

令和4年9月16日

報道機関 各位

熊本大学
京石産業株式会社

熊大ナノ粒子合成法のライセンス締結および銀ナノ抗菌水の開発・販売

(概要説明)

熊本大学産業ナノマテリアル研究所の真下 茂特任教授と依田真一客員教授は、熊本大学で京石産業株式会社（京都市）と共同して液中スパーク放電法による数ナノレベルの貴金属のナノ粒子の合成技術を確認し、銀ナノ粒子の合成にも成功しました。この度、本ノウハウについて京石産業株式会社とライセンス契約を締結し、同社ではこの成果を基に銀ナノ抗菌水「純水ナノ」（雑品）を開発し、販売を開始しました。この銀ナノ抗菌水は、細菌、ウイルス、カビなど、もちろん新型コロナウイルスにも有効で、特筆すべきは実使用で1ヶ月以上の持続時間を有することです。ここでは、熊大発のナノ粒子合成法である液中スパーク放電法を用いたナノ粒子の合成について述べ、銀ナノ抗菌水の開発・販売について紹介します。

(説明)

液中スパーク放電法によるナノ粒子合成と研究の経緯

ナノ粒子の合成方法として化学的方法では還元法、CVD法、ゾルゲル法など、物理的方法ではレーザーアブレーション、PVD法、プラズマ法などがあります。プラズマ法にはアーク放電、グロー放電、スパーク放電などを用いる方法がありますが、熊本大学では約15年前キルギス共和国国立科学アカデミーと共同して、また、独自のパルス電源を製作して、液中でのスパーク放電を用いたナノ粒子の合成の研究を開始しました。

液中スパーク放電法によるナノマテリアル合成の概念図を図1に示します。繰り返し矩形波発生電源を用い、液体中に沈めた一対の電極につなぎ、電極間で繰り返しスパーク放電を起こさせると、瞬間的に電極材料や液体材料の一部が短時間のプラズマ（イオン化）状態になり、冷却の際に各元素原子が凝集し、周りの液体の急冷効果により結晶成長を防ぎ、単体や合金、化合物のナノ粒子が合成されます。本方法は液体中の放電を用いるワンステップの合成プロセスなので原理的に不純物が入らず、低エネルギー・低コストで量産にも向いています。熊本大学ではこれまでにFe^{1,2)}、Inなど単体金属、酸化物^{3,4)}、硫化物⁵⁾、炭化物⁶⁾など化合物、合金^{7,8)}、グラフェン⁹⁾、ナノダイヤモンドなど炭素でナノ粒子の合成に成功し、国際雑誌に20報以上掲載済みです。

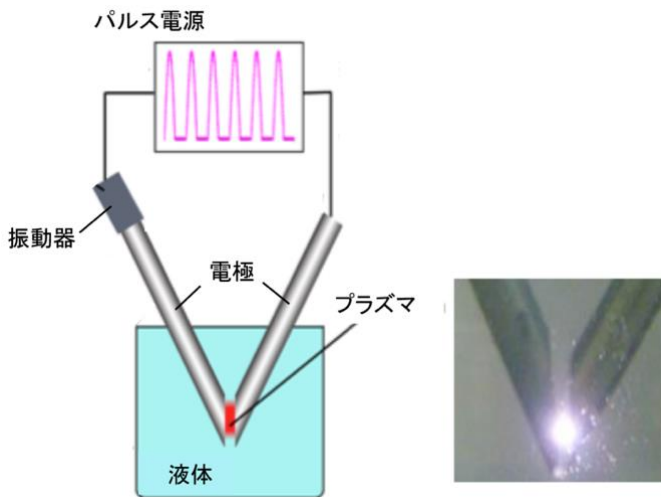


図1 液中スパーク放電法によるナノ材料合成の概念図

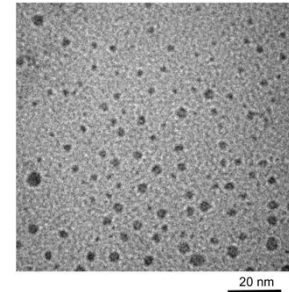


図2 銀ナノ粒子のTEM写真例

その後、熊本大学で2018年4月から京石産業株式会社と共同してAu、Pd、Ptなど貴金属ナノ粒子の製造の研究を開始しました。電源を改良し、放電電流を2倍以上に上げ、プラズマの温度を飛躍的に上げることにより、純水中の放電で1 nmレベルの極小の貴金属ナノ粒子の合成に成功しました。このような小さなナノ粒子はブラウン運動をするので水に溶け込んだ分散液として得られます。この成果は2020年7月に熊本大学と京石産業株式会社が共同で特許出願を済ませ¹⁰⁾、同年10月27日付プレスリリースで発表しました (<https://www.kumamoto-u.ac.jp/daigakujouhou/kouhou/pressrelease/2020-file/release201027.pdf>)。銀ナノ粒子の合成はその一環として行っていたもので、それが今回の銀ナノ抗菌水の開発に繋がりました。図2に合成した銀ナノ粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)写真例を示します。

ナノ粒子とは

ナノ粒子とはナノメートルオーダー(1-100 nm)の物質粒子であり、バルク体、粉体に比べて表面積、表面活性が大きく、触媒特性、吸着性、反応性、水素吸蔵性、抗菌性などにすぐれ、また、量子効果などにより特異な磁性、光物性などを表すことが知られています。応用として触媒、磁性材料、光電材料、半導体材料、ナノドット、電池材料、医療材料、薬品材料、抗菌材料、健康食品などとして環境、IT、医療、自動車産業など様々な分野で使われ、産業化が進められています。

抗菌剤、除菌剤

抗菌剤、除菌剤とは黄色ブドウ球菌、大腸菌など細菌やウイルス、カビの増殖を抑制したり、減らしたり、不活性化させたりする働きのある抗菌性物質です。表1に抗菌、除菌に使われる雑品の特徴・効能比較一覧をまとめました。現在、新型コロナウイルスなどにも用いられている抗菌剤にはエタノール、次亜塩素酸ナトリウム水溶液、次亜塩素酸水、亜塩素酸水、TiO₂など光触媒、銀イオン水、銀ナノ抗菌水などがあります。

この中で、エタノールは、毒性はないが持続性がなく、手湿疹などを引き起こす傾向があり、次亜塩素酸ナトリウム水溶液、次亜塩素酸水、亜塩素酸水は持続性がなく、次亜塩素酸ナトリウム水

溶液には毒性があるなどの問題があります。光触媒には毒性はありませんが、紫外線のない室内では使えません。

表 1 抗菌、除菌に使われる雑品の特徴・効能比較一覧表

方法	除菌必要濃度	持続性	飲用	腐食性	揮発性	その他情報
エタノール	> 50%	ない	不可	無	有	濃度70%以上は医薬品、手湿疹を起こす
次亜塩素酸ナトリウム水溶液	100 ppm	ない	不可	有	有	雑品（一部医薬品）、水洗い必要
次亜塩素酸水	10-30 ppm	ない	可	有	有	雑品、食品添加物
亜塩素酸水		ない	可	有	有	雑品、食品添加物
光触媒(TiO ₂)		紫外光必要	不可	無	無	雑品
銀イオン水	10 ppb	<2, 3日	可	無	無	雑品、食品添加物
銀ナノ抗菌水*	>1 ppm	>1ヶ月	可	無	無	雑品、食品添加物、長時間の持続性

*銀ナノ抗菌水は新型コロナウイルス、ノロウイルスへの効果も確認されている。

銀ナノ抗菌水の開発と販売開始

京石産業株式会社では 2019 年からナノ粒子の大量合成、銀ナノ粒子を用いた抗菌水の開発を行い、2022 年 7 月に熊本大学とライセンス契約を結び、販売を開始しました。同社製の銀ナノ抗菌水（商品名：純水ナノ）の写真を図 3 に示します。

銀に抗菌作用があることは古くからよく知られており、銀イオンを配合した「銀イオン水」と呼ばれる商品は既に市場に流通しています。銀イオンが水に溶け込んだ銀イオン水の場合、水分が失われると効果がなくなるため持続性は短くなります。一方、銀ナノ抗菌水では図 4 に示すように例えばウイルスが近づくとナノ粒子の表面は反応活性が高いので銀ナノ粒子の表面から銀イオンがウイルスに侵入し、ウイルスを不活性化させるものです。銀ナノ抗菌水の銀の含有量は 5 ± 0.5 ppm ですが、水 1 L 当たりの銀の個数は 3×10^{19} 程度となります。従って、銀ナノ粒子は水分がなくても施工面にとどまり、無数の銀ナノ粒子が定着した表面では、銀ナノ粒子 1 個当たり数 100 個以上の銀イオンが菌やウイルスと接触するたびに供給されるため、1 ヶ月以上の驚異的な長期間、抗菌作用が持続します。



図 3 京石産業株式会社が販売を開始した銀ナノ抗菌水（商品名：純水ナノ）の写真【左：溶液、右：400mL スプレーと 4L 業務用ボトル（詰め替え用）】

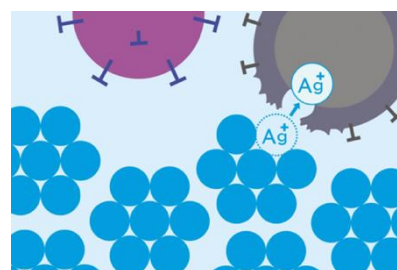


図 4 銀ナノ粒子のウイルス抗菌性を表す図：銀ナノ粒子から次々と供給される銀イオンが菌やウイルスを不活性化させる。

図5はラボ環境での銀ナノ抗菌水を施工した場合としない場合の細菌数の推移を JIS 規格で観察したグラフです。銀ナノ抗菌水を施工しない場合は1000 個/25cm²以上の細菌が残るのに対して、施工したものは1年経ってもほぼゼロのままです。このように、本製品の抗菌・抗ウイルス効果の持続性は施工場所にもよりますが、基本的に1年間の長時間に及ぶことが実証されています。表1が示すように、その他の抗菌剤では持続性がほとんどないのに対して、長時間持続性を持つことが銀ナノ抗菌水の最大の特徴です。また、本製品は新型コロナウイルス、ノロウイルスへの効果も確認されています。ちなみに、その効果は新型コロナウイルスの場合、15分で94%、1時間で99%の不活性化が確認されています。



図5 ラボ環境での銀ナノ水を施工した場合としない場合の細菌数の推移をJIS規格で観察したグラフ： 銀ナノ抗菌水を施工しない場合は1000/25cm²以上の細菌が残るのに対して、施工したものは1年経ってもほぼゼロのままである。

主な用途としては、テーブル、机、椅子、アクリル遮蔽板、ドアノブ、手すり、ATMのボタン、エレベーター内部、クルマ内部、寝具や衣服、身の回り品など水を嫌う素材でなければどんなものにも使用できます。各種評価機関にて、抗菌・抗ウイルス効果試験および製品の安全性試験を行い、表2のように、いずれも効果と安全性が確認され、SIAA（抗菌製品技術協議会）により認証されています。このように、銀ナノ抗菌水は毒性もなく、使いやすい雑品です。

今回の商品化は、熊本大学がこれまでに行ってきた産学連携事業の成功事例と云えます。我々はこの銀ナノ抗菌水を熊大発の新たな抗菌・除菌処理の切り札として全国に広めていくことをめざしています。

表2 各種試験実績

	試験項目	結果	評価機関	
1	抗菌試験 (SIAA) (黄色ブドウ球菌、大腸菌)	合格	一般財団法人ポーケン品質評価機構	
2	安全性試験 (SIAA)	急性経口毒性	合格	一般財団法人日本食品分析センター
		皮膚への刺激性	合格	一般財団法人日本食品分析センター
		変異原性	合格	一般財団法人日本食品分析センター
		皮膚感作性	合格	一般財団法人日本食品分析センター
3	抗ウイルス試験 (SIAA) (ネコカリシウイルス*)	合格	一般財団法人ポーケン品質評価機構	
4	抗新型コロナウイルス試験 (京石自主試験依頼)	合格	株式会社食環境衛生研究所	

*ネコカリシウイルスはノロウイルスの代替品として実施。

文献

- 1) Z. Kelgenbaeva, E. Omurzak, S. Takebe, S. Sulaimankulova, Z. Abdullaeva, C. Iwamoto, T. Mashimo, “Synthesis of pure iron nanoparticles at liquid-liquid interface using pulsed plasma”, *Journal of Nanoparticle Research*, 16, 2603 (2014).
- 2) Z. Abdullaeva, E. Omurzak, C. Iwamoto, L. Chen, T. Mashimo, “Onion-like carbon-encapsulated Co, Ni, and Fe magnetic nanoparticles with low cytotoxicity synthesized by a pulsed plasma in a liquid”, *Carbon*, 550, 1776-1785 (2012).
- 3) L. Chen, T. Mashimo, E. Omurzak, H. Okudera,|| C. Iwamoto, A. Yoshiasa, “Pure Tetragonal ZrO₂ Nanoparticles Synthesized by Pulsed Plasma in Liquid”. *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 9370–9375 (2011).
- 4) W. Ma, T. Mashimo, S. Tamura, M. Tokuda, M. Koinuma, S. Yoda, M. Tsuchida, M. Kinuma, A. Kubota, H. Isobe and A. Yoshiasa, “Cerium oxide (CeO_{2-x}) nanoparticles with high Ce³⁺ proportion synthesized by pulsed plasma in liquid”, *Ceramic. International* 46, 26502-26510 (2020).
- 5) E. Omurzak, T. Mashimo, S. Sulaimankulova, S. Takebe, L. Chen, Z. Abdullaeva, C. Iwamoto, Y. Oishi, H. Ihara, H. Okudera, A. Yoshiasa, “Wurtzite-type ZnS nanoparticles by pulsed electric discharge”, *Nanotechnology* 22, 365602 (2011).
- 6) Z. Abdullaeva, E. Omurzak, C. Iwamoto, c H. Okudera, M. Koinuma, S. Takebe, S. Sulaimankulova, T. Mashimo, "High temperature stable WC@C and TiC@C core shell nanoparticles by pulsed plasma in liquid", *RSC Advances*, 3, 513 (2013).
- 7) L. Yang, L.Chen, Y-C. Chen, L.Kang, J. Yu, Y. Wang, C. Lu, T. Mashimo, A. Yoshiasa, C-H. Lin, “Homogeneously alloyed nanoparticles of immiscible Ag–Cu with ultrahigh antibacterial activity”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 180, 466-472 (2019).
- 8) T. Mashimo, S. Tamura, K. Yamamoto, Z. Kelgenbaeva, W. Ma, M. Tokuda, M. Koinuma, H. Isobe and A. Yoshiasa, “Synthesis of Pd–Ru solid-solution nanoparticles by pulsed plasma in liquid method”, *RSC Advance* 10, 12132 (2020).
- 9) H. Takehira, M. R. Karim, Y. Shudo, M. Fukuda, T. Mashimo, S. Hayami, “Modulating the Work Function of Graphene by Pulsed Plasma Aided Controlled Chlorination”, *Sci. Report* 8, 17392 (2018).
- 10) 特許出願 2021.7.16 「極小ナノ粒子の製造方法、極小ナノ粒子および極小ナノ粒子溶液」、発明者：真下 茂，依田 真一，田村 翔太、土井善夫、特許出願 2021-118177.

【お問い合わせ先】

熊本大学産業ナノマテリアル研究所

担当：真下 茂

電話：096-342-3295, 080-5259-3295

e-mail: mashimo@gpo.kumamoto-u.ac.jp

熊本大学熊本創生推進機構 イノベーション推進部門

担当：平野英美

電話：096-342-3145

e-mail: liaison@jimukumamoto-u.ac.jp

京石産業株式会社

担当：石津直久

電話：075-353-8877, 090-8198-5445

e-mail: ishizu@kyosekisanngyo.co.jp