

(第6号様式)

学位論文審査の結果の要旨

氏名	LUKMANUL HAKIM ARMA
審査委員	主査 武部 博倫 副査 田中 寿郎 副査 青野 宏通

論文名

Optical Characterization and Recovery of Valuable Matter from Industrial Wastes Towards Functional Materials

審査結果の要旨

種々の製造プロセスにおいて、廃棄物発生量の最小化と有用物質のリサイクルプロセスの確立は、持続可能社会の実現に向けての重要な課題である。本研究は、未利用資源として真珠養殖アコヤガイ貝殻とレアアース含有ガラス廃棄物に注目し、分光法と顕微鏡法の併用によりこれらの構成成分と微視的構造の特徴付けを行い、そのリサイクルプロセスを検討したものである。

アコヤガイを用いた真珠養殖は、愛媛県では宇和島市を中心に行われており、全国一位の生産量を誇っている。真珠1個(約1g)の生産において、約30g(重量換算で約97%に相当)の真珠貝殻が副生成物として生成し、最盛期には愛媛県のみで年間約1,000トンの真珠貝殻廃棄物が発生していた。真珠貝殻廃棄物の有効活用が長年囁望されているものの歯磨き粉研磨剤など一部の利用を除き、未だにそのリサイクルは限定されている。また光学ガラスの研磨工程で発生するガラス研磨スラッジには、先端工業製品に不可欠なレアアースなどの有価金属が含まれているものの、その含有量が $\leq 1 \text{ mass\%}$ と少量でありそのリサイクルプロセスの検討はなされていないのが現状である。これらの未解決課題に対して本論文で得られた主な成果は以下のとおりである。

第2章では、まず、アコヤガイ貝殻が稜柱層と真珠層の二種類の層状構造から構成されていることを顕微鏡法により確認し、稜柱層のみが紫外光LEDにより色純度の良好な赤色蛍光を示すことを見出している。CaCO₃(カルサイト相)及び有機物質から構成される稜柱層の熱分解過程をTG-DTAにより評価し、熱処理前後の蛍光特性と比較することで、熱処理前の稜柱層に含まれる有機物質が赤色蛍光を有することを明らかにしている。さらに励起及び蛍光スペクトルの類似性から、本蛍光物質がポルフィリン誘導体であると結論付けている。蛍光顕微鏡など、高度顕微鏡法の適用により、稜柱層中の赤色蛍光物質がアコヤガイの成長過程に関連したミクロンオーダーの層状構造を形成しており、この層状構造がS(硫黄)の元素分布と相関性があることを見出している。本成果を基にして、赤色蛍光をモニタリングしながら酸抽出を基礎とするリサイクルプロセスを提案し、得られた抽出溶液がポルフィリン誘導体に基づく良好な赤色蛍光特性を有することを確認している。

第3章では、蛍光特性の評価によりレアアースの濃縮のための多成分ガラスの組成設計指針を得ている。1mol%の Eu_2O_3 を含むアルカリケイ酸塩、リン酸塩及びリンケイ酸塩ガラスを作製し、その蛍光特性から Eu^{3+} イオン周囲の局所構造を推定している。 Eu^{3+} イオンの蛍光特性では、希土類イオン周囲の局所構造に敏感な ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 電気双極子遷移と、局所構造やマトリクス組成に依存しない ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 磁気双極子遷移が存在する。これらの遷移についての蛍光強度比 I-ratio ($=I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)/I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0)$)から、アルカリケイ酸塩ガラスでは Eu-O-A (A はアルカリ金属) 結合が存在し、アルカリリン酸塩ガラス及びリンケイ酸塩ガラスでは Eu-O-P 結合が優先的に形成されることを見出している。

第3章ではさらに、模擬ガラススラッジとして、ガラス企業から入手した多成分系ガラスカレットに 1mol%の Eu_2O_3 と種々の含有量の P_2O_5 を添加し、再熔融後固化することで、アルカリアルカリ土類リンケイ酸塩ガラスを作製している。アルカリ及びアルカリ土類金属と P (リン) のモル比 A/P ratio ≤ 1 の組成領域においては、I-ratio の評価から Eu-O-P 結合が形成されることを示している。さらに同組成領域では、 PO_4 四面体 1 個に対し架橋酸素を 2 個含む Q^2 構造が存在することを赤外分光法で確認し、この Q^2 構造の存在により Eu がリン酸に優先的に配位した、 Eu-O-P 結合が形成されると結論付けている。本成果を基に、A/P ratio ≤ 1 の Eu 含有リンケイ酸塩ガラスについて、中性の蒸留水を用いた室温での抽出プロセスにより、Eu とリン酸が抽出可能であり、A/P ratio = 0.34 の最適組成条件では Eu の回収率が 100%に達することを見出している。

本論文の公聴会は平成 28 年 2 月 15 日に工学部講義棟 EL16 講義室において行われ、論文の発表と質疑が行われた。続いて、同講義室にて学位論文の審査会がおこなわれた。審査の結果、本研究は、未利用資源であるアコヤガイ貝殻とレアアース含有多成分ガラス廃棄物について、分光法と顕微鏡法を用いて構成成分とその微視的構造の特徴付けを行い、それを基に赤色蛍光物質及びレアアースという有用物質に対して新しいリサイクルプロセスを提案したもので、優れた発想に基づいた学術的に価値の高い業績であり、資源循環工学に寄与するところが大きい。従って、審査員全員一致して本論文は博士 (工学) の学位論文に値するものと判断した。