

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-177075

(P2007-177075A)

(43) 公開日 平成19年7月12日(2007.7.12)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
C09K 11/08	(2006.01)	C09K 11/08	B	4H001
C09K 11/64	(2006.01)	C09K 11/64	CQD	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2005-377087 (P2005-377087)	(71) 出願人	301023238 独立行政法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
(22) 出願日	平成17年12月28日(2005.12.28)	(72) 発明者	山本 吉信 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立 行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	三友 護 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立 行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	解 栄軍 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立 行政法人物質・材料研究機構内
		Fターム(参考)	4H001 CA04 CF02 XA07 XA08 XA13 XA14 XA20 YA58 YA63

(54) 【発明の名称】 貝殻を用いたCa- α -サイアロン蛍光体の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】貝殻のリサイクルを図り、貝殻を用いてCa- α -サイアロン蛍光体を製造する方法を提供する。

【解決手段】貝殻を大気中において500～800の温度で30分～1時間焼成した後粉砕して得られる粉末を、窒化アルミニウム、酸化ユーロピウム等の他の原料と混合して、0.1～10MPaの圧力範囲の窒素雰囲気中において1400～2200の温度で2～8時間焼成してCa- α -サイアロン蛍光体を製造する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

貝殻を焼成後粉砕して得られる粉末を Ca - サイアロンの製造に用いられる原料として用いることを特徴とする貝殻を用いた Ca - サイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項 2】

貝殻を大気中において $500 \sim 800$ の温度で 30 分 ~ 1 時間焼成し、その後粉砕する請求項 1 記載の貝殻を用いた Ca - サイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項 3】

原料を混合、成形した後、 $0.1 \text{ MPa} \sim 10 \text{ MPa}$ 以下の圧力範囲の窒素雰囲気中において $1400 \sim 2200$ の温度で 2 時間 ~ 8 時間焼成し、その後粉砕する請求項 1 または 2 記載の貝殻を用いた Ca - サイアロン蛍光体の製造方法。 10

【請求項 4】

光学活性元素として少なくとも Eu を含有させる請求項 1 ないし 3 いずれか 1 項に記載の貝殻を用いた Ca - サイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項 5】

光学活性元素として少なくとも Ce を含有させる請求項 1 ないし 3 いずれか 1 項に記載の貝殻を用いた Ca - サイアロン蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 Ca - サイアロン蛍光体の原料に貝殻を用いた Ca - サイアロン蛍光体の製造方法に関する。 20

【背景技術】

【0002】

一般式 $(\text{Ca}_{m/2})(\text{Si}_{1.2-(m+n)}\text{Al}_{m+n})(\text{O}_n\text{N}_{1.6-n})$ で示される Ca - サイアロンは、 Eu などの光学活性元素を付活することにより黄色蛍光体などの蛍光体になることが知られている（たとえば、特許文献 1）。 Ca - サイアロン蛍光体は、たとえば、 $\text{CaO} - \text{Si}_3\text{N}_4 - \text{AlN} - \text{Eu}_2\text{O}_3$ 系の原料混合粉末を成形後、窒素雰囲気中において $1700 \sim 2000$ の温度で焼成し、粉砕することにより製造することができる。 30

【特許文献 1】特開 2005 - 307012 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

ところで、わが国のホタテ貝の水揚げは年間約 50 万トン以上であり、食した後の貝殻量は年間 25 万トン以上にのぼる。この莫大な量のホタテ貝殻は再利用されことなく、廃棄されている。他の海に生息するあさり、あわび、トコブシ、さざえといった貝を合わせると廃棄される貝殻量は筆舌に尽くしがたい。

【0004】

そこで、本発明は、産業廃棄物として廃棄されている貝殻を資源として再利用することを念頭におき、貝殻のリサイクルを図り、貝殻を用いて Ca - サイアロン蛍光体を製造する製造方法を提供することを課題としている。 40

【課題を解決するための手段】

【0005】

ホタテの貝殻を調査した結果、主成分は CaO と CO_2 であり、その量は合計で約 $98 \text{ wt}\%$ であることが判明した。あさり、あわび、トコブシ、さざえなどの貝殻も、主成分は CaO と CO_2 であった。この結果から、貝殻を Ca - サイアロンの CaO 源として使用することができるのではないかと考え、鋭意研究を重ねたところ、 Ca - サイアロン蛍光体の作製が可能であり、 Eu の付活により黄色蛍光体、 Ce の付活により青色蛍光体が得られることを突き止めた。さらに、得られる Ca - サイアロン蛍光体は、 50

発光ダイオード（LED）用として十分活用できるものであることを確認した。

【0006】

本発明は、以上の技術的知見を踏まえて完成されたものである。

【0007】

本発明は、第1に、貝殻を焼成後粉砕して得られる粉末をCa - - サイアロンの製造に用いられる原料として用いることを特徴としている。

【0008】

本発明は、第2に、貝殻を大気中において500 ~ 800 の温度で30分 ~ 1時間焼成し、その後粉砕することを特徴としている。

【0009】

本発明は、第3に、原料を混合、成形した後、0.1MPa ~ 10MPa以下の圧力範囲の窒素雰囲気中において1400 ~ 2200 の温度で2時間 ~ 8時間焼成し、その後粉砕することを特徴としている。

【0010】

本発明は、第4に、光学活性元素として少なくともEuを含有させることを特徴としている。

【0011】

本発明は、第5に、光学活性元素として少なくともCeを含有させることを特徴としている。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、ホタテ、あさりなどの貝殻を焼成後粉砕して得られる粉末をCaO源として他の原料と混合し、成形後、所定条件で焼成し、粉砕することにより、Ca - - サイアロン蛍光体が得られる。数十万トンにのぼる排出量の貝殻を再利用することができ、リサイクルに貢献することができる。環境の改善に有効である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

ホタテ貝殻を表1に示した条件で焼成し、粉砕した後の粉末について含有成分の湿式定量分析を行った。その結果を表1に併せて示した。また、ホタテ貝殻粉末についてXRD回折を行った。結果は図1に示した通りである。

【0014】

10

20

30

【表 1】

ホタテ貝殻	Ig,loss	CO ₂	MgO	SiO ₂	P	S	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃
焼成 500°C × 1時間	43.51	42.31	trace	0.01	0.040	0.011	0.04	55.47	trace
焼成 700°C × 30分	42.06	40.81	trace	0.02	0.047	0.017	0.04	57.05	trace

* ICP-AES での定性分析結果では上記の元素以外に B, Sc, Mn, Zn, Sr, I, Ba が検出された。

10

20

30

40

【0015】

ホタテ貝殻は、CaOとCO₂を主成分とし、その量は合計で約98wt%であった。XRDピークはカルサイト型(JCPDS 5-586)のCaCO₃であった。

【0016】

実験結果に基づき、貝殻粉末の作製に当たっての留意事項は以下の通りである。

(1) 貝殻は、海草や汚れが付着しているため、洗剤などを用いて十分洗浄する。

(2) 焼成条件は、大気中で500 ~ 800 の温度で30分 ~ 1時間とするのが好ま 50

しい。高純度の CaCO_3 が得られる。

(3) 粉碎は Si_3N_4 乳鉢を用いて行う。不純物の混入が少なく、乳鉢の損傷を抑えることができる。

(4) 粉末は吸湿性があるため、水分を吸着した CaCO_3 や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とならないように、ナイロンパックを使用し、低乾燥容器、たとえばマックドライ(湿度1%以内)などに保管する。

(5) 粉末は、反応効率を考慮し、約 315 nm 以下に粗細する。

【0017】

得られたホタテ貝殻粉末を原料に用い、表2に示す組成で Ca -サイアロンを作製した。

【0018】

【表2】

試料	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	AlN	Eu_2O_3	ホタテ貝殻	CeO_2	色相
ホタテ蛍光体-1	20.68g	5.07g	0.69g	3.54g	-	黄色
ホタテ蛍光体-2	26.2g	6.4g	-	6.2g	0.44g	青色

10

【0019】

各原料を混合し、成形した後、0.1 MPa ~ 10 MPa 以下の圧力範囲の窒素雰囲気中において 1400 ~ 2200 の温度で2時間 ~ 8時間焼成し、その後粉碎した。

20

【0020】

表3に示したように、Euの付活で黄色蛍光体が、また、Ceの付活で青色蛍光体が得られた。図2にも示したように、 Ca -サイアロンの黄色蛍光体は、励起波長(EX)が396 nm、蛍光波長(EM)が578 nmであり、発光強度が7308であった。 Ca -サイアロンの青色蛍光体は、図3にも示したように、EXが373 nm、EMが485 nmであり、発光強度が6339であった。本出願人(NIMS)が開発しているEu付活の Ca -サイアロン(黄色蛍光体)と比較しても(図4参照)、遜色のない特性を示している。LED用の蛍光体として十分活用することができることが確認された。

30

【0021】

【表 3】

試料	EX (nm)	EM (nm)	発光強度
ホタテ貝殻使用-1	396	578	7308
ホタテ貝殻使用-2	373	485	6339
NIMS 製	408	582	7391

10

20

30

40

【0022】

あさり貝殻を表4に示した条件で焼成し、粉砕した後の粉末について含有成分の湿式定量分析を行った。その結果を表4に併せて示した。また、あさり貝殻粉末についてXRD回折を行った。結果は図5に示した通りである。

【0023】

【表 4】

あさり貝殻 焼成 700°C × 30 分	lg, loss	CO ₂	MgO	SiO ₂	P	S	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃
	42.88	41.75	trace	0.03	0.036	0.062	0.02	56.28	0.01

*ICP-AES での定性分析結果では上記の元素以外に Sr, Mn, Na, K, Br が検出された。

10

20

30

40

【0024】

あさり貝殻は、CaOとCO₂を主成分とし、その量は合計で約98wt%であった。
XRDピークはカルサイト型(JCPDS 5-586)のCaCO₃であった。

【0025】

得られたあさり貝殻粉末を原料に用い、表5に示す組成でCa - - サイアロンを作製した。

【0026】

【表 5】

試料	α -Si ₃ N ₄	AlN	Eu ₂ O ₃	あさり貝殻	色相
あさり蛍光体-1	20.68g	5.07g	0.69g	3.54g	黄色

【0027】

各原料を混合し、成形した後、0.1MPa～10MPa以下の圧力範囲の窒素雰囲気
中において1400～2200の温度で2時間～8時間焼成し、その後粉碎した。

【0028】

表6に示したように、Ca-サイアロンの黄色蛍光体を得られた。図6に示したよ
うに、得られた黄色蛍光体は、励起波長(Ex)が403nm、蛍光波長(Em)が58
2nmであり、発光強度が7710であった。

【0029】

【表 6】

試料	黄色蛍光体	EX (nm)	EM (nm)	発光強度
あさり貝殻使用-1	Ca-α-サイアロン:Eu付活	403	582	7710

10

20

30

40

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】ホタテ貝殻のXRD回折の結果を示した図である。

【図2】ホタテ貝殻を使用して作製したCa-α-サイアロンの黄色蛍光体の蛍光強度を示した図である。

【図3】ホタテ貝殻を使用して作製したCa-β-サイアロンの青色蛍光体の蛍光強度を 50

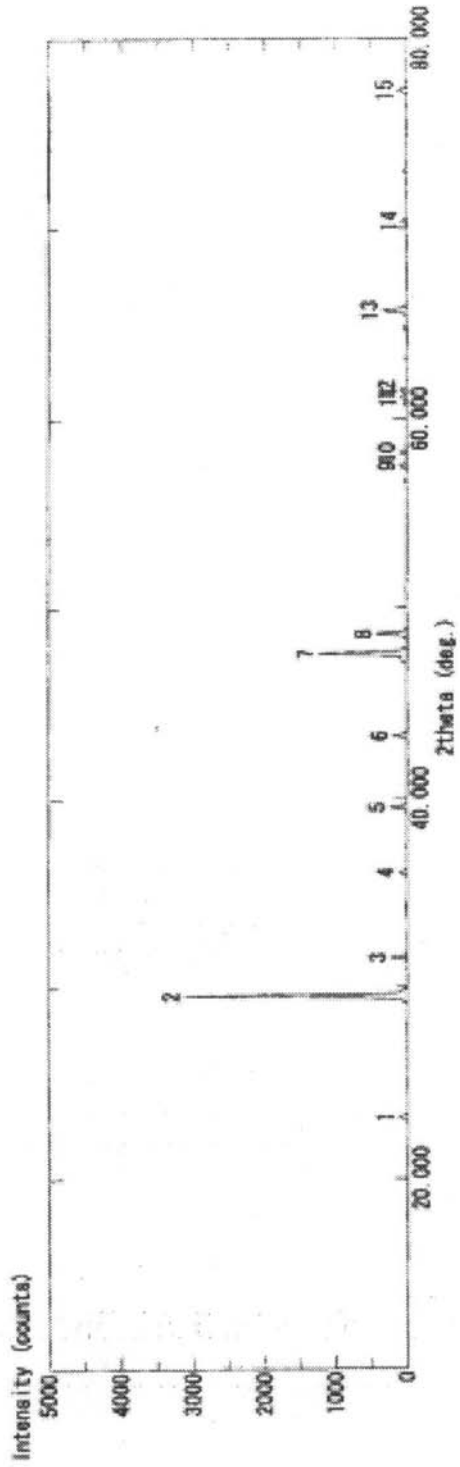
示した図である。

【図4】本出願人が開発しているEu付活のCa - - サイアロン（黄色蛍光体）の蛍光強度を示した図である。

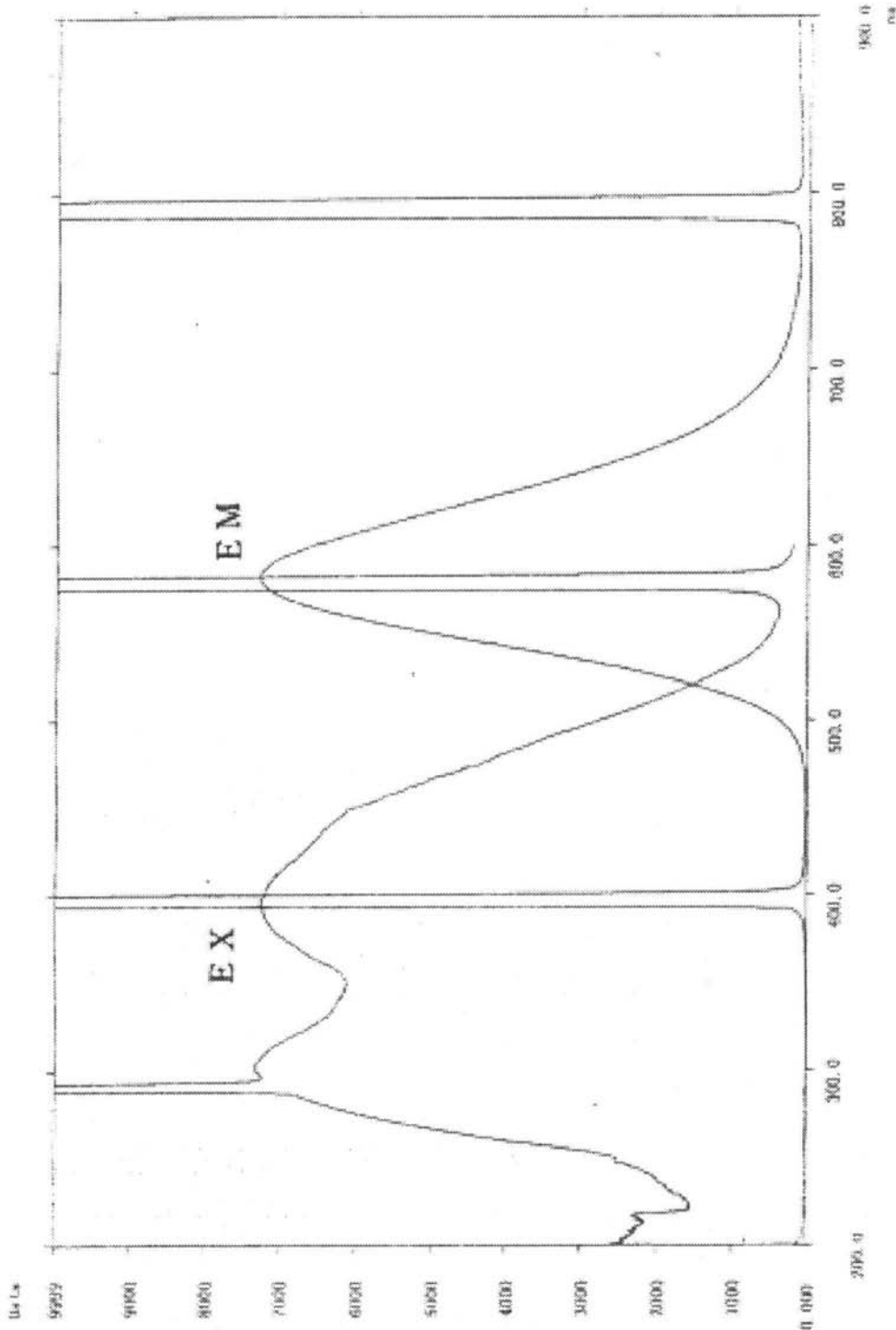
【図5】あさり貝殻のXRD回折の結果を示した図である。

【図6】あさり貝殻を使用して作製したCa - - サイアロンの黄色蛍光体の蛍光強度を示した図である。

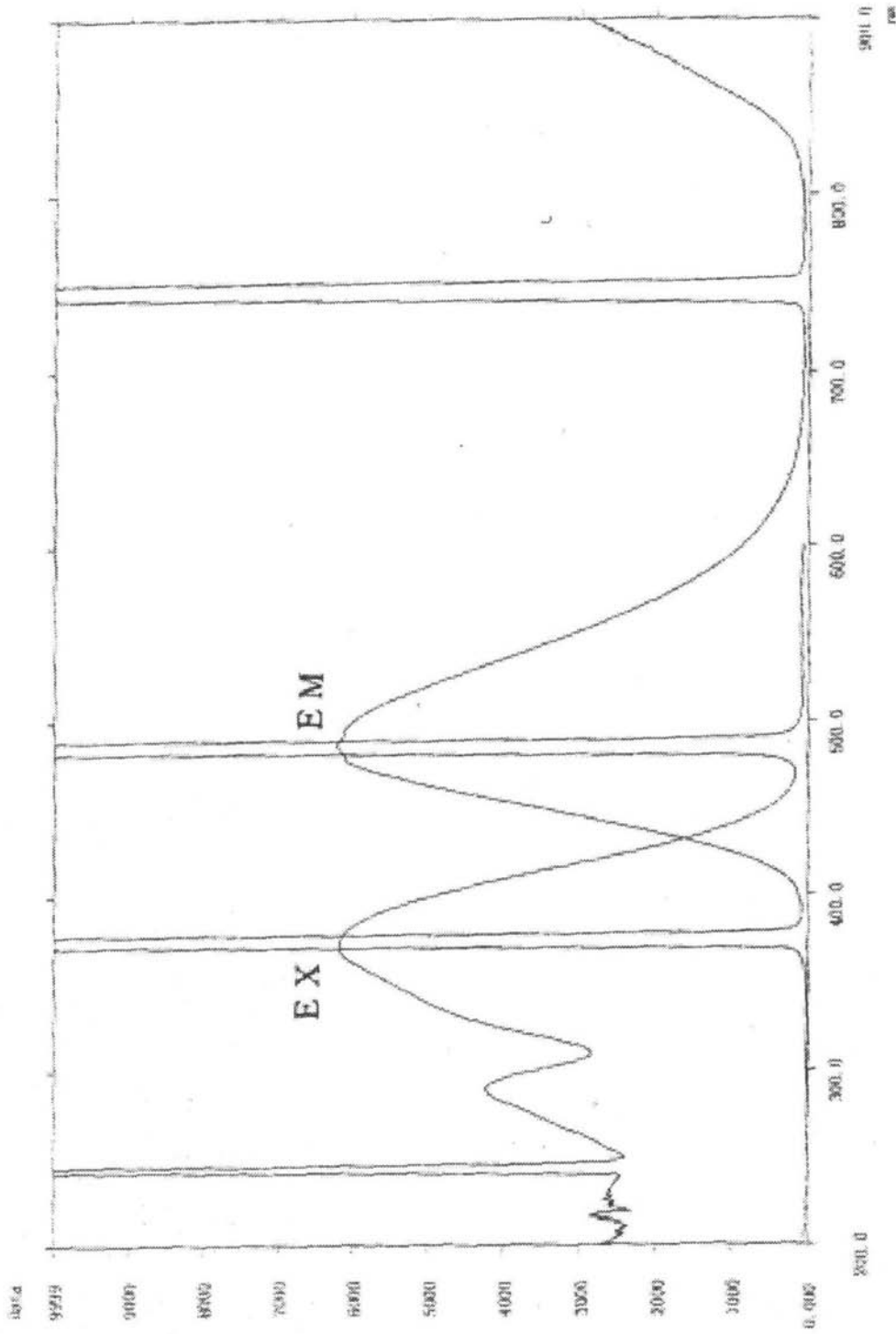
【 図 1 】



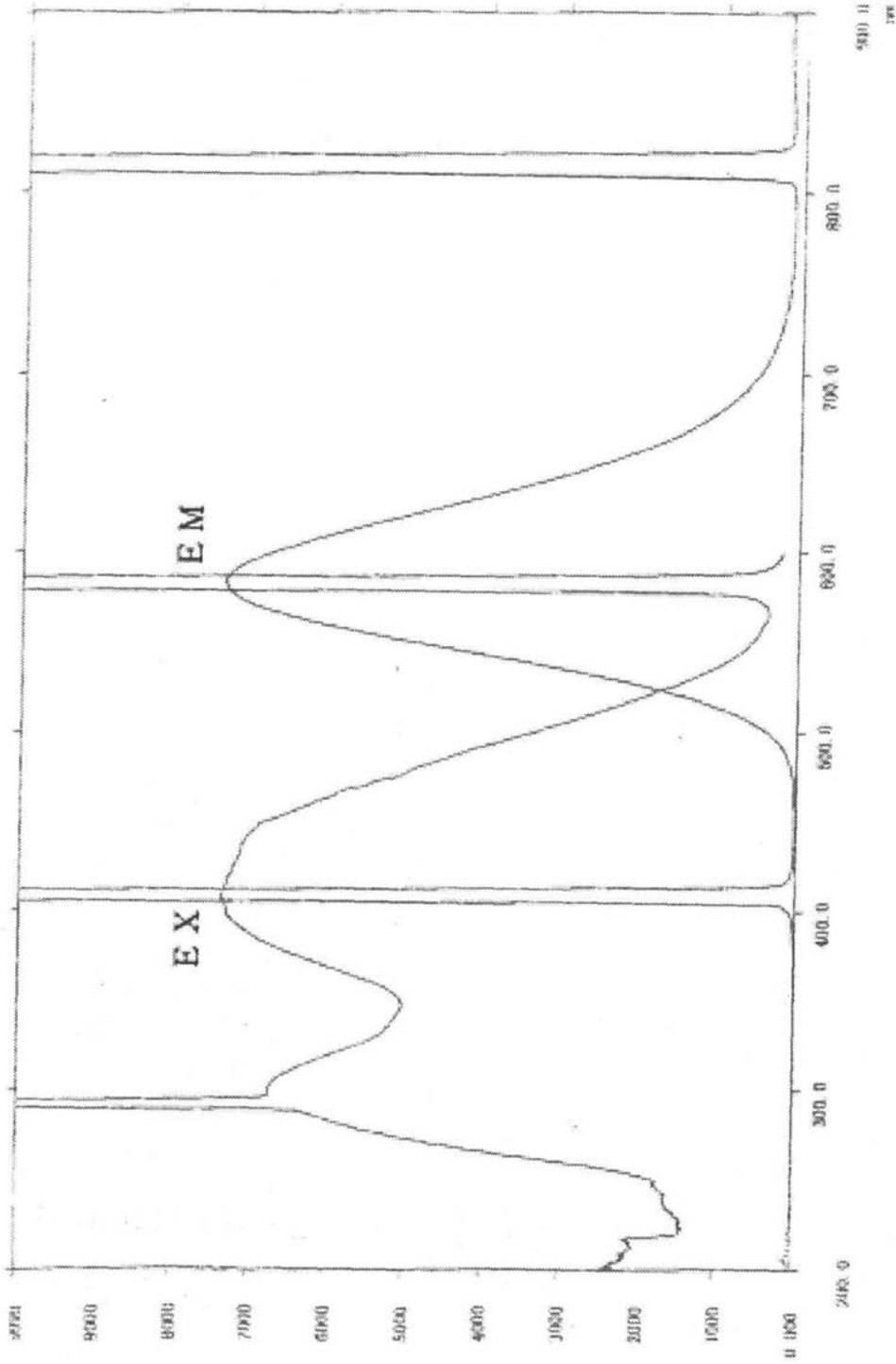
【 図 2 】



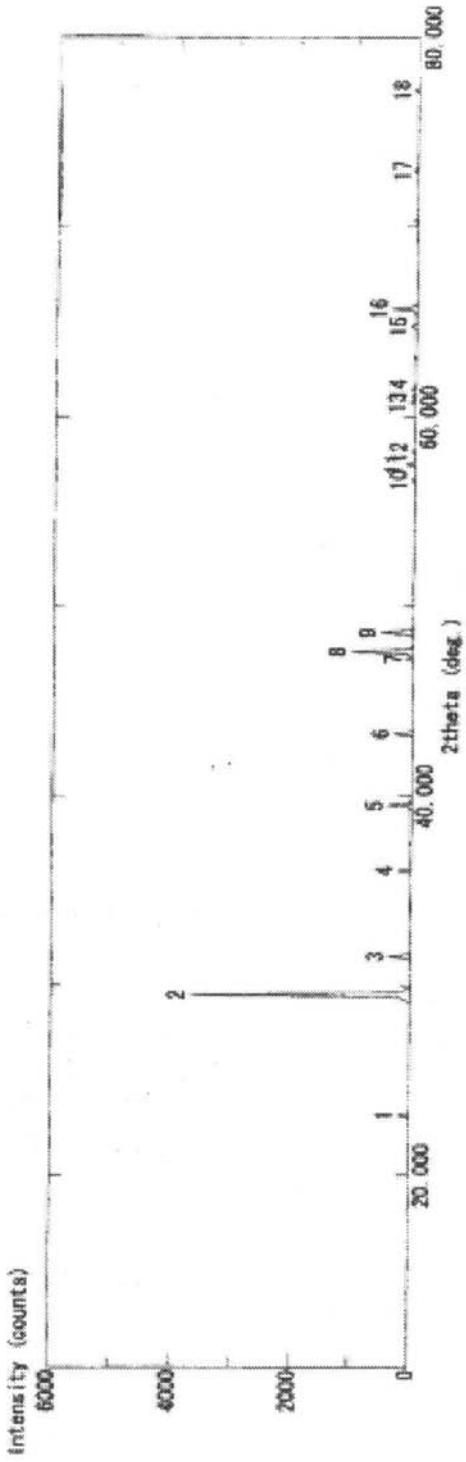
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】

