

REHSE「高校生による環境安全とリスクに関する自主研究活動支援事業」

## 2021年度 研究活動報告書

### 廃棄食材を利活用した光機能性材料の開発

富山県立魚津工業高等学校 環境科学部

#### 1. 背景（研究の動機、前年度までの成果）

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。全国的に、ホタテ貝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。昨年度は、貝殻を塩酸で溶解しただけで、成分の確認などは行わずに酸化チタンと複合させた。今年度は、貝殻と酸化チタンとの複合方法を再度検討し、複合微粒子を調製した。その複合微粒子の物性にも注目して研究を進めた。

#### 2. 目的

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、バイ貝の貝殻を活用して酸化チタン複合粒子を調製し、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。

#### 3. 活動の内容

##### 3.1 出前講義

①日時：2021年7月15日（木）10時50分～11時40分

場所：富山県立魚津工業高等学校

講義題目：「海の水環境」

講師：富山県環境科学センター（水質課）中易佑平



②日時：2021年11月13日（土）10時00分～11時00分

場所：富山県立魚津工業高等学校（オンライン）

講義題目：「空飛ぶマイクロプラスチックをつかまえる！～地球表層を巡るプラスチック問題を考えよう～」

講師：早稲田大学（創造理工学部）大河内 博

### 3.2 見学

日時：2022年1月17日（月）

場所：魚津埋没林博物館

見学の目的：貝を専門とする学芸員にインタビューし、貝の特性について学ぶため。また、貝類の付着により生じる地域課題について調査するため。

講師：埋没林博物館 学芸員 門田信幸

### 3.3 その他の活動

①とやま環境フェア 2021（小規模リアル会場）

令和3年12月4日（土）

一般の方を対象にしたものづくり教室を開催した。また、研究活動について紹介した。web アンケートも実施し、多数の方に回答していただいた。

②水質、大気汚染調査の実施

魚津市、黒部市内の河川の水質調査を行った。また、富山市、滑川市、魚津市、黒部市内で窒素酸化物の大気汚染調査を行った。環境イベントで調査結果を報告した。



## 4. 研究の成果

### 【本研究で得られた成果】

金属や無機系酸化物微粒子の物性に関する研究は多くの分野で研究され、例えば、Pd、Rh、Au、Agなどの金属微粒子やSiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>などの酸化物微粒子の報告がある。特に酸化物微粒子は金属アルコキシドの加水分解によって、容易に得られることが知られている。特に、酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）は光照射により電荷分離によって被分解物質を光分解することが知られている。可視光領域での光エネルギーで効率よく光分解させるため、TiO<sub>2</sub>に他のイオンをドーピングしたり、他の金属を接触したり工夫されている。

そこで、本研究は、廃棄食材のバイ貝に注目し、バイ貝とTiO<sub>2</sub>との複合方法を検討し、可視光で光分解できる光触媒材料の開発を試みた。Caの成分に注目して、バイ貝を塩酸で溶解したものを使用した貝殻(溶液)/TiO<sub>2</sub>に加え、貝殻の粉末を分散させたものとTiO<sub>2</sub>を複合させた微粒子貝殻(粉末)/TiO<sub>2</sub>をあらたに調製し、微粒子の物性や光分解能を比較検討した。その結果、後者の複合微粒子が最も光分解することが明らかとなった。

### 【実験操作】

#### 1. 酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）の調製

酸化チタンの前駆体を Tetrabutyl Orthotitanate (TBOT)（東京化成）を使用し、sol-gel法で調製した。4vol% TBOT/Cyclohexaneに、所定量の水を加え加水分解させTiO<sub>2</sub>を調製した。加水分解反応は2時間攪拌して行った。水とTBOTの物質質量比は、1:300となるようにした。

#### 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（関東化学）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。

### 3. バイ貝の成分を含んだ溶液の調製

貝殻を 300 度で 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。粉砕後の貝殻を精製水に 4.0 w/v% となるように分散した。この分散液に、HCl を滴下し、貝殻を溶解した。未反応物質はろ過し取り除いた。

### 4. バイ貝分散液の調製

貝殻を 300 度で 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。粉砕後の貝殻を精製水に 4.0 w/v% となるように分散した。

### 5. 複合微粒子の調製

4vol% TBOT/Cyclohexane に、CaCO<sub>3</sub> 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 (sol-gel 法)。24 時間攪拌し、TBOT を加水分解して貝殻/TiO<sub>2</sub> 複合微粒子を調製した。Ca と Ti の物質質量比は、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・乾燥させて後、200°C で 3 時間焼成した。

### 6. 光分解実験

TiO<sub>2</sub> 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°C、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<sub>2</sub> 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<sup>2</sup>、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。

### 7. TG-DTA 測定

200°C 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：25°C~800°C、リファレンス：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、容器：アルミナ、試料質量：10 mg、測定雰囲気：大気、昇温速度：15°C/min

### 8. 粉末の吸光度測定

200°C で 3 時間焼成した複合微粒子の吸光度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、積分球測定を行った。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・考察】

本研究活動で得られた成果

#### 1 研究計画

- ① バイ貝の貝殻に含まれる成分確認 (定性実験)
- ② 貝殻と酸化チタンの複合方法の検討
- ③ 複合微粒子の物性評価 (TG-DTA 測定、バンドギャップ測定)
- ④ 可視光照射による光触媒能の評価
- ⑤ 貝殻と酸化チタン複合微粒子の応用

#### 2 結果・考察

- ① バイ貝の貝殻に含まれる成分確認 (定性実験)

貝殻の主成分であるカルシウムが、塩酸で溶解した貝殻に含まれることを確認するため、炎色反応による定性試験を行った。図 1 に示すように、オレンジ色に発光したことから、バイ貝を塩酸で溶解したものには、Ca が含まれることを確認した。



図 1 炎色反応の様子

② 貝殻と酸化チタンの複合方法の検討

sol-gel 法により調製した各種複合微粒子 (200°C焼成) の外観写真を図 2 に示す。参考として市販品の  $\text{TiO}_2$  (WAKO) アナターズ型の様子も示す。これより、3 時間の 200°C焼成後は、 $\text{TiO}_2$  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) / $\text{TiO}_2$ )、(e)は、貝殻の粉末を水に分散させたもの (貝殻 (粉末) / $\text{TiO}_2$ ) を TBOT と加水分解させて、 $\text{TiO}_2$  と複合した。

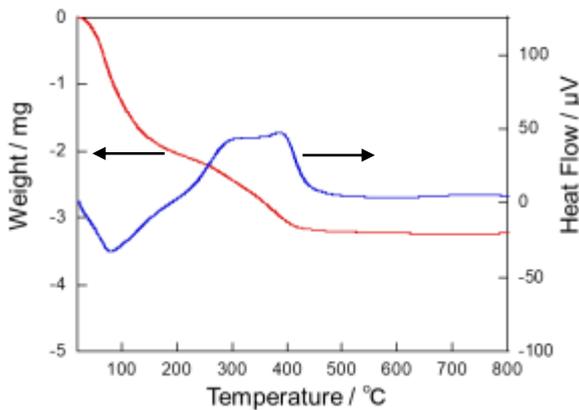


(a) 市販品 (b)  $\text{TiO}_2$  (c)  $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$  (d) 貝殻 (溶液) / $\text{TiO}_2$  (e) 貝殻 (粉末) / $\text{TiO}_2$

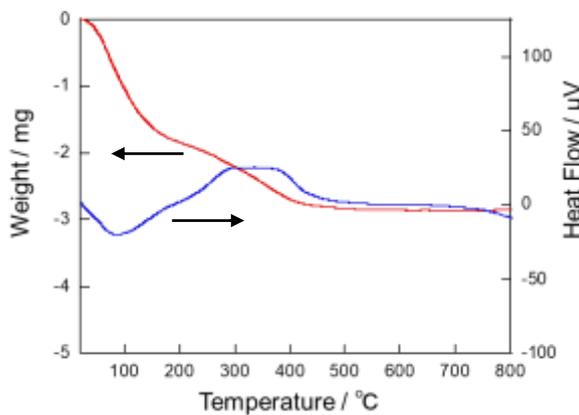
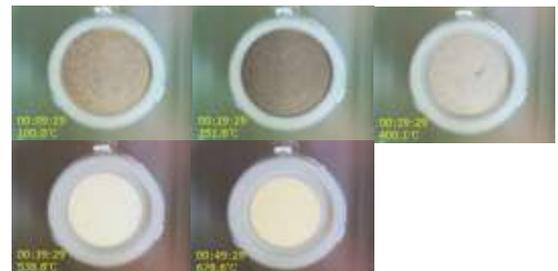
図 2  $\text{TiO}_2$  を含有した微粒子の外観写真

② 複合微粒子の物性評価 (TG-DTA 測定、バンドギャップ測定)

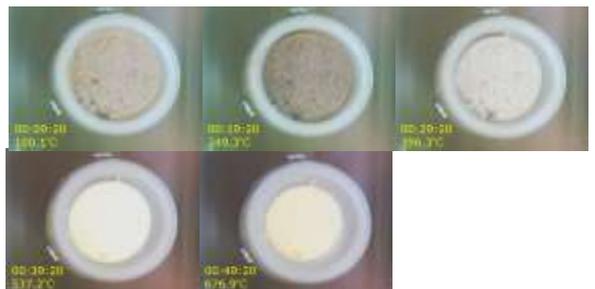
予め 200°C焼成した各種複合微粒子を 25°C~800°Cまで空気中で TG-DTA 測定をした。その結果を図 3 に示す。調製した  $\text{TiO}_2$ 、貝殻 (溶液) / $\text{TiO}_2$  は、TG 曲線の熱的安定領域の約 400°C付近で DTA 曲線に発熱ピークが確認できた。文献値よりアナターズ転移が起きたと考えられる。しかし、図 3 に示すように貝殻 (粉末) / $\text{TiO}_2$ のみ 400°C付近のアナターズ転移が小さかった。また、測定開始からプラトー付近までの重量減少率は最も小さく -20%となった。貝殻を直接  $\text{TiO}_2$  に複合させることによりアナターズ転移が抑制されることが示唆された。

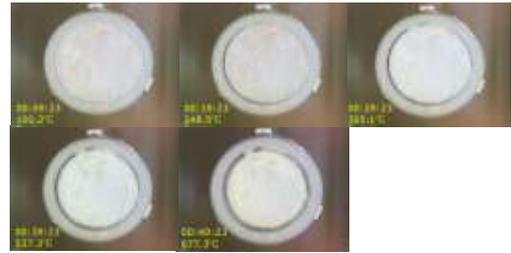
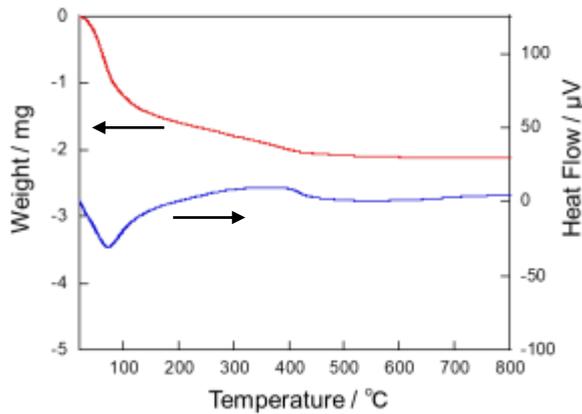


(b)  $\text{TiO}_2$



(d) 貝殻 (溶液) / $\text{TiO}_2$





(e) 貝殻 (粉末) /TiO<sub>2</sub>

図3 各種複合微粒子のTG-DTA 曲線と外観写真

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4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。バンドギャップを算出したところ、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<sub>2</sub> 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。

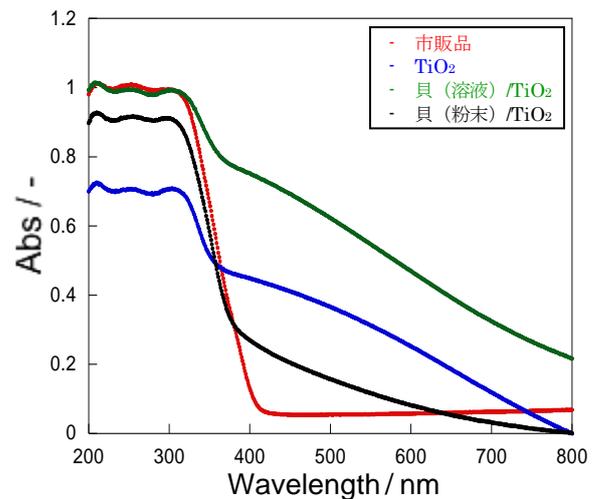


図4 各種微粒子の吸光度

### ③ 可視光照射による光触媒能の評価

図5に自作した光照射装置の外観写真を示す。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6と図7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。sol-gel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<sub>2</sub>を被覆した貝殻(粉末)/TiO<sub>2</sub>が最もMOの残存率が低くなることが分かった。暗所では分解しないことを確認したことから、MOを除去できる力が高いことが示された。今後、貝が固定するとき分泌する成分を使った光分解実験を行う。

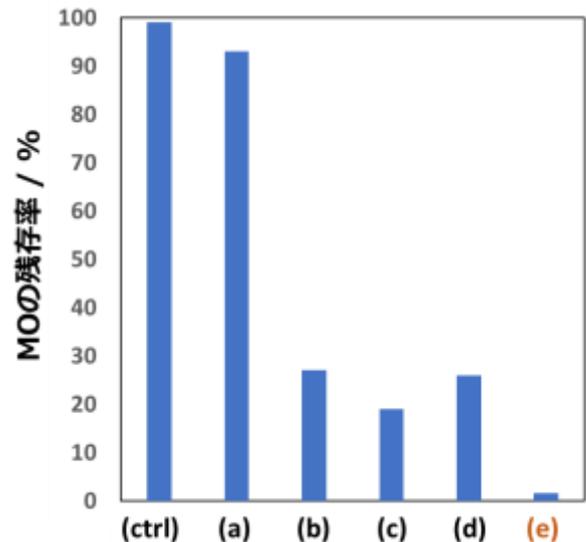


図6 光分解実験  
(ctrl)MO, (a)市販品, (b)TiO<sub>2</sub>, (c)CaCO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, (d)貝殻 (溶液) /TiO<sub>2</sub>, (e)貝殻 (粉末) /TiO<sub>2</sub>

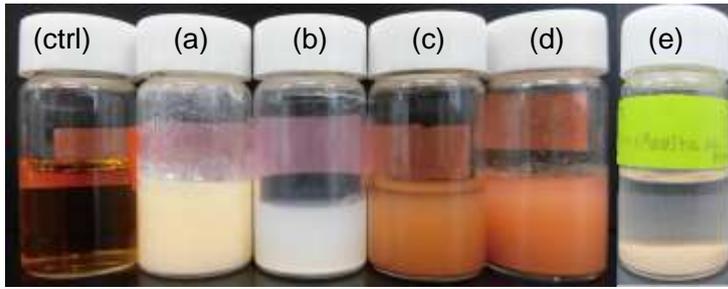


図7 光照射後の各種試料の外観写真

- (ctrl)メチルオレンジ単独 (a)市販品 (b)  $\text{TiO}_2$   
 (c)  $\text{Ca/TiO}_2$  複合微粒子  
 (d)貝殻(溶液) /  $\text{TiO}_2$  複合微粒子  
 (e)貝殻(粉末) /  $\text{TiO}_2$  複合微粒子



図5 光照射装置

⑤ 貝殻と酸化チタン複合微粒子の応用

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 アナターズ型)を用いて太陽電池の作製を試みた。構成要素を表1に、作製した太陽電池を図8に示す。

$\text{TiO}_2$ の製膜は、 $\text{TiO}_2$  2g 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  $\text{TiO}_2$  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つた。今後は、可視光で光触媒能がみられる貝殻/ $\text{TiO}_2$  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。

表1 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	アナターズ型 (Wako)
色素	ハイビスカス
電解溶液	ヨウ素溶液



(a) 電極の作製



(b) 色素吸着



(c) 作製した太陽電池

図8 太陽電池作製の様子

5. 研究成果の発表

①日時：2021年10月1日(金)～2022年1月16日(日)

発表の場：とやま環境フェア 2021 in web

発表題目：「魚津の「バイ貝」を利活用した光触媒材料の提案」

発表形態：□口頭発表 □ポスター発表 ■その他(web)

発表者名：升谷 壱輝(2年)、脇坂 叶夢(2年)

②日時：2021年11月13日(土) 10時00分～12時00分

発表の場：環境講演会 2021

発表題目：「廃棄食材を利活用した光機能性材料の開発」

発表形態：■口頭発表 ■ポスター発表 □その他( )



発表者名：升谷 壱輝（2年）、脇坂 叶夢（2年）

③日時：2021年12月4日（土）10時00分～12時00分

発表の場：とやま環境フェア 2021 小規模リアル会場

発表題目：「廃棄食材のバイ貝を利活用した光機能性材料の開発」

発表形態：□口頭発表 ■ポスター発表 □その他（ ）

発表者名：升谷 壱輝（2年）、脇坂 叶夢（2年）



④日時：2021年12月26日（日）14時00分～16時00分

発表の場：令和3年度科学教育振興助成成果発表会

（中谷医工計測技術振興財団）

発表題目：「地域活動で生じる課題に注目した工業高校生が提案する環境教育材料の開発と実践」（オンライン）

発表形態：■口頭発表 □ポスター発表 □その他（ ）

発表者名：升谷 壱輝（2年）



## 6. 「環境安全とリスク」に関する意見と感想

私たちは、昨年に引き続き食品廃棄物となるバイ貝の貝殻に注目した研究を進めました。バイ貝を利活用して光触媒材料の調製を試みました。有害物質を安全な材料で分解できれば、環境にも非常に優しい技術になると思います。さらに、捨てられる予定の材料を利活用することで、SDGsの目標達成につながると思います。私たちは、多くの方々のインタビューを通して漁具以外に、貝殻によって取水口の配管が詰まる課題があることを知りました。私たちが提案する貝殻を利活用した光触媒材料で地域課題を解決できるように今後も研究活動を続けたいと思います。また、環境保全活動としてもものづくり教室で使用できる環境教育材料へ応用できるようにしたいと思います。

## 7. 今後の課題

貝殻と酸化チタンの複合方法を再度検討し直した。昨年度よりも、光分解能が良い材料を調製することができた。しかし、今年度の課題であった、貝類が漁具に付着しにくくするためのモデル実験を行うことが出来なかった。今後は、貝類が付着するときに分泌する粘着成分を可視光で、光分解する実験を行う予定である。また、取水口における貝類の付着を抑えるための実験も検討していきたい。

## 8. まとめ

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、貝殻（粉末）/ $\text{TiO}_2$  複合微粒子を調製できた。
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、 $200^\circ\text{C}$ 焼成のため、完全にアナタースへ転移しておらず、アモルファス構造が含まれることが分かった。
3. 調製した貝殻（粉末）/ $\text{TiO}_2$  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。
4. 貝殻（粉末）/ $\text{TiO}_2$  複合微粒子を太陽電池に応用して環境教育材料として提案することができた。

## 9. 謝辞

REHSEによる研究助成をいただき、昨年度に引き続き光触媒に関する研究を実施しました。研究発表を通じて、地域資源を利活用した本研究は大変興味を持っていただきました。今後も多くの方々とのかわりを大切にしながら継続していきたいと思っています。助成していただきましたNPO法人研究実験施設・環境安全教育研究会に御礼申し上げます。