

自然放射線が触媒として作用する酸化チタン化合物を用いた抗菌・抗ウイルス塗料の開発



川口 俊郎
Kawaguchi Toshirou
(財)光線研究所



齊藤 暢生
Saito Nobuo
(株)ニシイ



一木 博文
Ichiki Hirofumi
(九州産業大学)

1 はじめに

光触媒は環境に負荷の少ない技術として建築、環境浄化などに広く利用されている。まず光触媒について概要を述べる。酸化チタンのような金属酸化物にバンドギャップエネルギー以上の光（紫外線）を照射すると、外殻の価電子帯から伝導帯へ電子が励起され（バンドギャップ励起）正孔と電子の電荷分離が起こる。その後正孔と電子は再結合するが、一部は表面に留まり光が供給されている間は電荷分離の状態を保つ。その際、酸化チタン表面に付着している有機物は正孔や電子の酸化・還元反応によって無機物に分解される。光触媒の活性力（有機化合物分解力や殺菌力など）は、正孔あるいは活性酸素種に依っている¹⁾。筆者らは磁気浮上電極電離箱を用いた装置で^{2,3)}、活性酸素種と見られるマイナス電荷を測定し、その結果はすでに発表している⁴⁾。

酸化チタンなどの物質に窒素や硫黄や遷移金属などをドーブあるいは担持すると、不純物エネルギー単位がバンドギャップの間にでき（バンドギャップ狭窄）、可視光線によっても電荷分離が起こる⁵⁾。紫外線によって光触媒反応が生じるものを紫外線応答型、可視光線によるものを可視光応答型と呼ばれる。

近年光のない暗状態で抗菌活性等を生じる酸化チタン系物質についていくつかの報告がある^{6,7)}。これに関して暗所での抗菌力の発現は光触媒作用によるものではなく、担持した金属イオンの働きによるという論説がある⁸⁾。また、X線で酸化チタンの光触媒反応が起こることが報告されている⁹⁾。

筆者らは、可視光応答型光触媒物質を開発する過程で、暗状態で抗菌力を長期間にわたって維持する酸化チタン系金属化合物質（以後 K4 と呼ぶ）及びこれを用いた塗料（K4 塗料と呼ぶ）を開発した。この抗菌力は、酸化チタンの自然放射線触媒に拠るものであると考え、抗菌活性 R 値及び発生イオン電荷の測定を自然放射線雰囲気の暗状態と弱い照明の下で行った。その結果、K4 塗料が暗状態で抗菌力を生じ継続的にマイナス電荷を発生すること、また弱い照明下では暗状態の場合以上に抗菌力と発生電荷が増えることが分かった。本稿では測定結果及び自然放射線での励起原理について紹介する。

2 開発した材料と塗料

2.1 開発した酸化チタン材料と塗料及び比較試料

開発した酸化チタンは、アナタース型に硫黄をドーブした東邦チタニウム社製（製品名クリアキット¹⁰⁾）で、これに鉄と銅を助触媒として担持している。比較測定用として前記の酸化チタンのうち銅を除いたもの（A）及び市販されている数種の酸化チタン製品（B, C, D）を用いた。測定に使用した酸化チタンを表 1 に示す。

2.2 測定に用いた塗料

一般に光触媒材料は粉末状態であるため、使用する場合はバインダーに混ぜ塗料とし壁面などの基板上に塗布する。筆者らは、バインダーにナフィオン（デュポン社製）を用い、表 1 のサンプルを練り込んで（40 wt%）塗料を作った。測定は、スレート板にアクリル塗料を塗布した基板に、前記の塗料を

表1 測定に使用した光触媒材料の仕様

試料名	K4 (開発試料)	A (比較試料)	B (比較試料)	C (比較試料)	D (比較試料)
材料サンプル	東邦チタニウム製 TiO ₂ -クリアキット	東邦チタニウム製 TiO ₂ -クリアキット	ダイセル製 CelMuse	石原産業製 TiO ₂ -ST	日本アエロジル製 AEROXIDE@TiO ₂ P-25,
ドーブ	S	S	無	無	無
担持 (wt%)	Fe (0.1), Cu (7.0)	Fe (0.1)	Fe 化合物	無	無

コーティングした5種類のサンプルと、基板のままを対照測定用サンプルとした。測定にはコーティング10か月後のサンプルを用いた。

3 抗菌活性測定及びマイナス電荷測定

3.1 抗菌活性測定

抗菌活性の測定は前述のK4~Dを使った5種類のサンプルについて、Escherichia coli (大腸菌) を使用し、暗状態及び白色蛍光灯照射 (東芝15W, 照度: 200 lx, 放射照度: 0.589 W/m²) の下でJIS規格¹¹⁾によって行った。測定結果を図1に示す。

光触媒抗菌加工製品の抗菌活性値は2.0以上であることが要求されている¹²⁾。暗状態でのK4のR値は2.8であり、自然放射線下での抗菌活性が認められるが他のサンプルでは認められない。また蛍光灯照射でのK4塗料のR値は4.1で、抗菌活性が増加している。これは自然放射線に加えて光照射による光触媒作用の相乗効果であると考えられる。またサンプルDは3.6であり光触媒作用によって抗菌活性が生じることを表している。

3.2 マイナス電荷測定

3.2.1 電荷測定装置

サンプルから生じるマイナス電荷の測定には図2の装置を用いた。この装置は磁気浮上電極電離箱 (MALIC_A及びMALIC_B) 2台とコンピュータによって構成されている。磁気浮上電極電離箱に関しては、すでいくつかの論文で報告しているため^{2,3)}、ここでは概要を述べる。磁気浮上

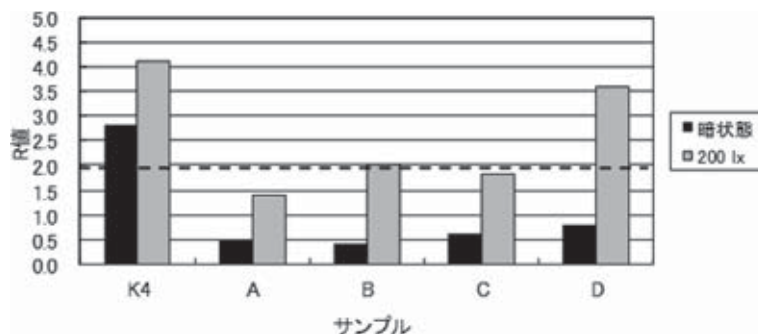


図1 暗状態 (自然放射線のみ) の状態と蛍光灯照射 (自然放射線プラス光照射) の抗菌活性値 (R 値) 図中のサンプルK4~Dは表1の試料名に対応している。破線は抗菌活性値 (R=2) の有効限界

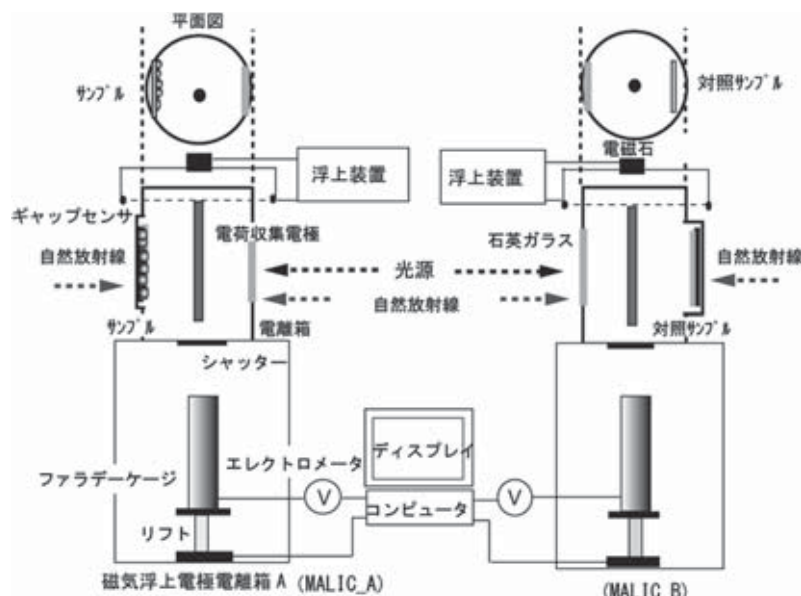


図2 磁気浮上電極電離箱を用いた差動型空間電荷測定装置 MALIC_Aは測定用サンプルを、MALIC_Bは対照測定用サンプルを各々測定する。AとBの測定値の差が測定用サンプルから発生する正味の電荷である

電極電離箱は電荷収集電極が電磁石とギャップセンサーによって、アクリル製円筒形電離箱の中央に浮上し積分的に電離電荷を収集する。浮上電極からの電荷の読み出しは、ファラデーケージを浮上している電極に挿入することによって行う。電離箱の内部

には試料ホルダーがある。試料ホルダーの対面には石英ガラス窓があり、この窓を経て外部から光を試料に照射することができる。この装置の感度は円筒部の体積と測定（電荷収集）時間間隔に依っている。本測定で用いた体積 8 L、30 分間隔測定の場合、最小検出値（感度）は 2.8×10^{-16} C/s (A) で線量当量率に換算すると $0.0035 \mu\text{Sv/h}$ に相当する。なお自然放射線の線量率は福岡では $0.04 \sim 0.08 \mu\text{Sv/h}$ である。詳細は文献 2-4) を参照してほしい。

この装置で市販の光触媒製品に光を照射し発生する電荷を測定した結果、マイナス電荷のみが発生すること、また製造会社の違いによって発生電荷量が異なること等はすでに発表している⁴⁾。この事実から、自然放射線下の暗状態で有意のマイナス電荷が発生すれば、そのサンプルは自然放射線によってバンドギャップ励起していると考えられる。測定は自然放射線下の暗状態及び白色蛍光灯（前述）を照射した状態で行った。

3.2.2 測定方法と結果

測定は前記の 5 種類のサンプルを MALIC_A に、対照測定サンプルを MALIC_B にセットして行った。暗状態の測定では石英ガラス窓を覆い、光照射では電離箱の外から石英ガラスを通して同じ照度の光を同時に MALIC_A と MALIC_B のサンプルに直角に照射した。測定結果は図 3 で、MALIC_A の測定値から MALIC_B の測定値を引いた正味の電荷値で表している。

暗状態（自然放射線雰囲気）では K4 のマイナス電荷は 3.1×10^{-16} C/s で、電荷が生じていることを表している。これに比べて他 (A~D) は σ 以下で、電荷の発生は認められない。蛍光灯照射の場合は、K4 塗料は 4.6×10^{-16} C/s である。これに比べて A, B, C は σ 以下である。また D は 4.0×10^{-16} C/s で電荷が生じていることを表している。

4 自然放射線による励起メカニズム

光触媒は光の照射によって触媒機能が生じ抗菌活性などが発現するものであり、暗状態で抗菌活性が生じることは、光触媒の理論では説明できない。前述のように、一部の酸化チタン化合物で暗状態にお

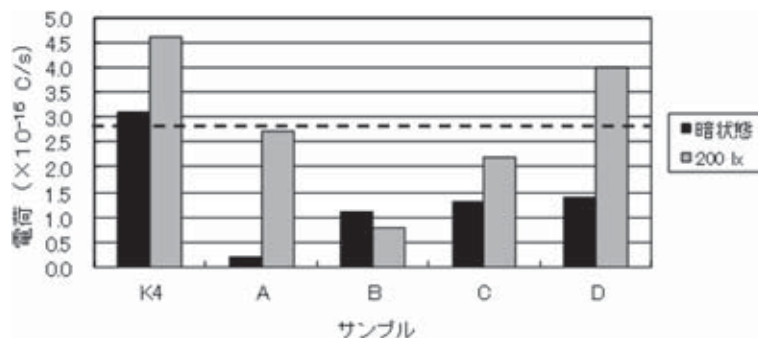


図 3 暗状態と蛍光灯照射状態で生じる正味のマイナス電荷
破線は装置の最小検出限界 ($\sigma: 2.8 \times 10^{-16}$ C/s) で、これ以下は計測器のドリフトで意味のある値とはみなされない

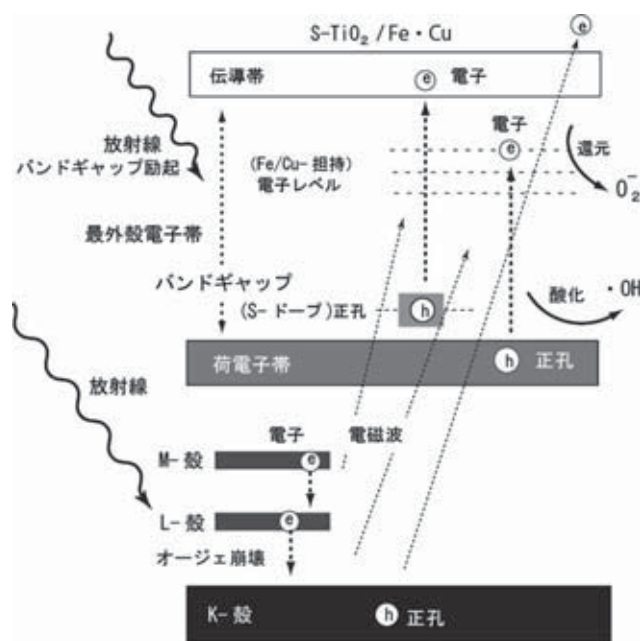


図 4 K4 (酸化チタン化合物) が自然放射線によって励起される概念図

いて抗菌作用が生じることについては^{6,7)}、この抗菌作用は担持した銅イオン ($\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}^+$) の働きに因っていて、銅イオンの抗菌効果は短時間でなくなると報告されている⁷⁾。一方 K4 塗料の場合は、暗状態や断続的な微弱照明下で、10 か月後でも抗菌活性及びマイナス電荷発生が認められた。

以上の計測結果ふまえて、K4 は、酸化チタンの X 線 (5.02 KeV) によるバンドギャップ励起⁸⁾ と同様に、自然放射線によって直接あるいは間接にバンドギャップ励起が起っていると考えられる。現在、想定しているメカニズムを図 4 に示す。

自然放射線のガンマ線は主に ^{222}Rn (510 KeV) によるものであり¹³⁾、エネルギーが大きいためほとん

表 2 K4 塗料の抗菌活性測定値

暗所下						
細菌			ウイルス	カビ菌		
大腸菌	緑膿菌	黄色ブドウ菌	ネコカリシ	クラドスポリウム	アスペリギウス	ペニシリウム
○ 2.8	○ 2.9	○ 2.6	○ 2.1	×	×	×
200 lx						
細菌			ウイルス	カビ菌		
大腸菌	緑膿菌	黄色ブドウ菌	ネコカリシ	クラドスポリウム	アスペリギウス	ペニシリウム
○ 4.1	○ 3.8	○ 3.4	○ 3.1	○ 3.1	○ 3.0	○ 3.1
700 lx						
細菌			ウイルス	カビ菌		
大腸菌	緑膿菌	黄色ブドウ菌	ネコカリシ	クラドスポリウム	アスペリギウス	ペニシリウム
○ 4.7	○ 4.2	○ 4.0	○ 3.2	○ 3.2	○ 3.0	○ 3.2

※測定は JIS の抗菌活性 R 値の測定方法に準拠している。

どが透過し、最外殻電子帯のバンドギャップ励起への直接の寄与は小さいと考えられる。一方、間接励起に関しては、放射線によるチタンの内殻 (K, L, M 殻) 電子が励起されオージェ崩壊が起こり、引き続いてオージェ失活時のエネルギーが放出される。最外殻はバンドギャップが狭窄していて、失活時に放出されるエネルギーによってバンドギャップ励起が起こる。暗状態で抗菌活性が長期間継続することについては、鉄化合物を担持することで生成した電子を効率よく補足し、ホールを孤立させることで酸化反応性を向上させているという報告があり¹⁴⁾、今後の研究課題である。

5 利用拡大に向けての測定とフィールドテスト

K4 塗料について暗状態、蛍光灯 200 lx 及び蛍光灯 700 lx 照明での細菌、ウイルス及びカビ菌の抗菌活性 R 値を測定した。測定結果を表 2 に示す。表中の○は効果が認められるもので数値は R 値、×は効果が認められないものである。また過酷な環境での防カビを目的として、K4 塗料と抗真菌剤とをハイブリットさせた製品 (名称: モルドブロックシステム) を開発し、食品倉庫の壁面に塗装しフィールドテストを行った。テストの結果を図 5 に示す。図 5 で明らかなように、施工 5 年を経ても目視での汚染は見られない。また ATP 値 (細菌や残渣の汚染物質評価) は壁面中央部において未処理の



施工前 施工 5 年

図 5 フィールドテスト客先評価事例 (2015 年食品工場冷蔵倉庫外板)

とき 5 万で、施工年数 1 年から 5 年まで数十 (50 以下) を持続している。

6 おわりに

K4 塗料は自然放射線下の暗状態で、抗菌活性 (R 値) が発現すると共にマイナス電荷の発生が認められた。また蛍光灯照射下では、暗状態よりも R 値及び発生電荷量とも増加していて、これは自然放射線に加え光触媒の相乗効果であると考えられる。今回開発の K4 は、助触媒の Cu と Fe の担持量を抗菌力の有無・大小を元を選択した。担持物の種類と量の最適化によって、さらに高性能の材料が得られる可能性がある。さらにサンプルに照射する放射線照射量を自然放射線のバックグラウンドよりも 1.5 倍、2.0 倍と増やすと、R 値及び発生電荷量とも増

加することが分かった。K4のように自然放射線によって触媒作用が生じると考えられるいわゆる自然放射線触媒は、光を必要としないため暗所や放射線量が高い環境の医療施設、食品倉庫、航空機の内装、抗菌機能性繊維などこれまでの光触媒よりもさらに広い範囲での利用が期待できる。

参考文献

- 1) 橋本和仁, 他, 光触媒, エヌ・ティ・エス, 31-38 (2005)
- 2) Kawaguchi, T., *et al.*, *Nuclear Instrument and Methods A*, **481**, 317-322 (2002)
- 3) Kawaguchi, T., *et al.*, *IEEE Transaction on Nuclear Science*, **53**(4) 2276-2280 (2006)
- 4) Kawaguchi, T., *et al.*, *IEEJ Transaction on Sensors and Micromachines*, **133**(10) 286-291 (2013)
- 5) 橋本和仁, 他, 光触媒, エヌ・ティ・エス, 109-111 (2005)
- 6) 島田工業(株)ホームページ, 無光触媒, <http://www.shimadakogyo.co.jp/>
- 7) TOTO(株)ホームページ, ハイドロテクト, <http://www.toto.co.jp/products/hydro/effect04.htm>
- 8) 砂田香矢乃「微弱光下での酸化チタン光触媒抗菌効果」神奈川県地域結集事業型共同研究事業(H10.9~H15.9)橋本グループ報告「高度環境浄化のための光触媒材料及び浄化システムの開発」
- 9) Tamura, K., *et al.*, *Electrochemical Acta*, **52**, 6938-6942 (2007)
- 10) 特開 2004-143032 2004) <http://www.piaj.gr.jp/piaj/product/info/bl.html>
- 11) JIS R 17022012, <https://kikakurui.com/r1/R1702-2012-01.html>
- 12) SIAA (抗菌製品技術協議会) 品質と安全に関する自主規格 <http://www.kohkin.net/>
- 13) Glenn F. Knoll., *Radiation Detection and Measurement (Third Edition)*, John Wiley and Sons, Inc., 757-762 (2000)
- 14) 西島一元 “高感度可視応答型二酸化チタンの開発に関する研究” 学位論文 (九州大学) 2008 年