

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 4 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19628

研究課題名(和文)複合型光触媒を活用した「三密」環境浄化のための高機能デバイスの創出

研究課題名(英文)Creation of high-performance devices for "Three Cs" environmental purification by using composite photocatalysts

研究代表者

楊 英男 (Yang, Yingnan)

筑波大学・生命環境系・教授

研究者番号：50561007

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は安全性と耐久性に優れた可視光を励起光源とする新規銀・リン酸銀担持TiO₂光触媒と自己接着性を持つジメチルポリシロキサン高分子複合材料を用いてウイルス分解・殺菌に有効な複合型光触媒デバイスを作製し、実用化に向けて実証することを目的として進めてきた。まずは安価で安定性と耐久性に優れた複合型光触媒材料の開発が成功し、その材料を用いて網状足場に固定し、LEDと小型換気扇を装着した光触媒デバイスを作製した。作製したデバイスを用いて、抗ウイルス効果検証に用いられるモデル菌であるEnterococcus sp.の分解検証を行い、十分な抗ウイルス・抗菌効果が確認でき、安全性と普及性の総合評価もてきた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノ粒子である本触媒の実用展開のため、自己接着性を持つジメチルポリシロキサンに着目し、光触媒と高分子を融合した複合材料の開発に挑戦した。また光触媒に含まれる銀イオンは抗菌性を持つため、明暗とも活用できる研究構想は触媒材料面での学術的貢献ができた。さらに、ウイルス分解・殺菌に焦点を絞って、安価で安全性と耐久性に優れた複合型光触媒を用いたウイルス分解・殺菌が可能なデバイスの創出によって、日本発新しい公衆衛生・国際保健に貢献可能な技術を世界に発信できると考えられる。本研究で得られた成果は、学校、病院、交通機関、劇場、飲食店、老人ホーム、スポーツ業界、携帯電話などに応用展開が可能である。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have fabricated a novel silver and silver phosphate-supported TiO₂ composite that was immobilized on dimethylpolysiloxane polymer with self-adhesive properties. The photocatalytic device by using the developed composite showed higher efficiency on virus degradation and sterilization under visible light. We succeeded in developing a composite photocatalytic material that is inexpensive, stable, and durable firstly. Then we used that material to fabricate a photocatalytic device fixed to a reticulated scaffold and equipped with LEDs and a small ventilation fan. Using the developed device, we have verified the degradation of Enterococcus sp., a model bacterium used to verify the antiviral effect, and confirmed its sufficient antiviral and antibacterial effects. In addition, a comprehensive evaluation of safety and penetration was also conducted, and it became clear that practical deployment was fully possible.

研究分野：環境生物学

キーワード：光触媒技術 ウイルス分解 殺菌 デバイス

1. 研究開始当初の背景

コロナ禍で三密を避けるため、人々の活動が制限され、経済停滞の深刻さが増しているが、三密環境中でも安全・安心でいられる高機能環境浄化デバイス市場は確実に成長することが見込まれている。これまで、次亜塩素酸超音波噴霧器や紫外線・活性炭空気処理装置、フィルター交換型デバイスが開発されている。しかし、次亜塩素酸の安全性、活性炭の吸着飽和、性能劣化、フィルター交換の手間や高ランニングコストの問題によって普及が困難な状況にある。一方、光触媒の分野では、可視光エネルギーで有害物を高効率で分解できる光触媒が注目され、安全で豊かな環境保全への応用が期待されている。本研究担当者が開発した可視光を励起光源とする新規銀・リン酸銀担持 TiO_2 光触媒は極めて安定かつ高い浄化・殺菌効果が持つことが明らかになり、これらの触媒は銀やリン酸銀など抗菌性官能基を有するため、暗条件でも高い殺菌効果が得られている。関連情報を JST 筑波大学新技術説明会で紹介したところ、大手企業数十社から技術相談を受けている。学術面では、上記材料が可視光エネルギーにより優れた光触媒活性を発現するメカニズムを解明した。当該材料は従来の光触媒に比べ、グラム陽性・陰性菌ともに数百倍高い殺菌効果を実現した。さらに、上記の新規光触媒実用展開のため、自己接着性を持つジメチルポリシロキサン高分子との複合材料を開発し、抗ウイルス効果検証に用いられるモデル菌である *Enterococcus* sp. の分解に極めて有効であることが確認された。そこで、本研究は、三密環境の応用を想定し、新たに開発した安定性と耐久性に優れた複合光触媒を用いて高効率にウイルス分解・殺菌できる複合型光触媒デバイスを創出したいと考え、本研究の構想に至った。

2. 研究の目的

コロナ禍で三密を避けるため、人々の活動が制限され、経済停滞の深刻さが増しているが、三密環境中でも安全・安心でいられる高機能環境浄化デバイス市場は確実に成長することが見込まれている。特に、光触媒の分野では、可視光照射でウイルスや細菌などを高効率で分解できる光触媒が注目され、安全安心な環境づくりへの応用が期待されている。本研究は、光触媒技術を三密環境における公衆衛生の分野に展開し、新規複合材料を用いた衛生学を進展させるものである。そのために、本研究は担当者が独自に開発した安定性と耐久性に優れた可視光を励起光源とする新規銀・リン酸銀担持 TiO_2 光触媒と自己接着性を持つジメチルポリシロキサン高分子複合材料を用いてウイルス分解・殺菌に有効な複合型光触媒デバイスを作製し、実用化に向けて実証することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) まずは本研究室が開発した可視光応答型新規光触媒材料(代表者特許1,2,3)に自己接着性を持つジメチルポリシロキサン高分子との複合材料を重点的に研究し、安価で安定性と耐久性に優れた材料を開発する。また、グラム陽性菌 *Enterococcus* sp.、*Staphylococcus aureus* とグラム陰性菌 *E. coli*、*Salmonella* を用いて LED 照射及び暗条件における複合光触媒材料の殺菌効果を検証する。さらに、明・暗条件での複合光触媒との相互作用による活性種の同定及び SEM、AFM による材料表面形状と細菌の破壊状態の観察を行い、同時にタンパク質、酵素、DNA の各分解データを分析し、複合光触媒の明・暗条件におけるウイルス分解・殺菌のメカニズムを解明する。

(2) 開発した光触媒材料を網状の足場にコーティングしてその触媒効果を検討し、最適条件を確立する。また、関連知見をもとに安価で安定性と耐久性に優れ、網状足場に固定化した複合材料を確定し、LEDと小型換気扇を装着した光触媒デバイスを作製する。そのデバイスを用いて、抗ウイルス効果検証に用いられるモデル菌である *Enterococcus* sp. の分解検証を行い、開発したデバイスの実用効果、安全性と普及性の総合評価を行う。

4. 研究成果

(1) 本研究室が開発した可視光応答型新規光触媒材料(特許1,2,3)に自己接着性を持つジメチルポリシロキサン高分子との複合材料を重点的に研究し、安価で安定性と耐久性に優れた材料(PAgT)を開発し、グラム陽性菌 *Enterococcus* sp.、*Staphylococcus aureus* とグラム陰性菌 *E. coli*、*Salmonella* を用いてLED照射及び暗条件における複合光触媒材料の殺菌効果を検証した。その結果、図1に示している通り、開発した材料はTiO₂に比べ、グラム陽性菌 *Enterococcus* sp.、*Staphylococcus aureus* とグラム陰性菌 *E. coli*、*Salmonella* すべて格段に高い殺菌効果が得られた。この複合材料は従来の材料より安定的かつ耐久性のある高い光触媒活性を持つことが可能になった。

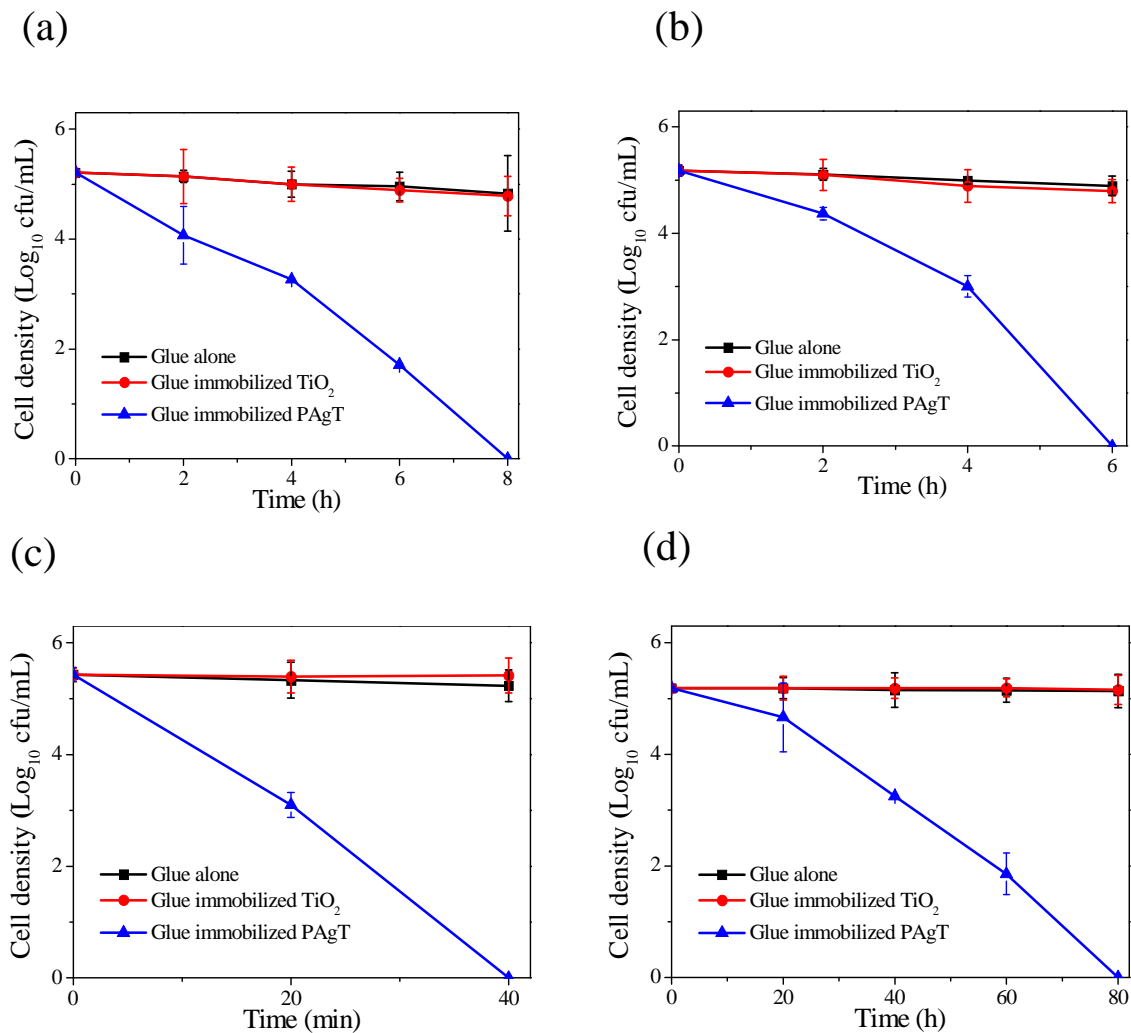


図1. 可視光照射における異なった細菌の光触媒の不活化効果 (a) *Enterococcus* sp., (b) *Staphylococcus aureus*, (c) *E. coli*, and (d) *Salmonella* (Initial bacterial concentration = $\sim 10^5$ cfu/mL)

さらに、明条件での複合光触媒との相互作用による活性種の同定及びSEM、AFMによる材料表面形状と細菌の破壊状態の観察を行い、同時にタンパク質、酵素、DNAの各分解データを分析し、複合光触媒の明・暗条件におけるウイルス分解・殺菌のメカニズムを解明した(図2)。

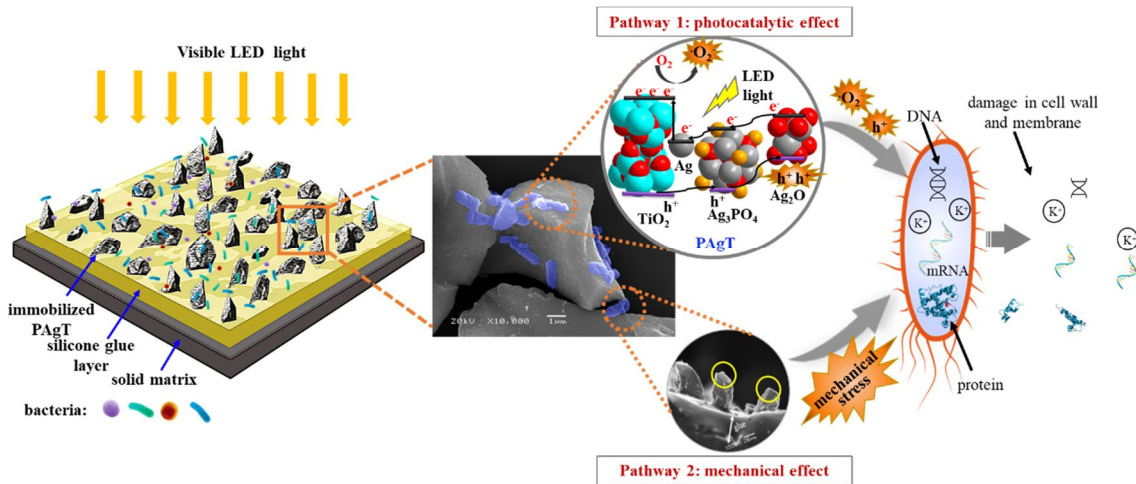


図2 . 複合光触媒固定材料を用いたウイルス分解・殺菌のメカニズム

(2) 開発した光触媒材料を網状の足場にコーティングしてその触媒効果を検討し、最適条件を確立した。また、関連知見をもとに安価で安定性と耐久性に優れ、網状足場に固定化した複合材料を確定し、LEDと小型換気扇を装着した光触媒デバイスを作製した(図3)。さらに、そのデバイスを用いて、抗ウイルス効果検証に用いられるモデル菌である *Enterococcus* sp. の分解検証を行い、開発したデバイスの実用効果、安全性と普及性の総合評価を行い、短時間で環境中におけるモデル菌である *Enterococcus* sp. は完全に死滅させることが検証できた(図4)。

研究期間中において、研究成果は国際誌8報掲載、国際学会6回、国内学会8回を発表した。

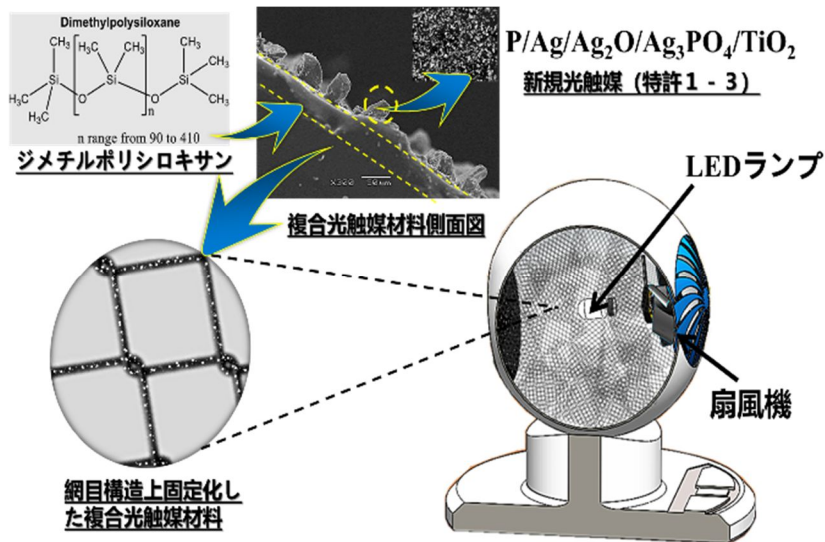


図3 . LEDと小型換気扇を装着した網状の足場にコーティングした光触媒デバイス

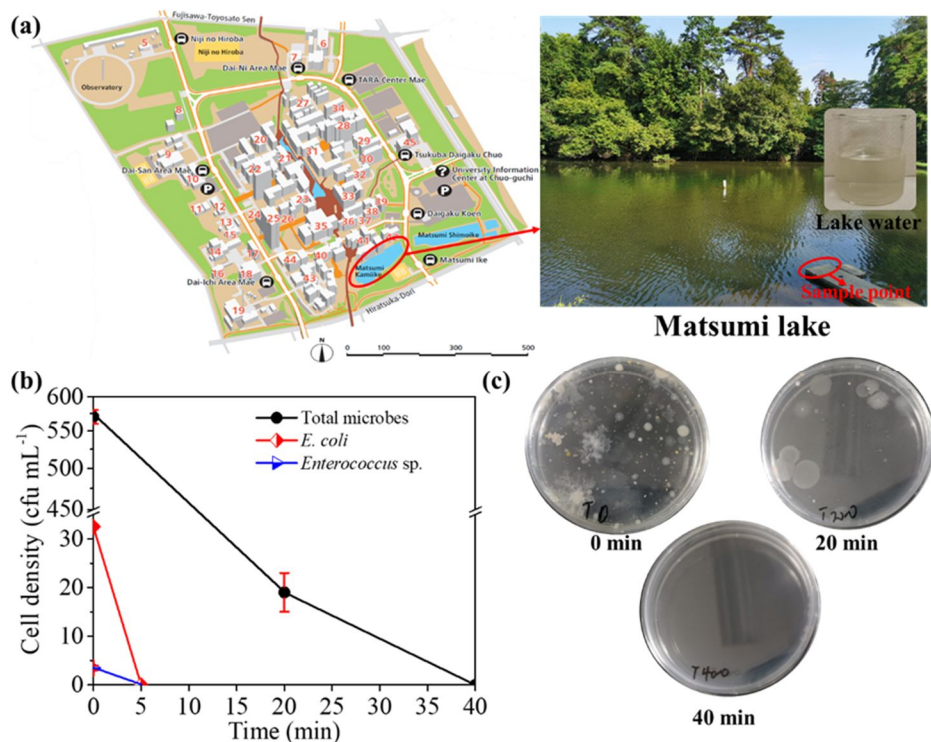


図4 . 環境中におけるモデル菌の死滅効果

(a) Photos of Matsumi Lake and collected lake water, (b) photocatalytic inactivation of lake water and (c) the reduction of microbe counts of lake water on Petri dishes after treatment of CN-Ag/P/BWO. Catalyst dosage: 0.5 g L⁻¹, light intensity: 500 W m⁻², Image source: Tsukuba University website. <https://www.tsukuba.ac.jp/en/about/campus-access/tsukuba-campus/>.

関連特許

- 1 . 楊英男、光触媒、塗膜及び殺菌デバイス 特許第6510782号
- 2 . 楊英男、可視光で利用できる光触媒特許第6803065号
- 3 . 楊英男、光触媒粒子及びその製造方法、当該粒子を含む材料、並びに当該材料を含む製品 特許第6628271号

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Zhang, C., Liu, N., Ming, J., Sharma, Aditya, Ma, Q.S., Liu, Z. Y., Chen, G., Yang, Y. N.	4. 巻 208
2. 論文標題 Development of a novel solar energy controllable Linear Fresnel Photoreactor (LFP) for high-efficiency photocatalytic wastewater treatment under actual weather.	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Water Research.	6. 最初と最後の頁 117880
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.watres.2021.117880	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ming, J., Liu, N., Ma, Q.S., Sharma, Aditya, Sun, X., Kawazoe, N., Chen, G., Yang, Y. N.	4. 巻 47
2. 論文標題 Bactericidal process and practicability for environmental water sterilization by solar-light-driven Bi ₂ WO ₆ -based photocatalyst.	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Water Process Engineering	6. 最初と最後の頁 102713
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jwpe.2022.102713	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Liu, N., Ming, J., Sharma, Aditya, Sun, X., Kawazoe, N., Chen, G., Yang, Y. N.	4. 巻 426
2. 論文標題 Sustainable photocatalytic disinfection of four representative pathogenic bacteria isolated from real water environment by immobilized TiO ₂ -based composite and its mechanism.	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal.	6. 最初と最後の頁 131217
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cej.2021.131217	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Zhu, Q., Liu, N., Ma, Q., Sharma, Aditya, Nagai, D., Sun, X., Zhang, C., Yang, Y. N.	4. 巻 20
2. 論文標題 Sol-gel/hydrothermal two-step synthesis strategy for promoting Ag species modified TiO ₂ -based composite activity towards H ₂ evolution under solar light	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Today Energy	6. 最初と最後の頁 100648
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtener.2021.100648	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Negishi, N. Inaba, T. Miyazaki, Y. Ishii, G. Yang, Y. N., Koura, S.	4. 巻 11
2. 論文標題 Aqueous mechano-bactericidal action of acicular aragonite crystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 19218
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-021-98797-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Liu Na, Qi Ruilin, Sun Xiang, Kawazoe Naoki, Chen Guoping, Yang Yingnan	4. 巻 10
2. 論文標題 Synthesis and characterization of 3D-zeolite?modified TiO ₂ -based photocatalyst with synergistic effect for elimination of organic pollutant in wastewater treatment	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Frontiers in Environmental Science	6. 最初と最後の頁 1-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fenvs.2022.1009045	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ma Qiansu, Ming Jie, Sun Xiang, Liu Na, Chen Guoping, Yang Yingnan	4. 巻 306
2. 論文標題 Visible light active graphene oxide modified Ag/Ag ₂ O/BiPO ₄ /Bi ₂ WO ₆ for photocatalytic removal of organic pollutants and bacteria in wastewater	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemosphere	6. 最初と最後の頁 135512 ~ 135512
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemosphere.2022.135512	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sharma Aditya, Ming Jie, Liu Na, Sun Xiang, Zhu Yunxin, Yano Minami, Chen Guoping, Yang Yingnan	4. 巻 179
2. 論文標題 Sustainable and efficient reduction of pollutants by immobilized PEG-P/Ag/Ag ₂ O/Ag ₃ PO ₄ /TiO ₂ photocatalyst for purification of saline wastewater	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Marine Pollution Bulletin	6. 最初と最後の頁 113731 ~ 113731
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.marpolbul.2022.113731	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計14件(うち招待講演 0件/うち国際学会 6件)

1. 発表者名 Ming, J., Ma, Q., Sun, X., Yang, Y. N.
2. 発表標題 Effective disinfection of Bi ₂ WO ₆ based photocatalysts for Escherichia coli under solar light irradiation
3. 学会等名 The 13th Japan-China-Korea International Postgraduate Academic Forum (online Conference) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Zhang, C., Ming, J., Yang, Y. N.
2. 発表標題 A novel solar energy controllable photoreactor for high efficiency wastewater treatment under real weather condition
3. 学会等名 The 13th Japan-China-Korea International Postgraduate Academic Forum (online Conference) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yano, M., Sharma, A., Yang, Y. N.
2. 発表標題 Development of Efficient and Stable Photocatalytic Beads for Practical Wastewater Treatment.
3. 学会等名 The 13th Japan-China-Korea International Postgraduate Academic Forum (online Conference) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Sun, X., Ming, J., Zhang, C., Yang, Y. N.
2. 発表標題 Regulating the amount of oxygen vacancy in P/Ag/Ag ₂ O/Ag ₃ PO ₄ /TiO ₂ composite for improved hydrogen evolution under solar light.
3. 学会等名 87th SCEJ Annual Meeting
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sun X., Ming J., Yang, Y. N.
2. 発表標題 Effect of oxygen vacancy and its quantity on H ₂ evolution by using P/Ag/Ag ₂ O/Ag ₃ PO ₄ /TiO ₂ under solar light.
3. 学会等名 つくば医工連携フォーラム2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ming J., Sun X., Yang, Y. N.
2. 発表標題 Effective photocatalytic inactivation of novel Ag/Ag ₂ O/BiPO ₄ /Bi ₂ WO ₆ composites for Escherichia coli: Mechanism and Applicability.
3. 学会等名 つくば医工連携フォーラム2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Zhang H.J., Sun X., Ming, J., Yang, Y. N.
2. 発表標題 Fabrication of Ag/Ag ₂ O/BiPO ₄ /Bi ₂ WO ₆ /g-C ₃ N ₄ Z-scheme photocatalyst.
3. 学会等名 つくば医工連携フォーラム2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Zhang C., Yang, Y. N.
2. 発表標題 Development of a solar-controllable reactor for high-efficiency photocatalytic wastewater treatment under real sunlight
3. 学会等名 つくば医工連携フォーラム2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 矢野 南珠、Sharma Aditya、楊 英男
2. 発表標題 シリコン固定型光触媒担持ビーズの開発
3. 学会等名 つくば医工連携フォーラム2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sharma, A., Yang, Y. N.
2. 発表標題 Enhanced Stability and Durability of Solar-light-driven TiO ₂ -based Composite Immobilized on Silicone for Saline Wastewater Treatment
3. 学会等名 The Water and Environment Technology (WET) Conference 2021-online.
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ming J, Liu N, Ma Q, Sun X, Yang, Y. N.
2. 発表標題 Effective inactivation of Escherichia coli by Bi ₂ WO ₆ based solar-light-driven photocatalyst.
3. 学会等名 日本生物工学会2021若手会オンラインセミナー
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yano Minami, Aditya Sharma, Yang Yingnan
2. 発表標題 Development of Solar-driven TiO ₂ Based Composite Silicone Immobilized Photocatalytic System for Antibiotic Wastewater Treatment
3. 学会等名 The 14th Japan-China-Korea International Postgraduate Academic Forum (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Cheng Zhang, Jie Ming, Yingnan Yang
2. 発表標題 Development of a Solar-controllable Microalgal Pretreatment Device Equipped with the Optimized Photocatalytic Mesh Stack Structure.
3. 学会等名 The 14th Japan-China-Korea International Postgraduate Academic Forum (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jie Ming, Xiang Sun, Cheng Zhang, Yingnan Yang
2. 発表標題 Bactericidal Mechanism of Ag/Ag2O/BiPO4/Bi2WO6 for Inactivation of Escherichia coli under Solar Light Irradiation.
3. 学会等名 Water and Environment Technology Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関