平均粒径は、約 50  $\mu\text{m}$  であった。しかし、貝殻に Cu および Mn をドーブするためには、原料に貝殻粉末を用いた試料の作製が必要となる。そこで、本研究では、電動式ミルを用いてあらかじめ貝殻を機械的に粉砕し、この貝殻粉を用いて貝殻蛍光体の作製を試みた。粒度分布測定の結果、電動式ミルで粉砕した熱処理前の貝殻粉の平均粒径は 132  $\mu\text{m}$  であった。この貝殻粉を一次および二次熱処理した後、めもの乳鉢で試料を軽く粉砕し、100 メッシュのふるいで分級を行った。粒度分布測定の結果、この試料の平均粒径は 47  $\mu\text{m}$  であった。このように作製した試料の発光スペクトルを図 4 に示す。比較のため、貝殻形状のまま一次および二次熱処理を行い、その後電動式ミルを用いて試料を機械的に粉砕し、ふるいで分級を行った試料の発光スペクトルを図 5 に併せて示す。ここで、図 2 に示した貝殻の個体差による発光強度の違いによる影響を少なくするために、熱処理した 5 枚の貝殻を用い、電動式ミルで同時に粉砕を行った。粒度分布測定の結果、この試

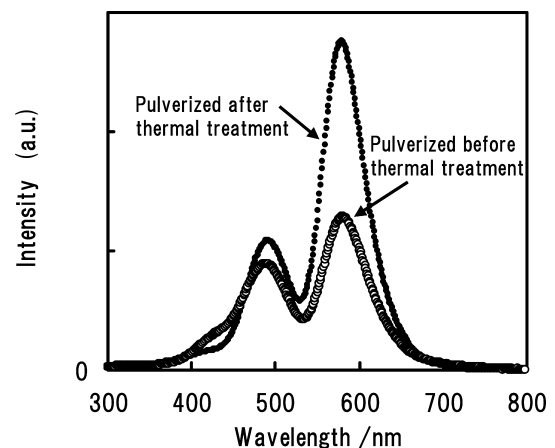


Fig. 4. A difference in the emission spectrum of the scallop shell's phosphor pulverized before thermal treatment, and after thermal treatment.

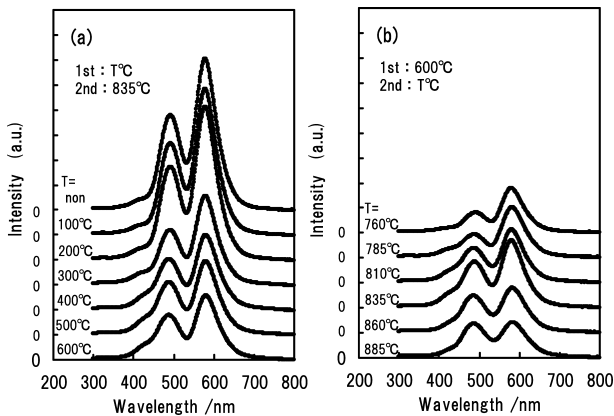


Fig. 5. A difference in the emission spectrum of the scallop shell's phosphor by thermal treatment temperature. (a): when first thermal treatment temperature was changed, (b): when second thermal treatment temperature was changed.

料の平均粒径は 45  $\mu\text{m}$  を示し、貝殻の機械的粉碎を熱処理前に行うか、熱処理後に行うかによる平均粒径の違いは見られなかった。図 4 に示すように、貝殻粉を用いた試料は、貝殻状態のまま熱処理したものと比較して発光強度は弱く、特に 580 nm の強度低下が著しい。すなわち、貝殻蛍光体を作製する上で、機械的粉碎した貝殻粉を熱処理したものは、貝殻形状のまま熱処理したものと比較し、発光強度が低下することが知られた。

この原因を究明するために、機械的粉碎した貝殻粉を用い、一次および二次熱処理に着目し、熱処理温度と発光強度との関係を調査した。一次熱処理温度の影響を調査するために、一次熱処理を省略した貝殻粉、および 100°C から 600°C で一次熱処理した貝殻粉を用意し、その後 835°C 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°C で一次熱処理した貝殻粉を用意し、その後 760°C から 885°C で二次熱処理を行った。それらの発光スペクトルを図 5 (a) と (b) に示す。図 5 (a) から、一次熱処理温度が 300°C を越えると発光強度の低下が認められる。また図 5 (b) から、一次熱処理温度を 600°C とした試料は、二次熱処理温度によらず発光強度の低下が認められる。これより、機械的粉碎した貝殻粉を用いた場合の発光強度の低下は、300°C 以上の一次熱処理温度で顕著に現れることが分かった。ところで、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。これより、母体への発光中心の固溶を目的とする二次熱処理前の有機基質の状態が、その後の二次熱処理による試料の蛍光特性に影響を及ぼすことが示唆される。この推察を支持するもう一つの実験結果として、一次熱処理温度による輝度および白色度の変化を図 6 に示す。ここで、図 6 は、x 軸に示す各温度で一次熱処理を行った後、835°C で二次熱処理を行い、その後の輝度と白色度をプロットした。輝度および白色度は、未処理 ~ 200°C と 300°C ~ 600°C の二つのグループに分かれ、白色度の低い試料は輝度が高く、反対に白色度の高い試料は輝度が低い。比較のため、試薬の  $\text{CaCO}_3$  粉末 (純度 99.99%) について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 であった。貝殻蛍光体の白色度は、 $\text{CaCO}_3$  粉末と比較し低く、両者の違いは  $\text{CaCO}_3$  の純度の違いによるものと考えられる。ここで、試薬の  $\text{CaCO}_3$  粉末は、未処

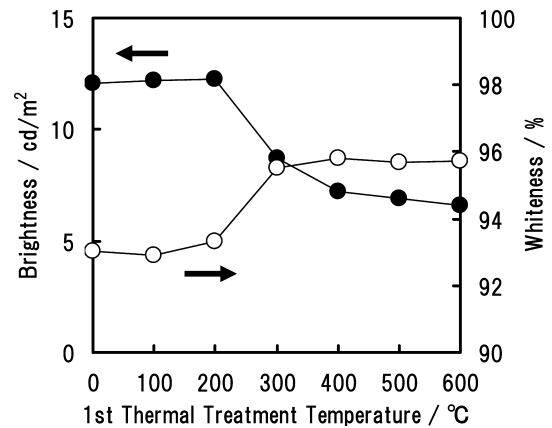


Fig. 6. First thermal treatment temperature dependence of the brightness and the whiteness of the scallop shell's phosphor.

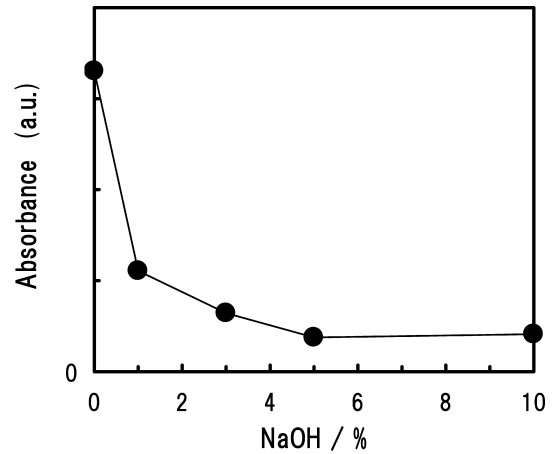


Fig. 7. First thermal treatment temperature dependence of the brightness of the scallop shell's phosphor.

理のもの、熱処理後のものに共に蛍光を示さない。図 6 において、未処理 ~ 200°C のグループの白色度が低い原因は、高純度の  $\text{CaCO}_3$  粉末を熱処理しても白色度がそれほど低下しないことから、有機基質を含む貝殻中の  $\text{CaCO}_3$  以外の不純物の熱的变化によるものと考えられ、さらに、このグループの輝度が高いことから、有機基質を含む不純物の状態が二次熱処理における母体への発光中心の固溶に影響を及ぼすと考えられる。

### 3.3 貝殻蛍光体の発光強度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、その貝殻粉を用いて蛍光体の作製を行った。貝殻粉から有機基質を除去することを目的に、NaOH 濃度が 1, 3, 5, 10% の各水溶液に貝殻粉を浸漬し、7 d 放置した。浸漬後の試料の洗浄は、次のようにして行った。沷紙を四折りにして円錐形ロートにセットし、そこに NaOH 水溶液と共に試料を流し込んだ。NaOH 水溶液が沷紙を通過した後、試料に純水を注いで試料を洗浄した。洗浄は、沷紙を通過した純水の PH が 8 以下の値を示すまで数回繰り返すを行い、その後 125°C で乾燥させた。このようにして作製した試料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 7 に示す。高濃度の NaOH 水溶液に浸漬した試料ほど吸光度は低く、貝殻粉からタンパク質が除去されていることが分かる。これらの試料を用

い、一次熱処理を省略し、835°C で二次熱処理を行い、発光スペクトルを測定した。NaOH 水溶液の濃度による発光スペクトルの変化を図 8 に示す。高濃度の NaOH 水溶液に浸漬した貝殻粉ほど発光強度は低下し、貝殻からタンパク質が除去されると発光強度は低下することが分かる。続いて、NaOH 濃度による輝度および白色度の変化を図 9 に示す。NaOH 水溶液に浸漬前の試料は白色度が低く、輝度が高いが、高濃度の NaOH 水溶液に浸漬した試料は白色度が高く、輝度は低い。この結果は、一次熱処理温度による白色度と輝度の関係と良い一致を示し、一次熱処理温度の高い試料において白色度が高かった理由は、有機基質の影響によることが強く示唆される。

次に、NaOH 水溶液に浸漬した貝殻粉の Cu および Mn 濃度

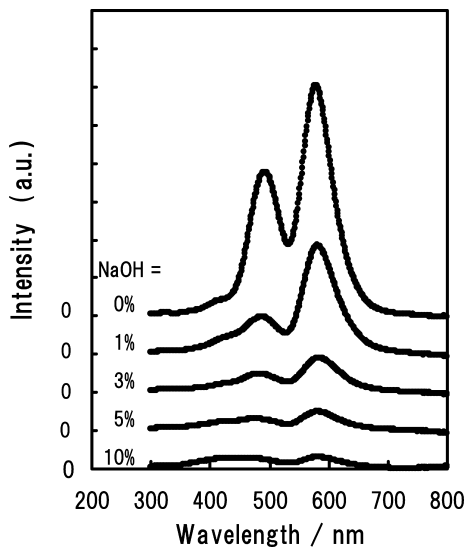


Fig. 8. A difference in the emission spectrum of the scallop shell's phosphor by NaOH content.

を、原子吸光分光分析法を用い分析した。分析の結果、Cu 濃度は 0.1 ~ 0.2 ppm, Mn 濃度は約 5 ppm であった。Mn 濃度は、NaOH 水溶液に浸漬していないものと比較し、顕著な差は見られないことから、貝殻中における Mn の存在箇所は有機基質ではないと考えられる。一方、Cu 濃度は、NaOH 水溶液に浸漬していないものと比較し、わずかではあるが濃度低下が見られたことから、貝殻中における Cu の存在箇所は有機基質である可能性が示唆された。しかし、貝殻の Cu 濃度は浸漬前でさえ 0.3 ~ 0.6 ppm と非常に低く、この点を明らかにするためには、更なる研究が必要である。

次に、NaOH 水溶液に浸漬する前と後の貝殻（内側）CaCO<sub>3</sub> 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 10 に示す。図 10 (a) に示すように、浸漬前の貝殻表面からは、細長い結晶からなる葉状構造が観察される。その先端部分を拡大すると、図 10 (b) に示すように、数十 nm オーダーの

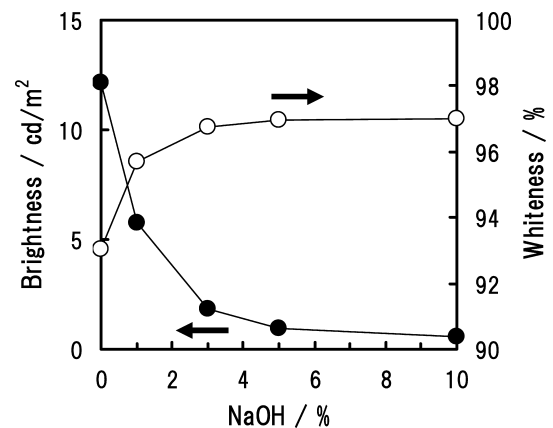


Fig. 9. NaOH content dependence of the brightness and the whiteness of the scallop shell's phosphor.

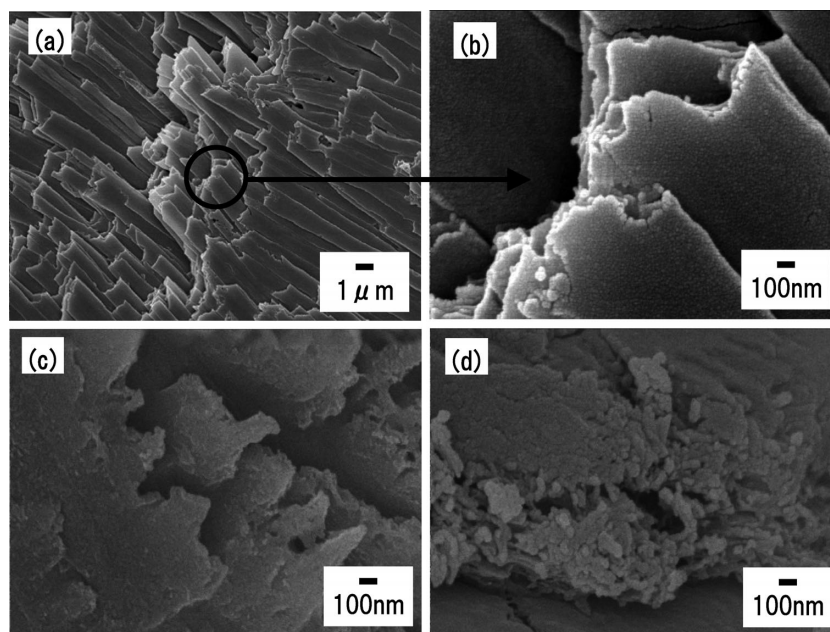


Fig. 10. Secondary electron images of the scallop shells. (a) and (b): non dipped, (c): dipped into 10% NaOH aqueous solution for 1 d, (d): dipped into 10% NaOH aqueous solution for 7 d.

小さな粒子が観察され、この微小な粒子は葉状構造を形成している  $\text{CaCO}_3$  の一次粒子と考えられる。貝殻表面に見られる葉状結晶は、さらに小さな一次粒子からなることを検証するために、貝殻を  $\text{NaOH}$  水溶液に浸漬し、有機基質を除去した貝殻の表面観察を行った。ここで、試料は貝殻の任意の部分から約  $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  の大きさの試料を切り出し、 $10\%$   $\text{NaOH}$  水溶液に  $1\text{ d}$  および  $7\text{ d}$  浸漬した。浸漬後、ビーカー ( $500\text{ cc}$ ) に純水を入れ、ピンセットを用いて試料を掴み、その中で数回振りながら洗浄した後、水中に約  $1\text{ h}$  浸漬放置し、その後試料を取り出して室温で乾燥させた。その後 EDS 分析を行い、試料表面から  $\text{Na}$  等の不純物が検出されないことを確認した。浸漬後の試料表面の二次電子像観察結果を図10 (c) と (d) に示す。  $1\text{ d}$  浸漬した試料 (c) は、葉状結晶の先端部分が崩れかけており、さらに  $7\text{ h}$  浸漬した試料 (d) は、もはや葉状形態の結晶は見られなくなり、ほぼ全体的に結晶が崩れた様子が観察される。これは、 $\text{CaCO}_3$  の一次粒子間の結合を担う有機基質が  $\text{NaOH}$  水溶液により溶解したためと考えられる。

ところで、銅は生体系にとって必須元素であり、これまでに種々の銅タンパク質の存在が知られており、貝殻についてもチロシナーゼと呼ばれる銅タンパク質の検出に関する研究報告<sup>6)</sup> がなされている。貝殻に含まれる  $\text{Cu}$  が銅タンパク質として有機基質中に存在するのであれば、上述の SEM 観察結果から推察し、母体 ( $\text{CaCO}_3$ ) と発光中心 ( $\text{Cu}$ ) のナノオーダーの均一混合が期待される。貝殻から有機基質を取り除くことは、発光中心となる  $\text{Cu}$  を取り除くことになり、したがって  $490\text{ nm}$  の発光強度の低下を来す。さらに  $\text{Cu}$  は、ハロリン酸カルシウム系蛍光体における  $\text{Sb}$  のように、 $\text{Mn}$  へのエネルギー伝達<sup>7)</sup> の役割を担うとすると、 $\text{Cu}$  濃度の減少は  $580\text{ nm}$  の発光強度の低下をも来すことに繋がる。以上、本研究で述べた貝殻蛍光体の発光中心に関する考察を検証するためには、さらなる研究が必要であり、今後の研究の継続と進展が望まれる。

#### 4. 結 論

本研究は、貝殻に含まれる微量元素の中で賦活材の役割を担うと考えられる発光中心についての研究を行い、貝殻蛍光体の  $\text{Cu}$  および  $\text{Mn}$  濃度と発光強度との関係を示し、その結果に基づき蛍光特性向上の可能性について考察した。本研究で得られた新たな知見をまとめ、以下に示す。

(1) 貝殻蛍光体の  $\text{Cu}$  および  $\text{Mn}$  濃度と発光強度との関係、および文献調査などから判断し、貝殻蛍光体の発光中心は  $\text{Cu}$  および  $\text{Mn}$  と推察される。貝殻蛍光体は、実用に供する蛍光体と比較して発光強度は劣るものの、 $\text{Cu}$  および  $\text{Mn}$  濃度は二桁以上も低いことが知られた。 $\text{Cu}$  および  $\text{Mn}$  濃度の最適化により、発光強度のさらなる向上が期待される。

(2) 機械粉碎した貝殻粉を用い、 $300^\circ\text{C}$  から  $600^\circ\text{C}$  で一次熱処理を行うことで、二次熱処理後の貝殻蛍光体の発光強度は低下した。これら試料の白色度は高い値を示し、貝殻蛍光体の白色度は有機基質の炭化や灰化の程度により変化することから、貝殻の有機基質が発光中心のドーブに影響を及ぼすと考えられる。

(3) 貝殻粉を  $\text{NaOH}$  水溶液に浸漬し、有機基質を除去したものから蛍光体を作製したところ、発光強度は低下した。表面観察の結果から、葉状の形態をした  $\text{CaCO}_3$  結晶は大きさ数十  $\text{nm}$  の一次粒子からなり、有機基質はこの二次構造を形成する結合材の役割を担っていると考えられる。まだ推測の域ではあるが、貝殻蛍光体の発光中心の一つである  $\text{Cu}$  が銅タンパク質として貝殻の有機基質中に存在すると仮定すると、貝殻から有機基質を除去することで発光強度が低下した理由を説明することが可能である。

**謝 辞** 本研究を推進するにあたりご指導ご鞭撻を賜りました、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。本研究は、科学技術振興機構 (JST) 「シーズ発掘試験」に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。

#### References

- 1) I. Shimono, T. Takamura, and M. Nishino, *J. Ceram. Soc. Japan*, **112**, 184–188 (2004) [in Japanese].
- 2) I. Shimono, T. Takamura, C. Hosaka, J. Kobayashi, Y. Takagi and H. Yamamoto, *J. Ceram. Soc. Japan*, **114**, 341–346 (2006) [in Japanese].
- 3) W. Lehmann, *J. Luminescence*, **5**, 87–107 (1972).
- 4) W. Lehmann, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1389–1393 (1970).
- 5) K. Ohkoshi, *Aquanet*, **7**(No.9), 34–37 (2004) [in Japanese].
- 6) K. Nagai, M. Yano, K. Morimoto and H. Miyamoto, *Comparative Biochemistry and Physiology Part B*, **146**, 207–214 (2007).
- 7) S. Shionoya, “Muki Hikari Kagaku” (ISBN 4-7622-6362-1), The Chemical Society of Japan (1983) pp. 195–205 [in Japanese].