

平成15年度 特許出願技術動向調査報告書

光触媒 (要約版)

<目次>

第1章 光触媒分野の特許出願動向と特徴	1
第2章 政策動向	20
第3章 光触媒製品の市場動向	23
第4章 研究開発動向と課題	25
第5章 詳細分析	30
第6章 提言	37

平成16年3月

特 許 庁

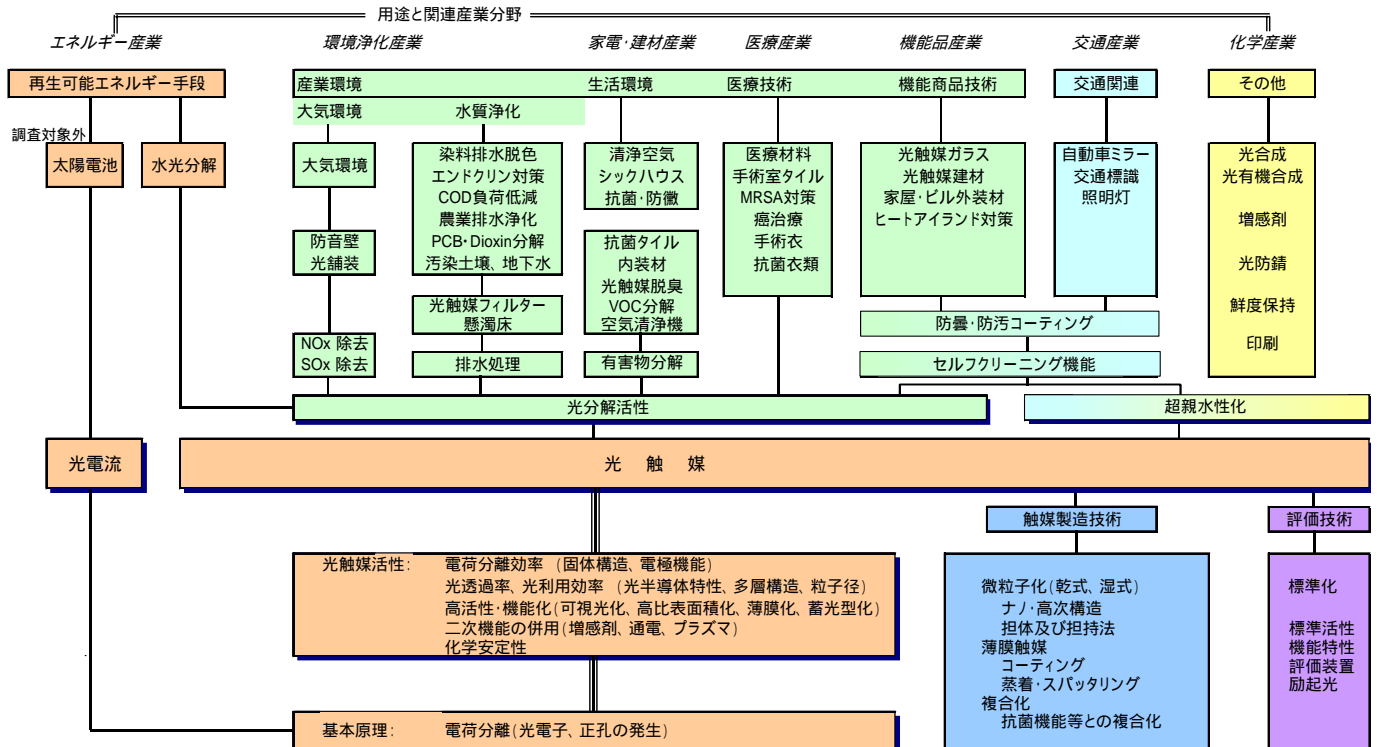
問い合わせ先
特許庁総務部技術調査課 技術動向班
電話：03-3581-1101(内線2155)

第1章 光触媒分野の特許出願動向と特徴

第1節 光触媒の技術俯瞰図

光触媒の分野では技術の進展、新製品の開発発表が相次いでおり、毎日のように新聞紙上を賑わせている。産業環境、生活環境等に密接して光触媒技術が有効に機能し、また光触媒機能を応用した医療産業、機能商品、交通関連商品が開発されるようになった。最初に光触媒技術の全体像を表現した俯瞰図を図-1に示す。既に工業技術として利用されてきた分野には産業環境分野、生活環境分野があり、抗菌・防汚性タイル、空気清浄機、防曇ミラー、防曇ガラス、医療機器、交通産業分野などでも利用が進んでいる。これらは機能面からみた分類であるが、基本原理として光触媒活性を支える活性向上、可視光化、安定化等の基礎的技術、さらに触媒調製、触媒開発に関連する技術、そして活性評価のための各種技術に支えられていることが理解できよう。

図-1 光触媒技術の技術俯瞰図



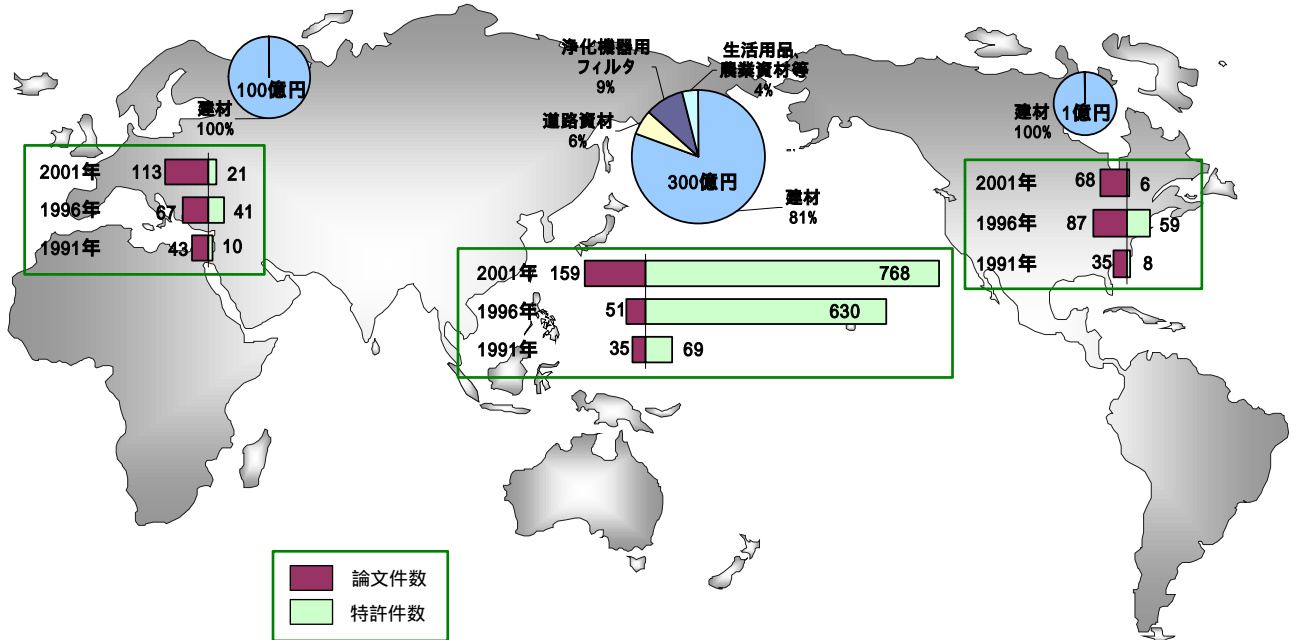
出典：(株)ダイヤリサーチマーテック

第2節 光触媒の市場規模と技術開発の全体像

世界の三極（日本、米国、欧州）について光触媒市場の規模（2002年）、特許および論文数（1991、1996、2001年）を比較したのが図-2である。いずれの面でも日本が圧倒的に多く、世界をリードしている。日本では特許出願件数が1991、1996、2001年の10年間で増加傾向にあるが、欧米では1996年に比較して2001年度の特許出願件数が減少した。一方論文数でも日本では増加傾向が見られ、研究活動が活発に続けられている。欧州では日本と同レ

ベルの論文件数であるが、米国では 2001 年に減少しており、やや停滞しているように見受けられる。

図-2 光触媒の市場規模と技術開発状況



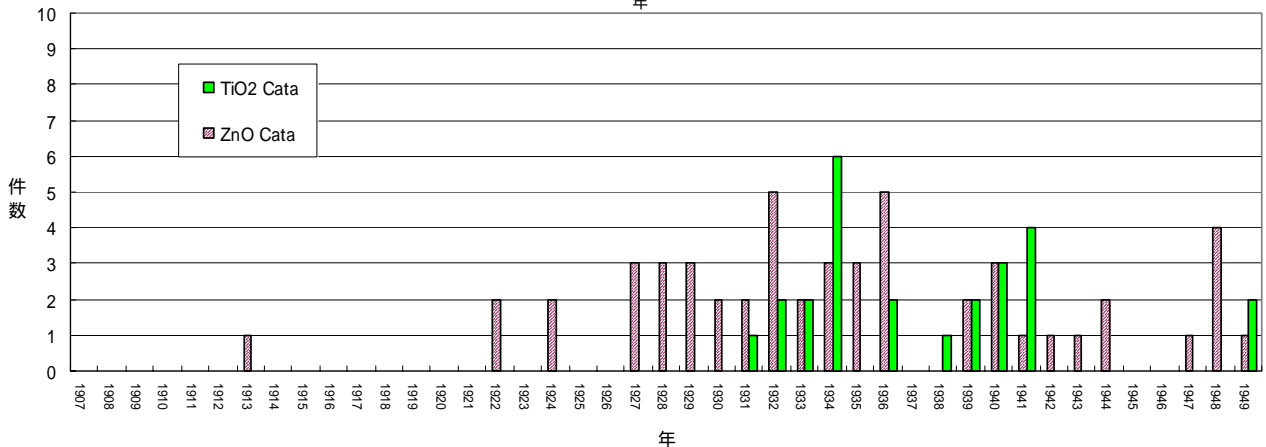
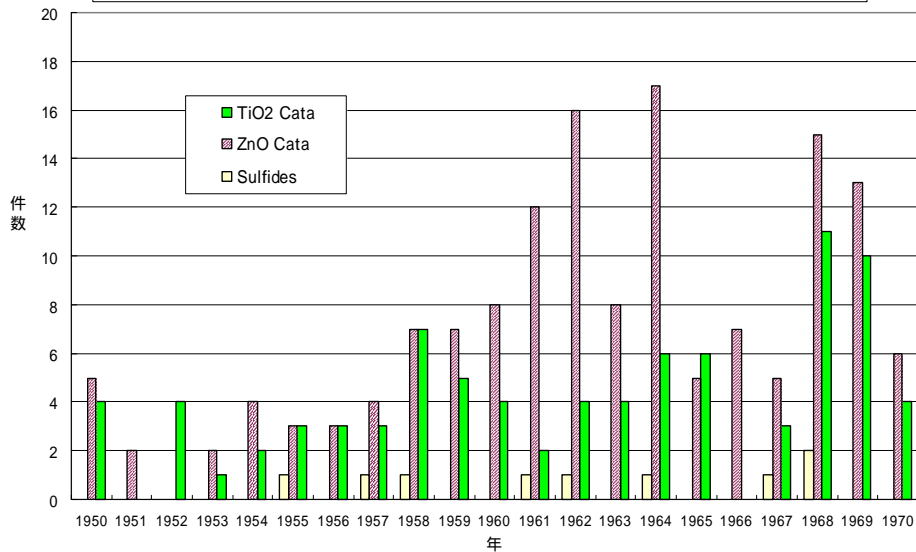
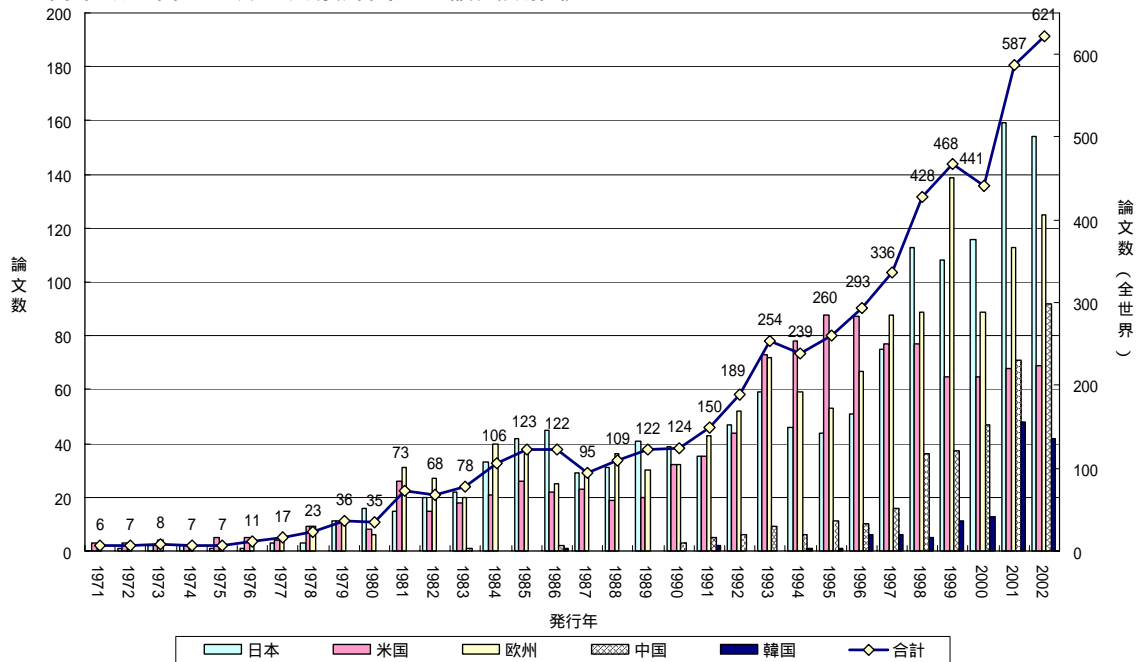
光触媒市場規模は 2002 年の推定値、2003 年は日本 400 億円、欧州 150 億円、米国 23 億円程度と推定
 出典：光触媒製品フォーラム発表の市場規模などを基に(株)ダイヤリサーチマーテック作成

第 3 節 光触媒の歴史と状況

光触媒の研究は 20 世紀に入って白色顔料である酸化亜鉛、酸化チタンの塗料や繊維製品への応用で観測されるチョーキング現象の理解と対策を目的として開始されたように思われる。1930 年頃には水に光を照射して過酸化水素を製造するような研究が行われており、各種有機物の酸化に光触媒上に生成した活性な酸素種が光化学に係わることが現象として理解されるようになった。光化学自体は光の量子説以前の 19 世紀に開始されていたが、この成果と光半導体酸化物、光触媒反応が理論で結ばれるには時間が必要であったことが理解できよう。1972 年に Nature 誌に発表された本多・藤嶋効果はそれまで積み上げられてきた研究成果を結ぶ大きな発見であった。図-3 に 20 世紀以降の光触媒関連文献数の推移を示した。1970 年以前は触媒材料 (TiO₂, ZnO) 別の統計となっている。1990 年頃から東京大学の研究グループが中心となり、多くの企業との共同研究で酸化チタンを種々の材料にコーティングし、防汚・抗菌、脱臭などの機能を付与する研究を開始した。実際に光触媒を用いた製品が上市されるまでには数年の時間を要したが、光触媒作用の制御、耐久性の向上、コストなどの問題が徐々に克服されてきた。さらにそれまで全く知られていなかった光励起親水性化現象が東陶機器、東京大学の研究者により 1994 年に発見され、特許出願が行われた。この成果は学術的にも新規であり、1997 年に Nature 誌に発表された。また発見された機能は多くの範囲で実用化の可能性があるため、東陶機器による強力な特許戦略が実施された。光触媒の酸化機能、親水性化機能を組み合わせたセルフクリーニング機能はすでに防曇性の建築用ガラス、鏡、車輛

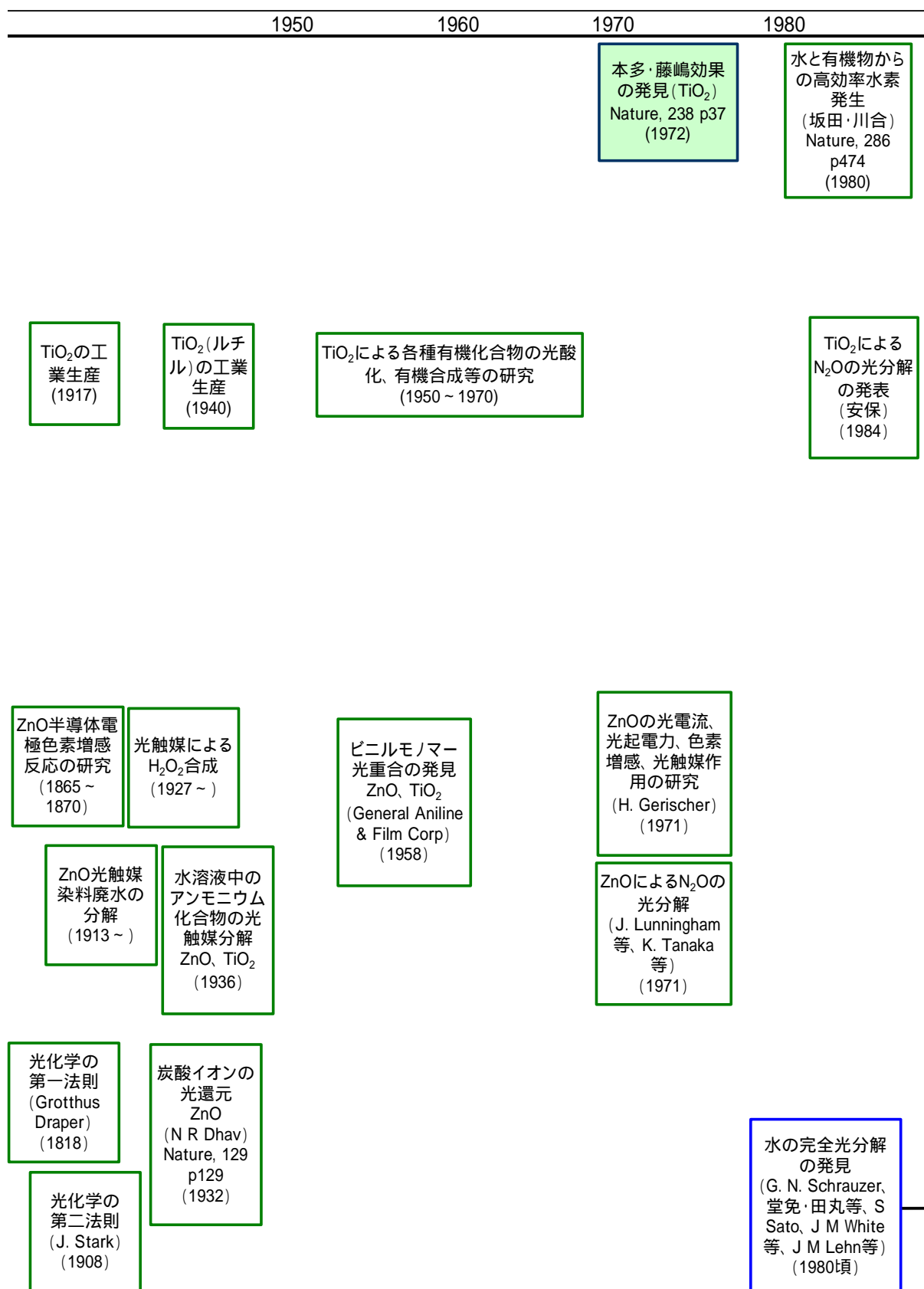
窓などに利用され、今後大きな市場展開が予想される。こうした光触媒の歴史的な事項を図-4に整理して示した。

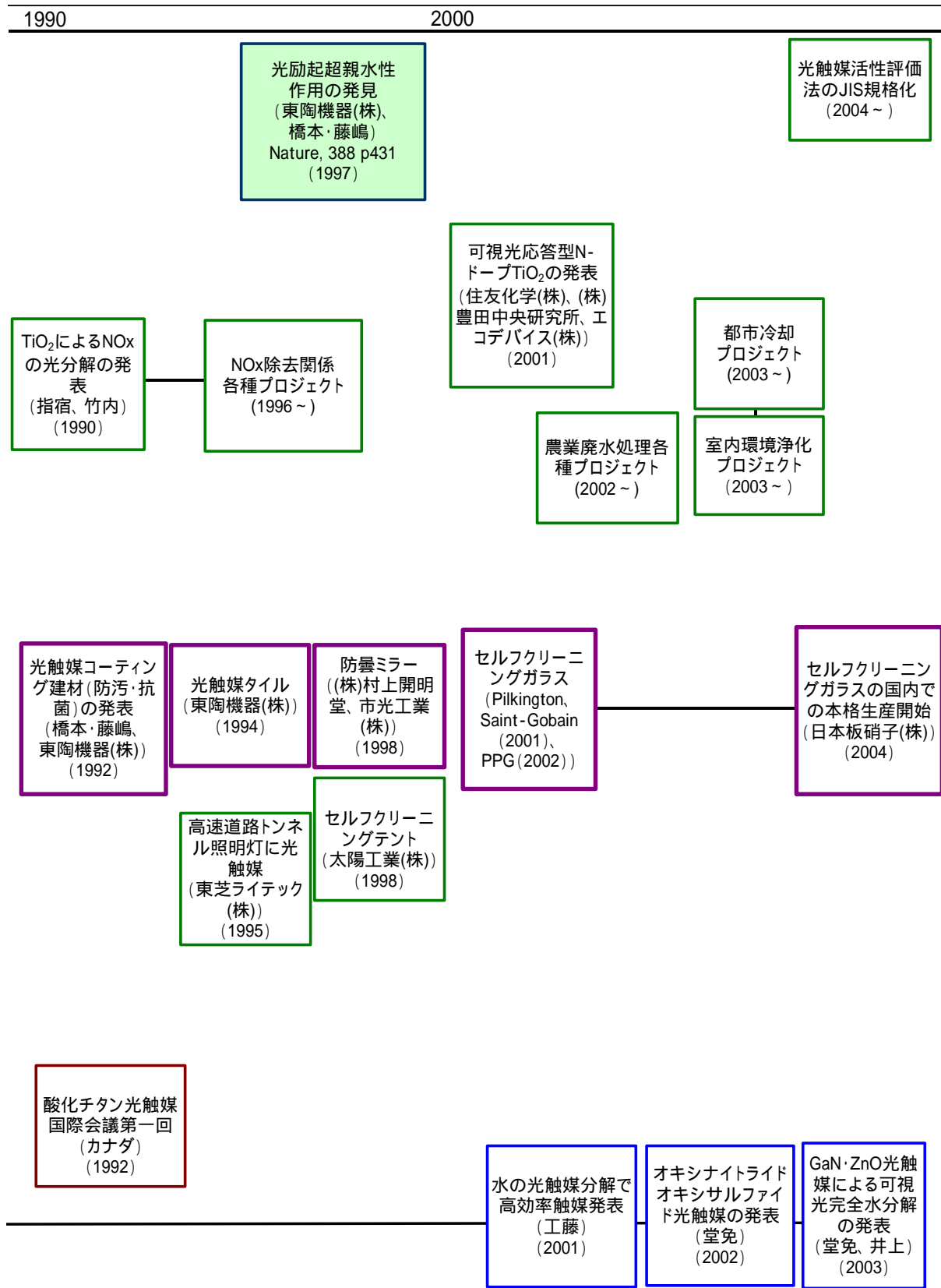
図-3 日米欧を含む世界の光触媒関連の論文数推移



データベース：Chemical Abstracts、検索式は付属資料を参照

図-4 光触媒の歴史



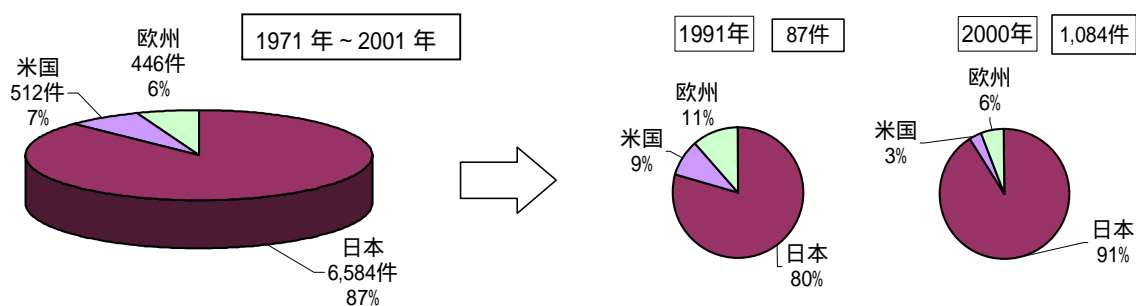


出典：(株)ダイヤリサーチマーテック

第4節 光触媒分野での特許出願状況と出願件数の推移

1971年以降で日米欧三極の特許出願件数の分布および、1991年、2000年について10年間の変化を図-5に示した。30年間の全特許出願件数は7,542件であったが、その87%が日本からのものであり、米国、欧州は7%、6%を占めるにすぎない。しかも1991年に比較して2000年には特許件数が12倍と大幅に増加し、また日本の割合が80%から91%に増加している。この背景には光触媒作用の二大原理と考えられる本多・藤嶋効果(1969年頃発見、1972年発表)、光励起親水性化効果(1994年発見、1997年発表)が日本で発見されたことが大きく貢献している。特に後者は防曇鏡、セルフクリーニングガラスなど、我々の生活に密着した環境で光触媒の機能を活かした多様な用途が期待されることから、光触媒製品の製造、利用の両面で特許件数の飛躍的増加の原因となった。

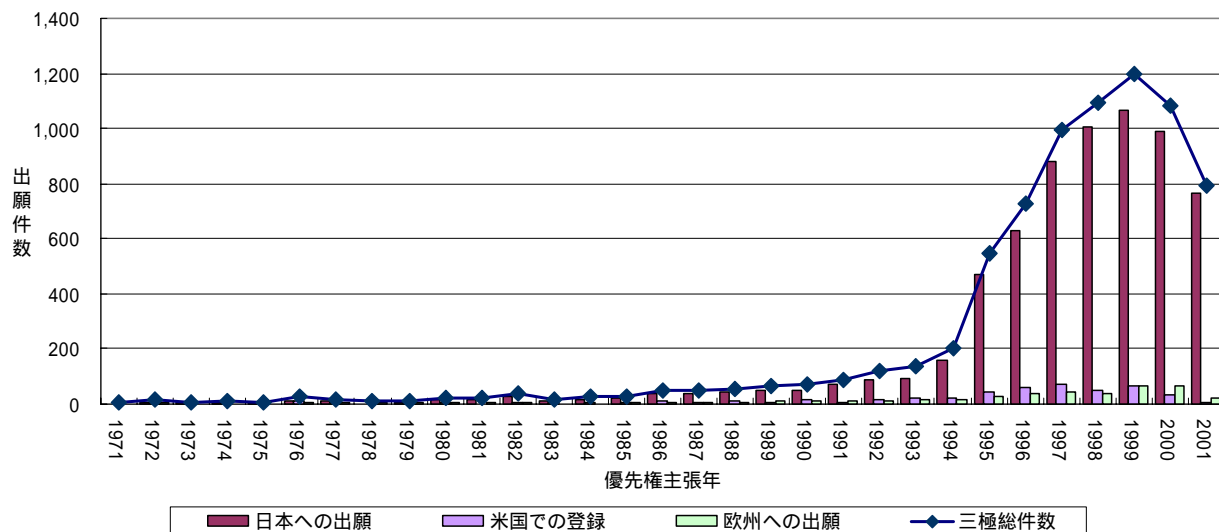
図-5 日米欧三極への光触媒関連特許出願件数と分布



注：情報検索はPATOLIS, WPIベース、検索式は付属資料を参照

1971～2001年の約30年間における特許出願件数推移を図-6に示した。1993年までの間、特許出願件数は緩やかに増加を続けてきたが、1994年の光励起親水性化効果の発見以降、急速に出願件数が増加し始めている。

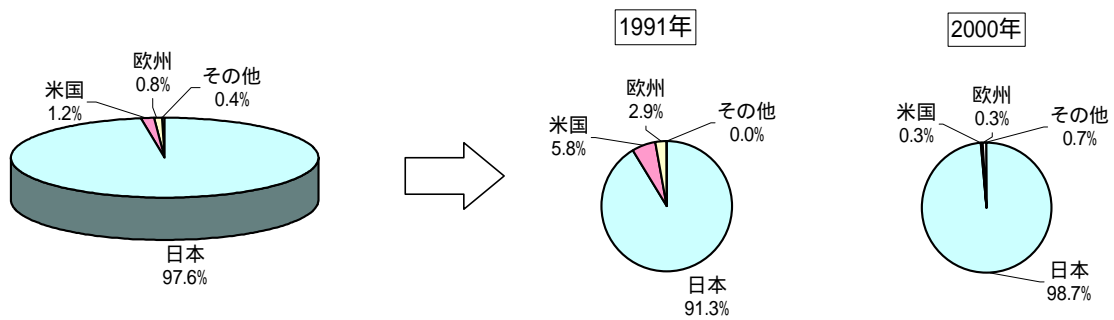
図-6 日米欧三極への光触媒関連特許出願件数の推移



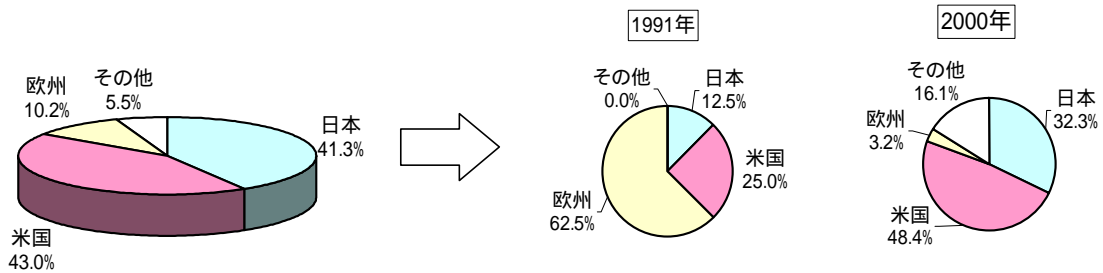
特許件数について出願人の国籍別に解析したのが図-7 である。日本特許の出願機関の97.6%は日本国籍であるが、米国特許では米国籍機関からの出願は43.0%で、日本からの出願が41.3%と多い。欧州特許ではさらにこの色彩が強く、日本54.5%、米国21.1%で欧州諸国からの出願は19.5%に過ぎない。

図-7 日米欧三極への光触媒関連特許出願における出願人国籍状況

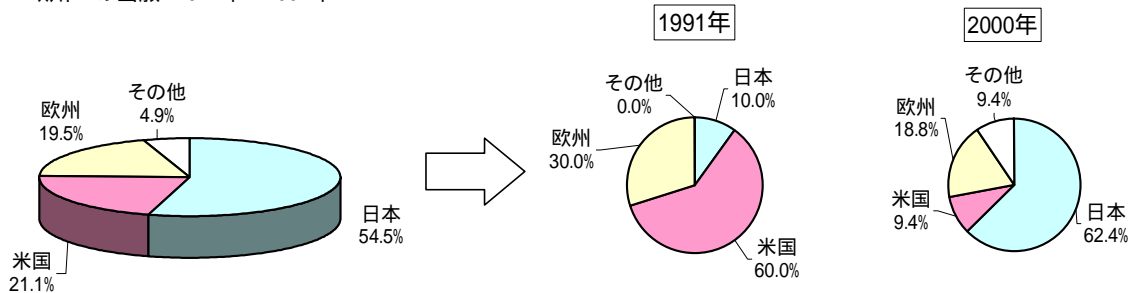
日本への出願 1971年～2001年



米国での登録 1971年～2001年

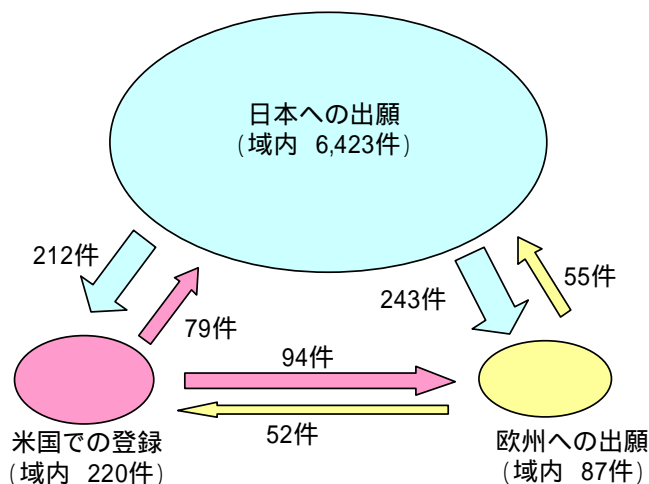


欧州への出願 1971年～2001年



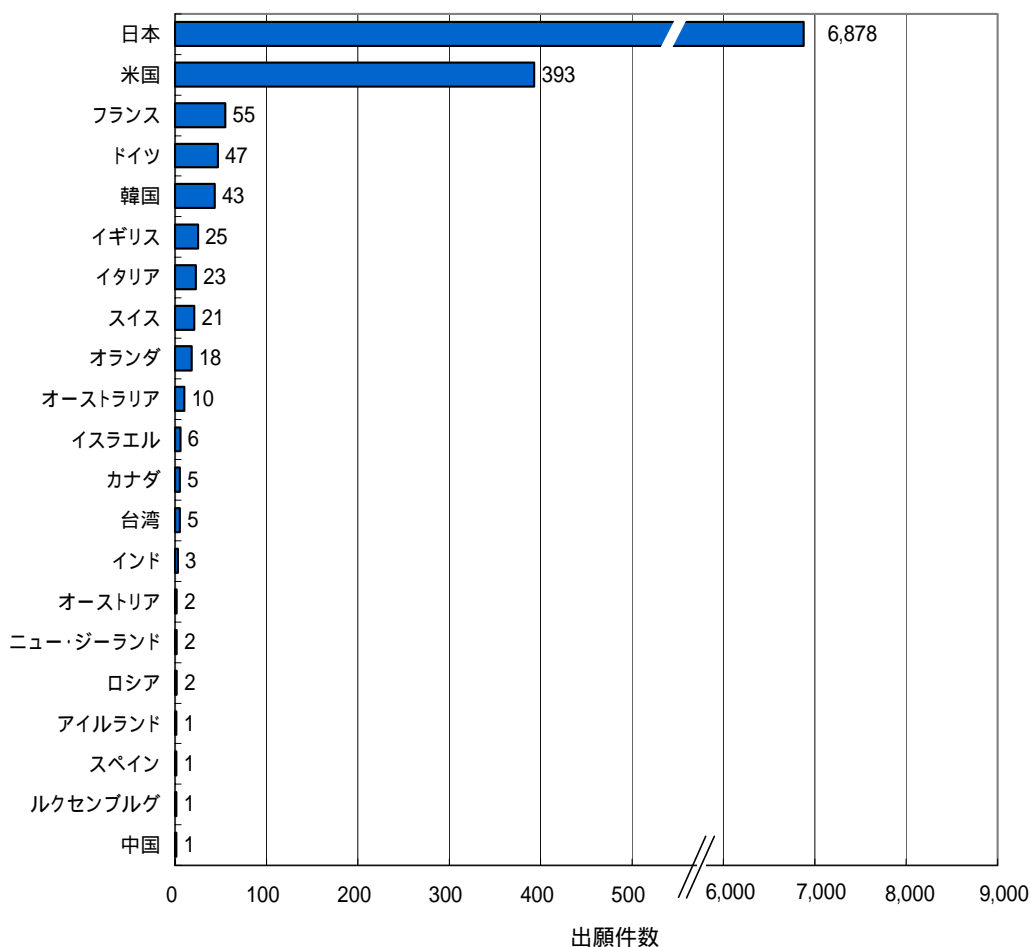
一方、日米欧三極間の特許出願件数を整理すると図-8 のようになる。欧米の光触媒分野の特許出願の多くが日本からの出願であることが理解できよう。同図は日米欧三極間の特許出願件数解析であり、これ以外に世界各地からの出願がある。

図-8 日米欧三極への光触媒関連特許出願における出願人の域間の相互出願状況解析



光触媒関連の特許出願件数を出願人国籍別に解析した結果を図-9 に示した。日本が突出している他、米国、仏、独、韓国と続いている。

図-9 日米欧三極への光触媒関連特許出願における出願人国籍別解析



第5節 特許出願上位企業

特許の出願人別件数を上位出願人を選んで解析したのが図-10である。東陶機器が単独企業としては突出した出願件数となっているが、これは1994～1997年頃に行われた光励起親水性化効果を実用化するための特許戦略の影響である。そこで図-11には1992～2001年の10年間における上位出願人の件数推移を示した。東陶機器の出願件数は2001年でも首位であるが、出願件数は1998年以降、減少に向かっている。

図-10 日米欧三極への光触媒関連特許出願における上位出願人と出願件数（1971～2001年）

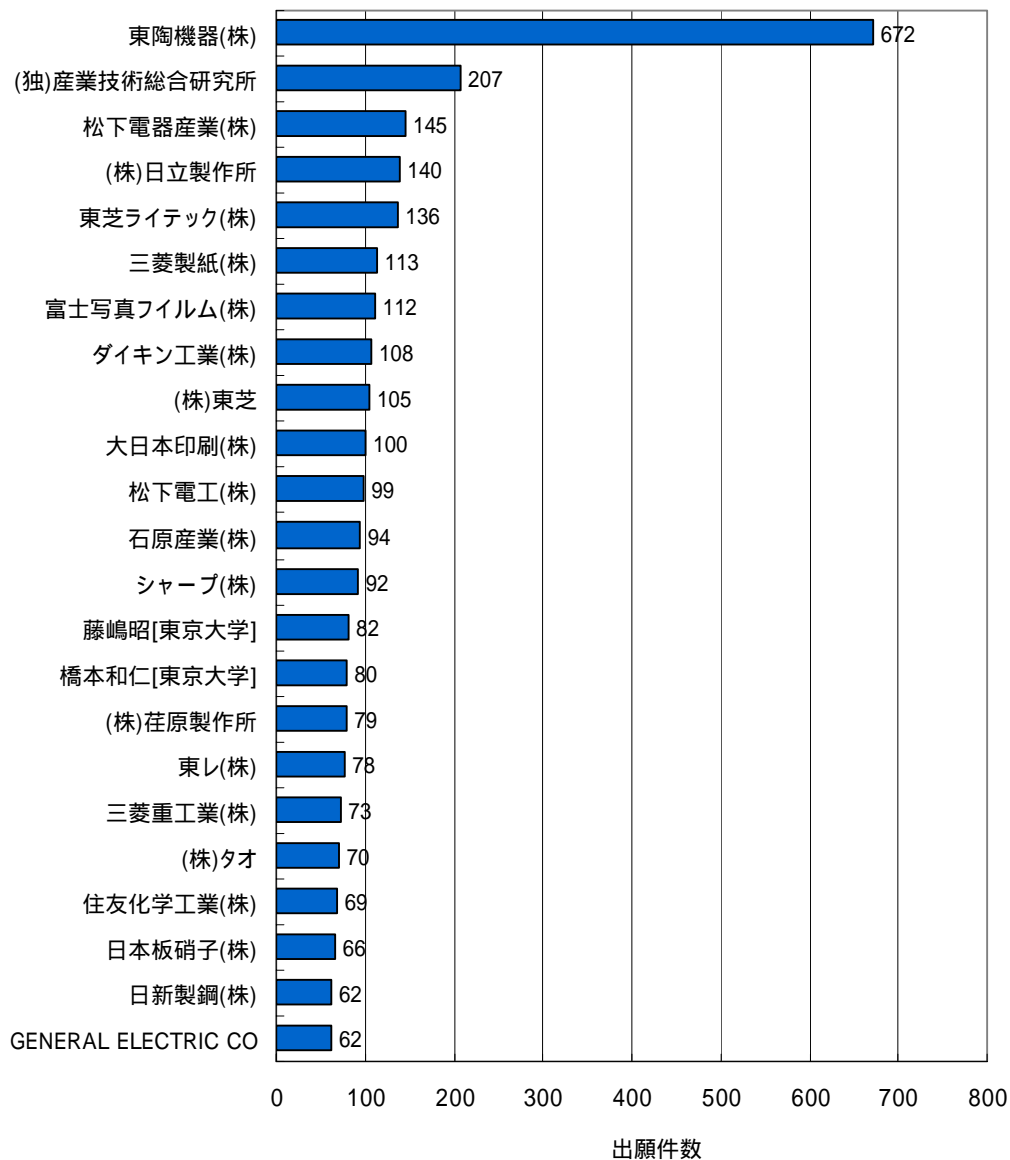
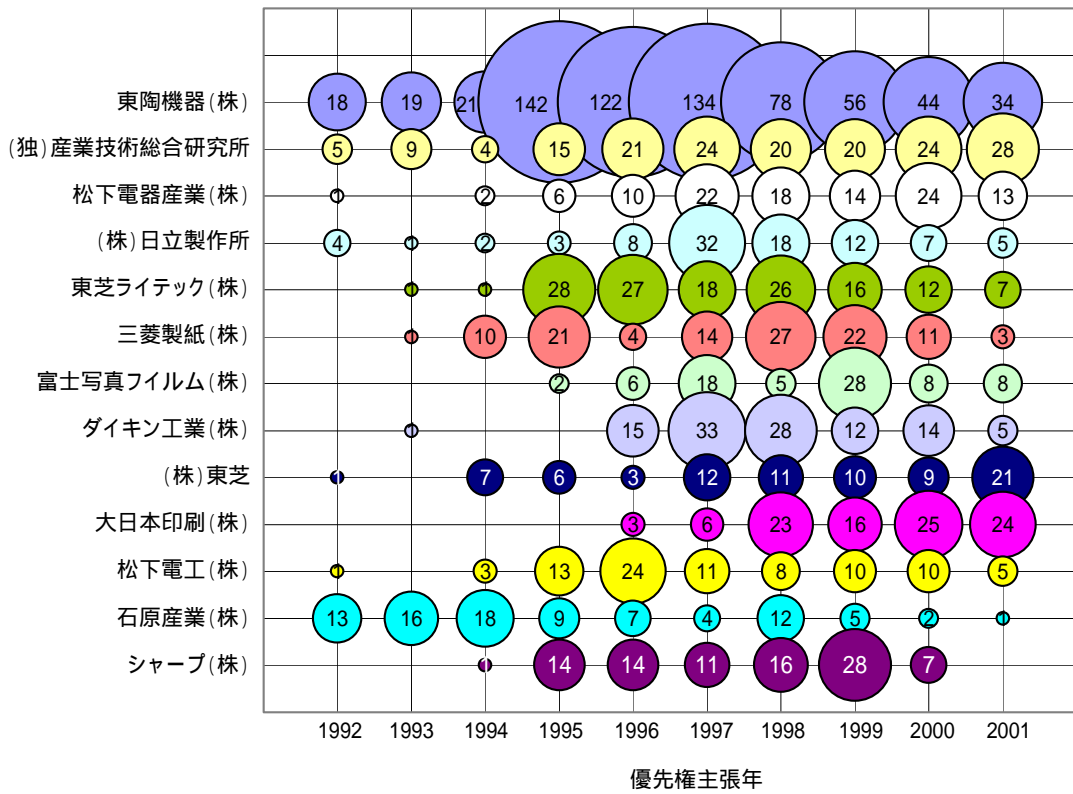


図-11 日米欧三極への光触媒関連特許出願における上位出願人と出願件数の推移



日米欧三極別の出願機関別件数推移解析を行った結果を図-12、図-13、図-14 に示した。

図-12 日本への光触媒関連特許出願における上位出願人と出願件数推移

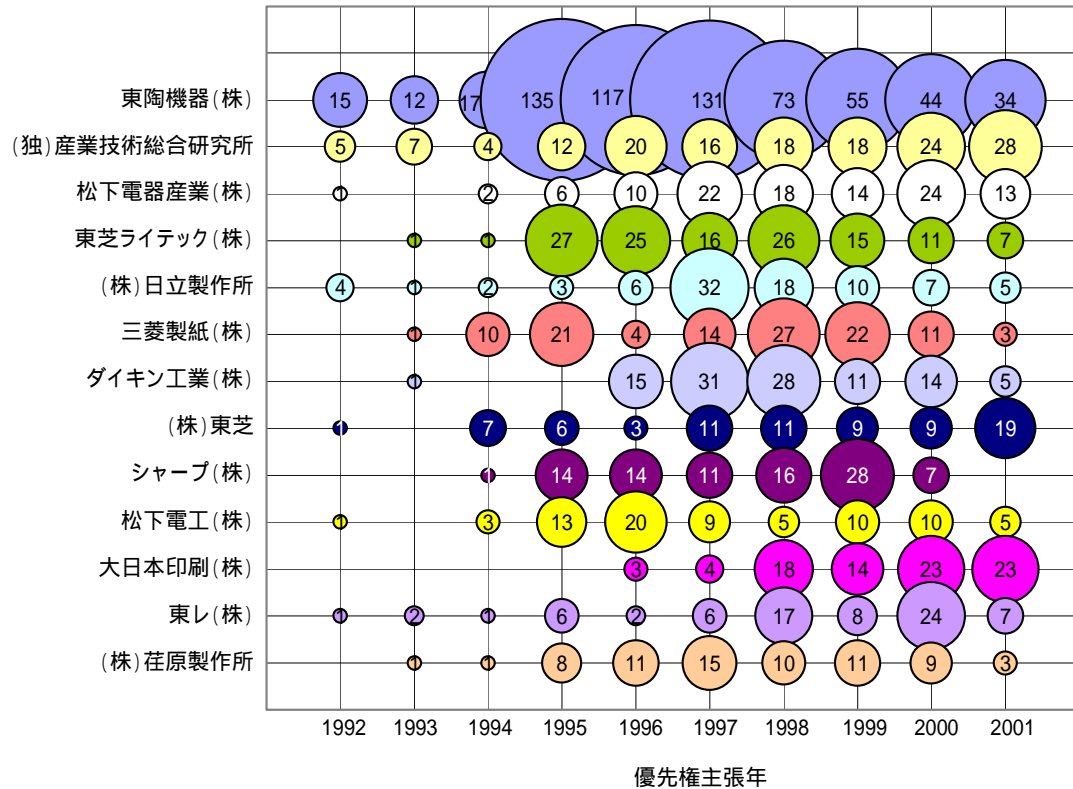


図-13 米国への光触媒関連特許出願における上位出願人と出願件数推移

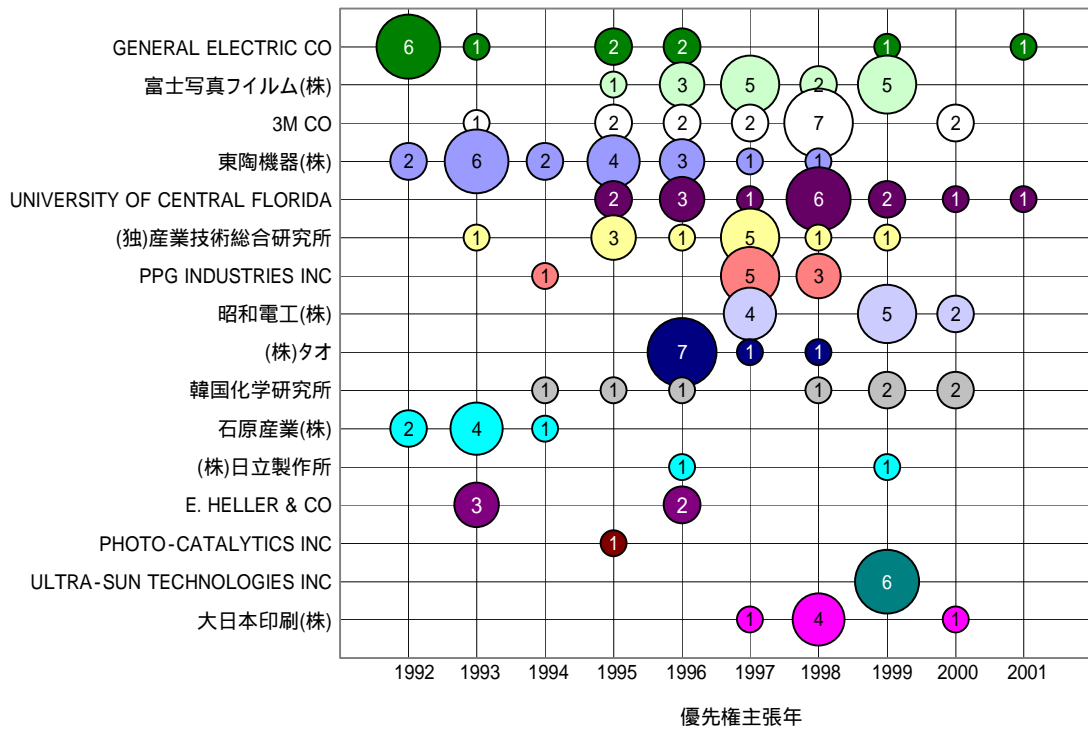
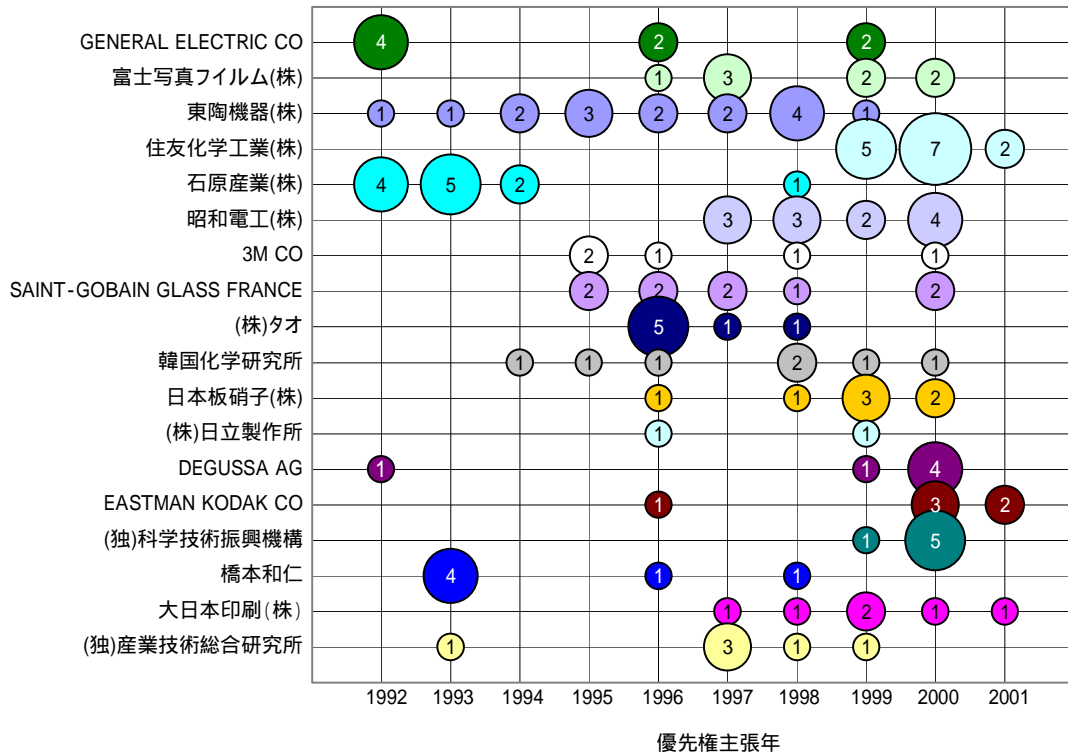


図-14 欧州への光触媒関連特許出願における上位出願人と出願件数推移



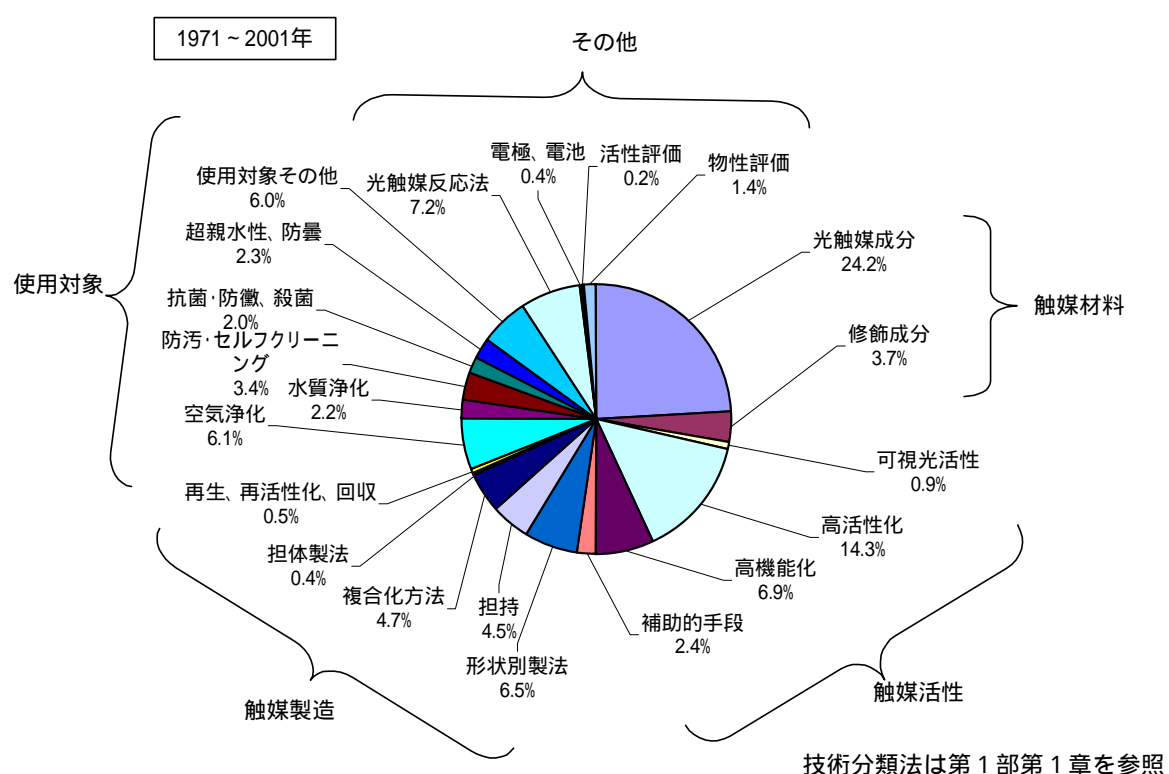
日本への特許出願上位機関は東陶機器であり、産業技術総合研究所、松下電器産業と続いている。米国ではGeneral Electric Co、富士写真フイルム、3M Coが上位出願機関であるが、その内容は半導体光触媒に関連したものではなく、光触媒重合、光レジストおよび印刷・画像等に関連した特許である。酸化チタン系光触媒に関連した特許出願件数は東陶機器、Univ

Central Florida、産業技術総合研究所、PPG Industries Inc と続いている。欧州の状況は米国と類似しており、General Electric Co、富士写真フイルムが上位にある。酸化チタン系光触媒関連では東陶機器、石原産業が1992年と早くから光触媒関連の特許を欧州に出願してきた。抗菌・防汚機能の光触媒タイル等の欧州市場展開をこの時点から予定していたことが理解できよう。

第6節 技術分野別の特許出願動向

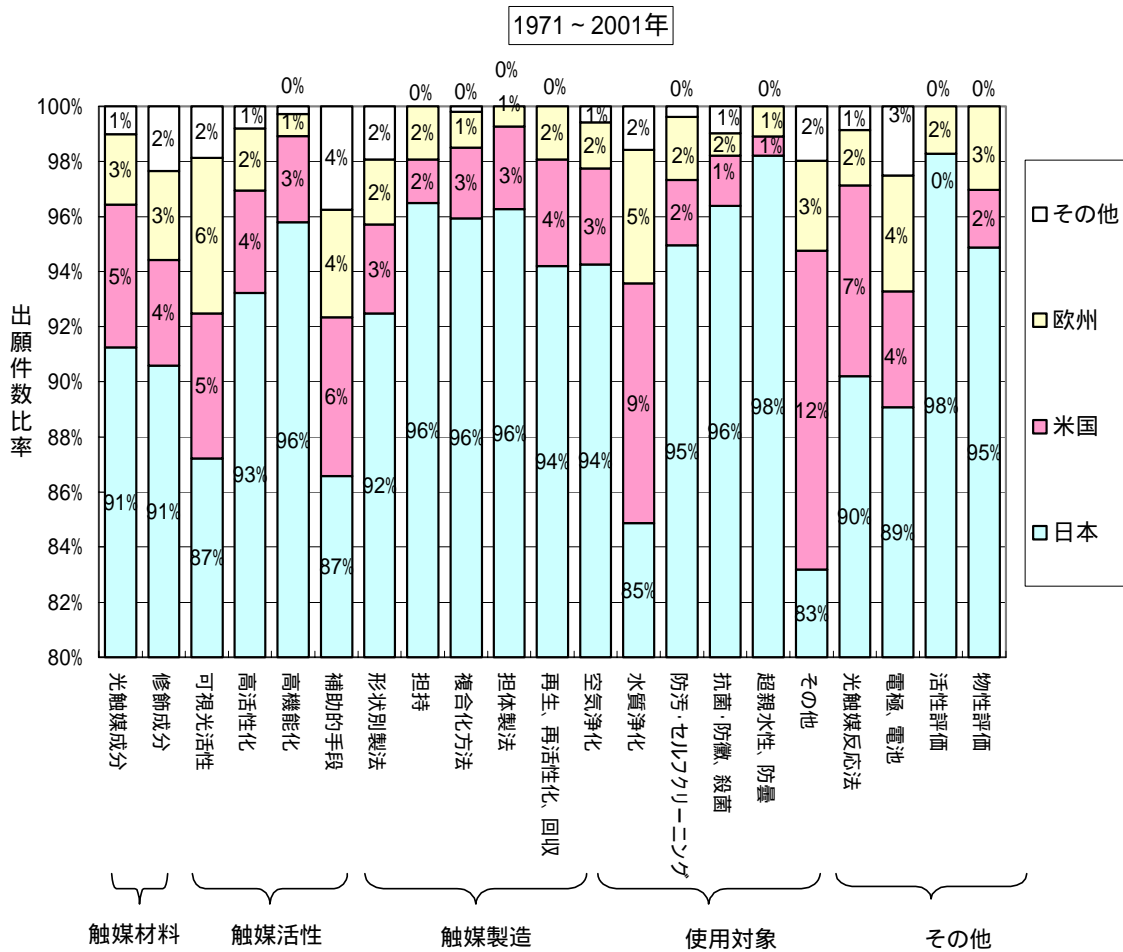
光触媒関連の出願特許、および論文について同一の技術分類軸で分類し、技術内容別の出願件数、研究機関別の特徴、技術開発の流れの解析を試みた。技術分類は第1章に整理して示している。1件の特許あたりに複数の分類が付与されるので出願件数の絶対値とは異なる。技術分類項目および1971～2001年の全特許の技術分類結果を図-15に示した。各技術分類の割合(%)は出願特許に対して付された複数の技術分類数の合計に対する当該技術分類合計数の割合を示している。

図-15 光触媒技術分野別の日米欧三極全体特許の分類



日米欧三極別に出願件数を解析し、地域別シェアを拡大して図-16に示す。特許出願件数の圧倒的に多い日本が全ての技術分野で80%を越えるシェアとなっているが、技術開発で先行した抗菌・防黴、殺菌関係および超親水性、防曇関係は96%、98%が日本からの出願である。一方水質浄化では欧米を中心に研究が盛んであり、日本からの出願は85%と他の技術分類に比較すれば少ない。

図-16 特許出願件数の光触媒技術分野ごとの日米欧三極出願地域解析



第7節 注目出願人、発明者等の特許動向

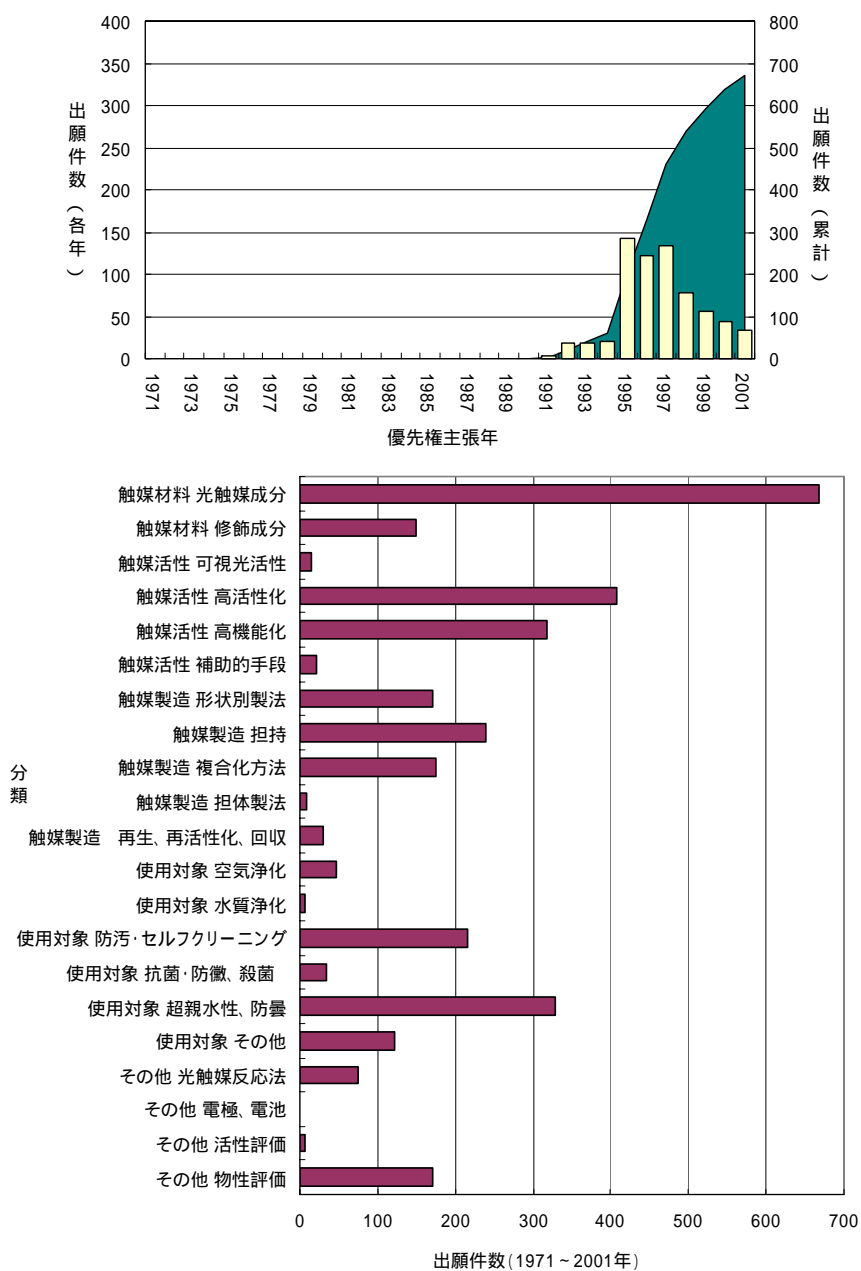
日米欧三極全体の出願特許数を比較して件数の多い国内企業について技術分野を比較したのが図-17である。特許出願件数の多い東陶機器が多くの技術分野で世界10位以内の出願件数となっているほか、産業技術総合研究所、松下電器産業、日立製作所が多くの技術分野で世界10位以内の出願件数となっている。東陶機器は水質浄化や光触媒電極に関する特許出願が少なく、産業技術総合研究所は防汚・親水性化関連の特許出願が少ない。水の光分解など、その他に分類される技術分類での出願件数の多いのが目立つ。

図-17 光触媒技術分野における上位特許出願機関の注目分野比較

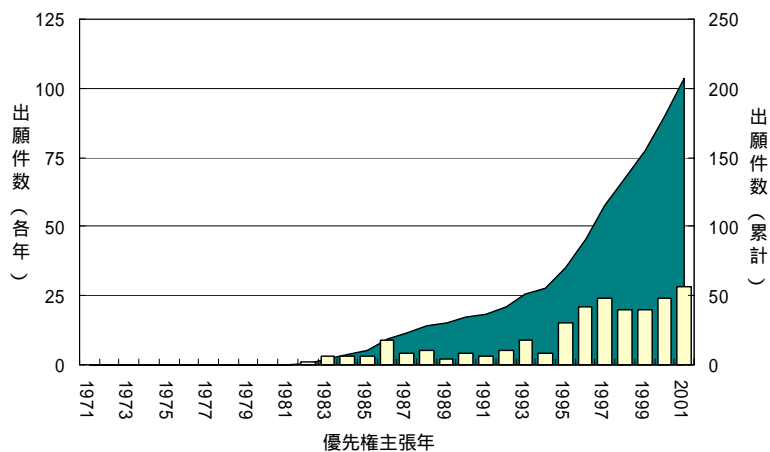
		<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> 世界10位以内 11-20位 21-30位 31-40位 </div>											
出願人		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		東陶機器(株)	(独)産業技術総合研究所	松下電器産業(株)	(株)日立製作所	東芝ライテック(株)	三菱製紙(株)	富士写真フイルム(株)	ダイキン工業(株)	(株)東芝	大日本印刷(株)	松下電工(株)	石原産業(株)
技術		大手企業	公的機関	大手企業	大手企業	大手企業	大手企業	大手企業	大手企業	大手企業	大手企業	大手企業	大手企業
材料	光触媒成分	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	修飾成分	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
触媒活性	可視光活性	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	高活性化	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	高機能化	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	補助的手段	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
触媒製造	形状別製法	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	担持	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	複合化方法	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	担体製法	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	再生、再活性化、回収	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
使用対象	空気浄化	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	水質浄化	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	防汚・セルフクリーニング	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	抗菌・防黴、殺菌	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	超親水性、防曇	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	その他(光重合等を含む)	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
その他	光触媒反応性	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	電極、電池	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	活性評価	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	物性評価	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	反応機構	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

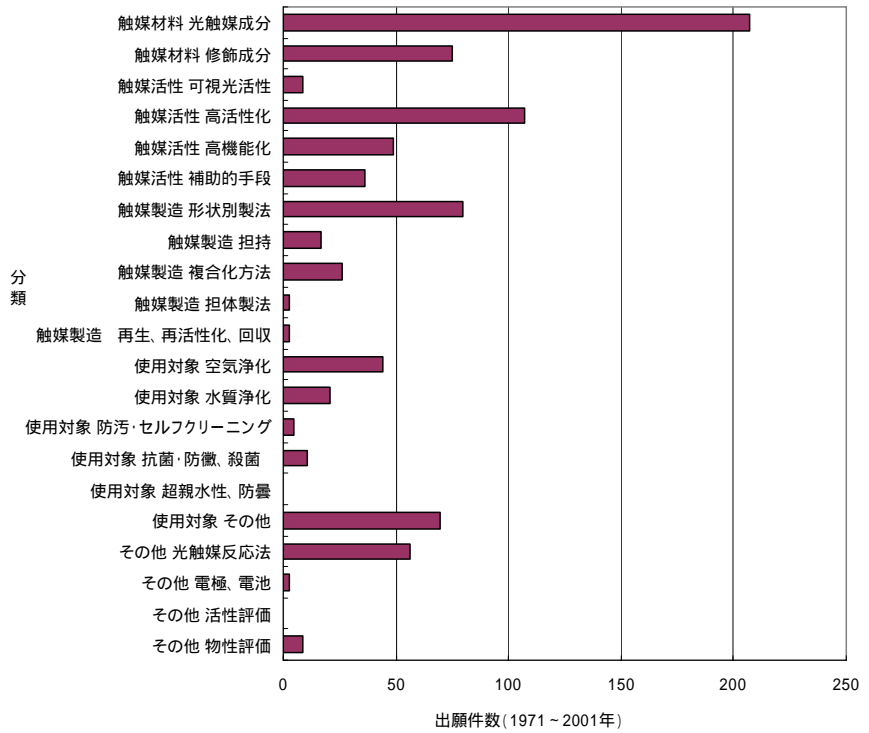
注目出願人として東陶機器、産業技術総合研究所、松下電器産業を選んでその特許出願件数の推移と技術分野を比較した。東陶機器の特許出願は1991年から開始されているが、産業技術総合研究所、松下電器産業では1980年頃には特許出願を開始している。ともに触媒高活性化、高機能化関連、また使用対象では空気浄化が多くなっている。また実用化を目的とした光触媒反応方法(紫外線灯等)に関する特許件数も多い。東陶機器は光触媒の研究開発に三者の中では最も遅く参入し、特許出願も遅かった。光触媒機能を用いる防汚・脱臭性タイルの製造に関する特許出願は1990年に開始されている。しかし1994年に光励起超親水性化効果を発見したのに伴い、広い技術範囲に多数の特許出願を行うことになった。

図-18 光触媒分野における注目出願人の特許出願件数推移と出願技術分野
 (a) 東陶機器(株)

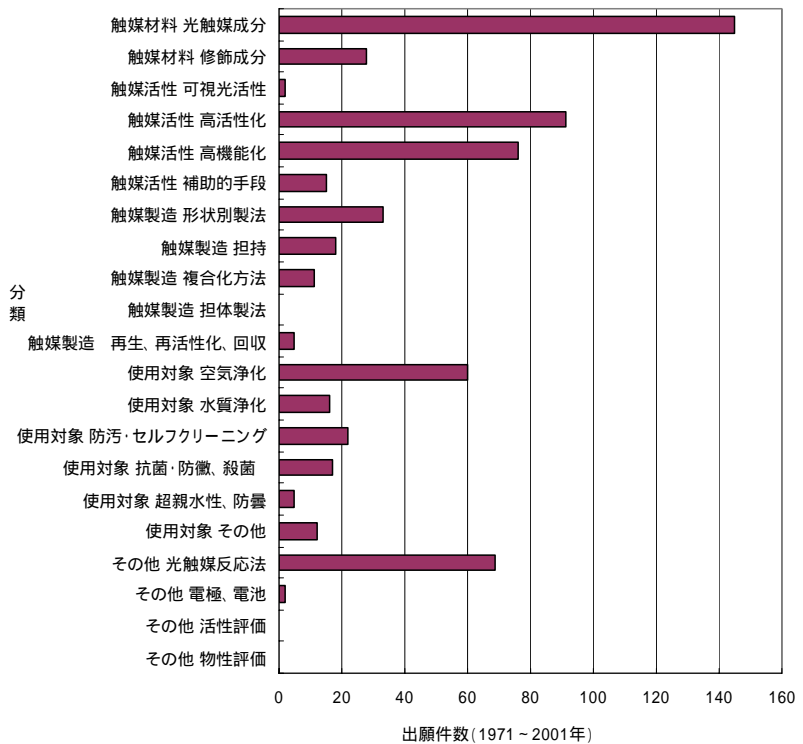
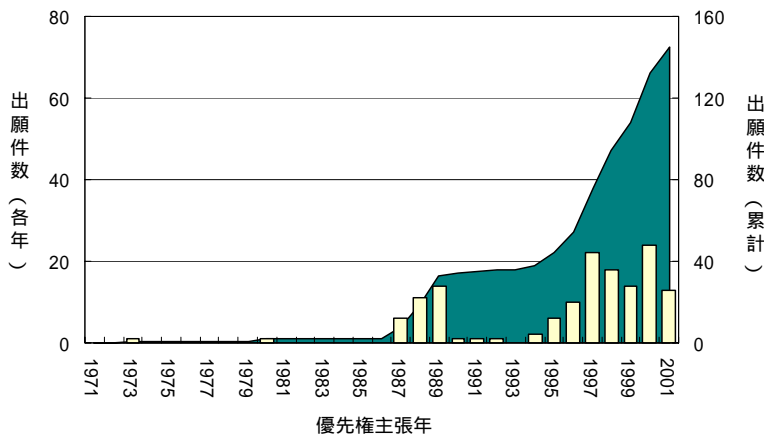


(b) (独)産業技術総合研究所





(c) 松下電器産業(株)



国内の大学、公的機関で特許出願件数の多い注目発明者を表-19 に示した。東京大学の藤嶋、橋本が100件以上と多数の特許出願を行っており、また産業技術総合研究所の埴田、指宿、野浪、東京工業大学の堂免らが続いている。東京大学の渡部の特許は東京大学に勤務後の出願件数である。海外の大学、公的機関による発明者では米国 Univ Texas System の A Heller、Univ Central Florida の NZ Muradov など、欧州 CNRS の P Pichat の出願が多いが、件数自体は日本の研究者に比較してかなり少ない。

表-19 国内の大学、公的機関で光触媒関連特許出願件数の多い注目研究者

順位	発明者	所属	種別	日本特許	米国特許	欧州特許	合計	域内出願	域外出願
1	藤嶋昭	東京大学 大学院工学系研究科 (現 (財)神奈川科学技術アカデミー)	大学	119	15	9	143	83%	17%
2	橋本和仁	東京大学 先端科学技術研究センター	大学	117	15	9	141	83%	17%
3	埴田博史	(独)産業技術総合研究所	公的機関	51	7	4	62	82%	18%
4	渡部俊也	東京大学 先端科学技術研究センター	大学	34	4		35	97%	3%
5	指宿堯嗣	(独)産業技術総合研究所	公的機関	26	4	4	34	76%	24%
6	野浪亨	(独)産業技術総合研究所	公的機関	29			29	100%	0%
7	堂免一成	東京工業大学 資源化学研究所	大学	24		1	25	96%	4%
7	多田弘明	近畿大学 総合理工学研究科	大学	21	3	1	25	84%	16%
9	竹内浩士	(独)産業技術総合研究所	公的機関	24			24	100%	0%
10	渡辺遵	(独)物質・材料研究機構	公的機関	18			18	100%	0%
11	安保正一	大阪府立大学 工学部	大学	15	1	1	17	88%	12%
12	佐藤次雄	東北大学 反応化学研究所	大学	15			15	100%	0%
12	山本春也	日本原子力研究所	公的機関	15			15	100%	0%

表-20 米国、欧州の大学、公的機関で光触媒関連特許出願件数の多い注目研究者

順位	地域	発明者	所属	種別	日本特許	米国特許	欧州特許	合計	域内出願	域外出願
1	US	Heller, Adam	University of Texas System	大学	3	7	3	13	54%	46%
2	US	Muradov, Nazim Z	University of Central Florida	大学		12		12	100%	0%
3	US	Langford, Cooper H	University Technologies International Inc	大学	3	2	2	7	29%	71%
4	US	Linkous, Clovis A	University of Central Florida	大学		5		5	100%	0%
5	US	Lepore, Giuseppe P	University Technologies International Inc	大学	2	1	1	4	25%	75%
6	US	Anderson, Marc A	University of Wisconsin	大学	1	2		3	67%	33%
7	US	Bard, Allen J	University of Texas System	大学		3		3	100%	0%
8	欧州	Pichat, Pierre	CNRS Lyon	公的機関	1	1	1	3	33%	67%
9	欧州	Pelizzetti, Eizo	University of Torino	大学			2	2	100%	0%
10	欧州	Bahnmann, Detref W	University Hannover, Inst Solarenergie-forschung GmbH	公的機関			1	1	100%	0%

国内の出願特許は民間企業が主体であるが、光触媒の関連では本多・藤嶋効果、光励起親水性化効果など、重要発見が大学研究機関で行われたことから、大学関連の特許出願件数が多いのが特徴である。論文発表数ベースで研究機関を比較したのが表-21 である。ここでは第一著者の所属機関のみで解析しており、複数機関の共同研究の場合、ダブルカウントをしていない。日本の大学、公的研究機関からの発表件数が多く、この分野での日本の活力を反映している。大学では大阪大学、大阪府立大学、東京大学が多く、また公的研究機関で産業技術総合研究所、物質・材料研究機構が多くなっている。米国では Univ Texas が、また欧州では仏 CNRS、伊 Univ Palermo、Univ Torino からの論文数が多い。世界レベルの論文数では、最近の中国、韓国からの件数の増加が顕著である。

表-21 日米欧の光触媒関連論文発表件数の多い研究機関

日本			米国			欧州		
順位	大学名	論文数	順位	大学名	論文数	順位	大学名	論文数
1	大阪大学	147	1	Univ Texas	121	1	Univ Palermo	59
2	大阪府立大学	118	2	California Institute of Technology	45	2	Univ Torino	58
3	東京大学	105	3	Univ Notre Dame	41	3	Inst. Chim. Phys., Ec.	37
4	京都大学	88	4	Univ Wisconsin	39	4	Univ Autonoma de	36
5	東京工業大学	63	5	Univ Cincinnati	36	5	Ec. Cent. Lyon	30
6	明星大学	54	6	Univ Colorado	35	6	Univ Sevilla	28
7	名古屋大学	41	7	Univ California	29	7	Univ Milan	26
8	北海道大学	34	8	Purdue Univ	26	7	Univ Barcelona	26
9	近畿大学	31	9	Florida International Univ	22	9	Hahn-Meitner-Inst. Kernforsch. Berlin GmbH	15
10	東北大学	30	9	North Carolina State Univ	22	9	Univ Erlangen-Nurnberg	15
11	九州大学	26				9	Univ Coll	15
11	横浜国立大学	26						
13	東京理科大学	17						
順位	研究機関	論文数	順位	研究機関	論文数	順位	研究機関	論文数
1	(独)産業技術総合研究所	81	1	Florida Sol. Energy	16	1	CNRS, Lyon	92
2	(独)物質・材料研究機構	78	2	National Renewable Energy Laboratory	16	2	CIEMAT-PSA	31
3	分子科学研究所	19	3	Argonne National Laboratory	14	2	Swiss Federal Institute of Technology	31
4	(財)神奈川科学技術アカデミー	18	4	Sandia National Laboratories	13	4	CSIC	25
5	地球環境産業技術研究機構	7	5	Solar Energy Res. Inst., Golden, CO	9	5	Franhofer Inst. Solarenergieforschung GmbH	21
6	富山県工業技術センター	6						
7	(独)理化学研究所	5						
8	大阪府立工業研究所	4						
8	日本原子力研究所	4						
順位	企業名	論文数	順位	企業名	論文数	順位	企業名	論文数
1	日本板硝子(株)	17	1	E I du Pont de Nemours	8	1	Paul Scherrer	5
2	(株)日立製作所	10	1	United Technologies Research Center	8	1	Ciba-Geigy	5
3	(株)豊田中央研究所	6						

また学会活動での研究者の活動を主要学会での発表件数で比較した。学会講演の Chemical Abstracts への採録は不完全であるので、過去の日本化学会、米国化学会(いずれも春秋の講演会)予稿集を直接確認して件数を求めた。欧州にはこの種の定期的な学会は存在しない。結果を表-22、図-23 に示したが、研究機関としては日本では東京大学が圧倒し、また光触媒関連の学会発表数は日本ではなお増加傾向にあるのに対して、米国では漸減傾向が見られる。

表-22 主要学会での光触媒関連の主要発表機関と日米比較 (日本化学会 春・秋季年会)

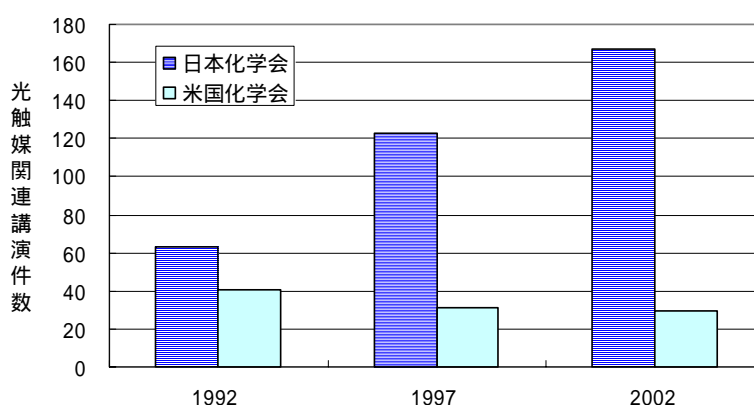
主要発表機関 (日本)	1992	1997	2002	総計	主要発表者
東京大学	3	18	22	43	藤嶋昭、橋本和仁、大古善久
大阪府立大学	6	7	13	26	安保重一、山下弘巳
大阪大学	7	9	7	23	松村道雄、柳田祥三、和田雄二
東京工業大学	9	3	11	23	堂免一成、原亨和、野村淳子
東京理科大学	2	9	11	22	工藤昭彦、加藤英樹
(独)産業技術総合研究所	3	6	5	14	荒川裕則、佐山和弘
北海道大学	2	4	7	13	大谷文章
CREST	0	0	11	11	
(財)神奈川科学技術アカデミー	0	5	6	11	藤嶋昭
長岡技術科学大学	3	4	4	11	井上泰宣
近畿大学	0	3	8	11	計良善也、古南博
明星大学	1	0	9	10	日高久夫
総計	63	123	167	353	

(米国化学会 春・夏季大会)

主要発表機関	1992	1997	2002	総計	主要発表者
California Inst Technol, CA, USA	2	1	1	4	M R Hoffmann
Santa Clara Univ, CA, USA	0	3	0	3	P E Hoggard
Ohio State Univ, OH, USA	0	3	0	3	P K Dutta
Univ Massachusetts Dartmouth, USA	1	0	2	3	Y Zuo
Chinese Acad Sci, PRChina	1	0	1	2	L Li
Concordia Univ, Montreal, Canada	2	0	0	2	E Pelizzetti, N Serpone, D Lawless, R Terzian
Harvard Univ, MA, USA	2	0	0	2	A Hoffman, B Carraway
Univ Notre Dame, IN, USA	1	1	0	2	P Kamat
Univ Puerto Rico, Puerto Rico	1	0	1	2	R Arce
Univ South Carolina, SC, USA	1	0	1	2	J L Ferry
Univ Strathclyde, UK	0	0	2	2	C M Gordon, I R Dunkin, A J McLean, M J Muldoon
Univ Torino, Turin, Italy	2	0	0	2	C Minero
総計	41	31	29	101	

CREST: 文部科学省の支援を受けた研究者 (図-24 等を参照)

図-23 主要学会での光触媒関連発表件数の日米推移



注) 件数は各年会講演目次から抽出

第2章 政策動向

光触媒は室温で、太陽光や蛍光灯等の微弱光源で作用するため、大気や水質等に低濃度で広範囲に拡散している環境汚染物質の浄化でその有効性が顕著なものとなる。光触媒に関する政策の多くは環境政策に関連しており、この分野では国土交通省が高速道路、主要道路での光触媒を用いた大気環境改善の実証試験、水質浄化の基礎研究を実施してきた。これらの環境汚染低減技術の最終開発段階では、やはり実際の汚染環境下における実証試験が必要となるが、国家や地方公共団体の環境政策に沿った、環境浄化に関する各種施策目標の達成に向けた技術開発は開発側にとっても有効である。経済産業省はNOxの光分解等で、環境技術開発を促進している他、最近では新産業技術総合開発機構（NEDO）に委託して都市温暖化対策としてのビル冷却、親水性舗装等の技術開発支援を開始している。文部科学省は科学技術推進機構、科学研究費補助金、フロンティア事業等を通して、基礎研究分野の強化を推進している。地方自治体レベルでは農業排水の浄化等、地域密着型環境技術を中心に研究開発を行っている。経済産業省の光触媒関係の大きな課題が国際競争力の確保・強化であり、2002年度より、国内に検討体制を確立して標準化の活動を開始している。光触媒をめぐる政策の俯瞰を表-24にまとめた。

表-24 光触媒をめぐる政策の俯瞰

政策分野	担当省庁	内 容		光触媒技術との関連
環境政策	国土交通省	大気環境（NOx）改良	技術実証試験推進	高速道路、主要道路で実証試験開始
		シックハウス対策	法改訂、業界自主規制	高性能空気清浄機
		水質環境保全（一次処理） （二次処理）	改良技術実証試験推進	基礎研究段階（文部科学省） （産総研）
		土壌・地下水汚染防止、対策	法改訂、業界技術開発	
	環境省	排出量抑制（総量規制）	法規制、改訂	
		地球温暖化防止（CO ₂ ）	国際協調	
	経済産業省	技術開発推進 （燃料品質）（クリーンエネルギー導入）	法規制	産業技術総合研究所等の公的機関（NOx分解等の環境技術開発等）
		地球温暖化防止（CO ₂ ）	省エネルギー、水素エネルギー	省エネルギー環境技術として推進
	都市温暖化対策	技術開発、実証試験推進	NEDO プロジェクトとして推進	
	神奈川県	農業排水浄化	県農業総合研究所技術開発	養液栽培水浄化、残留農薬軽減化、農薬含有水無害化
研究強化	文部科学省	科学技術推進機構：基礎研究重点支援	CREST戦略的創造研究テーマ	水の直接光分解等
		科学研究費補助金・特定領域研究 領域 417	高感度光触媒の設計と開発（A02班） 反応機構解明（A05班）など	酸化チタン光触媒の可視光応答化、CO ₂ 還元、殺菌・医学応用の学理と開発など
		フロンティア事業：私学研究予算	国際共同研究推進	水質浄化関連
国際競争力強化	経済産業省	標準化（JIS国内標準、ISO国際標準）		JFCAに国内委員会体制設置 ISO委員会への提案 EJIPACでの共同作業提案

JFCA: 日本ファインセラミックス協会

日本政府は1960年代後半から社会問題化した公害病や環境汚染に対し、種々の環境整備施策を開始した。この動きは1980年代、1990年代と継続されてきたが、光触媒技術がこうし

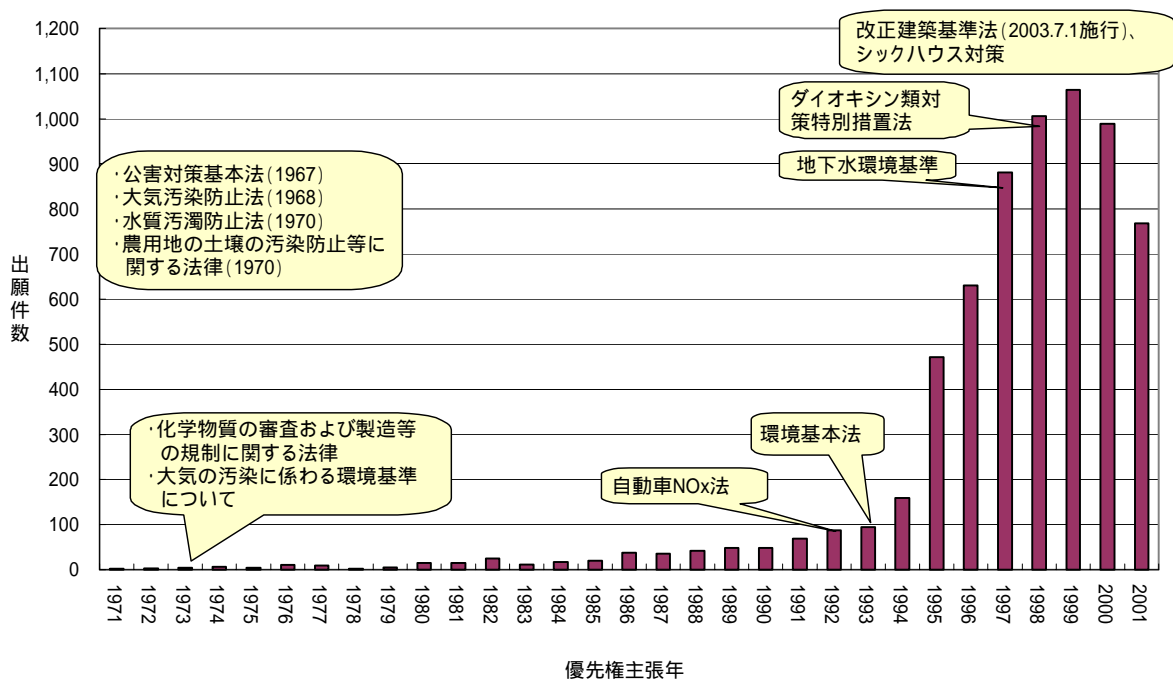
た環境技術として有効ではないかと認識されるようになったのは、例えば指宿、竹内らによる 1986 年の TiO_2 光触媒による NO_x の分解に関する発見であったが、これを実用化可能な触媒の形に仕上げ、高速道路等の大気環境技術として試験されるようになるまでさらに 10 年の年月が必要であった。すなわち光触媒技術は 1980 年代までは環境技術として殆ど活用されるような状況ではなかった。しかし 1990 年代に入ると様子が一変する。1992 年には光触媒を用いた抗菌・防汚タイルが開発され、海上流出油の光触媒分解、地下汚染水の光触媒を用いた浄化などが内外研究者から発表され、1994 年には最初の光触媒製品であるタイルが上市された。相次いで開発されるようになった光触媒建材、防音材、道路舗装であったが、経済産業省、国土交通省などがこの技術開発の進展を追従するように実証試験を開始し、また改正建築基準法などの法的規制強化などを検討するようになった。ダイオキシン、土壤汚染問題も光触媒技術の有効性が確認されている。最近では都市温暖化の対策が求められてきたが、従来抜本的な解決策は存在しなかった。光触媒励起親水性化効果を利用したビル外壁への水薄膜形成はこうした中で登場した画期的な技術であり、2003 年度より経済産業省が実証試験を開始している。このように光触媒技術の開発は種々の環境施策に先行してきたのが最近の特徴といえよう。また多くの可能性を有する光触媒技術基盤を重点的に強化するような文部科学省の施策も 1999 年から開始されてきた。こうした環境浄化、科学技術施策に関する光触媒関連技術の俯瞰を表-25 に示した。図-26 には光触媒特許件数の推移と各種の施策、法整備時期の関係を整理したが、両者の連関は薄く、1990 年代半ばに入ってから光触媒技術の進展で大気や室内空気の浄化、都市温暖化対策等に係わる試験、プロジェクトが実施可能となり、光触媒技術を実証するために実用技術開発を加速してきたと理解するのが適切である。

表-25 環境浄化、科学技術施策に関する光触媒関連の技術俯瞰

年代	政策	光触媒技術関連の特記事項
1960年代以前		TiO_2 触媒による有機質光酸化現象の研究(1930年代) 水溶液中の金属イオン還元現象の研究(1930年代)
1960～1970年代	高度経済成長 生活環境整備 公害対策基本法(1967) 大気汚染防止法(1968) 水質汚濁防止法(1970) 農用地の土壤の汚染防止 等に関する法律(1970)	N_2O 光分解作用の発表(J Cunningham等、K Tanaka等、1971) 本多・藤嶋効果の発表(1972) 水の完全光分解の発表(1980) (堂免・田丸等、S Sato、J M White等、J M Lehn等)
1980～1990年代	公害対策強化 湖沼水質保全特別措置法(1984) 土壤の汚染に係る環境基準 について(環境庁)(1991) 自動車 NO_x 法(1992) 環境基本法(1993)	TiO_2 を用いた空気浄化作用の発表(指宿・竹内等、1986) M Graetzelが湿式色素増感太陽電池を発表(1991) 酸化チタン光触媒国際会議、第一回、カナダ(1992) a) 橋本・藤嶋、東陶機器による酸化チタンの抗菌・防汚機能の発表 b) A Heller(米)等が光触媒ピーズによる海上流出油の浄化を発表 c) M Anderson(米)等が地下水有機塩素分解用光触媒装置を開発

年代	政策	光触媒技術関連の特記事項
1990年代以降	<p>地球環境保全</p> <p>特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律（1998）</p> <p>地球温暖化防止（COP3）</p>	<p>光触媒による超親水性効果の発表（1997）</p> <p>発見は1994年、防曇性製品、防滴性用途、セルフクリーニング効果等で東陶機器が多数の特許出願（1994～1997）</p> <p>光触媒を用いた窒素酸化物低減のフィールド試験（1996-）</p> <p>光触媒舗装（尼崎市）など、透水性道路の試験導入（国土交通省、兵庫県）（2003）</p> <p>光触媒利用高性能住宅用部材プロジェクト（都市温暖化防止など）（経済産業省、NEDO 助成事業）（2003-）</p>
	<p>生活環境保全の強化</p> <p>ダイオキシン類対策特別措置法（1999）</p> <p>土壤汚染対策法（2003）</p> <p>改正建築基準法（2003.07.01施行）シックハウス対策</p>	<p>東陶機器が光触媒タイル（抗菌・防汚）を上市（1994）</p> <p>高速道路トンネル内照明に光触媒を採用（1995）</p> <p>光触媒を利用した 1)水処理システム 2)農業廃液（養液栽培）</p> <p>処理実証研究（神奈川県、2002-）</p> <p>セルフクリーニングガラスの生産開始（英 Pilkington plc 2001）</p> <p>光触媒を用いた高性能空気清浄機の発売（2003）</p>
	<p>基礎科学研究重点支援</p> <p>科学技術推進機構（文部科学省）</p> <p>科学研究費補助金（文部科学省）</p> <p>フロンティア事業：私学研究予算（文部科学省）</p>	<p>光触媒関係の戦略的創造研究推進事業（CREST）</p> <p>「分子複合系の構築と機能」 研究統括：櫻井英樹（1999-2003）（増強継続 2003-2008）</p> <p>「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製」 研究統括：藤嶋 昭（2003-2008）</p> <p>特定領域研究 417「光機能界面の学理と技術」（2001-2006）</p> <p>国際共同研究（水質浄化関連）の推進（1998-2002）（2003-）</p>

図-26 各種環境施策と光触媒関連特許出願件数の関係



出典：(株)ダイヤリサーチマーテック

第3章 光触媒製品の市場動向

光触媒を用いた種々の製品が開発されてきた現在、1999年に三菱総合研究所が発表した光触媒の1兆円という市場規模がしばしば話題になる。しかしここ数年間の光触媒製品フォーラムの発表等を総合すると、現時点でこの予測より1桁以上小さい規模で推移している。表-27に公表されているフォーラム加盟企業の売上金額と製品別の構成比を示した。その他の企業を含めると国内全体の市場規模はこの約2倍で図-28に示したようになると見られる。

表-27 日本の光触媒関連市場規模

事業分野	売上金額（億円 / 年）				構成比（％）			
	1999年	2000年	2001年	2002年	1999年	2000年	2001年	2002年
外装材	59.5	81.1	91.3	90.5	63.9	63.7	63.3	60.6
内装材	18.4	28.5	27.3	29.5	19.7	22.4	18.9	19.8
道路資材	6.0	7.8	16.0	9.4	6.5	6.1	11.1	6.3
浄化機器	4.7	7.1	8.1	13.9	5.1	5.6	5.6	9.3
生活用品	4.5	2.8	1.6	5.9	4.8	2.2	1.1	4.0
合計	93.1	127.3	144.3	149.2	100.0	100.0	100.0	100.0

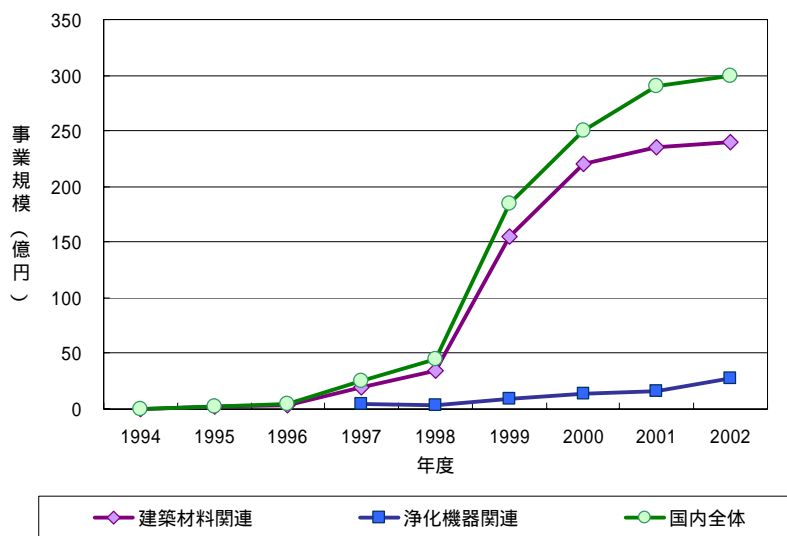
（注1）光触媒製品フォーラムによる「光触媒事業分野アンケート(2000～2002年度)」の集計結果による。2002年度では、会員企業113社のうち49社から得た売上金額の合計である。

（注2）事業分野の対象製品

外装材：タイル、ガラス、外装塗料、フィルム、建材（外壁材など）、テント・膜構造体、看板
 道路資材：舗装・ブロック、防音壁・遮音壁、照明、標識、反射鏡、道路用塗料、その他
 内装材：ブラインド、内装タイル、車窓ガラス、その他
 浄化機器：空気清浄機・空調機用フィルター、水処理機用フィルター、ユニット、その他
 生活用品：家電（照明など）、消費材（スプレー、防曇フィルムなど）、温室資材、その他

光触媒製品で最も大きいのは外装材等の建築材料であり、内装材、道路資材と続いている。また2002年以降、シックハウス等の対策で空気清浄機の販売が増加しており、着実に市場を形成しつつあるようだ。1994年に始めて光触媒製品が上市されてからの市場規模の推移を図-28に示した。

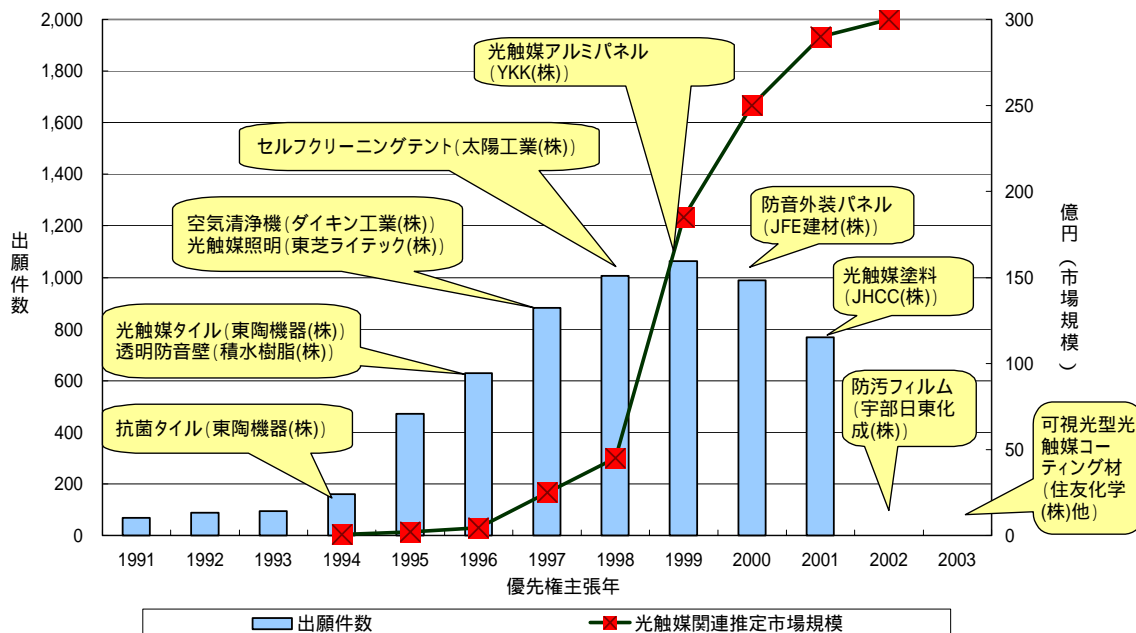
図-28 日本の光触媒市場規模の推移



注) 市場規模は光触媒製品フォーラム集計値と東陶機器(株)等のヒアリングに基づき(株)ダイヤリサーチマーケティングが推定

特許出願件数と各種光触媒製品の市場投入の関係は現時点では必ずしも明確でないが、図-29に示すように、1994年の光励起親水性化現象の発見による特許出願件数の急増と、1994年に開始された抗菌タイルの上市に続く各種光触媒応用製品の上市の動きが偶然とはいえ、重なっていると思われる。

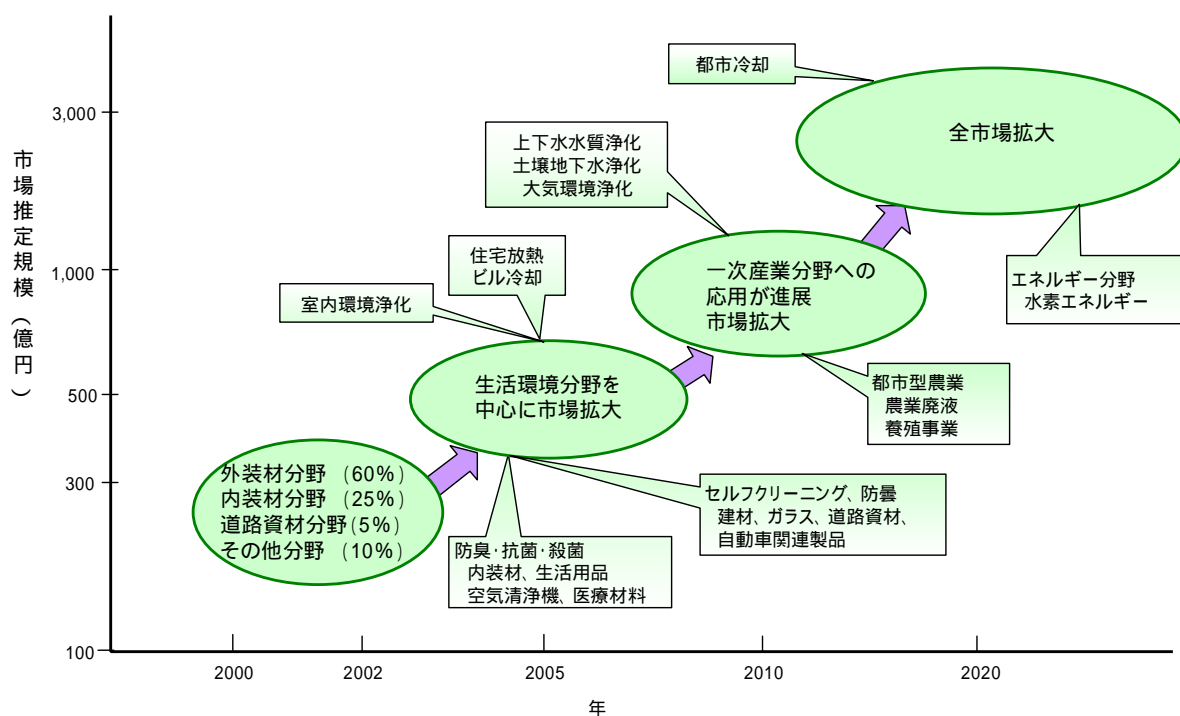
図-29 日本の光触媒製品の上市時期と特許出願件数推移との関係



(注)市場規模は光触媒製品フォーラム集計値および東陶機器(株)等のヒアリングに基づき(株)ダイヤリサーチマーテックが推定。
対象特許は日本特許の光触媒関連出願件数の推移。

光触媒の今後の市場動向であるが、当面現在の建材分野を中心に生活環境改善の目的で増加を続けると予想される。防臭・抗菌関連の内装材、空気清浄機、さらにセルフクリーニングガラス、防汚建材が順調に増加して、25%/y以上の伸び率を期待すると2005年頃には500億円の市場規模となるであろう。次の時期はこうした製品群に加えて上下水水質浄化、大気環境浄化などによる公共事業や、都市型農業等の分野で技術開発が進み、2010年まで20%/y以上の伸び率で市場が拡大すると期待できよう。この場合市場規模は1,000億円に達する。その後は各分野で光触媒製品の市場が拡大するとともに、水の光分解による商業的水素製造技術が2020年以降に開発され、光触媒全体では海外展開を含めて2,000億円レベルの市場規模に達すると期待出来よう。この規模は自動車、石油精製、化学、公害用を含む国内全触媒市場の2000年頃の規模と同程度である。この様子を図-30に示した。

図-30 光触媒関連市場の将来展望



出典：(株)ダイヤリサーチマーテック

第4章 研究開発動向と課題

日米欧を中心とする主要研究者、研究機関の論文件数、学会発表件数等については既に特許件数との関係で示したが、ここでは技術分類ベースで研究内容に踏み込んで研究開発動向を調べた。論文数の多い研究機関、研究者の技術開発戦略を主要技術分類ベースで解析し、表-31 に示した。

米国では P V Kamat、M R Hoffmann、K A Gray、A Heller 等は水溶液中の有機質の光分解に集中している。M A Anderson、D F Ollis はガラス基板担持光触媒による空気浄化、水質浄化と他の研究者に比較して幅が広い。欧州でも伊 E Pelizzetti、独 D W Bahnemann、スイス J Kiwi など、水質浄化に関する研究者が多いが、有機合成反応やその機構に関して仏 P Pichat が独自の研究路線にある。国内研究者では大阪府立大学・安保、産業技術総合研究所 (AIST)・竹内が大気浄化で、東京大学・藤嶋、橋本は反応ダイナミクスや超親水性、抗菌で、明星大学・日高が文部科学省の国際共同研究プロジェクトで推進する水質浄化分野で、また東京工業大学・堂免、AIST・荒川が水の光分解で、さらに AIST・埴田が触媒製造で最も論文件数が多くなっている。

表-31 主要光触媒研究者の研究分野

研究機関	国名	主要研究者	主要技術分野
Univ Wisconsin-Madison, WI	US	Anderson, Marc A	2B6(13), 4A4(11), 5A3(10), 3A1(10), 3A2(10), 4Bx(10)
Harvard Univ, MA	US	Hoffmann, Michael R	4Bx(14), 5A2(9), 5E5(7)
Univ Notre Dame, IN	US	Kamat, Prashant V	4B2(22), 4Bx(9), 5E5(7)
North Carolina State Univ, NC	US	Ollis, David F	4A4(10), 4Bx(8), 5E1(8)
Northwestern Univ, IL	US	Gray, Kimberly A	4B2(14), 4Bx(9), 5E1(6)
Univ Texas Austin, TX(retired)	US	Heller, Adam	2B6(11), 3A2(6), 4B6(4)
Univ Torino, Turin	Italy	Pelizzetti, Ezio	4B2(32), 5E1(28), 4Bx(19), 1B1(10)
CNRS Lyon	Fr	Pichat, Pierre	5E1(29), 4F3(23), 4B2(20), 4Bx(20), 1B1(21)
Univ Hannover, Hannover	Ger	Bahnmann, Detlef W	4B2(29), 4Bx(15), 5E1(14), 2D1(13)
CIEMAT-PSA, Madrid	Spain	Malato, Sixto	4B2(23), 5A3(18), 4B5(16), 4Bx(14), 2D1(13)
EPFL, Lausanne	Switz	Kiwi, John	4B2(19), 4F1(16), 2D1(11)
大阪府立大学	Jpn	Anpo, Masakazu	5D1(49), 2B1(43), 4A1(40)
東京大学 (現KSP)	Jpn	Fujishima, Akira	4A4(13), 5D1(12), 4B2(11), 3A2(12)
東京大学	Jpn	Hashimoto, Kazuhito	4A4(14), 3A2(13), 5D1(12), 2B6(10)
東京工業大学	Jpn	Dohmen, Kazunari	4F1(38), 1A5(20), 2D3(16)
明星大学	Jpn	Hidaka, Hisao	4B2(34), 4B1(21), 5E1(21), 2D1(12)
大阪大学	Jpn	Yanagida, Shozo	2D3(23), 4F1(19), 4F3(16)
(独)産業技術総合研究所	Jpn	Arakawa, Hironori	4F1(24), 1B1(14), 2D3(14)
(独)産業技術総合研究所	Jpn	Takeuchi, Koji	4A1(14), 3A2(6), 4A4(4), 2B6(4)
(独)産業技術総合研究所	Jpn	Taoda, Hiroshi	3A1(4), 4Bx(3), 1B2(3)
Inst Chem, Chinese Acad Sci, Beijing	PRChina	Zhao, Jincai	4B2(25), 5E1 (16), 2D1(7)
Wuhan Univ Tech	PRChina	Yu, Jiaguo	3A2(15), 2B6(11), 5D1(9)
The Chinese Univ Hong Kong	PRChina	Yu, Jimmy C	3A2(6), 4A4(5), 2A1(6)
The Hong Kong Polytechnic Univ	PRChina	Li, X Z	4B2(10), 5D1(6), 1B1(4)
Lanzhou Inst Chem Phys, Lanzhou	PRChina	Li, Shuben	2D3(5), 4F5(5), 4F3(3)
Zhongshan Univ, Canton	PRChina	Shen, Tao	4B2(7), 5D1(2)
Pohang Univ Sci Tech, Pohang	SKorea	Choi, Wonyong	4Bx(11), 5E1(5), 1B1(5)
Sungkyunkwan Univ, Suwon	SKorea	Kim, Byung-Woo	2B6(4), 3A2(3), 4Bx(3)
KAIST, Taejon	SKorea	Park, Seung Bin	3A1(4), 4Bx(3), 2B2(3)
Chungnam Nat Univ, Taejon	SKorea	Yoon, Minjoong	4B2(4)

注)技術分類については第1部第1-1-3表を参照

また表-31 には論文数の急増している中国、韓国について、同様に論文数の多い研究機関および研究者をリストアップして併記している。中国では現在のところ香港にある大学、研究者が1位となっている。中国研究者では空気浄化、水質浄化の他、触媒製造での報告が多く、また韓国では水質浄化に関する研究例が多いことが判明した。

今回の非特許文献検索で得られた論文に記載された全引用文献で上位ランクの国内外約40件の論文、さらに光触媒研究の歴史の中で記念碑的な重要論文について、ISI社のSciSearchを用いて、Chemical Abstractsデータベースからの被引用件数を調査した。この結果を論文、総説に分けて表-32、表-33に示した。原著論文では本多・藤嶋効果の基礎となっている1972年のNature誌の論文が被引用度で首位であり、被引用件数は1,240件となっ

表-32 光触媒関係で被引用件数の多い主要論文（論文）

First Author	文献名	引用件数	内容
Fujishima, A	Nature, 238 (1972) p37.	1,240	光電気分解現象の発見
Turchi, C S	J Catal, 122 (1990) p178.	511	水溶液中有機質の光酸化分解
Ollis, D F	Environ Sci Technol, 25 (1991) p1523.	317	水質浄化
Matthews, R W	J Phys Chem, 91 (1987) p3328.	283	薄膜光触媒、排水有機質の分解
Sakata, T	Nature, 286 (1980) p474.	281	水の光分解
Matthews, R W	J Catal, 111 (1988) p264.	275	排水有機質の光触媒分解
Wang, R	Nature, 388 (1997) p431.	244	光誘起超親水性の発見
Lehn, J M	Nouv J Chim, 4 (1980) p623.	199	Ru錯体による水の光分解
Bickley, R I	J Solid State Chem, 92 (1991) p178.	152	TiO ₂ 構造、形状と触媒活性の関係
Anpo, M	J Phys Chem, 89 (1985) p5017.	143	N ₂ O光分解の発見

表-33 光触媒関係で被引用件数の多い主要論文（総説）

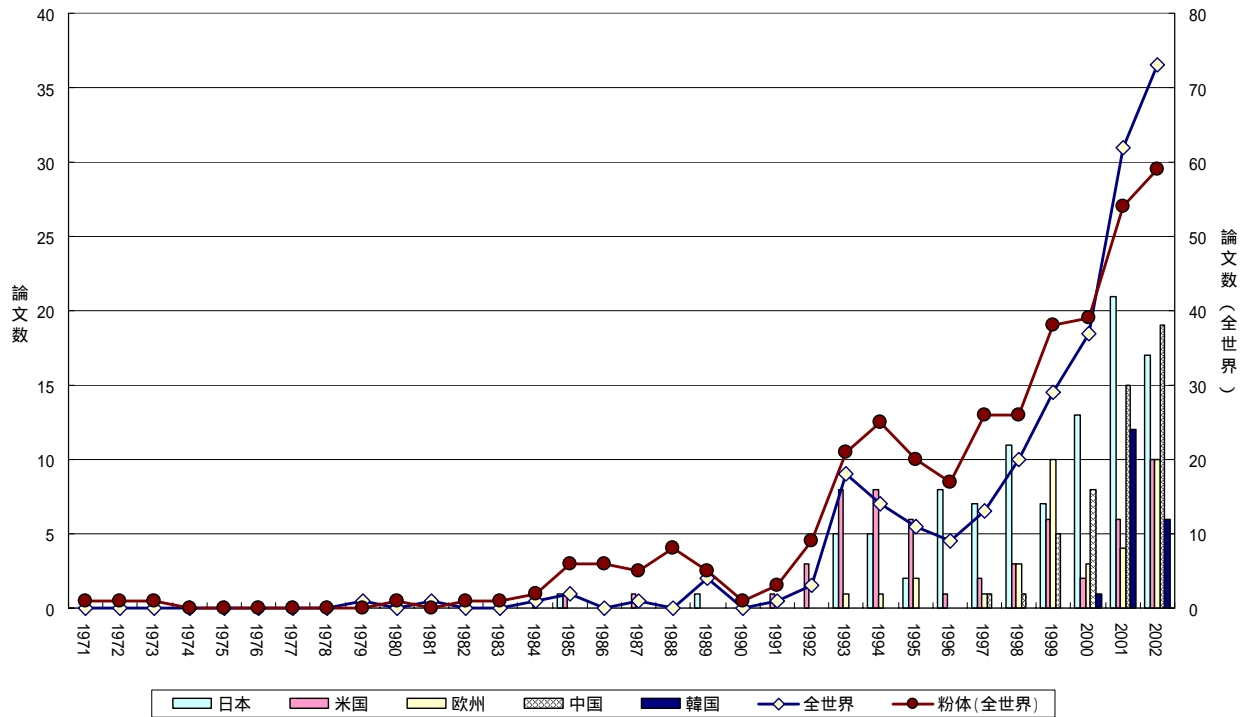
First Author	文献名	引用件数
Hoffmann, M R	Chem Rev, 95 (1995) p69.	1,318
Fox, M A	Chem Rev, 93 (1993) p341.	716
Mills, A	J Photochem Photobiol A, 108 (1) (1997) p1.	706
Legrini, O	Chem Rev, 93 (1993) p671.	642
Linsebigler, A	Chem Rev, 95 (1995) p735.	618
Kamat, P	Chem Rev, 93 (1993) p267.	485

ている。その重要性が広く世界に認識されていることが理解できる。原著論文としては第 2 位に C Turchi（水溶液中の有機基質の光触媒分解機構）、第 3 位に D F Ollis（水質浄化）、第 4 位に R W Matthews（光触媒を用いた水溶液基質の酸化）が入っている。超親水性の発見を報告した R Wang、橋本、藤嶋等の共著になる論文（Nature, 1997 年）は第 7 位（244 件）となっている。一方光触媒関係では多くの総説が発表されているが、最も引用件数の多い総説は米 M R Hoffmann 等による光触媒に関する 1995 年の Chemical Review 誌掲載のもので、1,318 件であった。次いで M Fox、A Mills、O Legrini、A Linsebigler による総説が続いている。

論文に関し、技術分野ごとにその経年推移を解析した。内容的に特徴のあるものを以下に示した。光触媒製造では 1980 年頃から粉末で、ついで湿式成膜が 1990 年に入って論文数が増加しているが、乾式成膜は 1995 年頃から増加してきた。図-34 を参照されたい。光触媒の応用分野では図-35 に見られるように水の光触媒分解に関連する論文数の増加は 1970 年代から始まり、現在もほぼ一定レベルの数の論文は発表されていることが理解できよう。水質浄化の関連も 1980 年代には論文数の増加が始まり、現在も増加傾向にある。

図-34 光触媒技術分野別論文数の推移：湿式成膜、乾式成膜法

湿式成膜



乾式成膜

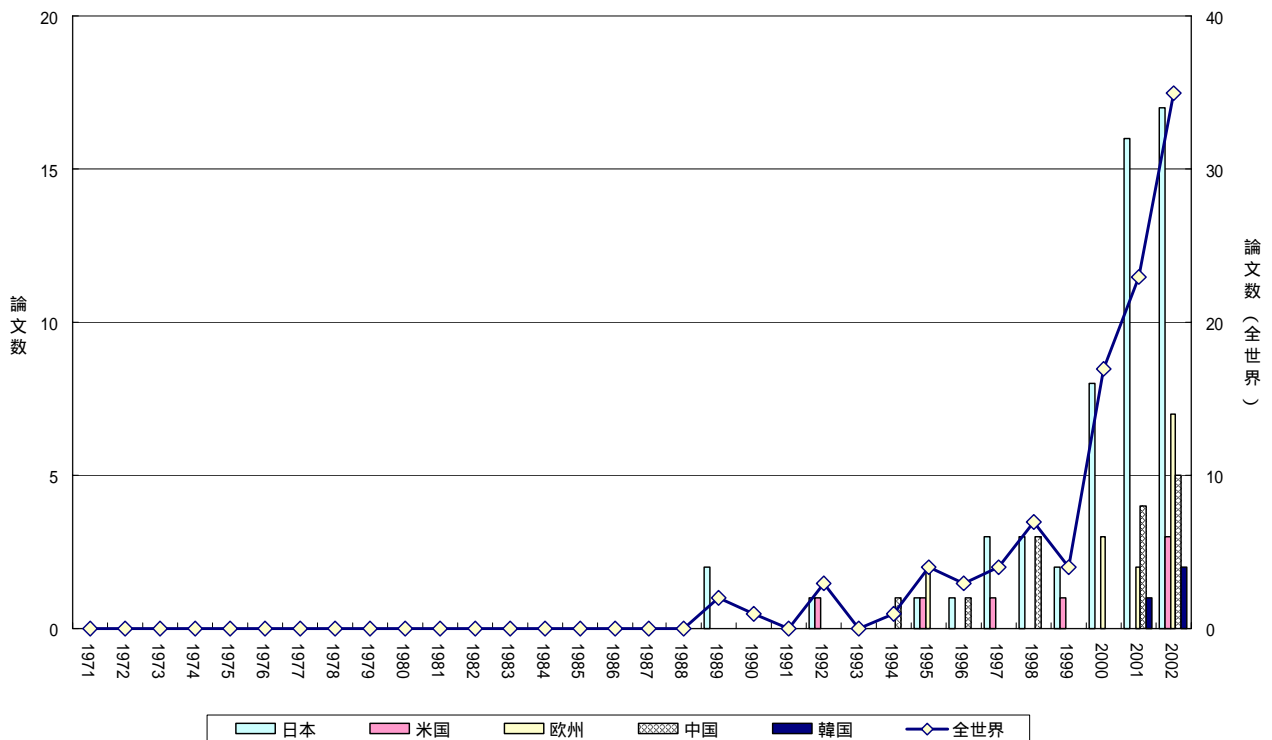
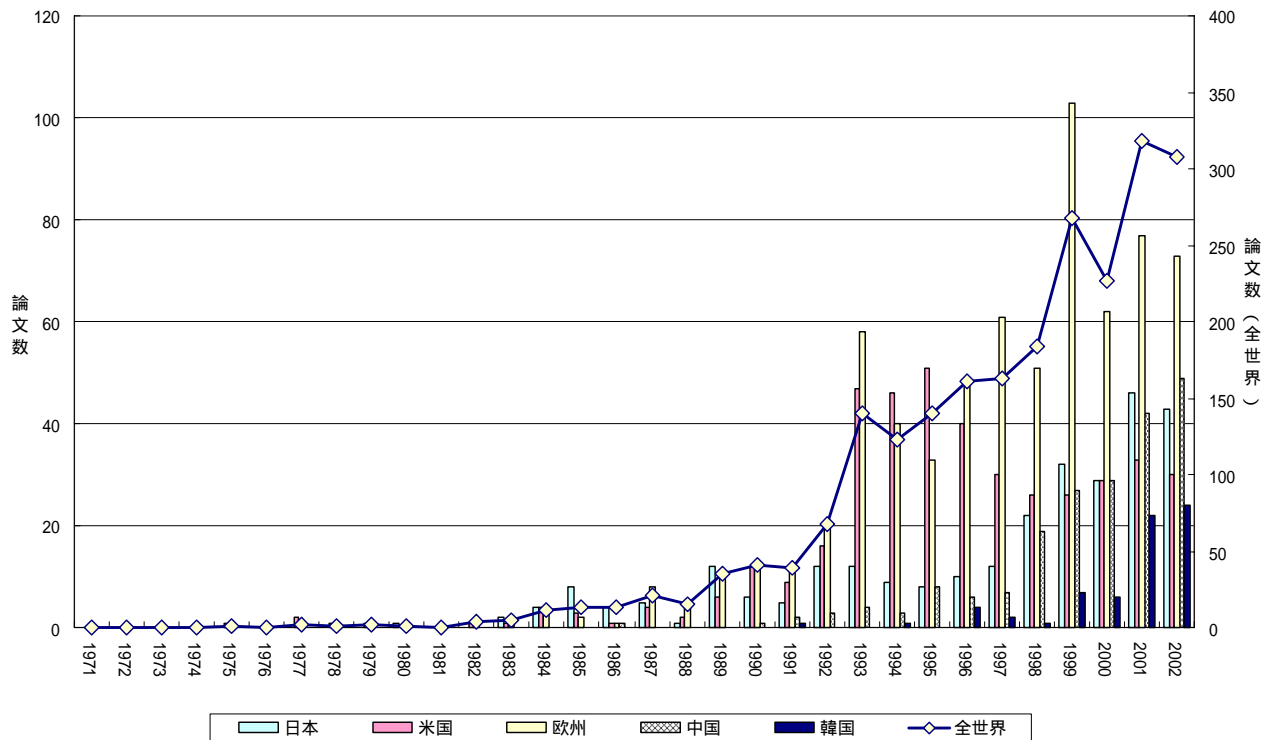
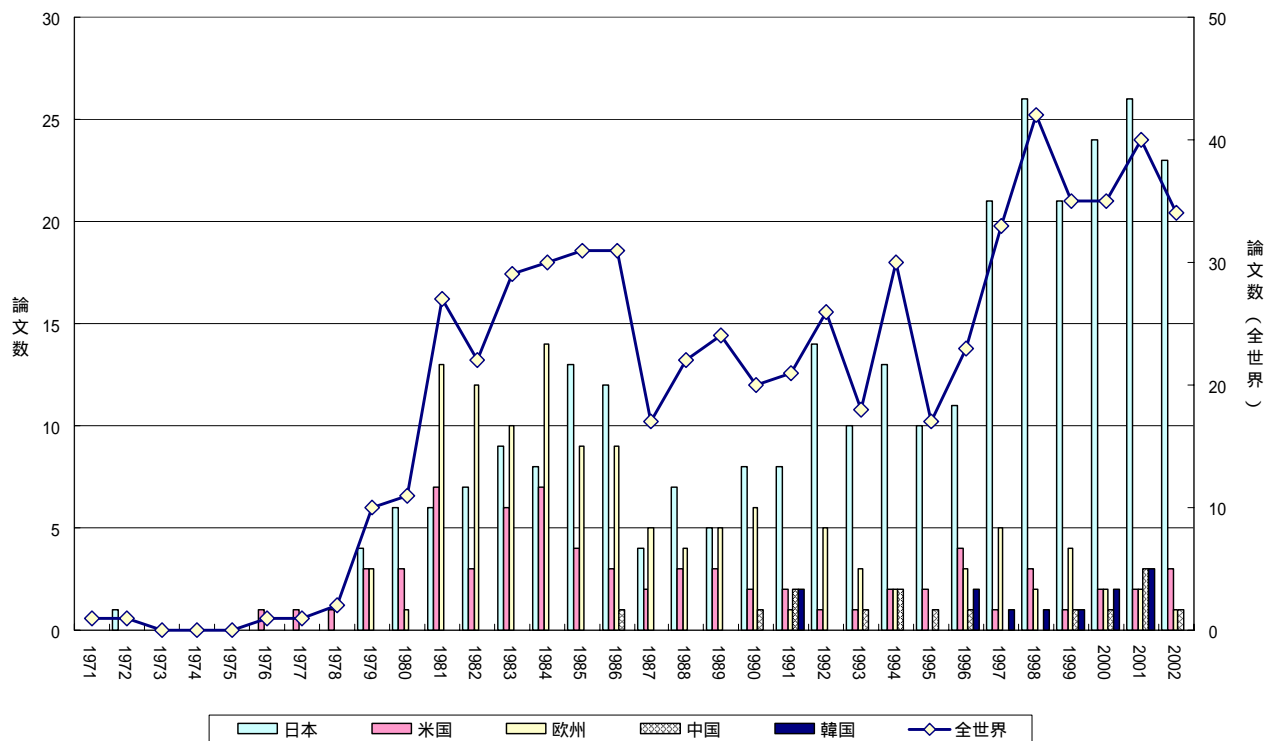


図-35 光触媒技術分野別論文数の推移：水質浄化、水の光分解
水質浄化



水の光分解



国内の光触媒技術に関する分野別の状況認識を有識者にアンケート方式で調査し、今後の日本のとるべき技術開発、特許戦略、政策支援等をまとめた。技術水準の現状認識は表-36に整理したようになっている。

表-36 光触媒技術の分野別日本の技術水準と研究開発の方向に関する有識者意見

分野	特徴および視点	項目	技術水準		
			劣	平均	優
光触媒活性	光触媒原理の発見、光励起超親水性化現象の発見などで特許面、基礎研究面で優位に立つ日本であるが、光触媒の製造、利用の全領域で光触媒活性は世界(対米、対欧、対中韓)をリードできているでしょうか	防汚・抗菌活性			
		空気浄化、大気浄化活性			
		防曇・親水性化活性			
		水質浄化活性			
		水の直接光分解			
		可視光化			
		微弱光励起化			
光触媒利用用途開発	光触媒の利用で種々の利用分野で製品開発に成功してきましたが、どのような分野で世界レベルでも優位であるか、また日本が遅れている分野はないでしょうか	大気浄化、空気浄化			
		水質浄化			
		セルフクリーニング建材			
		防曇ガラス、鏡			
		防汚標識、看板			
		水の直接光分解			
		医療材料			
		繊維材料			
触媒調製	光触媒の実用化では高活性、長寿命を維持し、かつ基材とのマッチングのよい触媒調製、成膜技術が必要となります。この技術関連で日本技術の位置はどうでしょうか	ゾル・ゲル製造			
		湿式成膜			
		乾式成膜(PVD)			
		乾式成膜(CVD)			
		下地・中間層材料			
基礎研究評価技術	光触媒の今後の発展のために必要な課題、評価・標準化技術の開発に関し、世界レベルでの日本の遅れはないでしょうか	基礎研究			
		活性評価(気相反応・表面)			
		活性評価(液相反応・表面)			
		評価装置開発			
		光触媒ランプ			
特許戦略	現在日本が特許面で先行していますが今後もこの優位性を維持するために必要なことはないでしょうか	JIS、ISO規格化			
		特許戦略(三極内)			
		特許戦略(三極外、中韓)			
		海外事業(生産、販売)			

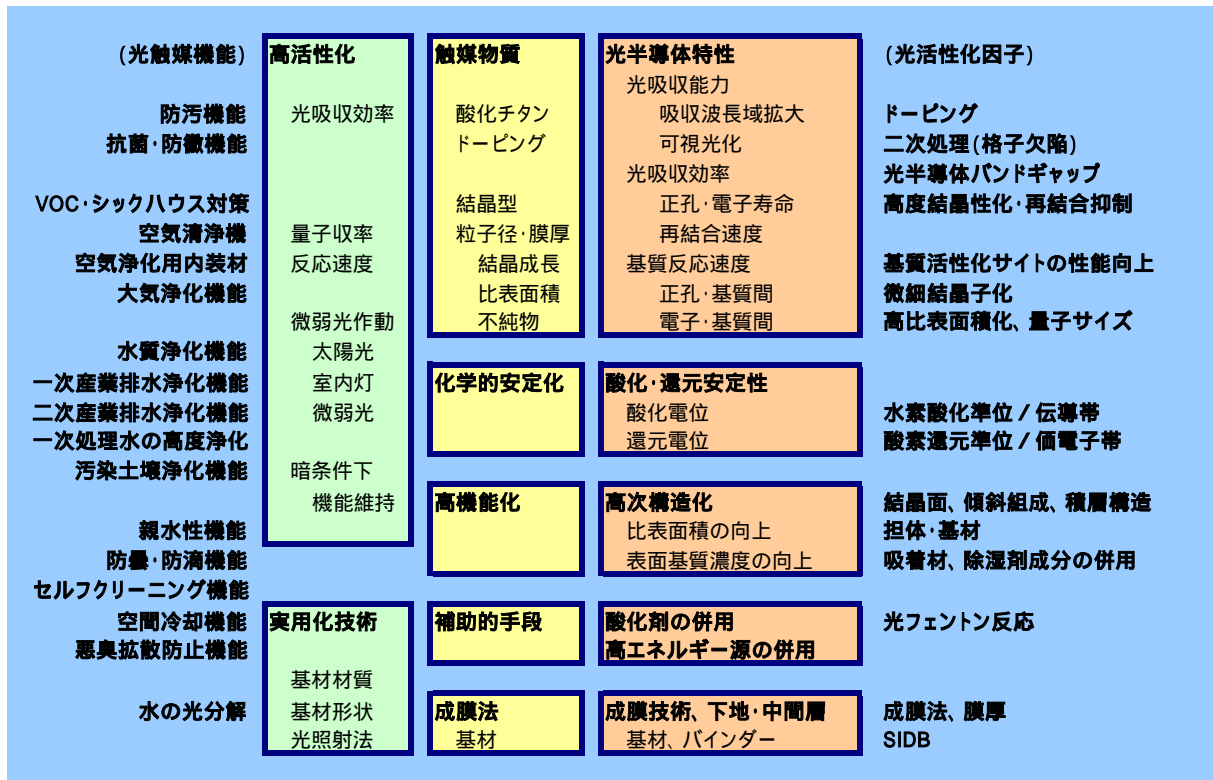
出典：委員会審議を経て(株)ダイヤリサーチマーテックが取りまとめた

第5章 詳細分析

1. 高活性化

光触媒高活性化に関わる技術開発動向の詳細解析を行った。活性は光触媒自体の特性とともに、光触媒に期待する機能、すなわち吸収波長域(バンドギャップ)の他、微弱光での作動、光電子、正孔分離状態の安定化など、種々の要因があり、それぞれの角度から高活性化をめざして検討が行われている。最近の問題は光酸化で要求される励起光強度、親水性化に必要な強度が異なることで、なお理論的に検討すべき課題がある。図-37に光触媒高活性化に関する技術俯瞰図を示しており、触媒物質の高活性化に関する分析を中心に解析した。

図-37 光触媒高活性化に関する技術の俯瞰図

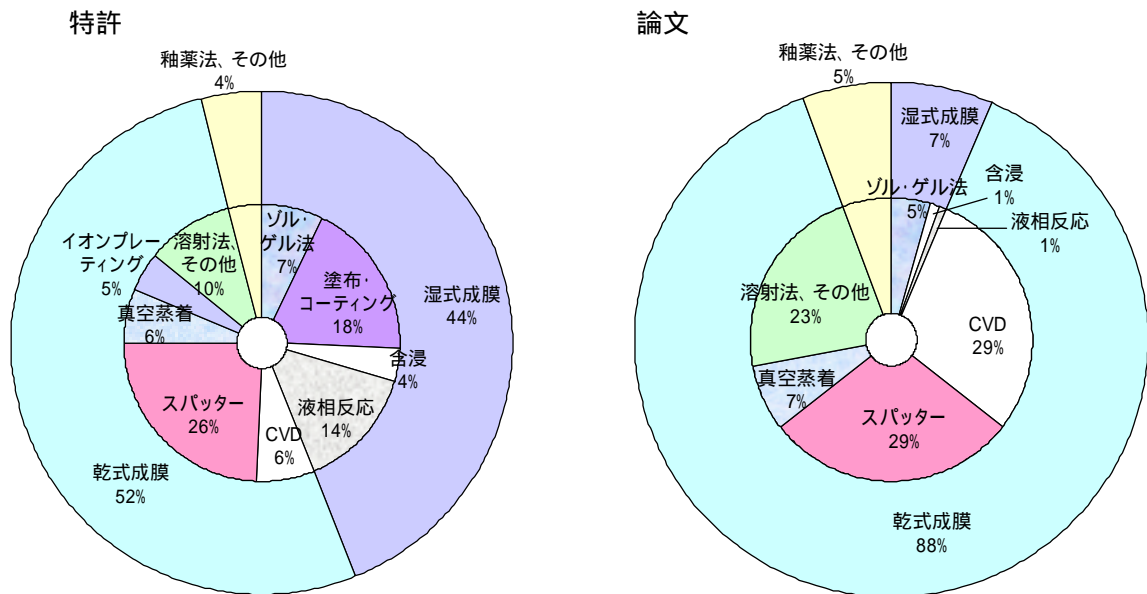


出典：(株)ダイヤリサーチマーテック

2. 成膜技術

光触媒の実用化で必須となる成膜技術について特許および論文の両面から調査した。湿式、乾式成膜法その他、釉薬法がある。特許では湿式、乾式成膜法で出願件数に差がないが、論文では圧倒的に乾式成膜法に関するものが増えている。図-38～図-40を参照されたい。

図-38 光触媒成膜法に関する出願特許、論文の技術分類



注) 1971年～2001年に日米欧三極へ出願された特許、1971年～2002年に発表された論文

図-39 湿式法光触媒成膜技術の出願人国籍別特許出願および国別論文件数推移

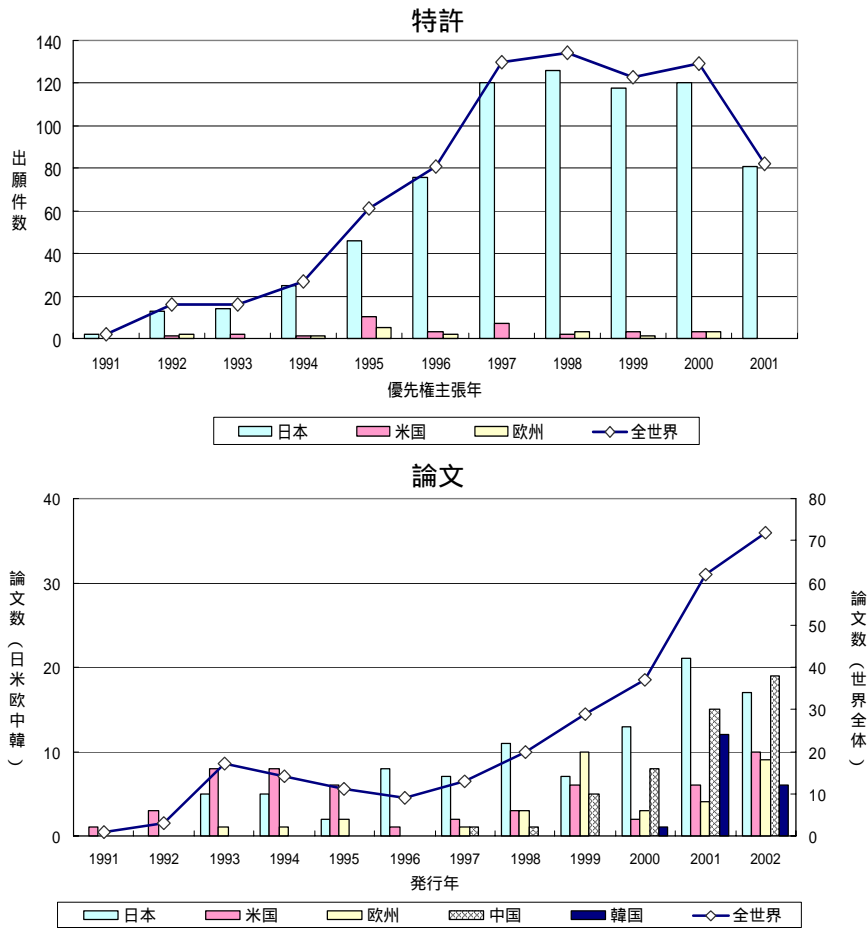
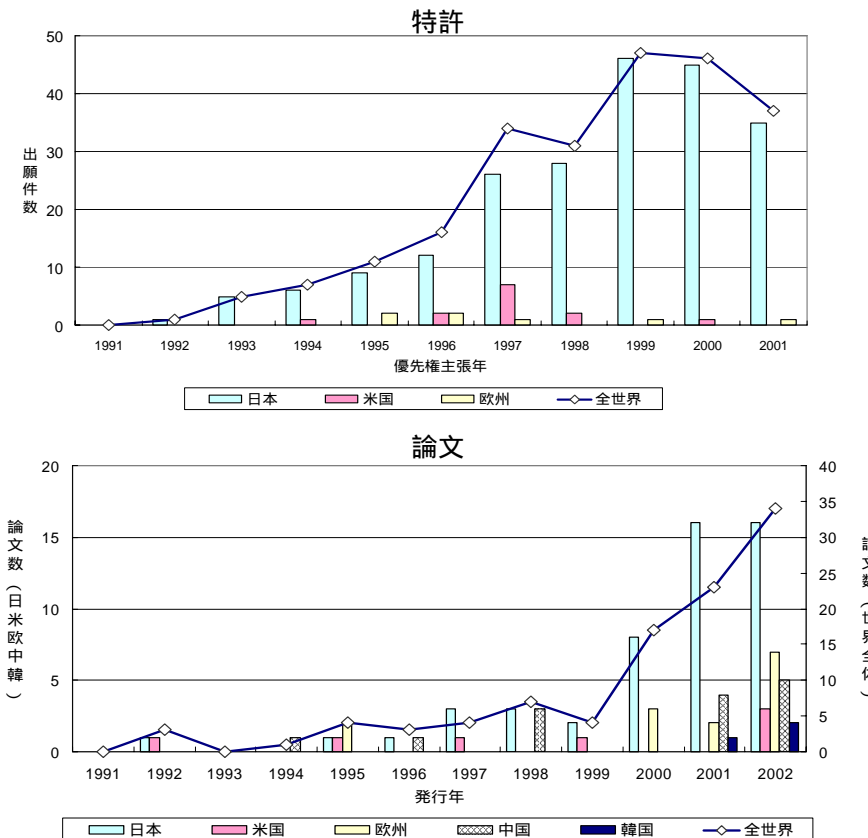


図-40 乾式法光触媒成膜技術の出願人国籍別特許出願および国別論文件数推移



光触媒成膜では光触媒による基材の酸化分解、劣化を防いだり、逆に下地からのアルカリ金属イオンのような被毒性物質の光触媒層への拡散を防止する下地・中間層が必要である。詳細調査の結果、この分野では極めて多様な特許が出願されていることが判明した。海外機関からの特許出願は少なく、またこれに関する論文発表は殆ど存在しない。件数の推移を図-41に、また使用された化学種を図-42に示した。また光触媒の建材への応用に際しては従来の成膜技術と異なり、数m幅の大面積基材に対して高速成膜するような技術が新たに必要であり、激しい技術開発競争が展開されている。主要な特許例を表-43に整理した。活性遮断層等の機能と構成については第1部第7章に詳述している。

図-41 光触媒の下地・中間層技術に関する出願人国籍別特許出願件数推移

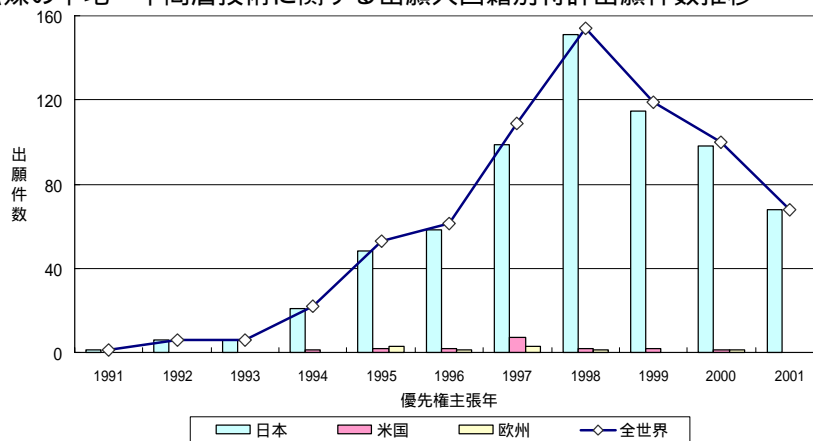


図-42 光触媒下地・中間層および表面層で検討された化学種や機能の分布

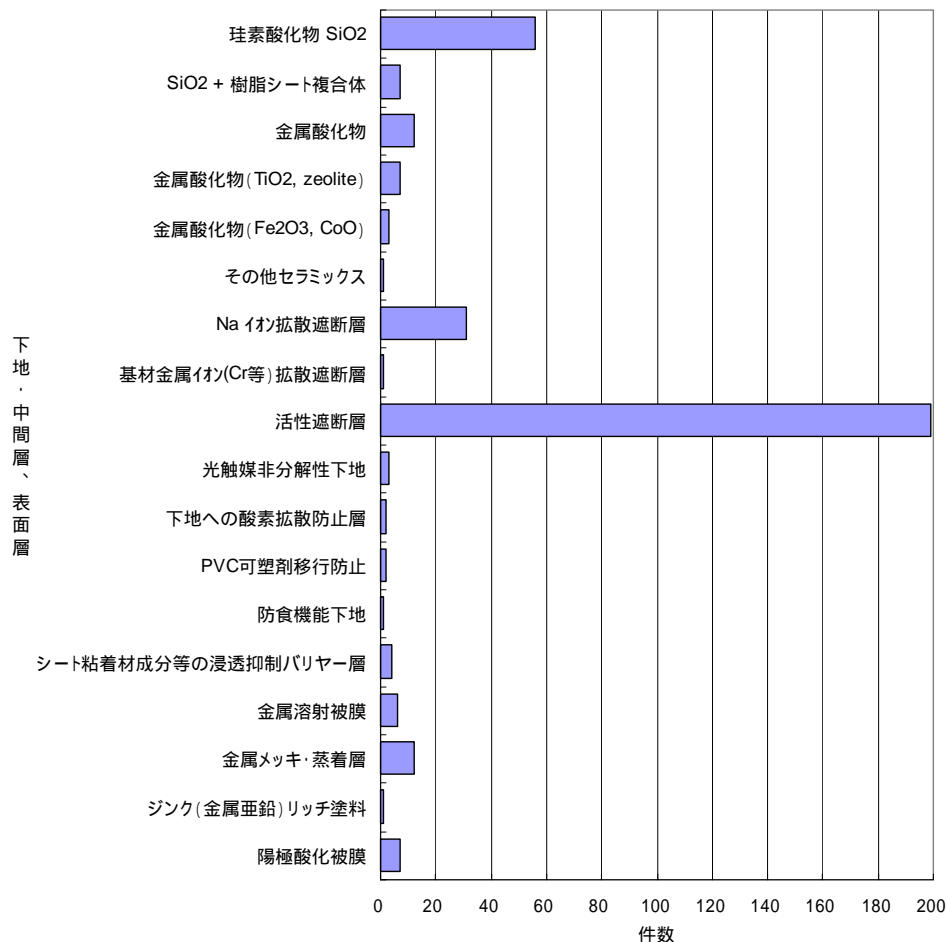


表-43 大面積ガラス基板への光触媒成膜に関する主要メーカーの特許例

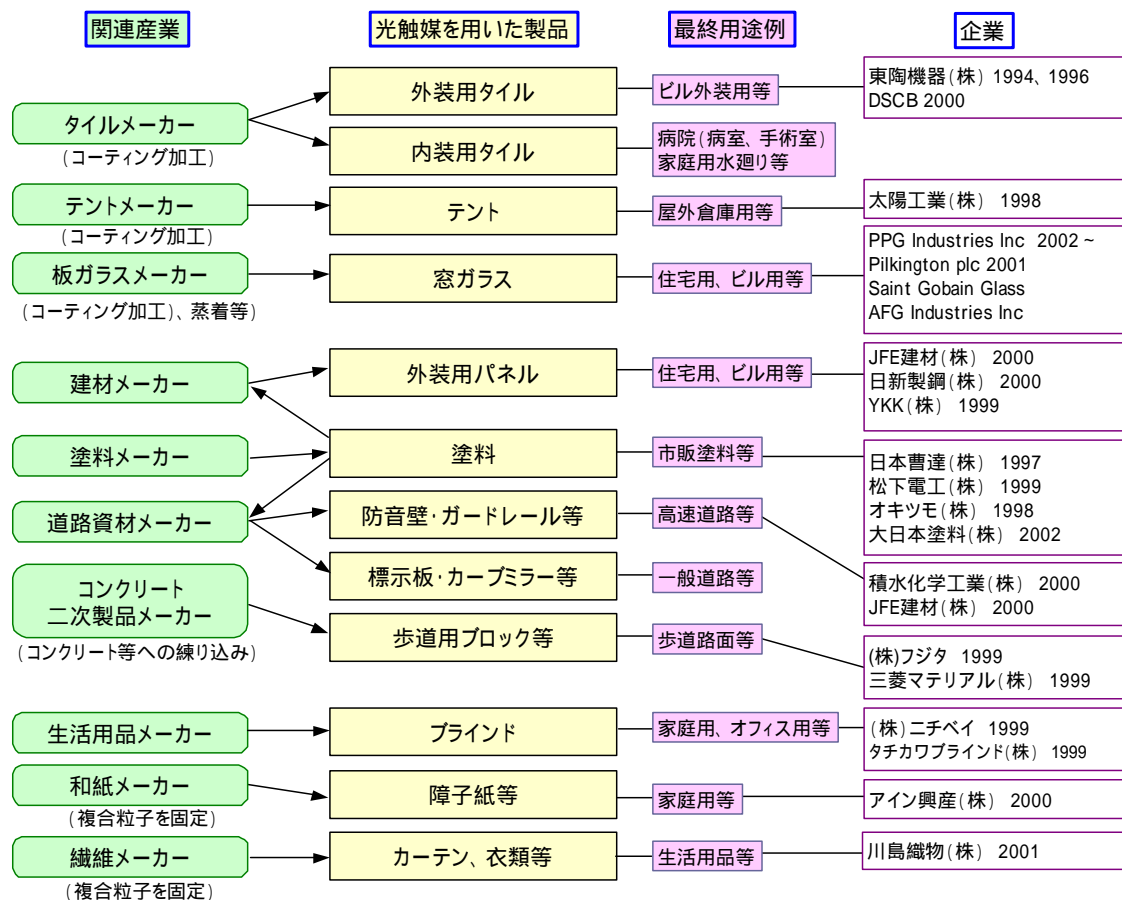
成膜方法	成膜法の特徴	特許番号
乾式成膜		
PVDスパッタリング	Dual Magnetron Sputtering (DMS) 方式を採用 高出力 (5~50 W/cm ²)、例えば30kWのスパッタリング出力で結晶膜を高速成膜する反応性スパッタリング法 全圧 0.4~3.0Pa、酸素濃度 10~50% 初期基板温度 330~360 搬送速度 0.5~2.0 m/min Naイオン拡散防止層 SiO ₂ 20~100nm厚 ターゲット: Ti, Si 金属 対象基板例: 600 mm x 400 mm、max 60 mm厚 クリーンルームレベル: 10,000、部分的に 1,000	特開2002-348665 (2001、東陶機器(株))
PVD	反応性直流スパッタリング方式を採用 Tiを主成分とする金属ターゲットを使用、分圧 0.001Pa以上のオゾンを含む酸化性雰囲気中で反応性スパッタリングを行う 二重管型オゾンナイザーを使用、不活性ガスとともに直流マグネトロン放電用磁石を備えたスパッタリング装置内に供給し、Ti酸化物膜をガラス基材上に形成、200nm膜厚の成膜を実施例に記載 全圧 3.0Pa以下、オゾン分圧 0.01-2.0Pa程度とする N ₂ 雰囲気ではTiNxの成膜も可能	特開2001-073116 (1999、三菱重工業(株)、旭硝子(株)、ニュークリアディベロップメント株)
CVD	基板温度、CVDガス、CVDノズル条件を特定 フロート式ガラス製造装置に適用 対象基板例 1: 360 mm x 3 mm厚、基板搬送速度 8 m/min 2: 500 mm x 500 mm x 3 mm厚、 フロートガラス板、1.5m/min CVDノズル位置: 基板面上 15 mm スリット幅 (スリット間隔 1mm、ガラ幅方向 3.2m、 両排気スリット間隔 6.0m) ノズル下面のガラス温度 570~580、620 成膜ノズル SUS製、180 熱媒オイルで加熱、 ガラス側下面 200~220 成膜速度例: 1.8 μm/min 導入ガス: Ti(OiPr) ₄ 100g/min、180 予熱窒素 (アトマイズガス) に同伴 空気 (露点 -60)、酸素 12kPa、水分 0.001kPa TiO ₂ 固定率は 19.6% 下地・中間膜もCVD法で成膜、Al ₂ O ₃ 、SnO ₂ -F等、 全膜厚例 220nm (TiO ₂ 140 + Al ₂ O ₃ 80nm)	特開平10-202776 特開平11-079788 (1997、セントラル硝子(株))
CVD	装置は EP 518755に記載されている。 Ethylene + SiH ₄ のCVDで SiOC 下地層 (厚さ 50nm) を形成 TiO ₂ をCVD法で形成 (厚さ 15~65 nm) を形成	特表平11-512337 (1995、Saint-Gobain Glass)
CVD	予熱域、成膜被覆域、アニーリング域を分離して備えたCVD装置を使用 基板例: PPG SOLEX ガラス、140mm x 305mm x 4.0mm厚 基板搬送速度 127cm/min、CVDガス供給速度 75 NL/min 成膜成分 (Ti(OiPr) ₄) は窒素 (2% NH ₃) 気流で予熱してCVDノズルに供給、 成膜域の基板温度は 554、540~121 間を26minで冷却。 なお予めNaイオン拡散防止層 (F-SnO ₂) を形成しておくことが必要。	特表2000-513695 (1997、PPG Industries Inc)
CVD	熱分解型CVD方式で下地層、光触媒層を成膜 成膜装置をフロートバスに挿入、ガラス基板温度 600~750 で操作。導電性を有する SnO ₂ 下地層形成で表面粗度 (Ra) を1.5~80nmの範囲とし、この上にTiO ₂ 層成膜親水性の高い光触媒膜を形成する。太陽電池カバーガラス用。	特開2001-007363 (1999、日本板硝子(株))
	高温フロートガラス基板 (670~720) へのオンラインで CVD成膜 Ti源、酸素源を供給し、成膜する。TiO ₂ 厚は30nm以下、特に5~20nmとする。Naイオン拡散防止層 (SiO ₂ 、SiON、SiOCなど) を予め設ける。 Ti源は TiCl ₄ -EtOAc溶液など、N ₂ 気流、オイル冷却デュアルフローフローコータで供給。60nm厚以下程度。ガラス搬送速度は 5m/min。	特表2003-501338 (1999、Pilkington plc)
湿式成膜		
ゾルゲル法	フローコーティング Si(OEt) ₄ -EtOH-H ₂ O-36% HCl混合溶液を調製し放冷後、10cm角のソーダライムガラスにフローコーティングした。80 乾燥した。次いでTi(OEt) ₄ -EtOH-36% HCl溶液を調製し、ガラス板表面に乾燥空气中、フローコーティング法で塗布した。塗布量はTiO ₂ 換算で45 μg/cm ² 、150、1~10分間の処理で乾燥、成膜した。500 焼成でAnatase型に変換、光触媒膜を形成した。塗布材料としてはTiO ₂ ゾル、TiO ₂ ゾル + Ti(OR) ₄ 混合、シロキサン系化合物との併用など、無定型、結晶性の多様な前駆体の特許出願されている。大面積ガラスへの適用例に関する記載はない。	WO96/29375 特許登録 2756474 (1995、東陶機器(株))

成膜方法	成膜法の特徴	特許番号
ゾルゲル法	ディップコーティング、セルコーティング、スプレーコーティング 制御された速度でゾル溶液から引き上げ、成膜する。 ガラス基板上にSiOCの下地・中間層を形成後、TiO ₂ 光触媒層を成膜	特表平11-512337 (1995、Saint-Gobain Glass)
塗布コーティング法	TiO ₂ 原料含有液体をガラス基板上に塗布成膜後、加熱、徐冷・降温する 加熱は500~750、500~200間の冷却法を工夫し、表面圧縮応力を10MPa以下に抑制するのが特徴。降温時間(t, sec) ガラス肉厚(a, mm)として a/t ² の値を0.2~5.0の間とするのが特徴。密着性改善。 Ti(OR) ₄ 型アルコキシド、カルボン酸塩、TiCl ₄ 、TiOSO ₄ 、ペルオキシチタン酸等空気式スプレーガン、超音波噴霧器等で塗布する。 対象基板例：1,000 mm x 1,000 mm x 4 mm厚 ソーダガラス 1N AcOH水溶液、次いで界面活性剤水溶液で洗浄、乾燥後、錫拡散層の反対側にTiO ₂ 含有ゾルを空気式スプレーガンで噴霧、塗布した。ガラス基板間の距離は15cm、空気圧力0.2MPa。乾燥、塗布を2回追加。ローラ式加熱炉に導入、熱処理する。625、550まで50sec、500~200間冷却に14sec。	特開2003-1129490 (2001、中島硝子工業(株))
塗布コーティング法	無定型TiO ₂ 前駆体溶液、SiO ₂ 粒子を分散させた懸濁液からなる組成物を基材表面にスプレー塗布し、TiO ₂ の結晶化以上、基材軟化点以下の温度に加熱して無定型TiO ₂ を結晶性TiO ₂ に相転位する。	WO96/29375 特許登録 2756474 (1995、東陶機器(株))

3. 建材関連技術

光触媒機能を利用した多くの建材がビルの内外装、道路舗装、交通分野などで使用されるようになっている。光触媒の建材用途と関連産業を整理して図-44に示した。

図-44 光触媒の建材用途と関連産業



注)経済産業省、技術調査レポート(技術動向編)第2章(平成14年5月)を参考に(株)ダイヤリサーチマーテック作成

建材分野では光触媒による防汚・脱臭機能の光触媒タイルが1994年に上市されているが、これに続いて大気浄化機能の防音壁等の交通関係、抗菌機能、防曇機能、さらにセルフクリーニング機能をもたせた建材が相次いで開発されてきた。コンクリート建材、タイル、ガラス、繊維・プラスチック系建材、金属・アルミニウム系建材と基材別に特許動向、主要特許を整理して解析した。ここではガラス建材への応用特許例を表-45に示す。

表-45 光触媒機能を有するガラス建材に関する分野別主要特許例

ガラス基材	使用対象	技術内容	公開番号	
板状ガラス	防汚・親水性	窓・外装	ガラス、タイル、コンクリート等の表面に酸化チタン等の光触媒膜を形成した防汚、脱臭、防黴等の機能を持つ建築材料	特開平06-278241 (1992、(株)竹中工務店、藤嶋昭、橋本和仁)
			酸化チタン等の光触媒をガラス等の表面に担持し、光照射してガラス表面の汚れを分解除去する	特開平07-051646 (1993、石原産業(株))
			表面硬度や反射防止機能を損なうことなく、窓ガラス等の表面に酸化チタンを主成分とする光触媒層を設けて防曇性を持たせる	特開平08-313705 (1995、セイコーエプソン(株))
			酸化チタン等の光触媒をガラス面に設け、防汚、超親水性の機能をもつガラス	特開平09-071437 (1995、日本曹達(株)、(財)神奈川科学技術アカデミー、橋本和仁)
			ガラス中のアルカリイオンの移動を抑制するため、酸性ガラスと酸化チタン等の前駆体の反応物質をガラス表面に塗布し、その上に酸化チタン等の光触媒膜を形成した自浄式ガラス	特開平11-511109 (1995、Heller Adam)
	脱臭・抗菌	窓・内装	蛍光灯と酸化チタンを塗布したアルミ、セメント、ガラス等を用いて、ビル、マンション、病院等の室内空気の抗菌、消臭、浄化を行う	特開平11-165041 (1997、(株)クレッセントコーポレーション)
			表面に光触媒と導電性素材の混合層を形成し、抗菌性と親水性を有するガラスやタイル等	特開平11-315592 (1998、東陶機器(株))
	環境浄化	窓・外装	板ガラス、粒状ガラス等の基材にTiCl ₄ ガスを用いて酸化チタンを担持した脱硝用光触媒材料	特開平04-354542、1991、三菱重工業(株))
			ガラス等光透過性材料の表面に酸化チタン等の光触媒を付設し、光を照射し室内空間の空気をリフレッシュする	特開平10-071197 (1991、東陶機器(株))
			太陽電池の透明基板を酸化チタン光触媒により被覆し、日中は太陽光、夜間は太陽電池の出力により光照射し、大気中のNO _x 等を除去する	特開平08-071370 (1994、富士電機(株))
防汚・防曇	鏡	表面にアルカリ拡散を抑制するシリカ層を設け、その上に酸化チタン等の光触媒層を形成した防曇性の鏡や窓ガラス等	特開2001-150586 (1995、東陶機器(株))	
		光半導体層による防曇性鏡において、光半導体に起因する二重像等を防止するため、透明層を0.5mm以下または低屈折率のシリカ等を酸化チタン等に混合する	特開平09-56549 (1995、東陶機器(株))	
繊維状ガラス	防汚・環境浄化	内装・外装	ガラス繊維等を含有する不織布に酸化チタンを担持し、悪臭等の有害物質を分解する	特開平08-117556 (1994、三菱製紙(株))
			光触媒をコーティングしたポリエステル繊維、アクリロ繊維またはガラス繊維等からなる屋内競技場の自浄型屋根材料膜	特開平09-228695 (1995、東陶機器(株))
ビーズ状ガラス	防汚・環境	標識・外装	砂、ガラス粒等の骨材およびセメント、酸化チタン混練物を建築物や道路表面に吹きつけ、NO _x 浄化を図る	特開平09-227203 (1996、三菱マテリアル(株))
			光触媒含有層で被覆したガラスビーズを用いた自浄型の再帰反射体路面標識	特開平09-310318 (1996、東陶機器(株))

第6章 提言

これまでの調査では光触媒の日本の技術レベルが世界的に高いこと、特許出願、政策面の支援等も十分になされていること、研究開発面でも東京大学グループが世界の頂点にあること、ビジネス面で東陶機器が技術開発、特許、ライセンス等の面で有力であることなどを解析し、確認してきた。現在でも東京大学、産業技術総合研究所などを中心に、産官学を巻き込んだ積極的な技術開発が進められており、これは光触媒技術の今後の展開をさらに促進し、日本の立場を一層強化する上で極めて有効である。本報告書は次の提言を行う。

1. 光触媒利用、用途開発の拡大

種々の光触媒利用製品を世界に先駆けて開発し、上市してきた日本の技術開発力は高く、優位は揺るがない。しかし光触媒応用製品の開発は中国、韓国を含めて、世界レベルで苛酷な競争状態に入るであろう。日本の優位性が将来にわたり確保できている訳ではない。商品開発のアイデア、感性が最も生きる分野であり、一層の技術開発が必要である。特に光触媒の可能性拡大に必須とされる可視光応答型光触媒の実用化が当面の課題である。産官学の基礎 - 応用研究部門の協調でうまく循環している現在の研究開発体制を活用、発展させることが望ましい。

2. 環境技術への応用（近未来）

光触媒の原理や基礎研究の成果から日本の技術開発は世界のトップクラスにある。低濃度に拡散した大気中、水質中の汚染物質、有害物質、細菌などを太陽光、室内光で分解できる光触媒の技術は、生活環境改善分野、農林水産の一次産業分野で最も有効に機能すると考えられる。大気環境の関連でこうした技術は既に実用化されているが、水質・土壌の浄化や水質浄化が中心となる一次産業分野への応用はなお検討課題が多い。都市温暖化などの対策として光励起親水性化現象を用いる可能性が新たに見出され、プロジェクト研究が開始された。環境分野は光触媒にとって大きな市場であり、一層の技術開発が望まれる。

3. 基礎研究（将来）

基礎研究では現在も新しい光触媒材料の提案が続いており、その実用化検討が進められているように、日本のシード研究は活発である。さらに高活性化を達成するためのアプローチでは新たな可視光活性化技術や高選択性付与等にも重点をおいて研究すべきであろう。また光触媒を大きな環境技術の枠の中で捉えると、適用範囲の一層の拡大、エネルギー分野（特に水素製造）への適用など、実用化になお距離があると考えられる分野を含めて光触媒分野の基礎研究をおろそかにすることはできない。環境関連では産学、産官学が連携した取り組みが期待される。

4. 評価技術

活性評価技術の面では現在進められている試験法、および性能の標準化(JIS化、ISO化)を遅滞なく諸外国との協調の基に推進する必要がある。

5. 特許戦略

光触媒分野では基本技術から応用技術まで日本が優位な位置を占めており、多くの商品開発で先行して産業化でも優位に展開している。しかし欧州、米国、中国でも光触媒産業が立ち上がりつつある現在、日本の特許優位性を活かした海外戦略が重要である。建材市場の大きいこれらの諸国への特許、事業両面の戦略を強化することが望ましい。