

国際科学技術共同研究推進事業 (戦略的国際共同研究プログラム)

(研究領域「エネルギー利用の高効率化」)

研究課題名「機能性たんぱく質とナノマテリアルとの複合体をはじめとした、
高効率な光電気化学機能材料の研究開発と、そのエネルギー変換、
環境浄化、および医療への応用」

平成25年度実施報告書

池北 雅彦

(東京理科大学 理工学部応用生物科学科・教授)

1. 研究実施内容

1-1. 研究実施の概要 公開

本課題では大きく 4 つの研究開発項目を検討しており、各項目の概要を以下にまとめた。また、研究交流については、日本側チームは月 1 回のペースでグループミーティングを実施し、個別ミーティングは随時行ってきた。日中間の交流は、平成 25 年 7 月 24 日、中国チームが来日し、東京理科大学光触媒国際研究センターにて、第 1 回合同会議を行った。続いて 9 月 13 日、日本チームが訪中し、藤嶋 PO、JST 北京事務所長の中西氏にもご参加いただき、北京にて第 2 回合同会議を行い、活発な研究交流を実施している。その他、平成 26 年 3 月 18 日にも中国側チームの代表者である只金芳教授が来日し、ダイヤモンド国際シンポジウムにて情報交換を行った。

【抗菌・抗ウイルス装置の開発】

今年度は以下の三項目について研究を実施した。

① チタンメッシュフィルターの殺菌メカニズム解析および殺菌性能評価

グラム陰性菌、グラム陽性菌、細菌の芽胞、真菌の菌糸と胞子に対して、殺菌性能評価を行うとともに、空中浮遊微生物に対する簡易型評価系の構築を行った。その結果、光触媒による殺菌効率は細胞壁構造に依存することが推測され、そのことは強固な外皮をもつ胞子形態ではほとんど不活性化しなかったことや、真菌の菌糸と胞子での比較でも示された。また、評価系の構築では、コントロールと有意な差を示せたことから簡易型評価系を構築できたといえる。

② 光触媒・ダイヤモンド電極ハイブリッド式汚水浄化システムの構築に向けた条件検討

低コストで環境への負荷の少ない汚水処理システムを構築することを最終的な目的として、光触媒による酸化反応およびダイヤモンド電極を利用した電気分解反応を併用した汚水浄化システムの構築に向けた条件検討を行った。

③ ペプチドグリカン層に対する光触媒反応の影響

細胞壁のペプチドグリカン層に対する光触媒の反応を探ることを目的とし、ペプチドグリカンを取り去ったプロトプラスト細胞の作出条件の検討を行った。

【脱臭・水処理技術の開発】

これまで我々のグループではエレクトロスプレー法と呼ばれる溶液噴射法を用いて、チタン-ポリマー混合溶液に少量の水を添加した原料を使用することにより多量の TiO_2 空孔粒子が作製できることを明らかにした。この TiO_2 空孔粒子は通常の球状粒子よりも多孔質かつ光拡散効果が大きいため、光触媒効果による液中の有機物分解能が高いことが明らかになった。そのため、気体の悪臭物質の分解(脱臭)においても高い分解能力を発揮することが期待される。しかし、 TiO_2 は可視光では光触媒活性が著しく低下するため、室内での使用ができないことが大きな課題であった。そこで本研究では、光触媒方式による高性能な脱臭装置の開発のために、高感度光触媒材料の開発を行った。具体的には構造および組成を制御した可視光応答型光触媒であるメソポーラス TiO_2 - WO_3 空孔粒子を合成し、その脱臭能力の評価を行った。

作製した TiO_2 - WO_3 粒子は空孔構造が有していることが FE-SEM による観察により明らかになった。また、細孔径分布によりおよそ 8 nm の細孔(メソ孔)が存在することが分かり、作製した粒子はメソポーラス空孔粒子であることが確認された。悪臭物質であるアセトアルデヒドの分解性能評価を行ったところ、 TiO_2 - WO_3 球状粒子は可視光下において高い脱臭性能を示すことが明らかになった。

【植物工場の開発】

H25 年度前半で栽培実績のある作物やハーブを用いて水耕栽培における基本技術の習得に努めた。年度

後半より有用植物の一つである藁草の栽培における問題点を各方面から収集した。そのうち、種子発芽率が低いことや農薬を使用することに制限があることに注目し、植物工場内で光触媒を利用してそれらの問題を解決することを計画した。

【上皮がんの治療方法の基礎研究】

酸化チタンによる細胞傷害の測定方法の確立を目的とした基礎検討(酸化チタンの種類、濃度、紫外線強度および照射時間、測定指標など)についての調査を行い、酸化チタンによる細胞死誘導の実験系を確立した。続いて、この系により誘導される細胞死がアポトーシスに分類されるものか否か検討を加えた。DNA ラダー、カスパーゼの開裂について解析したところ、酸化チタンの光触媒効果によって誘導される細胞死はアポトーシスではないことが示唆された。光触媒効果により細胞が崩壊している様子が観察されたため、光触媒により発生した活性酸素が細胞膜を傷害していることが予想される。光触媒効果による細胞膜の傷害についての解析を過酸化脂質の検出色素を用いて顕微鏡観察を行ったところ、実際に細胞膜の酸化が確認された。また、この細胞膜の酸化は脂質過酸化反応を阻害する α -トコフェロールにより抑制されることが示された。以上の研究により、酸化チタンの光触媒効果により細胞死を誘導する系が確立され、その細胞死の誘導機序はアポトーシスではなく、細胞膜脂質過酸化に起因するネクローシスであることが示唆される。

2. 研究実施体制 公開

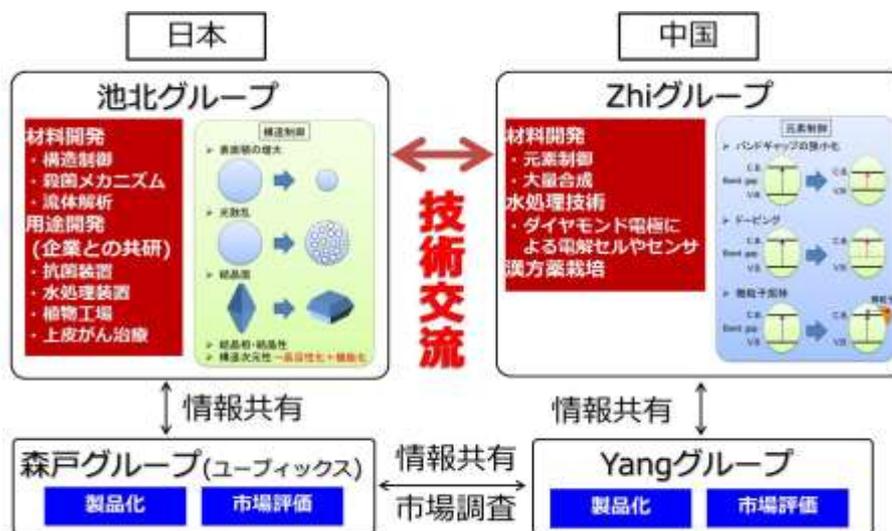
2-1. 日本側の研究実施体制

研究代表者/ 主な共同研究者	氏名	所属	所属部署	役職
研究代表者	池北 雅彦	東京理科大学	理工学部	教授
主な共同研究者	中田 一弥	東京理科大学	理工学部	准教授
主な共同研究者	森戸 祐幸	ユーヴィックス株式会社		代表取締役社長

2-2. 相手側の研究実施体制

研究代表者/ 主な共同研究者	氏名	所属	所属部署	役職
研究代表者	Jinfang ZHI	Chinese Academy of Science	Technical Institute of Physics and Chemistry	Professor
主な共同研究者	Yanrong ZHANG	Huazhong University of Science and Technology	Environmental Science Research Institute	Professor
主な共同研究者	Huageng PAN	DOWELL		Chairman

2-3. 両国の研究実施体制



3. 原著論文発表 公開

3-1. 原著論文発表

① 発行済論文数

	うち、相手側チームとの共著 (※)
国内誌 2件	(0件)
国際誌 11件	(0件)
計 13件	(0件)

※本共同研究の相手側チーム研究者との共著に限る

1. T. Ochiai, Y. Ishii, S. Tago, M. Hara, T. Sato, K Hirota, K. Nakata, T. Murakami, Y. Einaga, A. Fujishima, “Application of Boron-Doped Diamond Microelectrodes for Dental Treatment with Pinpoint Ozone-Water Production”, *ChemPhysChem*, 14, 2094–2096, 2013 (DOI: 10.1002/cphc.201200845)
2. T. Kondo, M. Horitani, H. Sakamoto, I. Shitanda, Y. Hoshi, M. Itagaki and M. Yuasa, “Screen-Printed Modified Diamond Electrode for Glucose Detection”, *Chem. Lett.*, 42, 352–354, 2013 (DOI: 10.1246/cl.121242)
3. T. Kondo, K. Sakai, T. Watanabe, Y. Einaga and M. Yuasa, “Electrochemical Detection of Lipophilic Antioxidants with High Sensitivity at Boron-Doped Diamond Electrode”, *Electrochim. Acta*, 95, 205, 2013 (DOI: 10.1016/j.electacta.2013.02.052)
4. T. Kondo, I. Neizel, V.N. Mochalin, J. Urai, M. Yuasa and Y. Gogotsi, “Electrical Conductivity of Thermally Hydrogenated Nanodiamond Powders”, *J. Appl. Phys.*, 113, 214307, 2013 (DOI: 10.1063/1.480111)

10.1063/1.4809549)

5. Liping Wen, Baoshun Liu, Xiujian Zhao, Kazuya Nakata, Akira Fujishima, “Pre-treating Sputtered TiO₂ film by Photoelectrocatalysis to Increase the Performance of Photo-activity and Photoinduced Hydrophilicity”, *J. Electroanal. Chem.*, 688, 224-227, 2013 (DOI: 10.1016/j.jelechem.2012.10.019)
6. *Baoshun Liu, Xiujian Zhao, Kazuya Nakata, Akria Fujishima, “Construction of Hierarchical Titanium Dioxide Nanomaterials by Tuning the Structure of Polyvinylpyrrolidone-Titanium Butoxide Complexes from 2- to 3-Dimensional”, *J. Mater. Chem. A*, 1, 4993-5000, 2013 (DOI: 10.1039/C3TA01083J)
酸化チタン前駆体と高分子の種類及び組成を調整し、エレクトロスピンニング法により二次元から三次元の構造を有する光触媒材料の合成に成功した。構造と形状の異なる材料に対して、比表面積、細孔分布、粒度分布を測定し、光触媒活性の発現との関係を明らかにした。
7. Akira Fujishima, Kazuya Nakata, Tsuyoshi Ochiai, A. Manivannan, Donald A. Tryk, “Recent Aspects of Photocatalytic Technologies for Solar Fuels, Self-Cleaning, and Environmental Cleanup”, *Interface*, 51-56, 2013
8. Ochiai, T.; Masuko, K.; Tago, S.; Nakano, R.; Nakata, K.; Hara, M.; Nojima, Y.; Suzuki, T.; Ikekita, M.; Morito, Y.; A.,Fujishima, “Synergistic Water-Treatment Reactors Using a TiO₂-Modified Ti-Mesh Filter”, *Water* 5, 1101-1115, 2013 (DOI: 10.3390/w5031101)
9. Ochiai, T.; Masuko, K.; Tago, S.; Nakano, R.; Niitsu, Y.; Kobayashi, G.; Horio, K.; Nakata, K.; Murakami, T.; Hara, M.; Nojima, Y.; Kurano, M.; Serizawa, I.; Suzuki, T.; Ikekita, M.; Morito, Y.; Fujishima, A., “Development of a hybrid environmental purification unit by using of excimer VUV lamps with TiO₂ coated titanium mesh filter”, *Chemical Engineering Journal*, 218, 327-332 2013 (DOI: 10.1016/j.cej.2012.12.048)
10. T. Kondo, M. Kobayashi, T. Saito, Y. Kadota, T. Kameshima, T. Aikawa, T. Kawai and M. Yuasa, “Micrometer-Sized Mesoporous Diamond Spherical Particles”, *Diamond and Related Materials*, 43, 72-79, 2014 (DOI: 10.1016/j.diamond.2014.01.017)
11. Baoshun Liu, Xiujian Zhao, Chiaki Terashima, Akira Fujishima, Kazuya Nakata, “Thermodynamic and Kinetic Analysis of Heterogeneous Photocatalysis for Semiconductor Systems”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 8751-8760, 2014 (DOI: 10.1039/c3cp55317e)
12. Kazuya Nakata, “光触媒の応用と製品化～「クリーン化」に関連する応用例～”, *Clean Technology*, 23, pp10-13, 2013 (国内)
13. Kazuya Nakata, “光触媒の応用展開が可能な分野とそこから生まれる新しい研究課題”, *研究開発リーダー*, 8, pp23-26, 2013 (国内)

② 未発行論文数

	うち、相手側チームとの共著 (※)
国内誌 0 件	(0 件)
国際誌 1 件	(0 件)
計 1 件	(0 件)

※本共同研究の相手国チーム研究者との共著に限る

1. Ochiai, T.; Hayashi, Y.; Ichihashi, E.; Machida, T.; Uchida, Y.; Tago, S.; Morito, Y.; Fujishima, A., “Development of a coil-shape photocatalysis-plasma synergistic reactor for a practical and long-term usable air-cleaner”, *American Journal of Analytical Chemistry*, (Accepted)