

「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（公開）

6-1. 光触媒共通サイエンスの構築

東京大学 橋本和仁 PL

平成24年11月1日(木)

1 / 33

3. 研究開発成果について (1)目標の達成度

公開

「①光触媒共通サイエンスの構築」の目標

光触媒マーケットのさらなる拡大のためには、
光触媒材料の飛躍的な高感度化が必要



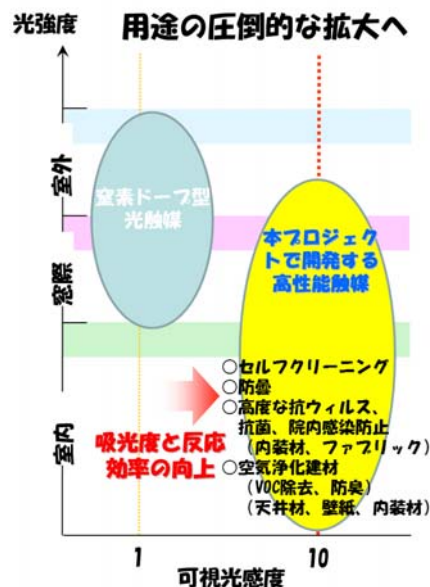
サイエンスに遡っての基礎研究が必須

- ※ 固体物理をベースとした材料設計
- ※ 理論計算に基づく触媒機能設計

最終目標

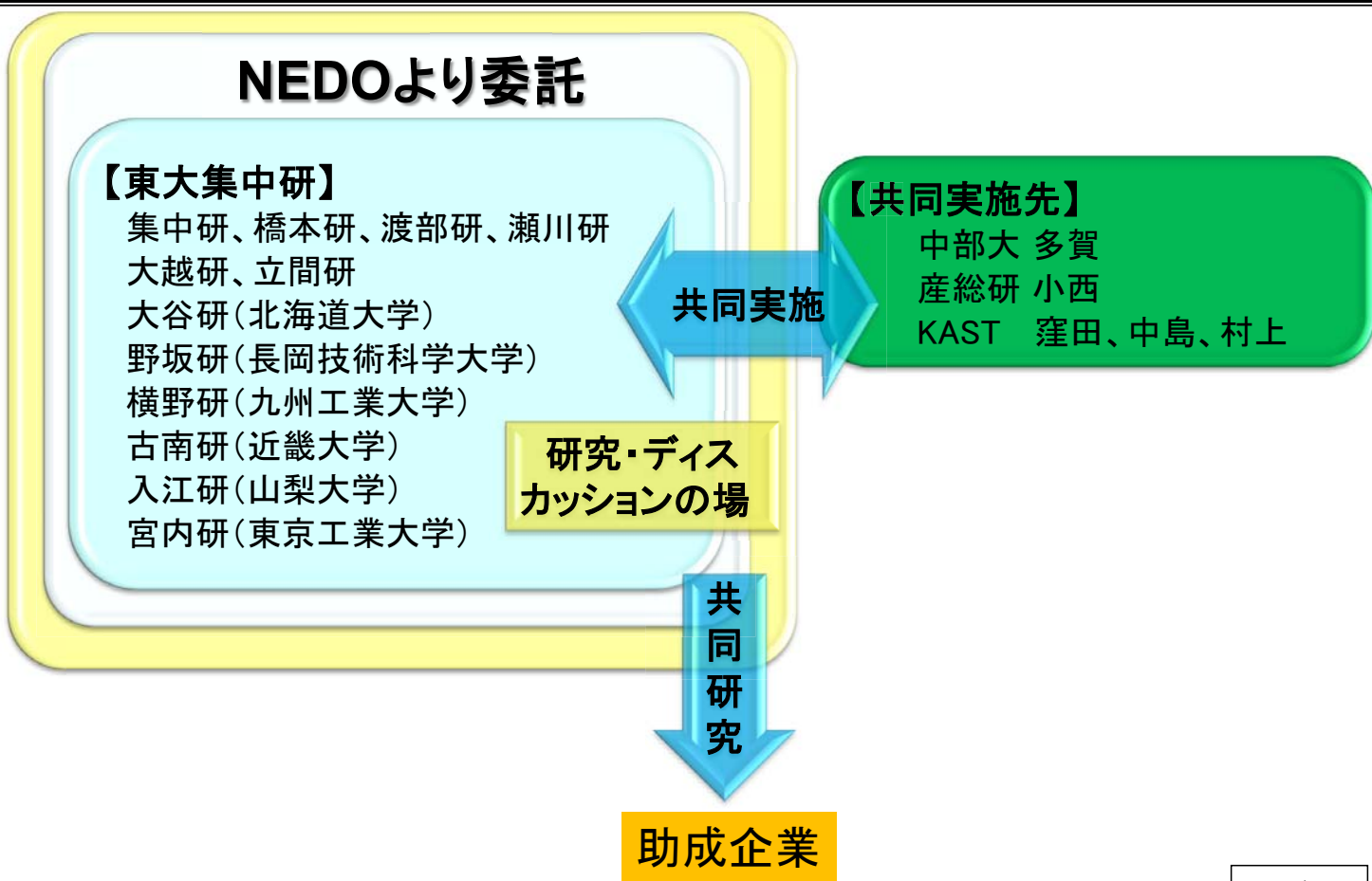
平成23年度に、ラボレベルにおける活性度評価において現状と比較して紫外光活性2倍、可視光活性10倍の高感度化を達成し、
光触媒共通サイエンスを完成させる。

⇒ 達成された



2 / 33

アカデミア研究体制



個別研究開発項目の目標と達成状況

	成果	達成度
1-1 高感度化光触媒の設計指針の確立	・2つの科学的基礎発見を基にして、可視光応答型光触媒材料(Cu/WO ₃ , Cu/TiO ₂ , Fe/TiO ₂ , Cu _x O/TiO ₂ など)を創製。これより従来と比較し、可視光活性10倍を達成。	◎
1-2 不純物ドーピングによる高感度化光触媒の研究開発	・ドーピングによる酸化チタン伝導帯制御および酸素多電子還元触媒による高活性可視光酸化チタン(Cu/Ti _{1-3x} W _x Ga _{2x} O ₂)を創製。 ・Cu/Ti(III)-doped TiO ₂ , Fe/Fe-dopedTiO ₂ の創製。	◎
1-3 金属・金属錯体・金属酸化物等の異種材料との複合による高感度化光触媒の研究開発	・光触媒の反応機構の解析より高感度化可視光応答型光触媒材料として Rh-doped TiO ₂ の創製。 ・銅以外の酸素多電子還元助触媒を探索し、WC/WO ₃ を創製。 ・可視光誘起親水性を発現するCu/TiO ₂ 薄膜やTiO ₂ /Pt/WO ₃ 薄膜を開発。 ・Pd・Cu/WO ₃ や銅の複合酸化物とWO ₃ に組み合わせによる高活性で耐アルカリ性の可視光光触媒の開発。	◎
1-4 光触媒材料の特性、物性評価法、高感度化因子の研究開発	・Cu/WO ₃ , Fe/TiO ₂ などにおいて、可視光励起した際のH ₂ O ₂ 生成より、Cu, Feのナノクラスターが酸素多電子還元触媒であることを証明。	○
1-5 酸化チタンの結晶構造制御による高感度化光触媒の研究開発	・十面体酸化チタンの創製より紫外光活性2倍を達成。 ・結晶面選択的に鉄化合物を担持したルチル型並びにブルックイト型酸化チタンナノ粒子による可視光下での分解活性向上を確認	○

個別研究開発項目の目標と達成状況

	成果	達成度
1-6 光触媒材料の性能評価試験	・可視光光触媒の性能を評価するための評価方法のひとつとして、VOC分解の測定方法について流通式と完全分解型を検討し、標準化委員会の空気浄化分科会のJIS原案を作成した。	◎
1-7 ナノ構造制御による高感度化光触媒の研究開発	・ナノ構造酸化チタンとそれにCu担持やCu/WO ₃ との複合化による可視光活性の向上した材料の開発 ・水熱合成法によって酸化タングステンのナノチューブの開発 ・酸化インジウム系およびロジウムイオン修飾ナノ酸化チタン系可視光応答型光触媒の開発	◎
1-8 抗ウイルス・抗菌性能評価方法の確立	・抗菌評価方法JIS R 1702に準じて、抗ウイルス評価法を確立し、インフルエンザ、Qβファージなどを対象に、紫外光型・開発された可視光型光触媒の抗ウイルス・抗菌評価を行った。 ・各社の実証実験サンプルについて、3種のウイルス・4種の菌について、ラボでの抗ウイルス・抗菌評価を行った。	◎
1-9 知的財産管理指針の策定	・知的財産管理指針を策定し、実施した。 ・プロジェクト内の実施許諾、大学等による研究成果の公表についても策定し、実施した。	◎

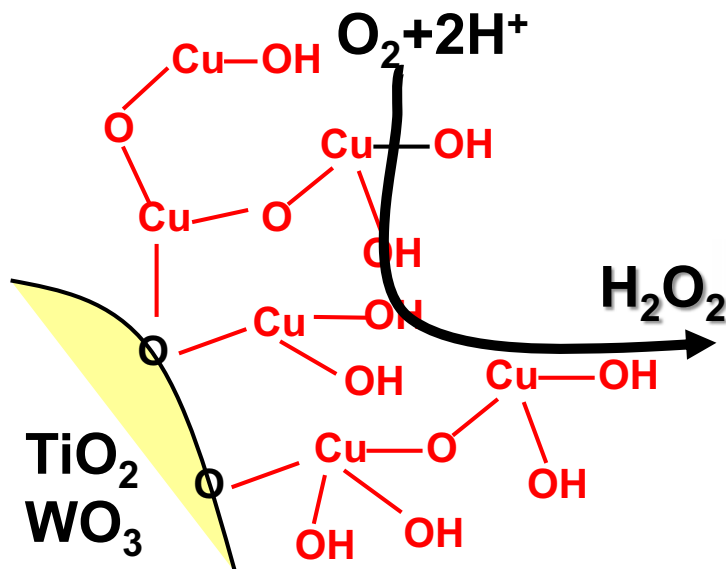
◎:大幅達成、○:達成、△達成見込み、×未達

1-1 高感度化光触媒の設計指針

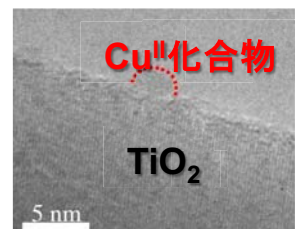
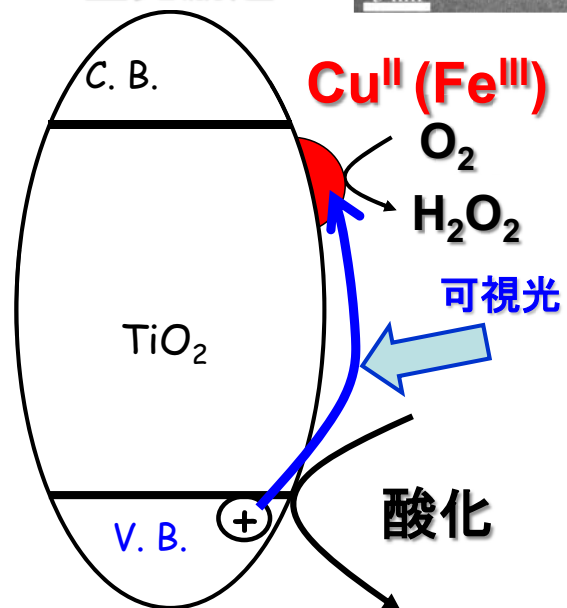
2つの科学的基礎発見を基にして創製

酸素多電子還元触媒

Cu^{II} (Fe^{III}) ナノクラスター



界面電荷移動型光励起



J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 9596, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 6898, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 15259. 他

1-1~4 高感度化光触媒の研究開発

新たに開発した可視光応答型光触媒

Cu系化合物/WO₃



中間報告時報告 (2009年)

Cu系化合物/TiO₂



本報告(2012年)

Fe系化合物/TiO₂



本報告(2012年)



従来の酸化チタン

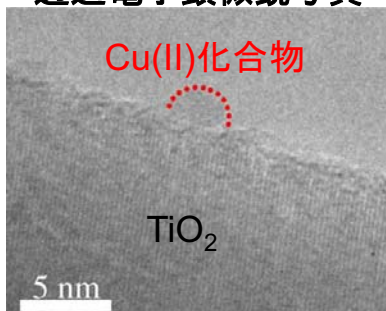


TiO_{2-x}N_x

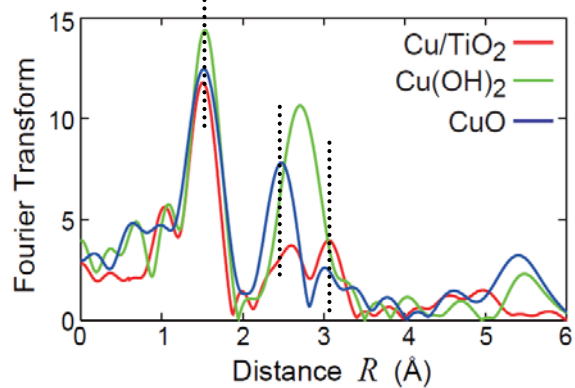
1-1~4 高感度化光触媒の研究開発

Cu^{II}酸化(水酸化)物ナノクラスター/TiO₂

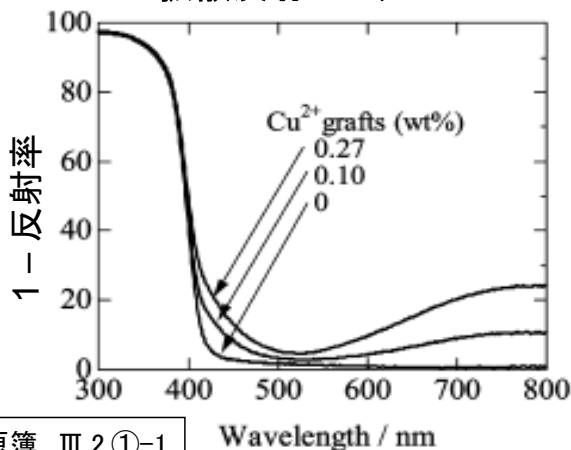
透過電子顕微鏡写真



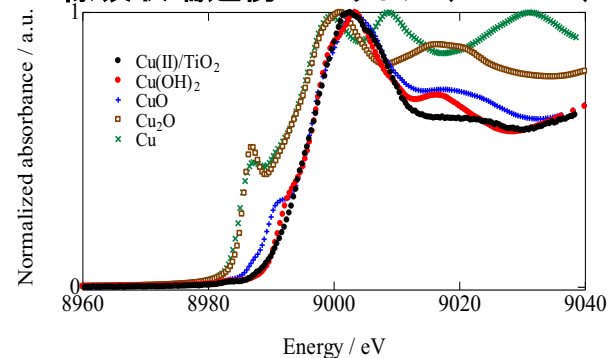
広域X線吸収微細構造 (EXAFS)



拡散反射スペクトル

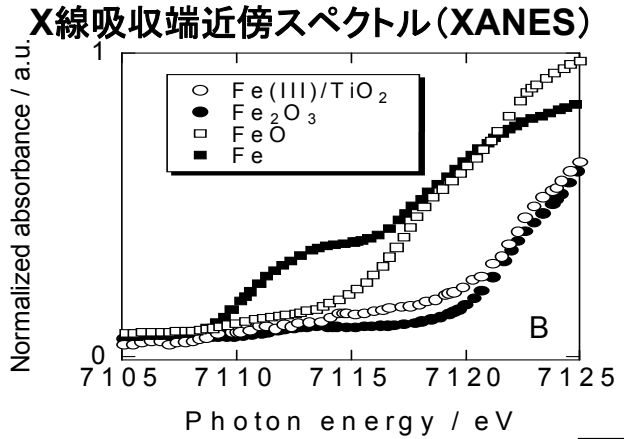
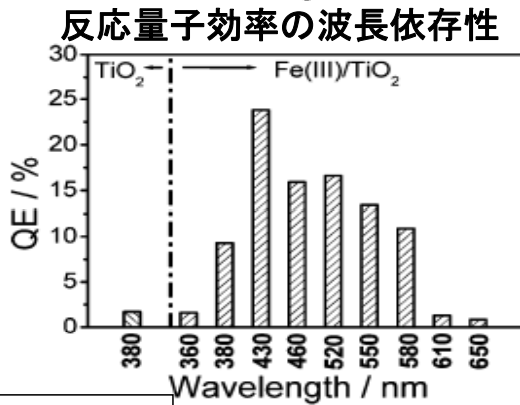
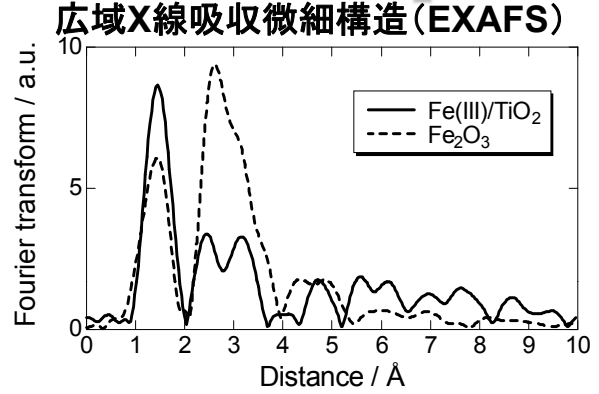
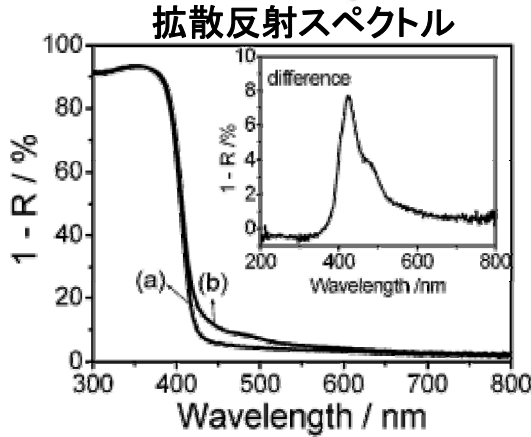


X線吸収端近傍スペクトル (XANES)



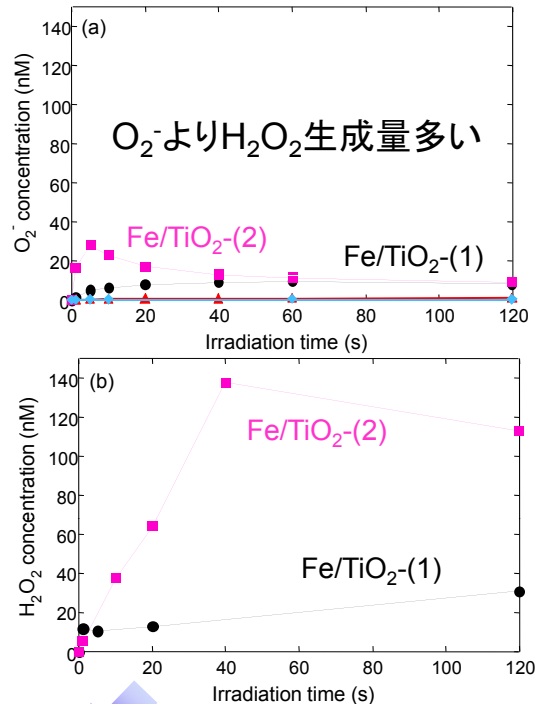
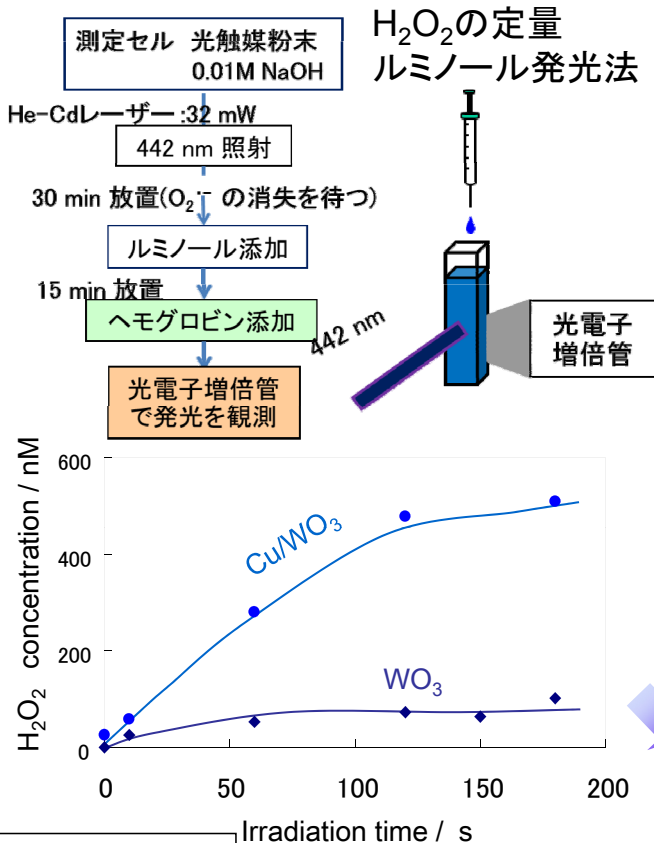
1-1~4 高感度化光触媒の研究開発

Fe^{III}酸化(水酸化)物ナノクラスター/TiO₂



1-1~4 高感度化光触媒の研究開発

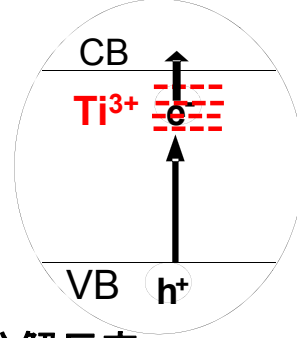
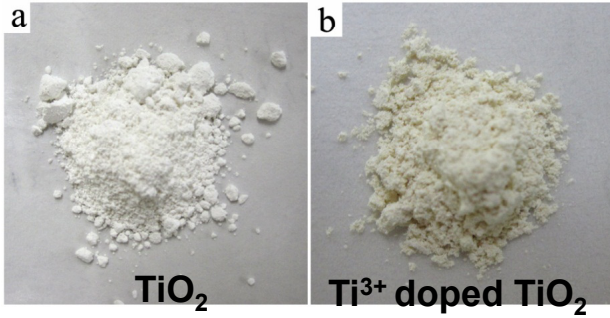
Cu^{II},Fe^{III}ナノクラスター/光触媒のH₂O₂発生量



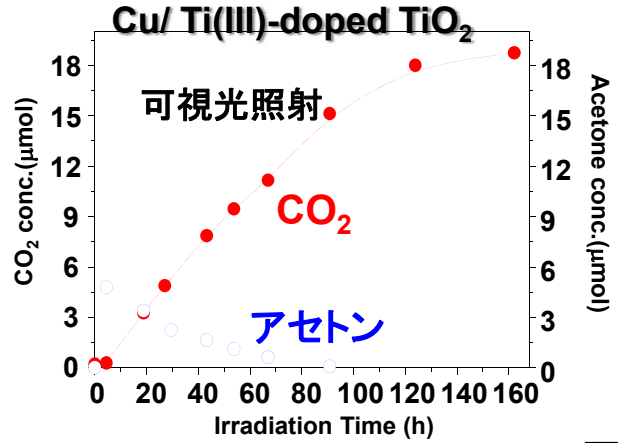
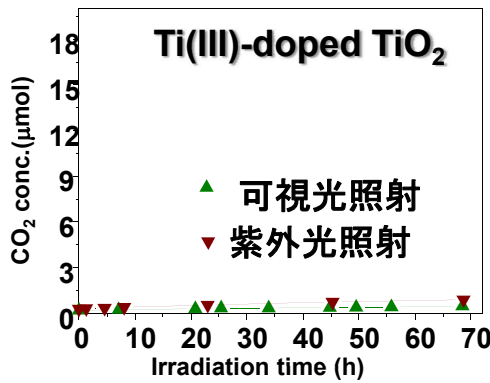
Cu^{II},Fe^{III}ナノクラスターが多電子還元触媒

1-1~4 高感度化光触媒の研究開発

さらなる高感度化(例) Cu/Ti(III)-Doped TiO₂



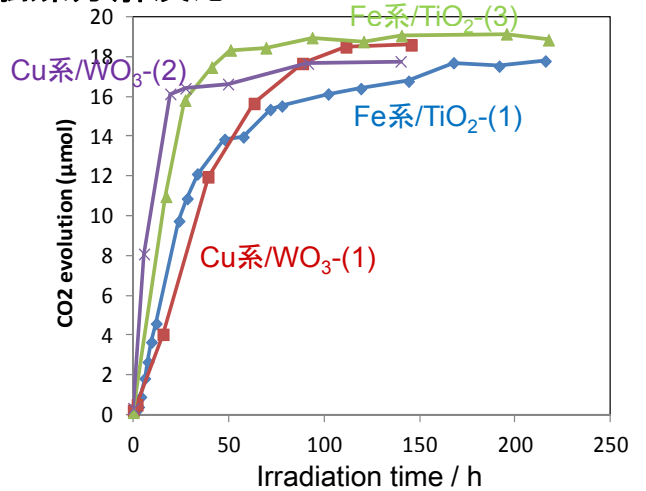
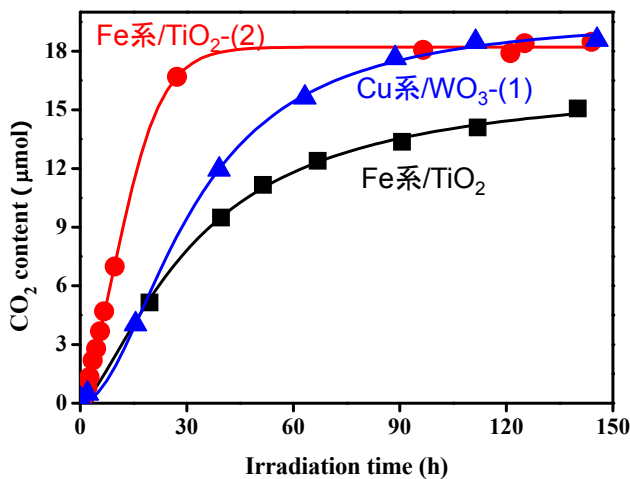
2-プロパノールの光触媒分解反応



1-1~4 高感度化光触媒の研究開発

さらなる高感度化(例) Fe系化合物/TiO₂

2-プロパノールの光触媒分解反応



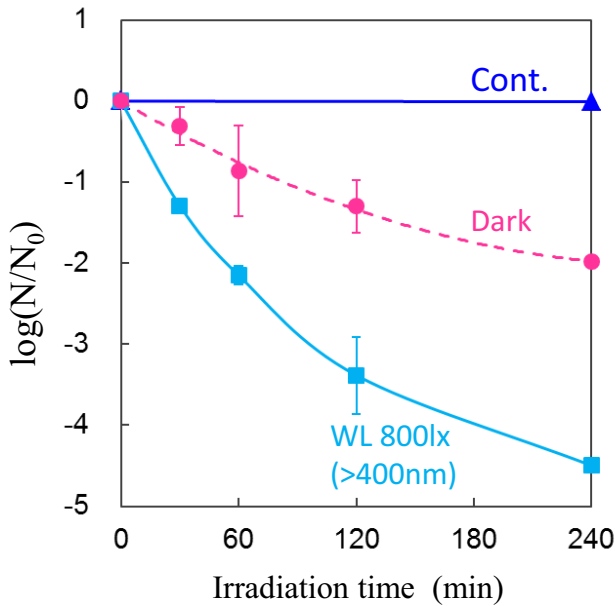
Sample	TiO _{2-x} N _x	Cu系化合物 /WO ₃ -(1)	Fe系化合物 /TiO ₂ -(1)	Fe系化合物 /TiO ₂ -(2)	Fe系化合物 /TiO ₂ -(3)	Cu系化合物 /WO ₃ -(2)
Rp (quanta/s)	4.1 × 10 ¹⁵	3.9 × 10 ¹⁵	0.82 × 10 ¹⁵	1.5 × 10 ¹⁵	0.78 × 10 ¹⁵	4.0 × 10 ¹⁵
RCO ₂ (μmol/h)	0.16	0.47	0.44	0.66	0.64	0.83
QE (%)	3.9	12	54	46	62	21

1-1~4 高感度化光触媒の応用 抗菌・抗ウイルス効果

Cu系化合物/TiO₂の抗菌・抗ウイルス活性

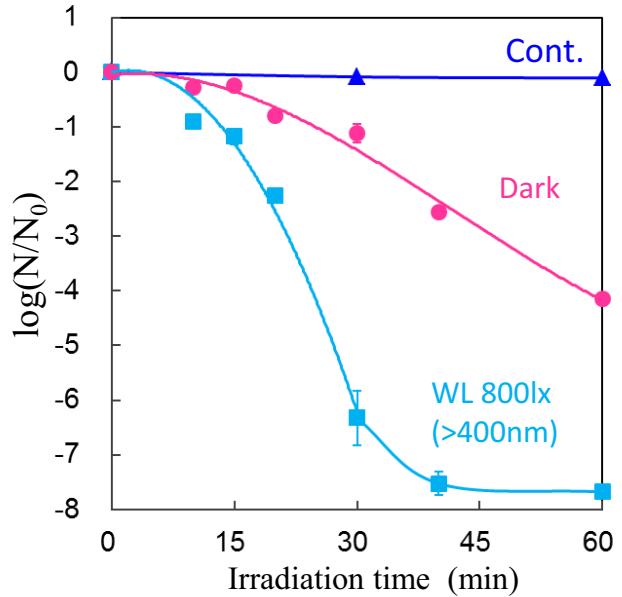
抗菌活性

E. Coli(大腸菌)



抗ウイルス活性

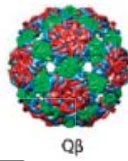
Qβ phage(ファージ)



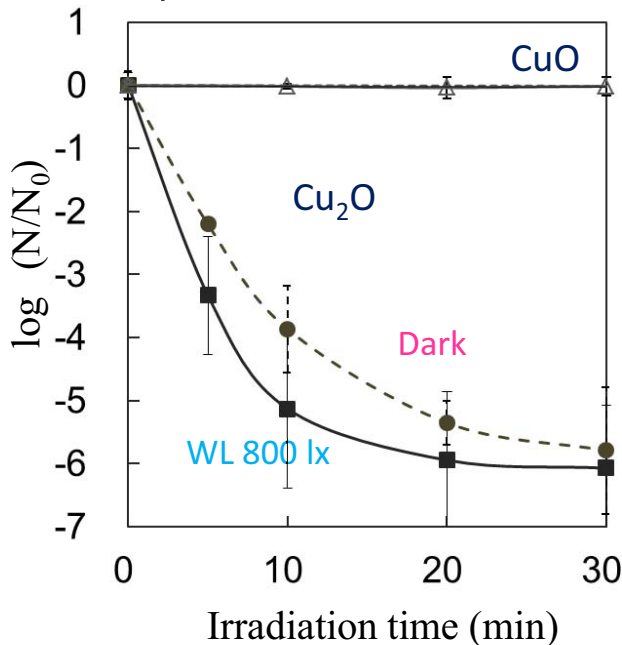
1-1~4 高感度化光触媒の応用 抗菌・抗ウイルス効果



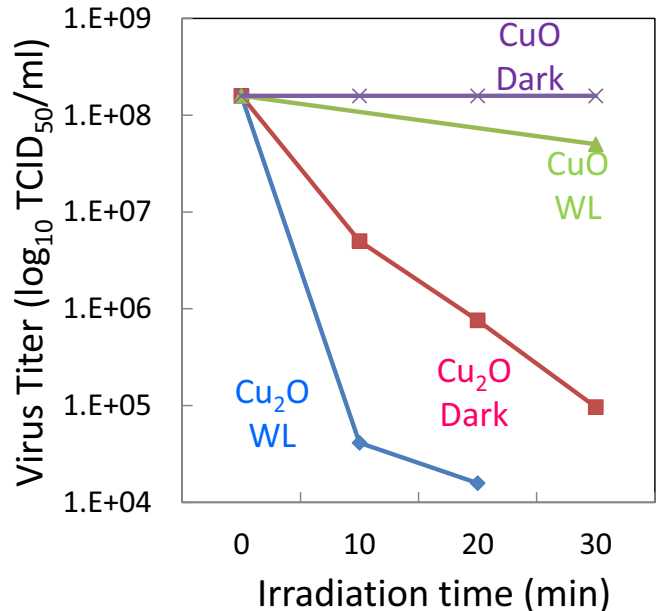
銅一価化合物の暗所下における抗ウイルス性



Qβ phage(〜30nm)に対して

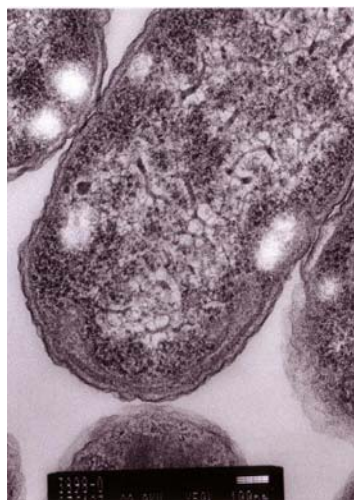


Influ. virus(〜100nm)に対して

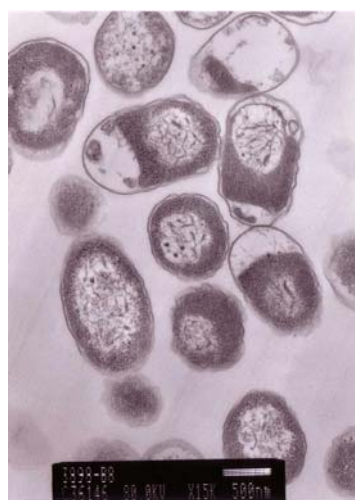


TEMによる大腸菌の観察

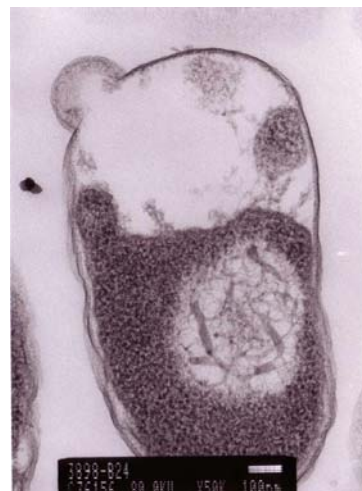
可視光照射下、Cu系化合物/TiO₂上での大腸菌の変化



0h (50k)



8h (15k)



24h (50k)

公開

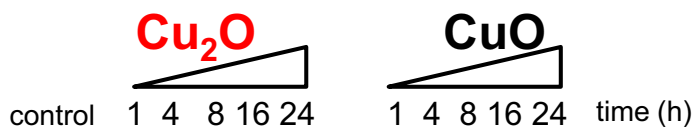
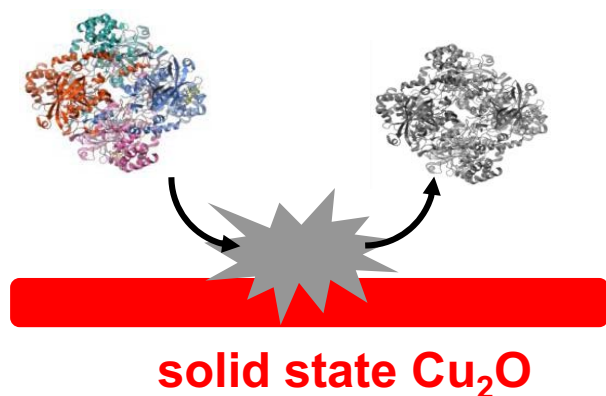
Cu₂Oの抗菌・抗ウイルスのメカニズム

電気泳動によるタンパク質変性検証

タンパク質変性

Native-PAGE results

(Poly Acrylamide Gel Electrophoresis)

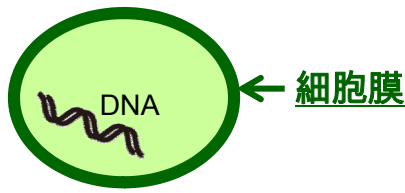


Cu₂O 143 μg, CuO 159 μg
Protein: bovine liver catalase (1 mg/mL)

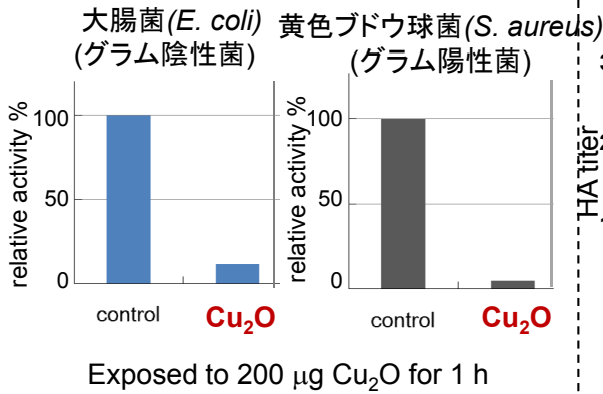
1-1~4 高感度化光触媒の応用 抗菌・抗ウイルス効果

Cu₂Oの抗菌・抗ウイルスのメカニズム

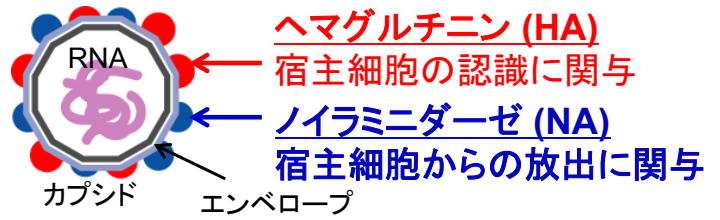
◆ 細菌



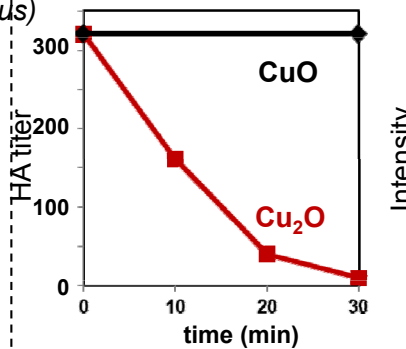
細胞膜の透過性変化



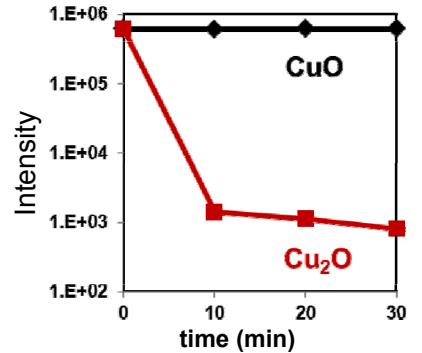
◆ インフルエンザウイルス



HA活性変化



NA活性変化



1-1~4 高感度化光触媒の応用 抗菌・抗ウイルス効果

Cu₂Oの抗菌・抗ウイルス活性の特徴

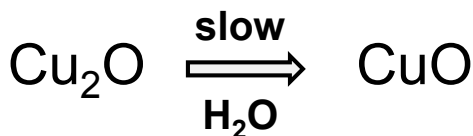
📍 長所

- ・暗所でも高い抗菌・抗ウイルス効果



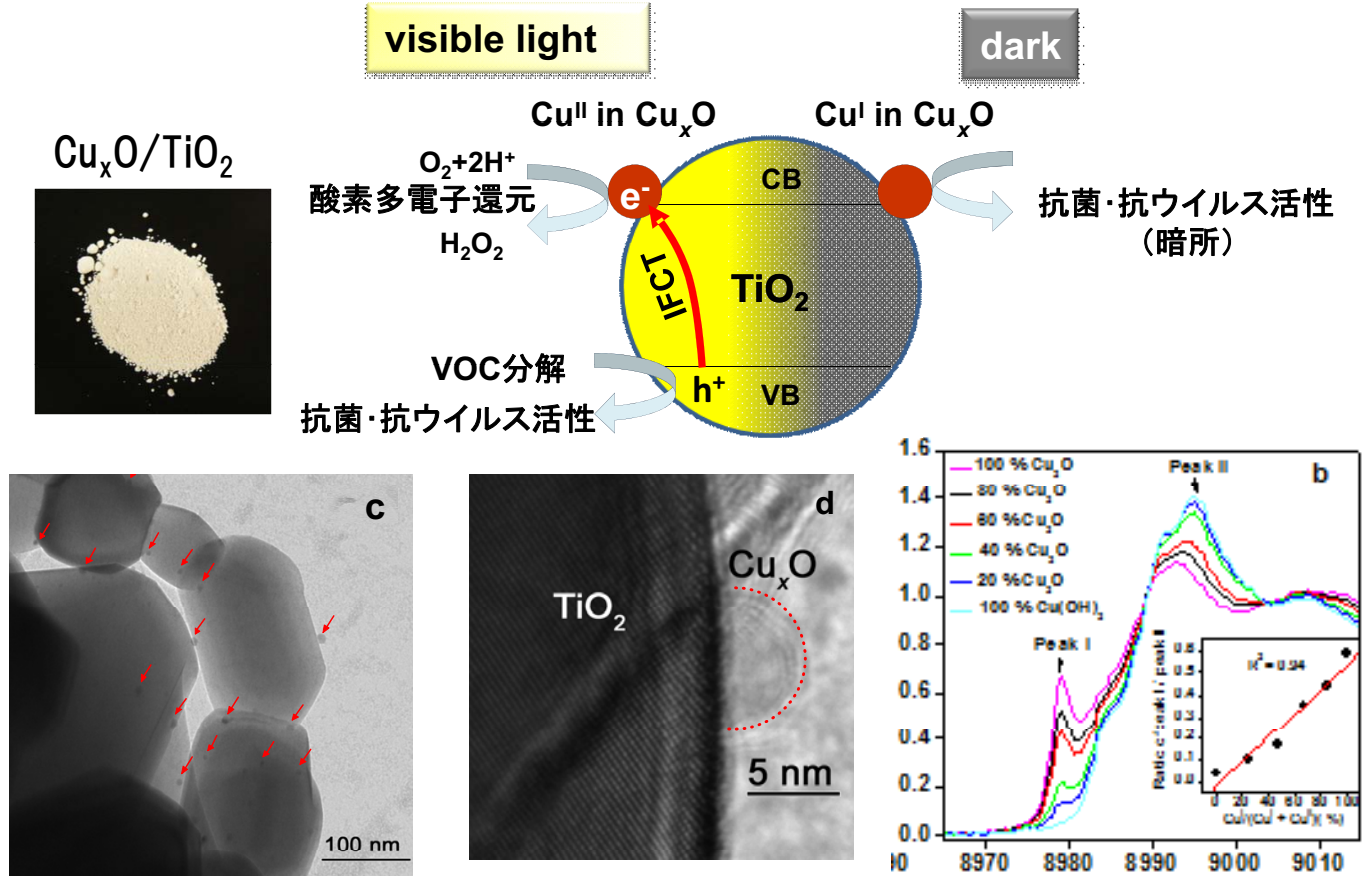
📍 短所

- ・高湿度な環境で徐々に活性が低下

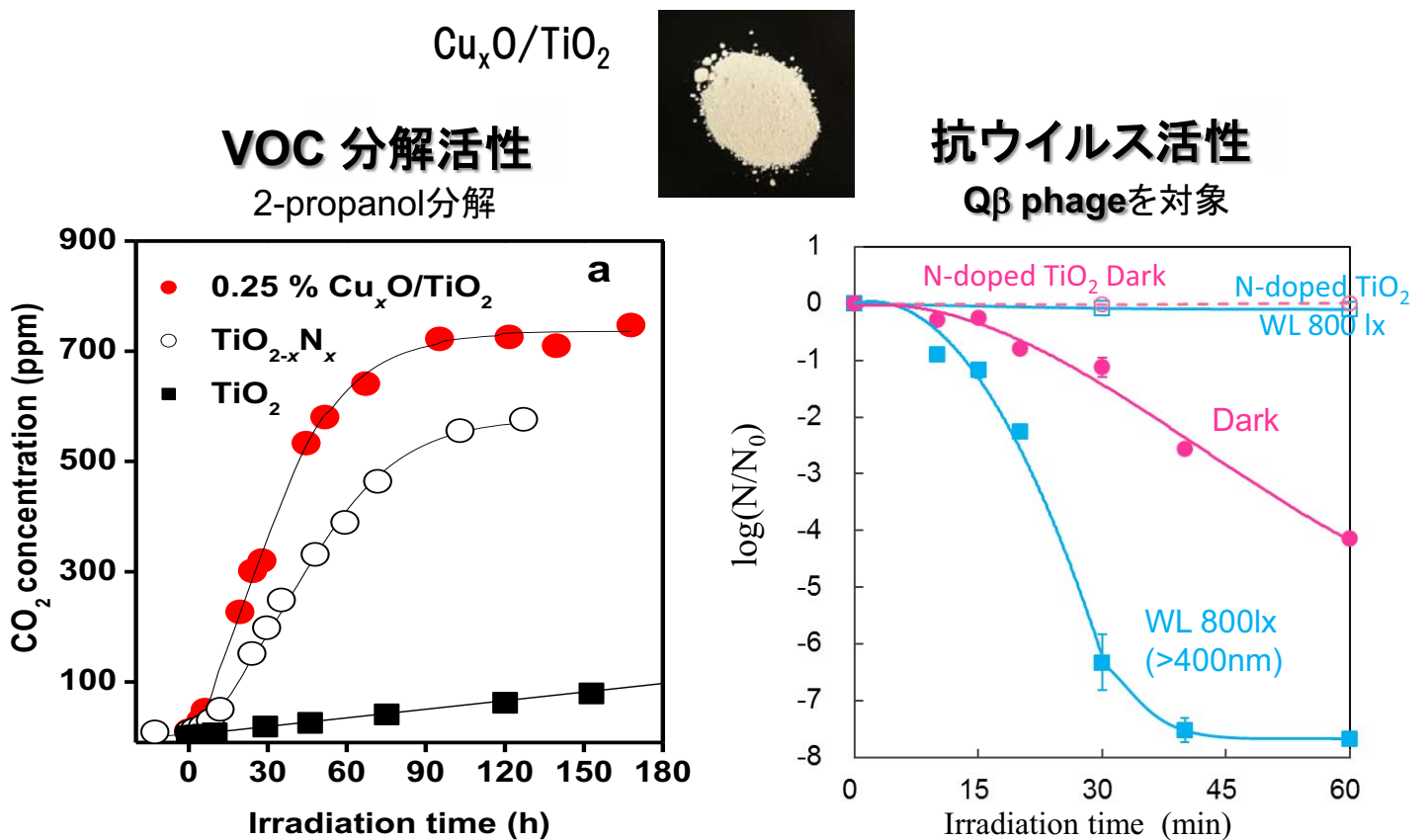


- ・酸化分解活性なし
- ・赤茶色の着色粉末

1-1~4 高感度化光触媒の研究開発



1-1~4 高感度化光触媒の研究開発



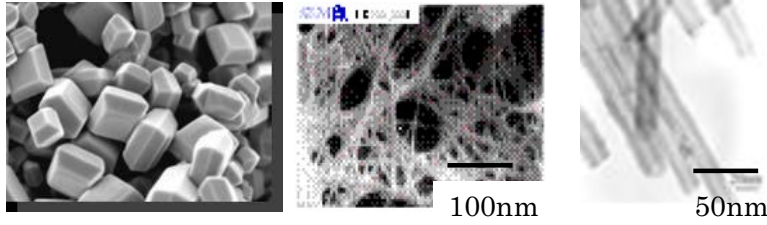
1-5.7 酸化チタンの構造制御による高感度化光触媒の研究開発

構造制御による高感度化光触媒

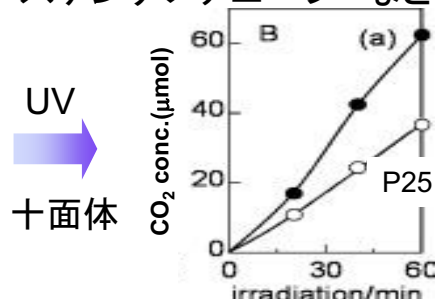
種々の構造をもつ酸化チタン、酸化タングステンベース光触媒材料の創製

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、酸化タングステンナノチューブ など

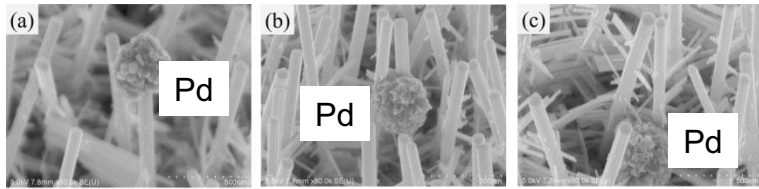


十面体形状酸化チタン ナノワイヤ ナノチューブ

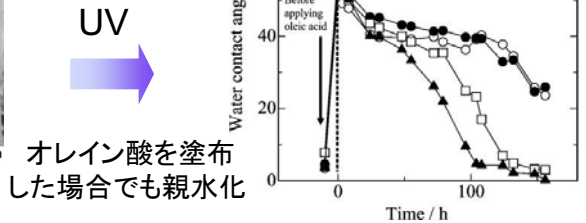


Chem. Mater., 21, 2601-2603 (2009)

十面体形状酸化チタンは紫外光活性2倍を達成
パイロットプラント(昭和タイタニウム)へ



Pd粒子を析出させた酸化タングステンのナノツリー

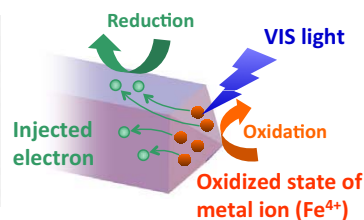
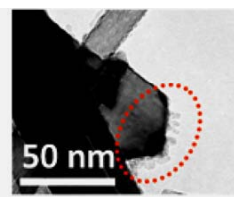
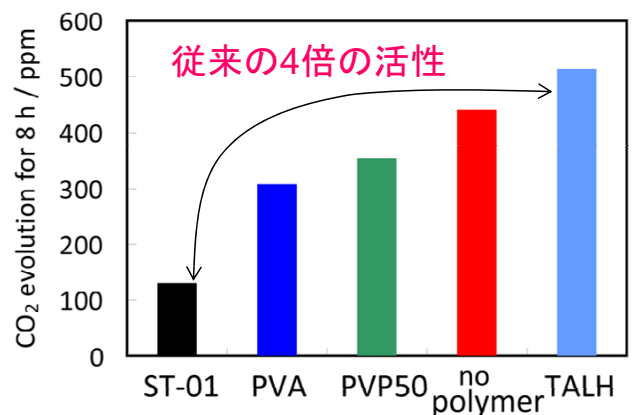
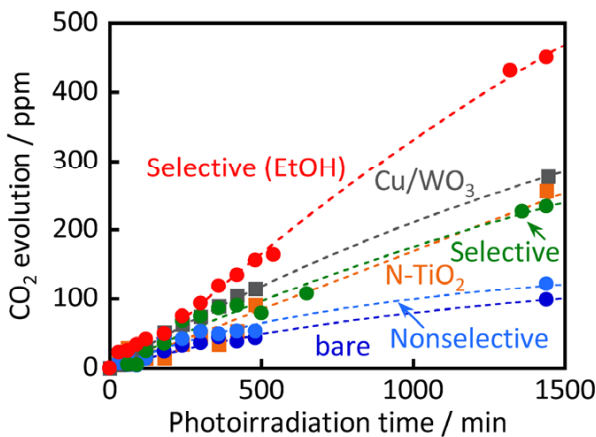


UV
オレイン酸を塗布した場合でも親水性

Adv. Mater., 21, 1373-1376 (2009).

1-5.7 酸化チタンの構造制御による高感度化光触媒の研究開発

構造制御による高感度化光触媒



結晶面選択的に鉄化合物を担持した酸化チタンナノ粒子は、可視光下で既存の光触媒材料に比べてトルエン分解で5倍以上の分解活性を示した

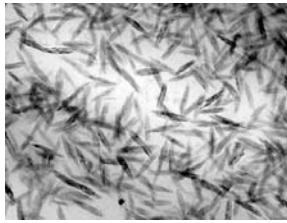
Applied Catalysis B: Environmental, 97, 115-119 (2010)

アスペクト比の異なるブルッカイト型酸化チタンを作製し、UV照射下で既存の光触媒材料に比べてトルエン分解で4倍以上の分解活性を示した

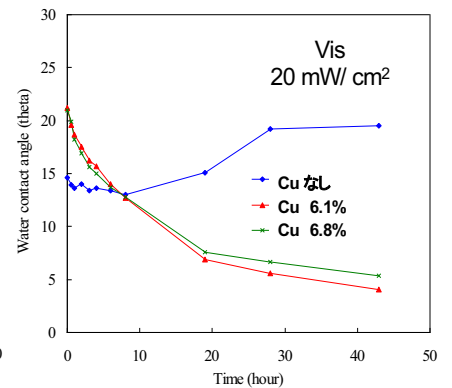
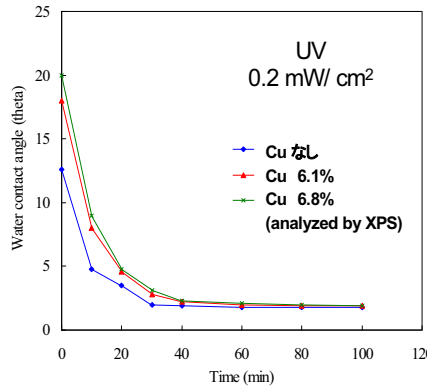
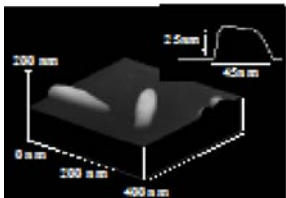
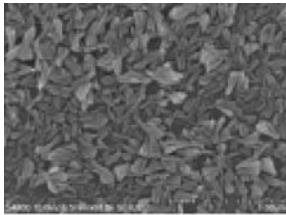
1-5,7 酸化チタンの構造制御による高感度化光触媒の研究開発

親水性を発揮する可視光応答型光触媒薄膜

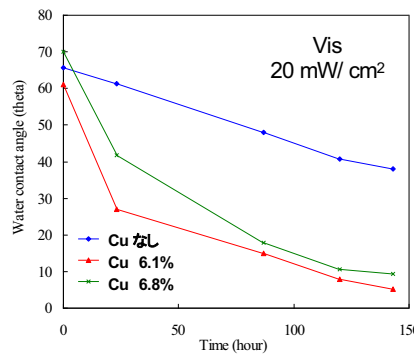
(110)面が露出したルチルナノロッド



Cu系化合物修飾 ↓ 薄膜化



紫外光、可視光照射時の接触角変化



- ・可視光でも親水化
- ・オレイン酸を塗布した場合でも親水化

1-6 光触媒材料の性能評価試験

標準化事業

可視光光触媒材料の評価方法確立

空気浄化分科会

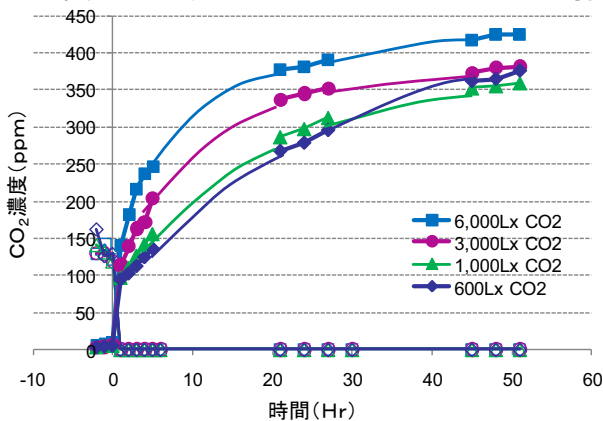
抗菌・抗ウイルス分科会

セルフクリーニング分科会

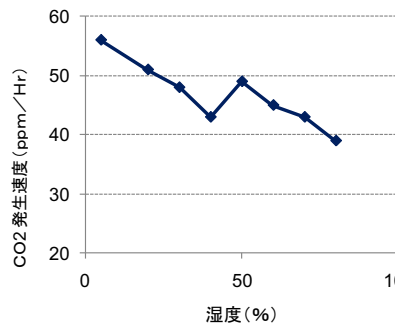
完全分解試験法WG

Cu(II)/WO₃光触媒+TiO₂粉体をサンプルにして、標準化のための評価条件の検討

照度による違い(アセトアルデヒド分解)

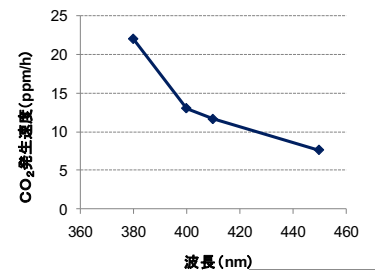


600 lxにおいても高い分解活性



湿度の影響

照射波長の影響



4. 実用化の見通しについて (1)成果の実用化可能性

1-6 光触媒材料の性能評価試験

JIS案の作成

セルフクリーニング

日本工業規格

JIS
R XXXX-X : 2012

ファインセラミックスー可視光応答形光触媒材料のセルフクリーニング性能試験方法ー水接触角の測定

Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics)ー
Test method for self-cleaning performance of photocatalytic materials under indoor lighting environmentーMeasurement of water contact angle

序文

屋外に設置する建築材料、道路関連資材などは、長寿命化に伴い美的外観を維持する要求が高く、自然の太陽光を利用したセルフクリーニング性能を応用した光触媒製品が多数開発されてきた。さらに近年、内装材料への応用など、光触媒材料の室内用途も検討されている。しかしながら、従来の紫外線のみに応答する光触媒では効果が不足することから、室内光に多く含まれる可視光を利用して室内でも高い光触媒効果を得ることのできる「可視光応答形光触媒」の研究開発が進められた。その結果、近年では実用的な可視光応答形光触媒が商品化されるに至ったが、その特性に応じた試験方法の制定が望まれていた。この規格は、このような可視光応答形光触媒のセルフクリーニング性能を実験室で評価できる客観的な試験方法を提供することで、可視光応答形光触媒材料の普及に資することを目的として制定された。

1 適用範囲

この規格は、平板状の可視光応答形光触媒材料のセルフクリーニング性能を評価するために水接触角を測定する方法について規定する。ただし、水が染み込んで保持できないような透水性のあるもの、水滴が隠れてしまうような凹凸をもったもの及び清浄な表面においても水接触角が著しく大きかったり、有機物を表面に付着させて水接触角を十分に増加させることができなかつたりするために付着した有機物の分解による水接触角の変化を評価できないものには適用しない。

アセトアルデヒド完全分解

日本工業規格(案)

JIS
R 17XX-2 : 2011

ファインセラミックスー可視光応答形光触媒の空気浄化性能試験方法ーアセトアルデヒド完全分解性能

Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics)ーTest method for air purification performance of photocatalysts under indoor lighting environmentーComplete decomposition of acetaldehyde

序文

光触媒は、光照射下で防汚、防曇、抗菌、脱臭、汚染物質の分解・除去などの機能を示し、その応用が拡大している。近年、室内環境問題への関心の高まりとともに、光触媒材料の室内用途が検討されている。しかしながら、従来の紫外線のみに応答する光触媒では効果が不足することから、室内光に多く含まれる可視光を利用して室内でも高い光触媒効果を得ることのできる「可視光応答形光触媒」の研究開発が進められた。その結果、近年では実用的な可視光応答形光触媒が商品化されるに至ったが、その特性に応じた試験方法の制定が望まれていた。この規格は、このような可視光応答形光触媒の可視光照射下での空気浄化性能について、「完全分解性能」を評価指標とし、その対象ガスとしてアセトアルデヒドを選択し、客観的、かつ再現可能な試験方法を提供することによって、これらの可視光応答形光触媒の普及を通じ、安心・安全な社会の構築に資することを目的として制定された。

1 適用範囲

この規格は、空気浄化性能を目的に適用される可視光応答形光触媒の、室内環境など可視光が照射されている条件での、アセトアルデヒドの完全分解性能を試験する方法について規定する。

2 引用規格

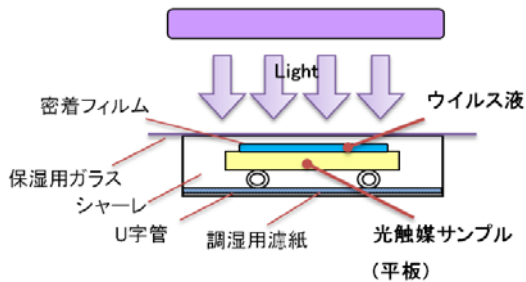
次に掲げる規格は、この規格に引用されることによって、この規格の規定の一部を構成する。これらの引用規格のうちで、西暦年を付記してあるものは、記載の年の版を適用し、その後の改正版(追補を含む)は適用しない。西暦年の付記がない引用規格は、その最新版(追補を含む)を適用する。

3. 研究開発成果について (2)成果の意義

1-8 抗ウイルス・抗菌性能評価方法の確立

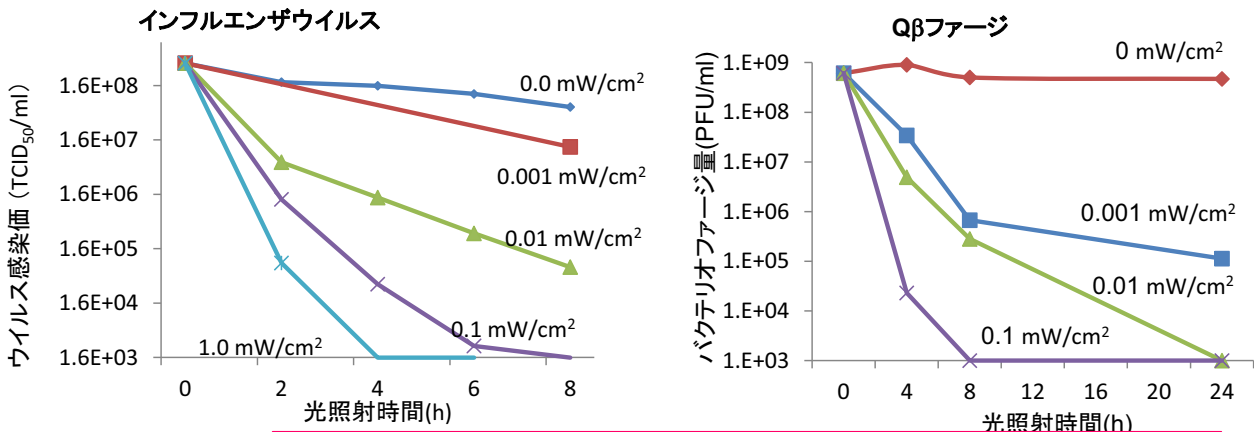
紫外光型光触媒のJIS抗菌試験(R1702)をもとに抗ウイルス評価方法の確立

ブラックライトまたは白色蛍光灯



- ・宿主への感染
- ・培養
- ・評価

紫外光型酸化チタン薄膜での評価



特殊な設備のある機関でなくても簡便に安全に抗ウイルス評価ができる評価系(Qβファージを利用)を確立できた。

1-8 抗ウイルス・抗菌性能評価方法の確立

抗菌・抗ウイルス評価方法のJIS化、ISO化

・JIS及びISO化へ向けて標準化委員会へ基本データを提出、原案作成終了及びISOへ提案

	対象	JIS	ISO
紫外光応答型光触媒	細菌	JIS R 1702	27447
	ウイルス	原案作成終了 (JIS R 170x)	投票中 ISO TC206/WG37 N887
可視光応答型光触媒	細菌	原案作成終了 (JIS R 171X)	投票中 TC206/SC N886 (ISO/CD 17094)
	ウイルス	原案作成終了 (JIS R 171z)	原案作成終了 ISO TC206/WG37 N000

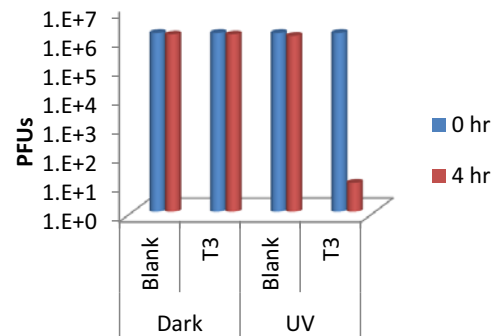
<ラウンドロビン試験の実施>

- ・試験機関: 横浜市立大学、北里環境科学センター、TOTO株式会社
- ・紫外光応答型光触媒
→抗ウイルス性能評価の確認
- ・可視光応答型光触媒
→抗ウイルス性能評価の確認
→抗菌性能評価の確認

紫外光応答型光触媒試験例(ファージ試験)

UV: 0.1mW・cm⁻²

Blank: ガラス板, T3: 紫外光応答型光触媒



1-9 知的財産管理指針の策定

知的財産管理指針

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

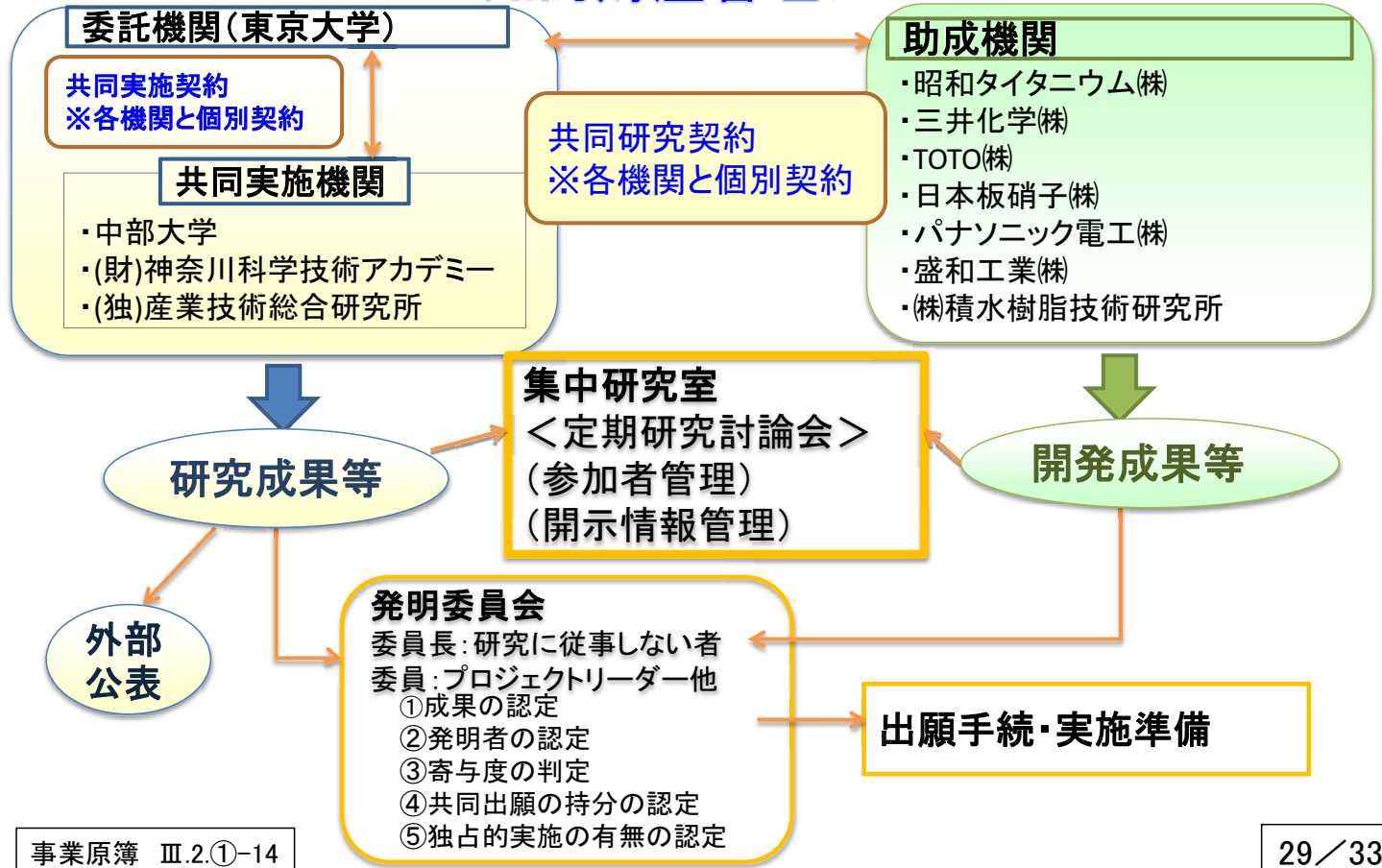
『情報管理及び知的財産等に関する契約』を締結

※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)

1-9 知的財産管理指針の策定

知的財産管理フロー



特許出願・論文発表の状況(アカデミア分)

	H19	H20	H21	H22	H23	H24	計
特許出願(うち外国出願)	6(0)	12(3)	19(4)	42(26)	39(27)	13(10)	131件
論文(査読付き)	12	18	17	22	12	9	90件
総説・書籍	7	12	16	32	27	18	112件
研究発表・講演 (国内会議)	31	50	48	59	57	8	253件
研究発表・講演 (国際会議)	3	40	15	35	29	4	126件
新聞・雑誌等への掲載	0	25	9	49	1	2	86件
展示会への出展	0	0	2	4	3	0	9件

テレビ報道・展示会

スライドのみ表示

スライドのみ表示

2012/10/11
NEDO・東大プレス発表

2009/1/28

NHKニュース7

NEDOプレス発表

テレビ報道、新聞記事

スライドのみ表示

2011/5/26→

BSジャパン「地球アステク」



エコプロダクツ2011

31 / 33

創製した可視光光触媒の安全性

安全性試験結果のまとめ

	光触媒サンプル			
	抗ウイルスCu化合物	Cu系/TiO ₂	Fe系/TiO ₂	Cu系/WO ₃
Ames試験	変異性無	変異性無	変異性無	変異性無
急性経口毒性	カテゴリー4	カテゴリー5	カテゴリー5	カテゴリー5
LD ₅₀ 値	300mg/kg以上 2000mg/kg以下	2000mg/kg以上	2000mg/kg以上	2000mg/kg以上
反復経口投与毒性	10 mg/kg/day	1000 mg/kg/day	1000 mg/kg/day	1000 mg/kg/day
皮膚刺激性GHS分類	区分外	区分外	区分外	区分外
皮膚刺激性分類	異常無	異常無	異常無	異常無
皮膚感作性	無	無	無	無

創製した可視光光触媒の実用化・事業化

Cu系化合物/WO₃



Fe系化合物/TiO₂



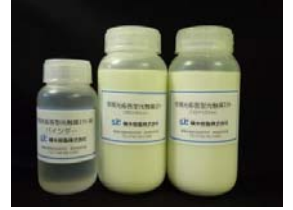
Cu系化合物/TiO₂



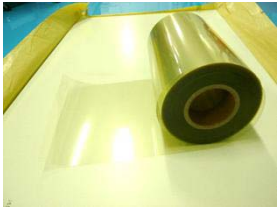
Cu系化合物/TiO₂



原材料(昭和タイタニウム)



フィルム(パナソニック)



建材などのプロトタイプ

標準化事業

実証試験

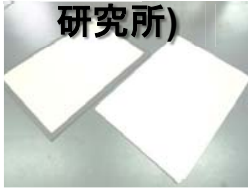
タイル (TOTO)



ガラス (日本板硝子)



軽量アルミ板 (積水樹脂技術研究所)



空気清浄機 (盛和工業)

