

量子触媒を用いた防汚・消臭・抗菌繊維の研究開発

Development of the antifouling, deodorant and antibacterial textile fabric by adhering Quantum Catalyst

岸 政七[†], 加藤 勘次[‡], 松井 秀生[‡]
Masahichi Kishi[†], Kanji Kato[‡], Hideo Matsui[‡]

Abstract The Quantum catalyst has been discussed to put textile fabric on development stage with emphasizing such significant capability as antifouling, deodorant and antibacterial. The Quantum catalyst expresses photo-catalytic effect of 10 thousand times that of existing titanium oxide photo-catalyst with owing to creating donor or acceptor level in its band gap.

It was successfully identified in studies in JTECT of public institute that the textile fabric adhered with the Quantum catalyst expresses excellent characteristics sufficient both in conventional antibacterial and deodorant chemical criteria SEK even in the dark environment without essential ultraviolet for photo-catalyst.

1. はじめに

光触媒物として、炭化ケイ素、ガリウム燐、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、カドニウムセレン、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化タングステン、燐酸銀、酸化チタン、酸化ハフニウムなどの存在が知られている。光触媒物質は、光エネルギーを吸収し、電子とホールを、物質外に放出する効果を利用した光電素子として、古くから身近な物資として活用されてきた。東京大学藤島昭教授（現東京理科大学長）が発見した酸化チタンは、光触媒活性が強力で実用面への応用研究でも世界をリードしている。

強力な光触媒物質である酸化チタンに第2物質を担持させると、光触媒活性がさらに増強されることがある。例えば、白金を担持した酸化チタンは、優れた光触媒活性を発現する。これは、金属の白金と酸化チタンとのショットキー接合効果で、酸化チタンの禁止帯幅（バンドギャップ）が狭められ、3.2eV以下の低いエネルギーの光を吸収できるように改質され、光触媒活性が改善されることに因る。

また、酸化チタンに窒素などをイオンインプラレーションし、酸化チタン結晶中のチタン原子の一部を窒素に置き換えると、光触媒活性が改善され、可視光応答型の光触媒物質が実現されることが知られている。

第2物質として3族（あるいは5族）原子の酸化化合物を担持する量子触媒は、第1物質の酸化チタン結晶構造に歪を与えることなく、光触媒活性を大幅に改善する。担持した3族（あるいは5族）原子酸化物の第2物質が、酸化チタンの禁止帯にアクセプタ（あるいはドナー）準位を生じ、赤外域から紫外域までのエネルギーや、さらに低エネルギーの遮光環境における量子線を吸収して、高い光触媒活性を発現する触媒として注目されている。この新しい物質である量子触媒の特徴を活かし、防汚・消臭・抗菌繊維の開発について実施した研究成果の一部を報告する。

2. 光触媒物質と光触媒活性

2.1 反応速度比

定量評価に適合する計測手段として、アセトアルデヒド分解量を計測する光触媒効果が用いられる。ガスパック A 法に準拠、すなわち、窒素キャリアガスの重量比 100ppm程度のアセトアルデヒドガス試験ガスと、対象物質をガスパックに封入し、照射強度 1mW/cm²の紫外線を一定時間照射した後のアセトアルデヒドの残留ガス濃度を計測する。

対象物質の形状にも、固体、粉体、液体など種々あり、対象物質の質量を規定する方法も一通りでは決められない。また、試験ガス濃度もバラバラであり、使用容量も一定ではな

[†] 愛知工業大学 総合技術研究所（豊田市）

[‡] おぼろタオル株式会社（津市）

い。試験環境の温度、気圧など、詳細な試験環境の差異を列挙すると際限が無い。

バラバラな試験条件で残留ガス濃度を比較し、何倍の性能になったと分っても、不確定要素が多く、一意的な判断が難しい。

統一的に理解できる光触媒効果の評価尺度の一つとして、反応速度比を定義する。

周知のように、初発ガス濃度 W_0 の T 時間後のガス濃度 $W(T)$ は、式 2.1 で記述できる。

$$W_i(T) = W_0 \exp(-\alpha k_i T) \quad (2.1)$$

ここに、

α はガス量、気圧、温度、物質質量、紫外線照射エネルギーなど計測環境で変化するシステム定数

k_i は、物質 i の反応速度定数

初発ならびに T 時間経過後のガス濃度を測定することで、物質 i の反応速度定数 k_i は、式 2.1 の両辺の対数を求め、次のように与えられる。

$$k_i = -\frac{1}{\alpha T} \ln \left\{ \frac{W_i(T)}{W_0} \right\} \quad (2.2)$$

しかし、式 2.2 が表すように、反応速度定数 k_i は、ガス濃度 W_0 、 $W_i(T)$ 、システム定数 α 、ならびに、観測時間 T の関数になっている。このため、実験システム定数の気圧、温度を厳密に保ち、物質質量精度を十分高く採り、かつ紫外線照射強度や照射時間を厳密にする必要がある。しかし、紫外線照射の光源に放電管(蛍光管)が用いられることが多く、電源電圧や周波数の影響を受け、照射強度を一定に保つことは不可能であると言っても過言では無い。このため、不確定要素を排除するために、統計手法が必要になり、計測を何度も繰り返す必要が生じ、反って不確定要素が増大するなど厳密な評価を一層困難なものとしていた。

2 種類の物質を同時に測定する手法を導入すれば、式 2.2 から不確定要素が排除され、結果、計測数を減少でき、精度を高めることができる。

今、物質 s を標準物質とすれば、その反応速度定数は、式 2.2 と同様な式 2.3 に与えられる。

$$k_s = -\frac{1}{\alpha T} \ln \left\{ \frac{W_s(T)}{W_0} \right\} \quad (2.3)$$

対象物質 i と標準物質 s との反応速度の比、すなわち反応速度比 r_i を、次に定義する。

$$r_i = \frac{k_i}{k_s} \quad (2.4)$$

式 2.2 ならびに式 2.3 を、式 2.4 に代入すれば、反応速度比 r_i は、つぎのように簡単に与えられる。

$$r_i = \frac{-\frac{1}{\alpha T} \ln \left\{ \frac{W_i(T)}{W_0} \right\}}{-\frac{1}{\alpha T} \ln \left\{ \frac{W_s(T)}{W_0} \right\}} = \frac{\ln \left\{ \frac{W_i(T)}{W_0} \right\}}{\ln \left\{ \frac{W_s(T)}{W_0} \right\}} = \frac{\log \left\{ \frac{W_i(T)}{W_0} \right\}}{\log \left\{ \frac{W_s(T)}{W_0} \right\}} \quad (2.5)$$

式 2.5 に示すように、対象物質 i の反応速度比 r_i は、標準物質 s と対象物質 i のガスパック試験を同時に実施すること

で、両物質に対するシステム定数 α を等しくでき、反応速度比は、システム定数を排除した厳密な形式で表現できる。また、対数の底の値の関数にはなたず、自然対数でも常用対数でも、反応速度比の値は普遍に保たれる。

封入ガス量と物質質量を正確に計測することは比較的容易である。両物質を同時に試験することで気圧、温度(室温)、照射エネルギー等を等しく保つことができ、互いのシステム定数 α を一致させられる。大型のボンベに収容した標準試験ガスを用いれば、両物質の初発ガス濃度 W_0 を、ほぼ等しく保つこともできる。任意な計測時間 T 時間後の標準物質 s のガス濃度 $W_s(T)$ と、物質 i のガス濃度 $W_i(T)$ を知ることで、反応速度比 r_i が、初発ガス濃度と残留ガス濃度の対数の比のみで与えられるユニークな値として求まる。なお、式 2.5 に示すように、自然対数であろうが常用対数であろうが、対数の基底値に関する係数は相殺され、反応速度比は対数の基底値に関わらず同一の値となる。また、反応速度比 r_i は、計測時間 T の値に関係せず、任意の計測時間に対してユニークな値を示し、物質の固有値になっているとも言える。

標準物質として、入手しやすい市販酸化チタンの石原産業製 ST-01 を用いる。石原産業製 ST-01 に関しては、同社の Web サイトにアセトアルデヒド残留濃度特性が明示されており、標準物質として利用しやすい長所がある。Web サイト公表値は、光触媒 ST-01 の 1 時間経過時の残留ガス濃度が 1% となっている。以降、標準物質として ST-01 を、その残留ガス濃度として 1% を用いるものとする。

2.2 反応速度比と光触媒効果

「光触媒の何倍の新しい触媒ができた」という新聞記事を、よく目にする。この光触媒効果 a_i 倍と反応速度比 r_i の関係を整理してみよう。

光触媒効果 a_i 倍は、式 2.6 に示すように、標準物質 s の残留ガス濃度比と、対象物質 i の残留ガス濃度比との比として定義される。

$$a_i = \frac{\frac{W_s(T)}{W_0}}{\frac{W_i(T)}{W_0}} \quad (2.6)$$

標準物質 s と対象物質 i の残留ガス濃度比の対数の比は、式 2.5 に示されるように反応速度比として関係付けられる。従って、標準物質 s の残留ガス濃度比を用いて整理すれば、次のような光触媒効果 a_i 倍が求まる。

$$a_i = \left\{ \frac{W_s(T)}{W_0} \right\}^{1-r_i} \quad (2.7)$$

標準物質 s の残留ガス濃度比 10^{-2} を代入し、整理すれば、反応速度比 r_i は、次に示す光触媒効果 a_i 倍で簡単に与えられる。

$$r_i = 1 + \frac{1}{2} \log_{10} \{a_i\} \quad (2.8)$$

逆に、光触媒効果 a_i 倍は、式 2.9 に示す反応速度比 r_i の関数として与えられる。

$$a_i = 10^{2(r_i-1)} \quad (2.9)$$

2010 年、東京大学とNEDOが新しい光触媒物質として酸化タングステンの開発に成功した。その光触媒効果 a_w は 16 倍であると新聞発表されている。この酸化タングステンの反応速度比 r_w は、光触媒活性 16 倍を式 2.8 に代入すれば次に与えられる。

$$r_w = 1 + \frac{1}{2} \log_{10}\{16\} = 1.60 \quad (2.10)$$

また、石原産業製白金担酸化チタン MPT-623 の光触媒効果は 145 倍と公表されており、その反応速度比 r_p は、次のように求まる。

$$r_p = 1 + \frac{1}{2} \log_{10}\{145\} = 2.08 \quad (2.11)$$

この白金担酸化チタン MPT-623 は、現在のところ市販されている光触媒物質で最大の反応速度比を有する光触媒物質である。

2.3 量子触媒の光触媒効果

光触媒酸化チタンは、周知のように、紫色の可視光の波長 390nm 以下、3.2eV 以上の光を吸収し、光触媒効果を発現する。エネルギー吸収域は、主として紫外光域に存在する。

一方、酸化チタンを表面修飾して合成する量子触媒は、第 2 物質の種類で大きく分類できる。

第 2 物質として酸化第 2 鉄を用いる量子触媒 TX-3 は、2.3eV 以上の光エネルギーが必要で、波長 540nm 以下の可視光緑色～紫外線を吸収し光触媒活性を発現する。

また、第 2 物質が酸化シリコンの量子触媒 TX-4 は、1.12eV 以上の光エネルギーが必要で、波長 1,110nm 以下の

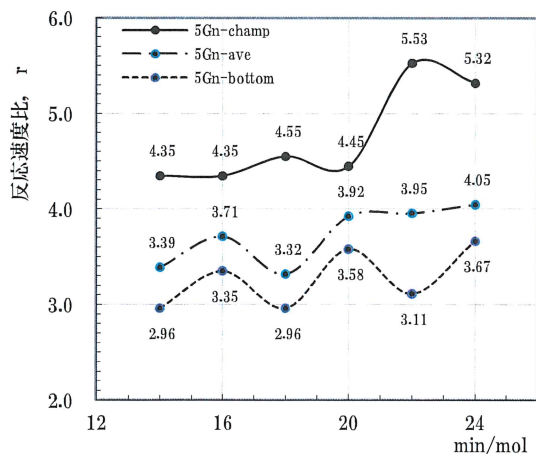


図 2.1 量子触媒 TX-5 反応速度比 vs. 合成時間

Fig.2.1 Quantum catalysis TX 5Gn reaction velocity ratio vs. Synthesis processing time

赤外線～紫外線を吸収し光触媒活性を発現する。

さらに、第 2 物質が酸化ゲルマニウムの量子触媒 TX-6 は、0.67eV 以上の光エネルギーが必要で、波長 1,850nm 以下の赤外線～紫外線を吸収し光触媒活性を発現する。

さらにまた、酸化チタン禁止帯に準位を設けた量子触媒 TX-5G は、0.025 eV 以上のエネルギーで活性化され、量子線～紫外線を吸収し光触媒効果を発現する。

図 2.1 に量子触媒 TX 5G の反応速度比を、ガスパックA法に準拠して測定した結果を示す。図 2.1 の横軸は超臨界場における量子触媒合成時間を、縦軸は反応速度比を表す。反応時間は、モル当たりの分を単位とする。図中、実曲線は最大値を、1 点鎖曲線は平均値を、破曲線は最小値を表している。

図 2.1 に示すように、量子触媒 TX 5G の反応速度比は、反応時間 12min/mol から順次増大し、24min/mol 近傍で飽和する傾向を示し、24min/mol で最大値 5.53、平均値 4.05、最小値 3.67 と実測した。

式 2.9 に反応速度比値を代入すれば、光触媒効果の最大は 11 億 4800 万倍、平均値は 125 万強、最小値は 21 万倍となり、強力な光触媒効果が得られる。

3. 量子触媒を用いた消臭・抗菌繊維

反応速度比 3、光触媒効果 1 万倍の量子触媒 TX-5G を、おぼろタオル社製のタオル「Air かおる」に含浸付着させ試作したタオル生地が消臭・抗菌機能を、社団法人・繊維評価技術協議会 Japan Textile Evaluation Technology Council (JTECT) で評価した。

3.1 抗菌性 JTECT 評価基準

ここで、抗菌性の JTECT 評価基準定義を簡単に整理する。JTECT の評価基準は、幾多の変遷を踏みながらも、昭和 58 年から、SEK マーク付与規格として定義され、広く機能性繊維製品の機能認定に適用されてきた。SEK マークは、平成 25 年 4 月現在、図 3.1 に示す抗菌防臭加工、制菌加工、光触媒抗菌加工、抗かび加工、消臭加工、光触媒消臭加工、防汚加工が規定されている。



図 3.1 SEK マークとカラー表示

Fig. 3.1 SEK mark and coloring

3.1.1 加工剤の安全性

加工剤の安全は、以下の 5 種すべての評価基準を満たすとき、承認される。

- ① 急性経口毒性試験で、改正医薬品毒性試験法、OECD/TG420, OECD/TG423, あるいは OECD/TG 425 方法を用いて、LD₅₀ ≥ 2,000mg/kg であること、
- ② 変異原性試験【復帰突然変異試験】(Ames 試験)で、労働安全衛生法に規定に基づく告示による方法、化審法の新規化学物質に係る試験方法、あるいは OECD/TG471 のプレインキュベーション法、又はプレート法を用いて、陰性であること、
- ③ ③変異原性試験【染色体異常試験、またはマウスリンフォーマ TK 試験】で、労働安全衛生法に規定に基づく告示による方法、化審法の新規化学物質に係る試験方法、あるいは OECD/TG473 の染色体異常試験あるいは、OECD/TG476 マウスリンフォーマ試験を用いて、陰性であること、
- ④ 皮膚刺激性試験で、ASTM F719-81, OECD/TG404, あるいは OECD/TG439(再生ヒト皮膚 RhE 試験)を用いて、ISO 10993-10, 6.3 項 Animal irritation test に準拠算出する PII 値が 2.0 以下であること、
- ⑤ 皮膚感性感試験で、医療機器の生物学的安全性評価のための試験法、厚生労働省発番号事務連絡医療機器審査 No.36(マキシミゼーション法またはアジュバント・バッチテスト法)、あるいは OECD/TG406(マキシミゼーション法またはビューラー法)を用いて、陽性率 = 0 の陰性であること、あるいは、OECD/TG429 (LLNA/RI 法)、OECD/TG442A (LLNA/DA 法)、あるいは OECD/TG442B(LLNA/Brdu-ELISA 法)を用いて、陰性であること。

3.1.2 抗菌試験方法

抗菌試験方法は、表 3.1 に規定される。

表 3.1 抗菌性試験方法

機能加工名	試験方法	培養後の生菌数測定法
抗菌防臭加工: 青	JIS L 1902*(菌液吸収法)	混釈平板培養法(コロニー法)又は発光測定法(ATP法)
制菌加工(一般用途: 橙)	JIS L 1902*(菌液吸収法)	
制菌加工(特殊用途: 赤)	JIS L 1902*(菌液吸収法または菌転写法)	

*JIS L 1902:「繊維製品の抗菌性試験方法及び抗菌効果」

3.1.3 抗菌対象菌種

抗菌対象菌種は、表 3.2 に規定される。

表 3.2 抗菌試験対象菌種

機能加工名	菌種	黄色ぶどう球菌	肺炎球菌	大腸菌	緑膿菌	MRSA	モラクセラ菌
		NBRC 12732	NBRC 13277	NBRC 3301	NBRC 3080	IID 1677	ATC C 19976
抗菌加工: 青		●	-	-	-	-	-
制菌加工(一般用途)		●	●	○	○	-	○
制菌加工(特殊用途)		●	●	○	○	●	○

●印: 必須菌(認証申請時に試験データの提出を必要とする菌種)

○印: オプション菌(試験データの提出することにより、パンフレット等に記載することができる菌種)

3.1.4 菌液吸収法の評価基準

菌液吸収法の評価基準は、表 3.3 に規定される。

表 3.3 菌液吸収法の評価基準

機能加工名	評価基準	試験成立条件
抗菌加工: 青	S(静菌活性値) = (Mb-Ma) - (Mc-Mo) ≥ 2.2	F(増殖地) = Mb-Ma ≥ 1.0(生菌数) ≥ 0.5(ATP 値)
制菌加工(一般用途)	L(殺菌活性値) = Ma-Mc ≥ 0	
制菌加工(特殊用途)	L(殺菌活性値) = Ma-Mc > 0	

Ma: 標準布の試験菌接種後の 3 検体の生菌数又は ATP 量の常用対数の平均値

Mb: 標準布の 18 時間培養後の 3 検体の生菌数又は ATP 量の常用対数の平均値

Mo: 抗菌防臭加工布の試験菌接種後の 3 検体の生菌数又は ATP 量の常用対数の平均値

Mc: 抗菌防臭加工布の 18 時間培養後の 3 検体の生菌数又は ATP 量の常用対数の平均値

3.1.5 光触媒抗菌性試験方法

光触媒抗菌性試験方法は、表 3.4 に規定される。

表 3.4 光触媒抗菌性試験方法

試験方法	紫外線放射条件	培養後の生菌数測定法	前処理
JIS R 1702* (ガラス密着法)	波長: 300~380nm 放射照度: 0.25mW/cm ² 以下 放射時間: 8 時間	混釈平板培養法(コロニー法)	必要に応じて実施しても良い。実施する場合はオートクレイブ殺菌前に未加工布又は加工布の両者に 1.0mW/cm ² を 24 時間放射すること。

*JIS R 1702:「ファインセラミックス-光照射下での光触媒抗菌加工製品の抗菌性試験方法・抗菌効果」

3.1.6 光触媒抗菌試験対象菌種

光触媒抗菌試験対象菌種は、表 3.5 に示す全ての菌種で実施することが規定されている。

表 3.5 光触媒抗菌性試験対象菌種

菌種(番号)	黄色ぶどう球菌 (NBRC 12732)
	肺炎かん菌 (NBRC 13277)

3.1.7 光触媒抗菌試験評価基準

光触媒抗菌試験評価基準は、表 3.6 に規定される。

表 3.6 光触媒抗菌性試験評価基準

評価基準	試験成立条件
S_L (静菌活性値) = $M_{BL} - M_L \geq 2.0$ かつ ΔS (紫外線放射効果)*1 = $(M_{BL} - M_L) - (M_{BD} - M_D) \geq 1.0$	F_{BL} (紫外線放射増殖値) = $M_{BL} - M_{BA} > 0$ 、かつ F_{BD} (暗所増殖値) = $M_{BD} - M_{BA} > 0$

*1: ΔS は所定の洗濯回数後で評価基準を満たせば良いが、洗濯前の ΔS も併記すること。

L: 試験で用いた紫外線放射照度(mW/cm²)

M_{BL}: 紫外線放射照度条件 L での未加工布又は標準布の 8 時間照射した後の3個の生菌数の常用対数値の平均値

M_L: 光触媒抗菌加工した試験片を紫外線放射照度条件 L で 8 時間照射した後の3個の生菌数の常用対数値の平均値

M_{BD}: 未加工布又は標準布の 8 時間暗所放置後の3個の生菌数の常用対数値の平均値

M_D: 光触媒抗菌加工した試験片を暗所に時間置いた後の3個の生菌数の常用対数値の平均値

M_{BA}: 未加工布又は標準布の試験菌接種直後の3個の生菌数の常用対数値の平均値

3.2 消臭 JTECT 評価基準

つづいて、消臭性 JTECT 評価基準定義を簡単に整理する。表 3.7 に示すように、消臭性試験は、官能試験法または検知管法またはガスクロマトグラフ法の機器分析法を使用する。

表 3.7 消臭性試験の機器分析試験法

	検知管法	ガス クロマトグラフ法
臭気成分発生法	マスターガス調整法 またはバームエータ	マイクリシリンジにて 滴下
試験資料サイズ	100cm ² 又は 1.0g	50cm ² 又は 0.5g
試料の前処理	20℃、65%RH で 24 時間以上調湿	
試験点数	n=3	
容器	5L サンプリングバッグ	500mL 三角フラスコ
ガス充填量、調整液 滴下量	3L	5 μl
測定時間(放置時間)	2 時間	

3.2.1 臭気カテゴリ

臭気カテゴリごとに、表 3.8 に示すように試験対象臭気成分が規定される。

表 3.8 臭気カテゴリと試験対象臭気成分

	汗臭	加齢臭	排せつ臭	タバコ臭	生ごみ臭	アンモニア臭
アンモニア	○	○	○	○	○	○
酢酸	○	○	○	○		
イソ吉草酸	○	○				
イネナール		○				
メチルメルプタン			○		○	
硫化水素			○	○	○	
インドール			○			
アセトアルデヒド				○		
ピリジン				○		
トリメチルアミン					○	

3.2.2 試験対象臭気成分の初発濃度

試験対象臭気成分の初発濃度は、表 3.9 の値に規定される。

表 3.9 試験対象臭気成分の初発濃度

検知管法		ガスクロマトグラフ法	
試験対象成分	初発濃度	試験対象成分	初発濃度
アンモニア	100 ppm	イネナール	約 14ppm
酢酸	30 ppm*		1%w/v in ETOH
メチルメルカプタン	8 ppm	インドール	約 33ppm
硫化水素	4 ppm		2%w/v in ETOH
アセトアルデヒド	14 ppm	イソ吉草酸	約 38ppm
ピリジン	12 ppm		2%w/v in ETOH
トリメチルアミン	28 ppm		

*酢酸濃度、平成 25 年 4 月 1 日改定

3.2.3 ガスクロマトグラフ分析試験法の消臭評価基準

ガスクロマトグラフ分析試験法の消臭評価基準は、表 3.10 に規定される。

表 3.10 ガスクロマトグラフ分析試験法の評価基準

臭気成分減少率の 算出法	臭気成分	臭気成分減少率	
		官能併用	機器単独
減少率 = (Sb - Sm) / Sb	イソ吉草酸	85%以上	95%以上
Sb: 空試験の平均値	イネナール	75%以上	90%以上
Sm: 測定の平均値	インドール	70%以上	—

3.2.4 検知管分析試験法の消臭評価基準

検知管分析試験法の消臭評価基準は、表 3.11 に規定される。

表 3.11 検知管分析試験法の評価基準

臭気成分減少率の算出法	臭気成分	臭気成分減少率	
		官能併用	機器単独
減少率=(Sb-Sm)/Sb Sb:空試験の平均値 Sm:測定の平均値	アンモニア	70%以上	80%以上
	酢酸	—	70%以上*
	メチルメルカプタン	70%以上	—
	硫化水素	70%以上	—
	アセトアルデヒド	70%以上	—
	ピリジン	70%以上	—
	トリメチルアミン	70%以上	—

*酢酸評価基準、平成 25 年 4 月 1 日改定

3.2.5 光触媒消臭試験方法

光触媒消臭試験方法は、表 3.12 に規定される。

表 3.12 光触媒の検知管試験方法

臭気成分発生方法	マスターガス調整法またはパーミューター
試験試料サイズ	100cm ²
試料の前処理	必要とする場合は、1mW/cm ² , 3 時間以上
測定時間(放置時間)	24 時間(48 時間)
容器	5L サンプリングバッグ
ガス充填量	3L
試験点数	n=2
希釈ガス	試験室空気(20℃、65%RH)
紫外線照射波長	300~380nm
紫外線照射強度	1mW/cm ²

3.2.6 光触媒消臭試験検知管方法の対象臭気成分

光触媒消臭試験検知管方法の対象臭気成分は、表 3.13 の 2 種に限られる。

表 3.13 光触媒消臭試験対象臭気成分の種類と濃度

試験対象臭気成分	初発濃度
アンモニア	100 ppm
アセトアルデヒド	14 ppm

3.2.7 光触媒消臭試験検知管方法の減少率及び光触媒効果の算出法

光触媒消臭試験検知管方法の減少率及び光触媒効果の算出法は、表 3.14 に規定される。

表 3.14 消臭試験対象臭気成分減少率と光触媒効果の算出方法

臭気減少率	R _L 明条件減少率(%)	R _L =(L ₀ -L ₁)/L ₀ ×100
	R _B 暗条件減少率(%)	R _B =(B ₀ -B ₁)/B ₀ ×100
V 光触媒効果 %	V=R _L -R _B	

L₀:明条件で資料を用いずに行った試験(空試験)の臭気成分濃度
L₁:明条件で資料を用いて行った試験の臭気成分濃度
B₀:暗条件で資料を用いずに行った試験(空試験)の臭気成分濃度
B₁:暗条件で資料を用いずに行った試験の臭気成分濃度

3.2.8 光触媒効果による消臭試験検知管方法の評価基準

光触媒効果による消臭試験検知管方法の評価基準は、表 3.15 に規定されている。

表 3.15 臭気成分減少率及び光触媒効果に関する評価基準

評価項目	評価基準
第 1 暴露試験後の対象臭気成分減少率(%)	R _L ≥ 70 又は R _B ≥ 70
光触媒効果による臭気成分減少率差 V=R _L -R _B (%)	V ₁ ≥ 20 又は V ₂ ≥ 20

V₁: 第 1 回目の暴露試験により求められた値

V₂: 第 2 回目の暴露試験により求められた値

*1: R_L もしくは R_B のうち、値の大きい方を採用する

*2: 光触媒効果による臭気成分減少率 V は所定洗濯回数後で評価基準を満たせば良いが、洗濯前の臭気成分減少率差 V も併記すること。

3.3 量子触媒 TX 4e 練り込み繊維の抗菌性

図 3.2 および図 3.3 に、光触媒効果 40 倍の量子触媒 TX-4 を練り込んだレーヨン原綿を示す^{(3),(4)}。図 3.2 に示す概観は、練り込みレーヨンが素材の風合いと色調を保つことを示している。原綿は、オーミケンシ株式会社にてレーヨン練り込み製造した。

練り込み原綿の詳細構造を図 3.3 に示す。

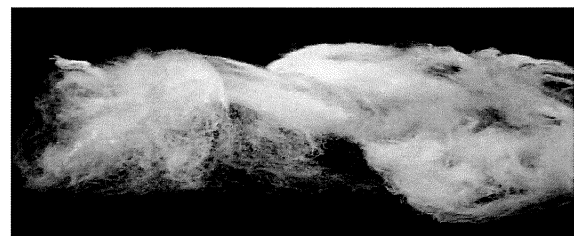


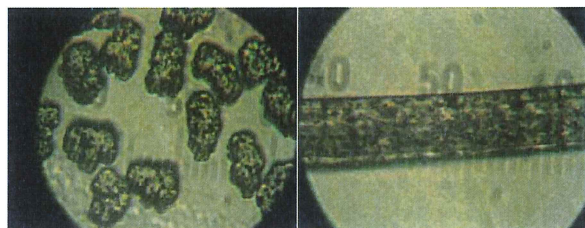
図 3.2 量子触媒 TX-4 練り込みレーヨン原綿の概観
Fig.3.2 Overview of the rayon fiber Quantum-catalyst, TX-4 kneaded

図 3.3 の繊維断面が短径 4µm×長径 7µm 程度の歪な楕円形を呈し、レーヨンの特徴を示している。

量子触媒の 1 次粒径は 7nm であるが、ビスコース中で凝集し、レーヨン原綿中でサブミクロンスケールの黒い

斑点のような量子触媒を確認できる。原綿中の白い斑点は、ビスコースが硫酸液中で凝集するとき溶媒の苛性ソーダ溶液が流れ出した痕跡の空隙を示す。

若干の凝集は発生するが、量子触媒が効果的に分散された状態で原綿に練り込まれ、かつ苛性ソーダが流れ出した空隙を有数するレーヨンは、ポーラスな物質で量子触媒を保持した状態を実現し、量子触媒の光触媒作用を阻害しないことが示される。



a. 繊維断面
Fiber cross-section
b. 繊維側面, $\mu\text{m/div}$
Fiber aspect

図 3.3 量子触媒練り込みレーヨン原綿の詳細構造
Fig.3.3 Detailed structure of the rayon fiber Quantum-catalyst kneaded (写真提供: オームケンシ株式会社)

3.4 量子触媒 TX 4e 練り込み繊維の抗菌性試験

表 3.16 図 3.4 の試験結果データの拡大再掲

試料	生菌数		静菌活性値	ΔS
	8 時間照射後	8 時間暗所保存		
TX-4e 原品	2.7×10^1	1.4×10^4	4.2	2.5
綿標準白布	4.2×10^5	5.92×10^5	-	-

本報告書の全文又は一部の全部を複製転用を禁じます。

JSTIIF

CX-72286
(完)

試験証明書

依頼者 東邦タイレックス 株式会社 殿
品名 生地 1点
試験項目 抗菌性

平成20年12月5日付けで当所に提出された試料の試験結果は下記のとおりであることを証明します。

平成21年1月9日

財団法人 日本化学繊維検査協会
生物試験センター
TEL: 06-6441-0390 FAX: 06-6441-9621

試料	生菌数		静菌活性値	ΔS
	8時間照射後*	8時間暗所保存		
TX-4e 原品	2.7×10^1	1.4×10^4	4.2	2.5
綿標準白布	4.2×10^5	5.9×10^5	-	-

注*紫外線照射強度 0.01mW/cm^2 の紫外線照射下で試験を実施した。

試験方法: JIS R 1702, ガラス密着法
供試菌: 黄色ぶどう球菌・Staphylococcus aureus ATCC 4538P

試料

IIF KAKEN JST

以上

図 3.4 量子触媒 TX-4e 練り込みレーヨン生地の抗菌能力
Fig.3.4 Antibacterial capability of the rayon fabric Quantum catalyst, TX-4 kneaded (資料提供: 東邦タイレックス株式会社)

図 3.2, 3.3 に示す量子触媒練り込みレーヨン原綿は、2005 年春に試作した光触媒効果 40 倍の量子触媒 TX-4 を 10 重量%練りこんだものである。このレーヨン原綿 10 重量%、綿 90 重量%の割合で混紡糸を作成した。混紡糸は、重量あたり 1 重量%の量子触媒 Tx-4 を含有している。

この混紡糸をニットイングして、試作した 2005 年当時高校野球で一世を風靡したハンカチ王子をもじった空色の T シャツを試作した。試作 T シャツの JSTIF にて実施した抗菌試験結果を図 3.4 に示す。試験結果報告書の下部に貼付されている青色の試料サンプルは、この経緯を物語っている。

JSTIIF 抗菌試験は、黄色ぶどう球菌 Staphylococcus aureus ATCC6538P を使い、JIS R 1702, ガラス密着法にて、量子触媒練り込み繊維製品と綿標準白布との対比結果から ΔS が 2 以上ならば、SIAA 抗菌基準を満たすと判定していた(これらの基準は平成 25 年度現在 JTECT 基準に統合されている)。

図 3.4 の試験結果は、光触媒効果 40 倍の量子触媒 TX-4e を 1 重量%含む T シャツの ΔS が 2.5 であり、SIAA 抗菌基準の 2.2 以上の条件を満たしている。

表 3.16 に示す抗菌試験のデータについて、若干の考察を加える。

紫外線照射時の量子触媒練り込みレーヨン生地と標準白布の生菌数の比の常用対数 R_L 、暗所保存時のレーヨン生地と標準白布の生菌数の比の常用対数 R_D で与えられる。

$$R_L = \log_{10} \left(\frac{4.2 \times 10^5}{2.7 \times 10^1} \right) = 4.19 \quad (3.1)$$

$$R_D = \log_{10} \left(\frac{5.9 \times 10^5}{1.4 \times 10^4} \right) = 1.62 \quad (3.2)$$

静菌活性値 R_L 値は、 R_L と R_D の差、 ΔS で与えられる。

$$\Delta S = R_L - R_D = 2.57 \quad (3.3)$$

標準白布の紫外線照射時の生菌数は 4.2×10^5 、暗所保存時の生菌数は 5.9×10^5 と、弱い紫外線照射の影響を受け、若干生菌の増殖は抑えられているが略等しい値となっている。

一方、レーヨン生地の暗所保存時の生菌数は 1.4×10^4 と、標準白布に比べ生菌数の繁殖は 1/42 に抑圧されている。このことから、遮光環境においても量子触媒 TX-4e は十分な光触媒効果を発現していると推定できる。

3.5 量子触媒 TX -5G 付着タオル繊維の抗菌・消臭機能

反応速度比 3、光触媒活性 1 万倍の量子触媒 TX-5G を、おぼろタオル社製のタオル「Air かおる」に含浸付着させ、抗菌消臭繊維タオル生地を試作した。

社団法人・繊維評価技術協議会 Japan Textile Evaluation Technology Council (JTECT) で評価試験した消臭・抗菌機能試験結果に沿って、試作したタオル生地の消臭・抗菌機能を、検討する。

3.5.1 量子触媒 TX-5G 付着タオルの抗菌機能

菌液吸収法にて JTECT で実施した量子触媒 TX-5G 付着タオルの抗菌性評価結果を、図 3.5 に示す。その主要部分を、表 3.17 に再掲する。

JTECT 評価基準の一般薬剤に関して、表 3.3 に示すように、JIS L0217-103 規格で 10 回洗濯した試料と標準布を用いて、遮光環境で 18 時間培養後の生菌数または ATP 量の常用対数値から求まる静菌活性値 S が、2.2 以上が抗菌性評価基準と定義されている。

表 3.17 量子触媒 TX-5 付着タオル抗菌性評価試験結果 (図 3.5 の主要部分再掲)

抗菌試験条件	評価結果	評価基準
試験方法: 菌液吸収法	抗菌性 (静菌活性 値) = 6.0 以上	抗菌加工: ≥2.2
生菌数の測定法: 混釈平板培養法		
細菌の種類: Staphylococcus aureus NBRC 12732 (黄色ブドウ球菌)		
洗濯方法: JIS L 0217 103 号準拠 吊干し、30 回処理(JAFET 標準配合洗剤使用)		
吸水性(秒) JIS L 1907 沈降法	1	

抗菌防臭加工布の試験菌接種後の 3 検体の生菌数の常用対数の平均値

図 3.5 および表 3.17 に示すように、量子触媒を用いて試作した消臭・抗菌タオルは、洗濯 30 回後で、抗菌基準の 2.2 を上回る 6.0 以上の抗菌性を有していることが明らかになった。

ここで、量子触媒 TX-5G の抗菌評価に、紫外線を照射していない遮光環境で実施していることには注目して欲しい。光触媒の抗菌性評価は、表 3.4~3.6 に示すように 0.25mW/cm² 強度の紫外線を 8 時間照射後の静菌活性値が 2.0 以上と規定されている。ここで適用した量子触媒抗菌生試験は、一般薬剤用の試験条件を適用したものであり、紫外線照射が無くかつ 18 時間と 2.25 倍以上の菌培養後の静菌活性値が 2.2 以上と厳しい基準をクリアしていることは、特筆すべき値えあろう。

3.5.2 量子触媒 TX-5 付着タオルの消臭機能

量子触媒 TX-5 付着タオルの消臭機能評価を、JTECT で実施した。遮光環境で実施する一般薬剤に対する消臭機能は、表 3.8 の 7 臭気カテゴリ、10 臭気成分に関して規定されている。官能試験法を併用すること無く、機器法単独で消臭性を評価できるのは、イソ吉草酸、イネナール、アンモニアならびに、酢酸の 4 臭気成分であるので、ここでは、臭気成分がアンモニア、酢酸ならびにイソ吉草酸の 3 臭気成分の汗臭の消臭機能の評価した。汗臭成分のアンモニアと酢酸には、表 3.11 に示す検知管分析試験法を、イソ吉草酸には表 3.10 ガスクロマトグラフ分析試験法を適用した。

生地品質検査報告書 [1110 F 34]

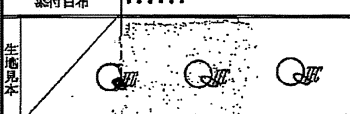
項目		試験方法	生地	1 白	2	3	4	5	6	7	依頼者記載欄	
染色堅牢度	耐光(級)	JIS L 0842 第3種光法	差	会社名	おびろタオル(株) TEL: 059-237-3381 担当 松井
	洗濯(級)	JIS L 0844 A-2準	差	地区・店名(M)	
	汗(級)	JIS L 0849 中性	差	分類コード	
		JIS L 0848 弱酸性	差	商品コード	
	摩擦(級)	JIS L 0849 II準	差	納入者コード	
	ドライクリーニング(級)	JIS L 0860 A-1準	差	会社名	
	水(級)	JIS L 0846	差	担当者	
水分(%)		下層用(μg/g)	依頼日	2013年03月11日
物性試験	項目	試験方法	生菌	たて(ウェール)	よこ(コース)	項目	試験方法	生菌	たて(ウェール)	よこ(コース)	品名	抗菌防臭タオル No.220
	抗菌性(静菌活性値)	JIS L 1902 菌液吸収法	1	8.0以上		色数	1
	吸水性(秒)	JIS L 1907 沈降法	1	1		適用規格	
	生地色相	合格(→)色・不合格(←)色
<p>【抗菌防臭試験】 ・定量試験: 菌液吸収法 ・生菌数の測定法: 混釈平板培養法 ・細菌の種類: Staphylococcus aureus NBRC12732 ・非イオン界面活性剤(※) Jリソソルボル EC モノソール 使用: あり ・洗濯方法: JIS L 0217 103号準拠 吊干し 30回処理後(JAFET標準配合洗剤使用)</p>												
添付白布												
担当	確認	2013年03月21日		検査機関	一般財団法人 日本繊維製品品質技術 中部事業所		ISO 9001 認証取得機関		(TEL) 052-916-8500		(注1) 耐酸化率の測定は標準、44℃は除み金目 (注2) 染色堅牢度の測定は日光増白剤の影響による。	

図 3.5 量子触媒 TX-5 付着タオルの抗菌性試験結果
 Fig.3.5 Antibacterial performance test result of the towel fabric Quantum catalyst, TX-5 adhered

[様式 1110F30] 13NG21459-2(1/1)

試験結果報告書

依頼者名 おぼろタオル株式会社 松井殿
品名 抗菌防臭タオル (No.182) 1点
試験項目 消臭性試験
平成 25 年 3 月 11 日提出の試料に対する試験結果は下記の通りです。

平成 25 年 3 月 21 日
一般財団法人 日本繊維製品品質技術
中部事務所
TEL: 052-716-8500

〇 試験結果

・機器分析 (検知管法)

		減少率 (%)	
		アンモニア	酢酸
抗菌防臭タオル (No.182)	原布	99	98

〇 試験方法

・繊維評価技術協議会法 (検知管法)
初期ガス濃度: アンモニア 100ppm、酢酸 50ppm
測定時間: 2 時間後
試料サイズ: 検知管法 100 cm²

〇 提出試料

以上

図 3.6 量子触媒 TX-5 付着タオルの消臭性試験結果 -その 1-

Fig.3.6 Deodorant performance test result of the towel fabric Quantum catalyst, TX-5 adhered - Part 1 -

[様式 1110F30] 13NG21929(1/1)

試験結果報告書

依頼者名 おぼろタオル株式会社 松井殿
品名 タオル (お A キ/13214 No.182-757) 1点
試験項目 消臭性試験
平成 25 年 4 月 8 日提出の試料に対する試験結果は下記の通りです。

平成 25 年 4 月 9 日
一般財団法人 日本繊維製品品質技術
中部事務所
TEL: 052-716-8500

〇 試験結果

・機器分析 (ガスクロマトグラフィー法)

		減少率 (%)
		イソ吉草酸
タオル (No.182-757)	原布	99

〇 試験方法

・繊維評価技術協議会法 (ガスクロマトグラフィー法)
初期ガス濃度: イソ吉草酸 38ppm
測定時間: 2 時間後
試料サイズ: 50 cm²

〇 提出試料

以上

図 3.7 量子触媒 TX-5 付着タオルの消臭性試験結果 -その 2-

Fig.3.7 Deodorant performance test result of the towel fabric Quantum catalyst, TX-5 adhered - Part 2 -

表 3.18 量子触媒 TX-5 付着タオル消臭性評価試験結果 -その 1- (図 3.6 の主要部分再掲)

臭気成分	減少率	評価基準	初期濃度
アンモニア	99 %	80 %以上	100 ppm
酢酸	98 %	70 %以上	50 ppm*

測定時間: 2 時間後 (JTECT 検知管法)

試料サイズ: 100cm²

*酢酸初期濃度: 2013 年 4 月 1 日以降は 30ppm に変更

図 3.6 に検知管試験結果を、その主要部分を表 3.18 に示す。

図 3.6 および表 3.18 に示すように、量子触媒を用いて試作した消臭・抗菌タオルは、アンモニア減少率が 99%と評価基準 80%を、酢酸減少率が 98%と評価基準 70%を、それぞれ上回る消臭性を有していることが明らかになった。

図 3.7 にガスクロマトグラフ試験結果を、その主要部分を表 3.19 に示す。

図 3.7 および表 3.19 に示すように、量子触媒を用いて試作した消臭・抗菌タオルは、イソ吉草酸減少率が 99%と評価基準 95%を、上回る消臭性を有していることが明らかになった。

ここで、量子触媒の消臭性評価に、紫外線を照射しない遮光環境で実施していることには注目して頂きたい。

光触媒の消臭性評価試験には、表 3.12 に示すように 1mW/cm²の紫外線を 24 時間照射後の臭気成分の減少率を計測する。しかし、紫外線照射なしで、かつ 2 時間と 12 分の 1 の短時間で一般薬剤の消臭機能を上回ることは、量子触媒が量子エネルギーを吸収し光触媒効果を発現していることを示すものであり、光触媒の適用が難しい領域ははじめ、太陽光照射が期待できない夜間でも発電可能な夢の第 5 世代太陽電池など、幅広い実用化展開が約束される。

表 3.19 量子触媒 TX-5 付着タオル消臭性評価試験結果 -その 2- (図 3.7 の主要部分再掲)

臭気成分	減少率	評価基準	初期濃度
イソ吉草酸	99 %	95 %	38 ppm

測定時間: 2 時間後 (ガスクロマトグラフ法)

試料サイズ: 50cm²

4. むすび

光触媒物質は、その有用性から多方面にわたり積極的に研究開発されている。既存光触媒物質として、白金と酸化チタンのショットキーバリアを利用する白金担持酸化チタン(石原産業製 MPT-623)は、最大の反応速度比 2.08 を実現している。また、平成 20 年 10 月には、反応速度比 1.60 の酸化チタンゲステン光触媒が開発されている。

量子触媒は、地球構成物質として 9 番目に多く存在するチタンを主原料の第 1 物質としており、チタン以外の貴金属や希土類を使用しないため経済的であり、環境負荷を与えない

安心安全な物質と位置づけられる。

さらに、白金やタングステンなどの貴金属や希土類を必要としないので資源枯渇問題はなく、原料供給や高価格問題の心配も無い。

紫外光照射時は、既存の光触媒に対して 1 万倍以上の強力な光触媒効果を発現する。

将来、パンデミックが心配される新型インフルエンザの防止に有効な経済的な消臭・抗菌マスクの提供や、紫外線が到来しない体内深部癌細胞を破壊する新しい癌治療法を提供しうる能力を有している。

さらに、遮光環境において、紫外光を照射する光触媒に肩を並べる光触媒効果を発現する量子触媒は、夜間でも十分な電力を発生する夢の第 5 世代太陽電池の実現に大きく寄与することを示唆する。太陽光照射時には、発電効率が反応速度比値の r 倍に改善でき、かつ刷毛塗で第 5 世代太陽電池を設置できる経済性は、再生可能エネルギーの提供、低炭素社会構築に大きく寄与するものであり、将来の社会構築の重要な基盤物質として量子触媒が活躍するものと確信して止まない。

謝辞

量子触媒に関する研究遂行中 2003 年～2013 年に渡り、継続して愛知工業大学プロジェクト共同研究を実施していただき多大なご援助頂いた本学総合技術研究所・故大根義男所長、架谷昌信所長、澤木信彦所長はじめ歴代所長から終始ご指導頂いたことに謝意を表します。

さらに、本学プロジェクト共同研究を実施するに当たりご共同研究体制を構築頂き、ご支援頂いた企業ならびに公的機関関係各位に謝意を表します。特に、東亜合成(株)、タイレックス工業(株)、ソニックテクノロジー(株)、日本パーミル(株)、高槻電器(株)、東レ ACE (株)、大有コンクリート工業(株)ならびに井上製作所(株)の関係諸兄に御礼申し上げます。

文献

- (1) 大根義男、岸政七、非晶質の複合酸化物微粒子とその製造方法及び製造装置、特願 2003-334685, 26 Sep. 2003, 特許登録 4515736, 21 May 2010
- (2) 大根義男、岸政七、多孔製品、特願 2005-197242, 6 July 2005
- (3) 大根義男、岸政七、光触媒物質およびその製造方法、特願 2006-310651, 16 Nov. 2006
- (4) 岸政七、量子触媒タイレックスとその特性、愛知工業大学総合技術研究所研究報告, No.11, pp.113-126, Sep. 2009
- (5) 長嶋順一、市来克己、岸政七、強凝集微粒子の分散技術と量子触媒合成装置の開発、愛工大総研・研究報告, No.12, pp.101-109, Sep. 2010
- (6) 伊名田剛司、松村直巳、奥田孝雄、岸政七、第 3 世代太陽電池の改良に関する研究開発、愛工大総研・研究報告, No.12, pp.119-124, Sep. 2010
- (7) 西正昭、岸政七、遮光環境における自己浄化機能を有する構造物の開発、愛工大総研・研究報告, No.12, pp.125-128, Sep. 2010
- (8) 岸政七、長嶋順一、市来克己、強凝集微粒子ゾルの分散技術と量子触媒合成装置の開発に関する研究、愛工大総研・研究報告, No.13, pp.63-69, Sep. 2011
- (9) 岸政七、量子触媒の特性とその実用化、神奈川技術アカデミー光触媒オープンラボ(責任者:藤島昭)、光触媒技術情報 No.80, PP.667-674, 平成 25 年 2 月 20 日
- (10) 岸政七、量子触媒の特性とその実用化、愛工大総研・研究報告 Vol.14, PP.105-112, 平成 24 年 9 月
- (11) 岸政七、量子触媒物質およびその製造方法、特許出願 特願 2011-177434, 出願 15 Aug. 2011, 特許公開 公開 2013-039522, 公開平成 25 年 2 月 28 日
- (12) 加藤勘次、経済産業省中小企業庁・新連携事業 4-19-068「特殊撚糸を用いたふっくらと柔らかく毛羽落ちの少ないタオル地製品の製造・販売事業」、法認定(コア企業) 平成 19 年 12 月 20 日
- (13) 松井秀生、インクジェット捺染方法及び捺染布帛、特許公開 2002-88665, 平成 14 年 3 月 27 日
- (14) 岸政七、増淵伸一、超音波振動子ユニット、超音波振動子ユニットを有する分散装置及びこの分散装置を用いた分散方法、特許出願 特願 2012-266631, 平成 24 年 12 月 5 日