技術 TOPICS 1

光触媒コーティング剤とその抗ウイルス効果

Murofushi Yasuyuki
㈱カタライズ　室伏　康行

技術開発部部長
〒211-0855 川崎市川崎区南渡田町1-1
☎044-201-7451

はじめに

元々光触媒は太陽光を利用して水を分解し、水素と酸素を製造できる技術として注目を浴びた(本多藤嶋効果)。その後、研究が進むにつれ水分解だけでなく光触媒表面の活性物質を利用したさまざまな製品が開発されるようになった。屋外での使用では建物外壁のセルフクリーニングや水浄化、屋内用途では消臭や抗菌・抗ウイルス、さらには花粉分解まで広がっている。一つの材料でこれほど多くの効果が得られることは光触媒の特徴となっている。本稿では抗ウイルス効果を中心に光触媒コーティング液について解説する。

光触媒の特性とコーティング液の基礎

光触媒は光(主に紫外線)が当たることで触媒表面に活性物質が生成し、この活性物質によって有機物を酸化分解するものである(セルフクリーニングは別のメカニズムであり本稿では取り上げない)。この酸化分解力によって菌やウイルス、ニオイ分子が除去され「抗菌・抗ウイルス」や「消臭」といった効果を得ることができる。

触媒の働きによって効果が得られるため、光触媒には従来の抗菌消臭剤にはない特徴がある。特に触媒であるため、機械的な剥離などがなければ使用によって消費されることがない。**図1**に従来の消臭剤との比較を示す。市販の消臭カーテン(吸着剤)と光触媒を加工したカーテンでホルムアルデヒドの消臭試験を繰り返し、消臭量を比較したものである。それぞれの試料をガスバッグに置き、5ppmのホルムアルデヒドを入れ紫外線を照射して23時間後のホルムアルデヒド濃度を測定し、ガスの入替えを行う試験を繰り返した。1回目の測定では市販の消臭カーテンと光触媒加工カーテンともに5ppm消臭できているが、2回目では消臭カーテンは1ppmしか消臭できず、4回目以降はほとんど消臭できなくなっているが、光触媒加工カーテンはずっと5ppm消臭できている。消臭カーテンも消臭剤の使用量を増やせば消臭量を増やすことはできるが、やはりいつかは消臭剤

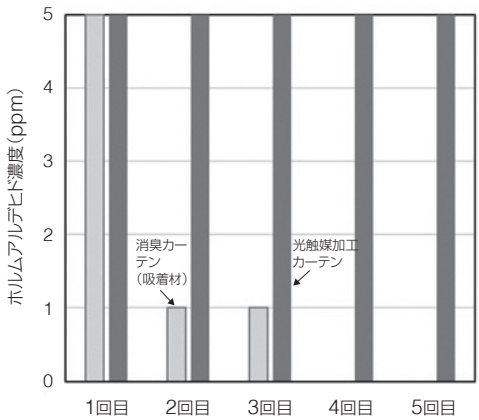

図1　従来の消臭剤との比較(繰返し消臭)

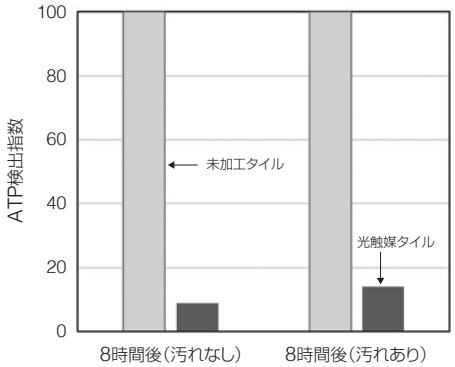

図 2　油脂汚れがある場合の抗菌性

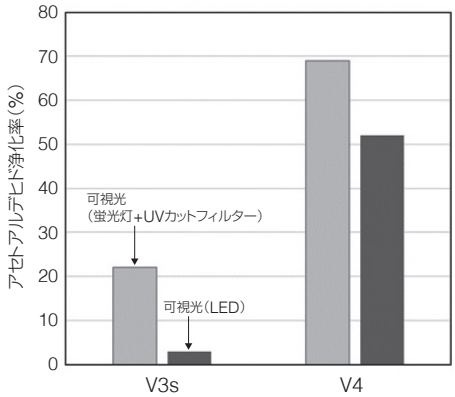

図 3　可視光応答型光触媒比較

が消費(吸着量の飽和)され消臭できない状態になってしまう。

また光触媒は有機系の汚れも分解できるという特徴がある。油脂汚れのモデルとしてオレイン酸を使い、汚れの有無で光触媒の抗菌効果が影響を受けるかどうか調べた。光触媒加工したタイルに雑菌を増やした液をスプレーし紫外線を8時間照射した後に雑菌量を測定した。試験ではATP拭き取り検査装置(ルミテスターPD-30)を使いATP量を測定することで雑菌量の指標とした(数値が高いほど細菌などの生物の痕跡が多くあることになり、生物汚染が大きいことになる)。汚れありの場合はタイル表面にオレイン酸を薄く塗ってから(2mg/10×10cm)雑菌をスプレーして測定を行った。**図 2** では未加工タイルの値を100としたときの光触媒加工タイルの値を示した。油汚れがあっても汚れごと分解除去していることがわかる。光などの条件にもよるが、人が触れて皮脂が付いた状態でも光触媒は抗菌効果を発揮できる可能性がある。

以上のように光触媒は酸化分解によって効果を発揮するため、有機素材にそのまま塗付すると素材を傷めてしまう。また触媒反応は光触媒粒子の表面で起きるので、触媒表面をなるべく露出させておく必要がある。光触媒の初期の製品では光触媒粒子を樹脂や繊維に混ぜ込むものがあった。このような状態では樹脂や繊維を傷める可能性や触媒表面の露出が少なく充分な効果が得られないといった問題があった。当社では無機系バインダー成分と組み合わせることで、光触媒が無機物を介して基材に固着することで、有機系素材に対しても直接光触媒が触れない構造になっている。またバインダーの種類や成分量を最適化することで分解対象の触媒表面への接触を阻害しないようにし、光触媒活性の低下を抑えている。現在カタライズ製品ではタイルなどの平らな面で4H程度の硬度の塗膜を形成する。また繊維製品のような表面積の大きい素材に塗付したときには光触媒が島状に担持されるので、柔軟性も維持したまま加工することが可能となっている。

最近の開発動向

代表的な光触媒は紫外線で活性化する二酸化チタンである。しかし抗菌消臭といった屋内で使用するニーズが増えてくると紫外線だけでなく、可視光でも活性化する可視光応答型光触媒が求められるようになった。初期の可視光応答型光触媒は蛍光灯の可視光に対応したものだった。蛍光灯の光の波長は400nm付近にもあり、この波長を利用して効果を得ていた。しかし照明器具としてLEDが主流になってきていて光触媒が利用できる波長が変わってきている。通常の白色LEDは450nm付近の青色を発光していて、一部を蛍光板で黄色にすることで見た目に白色になるようにしている。そのためより長波長で活性化する必要がある。**図 3** にはカタライズの従来型可視光応答型光触媒コーティング液(V3s)と最新型(V4)について、蛍光灯(+UVカットフィルター)とLEDでの活性を比較したものである。従来型は

蛍光灯の可視光では活性化していたが、LEDではほとんど効果が得られていないが、最新型ではLEDでも活性が得られるようになっている。

今後世界的に照明はLEDに置き換わるため、より長波長で活性化する光触媒の開発が進められている。また新型コロナウイルス感染の影響でさまざまな場所に抗菌・抗ウイルス効果が求められるようになった。ドアノブなどの金属素材や床材などにも対応したコーティング液のニーズがあり、耐久性を高めるためより硬く密着性の高いバインダーの開発も必須となっている。

光触媒の試験方法

光触媒材料およびそれを応用した製品に関し、品質・性能の一層の向上と標準化を目的として光触媒業界が中心となり光触媒工業会(Photocatalysis Industry Association of Japan)が設立された。現在、光触媒原料メーカーから応用製品のメーカーまで110社余りが正会員として所属している。そのほかに試験機関や大学の研究者などが賛助会員や特別会員として参加している。光触媒工業会では一定基準の品質・性能及び安全性を満たした製品についてPIAJマークの認証制度がある。性能基準は消費者や行政からの意見も収集し制定している。現在、JIS試験に基づいた性能試験により以下の機能のPIAJマークがある(**図4**)。

・セルフクリーニング(UV)
・抗菌(UV、可視光)
・抗ウイルス(UV、可視光)
・空気浄化(窒素酸化物、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、トルエン)(UV)
(UV、可視光は試験時の光照射条件)

その他の光触媒に関するJISやISOは光触媒工業会のホームページに一覧表が掲載されている。可視光での空気浄化や水質浄化といった試験方法もすでにJISやISO化されている。また防藻の試験方法もJIS化される予定である。今後消費者ニーズが高まればJISに基づいた試験方法でPIAJマークが追加されることになる。

抗ウイルス試験[JIS R 1706(UV)、JIS R 1756(可視光)]ではウイルスとしてバクテリオファージQβを用いている。このウイルスは大腸菌に感染し人間には感染しないので比較的安全にウイルスを使った試験を実施できるなどのメリットがある。しかしバクテリオファージQβに効果があっても他のウイルスに効果があるのかという疑問がある。ウイルスは大きく分けて2種類ある。一つは細胞膜に似たエンベロープという膜を持った種類で、インフルエンザウイルスやコロナウイルスなどがある。もう一つはこのエンベロープを持たない種類でノロウイルスなどがある。エンベロープはアルコールで破壊されるので、エンベロープを持つウイルスはアルコールで不活化(感染力をなくす)できるが、エンベロープを持たないウイルスはアルコールでは不活化できないなど、ウイルスの種類によって不活化方法が異なっている。しかし光触媒は酸化分解反応によりウイルスを不活化するため、不活化の速度には差はあるがウイルスの種類によらず不活化することができる。JIS R 1706ではインフルエンザウイルスとバクテリオファージQβに対する光触媒効果を比較して検証している[1)]。またNEDO「循環社会構築型光触媒産業創成プロジェクト」(2007年～2012年)やJIS R 1706制定委員会あるいは光触媒工業会標準化委員会抗ウイルス部会によって、エンベロープを持たないネコカリシウイルス(ノロウイルスの試験用代替種)やヒトヘルペスウイルスなどとの相関に関するデータも蓄積されている[2)]。これらの試験結果からバクテリオファージQβに効果があれば他のウイルスにも効果があることが示されている。

以上のように光触媒によるウイルス不活化効果

PIAJ 光触媒工業会
登録:2018－0005
抗菌｜可視光
抗ウイルス｜UV

図4　PIAJマーク例

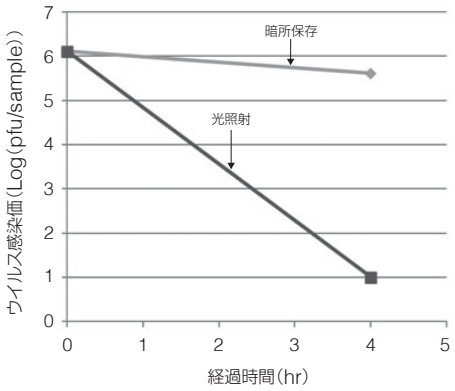

図 5　抗ウイルス試験結果(RS-V4)

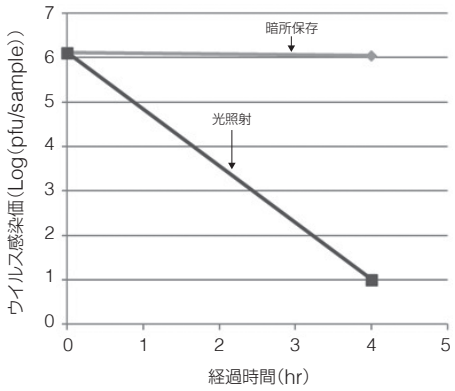

図 6　抗ウイルス試験結果(RS-G3)

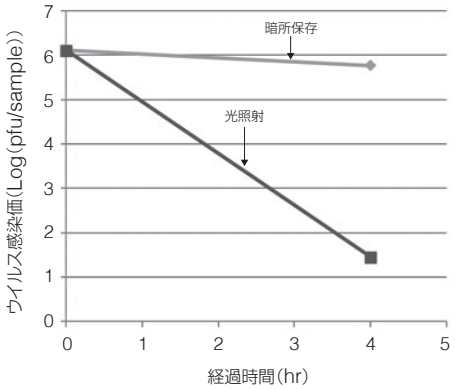

図 7　抗ウイルス試験結果(RS-A5)

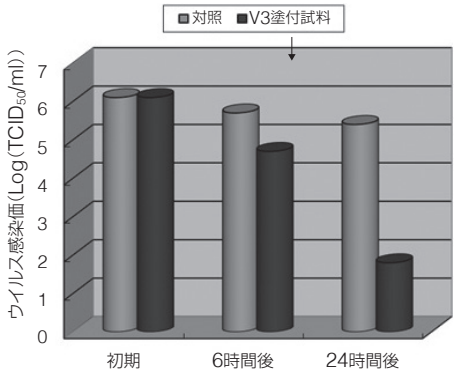

図 8　抗ウイルス試験結果(インフルエンザウイルス)

はウイルスの種類によらず発揮できるため、新たなウイルスが現れたときにウイルスが特定されなくても効果を発揮できるという特徴がある。

光触媒の抗ウイルス性能

当社では業務用光触媒コーティング液の「ヒカリアクターシリーズ」と一般向け光触媒スプレー「光ミストシリーズ」をラインアップしている。今回その中からRS-V4、RS-G3、RS-A5(スーパー光ミスト中身液)の3仕様についてJIS R 1706による抗ウイルス試験を実施した。結果を**図5**～**図7**に示す。縦軸はバクテリオファージQβが大腸菌に感染するウイルス活性値を対数で表示したものである。すりガラスに塗付した試料を使い、光条件は紫外線0.1mWとした。RS-V4とRS-G3では4時間後のウイルス活性値が検出限界以下になっている。ウイルス活性値が「2」以上減少すれば抗ウイルス効果があると認められPIAJマークが取得できる。今回前記3仕様ともPIAJマークを取得している。

またJISによる試験方法が制定される前にはインフルエンザウイルスを使った試験も実施している。ヒカリアクターRS-V3で実施した試験の結果を**図8**に示す。試験方法はその後制定されたJISとほとんど変わらない。光照射条件は0.01mWとした。インフルエンザウイルスでも不活化効果が得らえている。

光触媒の今後

前述したように光触媒はさまざまなウイルスに効果を発揮するので新型コロナウイルス(SARS-CoV-2)も不活化することは予測できるが、新型コロナウイルスそのものを使った光触媒による不活化試験も複数報告されている[3)、4)]。こ

れらの結果を含め感染対策の一つとして光触媒の利用が期待される。光触媒を室内のさまざまな場所にコーティングすることで接触感染を抑制できるものと考えられる。アルコールはすぐに蒸発してしまうので効果を得るには頻繁に使う必要があるが、光触媒は効果が長期間持続する。特に衣類やソファなどの布製品でアルコールが使いにくいような素材には光触媒コーティングが適しているものと思われる。

さらに光触媒の機能は抗ウイルスに限らない。抗菌や消臭効果もあり、さらには花粉アレルゲンを不活化する働きもある。**表1**はスギ花粉のアレルゲンタンパクを光触媒加工ガラスに塗付し、0.25mWの紫外線を照射して4時間後に測定した結果である。アレルゲンとして働くタンパクが検出限界以下になっていることを示している。さらに花粉そのものを使った試験も実施しており、花粉でもアレルゲンタンパクの不活化効果を確認している。これらにより光触媒を室内にコーティングすることで普段から抗菌消臭といった環境改善ができ、また将来新たなウイルス感染が発生したときにも感染対策の一つとして備えておくことができる。

表1　花粉アレルゲンタンパク不活化試験結果

試料	アレルゲンタンパク濃度(ng/sample)	
	初期	UV照射4時間後
未加工ガラス	87.1	57.8
ヒカリアクター加工ガラス	—	1.56未満＊

＊検出限界以下

参考文献

1)JIS R 1706 附属書 A
2)https://www.piaj.gr.jp/pdf/ 抗ウイルス説明資料 .pdf(参照日 2021 年 6 月 29 日)
3)Yoko Aida et.al. Viruses 10.3390/v13050942 (https://www.mdpi.com/1999-4915/13/5/942)
4)日本防菌防黴学会、季刊誌 2021 Volume26 Issue2、P119-125

Information

国際粉体工業展大阪2021　POWTEX OSAKA 2021のお知らせ

国際粉体工業展大阪2021は10月13日から15日までインテックス大阪で開催される。

主な概要は以下の通り。

開催テーマ：粉づくり・ものづくり・夢づくり－粉の技術－
会期：10月13日(水) ～ 15日(金)
開催時間：10:00 ～ 17:00［15日は16:30まで］
会場：インテックス大阪(南港)4・5号館
主催：(一社)日本粉体工業技術協会
オンライン展
会期：9月29日(水) ～ 11月12日(金)
URL：https://www.powtex.com/osaka/
出展対象技術・製品
①粉粒体製造機器、②粉粒体計測機器、③研究室用機器・ラボ機、④受託加工・受測計測、⑤シミュレーション・ソフト、⑥粉体材料など
最新情報フォーラム
①「医薬品原料のCross-cultural exchange」(13日10:30 ～ 12:30)、②「粉体シミュレーション」(13日14:00 ～ 16:00)、③「SDGsを見据えた廃棄物処理、リサイクルの展望」(15日13:00 ～ 15:05)
粉体機器ガイダンス
①「造粒」(14日10:00 ～ 12:00)、②「電池製造技術」(15日10:00 ～ 12:00)
粉じん爆発情報セミナー (14日13:30 ～ 16:30))
海外情報セミナー　テーマ「SDGs、カーボンニュートラル」(13日13:30 ～ 16:45)
AI技術利用に関するセミナー (14日午前)
粒子径計測入門(15日13:30 ～ 15:00)
粉工展見学ガイダンス(14日午前)
粉体工学会秋期研究発表会(13日10:00 ～ 17:00)
技術相談コーナー (13日～ 15日13:30 ～ 16:20)
製品技術説明会(13日～ 15日11:00 ～ 17:00)