# 貝殻を利活用した光応答性材料の開発に関する研究

**富山県立魚津工業高等学校　環境科学部**
〒937-0001 富山県魚津市浜経田 3338

**【はじめに】**

第 1 章　緒言

1.1 研究背景

1.1.1　6 次産業化等推進戦略の現状

魚津市では、2019 年から 2023 年の 5 年間で 6 次産業化等推進戦略を掲げている。6 次産業化等推進戦略とは、農林水産業者、商工業者及びこれらを支援する関係機関の連携を図り、魅力ある商品及びサービスの開発、販売などの事業活動に必要な協議を行うとともに魚津市内における 6 次産業化（農林水産物等の生産及び加工又は販売を一体的に行うことにより農林水産物の価値を高めること、又は加工若しくは販売の過程において新たな価値を生み出すこと目指す取組み）等に係る事業活動を促進するための方策を示したものである。

魚津市は、地産地消の普及や 6 次産業化の推進に取組む農林水産業者に対し、加工施設の機能の強化及び新設に関する支援を行っている。また、魚津の水環境を生かした事業を通して、6 次産業化等推進戦略に体する提案を行っている。水産業分野では、魚津漁業協同組合（魚津漁業）が、バイ飯、魚津ハトシ、魚津アジ天点といった商品開発を行っており、魚津寒ハギ如月王のブランド化も推進されている。その他、飲食店舗において、特産物を活用した商品開発が活発に行われており、6 次産業化が進展する可能性が多くある。

しかし、農林水産業者の高齢化が顕著であり、担い手不足が問題となっている。また、6 次産業化に取組む農林水産業者と事業者の連携不足で商品開発が進展しない現状がある。

そこで魚津市では、3 つを重点的に強化し、6 次産業化の進展に向けた取組みを実施することとしている。具体的には、①バリューアップ（特性を磨いた商品開発）、②コンビネーションアップ（事業間連携）、③プロモーションアップ（広報・PR の強化）である。特に、バリューアップでは、飲食店等と連携し、市内の生産物を利用した販売物の展開や、学生の斬新な考想を商品化に活かすなど地域ぐるみで生産物の価値向上が図られている。[1]

1.1.2　海洋生物付着に関する問題

海洋の利用は、古来より人と物の流通にとって欠かせない海運に加え、近年では洋上風力発電や魚類の海中養殖など多岐にわたり、人類に恩恵を与えている。一方、船舶にムラサキイガイ、フジツボ類など付着生物が付着し運行機能の障害となる「生物汚損」は古くて新しい問題であり、洋上風力発電施設や海中養殖施設の網に対しても様々な機能低下を生じさせる。汚損生物を防除するために、防汚塗料の開発など歴史的に様々な対策が講じられてきたが、その対策が海洋環境に与える影響への懸念もクローズアップされている。そこで、近年の海洋利用と開発の拡大に伴い、海洋環境に配慮した「生物汚損」制御が必須の課題となっている。[2]

例えば、取水口に生物が付着すると、管が狭くなり海水を取り込みにくくなる問題がある。取水口に付着した海洋生物を除去するためには、機械的に除去する手法がとられているが、魚津市にある日本海側で最も歴史のある魚津水族館では、取水口の形状が複雑であり、機械的な除去が難しく付着した

海洋生物の除去が困難となっている。又、水産業で必要な漁具に海洋生物が付着する問題もある。特に漁網に付着した海洋生物により徐々に漁網に負担がかかり破損することがある。[3]

### 1.1.3　可視光応答型光触媒（酸化チタン系）

地上での太陽光スペクトルには、波長 400 nm 以下の紫外光の含有量はわずか約 4%程度にすぎず、可視光領域（400 nm から 700 nm まで）は約 40%、残りが近赤外領域である。蛍光灯などの室内灯にも紫外光もわずかに含まれるが、ほとんどが可視光である。酸化チタンは光触媒の中で最も利用される材料であるが、紫外光のみ吸収するために太陽光や室内灯では使用に制限がかかる。そのため、可視光で応答する光触媒材料の開発は大変重要であり、多くの研究が進められている。[4]

①　金属イオンドープ

酸化チタンにクロムイオンを添加すると可視光応答性が発現することは、古くから知られていたが、溶液プロセスで添加したクロムイオンは容易に凝集し、電子と正孔をトラップして再結合中心となり、失活を招く。金属イオン注入法を利用すると、酸化チタンのバルク内に金属イオンを原子状に分散し注入でき、再結合中心を多く作らない。V, Cr, Fe などの遷移金属イオンを注入し、酸化チタンのチタンイオンと置換することで、可視光応答性がある酸化チタンに改質できる。[5]

②　窒素ドープ

アンモニアが共存する条件で酸化チタンを合成したり、アンモニアや窒素酸化物の共存下で酸化チタンを熱処理したりすると、酸化チタンの酸素イオンが窒素イオンに置換され可視光を吸収できるようになる。安価な手法で合成できることから実用的な方法である。ドープされた窒素による電子ドナー準位が、酸化チタンの $O_{2p}$ 軌道から価電子帯と混ざることで新しい価電子帯が形成され、バンドギャップが小さくなると考えられている。窒素以外にも、硫黄や炭素のドープも効果がある。[5]

③　可視光増感型

色素を酸化チタンに担持し、色素が可視光を吸収し励起電子を酸化チタンの導電帯に流して電荷分離を行う色素増感作用を利用することで、可視光利用が可能である。しかし、酸素共存下で反応すると色素が酸化分解されるなど安定性に問題がある。色素の代わりに可視光増感できる塩化白金酸を酸化チタンに担持することで、可視光型に改良できる。また、可視光吸収できる半導体である酸化タングステンと酸化チタンを接合させることで電荷分離を促し、可視光利用を実現している例もある。

## 1.2　研究目的

### 1.2.1　研究目的の設定

本校の所在地である魚津は古くからかご漁業が盛んな地域である。近年は地域おこしとしてバイ貝を食材として利用し、全国的にも知られるようになった。元々バイ貝は漁師のまかない飯として食されてきており、「魚津のバイ飯」は魚津市内の多くの飲食店で提供されている。魚津漁協でのバイ貝の漁獲量は年間 70 トンである。減少傾向だが、その理由は漁船の燃料代の高騰で遠くまで漁に行かなくなったためである。一方、かごの網目を大きくして小さな貝は逃がすなどの保護活動にも取り組んでいる。

全国的に、ホタテ貝の貝殻は工業材料として利用されているが、バイ貝の利活用は報告されていない。そこで、魚津市が進める 6 次産業化等推進戦略に提案できる地域資源から排出される食品廃棄物を利活用して、工業材料を提案したいと考えた。

また、酸化チタンによる光触媒実験はこれまでたくさん研究が進められてきた。可視光で応答する光触媒材料は、窒素ドーピング法など多数の研究が報告されている。酸化チタンのバンドギャップを小さくすると可視光線で応答できることから、酸化チタンと複合させ、可視光線の照射で光分解能をもつ材料の開発を試みた。酸化チタンに複合させる材料は、食品廃棄物のバイ貝の貝殻を用いた。

魚津市では、6 次産業化等推進事業を展開しており、地域資源を活用した農林水産物の商品化に取り組んでいる。魚津市で有名なバイ貝に注目し、食材として利用した後の貝殻を利活用することを試みた。そこで、本研究は、バイ貝の貝殻を利活用して酸化チタン複合微粒子を調製し、有害物質を分解することを目的とした。さらに、地域で抱える課題を解決するための活用方法を検討した。

1.2.2　研究目的の意義

地域資源を利活用した 6 次産業化等推進事業では、農林水産物の生産と加工を一体して行い価値を高める取組みが行われている。しかし、我々は工業高校の学びを活かして、地域資源を利活用して工業材料に転換する取組みを提案することにした。魚津市では、学生の斬新な考想を積極的に取り入れていることから、本校の取組みを提案したいと考えた。また、魚津市では地産地消の意識が低いことが分かっている。よって、地域資源から排出される廃棄物を利活用する技術を提案することによって、地産地消の意識改革に繋げたいと考えた。

また、地域資源であるバイ貝の貝殻を酸化チタンと複合し、可視光応答型光触媒とすることで、地域課題となっている、取水口や漁具に付着する海洋生物の付着防止を実現したいと考えた。

環境科学部では、環境イベントに参加し、子どもから大人まで環境に優しい技術体験できるものづくり教室を行っている。このバイ貝の貝殻を複合した酸化チタン複合微粒子を用いて、光分解実験の体験や太陽電池の材料として利用する環境教育材料を提案したい。

1.2.3　研究計画

地域資源であるバイ貝の現状を知り、バイ貝の貝殻を酸化チタンに複合した材料の開発を実現するため、以下に示した研究計画の基に実験を進めた。

（1）バイ貝を含んだ溶液の調製
（2）ゾル-ゲル法による酸化チタンと貝殻の複合方法の検討
（3）調製した複合微粒子の物性評価
（4）調製した複合微粒子の光触媒能の評価
（5）海洋生物の付着による地域課題の調査
（6）食品廃棄物に関する意識調査
（7）バイ貝/酸化チタン複合微粒子を用いた環境教育材料の提案

**【方法】**

第 2 章　実験操作

2.1　試薬

試薬および溶媒はとくに断りのないかぎり、Kanto Chemical(Tokyo, Japan)または、Tokyo Chemical(Tokyo, Japan)より試薬一級以上のグレードで購入したものをそのまま使用した。また、貝殻材料は、食材として使用済みのバイ貝の貝殻を粉砕して使用した。

2.1.1　ゾル-ゲル法による酸化チタンの調製

酸化チタン($TiO_2$)の前駆体は、Tetrabutyl Orthotitanate[TBOT と略す] (Tokyo chemical)を使用した。溶媒は、Cyclohexane (Kanto Chemical)を使用した。TBOT の分子構造を図 1 に示す。4 v/v% TBOT/Cyclohexane 溶液に所定量の純水を加え、加水分解させることで調製した。TEOT の加水分解・無機縮合反応は 24 時間以上、温度は 20±1℃で行った。純水と TBOT の物質量比は、1:300 となるようにした。

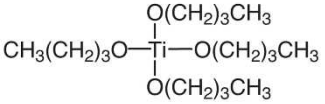



図 1　TBOT の分子構造

2.1.2　炭酸カルシウム水溶液の調製

炭酸カルシウム水溶液は、炭酸カルシウム（Kanto Chemical）を正確に秤量し純水に溶解させ、40 mmol/L に調製した。炭酸カルシウムを完全に溶解するため、HCl を滴下し pH3.48 の炭酸カルシウム水溶液とした。

2.1.3　ゾル-ゲル法による炭酸カルシウム/酸化チタン（$CaCO_3/TiO_2$）複合微粒子の調製

4vol%TBOT/Cyclohexane に、40 mmol/L 炭酸カルシウム水溶液を加えた。24 時間攪拌し、TBOT を加水分解して $Ca/TiO_2$ 複合微粒子を調製した。$CaCO_3$ と Ti の物質量比は、1:1～1:1000 まで変化させた。得られた複合微粒子 1:300 は、洗浄・乾燥させて後、200℃で 3 時間焼成した。

2.1.4　バイ貝の成分を含んだ溶液の調製

バイ貝を 300℃で 30 分熱処理し、取り出した後、ハンマーで粉砕した。その後、粉砕機で微細に粉砕した。粉砕後のバイ貝を純水に 4.0 w/v%となるように分散した。この分液に、HCl を滴下し、バイ貝を溶解した。未反応物質はろ過し取り除いた。

2.1.5　バイ貝分散液の調製

バイ貝を 300℃で 30 分熱処理し、取り出した後、ハンマーで粉砕した。その後、粉砕機で微細に粉砕した。粉砕後の貝殻を純水に 4.0 w/v%となるように分散した。

2.1.6　バイ貝/$TiO_2$ 複合微粒子の調製

4 v/v% TBOT/Cyclohexane に、$CaCO_3$ 水溶液、バイ貝の成分を含んだ溶液または、バイ貝分散液を加えた（ゾル-ゲル法）。24 時間攪拌し、TBOT を加水分解してバイ貝/$TiO_2$ 複合微粒子を調製した。Ca と Ti の物質量比は、1:300 になるように調製した。得られた複合微粒子 1:300 は、洗浄・乾燥させた後、200℃で 3 時間焼成した。

2.1.7　光分解実験

$TiO_2$ や各種複合微粒子の光触媒能を調べるために、各種複合微粒子によるメチルオレンジ（MO）の光分解反応について検討した。調製した複合微粒子は乾燥後、200℃、3 時間焼成した試料を用いた。0.03 mmol/L MO 水溶液 10 mL に対して $TiO_2$ 量が 150 mg となるように微粒子を分散させ、光照射装置（メタルハライドランプ、180 mW）を用いて 30 mW/cm$^2$、1 時間光照射を行った。照射時間とそれぞれの MO 水溶液の特性吸収波長における積分値の変化を調べた。このとき、VY-47 ガラスフィルターを用いて 450 nm 以下の光を遮断して可視光線のみを照射した。

2.1.8　粒子径測定

複合比を Ca:Ti = 1:1～1:1000 まで変化させた時の粒子径測定を行った。試料は、シクロヘキサン中に分散したままの状態で測定した。装置は、ZETASIZER(Malvern)を使用した。この装置は、富山県ものづくり開発センターで測定させていただいた。

2.1.9　TG-DTA 測定

200℃で 3 時間焼成した複合微粒子の熱分析を Thermo plus EVO2 TG-DTA8122/C（Rigaku）で行った。測定中の試料の様子も撮影した。測定条件は以下のように行った。測定温度：20～800℃、リファレンス：$Al_2O_3$、容器：アルミナ、試料質量：10 mg、測定雰囲気：大気、昇温速度：15℃/min

2.1.10　粉末の吸光度測定

200℃で 3 時間焼成した複合微粒子の拡散反射測定を紫外可視分光光度計 V-770（日本分光）で測定した。粉末セルを用いて、積分球ユニット ISV-922 で測定した。測定条件は、波長範囲 800-200 nm、走査速度 1000 nm/min で行った。これらの結果を元に、バンドギャッププログラムによってバンドギャップエネルギーを算出した。

**【結果と考察】**

第 3 章　結果と考察

3.1　バイ貝を含んだ溶液の調製

バイ貝の処理過程を示したものを図 2 に示す。家庭から排出された食品廃棄物となるバイ貝の貝殻を回収し、水道水で十分に洗浄した(a)。その後、カルシウムの食品分析の手法を参考にして、300℃で加熱して(b)、粉砕機で粉砕した(c)。[6]粉砕したバイ貝を純水に分散させ、4.0 w/v%となるように分散した。これに濃塩酸を加えて、バイ貝を溶解させた(d)。沈殿物を確認したため、ろ過し、純水で希釈した試料をバイ貝の成分を溶解した水溶液とした(f)。貝殻の主成分は、炭酸カルシウムであることから、この調製した溶液にカルシウムが含まれるか炎色反応による定性試験を行った。その結果を図 3 に示す。これより、橙色を示したことから、この溶液はカルシウムを含むことが確認できた。

(a)　バイ貝

(b)　加熱処理したバイ貝

(c)　粉砕したバイ貝

(d)　HCl に溶解したバイ貝

(e)　ろ過後の様子

(f)　希釈したバイ貝の成分を溶解した水溶液

図 2　バイ貝の成分を含んだ水溶液の調製

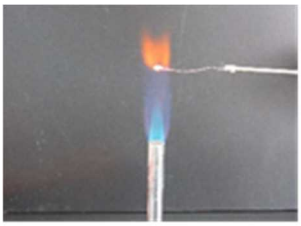
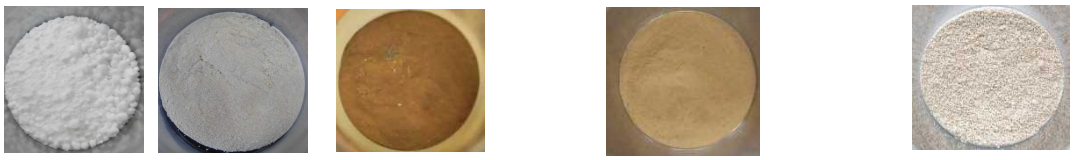


図 3　炎色反応の様子

3.2　ゾル-ゲル法によるバイ貝/酸化チタン複合微粒子の調製

ゾル-ゲル法により調製した各種複合微粒子（200℃焼成）の外観写真を図 4 に示す。参考として市販品の $TiO_2$（WAKO）アナタース型の様子も示す。これより、3 時間の 200℃焼成後は、$TiO_2$ は白色の微粒子となった。一方、その他の複合微粒子は、褐色の微粒子となることが分かった。(c)は、炭酸カルシウム溶液、（d）は、貝殻を塩酸で溶解したもの（貝殻（溶液））、(e)は、貝殻の粉末を純水に分散させたもの（貝殻（粉末））を TBOT と加水分解させて、$TiO_2$ と複合した。



(a) 市販品　(b) $TiO_2$　(c) $CaCO_3/TiO_2$　(d) 貝殻（溶液）/$TiO_2$　(e) 貝殻（粉末）/$TiO_2$

図 4　$TiO_2$ を含有した微粒子の外観写真

3.3　バイ貝/酸化チタン複合微粒子の粒子径

複合比を変化させた時の粒子径測定を行った。試料は、シクロヘキサン中に分散したままの状態の試料を測定した。3 回測定の平均値を算出した。その結果を図 5 に示す。これより、Ca：Ti = 1：1～1：100 まで少しずつ減少し、1：300 で最も小さくなった。粒子のサイズは小さければ比表面積が大きくなることから、粒子表面での反応が高くなることが予想できる。したがって、バイ貝/酸化チタン複合微粒子の Ca：Ti の複合比を 1：300 とした。複合比により粒子径に違いが見られた原因は、TBOT が加水分解する際に Ti に対して Ca が多いと、Ti 表面に Ca が多く析出するために大きくなると考察した。又、Ti に対して Ca が少ないと、$TiO_2$ が凝集しやすくなり粒子径が大きくなると考えた。しかし、表面分析を行っていないため、今後さらに結合状態を測定し、メカニズムを検討したい。

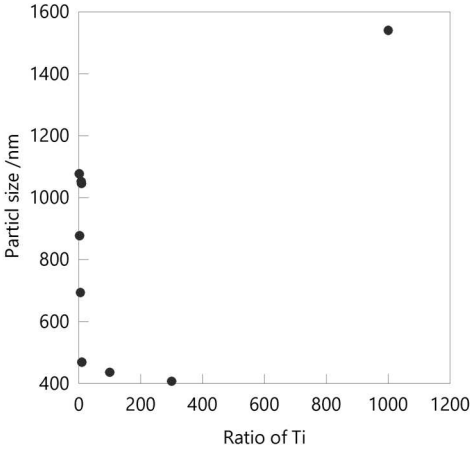
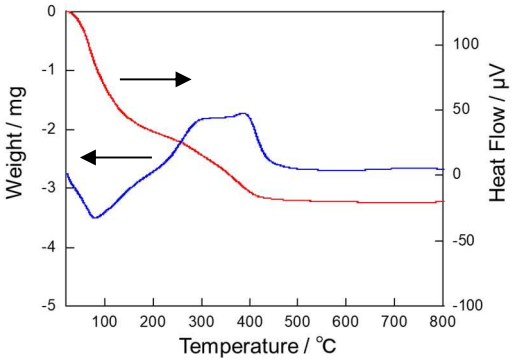


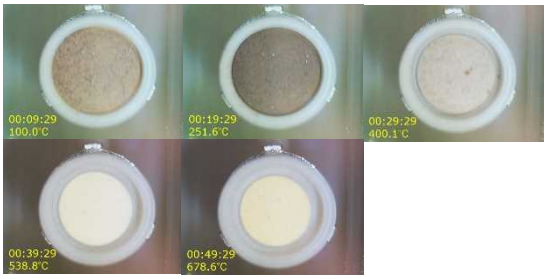

図 5　Ca と Ti の複合比を変化させた粒子径測定

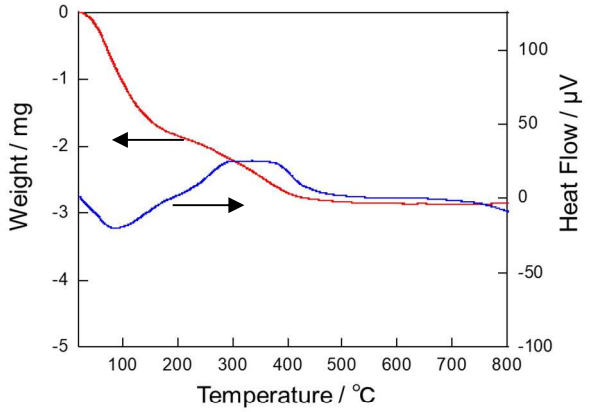
3.4　貝殻-酸化チタン複合微粒子の熱分析

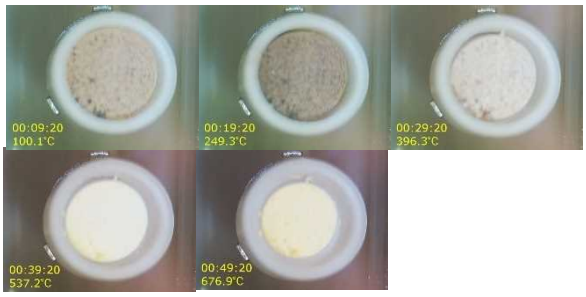
予め 200℃焼成した各種複合微粒子を 25℃～800℃まで空気中で TG-DTA 測定をした。その結果を図 3 に示す。調製した $TiO_2$、貝殻（溶液）/$TiO_2$ は、TG 曲線の熱的安定領域の約 400℃付近で DTA 曲線に発熱ピークが確認できた。文献値よりアナタース転移が起きたと考えられる。[7]しかし、図 6 に示すように貝殻（粉末）/$TiO_2$ のみ 400℃付近のアナタース転移が小さかった。また、測定開始からプラトー付近までの重量減少率は最も小さく-20%となった。貝殻を直接 $TiO_2$ に複合させることによりアナタース転移が抑制されることが示唆された。



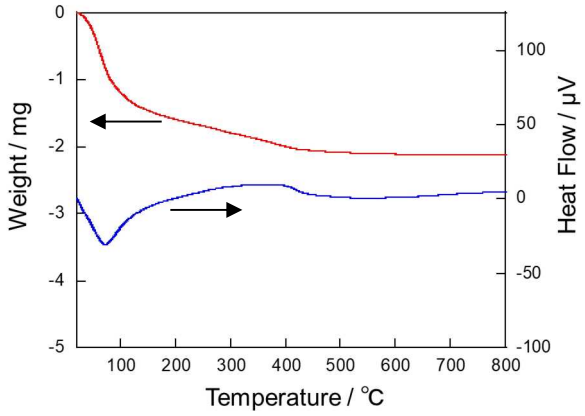

(a) $TiO_2$






(b) 貝殻（溶液）/$TiO_2$



(c) 貝殻（粉末）/$TiO_2$

図 6　各種複合微粒子の TG-DTA 曲線と外観写真

### 3.5　貝殻-酸化チタン複合微粒子のバンドギャップ

次に、積分球測定による微粒子の吸光度を測定し、価電子帯の電子が伝導帯に移動するために必要なエネルギーであるバンドギャップを算出した。図 7 は、吸光度の結果を示す。これより、調製した微粒子はすべて可視光を吸収することが分かった。また、この結果をもとに、バンドギャップを算出したところ、表 1 に示すように市販品（アナタース）と同様、3.2 eV であった。したがって、TG-DTA 測定とバンドギャップエネルギーより、貝殻（粉末）/$TiO_2$ は、アモルファスとアナタースが混合していることが示唆された。

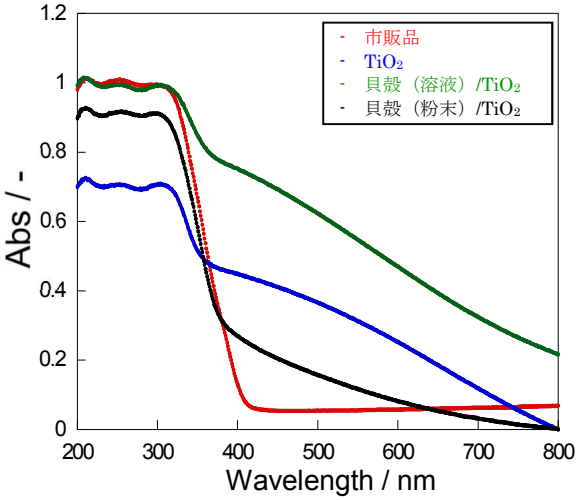



図 7　各種微粒子の吸光度

表 1　各種微粒子のバンドギャップエネルギー

| 試料名 | バンドギャップエネルギー/eV |
|---|---|
| $TiO_2$（市販品） | 3.2 |
| $TiO_2$（ゾル-ゲル） | 3.4 |
| 貝殻（溶液）/$TiO_2$ | 3.4 |
| 貝殻（粉末）/$TiO_2$ | 3.2 |

3.6　可視光照射による光触媒能の評価

図 8 に自作した光照射装置の外観写真を示す。光分解物質のモデルとして染料であるメチルオレンジを使用した。この装置内で、1 時間光照射した後のメチルオレンジ(MO)の光分解実験の結果を図 9 と図 10 に示す。これより、分解物質に用いた MO は光照射の影響を受けないことを確認した。また、市販品はアナタース型であることから、紫外線のエネルギーが必要である。よって、可視光領域では MO がほとんど分解しないことが考えられる。ゾルーゲル法で調製した試料(a)～(e)は MO の残存率が低くなる傾向にある。特に、貝殻を分散させて直接 $TiO_2$ を被覆した貝殻(粉末)/$TiO_2$ が最も MO の残存率が低くなることが分かった。

図 11 に示すように、暗所では分解しないことを確認した。MO の残存率は 94 %であった。したがって、貝殻（粉末）/$TiO_2$ 複合微粒子は、MO を除去できる力が高いことが示された。

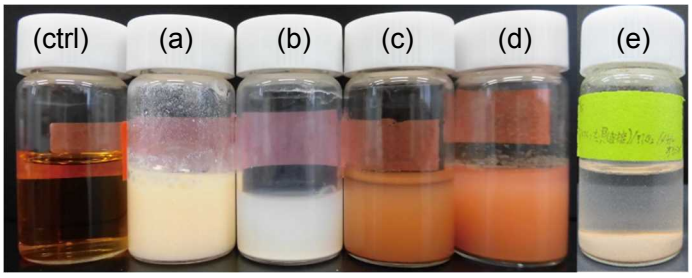



図 9 光照射後の各種試料の外観写真

(ctrl)メチルオレンジ単独　(a)市販品　(b) $TiO_2$
(c) Ca/$TiO_2$ 複合微粒子
(d)貝殻（溶液）/$TiO_2$ 複合微粒子
(e)貝殻（粉末）/$TiO_2$ 複合微粒子

図 11　暗所実験後の外観写真
(e)貝殻（粉末）/$TiO_2$ 複合微粒子

図 8　自作した光照射装置

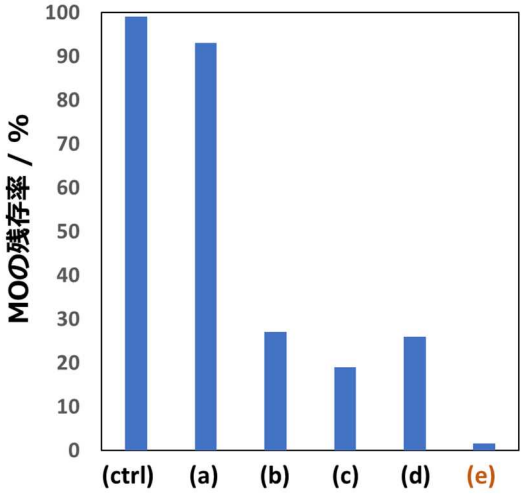
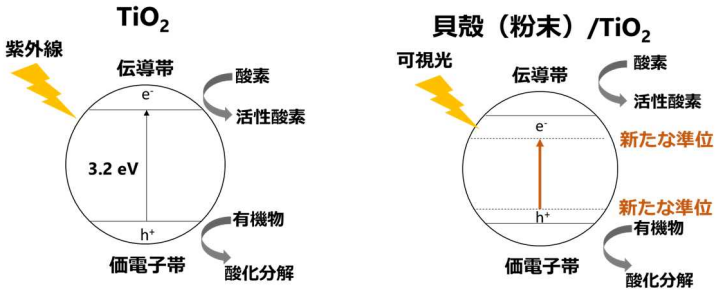



図 10　光分解実験
(ctrl)MO, (a)市販品, (b)$TiO_2$, (c)$CaCO_3$/$TiO_2$
(d)貝殻（溶液）/$TiO_2$, (e)貝殻（粉末）/$TiO_2$

3.7　光分解メカニズム

通常の酸化チタンは、約 3.2eV に相当する紫外線照射により光分解が確認できる。しかし、今回調製した微粒子は、可視光線で光触媒能を示した。これは、図 12 に示すように、200℃での熱処理のため、結晶構造が無秩序であるアモルファス構造であることや Ca の含有により、価電子帯から伝導帯の間に新たなエネルギー準位が形成されるために、可視光線に相当するエネルギーで、電子を励起させることができたのではないかと考えた。




(a) $TiO_2$（市販品　アナタース型）　　(e) 貝殻（粉末）/$TiO_2$ 複合微粒子

図 12　光分解メカニズム

3.8　海洋生物の付着による地域課題の調査

魚津埋没林博物館の門田信幸学芸員にインタビューし、貝の特性や貝類の付着により生じる地域課題について調査した（図 13）。

まず、漁港などで問題となる海洋生物は、フジツボやムラサキイガイなどであることが確認できた。とくにムラサキイガイは、足糸から分泌される成分によって粘着盤で固定する。一度固定すると自ら離れないことが分かった。これらの海洋生物が大量に漁具に付着すると、重量増加のため、漁網が破れる恐れがあり、操業に支障を来すことが分かった。さらに、日本海側で最古の水族館である魚津水族館の取水口は複雑な形状をしており、取水口に付着した海洋生物は機械的に取り除くことができないことが分かった。

図 13　インタビューの様子

これら地域課題を解決するためには、屋外で使用することを想定し、食品廃棄物を利活用した可視光応答型光触媒の開発は大変重要であることが分かった。海洋生物の付着を防止するために、ムラサキイガイの固定成分である、アミノ酸（チロシン）を光分解する必要がある。そこで、今回の実験で明らかとなった貝殻（粉末）/$TiO_2$ 複合微粒子を用いて、分解物質をメチルオレンジからアミノ酸に変えて、光分解実験を行う予定である。

3.9　食品廃棄物に関する意識調査

環境イベントなどに参加した方を対象として、食品廃棄物に関するアンケート調査を実施した。41 名に回答していただいた。Web を通した回答と質問紙票による回答で調査した。年齢は、10 代から 60 代までの方にご協力いただいた。調査項目は、①食品廃棄物の削減に向けた取組み、②バイ貝の貝殻の処理、③貝殻の利用方法、④バイ貝を使った光触媒についての 4 つである。調査結果を図 14 に示す。①の調査より、約 60%が食品廃棄物削減に向けて特に何もしていないことが分かった。10 代の回答者も多いことからこのような結果になったかもしれないが、若い世代も高い意識を持つ必要性があることが分かった。次に、②の調査より、バイ貝の処理方法で再利用している人は約 20%で、それ以外は、

捨てるかどうなっているか分からないとの回答であった。ホタテの貝殻のように、バイ貝の貝殻は再利用されていないため、多くの人は、バイ貝を再利用していないことが分かった。③の調査より、再利用をほとんど知られていないため、バイ貝の利用方法も 63%の人が知らないことが分かった。これらの調査より、魚津で有名な食材から出る貝殻も利活用することで、地域の方々の食品廃棄物に対する意識を高めることや、魚津市が取組む 6 次産業化への推進にも役立つと考えた。そこで、私たちが行っているバイ貝を利活用した光触媒実験をどう思うか質問した。④の調査結果より多くの方々が興味を持っていただいたことが分かった。そこで、今回明らかになった研究結果を発表するだけではなく、環境教育材料にも応用し、地域資源を使って環境に興味を持ってもらえる活動を試みたいと考えた。

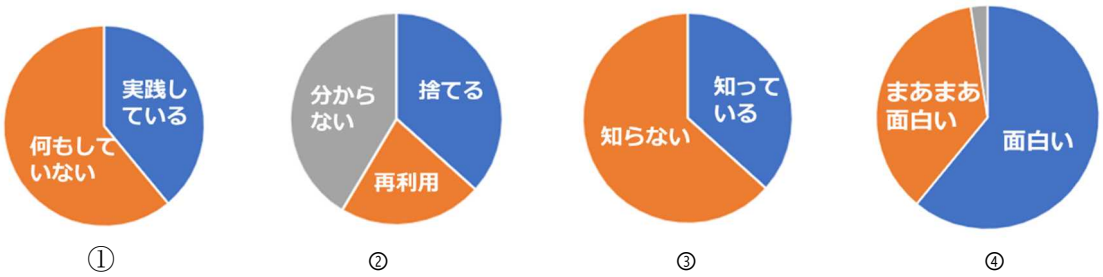



図 14　食品廃棄物に関する意識調査
① 食品廃棄物の削減に向けた取組み、② バイ貝の貝殻の処理方法
③ 貝殻の利用方法、④　バイ貝を使った光触媒について

3.10　バイ貝/酸化チタン複合微粒子を用いた環境教育材料の提案

廃棄食材で調製した光触媒材料を用いて、ものづくり教室などで使用できる環境教育材料の作製を検討した。

今回は、試作品として、酸化チタン（市販品：アナタース型）を用いて太陽電池の作製を試みた。構成要素を表 2 に、作製した太陽電池を図 15 に示す。

表 2　太陽電池の作製材料

| 構成要素 | 材料 |
|---|---|
| 透明電極 | 導電性ガラス |
| 酸化チタン | アナタース型（Wako） |
| 色素 | ハイビスカス |
| 電解溶液 | ヨウ素溶液 |

$TiO_2$ の製膜は、$TiO_2$ 2 g と PEG 4 mL を混合し、ペースト状にしたものを導電性ガラス表面にガラス棒を使ってコーティングした。乾燥させたものを 400℃で焼成した。対極は、6B の鉛筆でカーボンコーティングした。また、焼成した $TiO_2$ 薄膜にハイビスカスの成分を吸着させ、電解質を滴下してから太陽電池を組立てた。今回作製した配合では、プロペラを回転させることができなかった。今後は、可視光で光触媒能がみられるバイ貝-酸化チタン複合微粒子を用いて太陽電池を作製し、環境教育材料としたい。小中学生対象のものづくり教室や環境イベントで活用できるようにしたい。

私たちは、バイ貝の利活用を通して、SDGs の目標 つくる責任とつかう責任（１２）にあてはめて、多くの方々に体験してもらい、環境啓発活動を行っていきたい。

(a)　電極の作製　　(b)　色素吸着　　(c)　作製した太陽電池

図 15　太陽電池の作製の様子

【結論】

第 4 章　結論

本研究により、以下のことが明らかとなった。

1. バイ貝の分散液と酸化チタンの前駆体を加水分解して、バイ貝/ $TiO_2$ 複合微粒子を調製することができた。

2. 調製した各種試料の物性について評価した。調製した試料は、200℃焼成のため、完全にアナタースへ転移しておらず、アモルファス構造を含むことが分かった。

3. 貝殻（粉末）/ $TiO_2$ 複合微粒子は、可視光照射で最も光分解能が高いことが分かった。暗所では、MO の残存率が高いことから、物理吸着によるものではなく、光分解が起きていることが明らかとなった。

4. 熱分析やバンドギャップエネルギーより、バイ貝（粉末）/$TiO_2$ 複合微粒子は、アモルファス構造を維持できることが示唆された。これにより、新しい準位が形成され、弱いエネルギー（可視光）で光分解できたと考えた。しかし、バイ貝のカルシウムによる効果であるか、又はバイ貝粉末による効果であるかがまだ明らかとなっていないため、今後構造解析を行い詳細に調べる予定である。

5. 地域の方へのインタビューにより、海洋生物の付着で水族館の取水口が塞がることや漁具に付着し操業に支障をきたすことが分かった。そこで、今後は分解物質を貝の固定成分に変えて光分解を行い、海洋生物の付着防止を試みる。

6. 調製したバイ貝/酸化チタン複合微粒子を用いて、太陽電池を作製することで環境教育材料に応用することを提案できた。多くの方に体験していただき、SDGs の目標 つくる責任とつかう責任（１２）に当てはめて、環境問題の啓発活動につなげたい。

【参考文献】

第 5 章　参考文献

[1] 魚津市６次産業化等推進戦略，魚津市
[2] 磯舜也，日本海水学会誌, 1996, 50, 5
[3] 漁業系廃棄物処理ガイドライン（改訂），環境省環境再生・資源循環局, 2020
[4] 大谷文章，高島舞，光触媒が一番わかる，技術評論社, 2019
[5] 山下弘巳　他，触媒・光触媒の科学入門，講談社, 2013
[6] 日本食品標準成分表 2015 年版（七訂）分析マニュアル，第 2 章
[7] 野田博行・及川和夫・尾形健明・松木健三・鎌田仁，日本化学会誌, 1986, 8, p1084-1090

【謝辞】

本研究は令和３年度日本海学研究グループ支援事業の助成を受けて行われました。