

アルミニウム細繊維体に対する酸化チタンコーティング：高機能高耐久性触媒の開発

有限会社 K2R 研究開発部門

田中健一郎

光触媒反応の水中での増強因子解析により、水中での活性酸素種の中でスーパーオキシドアニオンラジカルは、その活性時間および作動時間を極めて長くできる事が、弊社開発の『光触媒反応水』生成装置で明らかにされてきた。

しかし反応増強の為には、超音波振動の付与が必須であること、反応の場となる触媒体は、触媒表面積を増大するために、繊維状の触媒とすることから、流水による外力に加え、超音波振動にも耐えられる触媒体表面のコーティング強度を確保する必要がある。

弊社では、基材として径 100μ のアルミニウム細繊維の不織布状集合体を用い、表面の脆弱なアルミナ層を独自開発の多段階熱処理法にて焼結アルミナとして層形成させることにより、さまざまなコーティングを可能としている。

今回、開発中の光触媒反応水の最も有力な利用領域である、農業分野での利用状況の報告と、現段階での気相用コーティングならびに高機能高耐久性触媒セラミック触媒体の開発状況を報告する。

ものづくりと放射光応用技術が拓くナノワールド

アルミニウム細繊維体に対する
酸化チタンコーティング
高機能高耐久性触媒の開発

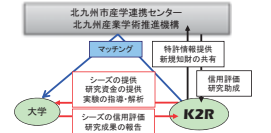
有限会社 K2R

2010.07.20

於：北九州産業学術推進機構・九州シンクロtron光研究センター
合同シンポジウム

会社概要

有限会社 K2R
【取締役社長】 田中豊香
【設立】 2004年6月4日
【資本金】 300万円
【従業員】 1名 (研究開発担当: 田中健一郎 医学博士)
【登記住所】 福岡県北九州市若松区ひびきの1番5号
【研究開発部門】 福岡県北九州市若松区ひびきの1番5号 北九州先端研究都市共同研究開発センター207号室
【URL】 http://k2r-co.jp
【E-mail】 k2r@k2r-co.jp



沿革
- 新生児・胎児外科手術に使用するNOガスに対する手術室及び集中治療室の空気浄化を目的として、九州大学 特命名誉教授との共同研究により、空気浄化システムの開発に着手。
- 2004年 公益事業推進機構(現JICA事務局)との光触媒金属繊維体開発を通じ、特許権の申請及び管理権限の付与
- 2007年 北九州中小企業学術推進研究開発事業に採択
- 2008年 研究開発部門を北九州先端研究都市へ移転

事業概要
・アルミニウム細繊維・チタニア繊維体の製造販売
・空気浄化用光触媒反応水生成装置の設計・製造販売
・上記製品に関する知的財産権(特許権・商標権・著作権等)・実務およびノウハウの提供
・共同研究およびそれに関わるマネージメント業務
・労働衛生改善・医療に関わる各種コンサルタント業務

研究開発テーマ
・水中における光触媒反応(酸化反応を含む)の検証 および
・高効率触媒担持手段の開発とその高効率の実地検証
・用途に応じた触媒体の開発・機能向上

共同研究・技術協力機関
触媒体 開発
・フィンセラミックセンター 櫻井 保 専務理事
・湘南工科大学マテリアル工学科 木村 健夫 教授
・北九州工業大学工学部材料化学専攻 佐藤 隆典 准教授
・中国科学院西安エネルギー研究所 孫 勇 教授
・東洋チタニウム株式会社 藤村 泰典 専務 取締役
・株式会社 ヒパレステクノロジーズ 藤田 浩一 専務 取締役
・株式会社 アブレーションシステム研究所 山口 邦康 専務 取締役
・九州大学アブレーション-薬品ネットワーク支援事業として採択

バイオ・環境工学 関連
・北九州立大学大学院環境理工学専攻環境生命工学科 河野 智博 准教授
・九州大学大学院工学研究科応用化学部門 塚本 浩二 准教授
・九州大学大学院工学部生命工学科 大内 博司 准教授
・九州大学大学院生命工学部生命工学科 大内 博司 准教授
・先端医療研究センター 藤村 泰典 専務 取締役
・産業医科大学大学院研究科環境健康学専攻 堂野 保 教授

農業 関連
・福岡県農業産物検査所 堂野 保 教授
・九州沖縄農業研究センター(久留米研究拠点)

申請特許 と 公的助成

光触媒反応水
触媒繊維の開発

アルミナ、チタニア繊維体
2004年4月 パンデミック対策光触媒フィルター 福岡県ナノテク産業化推進事業
2004年6月 チタニア薄膜被覆繊維体物質およびそのチタニア薄膜被覆方法 (P-2004-188962)
2005年6月 アルミナ被覆形成方法およびアルミナ金属繊維体 (P-2005-191172)
2006年6月 アルミナ皮膜形成方法およびアルミナ繊維並びに同アルミナ繊維を備えたガス処理装置
アルミナ被覆形成方法及びアルミナ金属繊維体
PCT/JP2006/313152 EPC特許No.067873302
中国特許No.200680024110.5 アメリカ特許No.11/988077
チタニア薄膜被覆繊維体物質
特許第4389289号 (特願2004-129701 出願日 平成16年4月28日)

空気清浄機 関連
「排ガス浄化装置」特許第3694309号 他1件

光触媒反応水 関連
光触媒反応水
北九州中小企業学術推進研究開発事業

2005年10月 除菌用光触媒反応水生成装置 (P-2005-297021)
2005年11月 臭の発生を抑制する光触媒反応装置 (P-2005-325271)
2006年10月 光触媒反応水生成装置 (WO/2007-043592) (日本・米国・中国・韓国・EP)
特許第4195459号 商標登録第5049898号
2006年12月 触媒水生成方法および触媒水生成装置 (P-2006-333902)
2007年04月 活性酸素水生成方法および活性酸素水生成装置 (P2007-116267)
2007年09月 活性酸素水を含有する水の生成方法および水生成装置 (P2007-250284)
2008年09月 植物免疫誘発物質をコードする遺伝子発現誘発子 (P2008-250284)
植物免疫誘発物質をコードする遺伝子発現誘発子 (P2008-250284)
水生成方法および生成装置 (P2008-250284)
レトックス活性を有する水の生成方法およびレトックス活性を有する水の生成装置

【特許的効果】 環境問題型水電気技術による省水型・環境負荷低減型冷却システムの実現
【特許的効果】 環境問題型水電気技術による省水型・環境負荷低減型冷却システムの実現による、植物の病原抵抗性誘発等手法の確立

基材となるアルミニウム繊維

溶融紡糸法にて得られたアルミニウム繊維の不織布集合体
【原材料】 1050番もしくは1070番アルミニウム。
【直径】 70~150μm
【表面性状】 自然酸化膜の厚さは約1nm程度
【止表面積(BET値)】 0.13m²/g
【密度】 550~1650g/m³(厚さ5mm)
【材料単価】 1500円/Kg
【製品サイズ】 max:100x200mm(φ70μm) max:50x100mm(φ100μm)
【特徴】 製品形状に合わせた加工が容易であり、再生利用可能

【SEM強拡大】
日本電子株式会社製 オージンマイクロウェーブ JAMP-100KXII
観察は、酸化膜除去後アルミニウム表面の相対的質量濃度として表すまでの間に、アルミナのスパッタリング速度を掛けて求めた値より算出する。

アルミニウム表面は、気相中の酸素により酸化された薄層アルミナで覆われているが、この薄層アルミナが腐食を防止し、表面へのコーティングが容易をなし、耐久性の低下を防止し、これまで触媒体の基材として利用する事が出来なかった。

【長期保存後の状態】

アルミナ繊維形成方法

PCT/JP2006/313152 アルミナ被覆形成方法及びアルミナ金属繊維体記載の多段階焼成法における、2段階焼成のアルミニウム表面性状の変化 (現在設定の温度とは若干異なります。(関連特許あり))

試料	温度	時間	表面性状
E-1	500	10	平滑
E-2	500	30	微細孔
E-3	500	60	粗大孔
E-4	500	90	粗大孔
E-5	500	120	粗大孔
E-6	500	150	粗大孔
E-7	500	180	粗大孔

第一段階焼成温度:
アルミニウム融点温度の0.5±10%
第二段階焼成温度:
アルミニウム融点温度-5%

【特徴的な触媒体表面】

光触媒繊維体(セラミック体)

- 主として水処理を目的として利用
- ゾルゲル法によりコーティング法により製膜
- コーティング膜厚向上にて物理的に水中でのスパーオキシドアニオンジルの生成量を増大
- オゾン分解による一重酸素生成および水中での様々な活性酸素種同定が可能となる。
 - 過酸化水素の分解
 - ヒドロキシラジカルの生成
 - ペルオキシナイトレート生成等
- 高耐久性・高熱性(500℃)

ウレタール、ルフェシリン、アノログによる長時間検出可能なスパーオキシド アニオンラジカルの生成確認。
 > KO₂ 経酸化カルウムを標準試薬として使用
 > 極めて特性に不安定なため、DMPOに溶解して輸送され、爆発性物質としてその取扱が注意される薬品である。
 > 原液でスパーオキシドアニオンラジカルが10nM程度

上図は光触媒反応槽1例の場合のCLA発光に要するKO₂の発光を示すが、寿命はミリ秒単位で秒以上の発光は観察される事はない。

【植物細胞におけるCa²⁺の応答性確認】
エプシロン導入型Ca²⁺感測細胞におけるカルシウムチャンネル開閉確認

技術戦略マップ2009(経済産業省)上で該当する光触媒反応水の位置

薬物を使用しない水処理技術に対するニーズ

- 3分野のうちReduceとして水処理負荷低減、修繕
 - 省水型・環境調和型水循環技術
- 冷却塔における薬剤フリー効果は、薬液排水の水質によりCO2排出量10000³(与LED電灯への変更による効果)
- ナノテクノロジー材料: グリーン・サステイナブル・モビリティ(GSM)分野
 - (環境との共生を兼ねた同時に生活の質の向上をめざす)で安全安心で競争力のある持続型社会を構築するための科学技術
 - 食の安全と量の確保(農業生産技術および生産物洗浄加工技術)
 - リスクの高い物質の回避、医薬品副産物の削減が可能
 - プロセスイノベーション: マテリアルイノベーションをならすナノ工学からバイオ分野への技術転換
 - フロンティア・デュアル・アプローチとして機能する水による植物免疫能力の向上を誘導する遺伝子発現
 - JST国際特許支援 (JST整理番号S2008-0342)
 - 農林水産省「モデルハウス型植物工場実証・展示研修事業」における「農薬・食品添加剤削減技術開発」九州沖縄農業研究センター 久留米研究拠点における先進的農業技術開発に参画

達成ロードマップを5年短縮

利用応用領域

- 工業排水・環境調和型水循環技術の改善
 - 水質浄化
 - 省水型水処理技術
 - 水質浄化
 - 省水型水処理技術
- 環境調和型水循環技術の改善
 - 省水型水処理技術
 - 水質浄化
 - 省水型水処理技術
- 省水型水処理技術
 - 水質浄化
 - 省水型水処理技術
- 水質浄化
 - 省水型水処理技術

FAIS + SAGA IAS 合同シンポジウム

光触媒反応水

概要

活性酸素種を十分に含有した水の生成が可能であると共に、微生物の除去や害虫の駆除、病原菌の除去を行うことができ、しかも、その後の浄化能力を保持でき、蓄電力で、かつ、コンクリートで様々な機能・応用可能な水生成装置を提供する。

特長

平面での利用に限られた光触媒反応に時間軸を持たせ、反応槽構造とは離れた処理槽で、活性酸素種による酸化還元反応を生じさせる。

- 繊維状光触媒に紫外線と中間層以上の超音波振動を付与する事により、水中での活性酸素種を長時間生成させることが可能な水として、生成する事が可能となる。
- 反応槽構造として、酸素・オゾン・NOx等を付与し、溶存酸素を高める事により、様々な活性酸素種の濃度を制御。
- 蓄電化を目的として、従来の光触媒反応槽より、蓄電槽での光触媒反応を利用する事を念頭に置いていない。
- 光触媒反応の増強因子として界面電界の向上に超音波振動が寄与し、溶存酸素濃度上昇により触媒体表面での活性酸素種生成効率を上げることが可能となる。

反応槽

紫外線光源、超音波振動子、触媒体

試験槽

FAIS + SAGA IAS 合同シンポジウム

光触媒免疫力アップ

2009年03月19日 | 面

関連特許

- 2007年 光触媒反応水生成装置 特許: 第4185499号 (WO/2007/048392) (発明・中絶・権利化済)
- 2007年04月 活性酸素水生成方法および活性酸素水生成装置 (P2007-116267)
- 2007年08月 活性酸素種を含有する水の生成方法および水生成装置 (P2007-250284)
- 2008年09月 植物免疫誘発剤を含有する有機酸誘導性遺伝子 (PR遺伝子) を発現させる水の生成方法および生成装置 (JST国際特許申請支援)
- レドックス活性を有する水の生成方法およびレドックス活性を有する水の生成装置 (JST国際特許特許申請支援)

レドックス活性

定義

生体細胞内で起る酸化還元反応であるレドックス反応を、生体内より発現させる活性を総称する。

基礎知識

自然界や生体内に恒常的に広く存在する活性酸素種は、その強力な酸化力により細胞障害を引き起こし、発がん・発症能力がある事が知られ、空気清浄機などその利用が注目されている。また活性酸素種は発がん作用や血管新生作用を生じる細胞増殖の起原物質としてその存在を確認され、生体内障害性物質としても扱われている。

特にミトコンドリア内でのTCP cyclinにおけるアポトーシス関連酵素において、活性酸素種は特異的にそのシグナル伝達経路を阻害し、その障害の原因究明の過程よりその特性が解明され、生体内ではsuperoxide dismutase(SOD)やNOがO₂の除去に携わり、恒常性の維持を行っている事があきらかとなった。

即ち従来薬物による細胞障害性や遺伝子操作を誘導する方法とは異なり、細胞シグナル伝達経路を利用した細胞死や免疫活性を導く事が可能となる。しかも活性酸素種自体の寿命は極めて短時間であり、レセプター反応を生じるとともに消失する。難溶性や生体浸透性が極めて少ない事で、細胞内でのグリーン・サステイナブル・ミトリーのコア技術となりうる。

生成される活性酸素種を含有する水は、細胞刺激因子として利用され、植物の発芽促進による農業生産性の生産性向上に寄与するばかりでなく、後述した通り「明らかにした植物免疫能力向上による病原菌抵抗性遺伝子発現による豊かな実り」を導くための、湧水や温泉水の持つ水本来の力を再生する技術でもある。

ReDox活性の評価方法

細胞外から活性酸素種を付与されたことを起因として、細胞内レドックス反応が生じた結果として、顕著な細胞毒性による細胞死(死生時の場合は細胞死)や生体内に存在するカルシウムチャネルの閉鎖シグナルの確認により、その活性の有無を評価した。

【植物細胞におけるReDox応答経路】
エタノール誘導したTPC1 channelが存在するカルシウムチャネル閉鎖確認。この細胞内でのCa²⁺の増大、特にCa²⁺の増加を細胞的に測定する方法として、オゾン生成由来のCa²⁺応答性蛍光タンパク質であるエタノールの遺伝子導入した細胞を用いて、様々な刺激に応答したCa²⁺変化のモニタリング手法にて行った。

TPC1 channelの阻害剤であるアルミニウム塩の効力および活性酸素種除去試験によって、反応効果の減弱および、反応効果の減弱が、細胞外刺激によるReDox反応が誘起される事が確認された。

FAIS + SAGA IAS 合同シンポジウム

植物工場における生産性向上

植物工場における課題

- 多額の設備負担
 - 病原菌の侵入を予防するための施設設備投資
 - 空調・人工光源の確保
 - 使用する水の節水
 - 市場のニーズ
 - 安全性(薬剤を使用しない)と安定供給
 - 植物へのナノ物質の取扱い、それによる変性の恐れ
 - 人体への影響を考慮する必要がある。
 - 安全性追求を目的とした、基礎研究体制。
 - 単なる傾向ではなく、基礎的解析をもとに理論に基づく育成方法の確立を、国産の農業試験場と共に行う。
 - 生産物に対する育成方法を示す、商標を設定済み
 - 一目で判る安全性

光触媒反応水の優位性

- 触媒体がセラミックス繊維であり、酸化チタン等が水中へ散布されず、回収等が必要ない
- 触媒へのナノ物質の取扱い、それによる変性の恐れ
- 人体への影響を考慮する必要がある。
- 安全性追求を目的とした、基礎研究体制。
- 単なる傾向ではなく、基礎的解析をもとに理論に基づく育成方法の確立を、国産の農業試験場と共に行う。
- 生産物に対する育成方法を示す、商標を設定済み
- 一目で判る安全性

スプラウト種の育成試験

発芽率改善

活性酸素種による種子殺菌と種子への発芽刺激により、高い発芽率を誘導
→収量の増大→収益率向上
薬物使用の抑制

育成率の促進と機能性向上

スプラウト種の中で、機能および味覚の改善をされた、プロコラーゲンに対する育成試験を行った。(育成温度23℃、水深23℃)

成長率の改善を認め、茎部の白色化、より濃い赤となるなど、機能性向上を誘導する事が可能と示された。

また、発芽後の水の混濁は極めて抑制され、製産効果を示せる所所と考えられた。

機能性付加→生産物の差別化→収益の増大
高い収益性→施設費用回収期間の短縮
薬物を使用しない安全性→価格維持

FAIS + SAGA IAS 合同シンポジウム

研究推進事業の組織図

生成装置の設計触媒体の製造供給
表面観察による評価
データおよび知的財産の取りまとめ

有限会社 **K2R**

九州・沖縄農業研究センター

対象となる植物の供給および成長過程における遺伝子解析並びに投与時期の決定

産業医科大学

殺菌機序の解析および効果検証

北九州国立大学

植物体における包括的遺伝子解析

九州大学

水中での活性酸素種同定および病原菌抵抗性遺伝子の発現確認

九州工業大学

超音波振動と光触媒反応の相互増強因子の解析

湘南工科大学

マイクロ波誘導装置の設計および細胞内蛋白質変性検証

触媒体の開発性能向上と評価

FAIS + SAGA IAS 合同シンポジウム

光触媒繊維体(気相用フィルター)

特徴

- ナノ粒子を用いた塗料によるコーティング
- ナノ粒子を吸入する事により吸着能を向上を達成
 - 水質浄化において光触媒フィルターには有機物分解による中間生成物の発生が問題となってきた。
 - レドックス活性を有する繊維体を内蔵させる事が可能となり、気相用フィルターとして効果的な機能を持つ事が可能となった。
- 酸化チタンの変異により外部結晶型と可視光応答型を選択
- 表面のアルミナ繊維体による、強固な酸化被膜形成と熱線による光触媒効果の効率化
- 気流に対する十分な強度
- 耐熱性良好
- 繊維体および集積密度の調整により、気流抵抗を軽減
- サイズが可変
 - コーティング塗膜を剥離させ塗料の再生も可能
- 健康被害への危険性が少ない
 - 中核部材の毒性が極めて低い
 - コーティング塗膜は、食品衛生管理法の認可を受けている。

アセトアルヒド分解試験 (cup test)

可視光応答型光触媒繊維体 (φ5x5.0x0.3mm 密度1500g/m³)によるアセトアルヒド分解試験の実験データ

600ppm超のアセトアルヒド分解試験の活性試験を行ったが、アセトアルヒドを60分程度で、気相繊維体40%の分解速度の3倍の速度で有機物を完全分解

繊維フィルターで活性酸素種を利用する事無く、優れた吸着性をもち、吸着剤の分解能を維持している。効果的な分解能を維持している。気相繊維体超高性能繊維体データの公開です。

FAIS + SAGA IAS 合同シンポジウム

福岡県ナノテク推進会議 パンデミックフィルターの検証

検証工程概要

- ① 材料準備 (材料の準備)
- ② 加工工程 (加工)
- ③ 試験工程 (試験)

石英ガラス(紫外線99%透過)

コネクタ接続部

試料設置部(50x100x5mm)

携帯ポンプホータブルイレーザーホドポンプヘッド

ローラーポンプ回転部分は耐熱性を考慮

LEDを用いた紫外線光源

1列のLEDに対する電圧供給を制御することにより照射紫外線光量を制御し、紫外線照射距離を設定する。

気流評価システム全貌

ローラー回転数を調節 1.5L/分の流量、装置内気流線速度0.15m/s、触媒体通過時間1.0秒にて評価

FAIR & SAGA-13 合同シンポジウム

アルミニウム繊維を用いたアルミナ繊維体およびその光触媒コーティング繊維

開発の背景・目的

▶ 新生児心臓血管外科手術時に使用するNOガスに対する手術室ならびに集中治療室の空気浄化を目的として、開発に着手した。

▶ 活性酸素種の特異的水中動態の解析および光触媒反応の増強因子の解析を目的とした繊維状光触媒体の開発過程で、アルミニウム表面の酸化被覆を多段階熱処理法にて形成させる方法¹⁾を確立した。

アルミナ繊維体の製法ならびに特徴

▶ 溶融紡糸法にて得られたアルミニウム繊維(1050番もしくは1070番・φ70~150μm)集合体を使用。

▶ 多段階熱処理による酸化被覆(特徴的な鱗状表面を呈する)を形成。

● 表面の積層アルミナ層の厚さはAESデプスプロファイル測定にて30nm超の均一な被覆を形成する。

● 電解法などによるアルマイト化とは異なり、繊維強度を保持したままで酸化被覆を形成可能である。

● 基材単体の導熱耐熱温度は500℃である。

● アルミナ皮膜を形成する過程で比表面積(0.16g/m²→1.06g/m²)が極めて増大し吸着能を呈する。

● さらにアルミナ層が絶縁体となり機能する事で光触媒能を向上させうる。

金属光触媒繊維体

▶ 光触媒反応水用セラミック繊維体(A)

- 主として水処理用を目的として利用
- アルゲルゲルコーティング法により作製
- 高耐久性、高耐熱性(500℃)

▶ 気相用フィルター(B) (パンデミック対策用・給湯器用)

- ナフオンを用いた塗料によるコーティング
- ナフオンを浸入する事により吸着能を向上
- 酸化チタンの実装により紫外線応答性と可視光応答性を選択。

AESデプスプロファイル

関連特許

チタニア高吸着繊維状物質
特許第4369288号 (特開2004-129701 出願日 平成16年4月26日)

アルミナ被覆形成方法及びアルミナ金属繊維体¹⁾
PCT/JP2006/313152 EPC特願No.067677302
中国特願No.200680024110.5 アメリカ特願No.11/988,077 他

有限会社 K2R

【代表者】 田中 里香
【研究開発担当】 田中健一郎
【設立】 2004年06月 【資本金】 300万円
【住所】 福岡県北九州市滝川学園台4-11-2
【研究開発部門】 北九州市若松区ひびきの1番5号
北九州学術研究都市共同研究開発センター207号室
【URL】 <http://k2r-co.jp> 【mail.address】 k2r@k2r-co.jp
【事業概要】
・アルミナ繊維体・チタニア繊維体・光触媒繊維体の製造販売
・空気浄化・光触媒反応水生成装置の設計・製造販売
・上記製品に關する知的財産権(特許・商標・著作権等)・
・突破およびノウハウの提供
・共同研究およびそれに関わるマネージメント業務
・労働衛生改善・環境に関わる各種コンサルタント業務

