

ロート製薬とソニーの共同研究により、イネのもみ殻を原料とした多孔質炭素材料に従来の活性炭とは異なる体臭吸着および原因菌捕捉効果を発見した。特に、汗や加齢に伴うニオイを補足する効果に優れていることを見出した。原料となるもみ殻は、世界で年間1億トン以上排出される再生可能な有機性資源でもある。今後、多用途への展開が期待される。

企業名	NEVER SAY NEVER ロート製薬 ロート製薬株式会社		
主力事業	医薬品・化粧品・機能性食品等の製造販売		
所在地	〒544-8666 大阪市生野区巽西 1-8-1		
TEL	06-6758-1231	URL	https://www.rohto.co.jp/
資本金	6,504 百万円	従業員数	6,619 名<連結> (2020年3月期現在)

【本技術の概要】

ロート製薬(株)とソニー(株)の共同研究により、余剰バイオマス(再生可能な生物由来の有機性資源)であるイネの籾殻(もみがら)を原料とした多孔質炭素材料『トリポラス』^(注)が、加齢臭の原因である2-ノネナールをはじめとする各種体臭成分への吸着特性および原因菌の捕捉効果が高いことを発見した。籾殻は日本だけで年間約200万トン、世界中では年間約1億トン以上も排出されている。余剰バイオマスというサステナブルな素材を活用することで、環境に配慮した循環型社会への実現にも貢献することが期待される。

本研究で、独特な微細構造をもつトリポラスは、吸着・吸臭剤として従来から知られている活性炭よりも各種体臭成分(汗臭、足臭、腋臭、加齢臭)の吸着率が高く、体臭成分の種類による影響も小さいことがわかった。両社は、引き続き体臭成分の吸着および原因菌の捕捉効果に関する研究に取り組むと同時に、多分野へ応用して行く計画である。

(注)「トリポラス」はソニー株式会社の商標。

【基本技術】

トリポラスは籾殻を炭化後に、籾殻に含まれていたシリカを除去して得られた天然由来の多孔質カーボン材料である。その微細構造は、2nm(ナノは10億分の1メートル)のマイクロ孔、2~50nmのメソ孔、1μmのマクロ孔の3種の異なる細孔(トリポラス)が複合して存在していることから、各種体臭成分(汗臭、足臭、腋臭、加齢臭)の吸着率が高いことに加え、従来の活性炭では吸着しづらかった液相内での吸着速度が速く、活性炭では除去しづらい大きな有機物質の除去にも優れている。フミン質のような大きな有

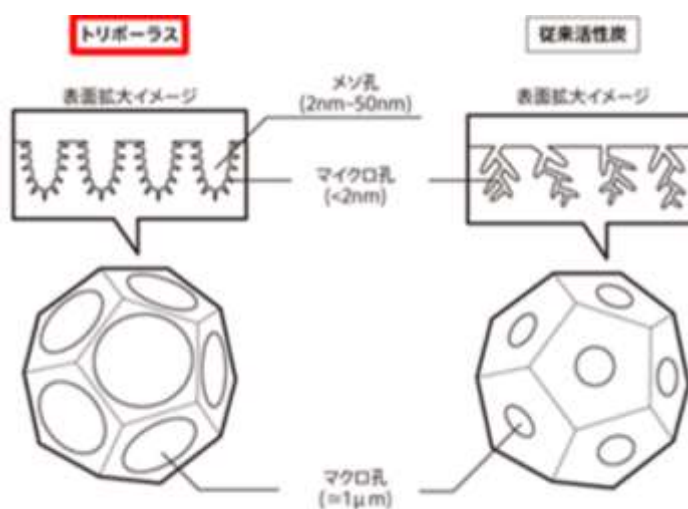
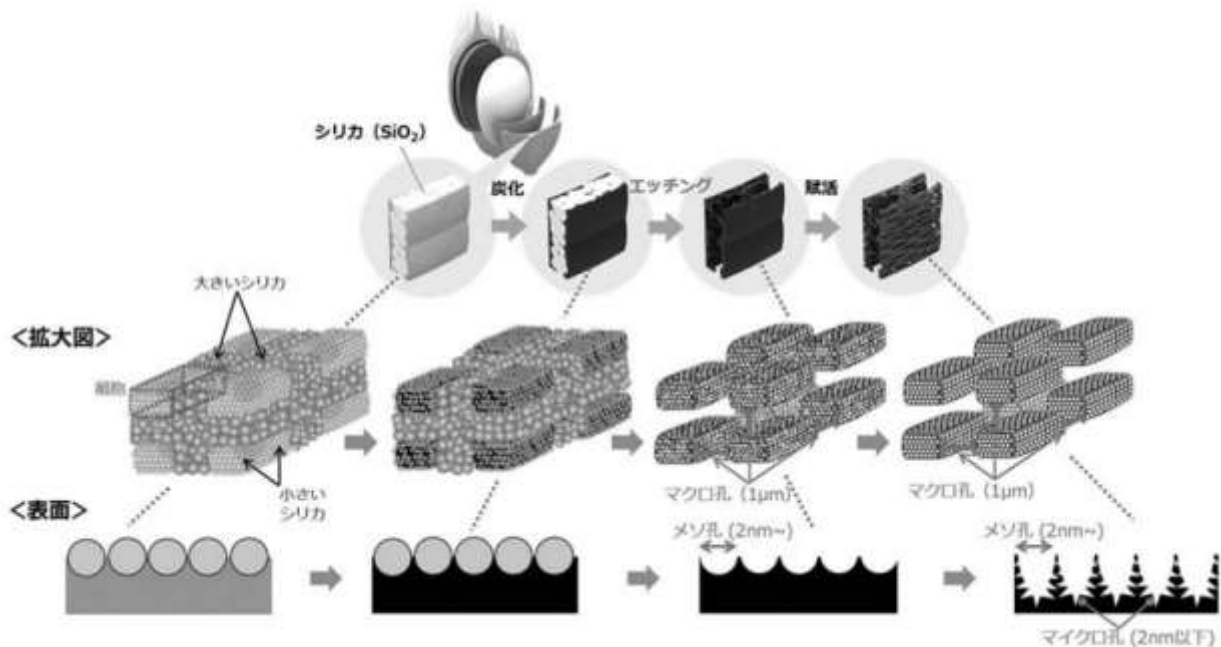


図1. トリポラスと活性炭のマイクロ孔の比較

機分子、アレルゲン蛋白質、ネコカリシウイルスやバクテリオファージ MS2 など、活性炭よりも高い除去特性をもつ（出典：https://www.rohto.co.jp/news/release/2019/0304_01/）

(1) 製造方法・細孔構造

トリポラスの製造方法と細孔構造の概略を図 2 に示した。イネは生育時、土の中に存在する $\text{Si}(\text{OH})_4$ （ケイ酸）を吸い上げ茎や籾殻に蓄積する。とくに籾殻にシリカが蓄積され、その重量含有率は約 20%である。トリポラスは籾殻を炭化後にシリカを除去した後、賦活処理を行うことで製造される。SEM による炭化物の観察で、細胞間層のシリカが確認され細胞表面には小さいシリカが多く蓄積していた。シリカ除去処理後、シリカ構造を反映した凹凸構造が観察できた。シリカ除去によって、図 2 の拡大図にも示すような約 $1\mu\text{m}$ のマクロ孔と、浅いメソ孔が形成されることがわった。さらに、シリカを除去した炭化物を水蒸気で賦活処理することで、 2nm 以下のマイクロ孔と、さらに深いメソ孔の凹凸構造が確認された。



出典：山ノ井 俊 他、「シリカを含むイネの籾殻を原料とした多孔質炭素材料 Triporous™ (トリポラス™) の吸着特性と応用」, Vol. 31, No. 4 (January 2018) 通巻 No.123

図 2. トリポラスの製造プロセスと細孔構造の概略

(2) トリポラスの細孔構造比較

窒素吸着法で行った代表的なトリポラスと、市販の各種活性炭の各種パラメータを表 1 に示した。比較とした既存の活性炭はヤシガラ系（粒状）、石炭系（破砕状・ペレット状）、木質系（粉末状）である。トリポラスは、 N_2 -BET 比表面積は他の活性炭とほぼ同等の面積を示したが、充填密度が低く、メソ孔容積を反映している BJH 細孔容積の値が大きいことが特徴であった。

細孔を連続的に評価可能な NLDFT 法による細孔分布図を図 3 に示す。細孔直径 2nm 以下のマイクロ孔は、ヤシガラや木質と比べ低い値となるが、大きく空いていることが確認できた。 $2\text{nm}\sim 50\text{nm}$ のメソ孔では、 $5\sim 10\text{nm}$ にピークを持っていた。水銀圧入法による細孔分布図を図 4 に示す。トリポラスは比較活性炭と比べてメソからマクロにかけて大きな細孔を有していることも確認された。

表1. トリポーラス代表的なサンプルと各種活性炭の窒素吸着法による評価結果まとめ

種類	形状	N ₂ -BET 比表面積 (m ² /g)	充填密度 (g/cm ³)	BJH 細孔容積 (cm ³ /g)	MP 細孔容積 (cm ³ /g)	全細孔容積 (cm ³ /g)
トリポーラス	粒状	966	0.11	0.5	0.35	0.78
	粒状	1057	0.24	0.39	0.38	0.75
	ペレット状	964	0.26	0.65	0.27	0.95
ヤシガラ系A	粒状	929	0.51	0.06	0.4	0.41
ヤシガラ系B	粒状	1138	0.46	0.1	0.47	0.52
石炭系A	破砕状	1038	0.43	0.19	0.51	0.55
石炭系B	ペレット状	1049	0.46	0.1	0.46	0.48
木質系	粉末状	1311	0.19	0.65	0.64	1.01

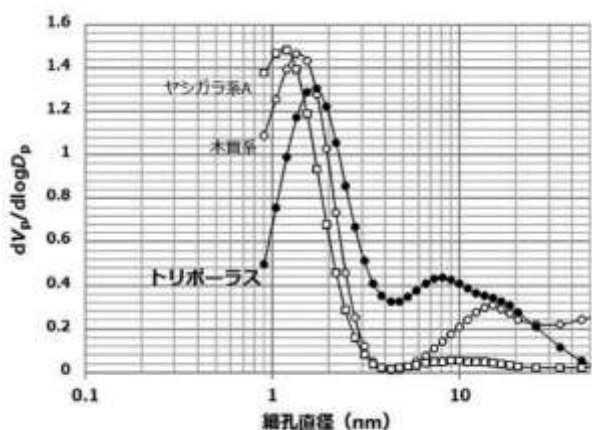


図3. トリポーラスおよび活性炭のNLDFT 曲線

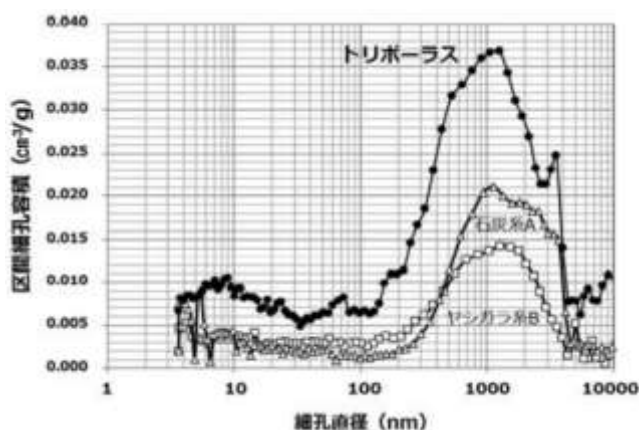


図4. 水銀法による細孔分布曲線

(図3、4 出典：前出)

(3) トリポーラスの吸着特性

吸着剤としての基本的な機能は、平衡着特性にある。吸着量は、吸着剤の単位重量あたりの面積で決まるので、ヤシガラ活性炭とトリポーラスとは、ほぼ同等の値であるためヨウ素の吸着量は、ほぼ同一の結果となった(図5)。一方、分子量(=320)のメチレンブルーでは、トリポーラスの方が大きい吸着量を示す(図6)。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS)の場合は、吸着量だけではなく、吸着速度でも大きな違いが認められた。両者の粒子内の拡散係数を算出したところトリポーラスの方が10倍速い結果となった(図7)。これから、トリポーラスの基本的な特徴は、①分子量の大きな分子構造体に対する高い吸着容量 ②速い粒子内拡散に起因する高速吸着性があると言えた。

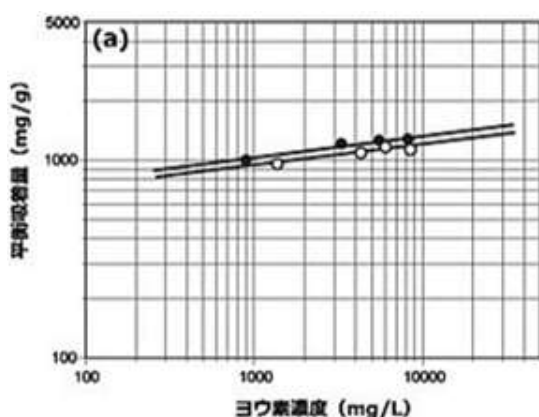


図5. ヨウ素吸着量

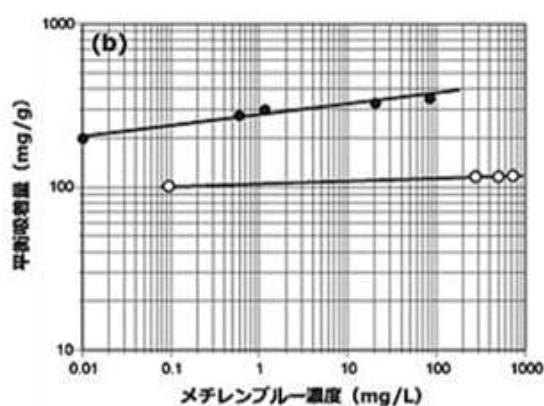


図6. メチレンブルー吸着量

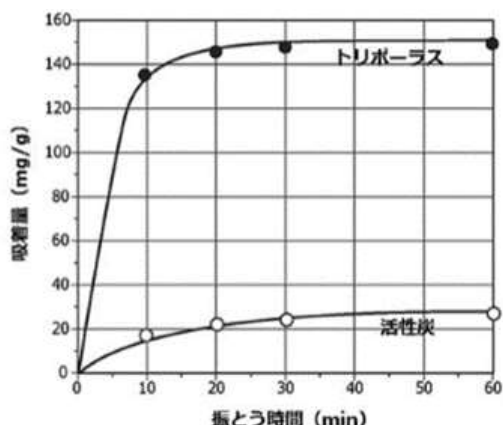


図7. DBS を用いたトリポーラスおよび活性炭の吸着速度評価

(図5、6、7 出典：前出)

(4) 各吸着素材の特性比較

トリポーラス吸着特性を明らかにする目的で、各種体臭成分の原因菌に対する補足効果を既存活性炭A、B、Cと比較試験を行った結果を図8に示す。その結果、トリポーラスは、既存の活性炭に比較して各種体臭成分の原因菌に対する捕捉効果が高いことがわかった。

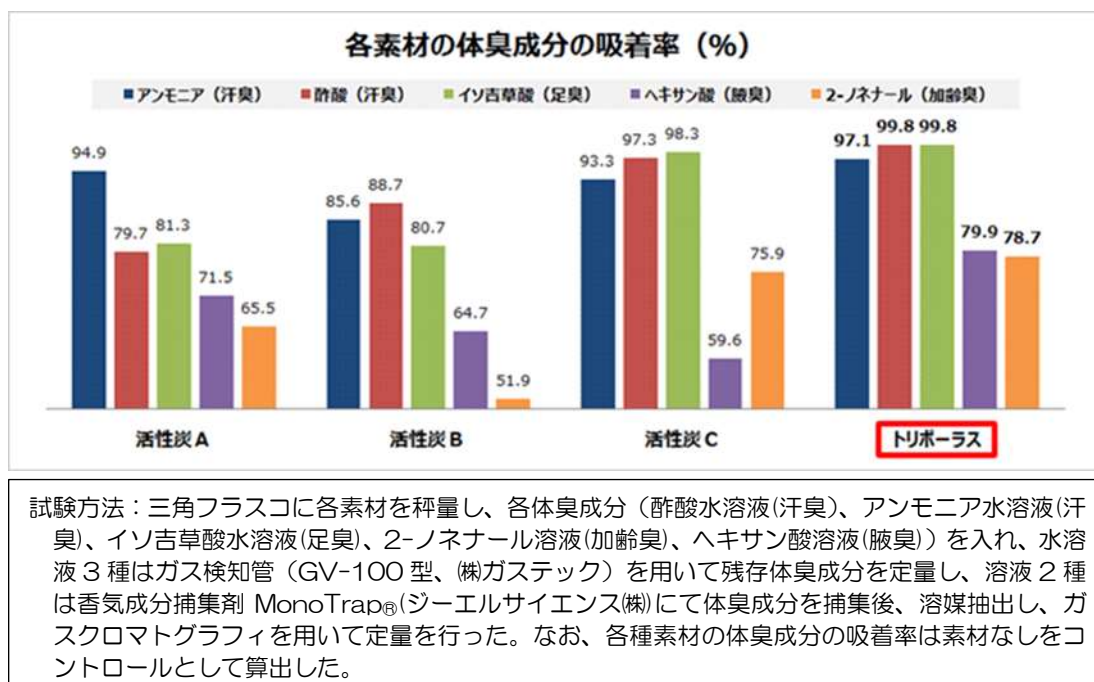


図8. 各種体臭成分に対する吸着特性について

(出典：https://www.rohto.co.jp/news/release/2019/0304_01/)

(5) 液相におけるトリポーラスの応用

- ①浄化用フィルター：トリポーラスの細孔構造を活かした液相での応用例として、浄水フィルターを模した評価の結果、ヤシガラ活性炭に比べ、分子量の大きな DBS 系の除去能においては大きな差を示した。また、高多孔性のためフィルターの圧力損失も減少した。これらの結果は、トリポーラスの水浄化特性として、途上国や新興国の浄水器および非常時用の浄水器に強みを発揮すると期待される。

②トリポーラスは活性炭と比較して大きな有機分子だけでなくアレルギーのようなたんぱく質へも大きな吸着性を示した。ネコアレルギーを溶かした水溶液に、トリポーラスまたは活性炭添加前後におけるアレルギーの濃度をELISA法により定量評価を行った結果を図9に示す。アレルギーの吸着においてもトリポーラスは活性炭よりも高い吸着性を確認できた。また、インフルエンザウイルスにおいても、処理後の水中の低減効果が認められた(図10)。インフルエンザウイルスは直径約100nmであるが、トリポーラスは100nm以上に大きな細孔が空いているため、活性炭よりもウイルスが粒子内部に拡散しやすいと考えられた。

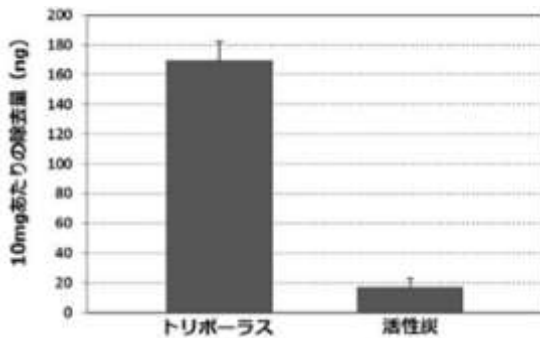


図9. 猫アレルギー (Field 1) 除去量比較

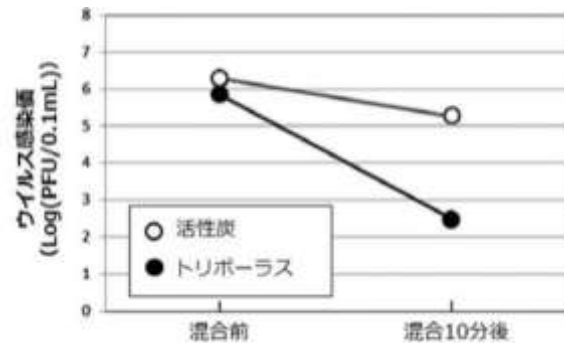


図10. インフルエンザウイルス (H1N1A型) の低減効果

【トリポーラスの特徴】

- ① マイクロ・メソ・マクロという3つの領域に大きな細孔を持つこと。
- ② 細孔直径2nm以下のマイクロ孔は、ヤシガラ系や木質系の活性炭に比較して小さいが、大きく空いていること。
- ③ 2nm~50nmのメソ孔は、5~10nmにピークを持つ特徴的なメソ孔が存在していること。
- ④ トリポーラスは活性炭と比べてメソからマクロにかけて大きな細孔を持つこと。
- ⑤ 分子量の大きな分子構造体に対して高い吸着容量を持つこと。
- ⑥ 速い粒子内拡散に起因する高速吸着性があること。
- ⑦ 液相中では細孔構造を活かし、分子量の大きな物質の分離・除去することができる。
- ⑧ トリポーラスは高多孔性のためフィルターの圧力損失の低減化にも貢献する。
- ⑨ アレルギー物質、インフルエンザウイルスの水中下での除去効果もある。

【本技術の応用事例・想定用途】

イネの籾殻由来の多孔質炭素材料であるトリポーラスは、既存の活性炭とは異なる特徴的な細孔分布を有することから、各種体臭成分への吸着特性に優れるとともに、各体臭の原因菌の捕捉効果も高いことが見いだされた。今後、加齢臭をはじめとする体臭除去のアプローチとして、本材料を洗浄剤などの吸着材として応用することで、より効果的なアプローチが可能になると見られる。また、トリポーラスは、用途に合わせて形状や粒度(メッシュ)を調製できるので、消臭繊維などのアパレル分野から、浄水フィルターなどの水浄化分野、エアフィルターなどの空調産業分野、洗浄剤などのヘルスケア分野まで幅広い応用が期待される。

専門家による目利きコメント

イネのもみ殻から得られた多孔質炭素材料は、独自の細孔構造から既存の活性炭とは異なる特徴的な吸着特性を示すことが見いだされた。これらの機能は消臭繊維、浄水フィルター、エアフィルターなど様々な用途に応用ができる可能性があるとともに、その素材が余剰バイオマス利用していることから、環境に配慮した循環型社会、SDGs への貢献を期待したい。

お問い合わせ

ソニー株式会社 知的財産センター

知的財産インキュベーション部

<https://www.sony.com/ja/SonyInfo/triporous/contact.html>