

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 9 月 25 日(25.09.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/148347 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/12 (2006.01) B01J 19/24 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) B01J 35/02 (2006.01)
B01J 19/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/056652
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 13 日(13.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-055936 2013 年 3 月 19 日(19.03.2013) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人信州大学 (SHINSHU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒3908621 長野県松本市旭 3 丁目 1 番 1 号 Nagano (JP).
- (72) 発明者: 宇佐美久尚 (USAMI Hisanao); 〒3868567 長野県上田市常田 3-15-1 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). 村上泰 (MURAKAMI Yasushi); 〒3868567 長野県上田市常

田 3-15-1 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP).

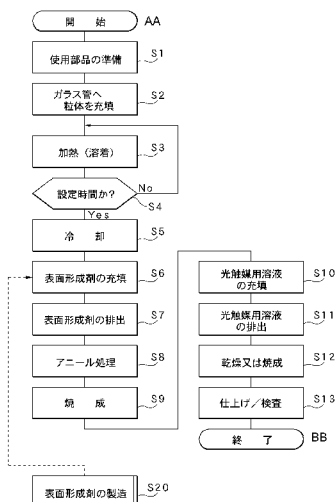
- (74) 代理人: 下田茂 (SHIMODA Shigeru); 〒3800813 長野県長野市緑町 1393-3 富士火災長野ビル 5 階 Nagano (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING POROUS SURFACE, METHOD FOR MANUFACTURING PHOTOCHEMICAL REACTOR, AND PHOTOCHEMICAL REACTOR

(54) 発明の名称: 多孔質面形成方法, 光化学反応器の製造方法及び光化学反応器

[図1]



S1 Prepare components to be used
S2 Fill glass tube with particles
S3 Heat (weld)
S4 Setting time?
S5 Cool
S6 Fill with surface formation agent
S7 Discharge surface formation agent
S8 Perform annealing process
S9 Sinter
S10 Fill with optical catalyst solution
S11 Discharge optical catalyst solution
S12 Dry or sinter
S13 Finish and inspect
S20 Manufacture of surface formation agent
AA Start
BB End

(57) Abstract: Provided is a porous surface (Ef) formed by adding, to a silica dispersion liquid (Ag) containing alkoxysilane, numerous silica particles (Bm...) selected so that the particle diameter is at least 1 μm and the particle diameter is within a size range of 15% or less relative to the outer diameter of particles (3), generating a surface formation agent (E) using the sol-gel method, applying this surface formation agent (E) to the inner surfaces (2f, 3f) of a glass tube (2), then applying heat processing to the surface formation agent (E) at a prescribed fixing temperature, and fixing the silica particles (Bm...) onto the inner surfaces (2f, 3f) of the glass tube (2) in a state in which some of the silica dispersion liquid (Ag) remains.

(57) 要約: アルコキシシランを含有するシリカ分散液 A g に、粒径が 1 [μm] 以上となり、かつ粒径が粒体 3 の外径に対して 15 [%] 以下となる範囲の大きさに選定した多数のシリカ粒子 B m... を添加し、ゾルゲル法を用いて表面形成剤 E を生成するとともに、この表面形成剤 E をガラス管 2 の内部面 2 f, 3 f に塗布した後、当該表面形成剤 E を所定の固着用温度により加熱処理し、シリカ粒子 B m... を、シリカ分散液 A g の一部が残留する状態でガラス管 2 の内部面 2 f, 3 f に固着することにより多孔質面 E f を設ける。



(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

多孔質面形成方法、光化学反応器の製造方法及び光化学反応器

技術分野

[0001] 本発明は、流体処理装置等を製造する際に用いて好適な多孔質面形成方法、光化学反応器の製造方法及び光化学反応器に関する。

背景技術

[0002] 従来、ガラス素材により形成した粒体の表面に二酸化チタンをコーティングして構成した光触媒体を、ガラス管等の容器に多数収容し、この光触媒体に光（紫外線）を照射するとともに、被処理水を通過させることにより、当該被処理水を浄化するようにした浄水装置（光反応器）は知られており、特許文献１には浄化装置が開示され、また、特許文献２には水処理装置が開示されている。

[0003] 特許文献１に開示される浄化装置は、ガラス等のように紫外線を透過させる材料で形成された両端が開放された外管と、この外管に収容されて、外管との間に、ガラスビーズ表面にアナターズ型二酸化チタンが被覆された光触媒が充填されると共に、被処理水が供給される処理空間を形成する内管と、外管の両端部に設けられたガラスフィルタと、外管の近傍に配置された紫外線を照射する紫外線ランプと、紫外線ランプから照射された紫外線を外管に向けて反射する反射板とを備えて構成したものであり、また、特許文献２に開示される水処理装置は、円筒形状容器である処理槽が、駆動装置の回転軸上に取り付けられ、中心軸を軸にして、毎分１～５回転程度の速さで回転するよう設置され、その内部には、球状ガラスの担体にアナターゼ型結晶からなる二酸化チタンを主成分としたコーティングが施された無数の光触媒体を収容しており、さらにこの光触媒体に対して光を照射する棒状紫外線ランプが配置され、さらに、処理槽の一方に被処理水の導入パイプが、また、他方に、排出パイプが設けられ、この処理槽に所定の流通量となるよう被処理

水が導入・排出されるように設定されたものである。

[0004] しかし、これら従来における浄水装置（浄化装置、水処理装置）は、次のような問題点があった。

[0005] 即ち、いずれの浄水装置も、ガラス素材により形成した粒体の表面に二酸化チタンをコーティングして構成した光触媒体を多数用いることにより、被処理水に対する二酸化チタン（光触媒）の接触面積を増大させて処理能力（処理効率）を高めている。一方、光触媒に対しては紫外線を照射する必要があるため、特許文献1のように、ガラス管に多数の光触媒体を充填した場合には、多くの光触媒体は他の光触媒体の陰になる。したがって、陰になる光触媒体は活性化されなくなり、紫外線の照射面積を増大させる観点からは不十分となる。結局、処理能力（処理効率）を高めるには限界がある。

[0006] また、特許文献2は、処理槽を毎分1～5回転程度の速さで回転させるため、この処理槽に収容された光触媒体はランダムに攪拌される。したがって、全ての光触媒体を平均的に活性化できるものの陰になる光触媒体を活性化できない点は引用文献1の場合と同じであり、紫外線の照射面積を増大させる観点からは不十分となる。しかも、大型の処理槽やこの処理槽を回転させる駆動装置が必要となるなど、装置全体のコストアップ及び大型化を招くとともに、電力を使用する必要があることから、省エネルギー性に劣り、加えて、使用できる場所が限定されるなど、汎用性にも劣る。

[0007] そこで、本出願人は、既に特許文献3により、これらの問題を解決するための光反応器及びその製造方法を提案した。この光反応器及びその製造方法は、流体に対する粒体の表面の接触面積を増大させ、更に粒体の表面に対する照射面積を増大させることにより、流体に対する処理能力（処理効率）を高めるとともに、少ない部品点数で容易に製造可能にし、全体のコストダウン及び小型コンパクト化、更には省エネルギー性及び汎用性を高めることを目的としたものであり、具体的には、ガラス管の中にガラス素材により形成した多数の粒体を収容し、かつガラス管の中に流体を流通可能に構成した光反応器であって、ガラス管と粒体間の当接部、及び粒体同士の当接部を、そ

れぞれ所定の面積を有する溶着面とすることにより、ガラス管及び粒体に溶着面を介して連続する導光路を設けて光反応器を構成したものである。また、その製造方法は、ガラス管に粒体を充填した後、当該粒体を充填したガラス管を所定の加熱温度で加熱することにより、ガラス管と粒体間の当接部、及び粒体同士間の当接部に、それぞれ所定の面積を有する溶着面を生成し、ガラス管及び粒体に溶着面を介して連続する導光路を設けるようにしたものである。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平9－239358号公報

特許文献2：特開2000－117271号公報

特許文献3：国際公開WO2012／017637A1号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、上述した特許文献3で開示される光反応器及びその製造方法は、次のような解決すべき課題も残されていた。

[0010] 第一に、流体に対する粒体表面の接触面積を増大させ、更に粒体表面に対する照射面積を増大させることができるため、流体に対する処理能力を高めるという一定の目的は達成できるものの、実用性の観点からは必ずしも十分であるとはいえない。例えば、3〔cm〕内径のガラス管に、5〔mm〕径に形成した多数の粒体を収容した場合、単なるガラス管に比べて内部表面積は概ね4.5倍に、また、クロロフェノールの光化学反応活性（分解反応）は概ね6.3倍に増大するが、実用性を確保する観点からは活性が不足しており、処理能力を高めるためには更なる改善の余地があった。

[0011] 第二に、少ない部品点数で容易に製造可能にし、全体のコストダウン及び小型コンパクト化、更には省エネルギー性及び汎用性を高めるという一定の目的は達成できるものの、処理能力をより高めるには、流体に対する粒体表面

の接触面積をより増大させる必要があることから、全体のサイズやコストが犠牲になりやすい。即ち、粒体表面の接触面積を増大させる場合、粒体の量を増やしたりガラス管を長くするなどの手段を講ずれば、接触面積の増大は可能になるが、全体の大型化及び流通性の低下を招きやすい。結局、処理能力を高めつつ、大型化を回避し、流通性を維持するのは容易でない。

[0012] 本発明は、このような背景技術に存在する課題を解決した多孔質面形成方法、光化学反応器の製造方法及び光化学反応器の提供を目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0013] 上記課題を解決するため、本発明の多孔質面形成方法は、上述した課題を解決するため、被形成体Gの表面に多孔質面Efを設けるに際し、アルコキシシランを含有したシリカ分散液Agに、所定の粒径を有する多数のシリカ粒子Bm…を添加し、ゾルゲル法を用いて表面形成剤Eを生成するとともに、この表面形成剤Eを被形成体Gの表面に塗布した後、当該表面形成剤Eを所定の固着用温度により加熱処理し、シリカ粒子Bm…を、シリカ分散液Agの一部が残留する状態で被形成体Gの表面に固着することにより多孔質面Efを設けることを特徴とする。

[0014] この場合、発明の好適な態様により、シリカ分散液Agには、シリカ粒子（第一シリカ粒子）Bm…よりも小径となる1～300〔nm〕範囲内の粒径を有する多数の第二シリカ粒子Bs…を含ませることができる。

[0015] また、本発明に係る光化学反応器の製造方法は、上述した課題を解決するため、ガラス管2の内部に、ガラス素材により形成した多数の粒体3…を充填した後、当該粒体3…を充填したガラス管2を所定の溶融用温度で加熱処理することにより、ガラス管2と粒体3…間の当接部、及び粒体3…同士間の当接部に、それぞれ所定の面積を有する溶着面J…を生成し、ガラス管2及び粒体3…に溶着面J…を介して連続する導光路Cを設けてなる光化学反応器1を製造するに際し、アルコキシシランを含有したシリカ分散液Agに、粒径が1〔μm〕以上となり、かつ粒径が粒体3の外径に対して15〔%〕

〕以下となる範囲の大きさに選定した多数のシリカ粒子B m…を添加し、ゾルゲル法を用いて表面形成剤Eを生成するとともに、この表面形成剤Eを、ガラス管2の内部面2 f…、3 f…に塗布した後、当該表面形成剤Eを所定の固着用温度により加熱処理し、シリカ粒子B m…を、シリカ分散液A gの一部が残留する状態でガラス管2の内部面2 f…、3 f…に固着することにより多孔質面E fを設けることを特徴とする。

[0016] この場合、発明の好適な態様により、シリカ分散液A gには、シリカ粒子（第一シリカ粒子）B m…よりも小径となる1～300〔nm〕範囲内の粒径を有する多数の第二シリカ粒子B s…を含ませることができる。また、多孔質面E fの表面には光触媒層4…を設けることができる。

[0017] さらに、本発明に係る光化学反応器1は、ガラス管2の内部に、ガラス素材により形成した多数の粒体3…を充填し、ガラス管2と粒体3…間の当接部、及び粒体3…同士間の当接部に、それぞれ所定の面積を有する溶着面J…を設けることにより、ガラス管2及び粒体3…に溶着面J…を介して連続する導光路Cを設けてなる光化学反応器であって、ガラス管2の内部面に、粒径が1〔μm〕以上となり、かつ粒径が粒体3の外径に対して15〔%〕以下となる範囲の大きさに選定した多数のシリカ粒子B m…を固着することにより、多孔質面E fを設けてなることを特徴とする。

[0018] この場合、発明の好適な態様により、ガラス管2の一端が被処理流体L aの流入口2 iとなり、かつ他端が処理流体L bの流出口2 eとなる流体処理装置Mに用いることができるとともに、ガラス管2の周面に対して外部の発光部5から光を照射可能にすることもできる。

[0019] このように構成する本発明に係る光化学反応器1は、ガラス管2の内部に形成される流通路に望む内部面2 f、3 f…に階層構造を導入し、マイクロメートルオーダーのメインチャンネルとナノメートルオーダーのサブチャンネルを設けることにより、実用的な流通量を確保しつつ内部表面積を増大させることができる。したがって、ガラス管2の周面に照射された光が内部面2 f、3 f…の多孔質階層にまで導光されたとき、光の強度はガラス管2の

周面における強度と比較して1／1000程度まで低下することが考えられる。一般に、光化学反応では、励起状態の濃度が高まれば、励起状態間の相互作用による失活のため、光利用率（量子効率又は量子収率）が著しく低下する。一方、光強度を低下させれば、光化学反応器1の反応速度は低下するため、反応収量と量子効率はトレードオフの関係にある。本発明に係る光化学反応器1では、ガラス管2の周面から入る光は、ミリメートルオーダーのガラスからマイクロメートルオーダーのガラスに導かれるとともに、流通路を流れる流体（反応溶液）は、マイクロメートルオーダーからミリメートルオーダーの多孔質チャンネル（多孔質面E f）を流通するため、物質移動速度が確保されつつ、広い活性表面が確保される。したがって、例えば、光化学反応器1における多孔質面E fの表面に光触媒層4…、即ち、ナノメートルオーダーの光触媒超微粒子を担持すれば、活性と処理速度を高めた光触媒反応器として利用可能となる。

発明の効果

[0020] このような本発明に係る多孔質面形成方法、光化学反応器の製造方法及び光化学反応器によれば、次のような顕著な効果を奏する。

[0021] （1） 多孔質面形成方法は、アルコキシシランを含有したシリカ分散液A gに、粒径が1〔μm〕以上となり、かつ粒径が粒体3の外径に対して15〔％〕以下となる多数のシリカ粒子B m…を添加し、ゾルゲル法を用いて表面形成剤Eを生成するとともに、この表面形成剤Eを被形成体Gの表面に塗布した後、当該表面形成剤Eを所定の固着用温度により加熱処理し、シリカ粒子B m…を、シリカ分散液A gの一部が残留する状態で被形成体Gの表面に固着することにより、多孔質面E fを設けるようにしたため、被形成体Gにおける表面の主要な幾何学的な変化をほとんど伴うことなく、当該表面の実質的な面積を飛躍的に増大させることができる。

[0022] （2） 光化学反応器の製造方法は、ガラス管2の内部に、ガラス素材により形成した多数の粒体3…を充填した後、当該粒体3…を充填したガラス管2を所定の熔融用温度で加熱処理することにより、ガラス管2と粒体3…

間の当接部、及び粒体 3…同士間の当接部に、それぞれ所定の面積を有する溶着面 J…を生成し、ガラス管 2 及び粒体 3…に溶着面 J…を介して連続する導光路 C を設ける光化学反応器 1 を製造するに際して、被形成体 G となるガラス管 2 と粒体 3…に上述した多孔質面形成方法を利用できるため、ガラス管 2 の内部を流れる流体に対する接触面積を飛躍的に増大させることができる。したがって、ガラス管 2 の内部面 2 f, 3 f…に接する流体の光化学反応活性も、多孔質面 E f を設けないガラス管 2 の内周面に比べて、実用的となる 1000 倍程度まで容易に増大させることができる。この結果、処理能力を大幅に高めた光化学反応器 1 を得ることができるとともに、ガラス管 2 の内部における流通路の断面積を大きく損なう不具合及び全体の大型化を招く不具合も回避できる。

[0023] (3) 好適な態様により、シリカ分散液 A g に、シリカ粒子（第一シリカ粒子）B m…よりも小径となる 1～300 [nm] 範囲内の粒径を有する多数の第二シリカ粒子 B s…を含ませれば、第一シリカ粒子 B m…に対する固着機能（接合機能）をより高めることができるため、被形成体 G の表面、即ち、ガラス管 2 の内部面 2 f…、3 f…に対して、第一シリカ粒子 B m…をより強固かつ安定に固着することができる。

[0024] (4) 好適な態様により、光化学反応器 1 における多孔質面 E f の表面に、光触媒層 4…を設ければ、ガラス管 2 の一端が被処理流体 L a の流入口 2 i となり、かつ他端が処理流体 L b の流出口 2 e となる流体処理装置 M を容易に構築できるとともに、被処理流体 L a を浄化する際における処理能力（処理効率）を飛躍的に高め、しかも、コストダウン及び小型コンパクト化を図ることができる流体処理装置 M として提供できる。

[0025] (5) 好適な態様により、光化学反応器 1 におけるガラス管 2 の周面に対して外部の発光部 5 から光を照射可能にすれば、より効率的かつ効果的に機能する流体処理装置 M を容易に得ることができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]本発明の好適実施形態に係る光化学反応器の製造方法を説明するための

フローチャート、

[図2]同光化学反応器の製造方法に用いる表面形成液を製造する際の処理手順を説明するためのフローチャート、

[図3]同光化学反応器の製造方法を説明するための工程状態の模式図、

[図4]同光化学反応器の正面視における各部の抽出拡大断面図を含む原理的断面構成図、

[図5]同光化学反応器の作用説明図、

[図6]同光化学反応器の一部を省略した側面断面図、

[図7]同光化学反応器の一部粒体の抽出拡大断面を用いた作用説明図、

[図8]同光化学反応器に使用するガラスの光波長に対する透過率特性図、

[図9]同光化学反応器における粒体同士の光波長に対する光強度特性図、

[図10]本発明の変更実施形態に係る光化学反応器の一部を示す側面断面図、

[図11]本発明の他の変更実施形態に係る光化学反応器の製造方法を説明するための粒体の側面断面図、

[図12]本発明の他の変更実施形態に係る光化学反応器の製造方法を説明するための一部の粒体の側面断面図、

[図13]本発明の他の変更実施形態に係る光化学反応器の製造方法に用いる構造体の原理説明図、

[図14]図 1 3 の構造体及び対照区を用いた光化学反応器の光照射時間に対する転化率特性図、

符号の説明

[0027] 1 : 光化学反応器, 2 : ガラス管, 2 i : 流入口, 2 e : 流出口, 3 … : 粒体, 3 f … : 粒体の表面, 4 … : 光触媒層, 5 : 発光部, G : 被形成体, E f : 多孔質面, B m … : シリカ粒子 (第一シリカ粒子), B s … : 第二シリカ粒子, E : 表面形成剤, A g : シリカ分散液, J … : 溶着面, C : 導光路, L a : 被処理流体, L b : 処理流体, M : 流体処理装置

発明を実施するための最良の形態

[0028] 次に、本発明に係る好適実施形態を挙げ、図面に基づき詳細に説明する。

[0029] まず、本実施形態に係る光化学反応器の製造方法について、図1（図2）に示すフローチャート、更には図3（a）～（e）及び図4を参照して説明する。

[0030] 最初に、使用部品となるガラス管2及び多数の粒体3…を準備する（ステップS1）。このガラス管2及び多数の粒体3…は本発明における被形成体Gを構成する。ガラス管2は、図3（a）に示すように、断面形状が円形の単管であり、パイレックス（登録商標）ガラス等の耐熱ガラスを用いて形成する。したがって、所定の径を有する長いガラスパイプから使用する長さ分だけ切断することにより目的のガラス管2を容易に得ることができる。なお、ガラス管2の断面形状を円形に形成すれば、最もポピュラな形状にできるため、容易かつ低コストに製造できる利点がある。ガラス管2の内径、外径及び長さは、特に限定されるものではなく、例示のガラス管2は内径を30〔mm〕に選定した。

[0031] 一方、粒体3は、ガラス素材を用いて同一径の球状に形成する。同一径となる球状の粒体3…を用いることにより、処理性能においてバラツキの少ない、品質及び均質性の高い光化学反応器1を得ることができる。粒体3のガラス素材には、上述したパイレックス（登録商標）ガラスをはじめ、汎用的なソーダガラスやシリカガラス等も用いることができる。なお、粒体3…は、同一径の球状に形成することが望ましいが、他の様々な形状に形成可能である。例示の粒体3には外径を5〔mm〕に選定した球体（ガラスビーズ）を用いた。

[0032] ガラス管2及び多数の粒体3…を準備したなら、図3（a）に示すように、基板治具21の上にガラス管2を起立させ、ガラス管2の上端開口から粒体3…を投入することによりガラス管2の内部に充填する（ステップS2）。次いで、図3（b）に示すように、ヒータ22により加熱を行う加熱炉23の内部に、粒体3…を充填したガラス管2を収容し、予め設定した加熱温度（熔融用温度） T_h 〔℃〕の温度環境下で予め設定した加熱時間 Z_h だけ加熱処理する（ステップS3，S4）。これにより、ガラス管2と粒体3…

の表面は、加熱温度 T_h [°C] により溶解し、ガラス管 2 と粒体 3…間の当接部、及び粒体 3…同士間の当接部がそれぞれ溶着することにより、所定の面積を有する溶着面 J …（図 4（a）参照）が生成される。

[0033] この場合、加熱温度 T_h [°C] が低過ぎる場合には溶解不足が発生し、十分かつ良好な溶着面 J …が得られない。また、加熱温度 T_h [°C] が高過ぎる場合には過度に溶解し、良好な内部形状が得られないとともに、流路も狭くなる。したがって、加熱温度 T_h [°C] 及び加熱時間 Z_h は、実験等により最適値を設定することが望ましい。なお、例示の場合、加熱温度 T_h [°C] としては、600～700 [°C] 程度が良好である。そして、加熱時間 Z_h が経過したなら加熱炉 23 からガラス管 2 を取り出し、自然冷却により常温まで冷却する（ステップ S5）。これにより、ガラス管 2 及び粒体 3…には溶着面 J …を介して連続する導光路 C が設けられる。

[0034] このように、ガラス管 2 に粒体 3…を充填した後、当該粒体 3…を充填したガラス管 2 を所定の加熱温度 T_h で加熱することにより、ガラス管 2 と粒体 3…間の当接部、及び粒体 3…同士間の当接部に、それぞれ所定の面積を有する溶着面 J …を生成するようにすれば、少ない部品点数により極めて容易に製造することができ、全体のコストダウン及び小型コンパクト化を実現できるとともに、動力部等は不要なため、省エネルギー性及び汎用性にも優れる利点がある。

[0035] 次いで、ガラス管 2 の内部面 $2f$ 、 $3f$ …に、多孔質面 E_f を設けるための表面形成剤 E を塗布する。この場合、ガラス管 2 の内部面 $2f$ 、 $3f$ …には、ガラス管 2 の内周面 $2f$ と粒体 3…の表面 $3f$ …が含まれる。このため、使用する表面形成剤 E は、別途製造して予め用意する（ステップ S20）。この表面形成剤 E の使用は、本発明の重要な技術的要素になるため、以下、この表面形成剤 E を得ることができる製造方法（実施例）について、図 2 に示すフローチャートを参照して具体的に説明する。

[0036] まず、主要原料としてシリカ分散水溶液 A_o を用意する（ステップ S21）。このシリカ分散水溶液 A_o は、径がナノメートルオーダーの多数のシリ

カ粒子 B s …を含む水溶液であり、本実施例では径が 100 [nm] オーダーのシリカ粒子（第二シリカ粒子）B s …を含む市販のシリカ分散水溶液 A o（4.8 [wt %]）を用いた。このようなシリカ粒子 B s …を用いる理由は、非結晶性のシリカ粒子（石英）を使用することにより分光による発色を防止するためである。なお、第二シリカ粒子 B s の粒径は、1～300 [nm] の範囲に選定することが望ましい。このように、シリカ分散水溶液 A o として、後述する多孔質化に用いる第一シリカ粒子 B m …よりも十分に小径となる 1～300 [nm] 範囲内の粒径を有する第二シリカ粒子 B s …を含む溶媒（溶液）を用いれば、第一シリカ粒子 B m …に対する固着機能（接合機能）をより高めることができるため、被形成体 G の表面、即ち、ガラス管 2 の内部面 2 f, 3 f …に対して、第一シリカ粒子 B m …をより強固かつ安定に固着できる利点がある。

[0037] 次いで、用意したシリカ分散水溶液 A o に対して同量のメタノールを添加し、回転速度 6000 [rpm]、処理時間 30 [分] の条件下で遠心分離処理を行う（ステップ S 22, S 23）。遠心分離処理が終了したなら、透明な上澄み液を除去し、除去後の残液量を半分にする（ステップ S 24）。さらに、上澄み液を除去した残液に対して同量のメタノールを添加し、振盪撹拌を行う（ステップ S 25, S 26）。振盪撹拌が終了したなら、回転速度 6000 [rpm]、処理時間 30 [分] の条件下で遠心分離処理を行う（ステップ S 27）。遠心分離処理が終了したなら、透明な上澄み液を除去し、除去後の残液量を半分にする（ステップ S 28）。そして、以上のステップ S 25～S 28 の処理を設定回数（例示の場合、8 回）だけ繰り返して行う（ステップ S 29）。これらの処理が終了したなら、得られたシリカ分散液の容量に対して、60 [%] 容量のメタノールを添加し、振盪撹拌を行うことにより、3 [wt %] のゲル状のシリカ分散液 A g を得る（ステップ S 30, S 31, S 32）。この際に得られるシリカ分散液 A g の水分量は概ね 0.4 [wt %] となる。なお、アルコール溶媒にシリカ粒子（第二シリカ粒子 B s …）を分散させた同様の分散液を用いることも可能である。こ

の場合には、上述したステップS 2 2～S 3 2の処理工程を省略することができる。

[0038] この後、シリカ分散液A gを計量し、所定量のテトラエトキシシラン（TEOS）を添加する（ステップS 3 3，S 3 4）。なお、TEOSは、シリカ前駆体、即ち、アルコキシシランの一例として例示するものであり、テトラメトキシシラン等のアルコキシシランに属する他のシリカ前駆体を用いることも可能である。したがって、前駆体として用いるアルコキシドを限定するものではない。また、これらのアルコキシドは、部分的に重合しておくことが接着強度（固着強度）を高める上で有効である。

[0039] そして、スターラーを用いて攪拌した後、径がマイクロメートルオーダーとなる多数のシリカ粒子（第一シリカ粒子）B m…を所定量添加する（ステップS 3 5，S 3 6）。この場合、100〔ml〕当たりのシリカ分散液A gに対して、25〔g〕のTEOSを用いるとともに、2.5〔g〕の第一シリカ粒子B m…を用いることが望ましい。この第一シリカ粒子B m…は、粒体3…の表面3 f…に固着して多孔質化するための材料となるため、その粒径は1～100〔μm〕の範囲に選定することが望ましい。本実施例では、平均径が概ね9〔μm〕となる第一シリカ粒子B m…を用いた。そして、この後は、常温下で12時間にわたって攪拌を継続した（ステップS 3 7，S 3 8）。これにより、ゾルゲル法に基づく処理が行われ、ゲル化した適度の粘性を有する表面形成剤Eを得ることができる（ステップS 3 9，S 2 0）。

[0040] 他方、得られた表面形成剤Eは、ガラス管2の内部面2 f，3 f…に塗布する。この場合、図3（c）に示すように、ガラス管2の上端開口から表面形成剤Eを注入し、ガラス管2の内部に表面形成剤Eを充填する（ステップS 6）。この際、必要により振動等を加え、粒体3…同士間の隙間等に表面形成剤Eを浸透させることができる。一方、均等に浸透したなら、ガラス管2から表面形成剤Eを排出する（ステップS 7）。これにより、粒体3…を含むガラス管2の内部面2 f，3 f…に表面形成剤Eが塗布される。このよ

うに、ゲル化した表面形成剤Eを利用することにより、混在する第一シリカ粒子B m…を、ガラス管2の内部面2 f, 3 f…であるガラス管2の内周面2 f 及び粒体3…の表面3 f…に対して均一に付着させることができる。

[0041] この後、表面形成剤Eを塗布した粒体3…を含むガラス管2を、温度150〔℃〕、処理時間10〔分〕の条件下でアニール処理する（ステップS8）。アニール処理が終了したなら、図3（d）に示すように、ガラス管2をマッフル炉24に収容し、所定の加熱温度（固着用温度）として400〔℃〕、加熱時間として1時間の条件下で焼成を行う（ステップS9）。これにより、ガラス管2の内部面2 f, 3 f…に多孔質面E fが設けられた基本構成の光化学反応器1を得ることができる。

[0042] 得られた光化学反応器1は、図4（a）,（b）に示すように、5〔mm〕径の粒体3…の表面3 f…上に、9〔μm〕径となる多数の第一シリカ粒子B m…が固着した状態となる。この際、図4（c）,（d）に示すように、シリカ分散液A gの一部が残留する状態となり、このシリカ分散液A gの一部が、第一シリカ粒子B m…同士及び第一シリカ粒子B m…と粒体3…の表面3 f…を固着するいわば接着剤（固着剤）として機能する。特に、図4（d）に示すように、シリカ分散液A gには、100〔nm〕径となる多数の第二シリカ粒子B s…が含まれるため、いわば砂利を混ぜたコンクリートと同様の原理により、シリカ分散液A gはより強固な結合機能を発揮する。このため、焼成後は、シリカ分散液A gの一部が残留する状態となるように、固着用温度及び加熱時間等の処理条件を予め実験等に基づいて設定する。この場合、第一シリカ粒子B m…及び第二シリカ粒子B s…を含むシリカ分散液A gは、非結晶性を有する透明なガラス質となるため、ガラス素材により形成された透明な粒体3…の表面3 f…に固着することにより、当該表面3 f…は実質的な多孔質面E fとして形成される。なお、必要により、ステップS6～S9を繰り返すことにより、多孔質面E fにおける層厚を調整することも可能である。

[0043] 他方、本実施例では、基本構成の光化学反応器1における多孔質面E fの

表面上に、更に、アナターゼ型の二酸化チタンによる光触媒層 4 を設けた。この場合、ステップ S 9 で得られた光化学反応器 1 に対して、上述した表面形成剤 E を塗布する場合と同様の方法により光触媒用溶液 K を塗布することができる。即ち、前述した図 3 (c) に示す工程と同様に、ガラス管 2 の上端開口から光触媒用溶液 K を注入し、ガラス管 2 の内部に光触媒用溶液 K を充填する (ステップ S 10)。なお、光触媒用溶液 K は、二酸化チタンを主成分とし、必要なバインダ等を含ませることができる。この際、必要により振動等を加え、第一シリカ粒子 B m…同士間の隙間等に光触媒用溶液 K を浸透させることができる。一方、所定の時間が経過したなら、ガラス管 2 から光触媒用溶液 K を排出する (ステップ S 11)。光触媒用溶液 K を排出したなら、排出後のガラス管 2 に対して乾燥処理又は焼成処理を行う (ステップ S 12)。そして、この後は、基板治具 21 を取り除き、ガラス管 2 の端面や外周面等に付着した不要な光触媒層 4 等を取り除くなどの仕上げを行うとともに、さらに、導光性等の検査を行えば、図 3 (e) に示す光化学反応機能を有する光化学反応器 1 を得ることができる (ステップ S 13)。

[0044] よって、このような本実施形態に係る光化学反応器の製造方法によれば、ガラス管 2 の内部に、ガラス素材により形成した多数の粒体 3…を充填した後、当該粒体 3…を充填したガラス管 2 を所定の溶融用温度で加熱処理することにより、ガラス管 2 と粒体 3…間の当接部、及び粒体 3…同士間の当接部に、それぞれ所定の面積を有する溶着面 J…を生成し、ガラス管 2 及び粒体 3…に溶着面 J…を介して連続する導光路 C を設ける光化学反応器 1 を製造するに際して、アルコキシシランの一つである T E O S を含有するシリカ分散液 A g に、1 ~ 100 [μ m] 範囲内の粒径を有する多数のシリカ粒子 B m…を添加し、ゾルゲル法を用いて表面形成剤 E を生成するとともに、この表面形成剤 E をガラス管 2 の内部面 2 f, 3 f…に塗布した後、当該表面形成剤 E を所定の固着用温度により加熱処理し、シリカ粒子 B m…を、シリカ分散液 A g の一部が残留する状態で、ガラス管 2 の内部面 2 f, 3 f…に固着することにより多孔質面 E f を設けるようにしたため、ガラス管 2 の内

部を流れる流体に対する接触面積を飛躍的に増大させることができる。したがって、ガラス管2の内部面2f, 3f…に接する流体の光化学反応活性も、多孔質面Efを設けないガラス管2の内周面に比べて、実用的となる1000倍程度まで容易に増大させることができる。この結果、処理能力を大幅に高めた光化学反応器1を得ることができるとともに、ガラス管2の内部における流通路の断面積を大きく損なう不具合及び全体の大型化を招く不具合も回避できる。

[0045] 例示の場合、粒体3の表面3fに、第一シリカ粒子Bm…を10段により設けたとすれば、計算上、流れる流体に対する光化学反応活性は概ね数百倍となる。したがって、第一シリカ粒子Bmの粒径を4[μm]とし、25段により設けた場合には、計算上、光化学反応活性は1000倍となる。また、このような光化学反応活性は、光が弱いほど高くなるため、単位時間当たりに処理できる量を増やすことができる。本実施形態では、粒体3…の表面3f…に多孔質面Efを設けているため、光は分散して弱くなる。したがって、実際の光化学反応活性は上述した計算値よりも更に高くなるものと推測される。

[0046] ところで、本実施形態に係る多孔質面形成方法は、光化学反応器1の製造のみならず、いわば一般的なガラス体（石英基板、ソーダ硝子等を含む）の表面に多孔質面Efを設ける際にもそのまま適用可能である。即ち、この場合、アルコキシシランを含有するシリカ分散液Agに、1～100[μm]範囲内の粒径を有する多数のシリカ粒子Bm…を添加し、ゾルゲル法を用いて表面形成剤Eを生成するとともに、この表面形成剤Eをガラス体の表面に塗布した後、当該表面形成剤Eを所定の固着用温度により加熱処理し、シリカ粒子Bm…をシリカ分散液Agの一部が残留する状態でガラス体の表面に固着することにより当該ガラス体の表面に多孔質面Efを設けることができる。したがって、本実施形態に係る多孔質面形成方法は、ガラス体以外の被形成体G、具体的には、シリコンウェハやFTO基板等の酸化物系基体の表面に多孔質面Efを設ける際にも利用できる。特に、例示したシリカ粒子B

m…, B s…を用いた場合、材質の観点から200～1000[nm]の広い波長領域における透明性が高くなるため、紫外光及び可視光に吸収帯を有する有機分子の光化学反応及び光触媒反応に適用可能である。

[0047] このように、被形成体Gが各種素材により形成され、或いは各種形状に形成される場合であっても容易に多孔質化することができるとともに、この場合であっても、被形成体Gにおける表面の主要な幾何学的な変化をほとんど伴うことなく、当該表面の実質的な面積を飛躍的に増大させることができる。特に、被形成体Gの表面が平坦面の場合には、スピコート処理を行うことにより、より良好な結果を得ることができる。

[0048] 次に、本実施形態に係る光化学反応器1の使用方法の一例について、図5～図9を参照して説明する。

[0049] 基本構成による光化学反応器1は、図6に示すように、両端開口にキャップ31, 32を装着して閉塞すれば、流体処理装置Mとして構成できる。各キャップ31, 32の中央には、外方に突出する接続口31c, 32cを有するため、各接続口31c, 32cに配管33, 34をそれぞれ接続すれば、光化学反応器1の内部に被処理流体Laを流入させることができるとともに、光化学反応器1の内部から処理流体Lbを流出させることができる。したがって、ガラス管2の一端が被処理流体Laの流入口2aとなり、かつ他端が処理流体Lbの流出口2bとなる流体処理装置Mが得られる。

[0050] なお、光化学反応器1に流通させる流体Lは、液体であってもよいし気体であってもよい。流体処理装置Mに、液体を適用すれば、例えば、水浄化装置等として利用できる。一方、気体を適用すれば、例えば、適切な触媒を担持した光化学反応器1を構成し、400～500[℃]に加熱するとともに、大気と水蒸気を通過させることにより二酸化炭素と水を反応させ、空気中の二酸化炭素を除去する空気浄化装置等として利用できる。したがって、このような空気浄化装置を、鉄工所や火力発電所等に付設すれば、二酸化炭素の排出削減手段として利用可能となる。

[0051] 一方、本実施形態に係る光化学反応器1は、前述したように、基本構成に

対して、さらに、溶着面 J…を除く粒体 3…の表面 3 f 及びガラス管 2 の内周面 2 f に、アナターゼ型の二酸化チタンを用いた光触媒層 4 を設けている。したがって、上述した水浄化装置として用いることができる。即ち、光化学反応器 1 における多孔質面 E f の表面に光触媒層 4…を有するため、ガラス管 2 の一端が被処理流体（被処理水）L a の流入口 2 i となり、かつ他端が処理流体（処理水）L b の流出口 2 e となる。

[0052] このように、光化学反応器 1 における多孔質面 E f の表面に、光触媒層 4…を設ければ、ガラス管 2 の一端が被処理流体 L a の流入口 2 i となり、かつ他端が処理流体 L b の流出口 2 e となる水浄化装置等の流体処理装置 M を容易に構築できるとともに、被処理流体 L a を浄化する際における処理能力（処理効率）を飛躍的に高め、しかも、コストダウン及び小型コンパクト化を図ることができる流体処理装置 M として提供できる利点がある。また、光化学反応器 1 におけるガラス管 2 の周面に対して外部の発光部 5 から光を照射可能にすれば、より効率的かつ効果的に機能する水浄化装置等の流体処理装置 M を容易に得ることができる。

[0053] 以下、水浄化装置として用いる場合について具体的に説明する。まず、図 5 に示すように、光触媒層 4 における光触媒を活性化させる紫外線照射光の光源となる発光部 5 をガラス管 2 の外周面に対面させて配設する。したがって、この発光部 5 には、紫外線を発光するブラックランプを用いることができる。これにより、発光部 5 から発光する紫外線はガラス管 2 の周面に照射される。なお、図 5 は、便宜上、一つの発光部 5 を示すが、光化学反応器 1 の回りに複数の発光部 5…を配置したり、或いは断面半円形の反射板を、ガラス管 2 の周面に対向する位置であって発光部 5 に対して反対側の位置に配置するなどの構成を採用できる。

[0054] 図 8 には、パイレックス（登録商標）ガラス、ソーダガラス及びブラックランプの評価データとなる、各ガラスの光波長に対する透過率特性及びブラックランプ（10〔W〕）の放射スペクトル特性を示す。図 8 中、G p はパイレックス（登録商標）ガラスの透過率、G s はソーダガラスの透過率、F

bはブラックランプの放射スペクトルである。パイレックス（登録商標）ガラスは、光波長が300〔nm〕以上で85～95〔%〕の透過率を確保し、ソーダガラスは、光波長が350〔nm〕以上で85～95〔%〕の透過率を確保する。また、ランプの相対光強度は、光波長が350～400〔nm〕の間に存在する。したがって、粒体3…として廉価なソーダガラスを使用するとともに、紫外線照射光の光源（発光部5）としてブラックランプを使用した場合であっても、必要十分な導光性を確保できる。

[0055] 図9は、粒体3…同士の光波長に対する光強度特性を示す。図9中、 F_i は、二つの粒体3と3間に溶着面Jを設けた場合の光強度特性である。なお、 F_r は、二つの独立した粒体3と3を単に接触させた場合の光強度特性である。光強度特性は、二つの並んだ粒体3、3の並び方向の一端側に入光側光ファイバの一端を対向させ、かつ並び方向の他端側に出光側光ファイバの一端を対向させるとともに、入光側光ファイバの他端に発光源の光を入光させ、かつ出光側光ファイバの他端に分光器を臨ませて測定した。図9に示すように、独立した粒体3と3を単に接触させたのみでは、いずれの波長域であってもほとんど光は透過しない。しかし、粒体3と3間に溶着面Jを生成することにより、少なくとも光波長が350〔nm〕以上において、十分な光の透過性（導光性）を確認できる。

[0056] このように、ガラス管2にパイレックス（登録商標）ガラス等の耐熱ガラスを使用し、粒体3…にソーダガラスを使用すれば、結果的に、ガラス管2の素材は、粒体3…の素材よりも融点が高くなる。したがって、粒体3…の表面に溶着面J…を直接生成する場合であっても、ガラス管2の無用な変形を招くなどの悪影響を回避することができる。また、単一のガラス素材により形成した粒体3…同士を溶着するため、粒体3…の表面に溶着面J…を直接生成でき、損失の少ない導光路Cを容易に設けることができる。さらに、ガラス管2には、外周面に対して外部の発光部5から光を照射可能な単管を用いるため、よりシンプルで廉価な水浄化装置（光化学反応器1）を構築可能である。

[0057] 一方、光触媒層 4 には前述した二酸化チタンを用いるため、光触媒による酸化反応及び分解反応により、公知の作用である浄水、脱臭、除菌、防汚等の作用が行われる。即ち、図 7 に示すように、粒体 3（ソーダガラス）に設けた光触媒層 4 の表面に汚染物質 X が接触している場合、同時に励起光（紫外線）U が照射されていることを条件にして汚染物質 X の浄化が行われる。特に、この条件を満たす浄化作用は、液体の場合、気体に比べて著しく低くなるため、密度を考慮した場合、実際には、気体に比べて 1000 倍の処理能力が必要とされる。したがって、光触媒層 4 の表面に汚染物質 X を接触させる実質的な接触面積を増大させると同時に、励起光 U が照射される実質的な照射面積を増大させることは、水浄化装置の処理能力を高める上で重要な要素となる。

[0058] このような水浄化装置は（光化学反応器 1）は次のように機能する。まず、ガラス管 2 と粒体 3 …間、及び粒体 3 …同士間には、それぞれ溶着面 J …が生成され、この溶着面 J …を介して連続する導光路 C を設けられているため、外部の発光部 5 からガラス管 2 の外周面に照射された光（紫外線）は、ガラス管 2 の外周面から内部に入光するとともに、入光した紫外線は、図 5 に点線矢印で示す導光路 C を通って、各粒体 3 …に導光され、各粒体 3 …の内部側から各粒体 3 …の表面に設けた光触媒層 4 の裏面に照射される。この際、入光した紫外線は、ガラス管 2 内のほとんどの粒体 3 …に対して光強度が大きく劣化することなく効率的に導かれる。したがって、光化学反応器 1 におけるガラス管 2 の周面に対して外部の発光部 5 から光を照射可能にすれば、効率的かつ効果的に機能する水浄化装置を得ることができる。

[0059] 他方、ガラス管 2 には、図 6 に示すように、一端の流入口 2 a から、例えば、汚れた被処理水 L a が流入し、ガラス管 2 の内部を通過する。この際、被処理水 L a は、ガラス管 2 の内部に存在する多数の粒体 3 …の表面に設けた光触媒層 4 に接触して流通するとともに、同時に、ほとんどの粒体 3 …において内部側から紫外線が励起光として光触媒層 4 に照射され、光触媒層 4 の活性化が行われているため、光触媒層 4 による酸化反応及び分解反応によ

り、水中の汚れ、例えば、各種環境ホルモン、ダイオキシン、トリハロメタン、細菌類等の有害溶解物が、効率的に分解され、無害化される。そして、処理された後の処理水L bは、他端の流出口2 bから、直接又は図示を省略したストレーナを通して流出する。

[0060] 次に、本発明の変更実施形態に係る各種光化学反応器1…について、図10～図14を参照して説明する。

[0061] 図10は、光触媒層4を設けない光化学反応器1を示す。即ち、図1のステップS9で得られる基本構成の光化学反応器1をそのまま使用するものである。この場合であっても、溶着面J…及び導光路Cは形成されるため、ガラス管2を流通する流体に対して効率的な光照射が可能になる。したがって、例えば、エタノールにマーガリンを溶かした有機溶媒を流し、マーガリン成分のトランス体を活性化させることにより、短波長側にあるシス体に変化させるなどの用途に利用することが可能であり、このような処理後、エタノールを揮発させれば、有害とされるトランス体を除去することができる。

[0062] 図11は、多孔質面E fを設けるに際し、前述した第一シリカ粒子B m…の代わりに、ポリマ粒子（樹脂製粒子）を用いたものである。これにより、焼結時における加熱等を利用してポリマ粒子（樹脂製粒子）を除去すれば、図11に示す多数の微細孔7…有する多孔質面E fを設けることができる。

[0063] 図12は、粒体3…を、単一のガラス素材により形成した基体3 b…の表面に、当該ガラス素材よりも融点の低い透明素材によるコーティング層3 c…を設けて構成したものである。この場合、使用する粒体3は予め製造することができる。即ち、最初に、低融点ガラスの生成材料として58〔重量％〕の Na_2SiO_3 （0.5M）と42〔重量％〕の HCl （1M）を調合し、十分に攪拌することにより前駆体溶液を用意する。次いで、単一のガラス素材により形成した基体3 b…を前駆体溶液に浸漬し、この後、取り出して乾燥する。これにより、基体3 b…の表面にコーティング層3 c…を有する粒体3…が得られる。そして、この粒体3…を使用して光化学反応器1を製造すれば、図12に示すように、コーティング層3 c…同士による溶着面J…

が生成される。また、この場合であっても前述した多孔質面 E f を同様に設けることができる。このように、基体 3 b…の表面にコーティング層 3 c…を設けた粒体 3…を用いれば、コーティング層 3 c…により溶着面 J…を生成できるため、より低い加熱温度により光化学反応器 1 を製造することができる。特に、基体 3 b…の無用な溶解を回避できるため、基体 3 b…の形状をそのまま維持させることができる。

[0064] 他方、図 1 3 及び図 1 4 に示す変更実施形態は、図 1 ～図 6 に示した実施形態に対して、特に、シリカ粒子（第一シリカ粒子）B m の大きさを変更したものである。前述した図 1 ～図 6 の実施形態では、粒体 3 として外径 5 [mm] の球体（ガラスビーズ）及び平均径が概ね 9 [μm] となるシリカ粒子 B m…を用いた。これにより、粒体 3 の外周面には粒径 9 [μm] 程度となる多数のシリカ粒子 B m…が付着し、粒体 3 における外周面の多孔質化が容易かつ良好に実現される。

[0065] ところで、この場合、多数のシリカ粒子 B m…は、通常、粒体 3 の外周面上に一層構造として付着するものではなく、外周面上に付着したシリカ粒子 B m…の上に更に他のシリカ粒子 B m…が何段にも付着する多層構造となる。したがって、図 6 に例示した光化学反応器 1 に被処理流体 L a を供給した場合、当該被処理流体 L a の粘度が高いなど、被処理流体 L a の種類によっては、多層構造の内部に進入しにくくなり、各シリカ粒子 B m…の表面に対して十分に接触させることができない。加えて、シリカ粒子 B m の大きさに対して、各粒体 3…間に形成される流路形成空間 5 1（図 1 3 参照）の相対的大きさは、かなり大きくなる。結局、各シリカ粒子 B m…における光触媒層 4 自身は光により有効に活性化されるにしても、特に、流路形成空間 5 1 の中央付近を流通する被処理流体 L a はほとんど処理されないことになる。このように、図 1 ～図 6 に示した実施形態、即ち、粒体 3 として外径 5 [mm] の球体（ガラスビーズ）及び平均径が概ね 9 [μm] となるシリカ粒子 B m…を用いる実施形態は、気体及び粘度の低い被処理流体 L a の処理には適するとしても、粘度が高い被処理流体 L a など、被処理流体 L a の種類に

よって必ずしも適した実施形態とはならない。

[0066] そこで、図13に示す変更実施形態では、粒体3は同一となる外径5〔mm〕の球体（ガラスビーズ）を用いるも、シリカ粒子B_m…の粒径を1〔mm〕に選定することによりシリカ粒子B_m…の大きさの相違による作用を検証した。なお、図13は当該検証を試みることを目的とするため、予め、外径5〔mm〕となる多数の粒体3…と粒径1〔mm〕となる多数のシリカ粒子B_m…を、1：24個の割合で混在させ、加熱溶着することにより、図13のような構造体Qを生成するとともに、この構造体Qに、前述した表面形成剤Eを塗布するなど、図6の場合と同様の処理を行った。なお、図13は構造体Qの一構成単位のみを抽出して示す。

[0067] したがって、この構造体Qの場合、粒体3の外径D_m（＝5〔mm〕）に対するシリカ粒子B_mの外径D_s（＝1〔mm〕）は20〔%〕となり、図1～図6に示した実施形態の場合と比べ、シリカ粒子B_mの外周面に対して、被処理流体L_aを十分に接触させることができるとともに、シリカ粒子B_mに対する各粒体3…間に形成される流路形成空間51の相対的大きさは逆に小さくすることができ、粘度の高い被処理流体Lであっても十分に対応させることができる。

[0068] そして、この構造体Qにより、図5及び図6に示した光化学反応器1を同様に製作するとともに、光源として10〔W〕のブラックランプを使用し、光照射時間〔min〕に対する転化率〔%〕特性を測定した。この測定結果となる転化率特性P_sを図14に実線で示す。なお、対照区として、シリカ粒子B_m…を用いない構造体、即ち、図13で示す構造体からシリカ粒子B_m…を除いた構造体も同様に製作し、同様の測定を行った。この測定結果となる転化率特性P_rを図14に仮想線で示す。図14から明らかなように、転化率特性P_sは、転化率特性P_rに対して、概ね2倍程度大きくなり、効果の有為性が認められた。

[0069] よって、以上の結果から、シリカ粒子B_m…の粒径の大きさを選定するに際しては、各粒体3…により形成される流路形成空間51に進入できる大き

さであれば足りるとともに、具体的な大きさの選定においては、被処理流体 L a の性質や用途等を考慮すればよく、これにより、実用域としての光化学反応器 1 等の構築が可能になる。即ち、図 1 ～図 6 の実施形態では、シリカ粒子 B m …の粒径を 1 ～1 0 0 [μ m] の範囲としたが、図 1 3 及び図 1 4 の変更実施形態を考慮し、また、粒体 3 の外径も任意に選定できることを考慮すれば、シリカ粒子 B m …の粒径は、1 [μ m] 以上となり、かつ粒体 3 の外径に対して 1 5 [%] 以下、望ましくは溶着度合を考慮して 1 0 [%] 以下となる範囲から選定可能となる。

[0070] 以上、好適実施形態（変更実施形態）について詳細に説明したが、本発明は、このような実施形態に限定されるものではなく、細部の構成，形状，素材，数量，数値等において、本発明の精神を逸脱しない範囲で、任意に変更，追加，削除することができる。

[0071] 例えば、ガラス管 2 の素材及び粒体 3 …の素材は、例示以外の任意のガラス素材を利用可能であるとともに、ガラス素材と同様の作用を呈する他の透明素材の使用を排除するものではない。また、ガラス管 2 は直線形（I 形）に形成した場合を示したが、必要により L 形や U 形等のように折曲したり湾曲させて形成してもよい。一方、光源ランプについても、使用する光触媒や反応物質に好適な波長を放射する光源を選択することが可能であり、例示したランプ以外の光源を排除するものではない。さらに、光触媒層 4 は二酸化チタンを用いて形成した場合を示したが、他の光触媒作用を呈する物質を用いて形成する場合を排除するものではない。

産業上の利用可能性

[0072] 本発明に係る光化学反応器 1 は、広くは、光又は光の成分により流体（液体，気体）を反応させることができる各種光化学反応器に利用できるとともに、実用的には、例示の水浄化装置をはじめ、気体（空気）浄化装置，飲料水浄化装置，高濃度污水处理装置，光化学反応器，消臭装置，滅菌装置，等の光化学反応器 1 を一部に備える各種装置及び機器に利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 被形成体の表面に多孔質面を設ける多孔質面形成方法であって、アルコキシシランを含有するシリカ分散液に、所定の粒径を有する多数のシリカ粒子を添加し、ゾルゲル法を用いて表面形成剤を生成するとともに、この表面形成剤を前記被形成体の表面に塗布した後、当該表面形成剤を所定の固着用温度により加熱処理し、前記シリカ粒子を前記シリカ分散液の一部が残留する状態で前記被形成体の表面に固着することにより多孔質面を設けることを特徴とする多孔質面形成方法。
- [請求項2] 前記シリカ分散液は、前記シリカ粒子（第一シリカ粒子）よりも小径となる $1 \sim 300$ [nm] 範囲内の粒径を有する多数の第二シリカ粒子を含むことを特徴とする請求項1記載の多孔質面形成方法。
- [請求項3] ガラス管の内部に、ガラス素材により形成した多数の粒体を充填した後、当該粒体を充填したガラス管を所定の熔融用温度で加熱処理することにより、前記ガラス管と前記粒体間の当接部、及び前記粒体同士間の当接部に、それぞれ所定の面積を有する溶着面を生成し、前記ガラス管及び前記粒体に前記溶着面を介して連続する導光路を設ける光化学反応器の製造方法であって、アルコキシシランを含有するシリカ分散液に、粒径が 1 [μm] 以上となり、かつ粒径が前記粒体の外径に対して 15 [%] 以下となる範囲の大きさに選定した多数のシリカ粒子を添加し、ゾルゲル法を用いて表面形成剤を生成するとともに、この表面形成剤を前記ガラス管の内部面に塗布した後、当該表面形成剤を所定の固着用温度により加熱処理し、前記シリカ粒子を、前記シリカ分散液の一部が残留する状態で前記ガラス管の内部面に固着することにより多孔質面を設けることを特徴とする光化学反応器の製造方法。
- [請求項4] 前記シリカ分散液は、前記シリカ粒子（第一シリカ粒子）よりも小径となる $1 \sim 300$ [nm] 範囲内の粒径を有する多数の第二シリカ粒子を含むことを特徴とする請求項3記載の光化学反応器の製造方法

。

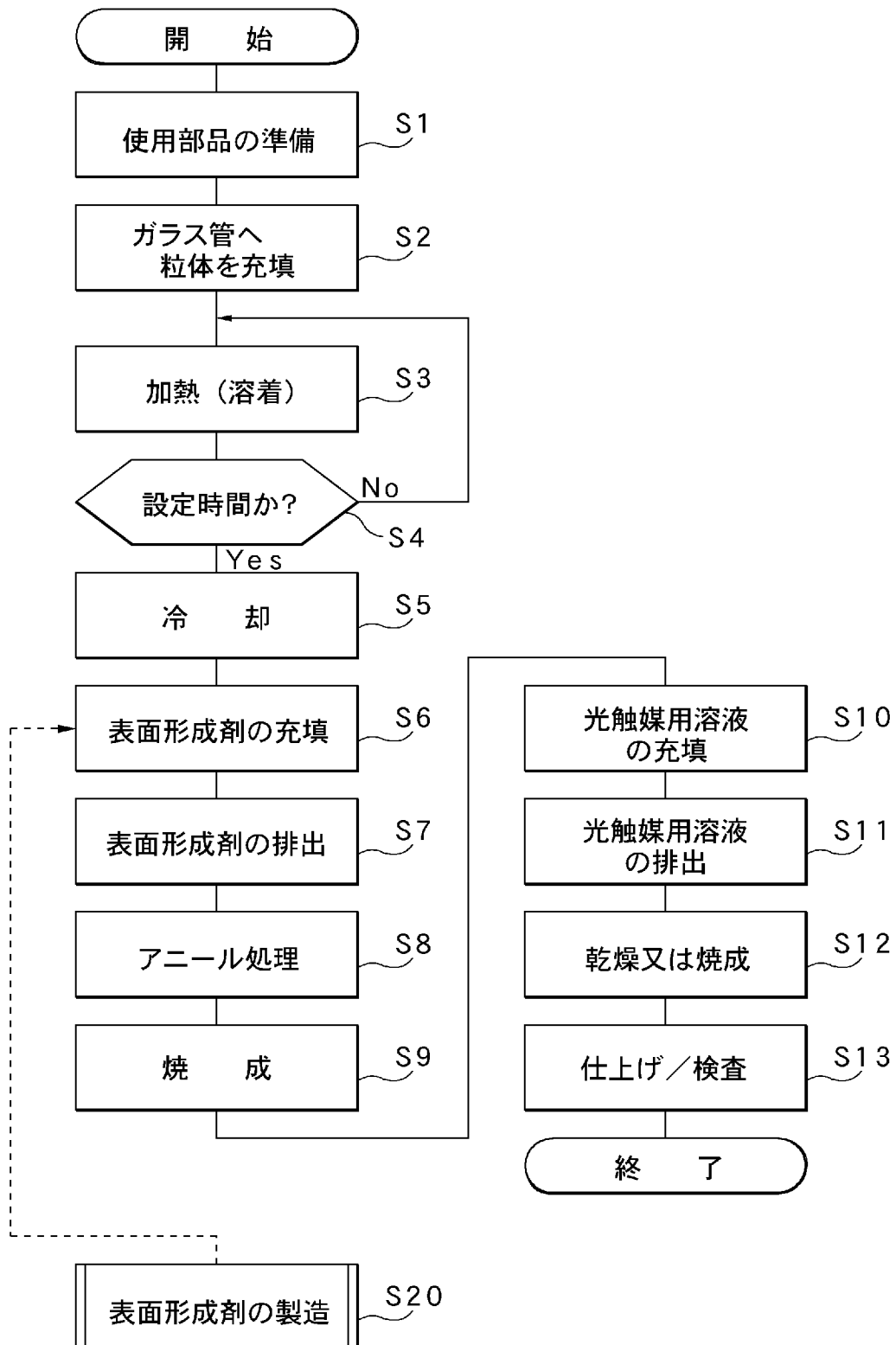
[請求項5] 前記多孔質面の表面には光触媒層を設けることを特徴とする請求項3又は4記載の光化学反応器の製造方法。

[請求項6] 前記ガラス管の内部に、ガラス素材により形成した多数の粒体を充填し、前記ガラス管と前記粒体間の当接部、及び前記粒体同士の間の当接部に、それぞれ所定の面積を有する溶着面を設けることにより、前記ガラス管及び前記粒体に前記溶着面を介して連続する導光路を設けてなる光化学反応器であって、前記ガラス管の内部面に、粒径が1〔 μm 〕以上となり、かつ粒径が前記粒体の外径に対して15〔%〕以下となる範囲の大きさに選定した多数のシリカ粒子を固着することにより、多孔質面を設けてなることを特徴とする光化学反応器。

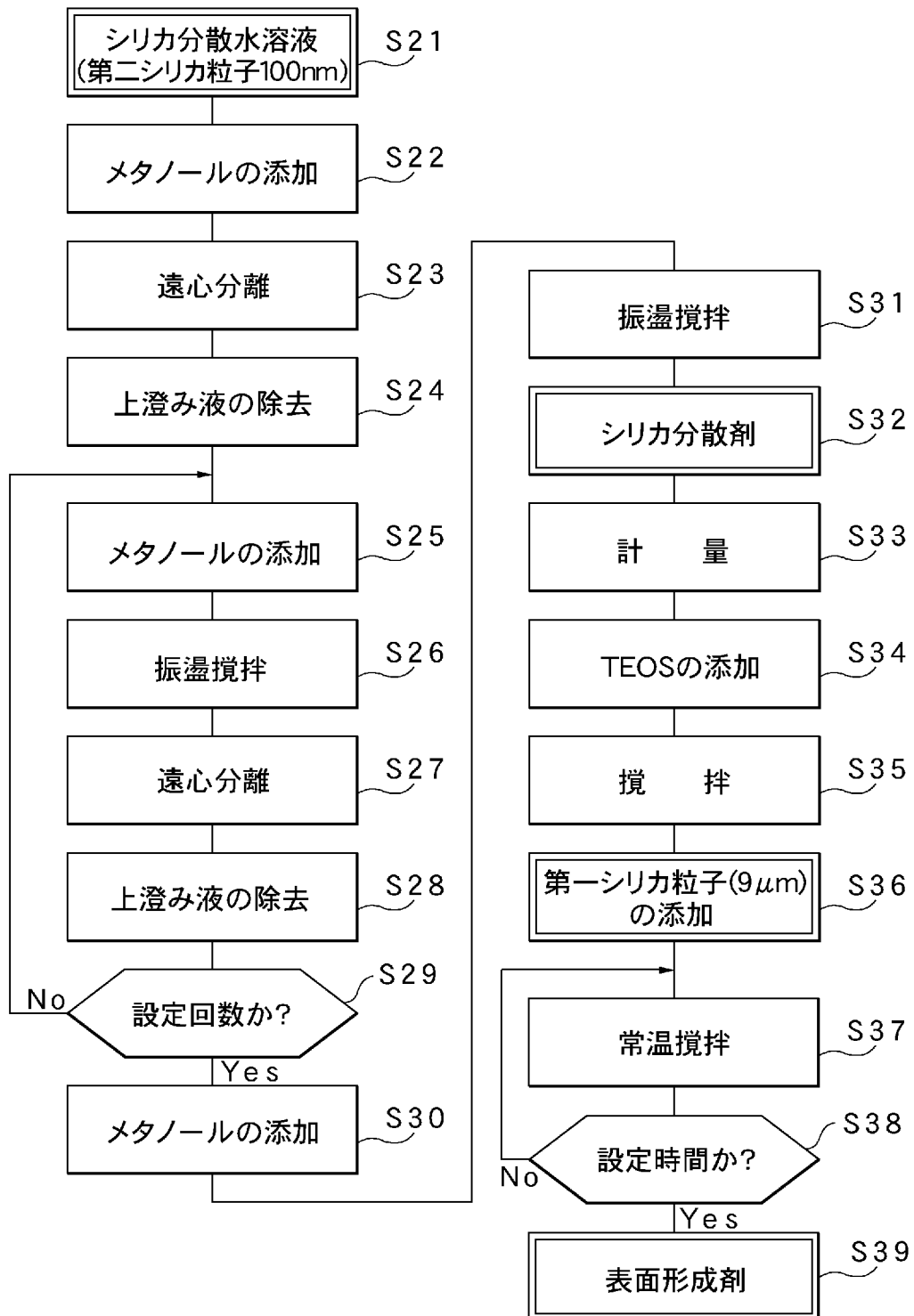
[請求項7] 前記ガラス管の一端が被処理流体の流入口となり、かつ他端が処理流体の流出口となる流体処理装置に用いることを特徴とする請求項6記載の光化学反応器。

[請求項8] 前記ガラス管の周面に対して、外部の発光部から光を照射可能にすることを特徴とする請求項6又は7記載の光化学反応器。

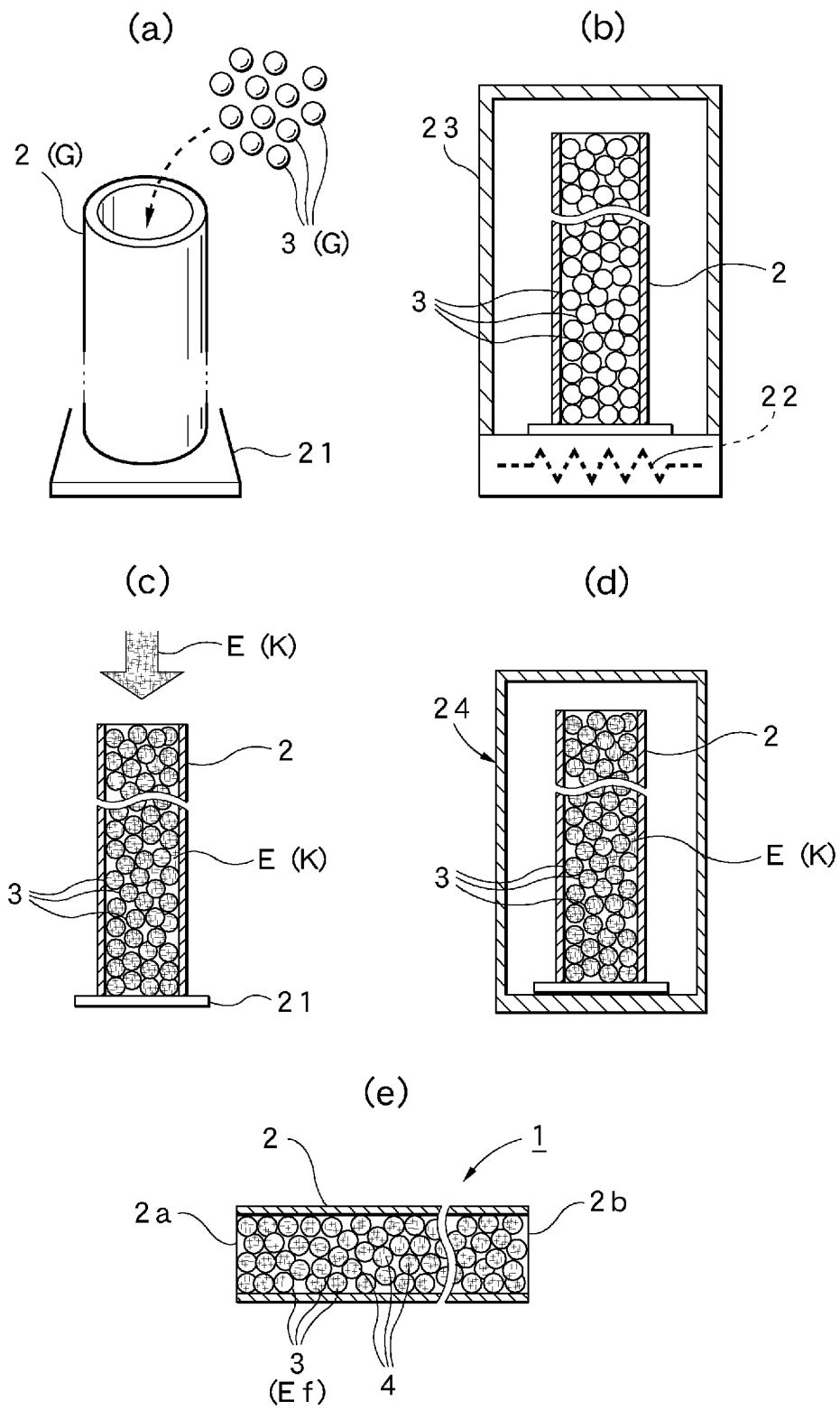
[図1]



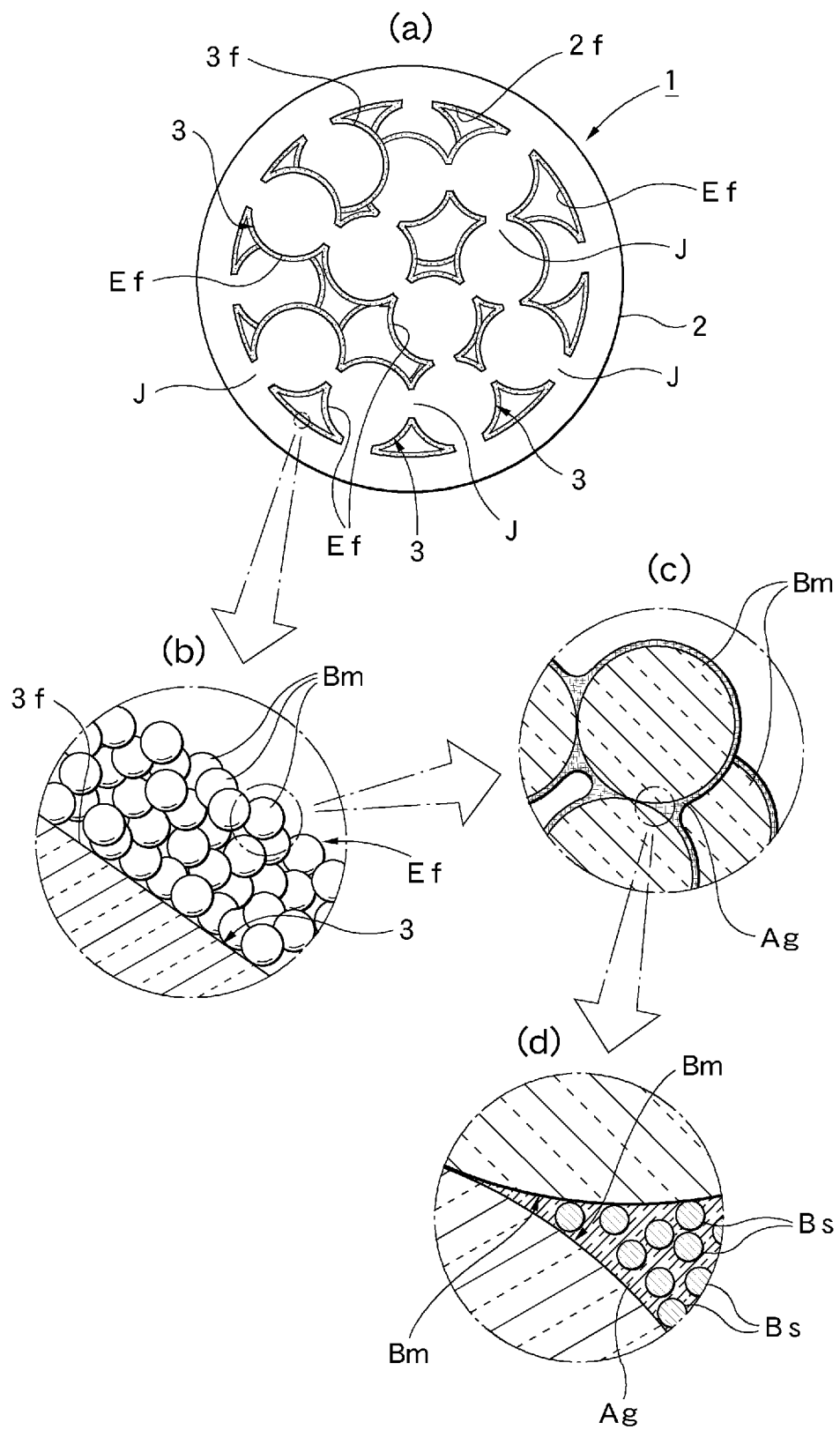
[図2]



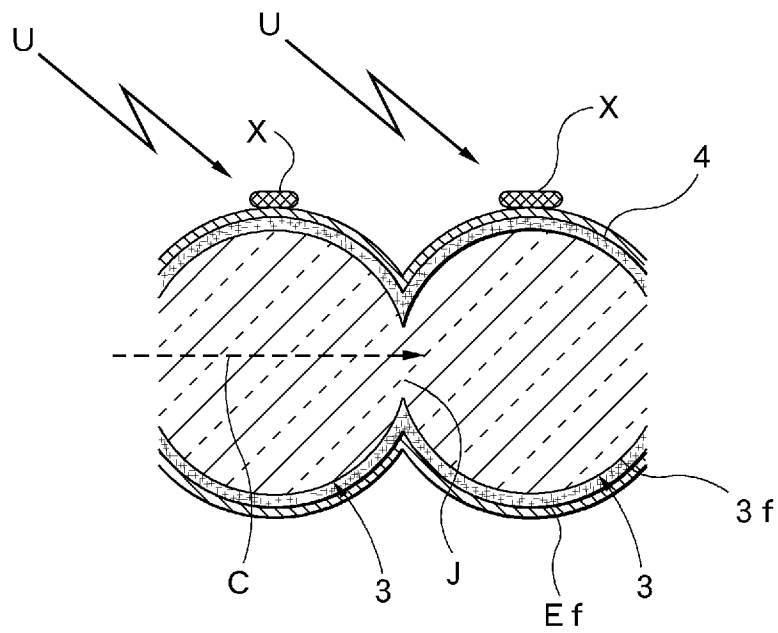
[図3]



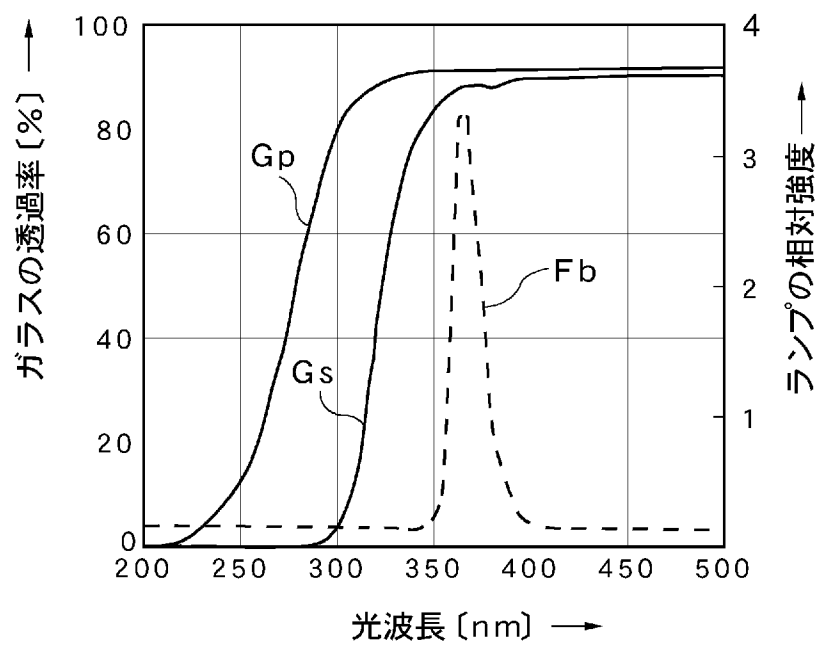
[図4]



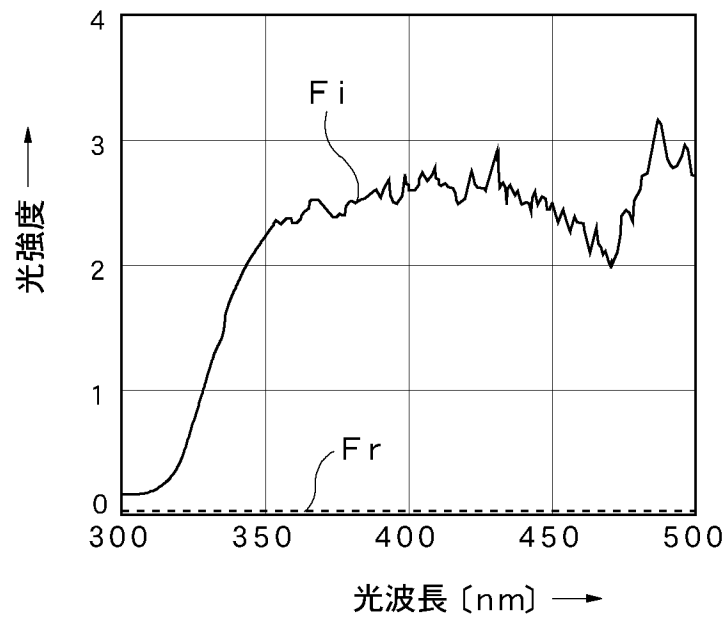
[図7]



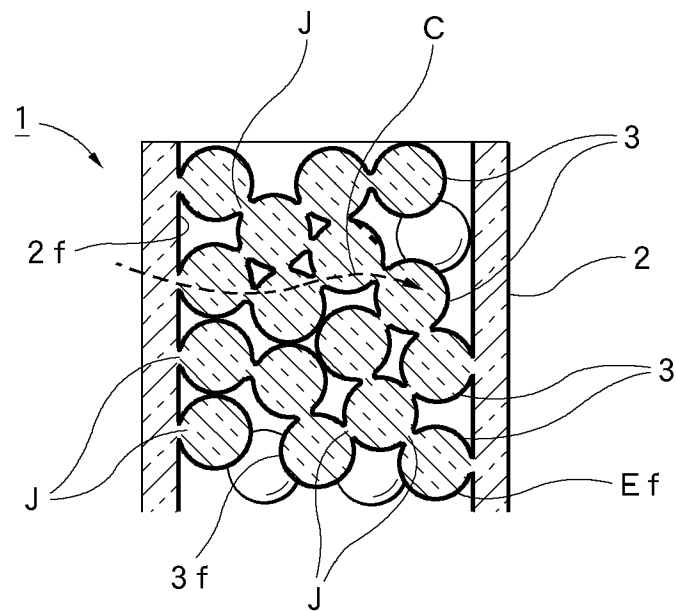
[図8]



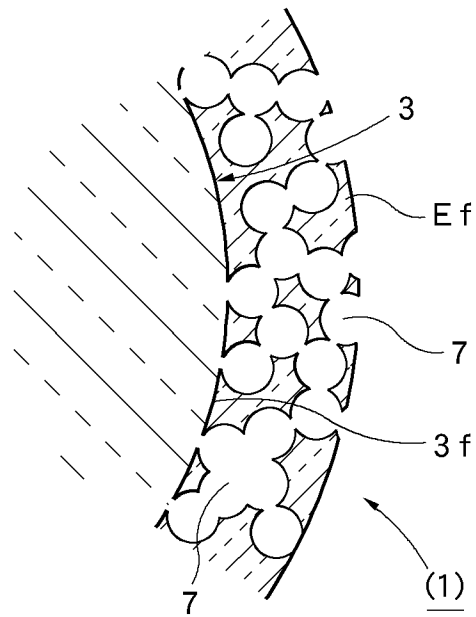
[図9]



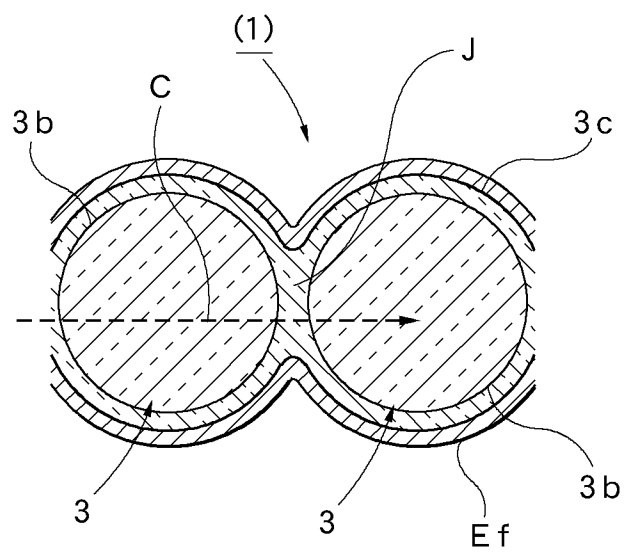
[図10]



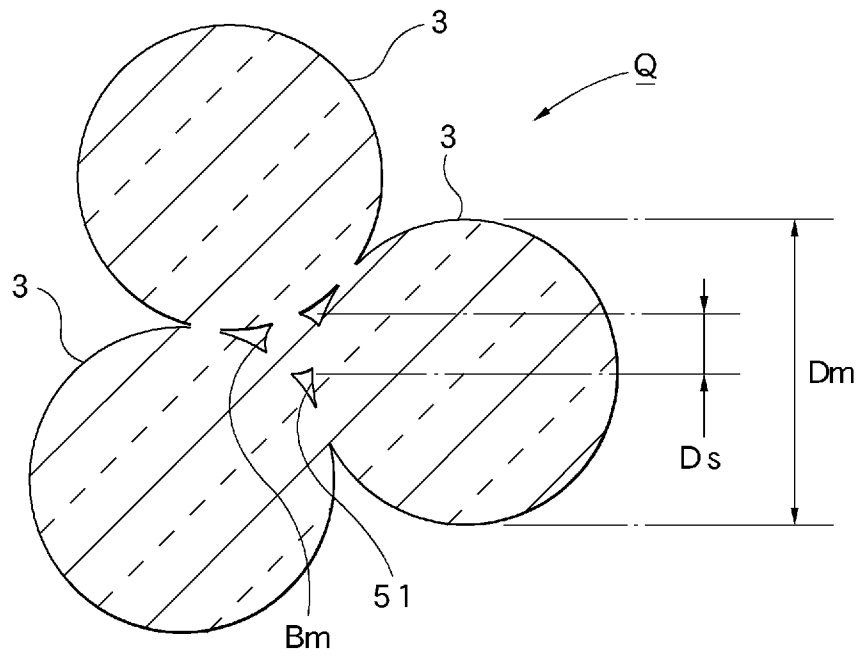
[図11]



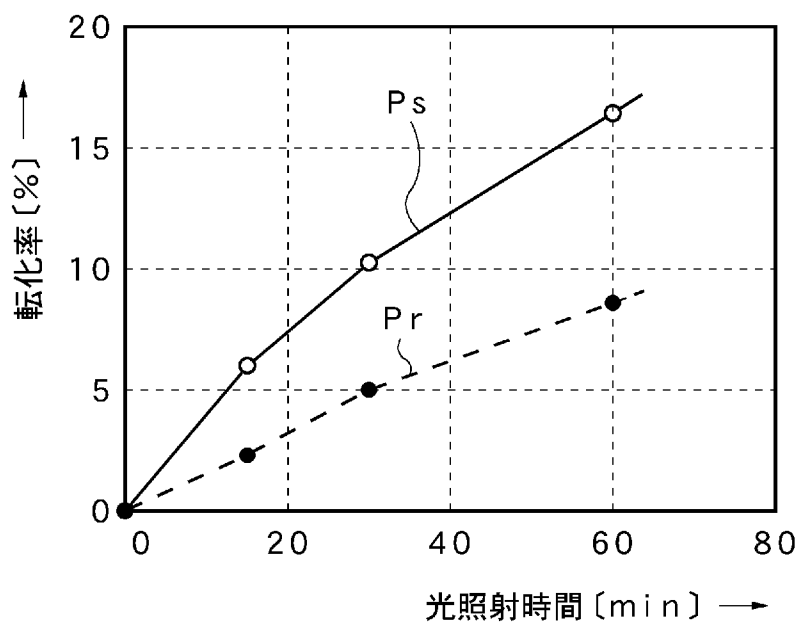
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056652

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B33/12(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01J19/12(2006.01)i, B01J19/24(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B33/12, B01D53/86, B01J19/12, B01J19/24, B01J35/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-25163 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 09 February 2012 (09.02.2012), claims 1, 2; paragraphs [0008], [0011], [0015], [0016], [0028], [0029], [0038], [0040], [0064], [0077] (Family: none)	1, 2 3-8
A Y	WO 2012/017637 A1 (Shinshu University), 09 February 2012 (09.02.2012), claims 1, 3, 10, 11 & US 2013/0121889 A1 & CN 103052441 A & KR 10-2013-0037711 A	1, 2 3-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 June, 2014 (03.06.14)

Date of mailing of the international search report
10 June, 2014 (10.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056652

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-306708 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 09 November 2006 (09.11.2006), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 11-319578 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 November 1999 (24.11.1999), entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B33/12(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01J19/12(2006.01)i, B01J19/24(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B33/12, B01D53/86, B01J19/12, B01J19/24, B01J35/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2012-25163 A（日本曹達株式会社）2012.02.09, 請求項1, 2、 【0008】、【0011】、【0015】、【0016】、【0028】、 【0029】、【0038】、【0040】、【0064】、【0077】（フ ァミリーなし）	1, 2 3-8
A Y	WO 2012/017637 A1（国立大学法人信州大学）2012.02.09, 請求の範 囲1, 3, 10, 11 & US 2013/0121889 A1 & CN 103052441 A & KR 10-2013-0037711 A	1, 2 3-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

森坂 英昭

4 G

4 7 6 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-306708 A (触媒化成工業株式会社) 2006. 11. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 11-319578 A (松下電器産業株式会社) 1999. 11. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-8