



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102573926 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 11

(21) 申请号 201080047295. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 10. 19

A61L 2/16 (2006. 01)

(30) 优先权数据

A61L 9/00 (2006. 01)

240680/2009 2009. 10. 19 JP

A61L 9/01 (2006. 01)

A61L 9/18 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

A61L 9/20 (2006. 01)

2012. 04. 19

B01J 35/02 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/068333 2010. 10. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02011/049068 JA 2011. 04. 28

(71) 申请人 国立大学法人东京大学

地址 日本东京都

申请人 财团法人神奈川科学技术研究院

昭和电工株式会社

(72) 发明人 桥本和仁 砂田香矢乃 窪田吉信

石黑齐 中野龙一 梶冈实雄

姚燕燕 黑田靖 细木康弘

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 段承恩 田欣

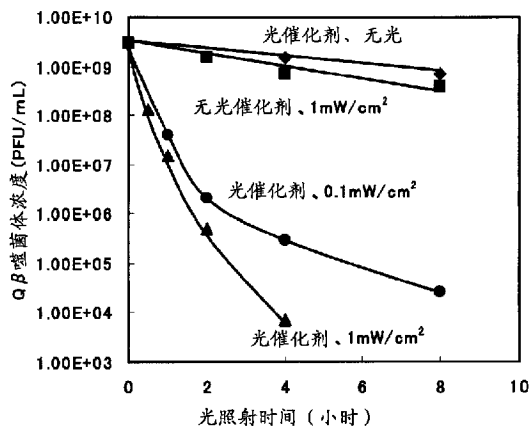
权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 4 页

(54) 发明名称

灭活病毒的方法和赋予抗病毒性的物品

(57) 摘要

本发明是一种通过从光源对光催化剂材料照射光从而将与该光催化剂材料接触的病毒灭活的方法以及一种使可见光响应型光催化剂材料附着于表面而构成的赋予抗病毒性的物品。



1. 一种灭活病毒的方法, 通过从光源对光催化剂材料照射光从而将与光催化剂材料接触的病毒灭活。

2. 根据权利要求 1 所述的灭活病毒的方法, 其中, 破坏与所述光催化剂材料接触的病毒的膜蛋白质的一部分。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的灭活病毒的方法, 其中, 所述光催化剂材料是含有氧化钛的材料, 所述光源的光含有波长为 350 ~ 400nm 的紫外光。

4. 根据权利要求 3 所述的灭活病毒的方法, 其中, 所述光催化剂材料成为涂膜, 在该涂膜中含有 $10\text{mg}/\text{m}^2 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 的所述氧化钛。

5. 根据权利要求 3 或 4 所述的灭活病毒的方法, 其中, 所述光源是含有波长为 350 ~ 400nm 的光的、太阳光、黑光荧光灯、LED、有机 EL 的任一种。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的灭活病毒的方法, 其中, 所述光催化剂材料是含有可见光响应型光催化剂材料的材料, 所述光源的光含有波长为 400 ~ 530nm 的可见光。

7. 根据权利要求 6 所述的灭活病毒的方法, 其中, 所述可见光响应型光催化剂材料由下述组合构成, 所述组合为: (A-1) 铜化合物和 / 或铁化合物、和 (B) 选自氧化钨、氧化钛和通过掺杂控制了传导带的氧化钛之中的至少一种。

8. 根据权利要求 6 所述的灭活病毒的方法, 其中, 所述可见光响应型光催化剂材料由下述组合构成, 所述组合为: (A-2) 铂、钨、铈、钕的任一种或它们中的 2 种以上的混合物、和 (B) 选自氧化钨、氧化钛和通过掺杂控制了传导带的氧化钛之中的至少一种。

9. 根据权利要求 6 所述的灭活病毒的方法, 其中, 所述光催化剂材料成为涂膜, 在该涂膜中含有 $100\text{mg}/\text{m}^2 \sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 的所述可见光响应型光催化剂材料。

10. 根据权利要求 5 所述的灭活病毒的方法, 其中, 所述光源是含有波长为 400 ~ 530nm 的光的、太阳光、荧光灯、LED、有机 EL 的任一种。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的灭活病毒的方法, 其中, 所述病毒是流感病毒。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的灭活病毒的方法, 其中, 所述病毒是细菌病毒。

13. 一种赋予抗病毒性的物品, 是使可见光响应型光催化剂材料附着于表面而构成的。

14. 根据权利要求 13 所述的赋予抗病毒性的物品, 其中, 所述可见光响应型光催化剂材料由下述组合构成, 所述组合为: (A) 铜化合物和 / 或铁化合物、和 (B) 选自氧化钨、氧化钛和通过掺杂控制了传导带的氧化钛之中的至少一种。

灭活病毒的方法和赋予抗病毒性的物品

技术领域

[0001] 本发明涉及为了防止对动物、人类的感染,仅以光作为能源的简便的、灭活病毒的方法、以及在表面具有可见光响应型光催化剂材料的赋予抗病毒性的物品。

背景技术

[0002] 光催化剂材料(光催化材料, photocatalyst material)利用低成本且环境负荷非常小的光作为能源,体现将有机物和氮氧化物等的一部分无机物氧化、分解的活性。因此,近年来向环境净化、除臭、防污、杀菌等的应用推进,开发、研究了各种的光催化剂材料。

[0003] 然而,担心新型流感病毒的感染爆发,光催化剂作为灭活病毒从而抑制感染的技术受到期待。

[0004] 证明通过光催化剂灭活病毒的事实曾进行了一些报告,但光催化剂对病毒怎样地作用尚不明确。认为在明确了它们的机理的基础上,遵循该机理的材料开发今后将变得重要起来。

[0005] 另外,作为光催化剂材料,希望得到在可见光照射下体现活性的光催化剂材料,其研究和开发正在推进。如果能够在可见光照射下使病毒灭活,则可期待在荧光灯等一般的照明存在的部位,容易地使具有感染活性的病毒降低。

[0006] 近年来,以氧化钨为基础的可见光响应型光催化剂材料也在开发。例如,专利文献 1 记载了:以铜化合物作为催化活性促进剂的氧化钨,作为可见光响应型光催化剂材料是有用的。

[0007] 另外,非专利文献 1 记载了:担载有铜离子和/或铁离子的氧化钨、氧化钛,作为可见光响应型光催化剂材料是有用的。

[0008] 这些材料与以往的所谓氮掺杂型氧化钛相比可以有效地利用高波长的光。

[0009] 专利文献 2 提出了通过光催化剂来灭活病毒的空气净化部件。本技术是利用了黑光(black light)的紫外线照射下的病毒灭活。

[0010] 另一方面,专利文献 3 和专利文献 4 是包含将晶体粒子的大小和形状不同的 2 种的氧化钛通过 OH 基相互地结合了的氧化钛溶胶,在上述 2 种之中的任一种中掺杂氮,对可见光也响应的光催化剂,如果该部件受到光,则使病毒效价降低。另外,专利文献 5 通过儿茶素和氮掺杂氧化钛的组合来显示出在可见光下的抗病毒活性。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献 1:日本特开 2008-149312 号公报

[0013] 专利文献 2:日本专利第 3649241 号公报

[0014] 专利文献 3:日本专利第 4240505 号公报

[0015] 专利文献 4:日本专利第 4240508 号公报

[0016] 专利文献 5:日本特开第 2008-119312 号公报

[0017] 非专利文献 1:入江等,会报光催化剂(入江ら、会報光触媒),28 卷,4 页,2009 年 4 月

发明内容

[0018] 在上述专利文献 3 和专利文献 4 的技术中,在荧光灯下病毒效价降低,但在光催化剂的构成上,难以认为利用了那样程度的高波长的光,减少速度也小。另外,在上述专利文献 5 的技术中,儿茶素成分的抗病毒性良好,可见光响应型光催化剂的效果未必可以说是明确的。

[0019] 本发明是在这样的状况下完成的,其目的是提供利用紫外线响应型光催化剂材料和 / 或可见光响应型光催化剂材料,在光照射下,特别是利用可见光响应型光催化剂材料在含有波长为 400 ~ 530nm 的可见光的光的照射下,来灭活病毒的方法以及将可见光作为能源的赋予抗病毒性的物品。

[0020] 本发明者们为了达到上述目的反复专心研究的结果发现:通过对光催化剂材料照射光来破坏与光催化剂材料接触的病毒的膜蛋白质的一部分,由此病毒灭活。另外发现:通过利用以下的可见光响应型光催化剂,在可见光照射下、特别是 400 ~ 530nm 的比较高的波长的光的照射下体现抗病毒性能,该可见光响应型光催化剂通过将铜化合物和 / 或铁化合物与选自氧化钨、氧化钛和通过掺杂而控制了传导带的氧化钛之中的至少一种组合而得到。

[0021] 本发明是基于该见解而完成的。

[0022] 即,本发明提供以下方案。

[0023] [1] 一种灭活病毒的方法,通过从光源对光催化剂材料照射光从而将与光催化剂材料接触的病毒灭活。

[0024] [2] 根据 [1] 所述的灭活病毒的方法,其中,破坏与光催化剂材料接触的病毒的膜蛋白质的一部分。

[0025] [3] 根据上述 [1] 或 [2] 所述的灭活病毒的方法,其中,光催化剂材料是含有氧化钛的材料,光源的光含有波长为 350 ~ 400nm 的紫外光。

[0026] [4] 根据上述 [3] 所述的灭活病毒的方法,其中,光催化剂材料成为涂膜,在该涂膜中含有 $10\text{mg}/\text{m}^2 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 的氧化钛。

[0027] [5] 根据上述 [3] 或 [4] 所述的灭活病毒的方法,其中,光源是含有波长为 350 ~ 400nm 的光的、太阳光、黑光荧光灯、LED、有机 EL 的任一种。

[0028] [6] 根据上述 [1] 或 [2] 所述的灭活病毒的方法,其中,光催化剂材料是含有可见光响应型光催化剂材料,光源的光含有波长为 400 ~ 530nm 的可见光。

[0029] [7] 根据上述 [6] 所述的灭活病毒的方法,其中,可见光响应型光催化剂材料由下述组合构成,该组合为:(A-1) 铜化合物和 / 或铁化合物、和 (B) 选自氧化钨、氧化钛和通过掺杂控制了传导带的氧化钛之中的至少一种。

[0030] [8] 根据上述 [6] 所述的灭活病毒的方法,其中,可见光响应型光催化剂材料由下述组合构成,该组合为:(A-2) 铂、钨、铈、钕的任一种或它们的 2 种以上的混合物、和 (B) 选自氧化钨、氧化钛和通过掺杂控制了传导带的氧化钛之中的至少一种。

[0031] [9] 根据上述 [6] ~ [8] 的任一项所述的灭活病毒的方法,其中,光催化剂材料成为涂膜,在该涂膜中含有 $100\text{mg}/\text{m}^2 \sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 的可见光响应型光催化剂材料。

[0032] [10] 根据上述 [5] ~ [9] 的任一项所述的灭活病毒的方法,其中,光源是含有波长

为 400 ~ 530nm 的光的、太阳光、荧光灯、LED、有机 EL 的任一种。

[0033] [11] 根据上述 [1] ~ [10] 的任一项所述的灭活病毒的方法,其中,病毒是流感病毒。

[0034] [12] 根据上述 [1] ~ [10] 的任一项所述的灭活病毒的方法,其中,病毒是细菌病毒。

[0035] [13] 一种赋予抗病毒性的物品,是使可见光响应型光催化剂材料附着于表面而构成的。

[0036] [14] 根据上述 [13] 所述的赋予抗病毒性的物品,其中,可见光响应型光催化剂材料由下述组合构成,该组合为:(A)铜化合物和/或铁化合物、和(B)选自氧化钨、氧化钛和通过掺杂控制了传导带的氧化钛之中的至少一种。

[0037] 根据本发明可以提供:利用紫外光响应型光催化剂材料和/或可见光响应型光催化剂材料在光照射下、特别是利用可见光响应型光催化剂材料在含有波长为 400 ~ 530nm 的可见光的光的照射下灭活病毒的方法以及将可见光作为能源的赋予抗病毒性的物品。

附图说明

[0038] 图 1 是表示使用了氧化钛涂布玻璃板 (1.5mg/25cm²) 的抗噬菌体试验的结果的图。

[0039] 图 2 是表示使用了铜离子担载氧化钨涂布玻璃板 (8.5mg/6.25cm²) 的抗噬菌体试验的结果的图。

[0040] 图 3 是表示使用了铜离子担载氧化钨涂布玻璃板 (2mg/6.25cm²) 的抗噬菌体试验的结果的图。

[0041] 图 4 是表示在实施例 7、8 和比较例 9 ~ 11 中,相应于各光照射时间测定病毒感染性滴度(病毒感染性效价)的结果的图。

[0042] 图 5 是表示实施例 9 和比较例 12 中,相应于各光照射时间测定病毒感染性滴度的结果的图。

[0043] 图 6 是表示实施例 10、11 和比较例 9、12、13 中,相应于各光照射时间测定病毒感染性滴度的结果的图。

[0044] 图 7 是相应于各光照射时间表示病毒蛋白质的电泳图像的图,(A)表示比较例 14 的结果,(B)表示实施例 12 的结果。

[0045] 图 8 是表示使用了氧化钛涂布玻璃板 (1.5mg/25cm²) 的抗噬菌体试验的结果的图。

具体实施方式

[0046] 在本发明的灭活病毒的方法中,通过从光源对光催化剂材料照射光从而将与该光催化剂材料接触的病毒灭活,特别是通过破坏病毒的膜蛋白质的一部分来灭活病毒。病毒呈结构:在称为衣壳的蛋白质的壳中具有病毒核酸。并且,已知在衣壳的外侧存在具有蛋白质的称为包膜的脂质二重膜,通过存在于包膜的蛋白质吸附于宿主细胞,侵入到细胞内,因此病毒的增殖开始。另一方面,已知光催化剂材料通过接受可激励的光,在表面具有强的氧化能力、还原能力。

[0047] 本发明者们反复专心研讨的结果发现,在接受了光的光催化剂材料上,病毒的感染性滴度的降低速度比病毒的核酸的减少速度快。由此以下事实变得明确:由光催化剂进行的病毒灭活的机理是通过光催化剂的强的氧化和还原能力来对病毒表层的膜蛋白质的一部分给予损伤,这使病毒的感染能力降低。进一步地讲,在灭活病毒时,不需要分解内部的病毒核酸。只要对表层的膜蛋白质的一部分给予损伤,病毒就不能够吸附于细胞,事实上丧失感染宿主细胞的能力。

[0048] 本发明是将通过光催化剂材料与光的组合,以光作为能量来灭活病毒的方法,包括其机理在内明确化了的最初的发明。并且,是首次证明了仅利用可见光有效地灭活病毒的发明。

[0049] 在中野等人的报告(会报光催化剂(会報光触媒),29卷,38页,2009年7月)中示出:对于在光催化剂上的病毒的灭活和噬菌体(bacteriophage)的灭活的行为,显示出类似的倾向。

[0050] 在本发明的灭活病毒的方法中,作为光催化剂材料,可使用紫外线响应型光催化剂材料或可见光响应型光催化剂材料。

[0051] [紫外光响应型光催化剂材料]

[0052] 作为紫外光响应型光催化剂材料,是通过含有波长为 350 ~ 400nm 的紫外光的光来体现催化活性的材料,可以举出含有例如氧化钛的光催化剂材料。氧化钛已知锐钛矿型、金红石型、板钛矿型的晶体结构,具有任一晶体结构的氧化钛都可以使用。这些氧化钛可以采用气相氧化法、溶胶-凝胶法、水热法等以往公知的方法制造。

[0053] 该紫外光响应型光催化剂材料,优选以涂膜的形态使用,该情况下,将上述氧化钛与例如二氧化硅系粘合剂等混合,从实用性的光催化活性的观点来看,优选作为氧化钛以 $10\text{mg}/\text{m}^2 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 的比例在涂膜中含有,更优选以 $100\text{mg}/\text{m}^2 \sim 3\text{g}/\text{m}^2$ 的比例含有。另外,优选:与上述氧化钛一起,含有作为光催化促进剂的例如铂、钯、铑、钌等的铂族金属。该光催化促进剂的含量,从光催化活性方面来看,通常基于氧化钛和光催化促进剂的合计量,在 1 ~ 20 质量%的范围选择。

[0054] 在本发明中,通过对这样的紫外光响应型光催化剂材料照射含有 350 ~ 400nm 的紫外光的光,来破坏与该光催化剂材料接触的病毒的膜蛋白质的一部分,从而灭活病毒。

[0055] 作为光源,可以使用含有波长为 350 ~ 400nm 的光的黑光荧光灯、LED、有机 EL 等。

[0056] [可见光响应型光催化剂材料]

[0057] 作为可见光响应型光催化剂材料,是通过含有波长为 400 ~ 530nm 的可见光的光从而体现催化活性的材料。

[0058] 作为在本发明中使用的可见光响应型光催化剂材料,优选组合了:(A-1) 铜化合物和/或铁化合物或者(A-2) 铂、钯、铑、钌的任一种或它们的 2 种以上的混合物、和(B) 选自氧化钨、氧化钛和通过掺杂控制了传导带的氧化钛之中的至少一种的材料。再者,有时归纳(A-1)成分和(A-2)成分称为(A)成分。

[0059] ((A-1)成分)

[0060] 在可见光响应型光催化剂材料中,作为(A-1)成分,可使用铜化合物和/或铁化合物。作为该铜化合物和铁化合物,优选:作为对于后述的(B)成分的光催化剂的氧的多电子还原催化剂能够顺利地进行电子移动的铜二价盐和/或铁三价盐。

[0061] 作为铜二价盐和铁三价盐的形态,可以举出例如卤化物盐(氯化物盐、氟化物盐、溴化物盐、碘化物盐)、醋酸盐、硫酸盐、硝酸盐等。

[0062] 在本发明中,作为该(A-1)成分,既可以使用一种的铜二价盐,也可以组合使用两种以上,另外,既可以使用一种的铁三价盐,也可以组合使用两种以上。或者,也可以并用铜二价盐的一种以上和铁三价盐的一种以上。

[0063] 再者,从可见光响应型光催化剂材料的性能的观点来看,优选:该(A-1)成分的铜化合物和/或铁化合物如后说明那样,担载在作为(B)成分的选自氧化钨、氧化钛和掺杂了的氧化钛之中的至少一种的光催化剂表面。

[0064] ((A-2)成分)

[0065] 在可见光响应型光催化剂材料中,作为(A-2)成分,可使用铂、钯、铈、钕的任一种或它们的两种以上的混合物。它们作为对于后述的(B)成分的光催化剂的氧的多电子还原催化剂发挥功能。

[0066] 再者,从作为多电子还原催化剂的性能的观点和成本的观点来看,相比于(A-2)成分,优选(A-1)成分,但也可以在(A-1)成分中辅助性地组合(A-2)成分。

[0067] ((B)成分)

[0068] 在可见光响应型光催化剂材料中,作为(B)成分的光催化剂,可使用选自氧化钨、氧化钛和通过掺杂控制了传导带的氧化钛之中的至少一种。

[0069] <氧化钨>

[0070] 已知上述氧化钨(WO_3)吸收可见光侧的光,但其自身通常光催化活性极低。但是,最近,上述的专利文献1中公开了以铜化合物作为催化活性促进剂的氧化钨,作为可见光响应型光催化剂材料是有用的,另外,上述的非专利文献1中记载了:担载了铜离子和/或铁离子的氧化钨作为可见光响应型光催化剂材料是有用的。即,氧化钨通过与上述的(A)成分、特别是与铜化合物组合,成为有效的可见光响应型光催化剂材料。

[0071] 作为将铜化合物和氧化钨组合的方法,可以使用例如下述方法:对氧化钨粉末混合1~5质量%左右的CuO粉末的方法,或者,向氧化钨粉末加入含有铜二价盐(氯化铜、醋酸铜、硫酸铜、硝酸铜等)的极性溶剂溶液并混合,进行干燥处理后,在500~600°C左右的温度下烧成,使铜离子在氧化钨表面担载的方法等等。铜离子的担载量,考虑得到的可见光响应型光催化剂材料的形状等,适当选定即可,但优选相对于氧化钨按金属(Cu)换算设为0.001~0.1质量%,更优选设为0.002~0.05质量%。通过设为0.001~0.1质量%,可以得到廉价并且性能良好的催化剂。

[0072] <氧化钛>

[0073] 为了在可见光照射下体现良好的催化活性,优选将该(B)成分中的氧化钛与上述的(A)成分组合,形成为例如铜修饰氧化钛和/或铁修饰氧化钛。对于作为它们的原料使用的氧化钛的晶形(crystal form),没有特别限制,锐钛矿型、金红石型、板钛矿型的任一种都可以。

[0074] 对于作为可见光响应型光催化剂材料有效的铜修饰氧化钛,作为更优选的例子,是晶体结构的至少一部分成为板钛矿型晶体的材料。此时,如果含有板钛矿型晶体,则也可以混有含水氧化钛、氢氧化钛、钛酸、非晶、锐钛矿型晶体、金红石型晶体等。

[0075] 板钛矿型晶体的存在可以利用使用了Cu-K α_1 射线的粉末X射线衍射进行确认。

即,在利用该粉末 X 射线衍射测定的面间距 d (Å) 中,通过至少在 $2.90 \pm 0.02\text{Å}$ 检测到衍射线而可确认。

[0076] 而且,通过比较来源于板钛矿型晶体的 2.90Å 、来源于锐钛矿型晶体的 2.38Å 、来源于金红石型晶体的 3.25Å 的峰,可以确认氧化钛中存在某种程度的各结晶相,并可以概算相对的存在比率。但是,这 3 种峰的相对强度和氧化钛中含有的各结晶相的比例不完全一致,忽视了非晶的存在,因此关于各结晶相的含有率的测定,优选利用使用了内标物质的 Rietveld 法。

[0077] 即,板钛矿型晶体的含量,可以利用以 10 质量%的氧化镍作为内标物质使用的 Rietveld 解析求得。可以采用例如 Panalytical 公司的 X'Pert High Score Plus 程序中的 Rietveld 解析软件求得各晶体的存在比率。

[0078] 板钛矿型晶体的含量优选为 14 质量%~60 质量%,更优选为 14 质量%~40 质量%。

[0079] 通过为 14 质量%以上,氧化钛溶胶的分散性和铜离子种向氧化钛的吸附性提高,因此优选。另外,在作为光催化剂使用的情况下可以发挥优异的催化性能。另一方面,通过为 60 质量%以下,微晶尺寸不会变得过大,可以将对表面进行修饰的铜离子种和氧化钛的相互作用保持在良好的状态。

[0080] 另外,板钛矿型晶体的微晶尺寸,优选为 12nm 以下,更优选为 5~12nm。如果微晶尺寸为 12nm 以下,则与铜离子的相互作用提高,因此优选。另外,光催化剂粒子表面与铜离子的反应性发生变化,可以提高可见光活性。

[0081] 再者,晶体的微晶尺寸,在微晶尺寸为 t (nm)、X 射线的波长为 λ (Å)、样品的半值宽为 B_M 、参照物 (SiO_2) 的半值宽为 B_S 、衍射角为 θ 时,利用以下的 Scherrer (谢勒) 式求得。

[0082] [数 1]

$$[0083] \quad t = \frac{0.9\lambda}{\sqrt{B_M^2 - B_S^2} \cos\theta}$$

[0084] 该铜修饰氧化钛的表面被铜离子种修饰,作为铜离子种,可举出来源于氯化铜 (II)、醋酸铜 (II)、硫酸铜 (II)、硝酸铜 (II)、氟化铜 (II)、碘化铜 (II)、溴化铜 (II) 等的铜离子种。其中如果考虑获得的难易性和生产率,则优选来源于氯化铜 (II) 的铜离子种。

[0085] 铜离子种是上述那样的前体在氧化钛上经由分解、氧化等的化学反应、析出等的物理变化而生成的。

[0086] 由铜离子种引起的修饰量,相对于氧化钛按金属 (Cu) 换算优选为 0.05~0.3 质量%,更优选为 0.1~0.2 质量%。

[0087] 通过修饰量为 0.05 质量%以上,可以使作为光催化剂时的光催化性能良好。通过为 0.3 质量%以下,不容易引起铜离子种的凝聚,可以防止作为光催化剂时的光催化性能的降低。

[0088] 在该铜修饰氧化钛中,在可见光照射下体现光催化活性认为是由于在照射光时,引起从板钛矿型氧化钛的价电子带向铜离子的直接跃迁,和利用板钛矿型的晶体结构,促进与铜离子种的相互作用,可以体现比以往的氧化钛优异的光催化活性。

[0089] 特别是在锐钛矿型、金红石型这样的带隙不同的 2 种的晶形混杂的情况下,也有促进光生成了的电子和空穴的电荷分离,光催化活性增加的可能性。因此,推测通过带隙不同的氧化钛混杂,电荷分离被促进,大大地有助于含板钛矿晶体的氧化钛的优异特性。

[0090] 该铜修饰氧化钛,可以通过例如实施以下的工序来制造:水解工序,该工序将生成氧化钛的钛化合物在反应溶液中水解;和表面修饰工序,该工序向水解后的溶液混合含有铜离子种的水溶液,进行氧化钛的表面修饰。

[0091] 在上述水解工序中,例如通过将氯化钛水溶液水解来得到氧化钛浆液。通过改变水解时的溶液的条件,可以分别地制作成任意的晶形,例如可得到板钛矿含有率为 7 ~ 60 质量%的氧化钛粒子。另外,以例如 9 ~ 24nm 分别地制作由 X 射线衍射峰的半值宽和 Scherrer 式求得的微晶尺寸。氧化钛的晶体结构或微晶尺寸对光生成的载流子的移动率给予大的影响。此外,还对与铜离子的相互作用给予影响。

[0092] 作为具体的水解的条件,可举出:(1) 将水解和熟化温度设为 60 ~ 101°C、(2) 将四氯化钛水溶液的滴加速度设为 0.6g/分 ~ 2.1g/分、(3) 添加 5 ~ 20 质量%的盐酸、(4) 任意地组合这些条件、等等,由此,可以分别地制作结晶相、微晶尺寸。

[0093] 在上述表面修饰工序中,进行表面修饰时的温度优选设为 80 ~ 95°C,更优选设为 90 ~ 95°C。通过设为 80 ~ 95°C,可以效率良好地将 Cu 离子修饰在氧化钛的表面。

[0094] 铜离子种的修饰可以采用非专利文献 1 中所记载的方法,可举出:(1) 在媒液中将光催化剂粒子和氯化铜在加热下混合后,进行水洗并回收的方法;(2) 在媒液中将光催化剂粒子和氯化铜在加热下混合后,进行蒸干并回收的方法等。(1) 的方法由于将平衡阴离子(counteranion)不进行热处理地除去,从而优选。

[0095] 对于作为可见光响应型光催化剂材料有效的铁修饰氧化钛,作为晶形,可以为锐钛矿型、金红石型、板钛矿型的任一种,也可以为其混合物。在铁修饰氧化钛的情况下,优选结晶性高的材料。即,优选非晶氧化钛、氢氧化钛较少。这可以通过采用粉末 X 射线衍射法测定时的峰的半值宽较小来判别。

[0096] < 通过掺杂控制了传导带的氧化钛 >

[0097] 所谓该 (B) 成分中的通过掺杂控制了传导带的氧化钛,是指掺杂了以下金属离子的氧化钛:可以期待将氧化钛的传导带下端电位移至正的电位侧的效果的金属离子、或者可以期待在氧化钛的传导带下端电位的正的电位侧形成孤立能级的效果的金属离子。作为可以期待这样的效果的金属离子,可举出例如钨 (VI)、镓 (III)、铈 (IV)、锆 (IV)、钡 (V) 等。它们可以仅掺杂 1 种的金属离子,也可以共掺杂 2 种以上的金属离子。作为通过掺杂控制了传导带的氧化钛,作为特别优选的例子,可以使用向氧化钛掺杂钨而成的钨掺杂氧化钛(以下,有时称为「W-掺杂氧化钛」、向氧化钛共掺杂钨和镓而成的钨镓共掺杂氧化钛(以下,有时称为「W-Ga 共掺杂氧化钛」)等。

[0098] 这些掺杂氧化钛与上述 (A) 成分的铜化合物和 / 或铁化合物组合了的材料,特别是在其表面搭载了铜二价盐和 / 或铁三价盐的材料,作为可见光响应型光催化剂材料是优选的。

[0099] 在本发明中如同上述作为向氧化钛的掺杂剂使用了钨,但优选该钨的理由可如以下那样地考虑。

[0100] 其一,通过钨的掺杂,使形成于氧化钛内的传导带下端电位适度地移至正的电位

侧。这可以采用例如在公知的文献 (K. Obata et. al., Chemical Physics, 339 卷, 124-132 页, 2007 年) 所示那样的方法, 通过计算求得半导体中的状态密度由此进行推定。

[0101] 其二, 钨 (VI) 的离子半径为 0.58\AA , 是接近于钛 (IV) 的离子半径 0.61\AA 的值, 在晶体内, 钨 (VI) 容易与钛 (IV) 的位点置换。

[0102] 但是, 仅仅这些条件的话, 除了钨以外还存在可以期待同样效果的金属。虽然在现阶段还不能明确, 但认为出于一些原因钨是特别良好的掺杂剂。作为被推定的理由, 认为例如, 向担载于表面的作为氧的多电子还原催化剂的铜二价盐或铁三价盐的电子移动顺利地进行、或者钨向钛位点的置换容易良好地进行, 等等。

[0103] 在本发明中, 作为被掺杂的氧化钛的形态, 没有特别限定, 可以使用微粒状的氧化钛、薄膜状的氧化钛。光催化反应, 光催化剂的比表面积越大越有利, 因此特别优选微粒。另外, 氧化钛的晶体结构没有特别限定, 可以使用金红石型、锐钛矿型、板钛矿型等。

[0104] 在氧化钛以金红石型作为主成分含有的情况下, 该结构优选为 50% 以上, 更优选为 65% 以上。在以锐钛矿型和板钛矿型的各型作为主成分含有的情况下, 也优选为上述同样的比例。

[0105] 再者, 各结构的比例可以由 X 射线衍射的峰强度求得。例如, 在以金红石型作为主成分的情况下, 求得起因于金红石结构的峰强度相对于各种氧化钛的峰强度的合计的比例即可。

[0106] 在本发明中, 钨的掺杂量, 按钨和钛的摩尔比 (W : Ti 摩尔比) 计, 优选为 0.01 : 1 ~ 0.1 : 1 的范围内。通过 W : Ti 摩尔比为 0.01 : 1 以上, 可以充分地增加由钨掺杂引起的可见光吸收量。另外, 通过 W : Ti 摩尔比为 0.1 : 1 以下, 在增加可见光吸收量的同时抑制氧化钛晶体的缺陷, 因光吸收而产生的电子和空穴的再结合被抑制, 因此可以使光催化剂的效率为良好的状态。如从上述明确的那样, 最佳的 W : Ti 摩尔比通过增加由钨掺杂引起的可见光吸收量, 并且不增加氧化钛的晶体缺陷的平衡来决定。W : Ti 摩尔比更优选为 0.01 : 1 ~ 0.05 : 1 的范围内, 进一步优选为 0.02 : 1 ~ 0.04 : 1 的范围内。

[0107] 作为本发明中的掺杂剂, 可以仅为钨 (W 掺杂氧化钛), 但优选设为钨和镓的共掺杂。

[0108] W 掺杂氧化钛的情况下, 钨 (VI) 离子置换钛 (IV) 离子的位点, 因此正电荷剩余。因此, 可以预想为了取得正电荷 - 电子的平衡, 产生钨 (V) 和 / 或钨 (IV), 或者产生氧缺陷。预想到这些结构缺陷由于从原本设想的带结构脱离因而光的吸收量变不充分, 或者成为因光激励而产生的电子和空穴的再结合的原因从而使光催化活性降低。

[0109] 因此, 如果共存镓 (III) 离子, 则可以期待适当地维持它们的平衡。另外, 镓 (III) 的离子半径为 0.62\AA , 也接近于钛 (IV) 的离子半径 0.61\AA 。因此, 优选镓与钨共掺杂。此时的镓的添加量, 从上述的电荷平衡来看, 钨与镓的摩尔比 (W : Ga 摩尔比) 为 1 : 2 是理想的组成。因此, W : Ga 摩尔比越接近 1 : 2 越优选, 优选至少为 1 : 1.5 ~ 1 : 2.5 的范围内。更优选为 1 : 1.7 ~ 1 : 2.3 的范围内, 进一步优选为 1 : 1.8 ~ 1 : 2.2 的范围内。

[0110] 担载于表面的铜二价盐和铁三价盐如已述那样, 可预想顺利地进行作为氧的多电子还原催化剂的电子移动, 推测由此可有助于可见光照射下的氧化分解活性的提高。铜

二价盐和铁三价盐各自的担载量,优选为光催化剂材料的 0.0001 ~ 1 质量%,更优选为 0.01 ~ 0.3 质量%。

[0111] 另外,从能够赋予在暗处的抗菌性能这一观点来看优选铜二价盐,从材料的安全性(无害)的观点来看优选铁三价盐。

[0112] 铜二价盐和铁三价盐,除了其前体本身以外还包含在担载的阶段发生了氧化、分解等各种变化的物质。

[0113] 本发明中的可见光响应型光催化剂材料的粒径,考虑其活性和操作性优选为 0.005 ~ 1.0 μm ,更优选为 0.01 ~ 0.3 μm 。再者,粒径可以通过筛分等进行调整。

[0114] 本发明中的可见光响应型光催化剂材料,可以通过例如顺序实施以下工序来制造:掺杂工序,该工序得到 W 掺杂氧化钛或者 W-Ga 共掺杂氧化钛;金属盐担载工序,该工序担载铜二价盐和 / 或铁三价盐。

[0115] 在上述掺杂工序中,制造 W 掺杂氧化钛或者 W-Ga 共掺杂氧化钛的方法没有特别限制,但以下所示的 4 种方法是有效的,即:

[0116] (1) 采用所谓溶胶-凝胶法制造 W 掺杂氧化钛或 W-Ga 共掺杂氧化钛的方法;

[0117] (2) 向加热到规定温度的掺杂溶液中混合含有四价的钛盐的溶液,由此制造 W 掺杂氧化钛或 W-Ga 共掺杂氧化钛的方法;

[0118] (3) 采用了所谓气相法的合成方法,即,使含有挥发性钛化合物蒸气和挥发性钨化合物蒸气的气体,或者含有挥发性钛化合物蒸气、挥发性钨化合物蒸气、挥发性镓化合物蒸气的气体与含有氧化性气体的气体混合,由此得到 W 掺杂氧化钛或 W-Ga 共掺杂氧化钛的方法;

[0119] (4) 在氧化钛粉末的表面担载钨六价盐、或者钨六价盐和镓三价盐,在 800 ~ 1000 $^{\circ}\text{C}$ 左右烧成,由此得到 W 掺杂氧化钛或 W-Ga 共掺杂氧化钛的方法。

[0120] 另一方面,金属盐担载工序是在采用上述方法得到的 W 掺杂氧化钛或 W-Ga 共掺杂氧化钛表面担载铜二价盐和 / 或铁三价盐的工序。

[0121] 铜二价盐和 / 或铁三价盐,优选在金属掺杂氧化钛表面非常薄地(微粒状且高分散地)担载。理由未必明定,但可推定在接受价电子带所激励的电子,成为适合于氧的多电子还原的结构时,成为铜元素、铁元素的大的块体是不优选的。因此,优选在金属掺杂的氧化钛的表层极薄地担载。为了得到这样的材料,优选以下方法。

[0122] 即,使 W 掺杂氧化钛或 W-Ga 共掺杂氧化钛和铜二价盐和 / 或铁三价盐的水溶液接触,加热到 85 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ 左右(优选为 90 ~ 98 $^{\circ}\text{C}$)的方法。采用该方法,在 85 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$,仅在水中吸附于表面的铜离子或者铁离子,与该氧化钛表面结合。其后,采用过滤或离心分离等的方法将固体回收后,充分地水洗该固体。在该水洗工序中,充分地除去铜或铁的反离子会发现作为可见光响应型光催化剂材料为高活性。从这些事实推定,氧化钛表面的铜二价盐和 / 或铁三价盐是具有氢氧离子作为平衡阴离子的状态。

[0123] 这样得到的可见光响应型光催化剂材料,是含有例如选自氧化钨粉末和 CuO 粉末的混合物、铜离子担载氧化钨、铜修饰氧化钛、含有板钛矿型晶体的铜修饰氧化钛、铁修饰氧化钛、铜二价盐和 / 或铁三价盐担载 W 掺杂氧化钛以及铜二价盐和 / 或铁三价盐担载 W-Ga 共掺杂氧化钛之中的至少一种的光催化剂材料。

[0124] 该可见光响应型光催化剂材料,优选以涂膜的形态使用,该情况下,从实用性的光

催化活性的观点来看,优选以 $100\text{mg}/\text{m}^2 \sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 的比例含有可见光响应型光催化剂材料,更优选以 $500\text{mg}/\text{m}^2 \sim 15\text{g}/\text{m}^2$ 的比例含有。

[0125] 在本发明中,通过对这样的可见光响应型光催化剂材料照射含有波长为 $400 \sim 530\text{nm}$ 的可见光的光,破坏与该光催化剂材料接触的病毒具有的包膜、包膜蛋白或者衣壳构成蛋白的任一种的膜蛋白质的一部分,从而灭活病毒。

[0126] 作为光源,可以使用含有波长为 $400 \sim 530\text{nm}$ 的光的、太阳光、荧光灯、LED、有机EL等。

[0127] (病毒)

[0128] 所谓病毒,是指具有 DNA 或 RNA 作为染色体组,仅在宿主细胞内复制的比细菌小的过滤性的病原体。这些病毒有双链 DNA 病毒、单链 DNA 病毒、双链 RNA 病毒、单链 RNA 病毒、逆转录酶病毒科病毒等,另外可以分类为具有包膜(脂质二重膜)的病毒和不具有包膜(脂质二重膜)的病毒。

[0129] 本发明的方法,不管包膜的有无,可适用于一般的病毒,特别对于流感病毒和噬菌体是有效的。再者,所谓噬菌体也被称为细菌病毒(bacterial virus),是指以细菌作为宿主的病毒。另外,作为流感病毒,已知禽流感病毒和猪流感病毒等。

[0130] [赋予抗病毒性的物品]

[0131] 本发明还提供使可见光响应型光催化剂材料附着于表面而构成的赋予抗病毒性的物品。

[0132] 作为附着于该物品的表面的可见光响应型光催化剂材料,优选的是由(A)铜化合物和/或铁化合物、和(B)选自氧化钨、氧化钛和通过掺杂控制了传导带的氧化钛之中的至少一种的组合构成的材料。对于这样的可见光响应型光催化剂材料,同上述说明的一样。

[0133] 通过对该赋予抗病毒的物品的可见光响应型光催化剂材料照射含有波长为 $400 \sim 530\text{nm}$ 的可见光的光,可以破坏存在于其附近的病毒的膜蛋白质的一部分,从而有效地灭活病毒。

[0134] 作为本发明的赋予抗病毒性的物品,作为积极地除去病毒的目的的物品,可以举出例如空气清洁器用过滤器等。作为基于空气清洁器的物品,可举出照明的罩、反射背面板。另外,以日常性地使病毒减少为目的,可举出住所、办公场所、工厂、医院、厕所、浴室、厨房、盥洗室、走廊等所有的居住空间的墙面、顶棚、地板、台阶、扶手、门、隔扇、拉门、门把手、拉手等。另外,可举出汽车、电车、飞机、公共汽车等移动用车辆内的顶棚、壁面、地板、座席、窗玻璃、窗框、扶手等。

[0135] 实施例

[0136] 接着,通过实施例进一步详细地说明本发明,本发明丝毫不被这些例子限定。

[0137] 再者,以下的实施例中使用的「Q β 噬菌体」和「T4 噬菌体」都是噬菌体的一种,所谓噬菌体,是对细菌进行感染的病毒,也称为细菌病毒。Q β 噬菌体是大小约 25nm 的 RNA 噬菌体,结构为 20 面体。另一方面, T4 噬菌体是大小约 200nm 的 DNA 噬菌体,其结构具有长方头部和收缩性尾部。

[0138] 实施例 1

[0139] (氧化钛涂布玻璃板的制作)

[0140] 制备含有 10 质量%的光催化用微粒氧化钛(FP-6,昭和タイタニウム(株))

制)的水浆液。此时,利用超声波清洗机照射5分钟以上的超声波,使其分散。将5cm×5cm×1mm(厚度)的玻璃板固定在旋涂机的基板设置位置,并一边使其旋转一边涂布上述水浆液。将该玻璃板放入设定在120℃的恒温干燥器内,使其干燥1小时以上。这样,得到了氧化钛涂布玻璃板。该玻璃板上的氧化钛是1.5mg/25cm²(=600mg/m²)。准备10片相同的玻璃板。

[0141] (抗噬菌体性能的试验)

[0142] 在深型培养皿内铺设滤纸,加上少量的灭菌水。在滤纸上放置高度5mm左右的玻璃制的台,在其上,放置上述制作的氧化钛涂布玻璃板。在其上,散布100μL左右的预先纯化且浓度也清楚了Qβ噬菌体溶液。在该培养皿上用玻璃板盖上盖。根据噬菌体数的预定测定的次数的数目准备同样的测定用装置,在室温的暗处静置。在20W黑光荧光灯(東芝ライテック株式会社,FL20S・BLB)之下、紫外线强度1mW/cm²(利用浜松ホトニクス(株)、光催化用光功率计、C9536-01+H9958测定)的场所,放置多个上述的测定用装置,照射光。以规定的时间照射了光的样品进行噬菌体浓度测定。

[0143] (噬菌体浓度测定)

[0144] 将想要测定噬菌体浓度的光照射后的玻璃板浸渍在10mL的回收液(PBS+Tween20)中,利用振动机使其振动10分钟。将该噬菌体回收液适当稀释,与另外培养好的大肠菌液(OD₆₀₀>1.0,1×10⁸CFU/mL)混合、搅拌后,在37℃的恒温库内静置10分钟。将该液体洒在琼脂培养基上,在37℃培养15小时后,通过目视计测噬菌体的噬菌斑(噬菌区)数目。通过得到的噬菌斑数目乘以噬菌体回收液的稀释倍率,来求得噬菌体浓度。

[0145] 将这样求得的Qβ噬菌体的浓度的随时间的变化在图1之中作为「光催化剂、1mW/cm²」示出。

[0146] 在此,所谓PBS,是指磷酸缓冲生理盐水(和光纯药工业株式会社制),所谓Tween20是指聚氧乙烯(20)脱水山梨糖醇单月桂酸酯(和光纯药工业株式会社制)。

[0147] 实施例2

[0148] 除了将(抗噬菌体性能的试验)时的紫外线强度设为0.1mW/cm²以外,进行与实施例1同样的操作。将结果在图1之中作为「光催化剂、0.1mW/cm²」示出。

[0149] 比较例1

[0150] 除了在(抗噬菌体性能的试验)时,不照射光而放置在暗处以外,进行与实施例1同样的操作。将结果在图1之中作为「光催化剂、无光」示出。

[0151] 比较例2

[0152] 除了在(氧化钛涂布玻璃的制作)时不向玻璃板涂布氧化钛以外,进行与实施例1同样的操作。将结果在图1之中作为「无光催化剂、1mW/cm²」示出。

[0153] 由图1可知,仅在光催化剂存在下、并且光照射时,Qβ噬菌体被灭活。

[0154] 实施例3

[0155] (可见光响应型光催化剂「铜离子担载氧化钨」的制备)

[0156] 将WO₃粉末(平均粒径250nm、(株)高纯度化学研究所)通过过滤器,除去粒径1μm以上的粒子,进行在650℃下烧成3小时的预处理,由此得到了三氧化钨微粒。

[0157] 然后使该三氧化钨微粒在蒸馏水中悬浮(10质量%:WO₃vs.H₂O),接着对其以0.1质量%(Cu(II)vs.WO₃)的量加入CuCl₂·2H₂O(和光纯药工业株式会社制),一边搅拌一边

加热到 90℃ 并保持 1 小时。接着,通过抽吸过滤将得到的悬浮液过滤分离后,利用蒸馏水洗涤残渣,进而通过在 110℃ 下加热干燥,得到了担载有铜二价盐的三氧化钨微粒作为评价用样品。

[0158] 对于该担载铜二价盐的三氧化钨微粒,采用感应耦合等离子体发光分析(ICP-AES, P-4010, HITACHI) 和偏振塞曼原子吸光分析(Polarized Zeeman AAS, Z-2000, HITACHI) 评价 Cu(II) 担载量,担载了 0.0050 质量% (Cu(II) vs. WO_3 ; 加入量的 5 质量%)。

[0159] (铜离子担载氧化钨涂布玻璃板的制作)

[0160] 制备了由上述得到的铜离子担载氧化钨的 5 质量% 的水浆液。此时,利用超声波清洗机,照射 30 分钟的超声波,使其分散。将其在 2.5cm×2.5cm×1mm(厚度) 的玻璃板上以不洒出的方式滴加到整体上,将其放入设定在 120℃ 的恒温干燥器中,进行 1 小时干燥。得到的玻璃板上的铜离子担载氧化钨为 8.5mg/6.25cm²(= 13.6g/m²)。准备了 10 片相同的该玻璃板。

[0161] (抗噬菌体性能的试验)

[0162] 作为样品,使用上述制作的铜离子担载氧化钨涂布玻璃板,作为光源,使用在 15W 昼白色荧光灯(パナソニック(株)、フルホワイト荧光灯、FL15N) 中安装了紫外线滤光片((株)キング制作所、KU-1000100) 的光源,在照度为 800 勒克斯(利用照度计:TOPCON IM-5 测定) 的位置放置测定用装置。除此以外的操作与实施例 1 同样地进行。

[0163] (噬菌体浓度测定)

[0164] 进行与实施例 1 同样的操作。将结果在图 2 之中作为「荧光灯、400nm 以上、800Lx」示出。

[0165] 实施例 4

[0166] 作为(抗噬菌体性能的试验) 时的光源,使用氙灯和玻璃滤片(L-42, B-47, C-40C, 旭テクノグラス),使用将照射波长限制在 400 ~ 530nm、照射强度为 30 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ (分光放射照度计:USR-45,使用ウシオ(Ushio) 电机,测定、调整每一波长的入射光强度) 的光源。除此以外的操作与实施例 3 同样地进行。将结果在图 2 之中作为「Xe 光、400-530nm、30 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 」示出。

[0167] 比较例 3

[0168] 除了在(抗噬菌体性能的试验) 时不照射光以外,进行与实施例 3 同样的操作。将结果在图 2 之中作为「无光」示出。

[0169] 比较例 4

[0170] 除了在(铜离子担载氧化钨涂布玻璃板的制作) 时不向玻璃板涂布光催化剂以外,进行与实施例 3 同样的操作。将结果在图 2 之中作为「无光催化剂、只有荧光灯」示出。

[0171] 比较例 5

[0172] 除了在(铜离子担载氧化钨涂布玻璃板的制作) 时不向玻璃板涂布光催化剂以外,进行与实施例 4 同样的操作。将结果在图 2 之中作为「无光催化剂、只有 Xe 光」示出。

[0173] 由图 2 可知,通过仅照射可见光,噬菌体被灭活。另外可知,仅在存在可见光响应型光催化剂材料、并且照射光时,噬菌体被灭活。

[0174] 实施例 5

[0175] 除了在(铜离子担载氧化钨涂布玻璃板的制作) 时,玻璃板上的铜离子担载氧化

钨的量为 $2\text{mg}/6.25\text{cm}^2 (= 3.2\text{g}/\text{m}^2)$ 以外,进行与实施例 3 同样的操作。将结果在图 3 之中作为「荧光灯、400nm 以上、800Lx」示出。

[0176] 实施例 6

[0177] 除了在(铜离子担载氧化钨涂布玻璃板的制作)时,玻璃板上的铜离子担载氧化钨的量为 $2\text{mg}/6.25\text{cm}^2 (= 3.2\text{g}/\text{m}^2)$ 以外,进行与实施例 4 同样的操作。将结果在图 3 之中作为「Xe 光、400n-530nm、 $30\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 」示出。

[0178] 比较例 6

[0179] 除了在(抗噬菌体性能的试验)时不照射光以外,进行与实施例 5 同样的操作。将结果在图 3 之中作为「无光」示出。

[0180] 比较例 7

[0181] 除了在(铜离子担载氧化钨涂布玻璃板的制作)时不向玻璃板涂布光催化剂以外,进行与实施例 5 同样的操作。将结果在图 3 之中作为「无光催化剂、只有荧光灯」示出。

[0182] 比较例 8

[0183] 除了在(铜离子担载氧化钨涂布玻璃板的制作)时,不向玻璃板涂布光催化剂以外,进行与实施例 6 同样的操作。将结果在图 3 之中作为「无光催化剂、只有 Xe 光」示出。结果与比较例 7 完全相同。

[0184] 由图 3 可知,即使可见光响应型光催化剂的涂布量少,也显示出抗噬菌体性能。

[0185] 实施例 7

[0186] (铜离子担载氧化钨涂覆玻璃板的制作)

[0187] 利用乳钵将采用实施例 3 中记载的方法得到的「铜离子担载氧化钨」微粒粉碎后,加入蒸馏水中,利用超声波清洗机照射 30 分钟的超声波使其分散,制备了 10 质量%的铜离子担载氧化钨的水浆液。

[0188] 接着,在反应容器中混合 5 质量份的四乙氧基硅烷(和光纯药工业株式会社制)、0.8 质量份的离子交换水、浓度 0.1 摩尔/升的 HCl 水溶液 0.07 质量份以及乙醇 94.13 质量份,搅拌 16 小时,由此得到了四乙氧基硅烷的部分水解缩聚物。

[0189] 混合该四乙氧基硅烷的部分水解缩聚物 100 质量份和上述的铜离子担载氧化钨的水浆液 100 质量份,搅拌 1 小时,由此得到了铜离子担载氧化钨的涂覆剂。

[0190] 将该涂覆剂在 50mm 见方的清洁的玻璃板上通过旋涂来涂布,将涂膜在 100°C 加热 30 分钟使其干燥、固化,由此得到了作为评价样品的铜离子担载氧化钨涂覆玻璃板。

[0191] (流感病毒的调整)

[0192] 病毒使用 Influenzavirus A/PR/8/34(H1N1)。对第 12 日龄的发育鸡蛋接种病毒液使其感染,在 35.5°C 下培养 2 天。在 4°C 下静置一晚后,回收尿囊液,利用精密过滤(除去来自蛋的夹杂物)和超滤(除去杂质、病毒浓缩)得到浓缩液。将其进行采用超离心的蔗糖密度梯度沉降速度法(5-50%蔗糖 Linear Gradient、 $141,000\times\text{g}$ 的离心加速度,3 小时),由此得到了高纯度地精制了的病毒液。实施试验时为了使病毒稳定而添加了 BSA(Bovine serum albumin,牛血清蛋白)作为稳定剂。

[0193] (抗病毒性能的试验)

[0194] 作为样品使用上述制作了的铜离子担载氧化钨涂覆玻璃板。光源使用在 20W 白色荧光灯(東芝ライテック;FL20S・W)中安装了紫外线滤光片(日东树脂工业(株)、N113)

的光源,在照度为 3000 勒克斯(利用照度计:TOPCON IM-5 测定)的位置放置测定用装置。另外,替代 Q β 噬菌体溶液,使用在上述制备了的流感病毒液。除此以外进行与实施例 1(抗噬菌体性能的试验)同样的操作。

[0195] (病毒感染性滴度测定)

[0196] 光照射后,将接种了病毒的样品浸渍于 10ml 的回收液(PBS+1% BSA)中,利用振动机在 100rpm 下振动 10 分钟,回收样品上的病毒。通过 10 倍阶段稀释,将回收的流感病毒制成到 10^{-9} ,分别感染培养了的 MDCK 细胞(来自犬肾脏的细胞株),在 37°C、CO₂ 浓度 5% 下培养 5 日。培养后,观察有无细胞的形态变化(细胞变性效果),采用 Reed-Muench 法算出感染了 50% 培养细胞的量,由此求得每 1ml 的病毒感染性滴度(TCID₅₀/ml)。将相应于各光照射时间测定病毒感染性滴度的结果在图 4 之中作为「Cu/WO₃、可见光」示出。

[0197] 实施例 8

[0198] 除了在(抗病毒性能的试验)时,在照度为 1000 勒克斯的位置放置测定装置以外,进行与实施例 7 同样的操作。将结果在图 4 之中作为「Cu/WO₃、可见光 1000Lx」示出。

[0199] 比较例 9

[0200] 除了在(抗病毒性能的试验)时不进行光照射而放置在暗处以外,进行与实施例 7 同样的操作。将结果在图 4、图 6 之中作为「Cu/WO₃、无光」示出。

[0201] 比较例 10

[0202] 除了在(抗病毒性能的试验)时,替代铜离子担载氧化钨涂覆玻璃板,使用不进行任何涂布的玻璃板作为样品以外,进行与实施例 7 同样的操作。将结果在图 4 之中作为「无光催化剂、可见光」示出。

[0203] 比较例 11

[0204] 除了在(抗病毒性能的试验)时,替代铜离子担载氧化钨涂覆玻璃板,使用不进行任何涂布的玻璃板作为样品,并且不进行光照射而放置在暗处以外,进行与实施例 7 同样的操作。将结果在图 4 之中作为「无光催化剂、无光」示出。

[0205] 由图 4 可知,仅在存在铜离子修饰氧化钨并且照射光的条件下,病毒的感染性滴度大大降低。在此照射的光,通过了紫外线滤光片(N113),因此 400nm 以下的波长的光被截止,可知仅可见光有效地发挥功能。

[0206] 实施例 9

[0207] (铜离子修饰氧化钛涂覆玻璃板的制作)

[0208] 向板钛矿型氧化钛溶胶(NTB-1(注册商标)、昭和タイタニウム(株)制、固体成分 15 质量%、固体成分中的板钛矿结晶相 55 质量%、平均晶体粒径 10nm)加入相对于板钛矿型氧化钛的比例为 0.1 质量%的 Cu(NO₃)₂·3H₂O(和光纯药工业株式会社制),一边搅拌一边加热到 90°C 并保持 1 小时。接着,通过离心分离该悬浮液由此回收固体成分,对其加入蒸馏水并洗涤,再次通过离心分离回收固体成分,进行 3 次上述操作。接着,加入蒸馏水使得固体成分变为 10 质量%,利用超声波清洗机照射超声波使其分散。由此,得到固体成分浓度 10 质量%的铜离子修饰氧化钛浆液(铜离子修饰量 0.1 质量% vs. 氧化钛)。

[0209] 接着,在反应容器中混合四乙氧基硅烷(和光纯药工业株式会社制)5 质量份、离子交换水 0.8 质量份、浓度 0.1 摩尔/升的 HCl 水溶液 0.07 质量份以及乙醇 94.13 质量份,搅拌 16 小时,由此得到了四乙氧基硅烷的部分水解缩聚物。

[0210] 混合该四乙氧基硅烷的部分水解缩聚物 100 质量份和上述的铜二价盐担载金红石型二氧化钛微粒分散液 60 质量份, 搅拌 1 小时, 由此得到了铜离子修饰氧化钛涂覆剂 (铜离子担载量: 0.1 质量%)。

[0211] 将该铜离子修饰氧化钛涂覆剂在 50mm 见方的清洁的玻璃板上通过旋涂来涂布, 将涂膜在 100°C 加热 30 分钟使其干燥、固化, 由此得到了作为评价样品的铜离子修饰氧化钛涂覆玻璃板。

[0212] (抗病毒性能的试验)

[0213] 除了作为样品, 使用上述制作的铜离子修饰氧化钛涂覆玻璃板以外, 进行与实施例 7 同样的操作。

[0214] (病毒感染性滴度的测定)

[0215] 上述测定在与实施例 7 同样的操作下进行。将结果在图 5 之中作为「Cu/TiO₂、可见光」示出。

[0216] 比较例 12

[0217] 除了在(抗病毒性能的试验)时不进行光照射而放置在暗处以外, 进行与实施例 9 同样的操作。将结果在图 5、图 6 之中作为「Cu/TiO₂、无光」示出。

[0218] 由图 5 可知, 铜离子修饰氧化钛涂覆玻璃板, 即使无光也可使病毒感染性滴度降低。对于此, 原因未必清楚, 但可预想铜离子修饰氧化钛是在不同于由本发明产生的效果的某些作用下显示出抗病毒性能。但是, 由图 5 明确看出, 通过照射可见光, 抗病毒性能飞跃性地提高, 可知由本发明的光催化剂作用产生的抗病毒机理发挥了作用。

[0219] 实施例 10

[0220] 在(抗病毒性能的试验)时, 设为作为光源使用 20W 白色荧光灯(东芝ライテック; FL20S・W), 不使用紫外线滤光片, 荧光灯的光直接照射到样品的条件, 并在照度为 1000 勒克斯(利用照度计: TOPCON IM-5 测定)的位置放置测定用装置, 除此以外, 进行与实施例 7 同样的操作。将结果在图 6 之中作为「Cu/WO₃、荧光灯」示出。

[0221] 比较例 13

[0222] 除了在(抗病毒性能的试验)时, 替代铜离子担载氧化钨涂覆玻璃板, 使用不进行任何涂布的玻璃板作为样品以外, 进行与实施例 10 同样的操作。将结果在图 6 之中作为「无光催化剂、荧光灯」示出。

[0223] 实施例 11

[0224] 除了在(抗病毒性能的试验)时, 设为作为光源使用 20W 白色荧光灯(东芝ライテック; FL20S・W), 不使用紫外线滤光片, 荧光灯的光直接照射到样品的条件, 并在照度为 1000 勒克斯(利用照度计: TOPCONIM-5 测定)的位置放置测定用装置以外, 进行与实施例 9 同样的操作。将结果在图 6 之中作为「Cu/TiO₂、荧光灯」示出。

[0225] 由图 6 明确, 在使用了不使用紫外线滤光片的含有微弱的紫外光的荧光灯的光作为光源的条件下, 发挥了由光催化剂产生的抗病毒作用。

[0226] 实施例 12

[0227] (氧化钛涂覆玻璃板的制作)

[0228] 在反应容器中混合四乙氧基硅烷(和光纯药工业株式会社制)5 质量份、离子交换水 0.8 质量份、浓度 0.1 摩尔/升的 HCl 水溶液 0.07 质量份以及乙醇 94.13 质量份, 搅拌

16 小时,由此得到了四乙氧基硅烷的部分水解缩聚物。

[0229] 混合该四乙氧基硅烷的部分水解缩聚物 100 质量份和含有 10 质量%的光催化用微粒氧化钛的水浆液 60 质量份,搅拌 1 小时,由此得到了氧化钛涂覆剂。

[0230] 将该氧化钛涂覆剂在 50mm 见方的清洁的玻璃板上通过旋涂来涂布,将涂膜在 100℃加热 30 分钟使其干燥、固化,由此得到了作为评价样品的氧化钛涂覆玻璃板。

[0231] (对流感病毒的光催化反应试验)

[0232] 对于光催化反应试验,是以针对光催化剂制品的抗菌性能试验法的 JISR 1702 为参考进行的。在深型培养皿内铺设滤纸,加上少量的灭菌水。在滤纸之上放置高度 5mm 左右的玻璃制的台,在其上,放置上述制作了的氧化钛涂布玻璃板。在其上接种 100 微升的高纯度地精制了的流感病毒溶液。在该培养皿上用可透过紫外线的玻璃板盖上盖。将同样的测定用装置准备进行反应的时间的数目即 6 组 (0、4、8、16、24、48 小时),在室内的暗处静置。在 20W 黑光荧光灯 (东芝ライテック株式会社、FL20S・BLB) 之下、紫外线强度 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ (利用浜松ホトニクス (株)、光催化用光功率计、C9536-01+H9958 测定) 的场所,同时地放置上述的测定用装置,对其照射光。从以规定的时间照射了光的样品回收病毒液,提取蛋白质。

[0233] (病毒蛋白质的确认)

[0234] 提取出的病毒蛋白质利用 SDS-PAGE 划分。电泳条件设为 20mA、80 分钟。电泳的凝胶利用 SYPRO Ruby protein gel stain (Invitrogen) 染色,利用 ImageQuant 4010 (GE Healthcare) 图像化,利用 ImageQuant TL (GE Healthcare) 解析。将结果示于图 7 (B)。

[0235] 比较例 14

[0236] 除了在 (对流感病毒的光催化剂反应试验) 时,不向玻璃板涂布光催化剂、不照射光以外,进行与实施例同样的操作。将结果示于图 7 (A)。

[0237] 由图 7 可知,在对玻璃板添加了病毒的场合的蛋白质电泳图像 (A) 中,光照射后也残存有病毒蛋白质,而在对氧化钛涂覆玻璃板添加了病毒的场合的蛋白质电泳图像 (B) 中,可以确认由光照射引起的病毒蛋白质的衰减。而且可知,在 48 小时后,包括作为病毒稳定剂的 BSA 在内,全部的蛋白质被消化。这表示通过光催化剂作用,破坏了病毒的蛋白质的组织。

[0238] 实施例 13

[0239] 作为样品,使用实施例 12 中使用的「氧化钛涂覆玻璃板」。除了在实施例 1 中记载的 (抗噬菌体性能的试验) 时,替代 Q β 噬菌体溶液使用了 T4 噬菌体溶液,并将光源的紫外线强度设为 $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$ 以外,进行与实施例 1 同样的操作。

[0240] 将结果在图 8 之中作为「光催化剂、 $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$ 」示出。

[0241] 比较例 15

[0242] 除了在 (抗噬菌体性能的试验) 时不照射光而放置在暗处以外,进行与实施例 13 同样的操作。将结果在图 8 之中作为「光催化剂、无光」示出。

[0243] 比较例 16

[0244] 除了作为样品使用了没有进行氧化钛涂覆的玻璃板以外,进行与实施例 13 同样的操作。将结果在图 8 之中作为「无光催化剂、 $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$ 」示出。

[0245] 由图 8 可知,在使用了 T4 噬菌体的试验中,仅在存在光催化剂并且进行了光照射

时,噬菌体被灭活。

[0246] 产业上的利用可能性

[0247] 根据本发明的方法,利用紫外光响应型光催化剂材料或可见光响应型光催化剂材料,在光照射下,特别是利用可见光响应型光催化剂材料在含有波长为 400 ~ 530nm 的可见光的照射下,可以有效地将流感病毒和噬菌体等的病毒灭活。

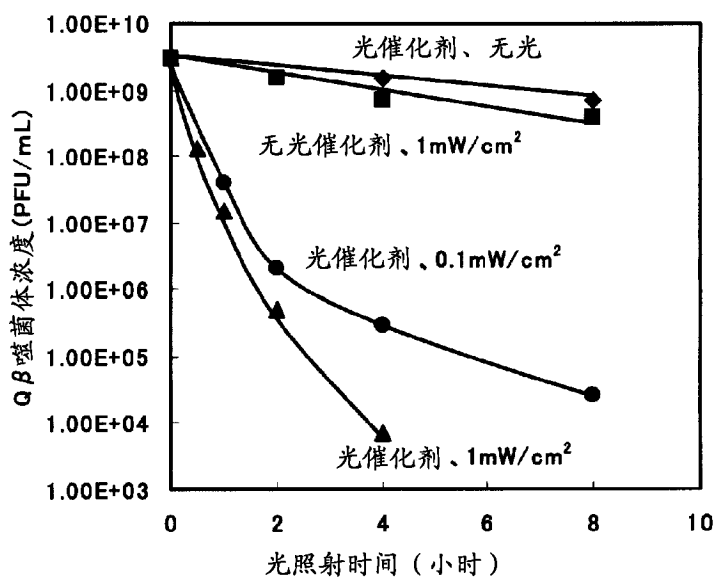


图 1

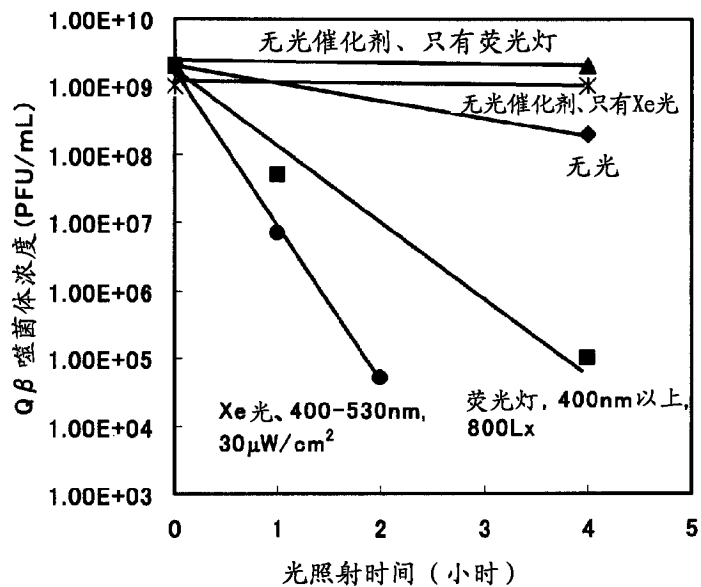


图 2

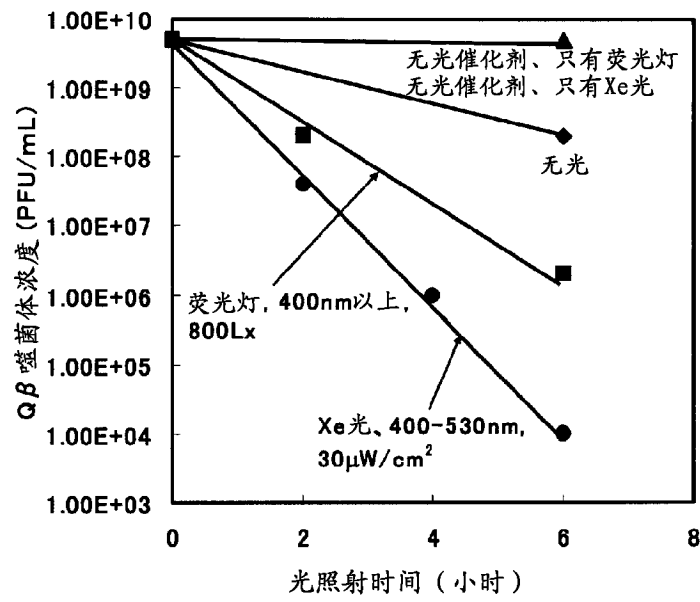


图 3

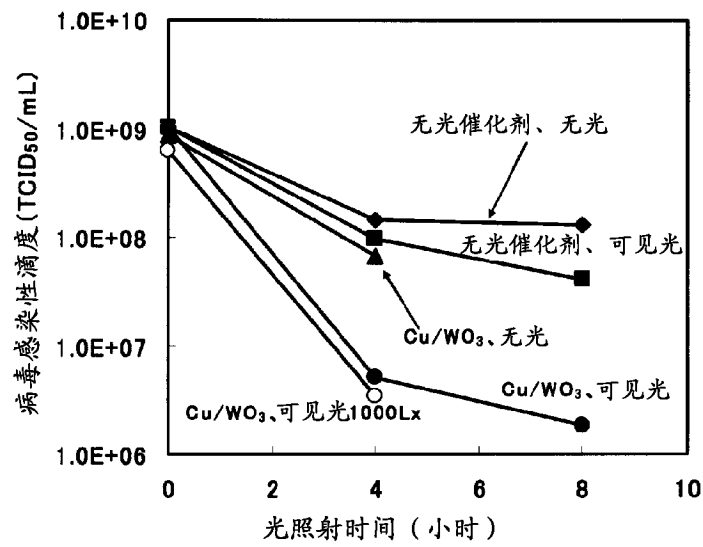


图 4

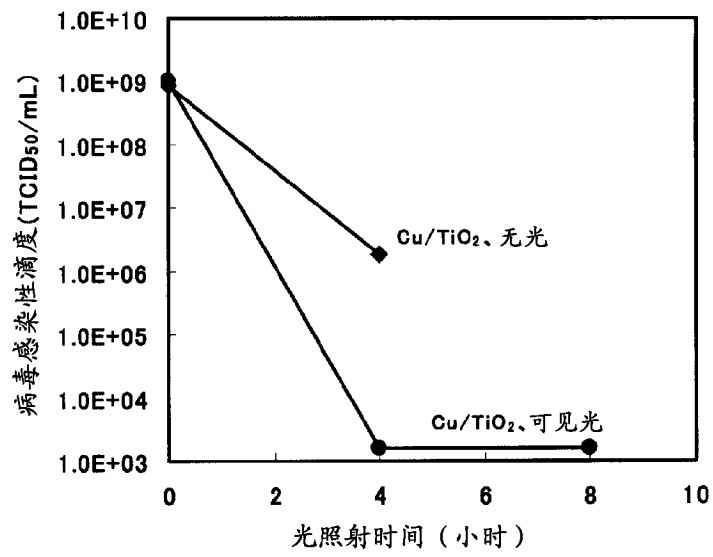


图 5

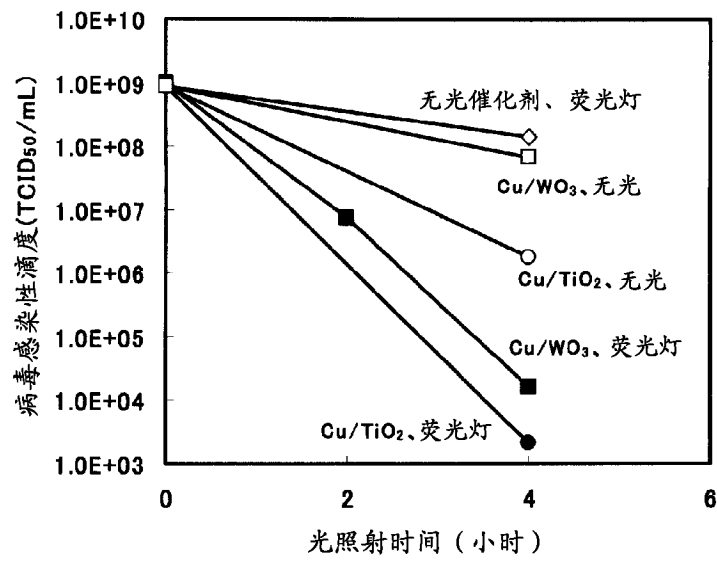


图 6

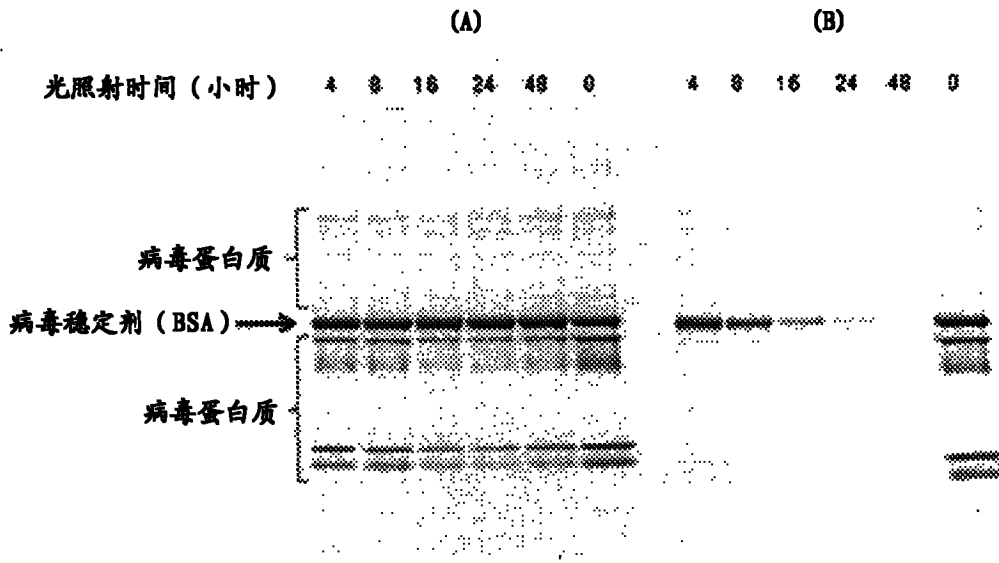


图 7

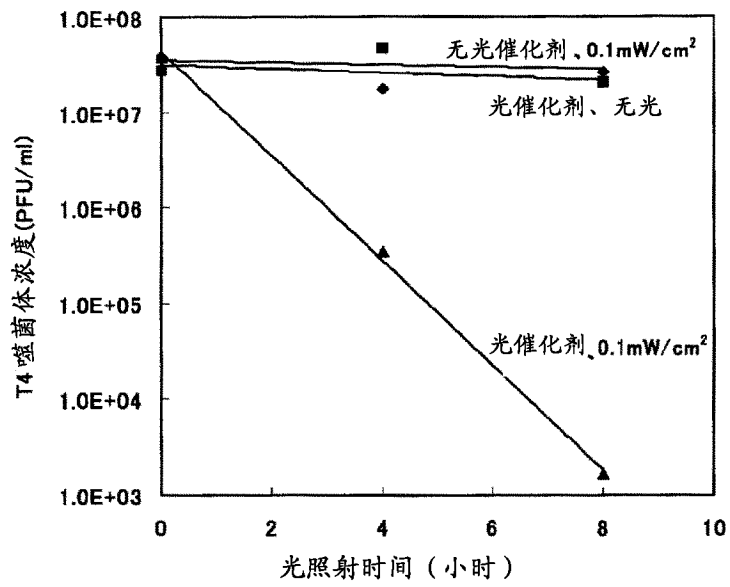


图 8