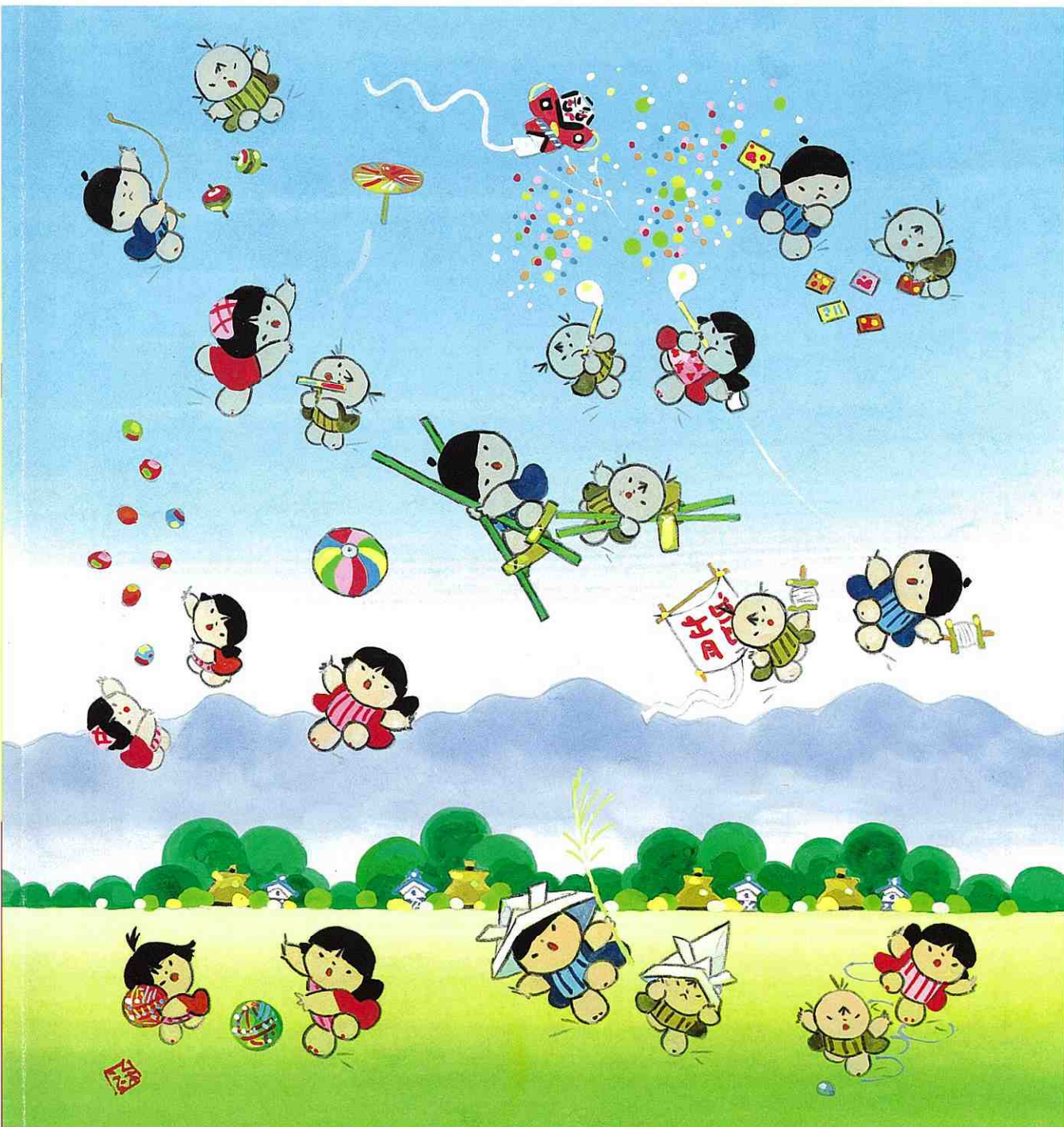


The Finish & Paint

塗装と塗料

New Technology • New Material • News Magazine



電荷移動型触媒 『ファイラックCTについて』



川島 恵一郎*

1. はじめに

～開発経緯～

電荷移動型半導体触媒の開発とそのタイル産業への応用を岐阜県多治見市笠原（元笠原町）の町長より依頼を受け、地場産業である美濃焼タイルの再活性化に微力ながら貢献させてもらえればと考え、スタートしたのは平成11年秋の頃である。我が社のある静岡県磐田市福田（元磐田郡福田町）は、伝統的に別珍コールテンの生産地として日本のシェアを獲得し、織布産業が盛んな町であったが、繊維産業の構造的不況で地場産業は厳しい苦境に陥っていた。こうした地方の地場産業の伝統的技術の苦境を見るにつけ、美濃焼タイルの伝統技術を後世まで継承して欲しいという願いと、新機能タイルの創成という夢をもって研究開発をスタートさせたのである。

～開発の目標～

美濃焼ブランドのタイルの苦境は、タイルの価格競争と大手タイルメーカーの新規タイル（光触媒機能付タイル等）の攻勢で、出荷が大幅に減少していき、資金調達において極めて苦しい状況に追い込まれていった。このような状況の中での新機能タイルの開発は容易ではなく、下記の課題を一つ一つクリアしていく必要があった。

- ①光触媒機能付タイルより優位な新規触媒の開発
- ②現有タイル生産ライン工程を無変更で行える事
- ③生産タイルの品質・景観性を確保する事
- ④機能の恒久性を維持する事
- ⑤環境・生態系に適合する無公害組成、耐候性

の事

- ⑥反応条件を熱輻射・環境温度にする事
- ⑦反応過程で危険な中間体が生成されない事
- ⑧市場対応の出来るコストにする事

以上が開発の目標であった。目標を達成するために考え出したのが、生体系電導機構・電子移動機構（電子連鎖反応 Electron Chain Reaction-ECR-）である。

～本触媒開発者である市村昭二理学博士の紹介～

元富山大学教授、東京大学工学部・名古屋大学工学部卒、半導体分野における電子物性の研究者である。米国チャールズ・F・ケタリング研究所やトヨタ自動車中央研究所等で数々の研究をして富山大学へ。引退後、昭和59年ベスタ電子工業株式会社を設立し、社名変更をして現ファイラックインターナショナル株式会社代表取締役である。研究一筋の市村が自信を持って開発した触媒である。

2. 発明原理とセルフクリーニング機構

～発明原理～

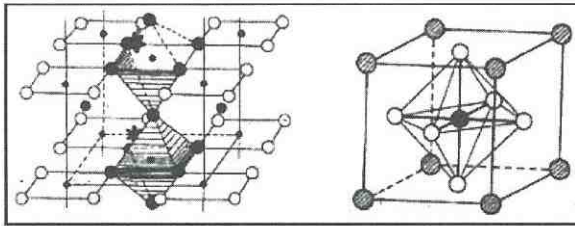
原理は応用電気化学で言う電解酸化還元反応という範疇に入るもので、可逆的電解酸化還元系の形成を1つの包接結晶構造の中に実現する方法を提供するものと考えた。1つの結晶構造の中に、陰極（負帯電）と陽極（正帯電）を或る距離離れた長距離分極の形で形成させ、負帯電側で還元、正帯電側で酸化を行わせる機構を持たせることが必要となり、結晶構造の設計をシミュレートして、ペロブスカイト型結晶とする新規包接複合化合物触媒の合成研究を始めたのである。

その結果、適合させる電子供与元素と電子受容元素の対を適合させる電子運搬元素の結合鎖によっ

* Keiichiro KAWASHIMA : ファイラックインターナショナル株式会社 (FIRAC INTERNATIONAL Co., Ltd.)
東京営業本部ゼネラルマネージャー



CT触媒
粉体画像



- ペロブスカイト型結晶
- 遷移金属複合酸化物
- 1350℃にて焼成
- 粒子径 5μm以下
- 白色
- PN半導体性質
- 硬度 6H
- 日本国特許
No. 3514702
- 国際特許(PCT)
JP 2005/016479

図1 CT触媒構造図

て長距離分極形成を確立安定化し、さらに陰極に相当する電子受容体に還元反応元素を、陽極に相当する電子供与体に酸化反応元素を配位させた5元素と酸化反応促進元素と還元反応促進元素の合計7元素でペロブスカイト結晶構造を構成させ、電荷移動型自動酸化還元半導体触媒を完成させたのである (Charge Transfer Catalysis チャージトランスファー触媒: 通称 CT 触媒)。

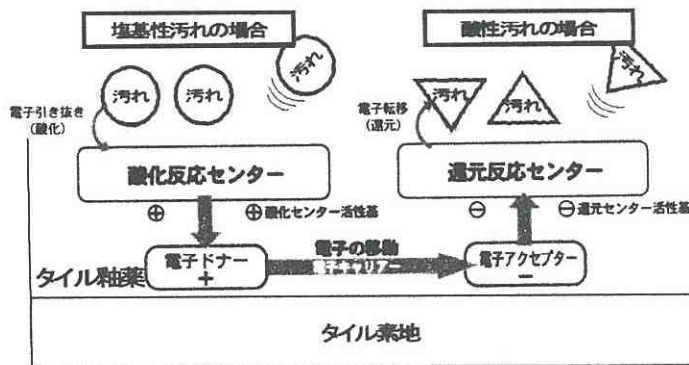
従って、本触媒によるセルフクリーニング機構は、電子の連鎖的移動による電子構造、電子配位の変化を反応物質に誘発させる事によるものである。この反応機構は生体内酵素による酸化還元反応における電子移動伝達と類似したもので、ソフトな熱刺激で可能となることが解明されたのである (図1)。

各機構を構成する元素種類を変えることで、様々

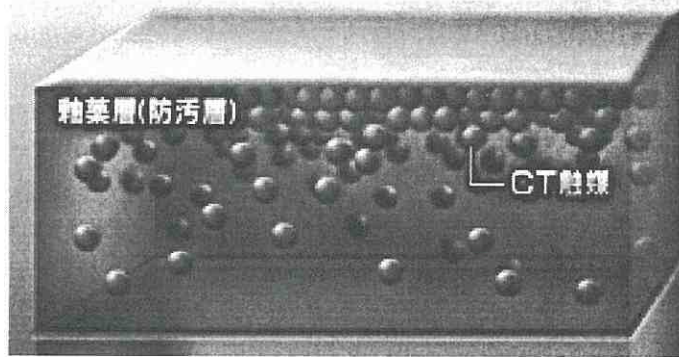
な特性を持った CT 触媒を製造することが可能である。

～セルフクリーニング機構～

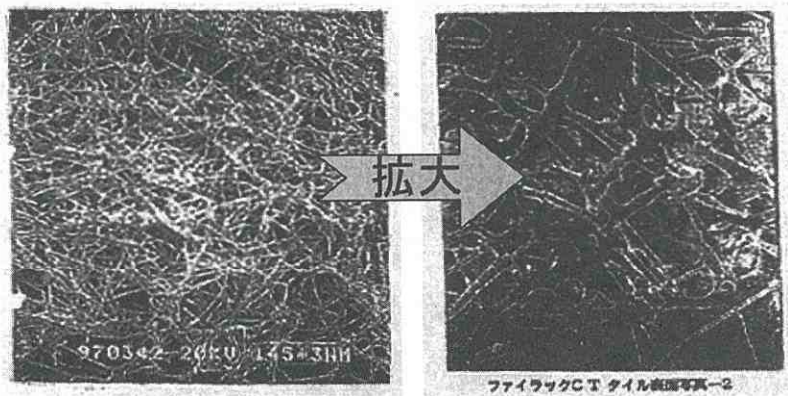
光や水の存在といった天候等の環境条件の変化に関わりなく防汚性を付与可能にした美濃焼 CT タイルにおけるセルフクリーニング機構の反応模式図である (模式図1)。釉薬層の中に CT 触媒を分散させる (模式図2)。完成した美濃焼 CT タイルの釉薬層表面は、CT 触媒がネットワークを組んだように形成されている (画像1)。電子移動による電荷分離を駆動力 (ドライビングフォース) として、結晶構造内に配位した酸化反応点で酸化反応を、還元反応点で還元反応を行わせるため (酸化反応センター) および (還元反応センター) を配位した (模式図1)。写真1は美濃焼 CT タイル商品である。



模式図1 美濃焼CTタイルのセルフクリーニング機構模式図



模式図2 美濃焼CTタイルの表面模式図



画像1 美濃焼CTタイルの表面画像



写真1 多種多色の品揃えオーダー生産美濃焼CTタイル

3. 具体的触媒モデル

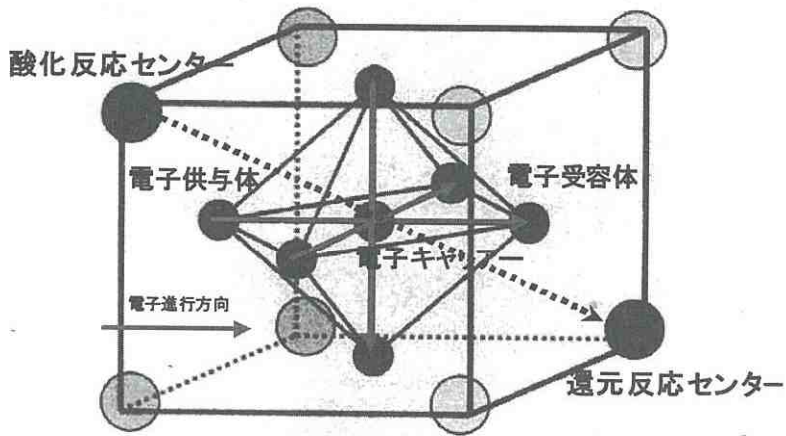
模式図3・4の説明を以下簡単に記載する。

電子供与元素と電子受容元素と前記電子供与元素から前記電子受容元素への電子の移動を促進す

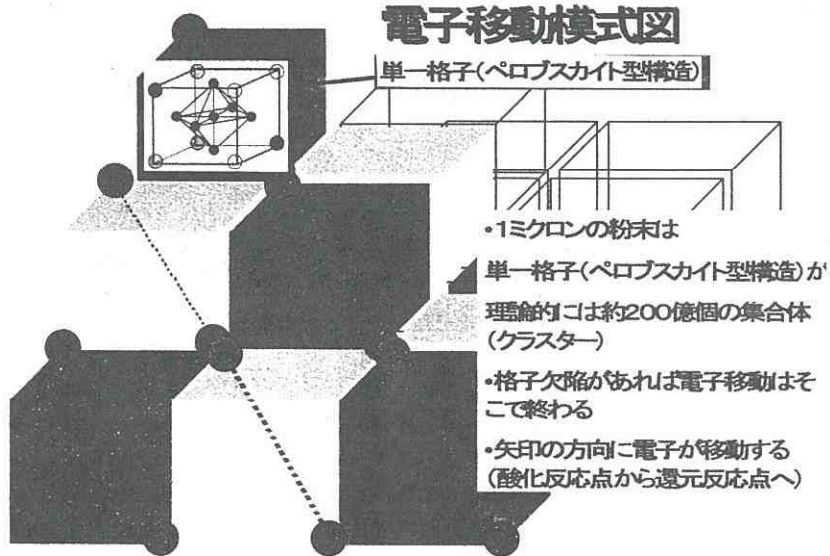
る電子キャリア元素と、電子受容体に移動した電子により還元反応を行う還元中心元素と、電子の移動により生じた前記電子供与体元素の正孔により酸化反応を行う酸化中心元素との複合酸化物結晶構造内外に、酸化反応を活性化する酸化活性剤と還元反応を活性化する還元活性剤とを含んでなる事を特徴とする電荷移動型触媒。

4. 7成分合成CT触媒製造の一例

電子供与体として酸化モリブデン、電子受容体として酸化アルミニウム、電子キャリア(運搬体)として酸化ジルコニウム、酸化反応中心体として酸化白金、還元反応中心体として酸化パラジウムを各等 Mo1 ずつ混合し、さらに触媒活性化剤として酸化リチウムと酸化イットリウムを各 1000 分の 1 Mo1 添加して攪拌混合した後、7 Wt% のポリビニルアルコールの水溶液をバインダーとして適量加え、2~3 時間、混合微粉碎装置にかけて微粉



模式図3 CT触媒（電荷移動型触媒）結晶構造模式図



模式図4 CT触媒結晶構造電子移動模式図

砕し泥漿を作り、この泥漿をロータリーキルン式焼成炉において、焼成温度 1350℃で約 1 時間焼成する。

そこで得られるセラミック状微粉末を超微粉化するために、らい潰機にて 24 時間再度粉碎し、3 μm 以下の触媒粉末を得る。本触媒の粒度分布は中心ピーク値で 0.3 μm であった。ロータリーキルンの焼成プログラムは昇温工程で各成分の融点蒸気圧を元に 7 段階の一定温度領域が組み込まれ、その後 1350℃の焼成温度で焼結させる。焼結後の降温工程においては、結晶構造の変移点に相当する温

度で数時間保持し、触媒結晶の安定化を行う。

触媒の配合比は非化学量論的であるが、焼成過程でペロブスカイト結晶やスピネル結晶の結晶構造を持ち、それぞれの成分は化学量論的配位をしている。その場合、過剰な成分は結晶粒界（グレインバウンダリン）に分布する。また触媒結晶の中に発生する空格子が出来る場合、その部分に酸素が配位していると考えられる。

5. 触媒の効果効能

電子移動による酸化還元反応を可能にする物質

を構成元素 Mol 比で配合している。上記 3. 及び 4. 内容より、熱安定性、耐久性に優れた防汚・抗菌・消臭・ガス分解機能を実現し、人体への安全性も確認した。

～CT触媒の安全性試験～

(1)急性経口投与毒性スクリーニング試験

Slc:Wistar 系 雌白鼠 (SPF) 7日間 毒性：無

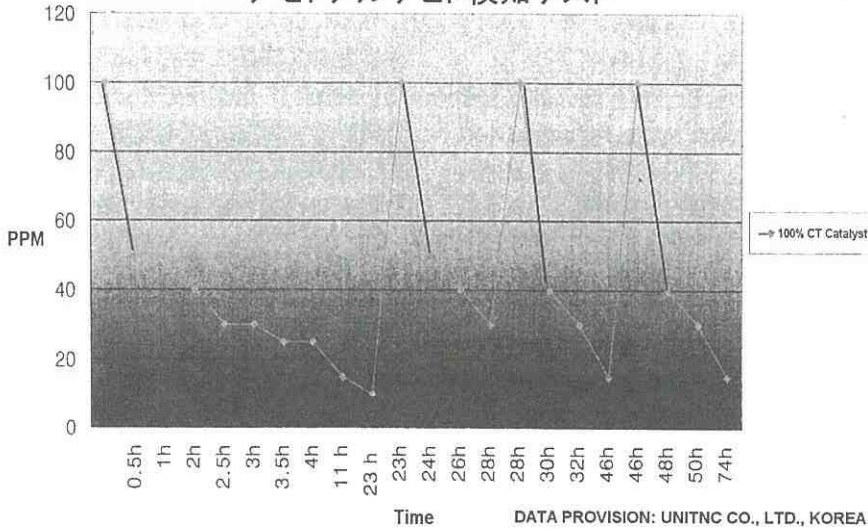
(2)皮膚一次刺激性スクリーニング試験

Kbl:NZW 雌兔 (SPF) 72時間 刺激性：無
試験機関：食品農医薬品安全性評価センター
～CT触媒のガス分解試験～

1日毎に 100PPM のアセトアルデヒドを注入する。
(合計 4日間試験)

その他に、消臭性試験では、アセトアルデヒド (データ 1)、NOx、ホルムアルデヒド、アンモニアのデータがあり、効果有の結果を得ている。ま

CT CATALYST ACETALDEHYDE DETECTOR TUBE TEST
アセトアルデヒド検知テスト

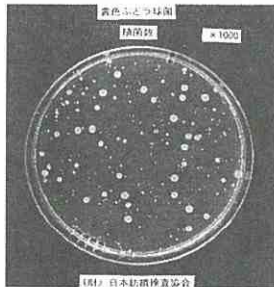


データ 1 アセトアルデヒドの分解実験

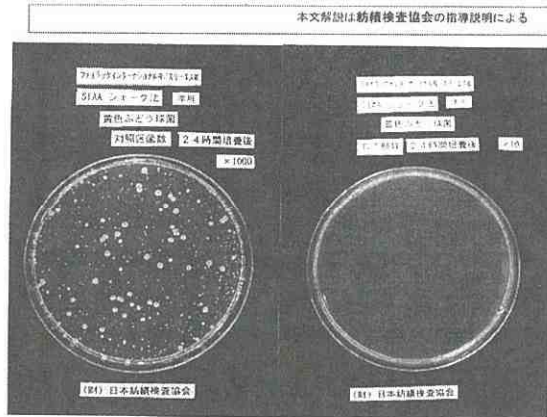
CT触媒 抗菌テスト<黄色ぶどう球菌>

2006.9.4 ファイラックインターナショナル社/スリーエス社

- CT触媒による抗菌性試験は1菌株0.5mlの黄色ぶどう球菌を3個の培養管に入れ、それぞれに10⁸個の試験菌を注入した。それらを室温30℃に保ち、24時間培養した。24時間後、3個の培養管からそれぞれ1mlを採取し、標準菌培養法を用いて菌数を培養法(遠心ろ過で45秒培養)により、1ml中の菌数を測定し、3個の培養管の平均値を求めた。
- 対照区(空白培養)は試験管10mlのみを3個の培養管2に注入し、CT触媒と比較的に培養培養し、3個の培養管の平均値を求めた。



対照区菌数 = $1.0 \times 10^8 = 100,000,000$ 個



対照区菌数 = 4.8×10^8
24時間培養後 = $480,000$ 個
(=当初より2.5倍以上になった。)

CT触媒
24時間培養後 = $< 10 / 1 \text{ ml}$ 程度である。
(10ml (1.3ml) の濃度から1mlを採取した為、
検体3個の菌数は0個/1mlであった。
しかし、残りの0.3ml中の菌数が0個とは限らない為、
検定により<10という表現になっている。)

データ 2 黄色ぶどう球菌の抗菌性試験 (財日本紡績検査協会)

た、キシレン、トルエンのデータがあり、やや効果有の結果を得ている。

～CT触媒の抗菌性試験～

黄色ぶどう球菌の抗菌性試験（データ2）

試験機関：（財）日本紡績検査協会

その他に大腸菌、腸炎ビブリオ菌、かび抵抗性試験（JIS Z 2911）があり、全て効果有の結果を得ている。

6. 美濃焼 CT タイルの販売実績

2005年集計 販売額 16億円

2005年集計 物件件数 2000物件

施工物件では、マンション及びビルの外壁用が多く、高速道路トンネル用も増加している（小鳥トンネル・高速道路八王子トンネル・首都高速道路トンネル等）。

7. 特許およびライセンスについて

特許：3514702 平成16年

国際特許（PCT）：JP 2005 / 016479

商標：平成13年「ファイラックCT」登録
ライセンスについて（資料1）

資料1 ライセンスについて

- ・ライセンスの形態：特許譲渡 実施許諾 製品素材販売
- ・技術の完成度：他社応用製品展開中（完成）
- ・技術指導・ノウハウの提供について：可能
- ・要望：新規分野での共同開発企業を募集
製品販路紹介・製品販売代理店募集

8. 今後の取り組み

～塗装と塗料について～

機能性塗料・コーティング市場状況（資料2）

資料2 機能性塗料・コーティング市場状況

- ・機能性塗料・コーティング材とは
コートすることにより被塗物への高付加価値、高品質化がはかれるもの
一般的には業務用であり個人レベルの扱う商品ではないが大変身近である
- ・エレクトロニクス部材・住宅のVOC対策塗料
自動車・フィルム等多岐にわたる
- ・7563億円規模（2004年実績）
- ・8415億円規模（2008年予測）

参考：富士キメラ総研「2005年版機能性塗料・コーティングの現状と将来展望」

美濃焼CTタイルの製造は、まずCT触媒をタイル表面のコーティング（釉薬に分散）し、タイル上に吹き付ける（これは既存の釉薬塗布工程で可能である）。その後、1200～1250℃以上の熱で焼き付ける。美濃焼CTタイルの製造は、通常タイルの製造と工程が同じため、耐久性は高く、タイル表面も綺麗に仕上がる。その上、釉薬層がそのまま防汚層となる。

釉薬に混入したCT触媒は比重が軽く、上層に集まるため、表面に付着する汚れに効果的に作用する。釉薬との化学反応による焼き上がりの色変化の研究は実証済であり数多くのノウハウを保持している。釉薬での実績はあるが、他の塗料に関しては今後の取り組みが必要である。

9. 論文および受賞

The Materials Research Society of Japan (MRS-J) 日本材料研究学会

CT触媒（電荷移動型触媒） 発表論文

『電荷移動型触媒を利用したセルフクリーニングタイル』第29回発明大賞「大賞」受賞 平成16年2月

『電荷移動型触媒による新たな防汚・抗菌機能材の開発』文部科学大臣賞 科学部門「科学技術賞」受賞 平成17年4月

『光や水不要の防汚・抗菌・環境浄化機能材電荷移動型（CT）触媒の開発』第1回ものづくり日本大賞「優秀賞」受賞 平成17年8月

本触媒を使用した陶磁製タイル（商品名：美濃焼CTタイル）は、景観材料推進協議会より「優良景観材料推奨品」として認められ、推奨されている。

10. まとめ

～CT触媒の優位性～

- (1)様々な既存商品・開発商品に高付加価値を付けることができる
- (2)類似商品との差別化ができる
- (3)防汚・消臭・抗菌・ガス分解機能を付与できる
- (4)環境浄化に貢献できる（企業イメージUP）

～CT触媒の応用範囲～

CT触媒の応用範囲 (資料3)

資料3 CT触媒 (電荷移動型触媒) の応用分野

- ・トンネル内
- ・トイレタリーグッズ
- ・エアゾール式スプレー (OEM可)
- ・コンクリート壁面へのコーティング
- ・室内内壁・外壁へのコーティング
- ・繊維・衣類へのコーティング, 等

11. おわりに

CT触媒は、光触媒と比較される内容が多々ある

が、光触媒が解決できない機能・性能を可能にした点が評価されてきたと自負している。光触媒との相乗効果や使用目的による使い分けにより、本触媒が、環境貢献のための1材料になれば幸いである。

『孫の代まできれいで安全な環境を残していくことが、科学者としての責務である。』と開発者市村理学博士は語っている。

ファイラックインターナショナル株式会社
ウェブサイト <http://www.firac.com>

セミナー

■粉体技術の最近の動向～ミクロンからナノへ (東京都産業技術研究センター)

〔日時〕 3月14日(水) 10:15～16:15。

〔会場〕 都立産業技術研究センター西が丘本部 (北区西が丘3-13-10)

〔内容〕 ①ナノカーボンの物性と分散、その応用と展開＝都立産業技術研究センター・柳捷凡②驚異の生体物質アパタイトの製法、物性及び応用＝国際アパタイト研究所・青木秀希③微粒子設計・粉体複合化技術の最近の動向＝東京理科大学・小石真純④微粒子・ナノ粒子測定技術の新たな挑戦＝島津製作所分析計測事業部・島岡治夫。

〔受講資格〕 原則として都内に事業所を有する中小企業の事業主またはその従業員。都外でも東京に本社、工場、事業所等があれば可。

〔定員〕 60名。

〔受講料〕 2000円。

〔問合せ先〕 同研究センター西が丘本部交流連携室 研修担当 (☎ 03-3909-2270, FAX03-3909-2352)

■ニューセラミックスセミナー「自動車用機器部品に用いられるセラミック材料・プロセス技術」(ニューセラミックス懇話会・大阪府技術協会)

〔日時〕 3月2日(金) 9:45～16:50。

〔会場〕 大阪産業創造館6階(大阪市中央区本町1-4-5)

〔内容〕 ①自動車とセラミック技術＝豊田中央研究所・鷹取一雅②潤滑油との親和性に着目した低摩擦セラミックスの開発＝産業技術総合研究所・北英紀③ゾルゲル法による大面積厚膜コーティング技術＝日本板硝子・神谷和孝④高出力全固体リチウム二次電池の開発と自動車用電池への可能性＝物質・材料研究機構・高田和典⑤車載用セラミック多層ECU基板＝大垣村田製作所・福田順三⑥自動車用圧電セラミックス＝デンソー・藤井章/交流会 (17:00～無料)

〔定員〕 70名。

〔参加費〕 主催者団体会員 15,000円, 協賛団体会員 22,000円, 一般 25,000円。

〔問合せ先〕 ニューセラミックス懇話会事務局 (☎ 0725-53-1919, FAX0725-53-2332)



木工用
塗料

ビュータックファイブ

ポリブタジエン系ポリウレタン樹脂塗料

木工用塗料のあらゆるニーズにお応えします。



日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2-2-1(新大手町ビル) 〒100-0004 TEL(03)3245-6152

Saito 斎藤株式会社 野田工場

千葉県野田市中里工業団地 〒270-0237 TEL(0471)29-4331

発売元

製造元

- ヤニ止シーラー ●サンディングシーラー
- トップコート ●NGRステイン
- WPステイン ●PCステイン
- PGステイン