

「循環社会構築型光触媒産業創成プロジェクト」

議題6 プロジェクトの詳細

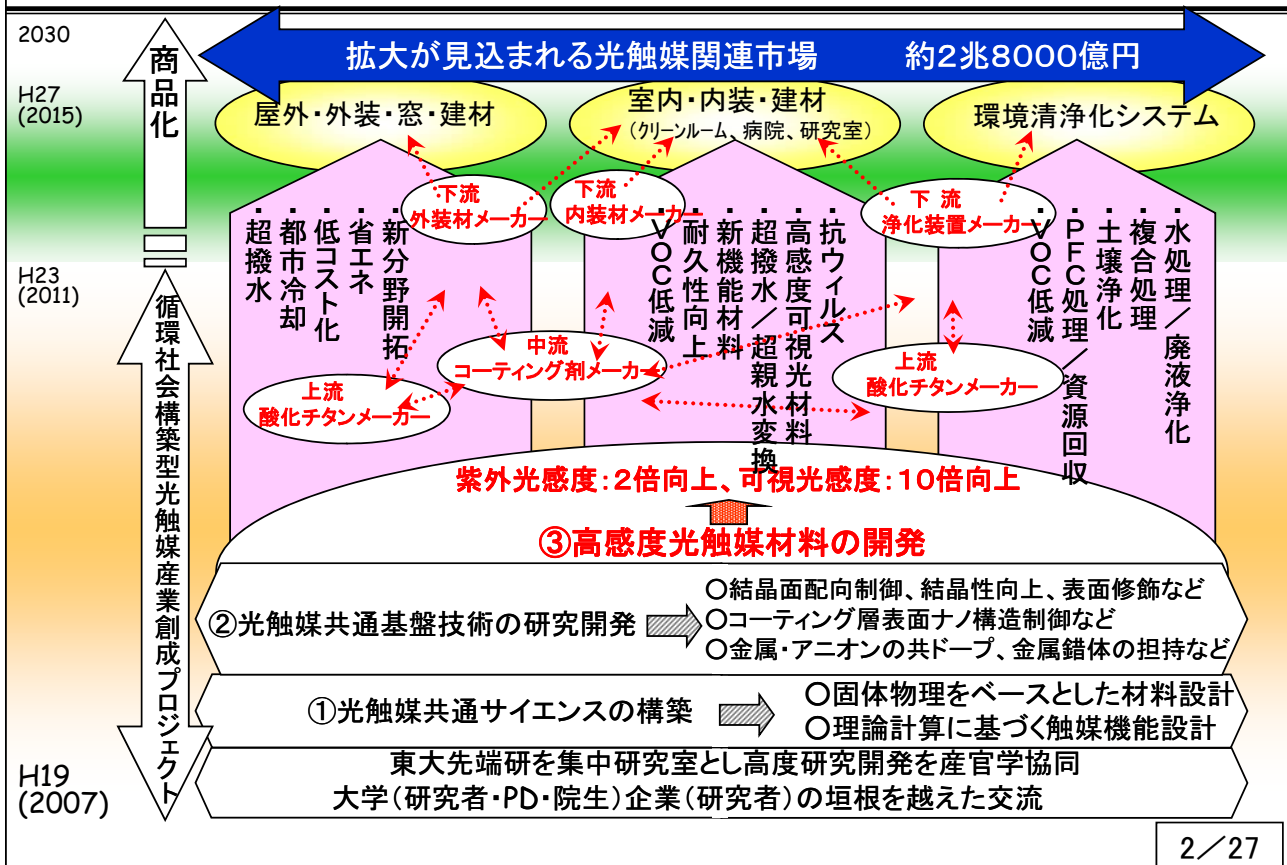
6-1. 光触媒共通サイエンスの構築(集中研)

東京大学 橋本和仁 PL

平成21年7月14日(火)

新市場・新産業の創出／安心・安全、環境調和型社会の形成

公開



プロジェクトの目標

公開

中間目標

平成21年度までに、紫外光活性ならびに可視光活性の飛躍的な向上に向けて、

- (1) 吸収強度、反応活性向上のための理論計算による高機能光触媒材料の複合元素組成に関する設計仕様を確立する。
- (2) 反応活性向上に向けた構造制御に関する原理を完成させる。
- (3) 光触媒反応活性の評価方法を確立する。
- (4) 光触媒の研究開発に特有な複数の大学・企業間が保有する知的財産の有効利用に関する指針作成を行う。

最終目標

平成23年度に、ラボレベルにおける活性度評価において現状と比較して紫外光活性2倍、可視光活性10倍の高感度化を達成し、光触媒共通サイエンスを完成させる。

事業原簿 p.7

3/27

中間目標

公開

- (1) 吸収強度、反応活性向上のための理論計算による高機能光触媒材料の複合元素組成に関する設計仕様を確立する。
- (2) 反応活性向上に向けた構造制御に関する原理を完成させる。
- (3) 光触媒反応活性の評価方法を確立する。
- (4) 光触媒の研究開発に特有な複数の大学・企業間が保有する知的財産の有効利用に関する指針作成を行う。

4/27

可視光応答光触媒の創製

公開

中間目標(1) 吸収強度、反応活性向上のための理論計算による高性能光触媒材料の複合元素組成に関する設計仕様を確立する。

種々の可視光応答型新規光触媒材料が創製できた

$\text{Cu}^{2+}/\text{WO}_3$, CuO/WO_3 , Pd/WO_3

$\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$, $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$,



- $\text{Cu}^{2+}/\text{WO}_3$ を可視光型光触媒の標準サンプルとして 集中研・助成企業に配布
- 従来の可視光光触媒の10倍の活性を示した

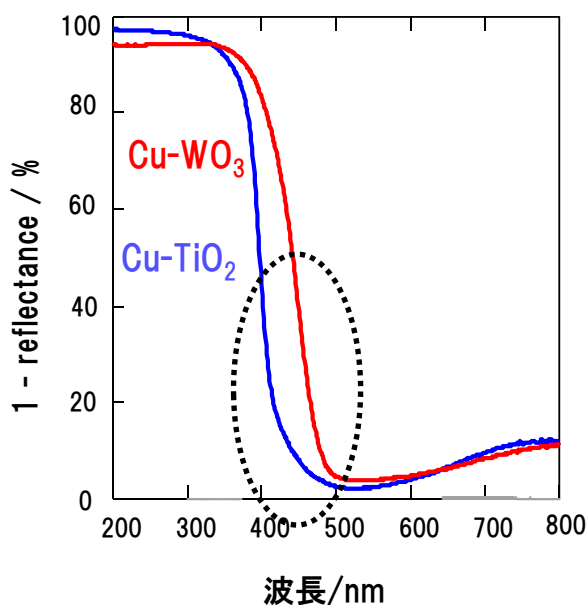
可視光活性10倍を達成！

5/27

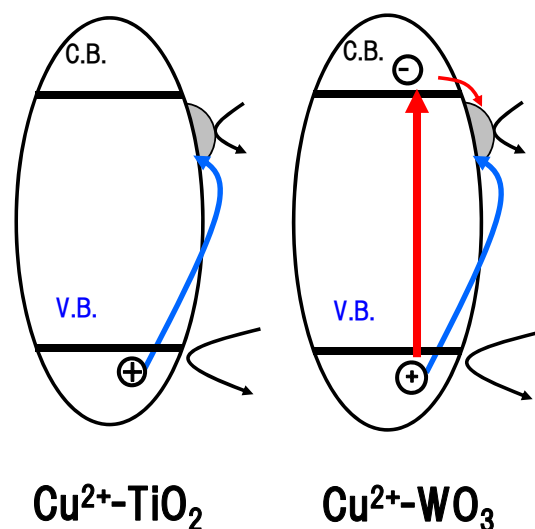
酸化チタン系での高感度可視光光触媒に向けて

公開

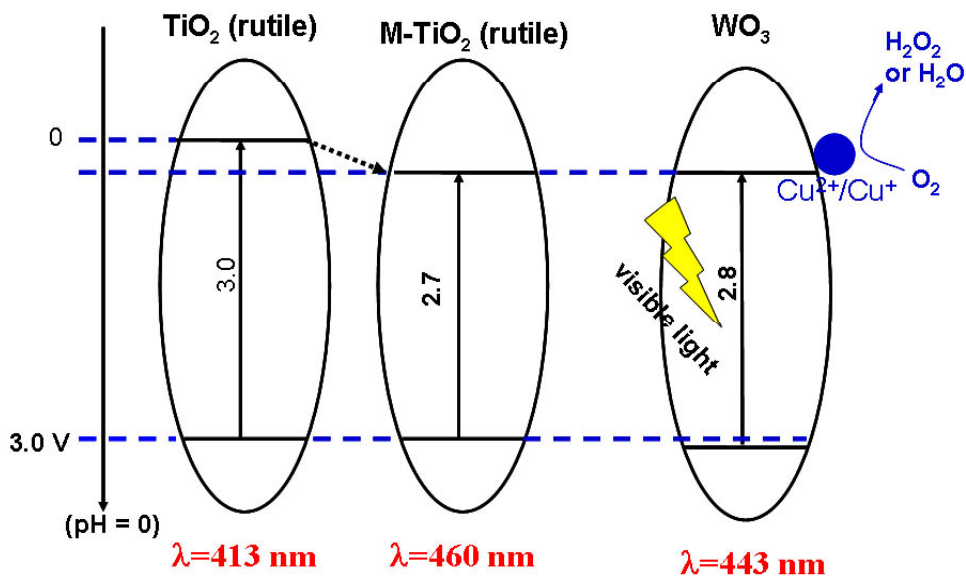
可視・紫外領域光吸収(拡散反射)



光吸収過程と反応プロセス

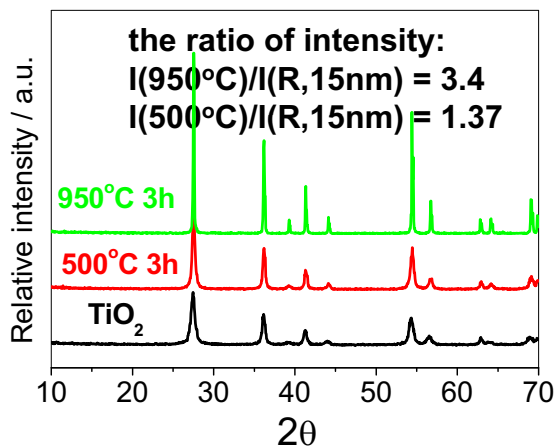


6/27



TiO₂ のバンド設計 ⇒ 理論計算

XRD分析

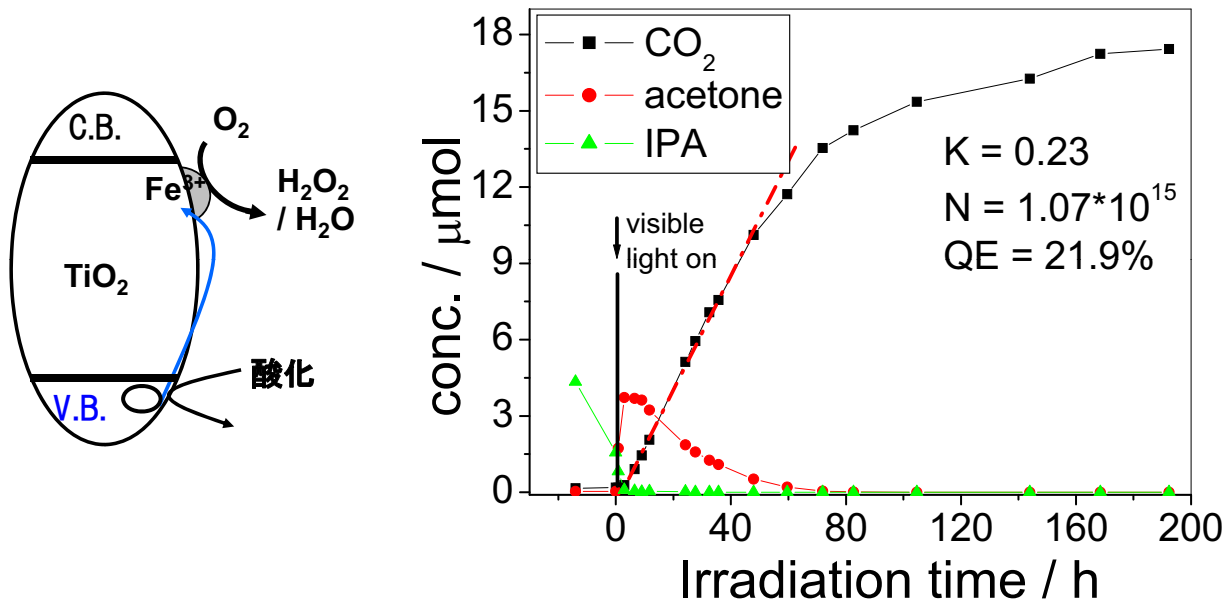


表面積

samples	m ² /g
TiO ₂ (R,15nm)	95.4
TiO ₂ (R,15nm)+500°C 3h	46.1
TiO ₂ (R,15nm) + 950°C 3h	3.7

- After annealing,
- 1) the crystallinity increases,
 - 2) while the specific surface area decreases significantly

イソプロパノールの光触媒分解



中間目標

- (1) 吸収強度、反応活性向上のための理論計算による高機能光触媒材料の複合元素組成に関する設計仕様を確立する。
- (2) 反応活性向上に向けた構造制御に関する原理を完成させる。
- (3) 光触媒反応活性の評価方法を確立する。
- (4) 光触媒の研究開発に特有な複数の大学・企業間が保有する知的財産の有効利用に関する指針作成を行う。

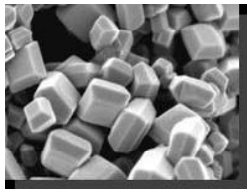
紫外光型高感度光触媒の創製

公開

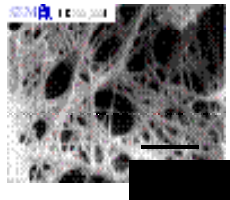
中間目標(2) 反応活性向上に向けた構造制御に関する原理を完成させる。



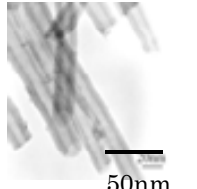
種々の構造をもつ酸化チタンベース光触媒材料の創製
 十面体形状酸化チタン・八面体形状酸化チタン
 酸化チタンナノワイヤ・ナノチューブ など



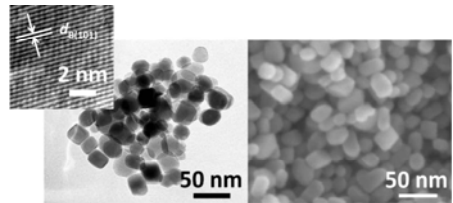
十面体形状酸化チタン



ナノワイヤ



ナノチューブ



高純度ブルッカイトナノ結晶



○ 十面体形状酸化チタンはパイロットプラント(昭和タイタニウム)へ

紫外光型の活性向上を達成

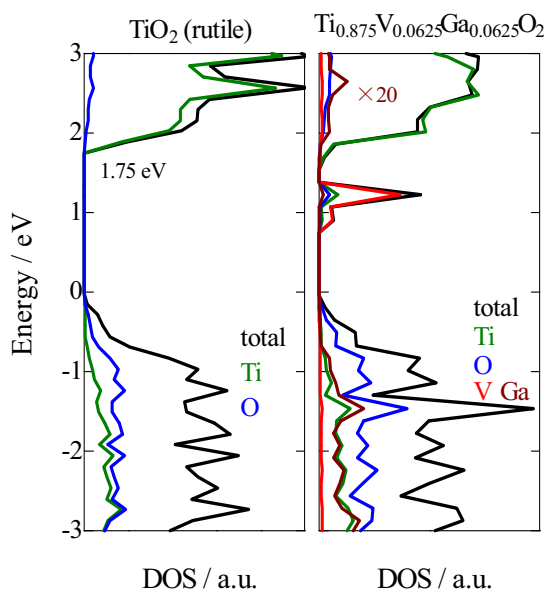
事業原簿 p.37

11/27

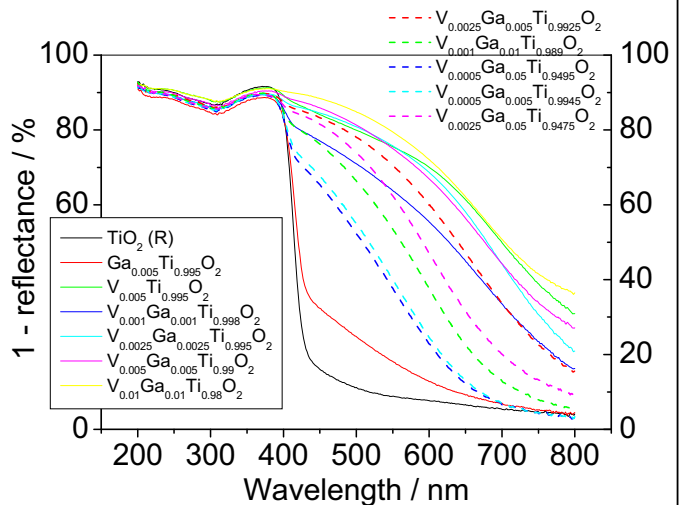
酸化チタンの伝導帯を下げるV⁵⁺, Gaドープ

公開

第一原理計算

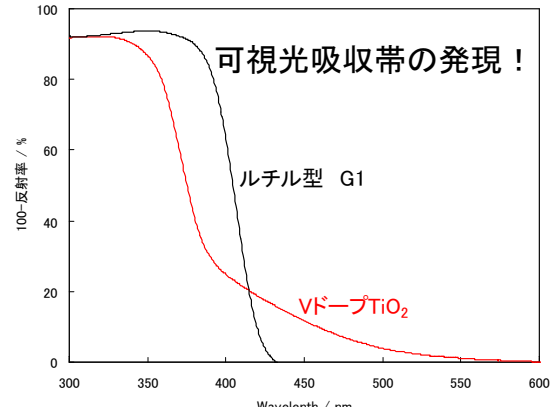
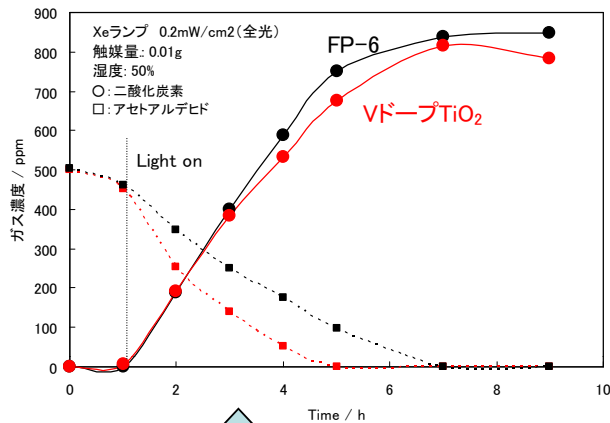


吸収スペクトル



しかし活性は全く出ない !!!

12/27

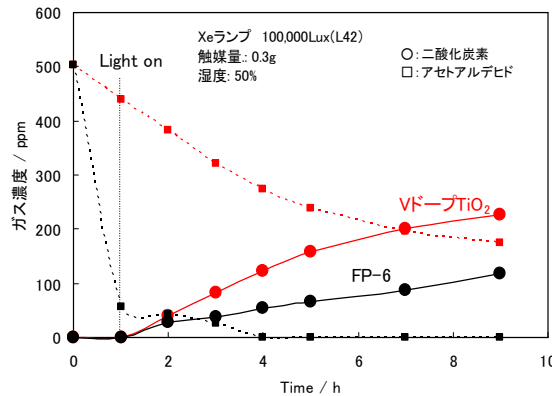


全光照射下

TiO₂:Vドーブの光触媒活性

可視光照射下

最高クラスの活性を持つFP-6と同等の紫外光活性に加え、可視光応答性!



中間目標

- (1) 吸収強度、反応活性向上のための理論計算による高機能光触媒材料の複合元素組成に関する設計仕様を確立する。
- (2) 反応活性向上に向けた構造制御に関する原理を完成させる。
- (3) 光触媒反応活性の評価方法を確立する。
- (4) 光触媒の研究開発に特有な複数の大学・企業間が保有する知的財産の有効利用に関する指針作成を行う。

酸化分解活性の評価

公開

中間目標(3) 光触媒反応活性の評価方法を確立する。

- JIS規格、光触媒標準化委員会のプロトコルに準拠した評価方法を基準とする
- 決定事項
 1. 標準光触媒(昭和タイタニウム株製)
 - ・紫外光応答型
酸化チタン「FP-6」
 - ・可視光応答型
窒素ドープ酸化チタン「HP-N08」
銅イオン担持酸化タングステン「HP-CW091」
 2. 反応ガス : アセトアルデヒド(CO₂をモニターする)
トルエン(任意)
 3. 湿度 : 50%目安
 4. 照度計 : トプコン社製「IM-5」
 5. フィルター : Y-44(各自光量計でノーマライズしたもの)
 6. 光触媒標準化委員会と協力して情報交換をすすめる

TiO₂
「FP-6」



NドープTiO₂
「HP-N08」



Cu²⁺/WO₃
「HP-CW091」

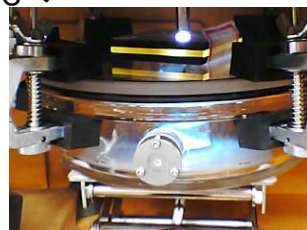
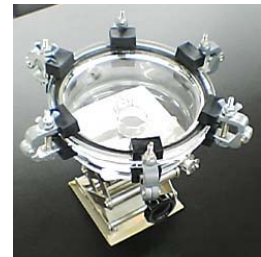
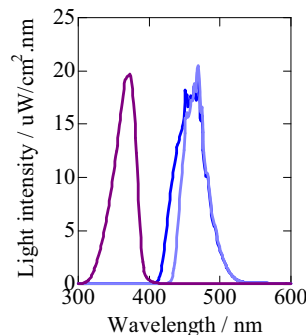
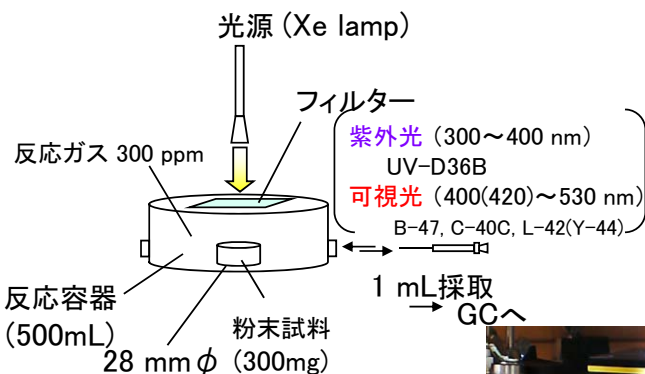


15 / 27

活性評価方法の例: バッチ式酸化分解

公開

- 反応ガス(アセトアルデヒド)の推奨調整方法
市販のアセトアルデヒド(冷蔵保存)数ミリリットルを試験管部に入れ、キャップをして、液体窒素で凍結させる。そのまま真空ポンプで吸引し、バルブを閉じてから室温に戻して融解させる。この操作を2~3回くりかえす。気相部分は100%アセトアルデヒドであるので、これをシリンジで一定体積採取する。
- 粉末資料のCO₂を除去するために、プレ照射を充分行う。
- 反応ガスとCO₂をガスクロマトグラフで分析する。



16 / 27

抗ウイルス性能評価方法の確立

公開

<概要>

[方法] 光触媒抗菌評価JIS試験法に準ずる

ウイルス感染価にて評価

MDCK細胞(インフルエンザ)・大腸菌(Q β ファージ)
への細胞変性能を測定

ウイルス種 : インフルエンザウイルス

: Q β ファージ (集中研)

[材料] 光触媒ガラス: T1, T3, T5 (膜厚が異なる)

ガラス板(コントロール)

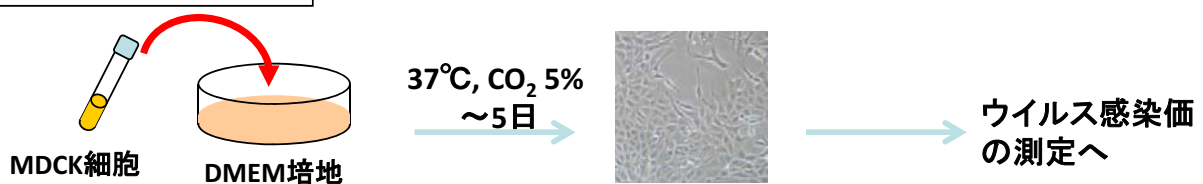
光源: BLB(352 nm)ランプ

17/27

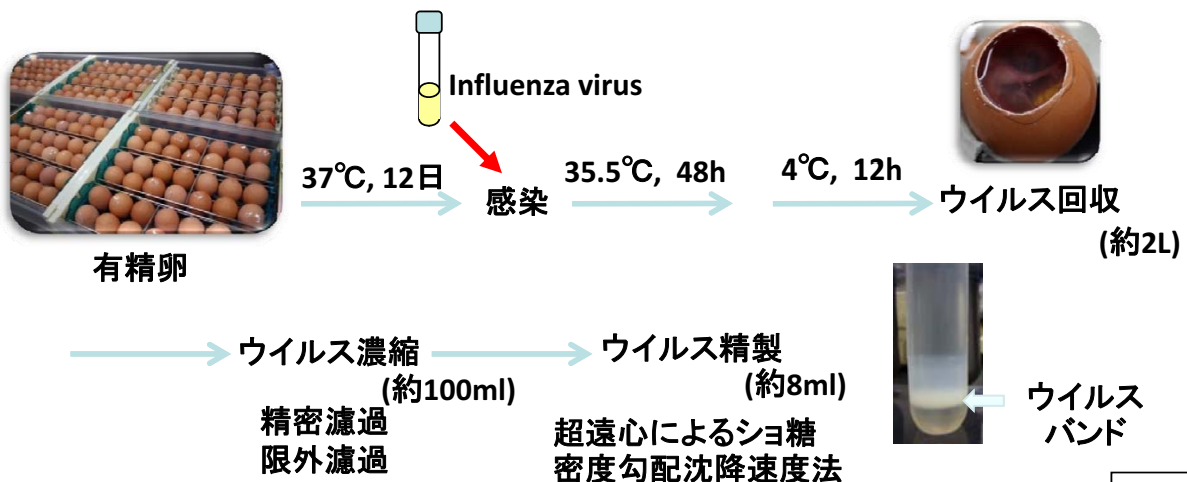
抗ウイルス性能評価方法の確立

公開

MDCK細胞の増殖



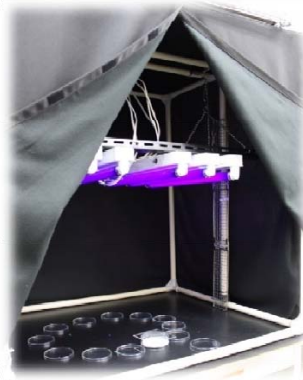
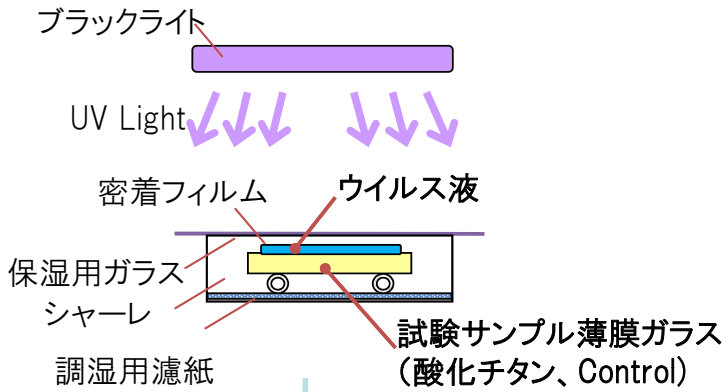
インフルエンザウイルスの精製



18/27

評価方法概略 (インフルエンザウイルス対象)

公開



ウイルス液の回収

MDCK細胞に接種・感染

37°C, CO₂ 5%にて5日間培養

感染価測定: 細胞変性効果より判定

感染価測定 (TCID₅₀測定)
: MDCK細胞のCPE (細胞変性効果)



CPE 無



CPE 有り

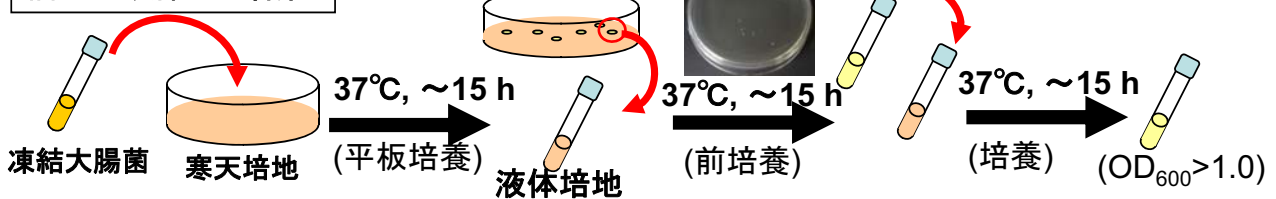
非感染細胞 (左) とウイルス感染細胞 (右)

19/27

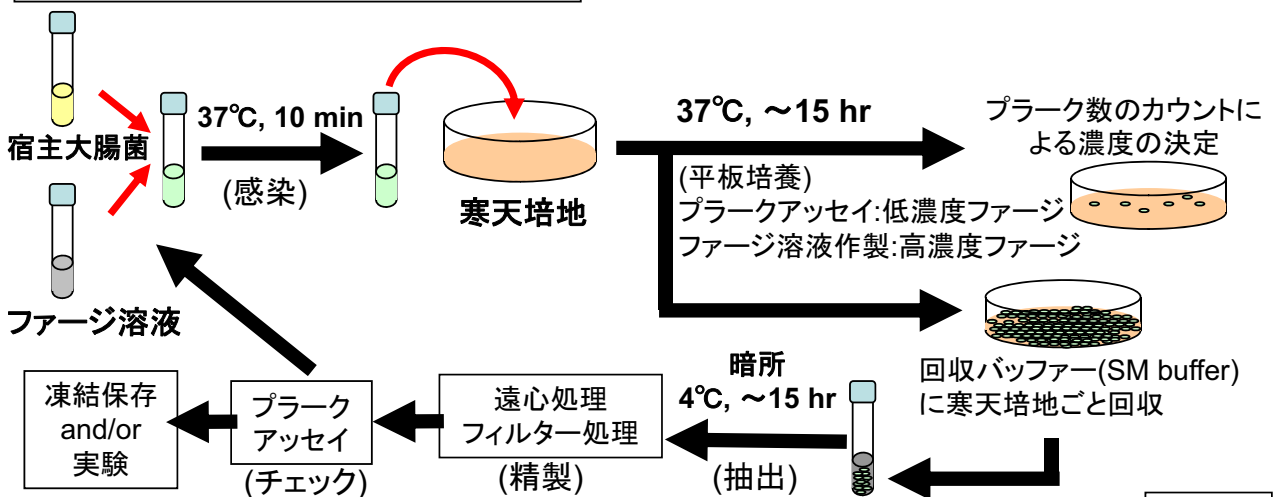
簡便な評価方法の開発 (Qβファージ対象)

公開

宿主大腸菌の増殖



ファージ溶液作製とプラークアッセイ

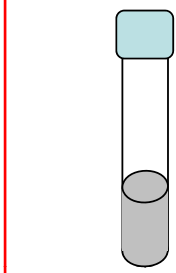


20/27

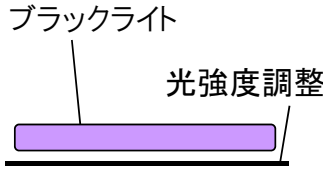
簡便な評価方法概略 (Qβファージ対象)

公開

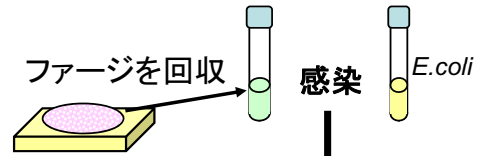
評価方法の概略1より
ファージ溶液の調製



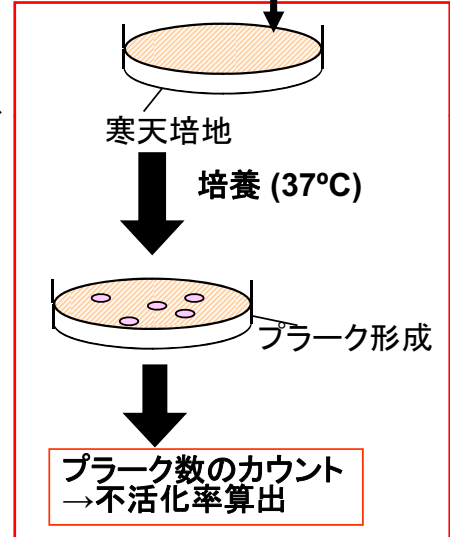
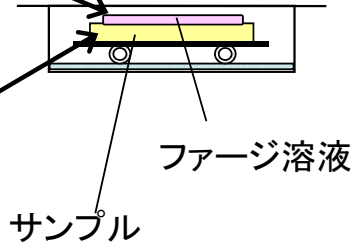
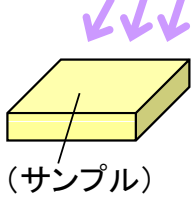
光照射 (UV light)



ファージ不活化率の算出



UV光のプレ照射



(参考) JIS R 1702 (2006), ISO (2008)

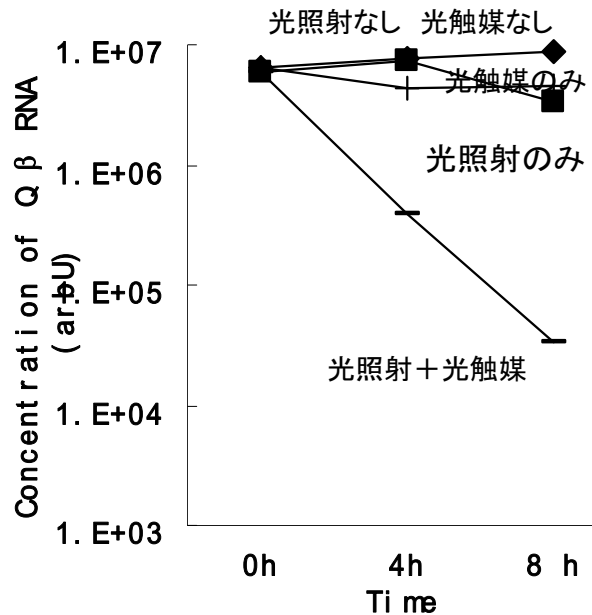
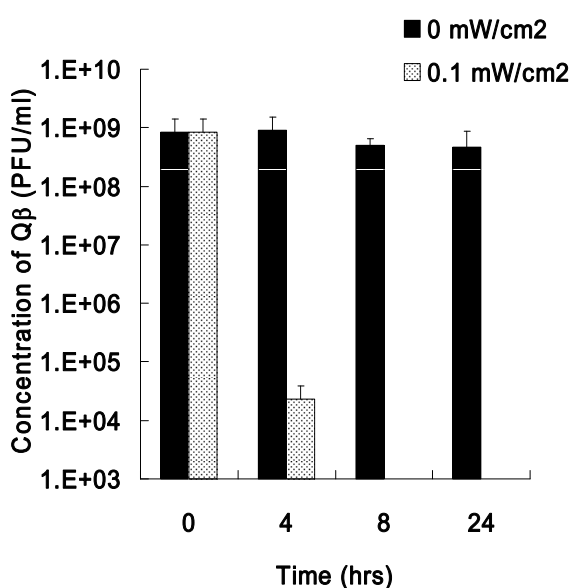
21 / 27

評価結果1 (Qβファージ対象)

公開

Qβバクテリオファージは酸化チタンサンプルT3に0.1 mW/cm²の紫外線照射することで、効果的に不活化されることを確認

定量的PCR法により、Qβバクテリオファージの不活化を確認



酸化チタン光触媒反応によるファージの不活化機構について

公開

Q β バクテリオファージをPEG-NaClで沈殿、濃縮後、T3サンプルに対して、0.1 mW/cm²の紫外線を照射して光触媒反応をおこなった。

各時間後にファージを回収し、トリストリンゲルにてタンパクを分離、CBB染色によりタンパクを確認した。

高分子タンパクの減少が認められた一方で、低分子のタンパクの減少量はほぼ変わらない

また、これまでの定量的PCRの結果より、光触媒反応はRNAに対して強い影響を与えていない

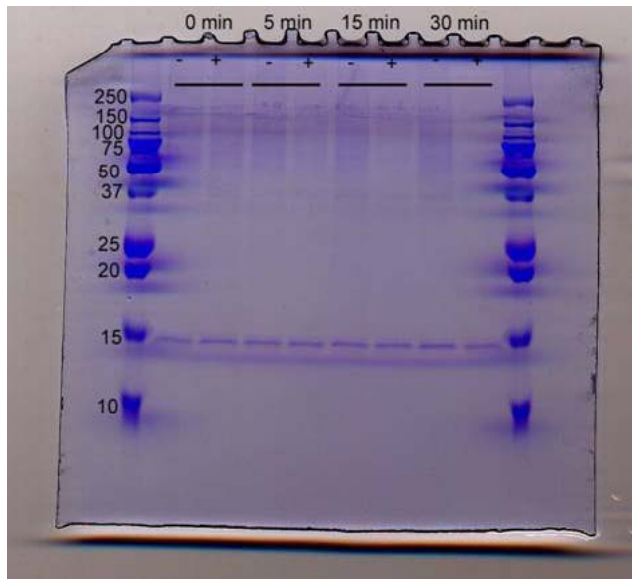


Fig. 9. CBB染色による光触媒反応後のバクテリオファージタンパク量の変化



光触媒反応の標的分子はバクテリオファージの外膜部分の高分子タンパクが主要な標的の可能性

23 / 27

中間目標

公開

- (1) 吸収強度、反応活性向上のための理論計算による高機能光触媒材料の複合元素組成に関する設計仕様を確立する。
- (2) 反応活性向上に向けた構造制御に関する原理を完成させる。
- (3) 光触媒反応活性の評価方法を確立する。
- (4) 光触媒の研究開発に特有な複数の大学・企業間が保有する知的財産の有効利用に関する指針作成を行う。

24 / 27

特許をうける権利の帰属

- ・発明者主義により決定する

大学等と企業の共有特許

- ・第三者への許諾を認めることとし、不実施補償は徴収しない
→ この場合の出願費用は企業負担とする

企業の独占的实施

- ・共有者たる原料メーカー等の企業が独占的な実施を希望し、かつ当該企業の事業の実施において、独占的な権利を保有することが不可欠と考えられる場合には独占的に実施をすることを認め、大学等は不実施補償を徴収する

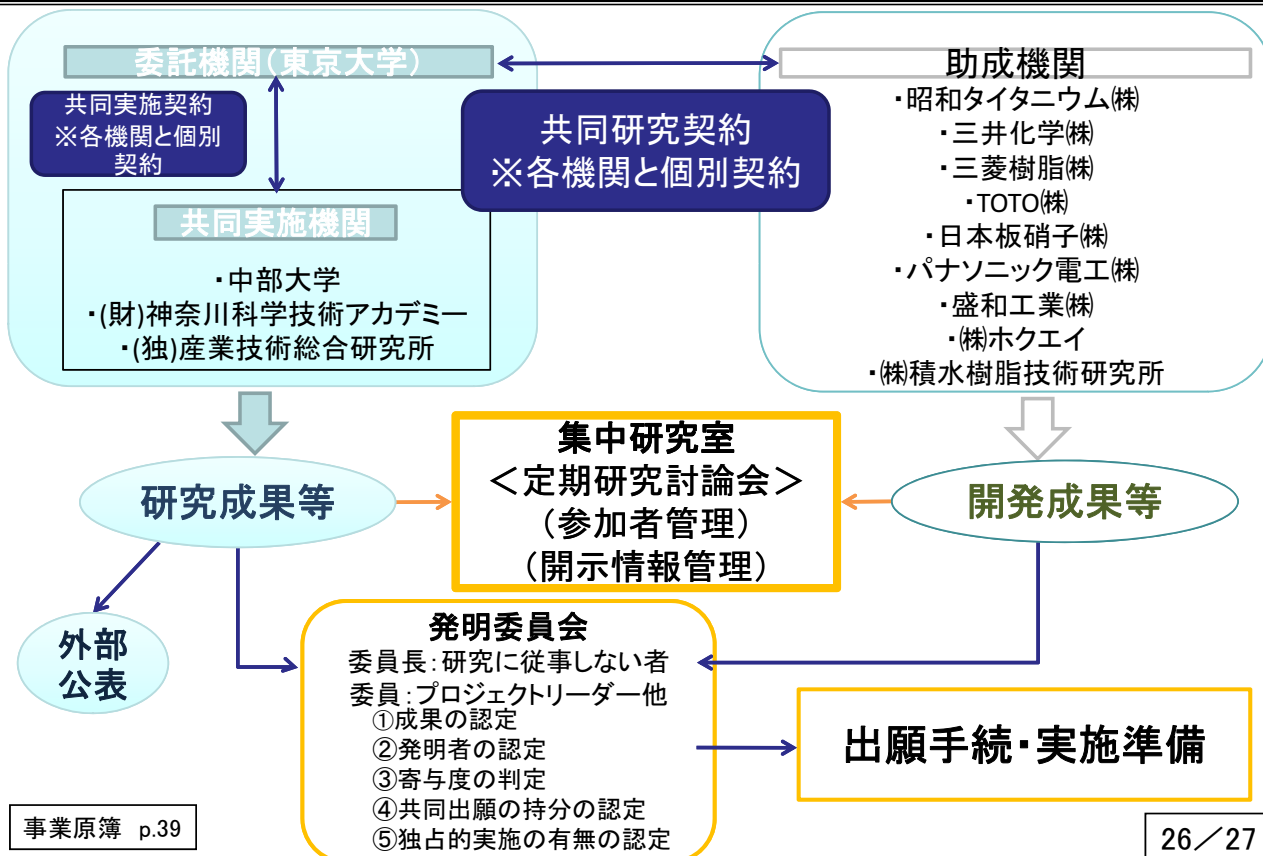
⇒ 上記、知的財産管理指針をもとに

『情報管理及び知的財産等に関する契約』を締結

※知的財産取扱規則、発明委員会規則を含む

- ・ 東大は別途各機関ごとに共同研究契約、共同実施契約を締結
- ・ その他、下記のような内容についても規定
 - ・ プロジェクト内での実施許諾
(各機関が保有する単独又は共有の知的財産権を第三者より不利にならない条件で実施可能)
 - ・ 大学等による研究成果の公表等
(関係機関へ事前通知後、許諾のあったものを公表)

知的財産管理フロー



中間目標

平成21年度までに、紫外光活性ならびに可視光活性の飛躍的な向上に向けて、

- (1) 吸収強度、反応活性向上のための理論計算による高機能光触媒材料の複合元素組成に関する設計仕様を確立する。 ⇒ **達成された**
- (2) 反応活性向上に向けた構造制御に関する原理を完成させる。⇒ **達成された**
- (3) 光触媒反応活性の評価方法を確立する。 ⇒ **達成された**
- (4) 光触媒の研究開発に特有な複数の大学・企業間が保有する知的財産の有効利用に関する指針作成を行う。 ⇒ **達成された**

最終目標

平成23年度に、ラボレベルにおける活性度評価において現状と比較して紫外光活性2倍、可視光活性10倍の高感度化を達成し、光触媒共通サイエンスを完成させる。