

Introduction

◆ 世界の飲料水問題について

世界人口の26%にあたる約20億人は安全に管理された飲料水が利用できない
→ 低成本で簡易的な洗浄技術の開発が必要

◆ 酸化チタンTiO₂光触媒 (TiO₂+UV → 強い酸化力+超親水性)

✓ 紫外光照射により、吸収したエネルギーで強い酸化力を持つ活性酸素種を生成⁽¹⁾

環境浄化ではすでに幅広く使われているが、水質浄化分野では現時点でも実用化例が少ない

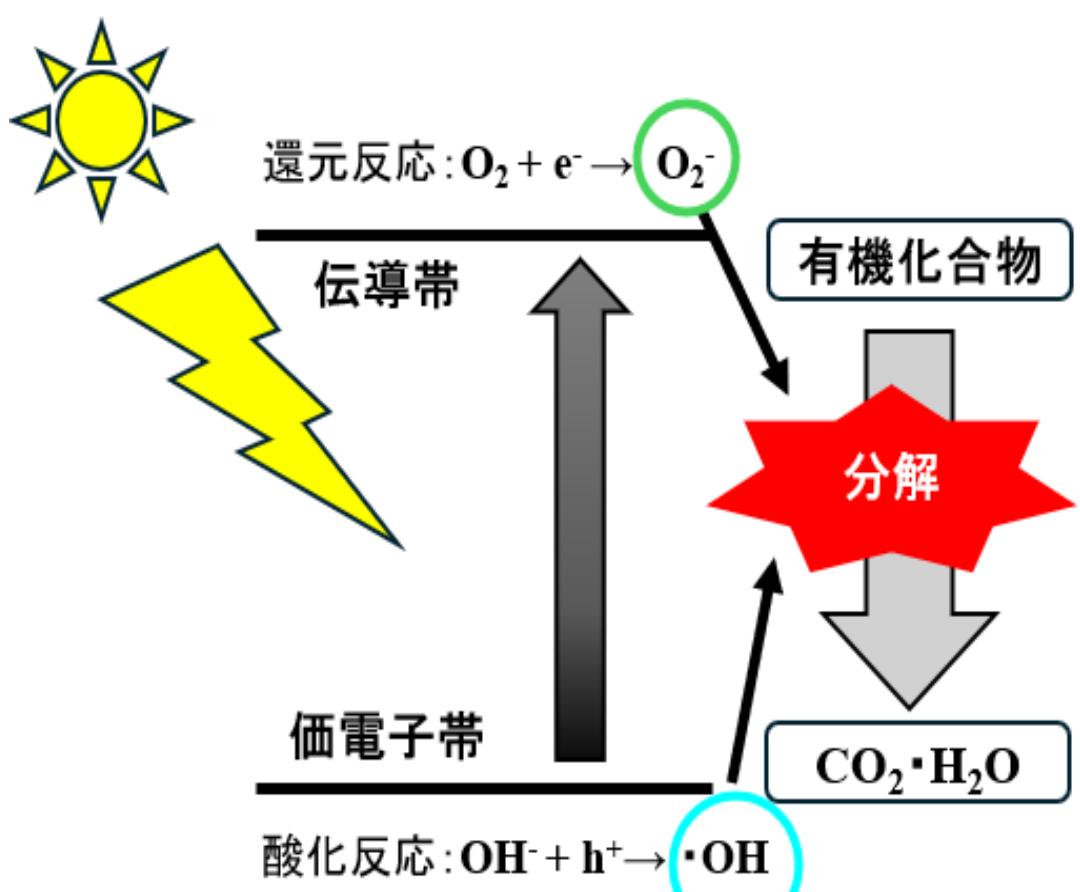


図1. 光触媒による有機物の分解.

先行研究①

◆ TiO₂セラミック光触媒合成

➤ 特徴

- 高い剛性と比表面積（高い触媒活性）
- 長期間の水質浄化が可能（水中耐久性）

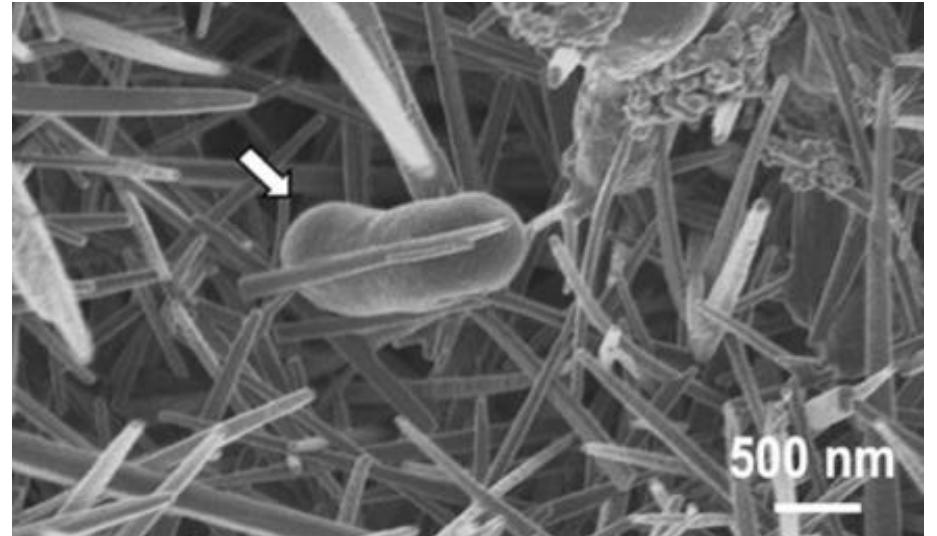
➤ 課題

- 反応管への光触媒の密充填（影の発生）
- 光触媒機能は天候に依存

⇒ 昼夜問わず殺菌ができる複合材料合成が求められている。

◆ 先行研究②：アラゴナイト担持TiO₂セラミック光触媒

1.光触媒表面上に針状のCaCO₃結晶（Aragonite）析出



2.細菌の細胞壁を物理的に破壊（メカノ殺菌効果）

常時殺菌可能

図2. アラゴナイトナノニードルによるメカノ殺菌。⁽³⁾

研究目的：TiO₂セラミックの最適な合成条件と
針状アラゴナイト固定化技術の検討

Experiment

合成法：ジルゲル法

PT-01 + TG-101 + HPMC

100 g 0.5 wt% 0.1 wt%

60.0 wt%濃縮 60 °C / 300 rpm

全重量 40.0 wt%

成型 (シリコーン型, テラコッタ型)

自然乾燥 (12 h)

焼成 500 - 900 °C
(100 °C毎)

TiO₂セラミック

物性評価：XRD測定,窒素吸脱着測定

光触媒活性評価：ギ酸分解実験(図5)

試薬

a. チタンクロロイドジル

→ PT-01, 光触媒研究所製

b. 結晶性セルロース

→ TG-101, 旭化成製

c. Hiメトローズ

→ HPMC, 信越化学製

bとcは増粘効果, 空孔の生成,

成型性向上の付与が役割

シリコーン型 テラコッタ型

シリコーン型

テラコッタ型

ガラス管断面図

UV λ = 365 nm

図4. 成型に使用した型枠.

閉鎖循環系

ギ酸分解実験
①:HCOOH aq. 1.0 mM
アラゴナイト析出実験
②:CaSO₄ + Mg(HCO₃)₂ + Ca(HCO₃)₂ + SrSO₄

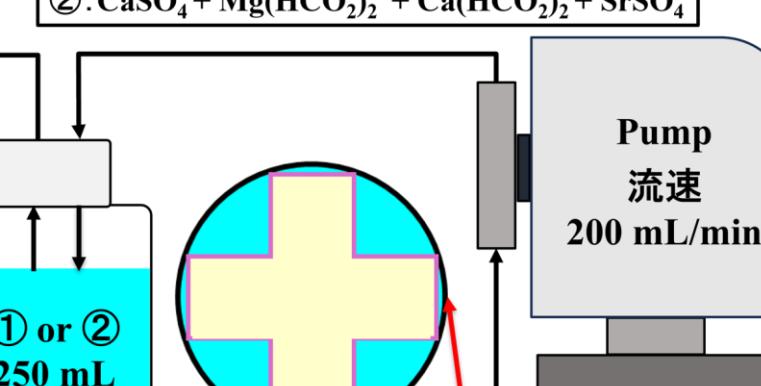


図5.閉鎖型循環装置.

ギ酸分解実験

TiO₂セラミック 500 - 900 °C
(シリコーン型, テラコッタ型)

ガラス管300 × 6 mm I.D.充填

ギ酸分解実験(5 h),閉鎖循環系(図5)
✓ 最初の1hはTiO₂吸着(光照射無)
✓ 光照射後, 1h毎にサンプリング

イオンクロマトグラフ(IC)
⇒ 分解反応速度k [h⁻¹]の算出

アラゴナイト析出実験

TiO₂セラミック
(シリコーン型, テラコッタ型)

ガラス管300 × 6 mm I.D.充填

アラゴナイト析出実験(24 h)
閉鎖循環系(図5)

アラゴナイト担持TiO₂セラミック
物性評価：XRD測定, SEM観察

殺菌能評価：発光画像解析

シリコーン型に菌液
(発光細菌)を注入

図7になるようにセット
① 菌液のみ
② TiO₂セラミック
③ アラゴナイト担持TiO₂

発光画像解析
0, 1, 3, 5, 10, 20, 30 min毎に
発光強度X [p/s/cm²/sr]を測定

TiO₂ アラゴナイト
菌液のみ セラミック 担持TiO₂

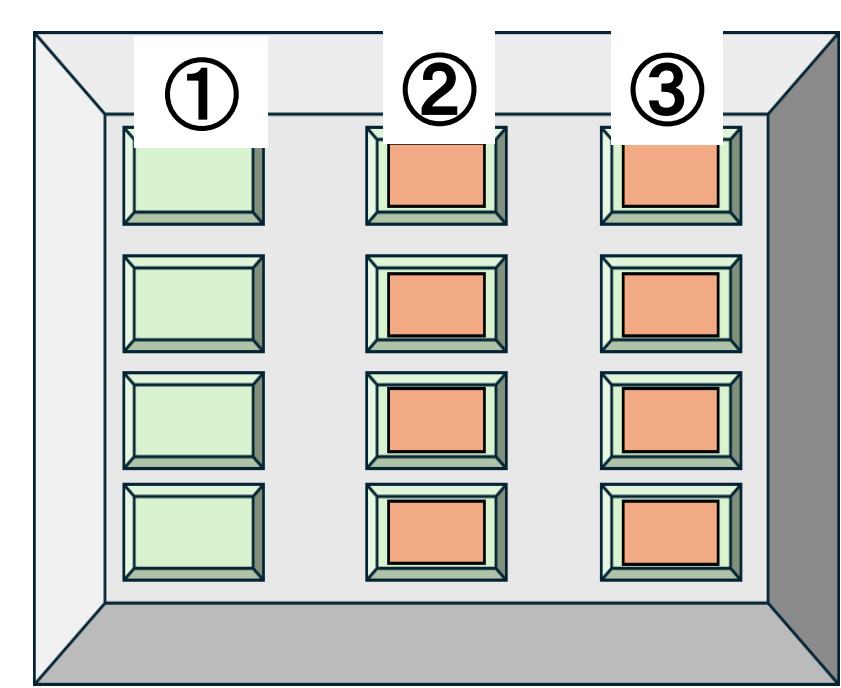


図7.発光画像解析に用いるシリコーン型.

〈ガラス管に充填したTiO₂セラミック〉

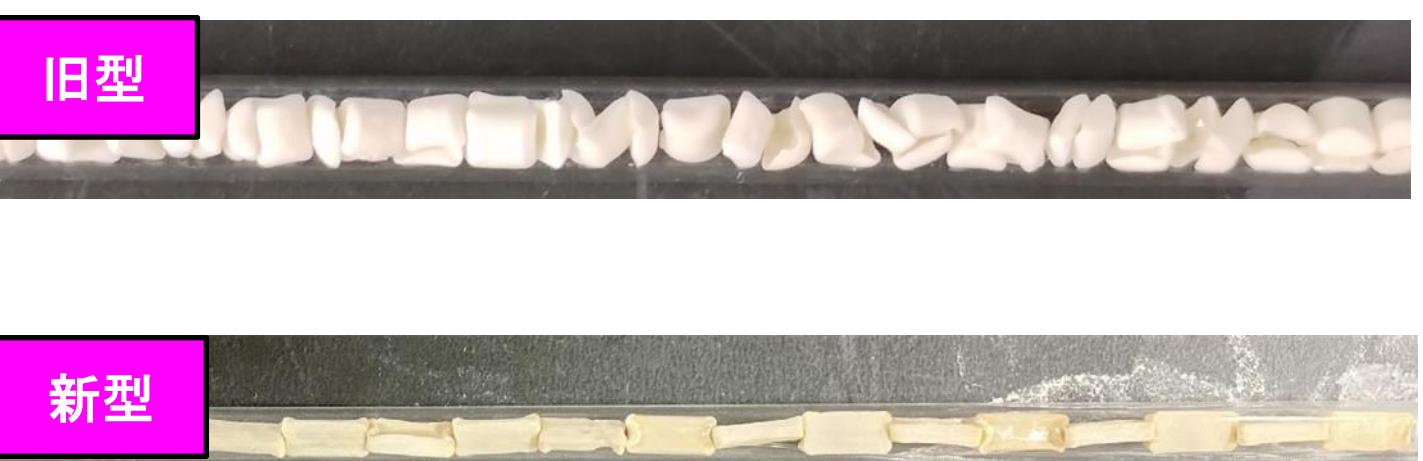


図6.ガラス管に充填したTiO₂セラミック.

端面に凹みを加えることで、互い違いに充填可能.

→ 影をなくすことで受光率の改善に成功

Result and discussion

結晶相同定：X線回折測定結果

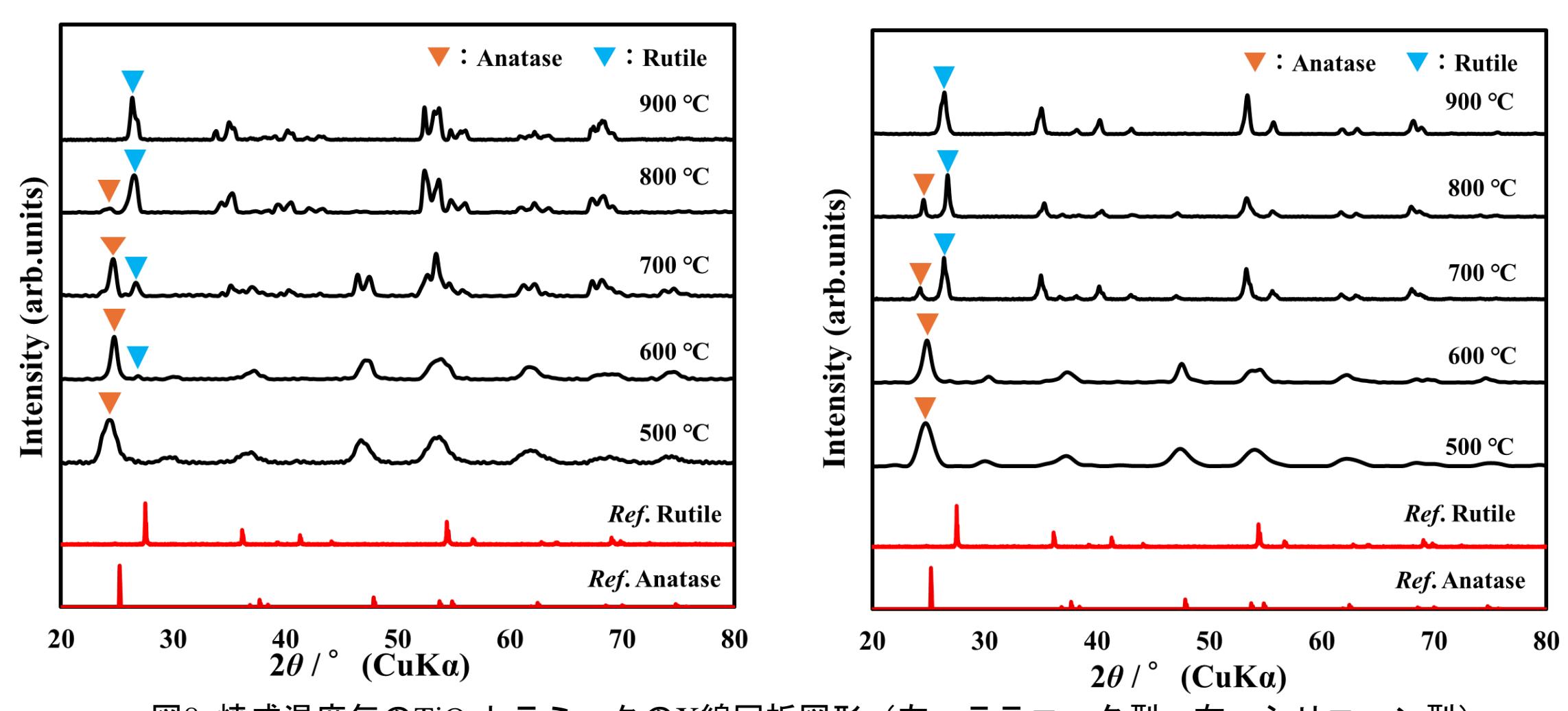


図8. 烧成温度毎のTiO₂セラミックのX線回折图形（左：テラコッタ型, 右：シリコーン型）.

700 °C以降ルチル相に相転移 ⇒ 光触媒としての使用は600 °C焼成が上限.

窒素吸脱着測定結果：比表面積

表1. 窒素吸脱着測定結果.

温度 [°C]	比表面積 [m ² /g]	
	シリコーン型	テラコッタ型
500	61.5	85.8
600	35.3	37.4
700	3.0 × 10 ⁻²	22.8
800	5.0 × 10 ⁻²	6.1 × 10 ⁻¹
900	4.0 × 10 ⁻³	2.0 × 10 ⁻¹

焼成温度の上昇に伴い、比表面積が減少.

→ 高温焼成で細孔が収縮.

シリコーン型並びにテラコッタ型で成型した光触媒の最適焼成温度は600 °C及び500 °C.

ギ酸分解実験結果

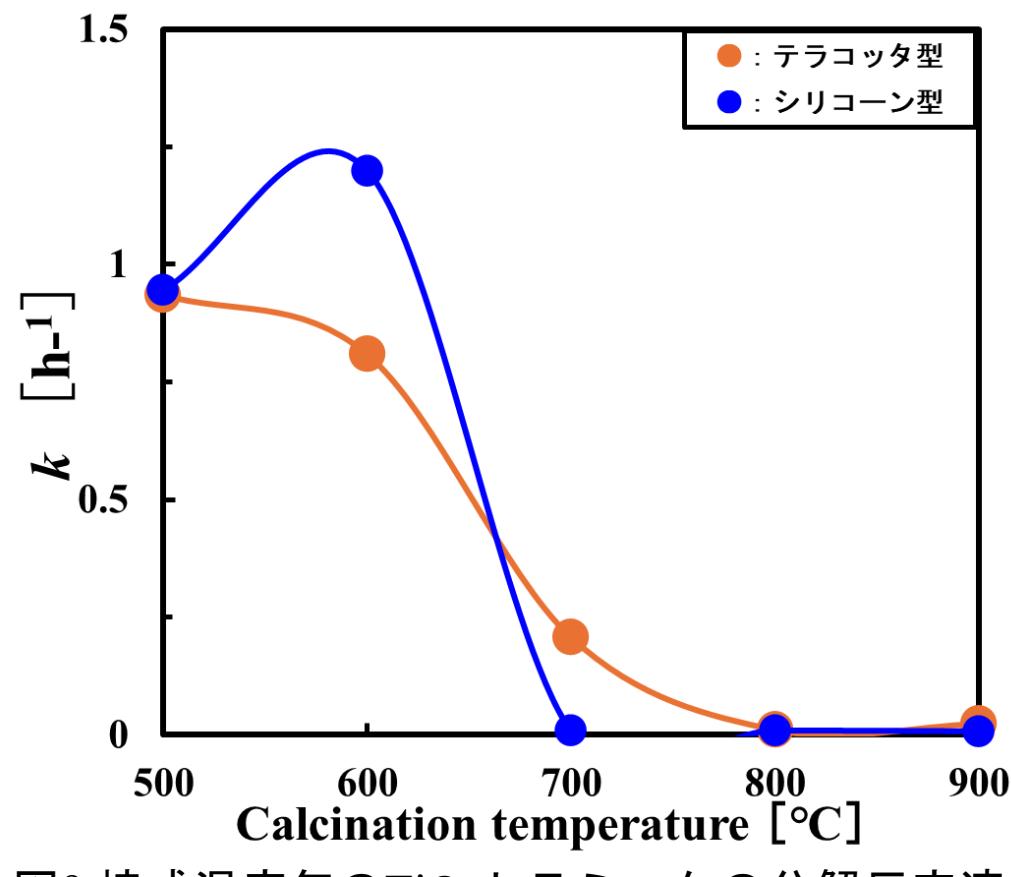


図9. 烧成温度毎のTiO₂セラミックの分解反応速度.

焼成温度の上昇に伴い、分解反応速度kが減少.

→ 高温焼成でルチル相に相転移、比表面積が減少.

Conclusion

✓ シリコーン型とテラコッタ型で成型したTiO₂セラミック光触媒において光触媒活性および相転移温度の差が見られた。これはゲルの乾燥過程における水の蒸発挙動の違いに起因するネットワーク構造内の構造水に由来すると考えられる。

✓ XRD, SEM観察, EDXの結果より、テラコッタ型のTiO₂セラミックにアラゴナイトがより多く析出する理由はTiO₂セラミック表面のナノサイズの粗さに起因するものと考えられる。

✓ テラコッタ型から合成したTiO₂セラミックに担持した針状アラゴナイトが最も高い殺菌能を示したことから、この系が水処理材料として最適であると期待される。

アラゴナイト担持TiO₂セラミックの物性評価結果

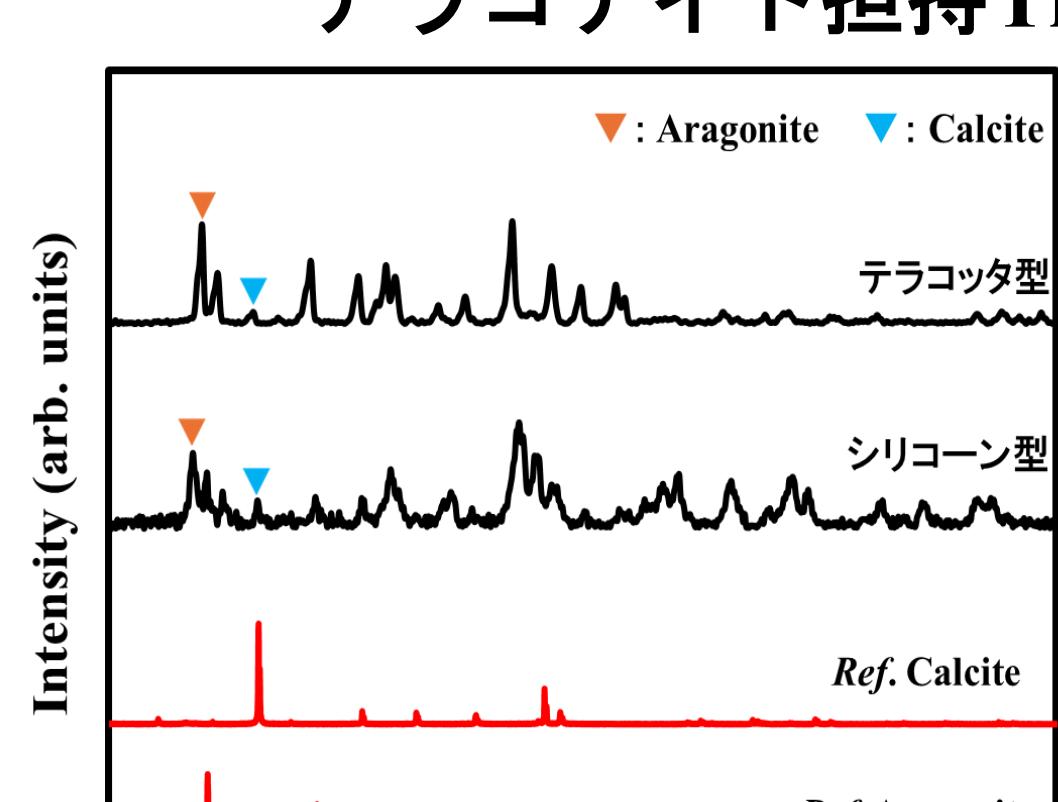


図10. アラゴナイト担持TiO₂セラミックのX線回折图形.

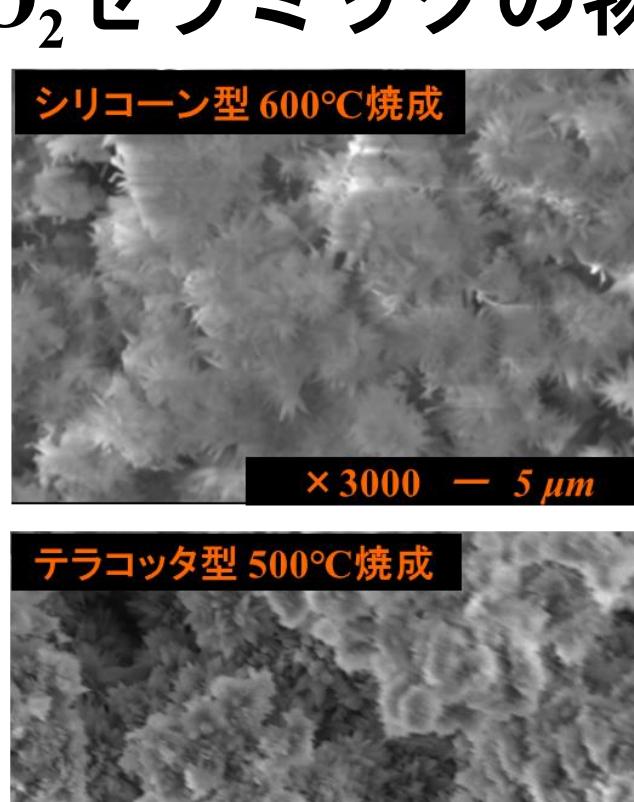


図11. アラゴナイト担持TiO₂セラミックのSEM像.

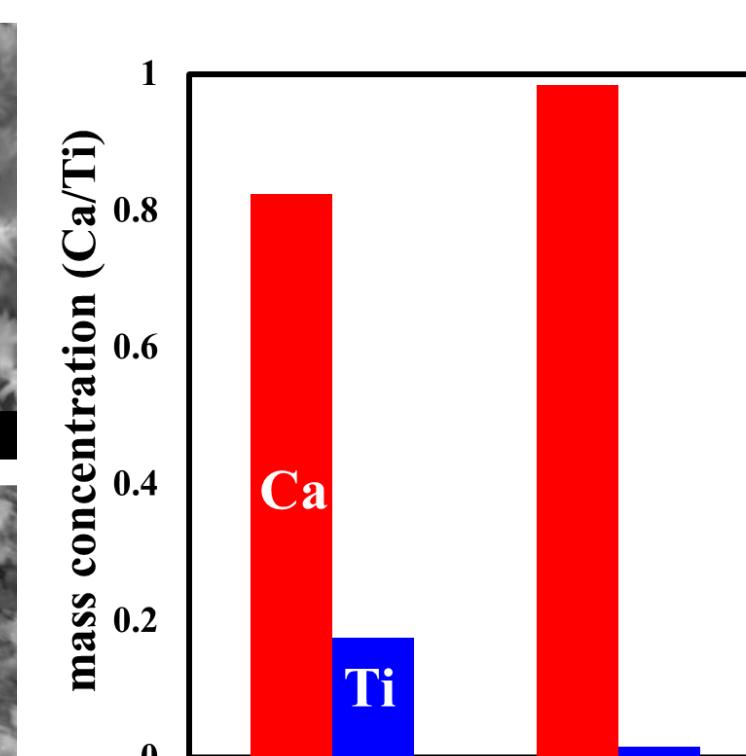


図12. 光触媒表面上の質量濃度.

✓ TiO₂セラミック表面の殆どがCaで覆われている.

TiO₂セラミック表面に針状アラゴナイトが析出.

暗条件下における殺菌能評価

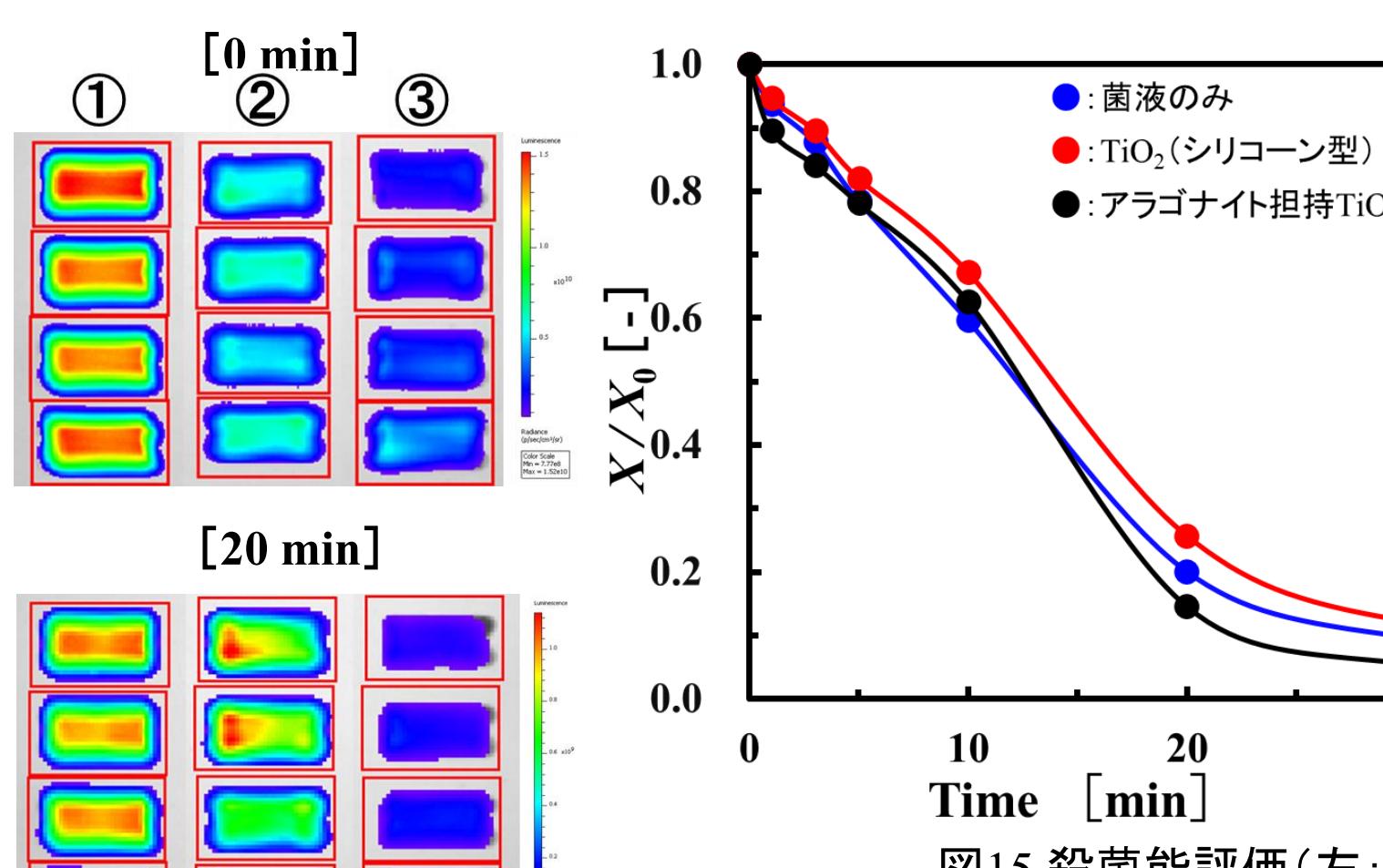


図13. 発光細菌の発光画像.
(テラコッタ型TiO2セラミック使用)

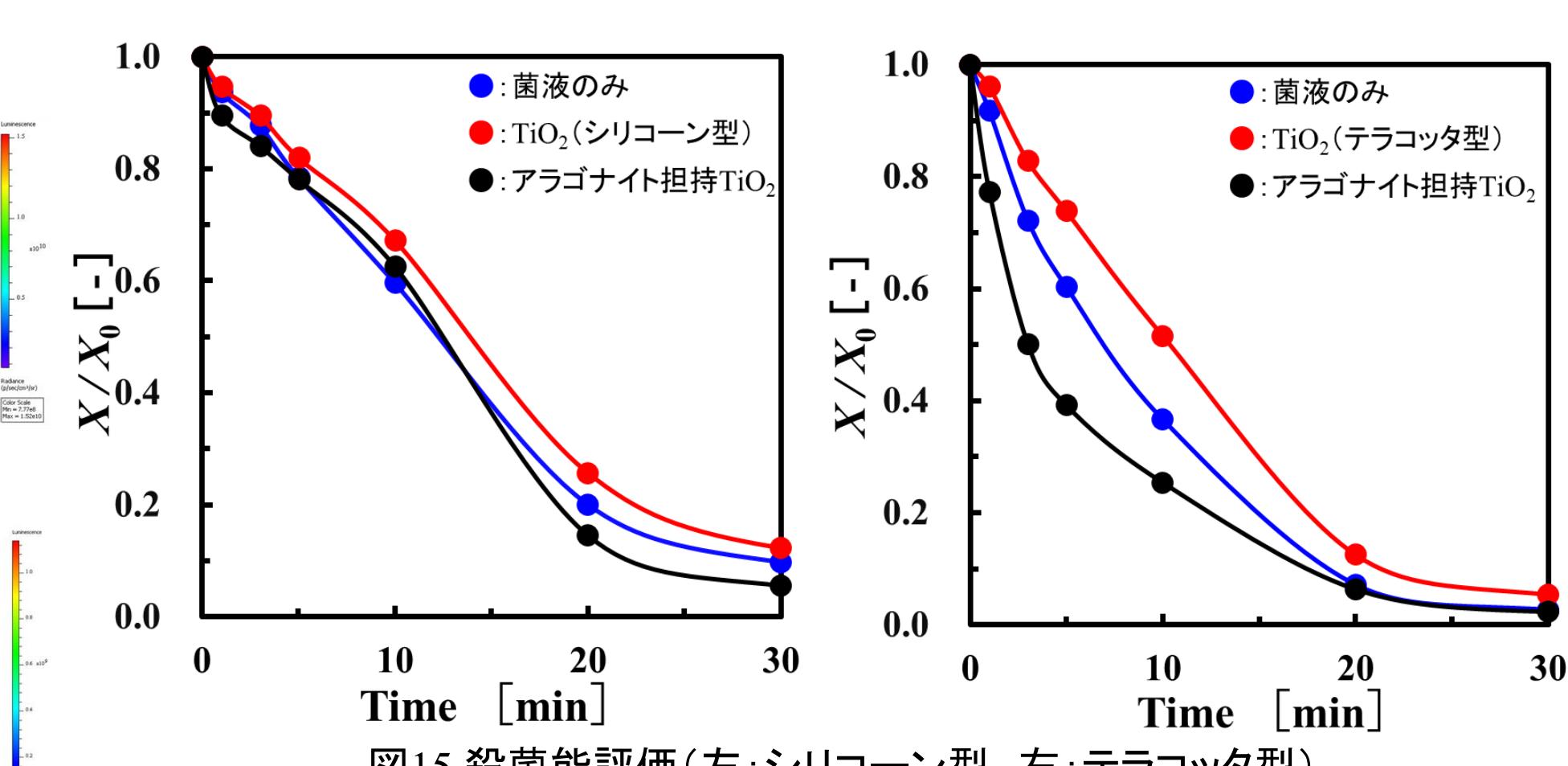


図14. 殺菌能評価(左:シリコーン型、右:テラコッタ型).

✓ アラゴナイトが発光細菌に対してメカノ殺菌効果を発現した.

テラコッタ型のアラゴナイト担持TiO₂セラミックが最も高い殺菌能を示した.