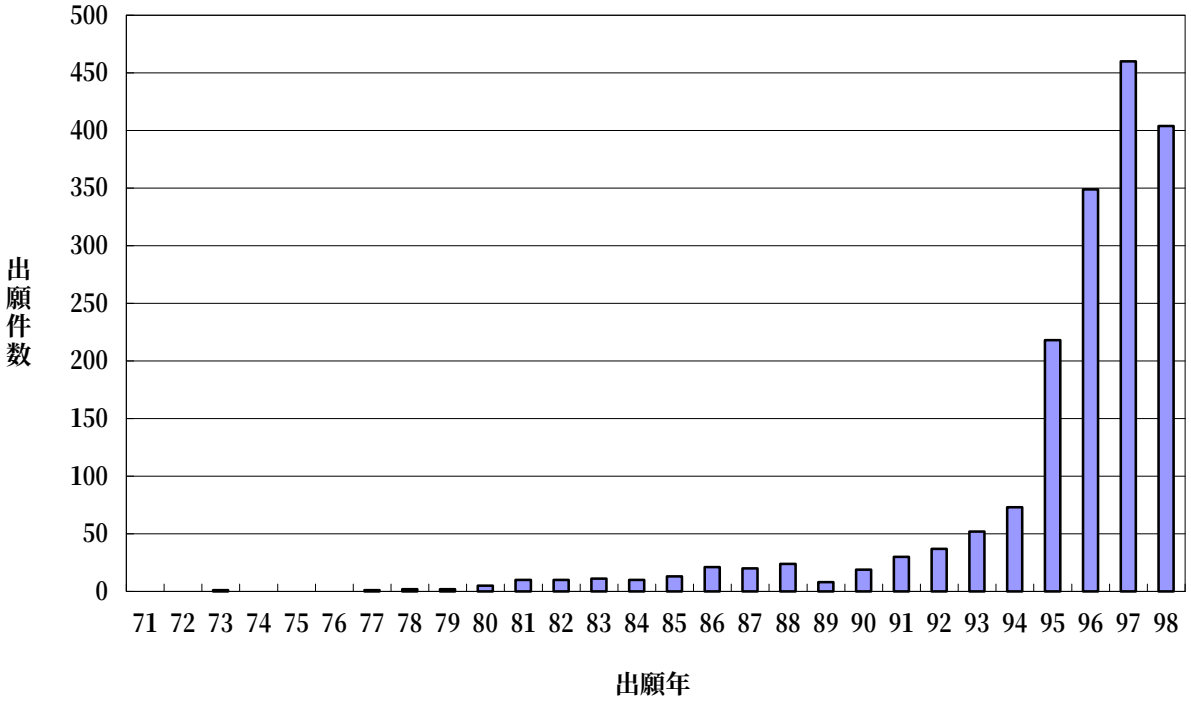
1.2 光触媒の動向

1.2.1 開発動向

光触媒技術の中心に位置する光触媒の出願件数推移を図 1.2.1-1に示す。

1972 年に東京大学の本多、藤嶋両教授により二酸化チタンに光を当てることで水を水素と酸素に分解する効果が文献発表され、これにより実用化に向けた研究開発が始められた。その後 90 年までは出願件数推移は増加傾向にあるものの、年間 20 件を下回る非常に少ない出願件数推移が長く続いた。しかし、95 年になると 200 件を上回る出願件数の急激な増加がみられ、96 年、97 年とさらに増加が続き、97 年には 460 件の出願があった。この 95 年以降の急激な出願件数の増加は、光触媒の殺菌・抗菌作用や、消臭・分解作用、防汚作用、超親水性などが実用化されたのを契機に、様々な用途に適用すべく研究開発が盛んに行われたことを示している。

図1.2.1-1 光触媒の出願件数推移



1.2.2 光触媒の概要

光触媒材料は光触媒活性物質と基材、担体などから構成される。光触媒における技術開発についてその概要を把握するために、これらの光触媒構成材料についてその技術、光触媒の作用、光触媒の利用目的について解析を行った。また、環境保全を目的とする光触媒については、用途と浄化対象物質の関係についても解析を行った。

(1) 光触媒の技術

図 1.2.2-1に光触媒における技術を光触媒構成材料を対象として、製法・処理、原料・処理剤、再生・回収、構造・形状、物性・選択性の制御、取り扱いに分けてその出願件数を示す。

触媒や担体、基材の製法やこれらの固定化等を目的とする処理を行う光触媒処理に関する出願が圧倒的に多い。光触媒処理の技術開発には、二酸化チタンに代表される光触媒をタイルやガラス、フィルムなどの基材に固定する技術が含まれている。二酸化チタンは細かい粉末であり、そのままでは取り扱いが困難なため基材表面にごく薄い二酸化チタンの膜を作ることにより利用が図られている。

このための固定化技術として、タイルやガラスなど無機物へのコーティングには、二酸化チタン粉末を含んだゾル状の液体原料を材料表面に吹き付けた後、800℃以上の高温で焼き付けを行い、二酸化チタンの粒子同士を焼結させる方法がある。高温焼結は基材表面に非常に堅い二酸化チタン薄膜を作ることができるコーティング方法である。しかし、基材にガラスを用いる場合は、焼結によりガラス中のナトリウムが二酸化チタンと反応して、チタン酸ナトリウムを生成し、触媒活性が低下するため、二酸化チタンとガラスの間に保護層としてシリカ層を入れることによりナトリウムイオンの拡散を防止することが行われている。

高分子フィルムなど高温焼結できない基材へのコーティングは、室温～120℃程度の低温で乾燥するコーティング剤が開発されている。光触媒の強い酸化力から基材を保護しながら二酸化チタンを基材に固定化するため、基材を選ばず幅広い適用が可能である。

また、コーティング剤などの溶液を用いないスパッタリング法や蒸着法などドライプロセス法と呼ばれる方法も新たに開発されている。さらに、繊維や紙などを基材として用いる場合には、折り曲げや洗濯に強い光触媒固定技術やバインダが開発されている。

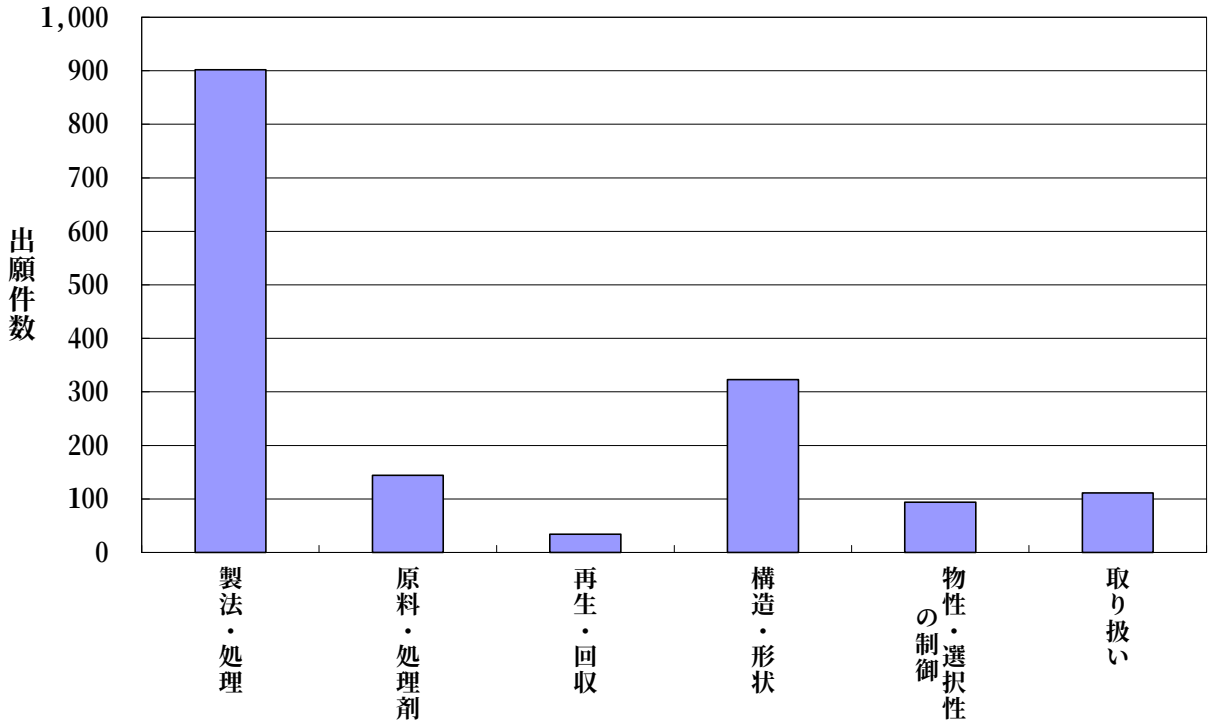
このように、用いる基材の特徴に合わせたコーティング方法や固定方法、バインダなど光触媒処理を施すための技術開発が盛んに行われており、光触媒技術の中心を占めていることが約 900 件という出願件数の多さからも分かる。

光触媒の原料や処理剤に関する技術としては、二酸化チタンの原料として用いられるチタンアルコキシドの保存性向上や、低温乾燥可能なコーティング剤の開発などが行われており、約 150 件の出願がある。

光触媒の構造や形状に関する出願は 300 件を超え多い。光触媒は光の当たる表面でのみ反応が行われるため、光触媒の表面積を大きくすることにより、より多くの悪臭物質や汚れを分解することができるようになり、空気や水の浄化では、表面積の拡大は有効である。一方、防汚や抗菌作用を狙った用途では、汚れや菌の表面への付着を少なくするため、表面積の小さいなめらかな表面の方が有効である。また、光触媒は表面に接触しているものを分解するため、繊維や紙に光触媒を固定する場合には、基材である繊維や紙と直に光触媒が接触しないように構造や形状を工夫する必要があり、出願件数が多くなっている。

物性、選択性の制御では、光触媒表面に吸着する物質の選択性を向上する研究開発が行われている。例えば、光触媒に光を当てるとその表面は酸性を示すことからアンモニアなどのアルカリ性ガスは吸着しやすいが、窒素酸化物や硫化水素などの酸性ガスの吸着は弱い。アルカリ性ガスと酸性ガスが共存する場合、光触媒はアルカリ性ガスを優先的に吸着し、酸性ガスが後回しになる。酸性ガスを吸着しやすくするため、水酸化亜鉛などのアルカリ性の物質を触媒表面にコーティングすることが研究されている。

図1.2.2-1 光触媒の技術別出願件数



1971～2000 年 6 月
までに公開の出願

(2) 光触媒活性物質

図 1.2.2-2および図 1.2.2-3に光触媒作用を示す光触媒活性物質別の出願件数と推移を示す。

二酸化チタンの出願件数が 1,166 件と非常に多く、二酸化チタンが光触媒の中心に位置する物質であることが分かる。二酸化チタンはほとんどの酸、塩基、有機溶剤に侵されない化学的に安定性な性質を持ち、さらには、毒性や発ガン性も無いため、触媒として非常に優れた物質である。

有機高分子と金属酸化物（二酸化チタン以外）は、それぞれ 417 件、413 件の出願があり、二酸化チタンに次いで出願件数が多い。有機高分子光触媒には、ポリパラフェニレンやポリアニリン、ポリピリジン、ポリピロール、ポリチオフェンなどがあり、湿式光電池や全固相電池の形成が可能となる利点がある。二酸化チタン以外の金属酸化物の中には、酸化亜鉛や酸化タングステン、酸化カドミウム、酸化銅などがある。二酸化チタンよりも光触媒活性の高いものも知られているが、水溶液中で容易に金属イオンとして溶け出す、あるいは毒性があるなどのために使用が限られるものが多い。

金属硫化物光触媒である硫化カドミウムや硫化亜鉛は紫外線照射により高い反応効率を示すため、二酸化炭素の固定用触媒として検討されている。

亜鉛やアルミニウムなどを中心金属とするポルフィリン錯体や粘土などの層状化合物も光触媒として研究されている。

図 1.2.2-3をみると、二酸化チタンが他の物質よりもやや早く、1980 年代後半より出願が増加傾向を示している。金属酸化物（二酸化チタン以外）や有機高分子は 90 年代に入ってから、金属硫化物は 95 年、粘土は 96 年に出願件数が二桁になった。二酸化チタン以外の光触媒は研究開発の初期段階にあり、出願件数もまだ少ない。しかし、光触媒の研究開発は比較的新しいものであり、光触媒効率の向上や選択性の向上、効果の持続、あるいは新規光触媒物質の探索など光触媒の研究開発はたくさんの課題を持っている。これらの課題を解決すべく、今後も継続的に研究開発が行われるものと考える。

図1.2.2-2 光触媒の物質別出願件数

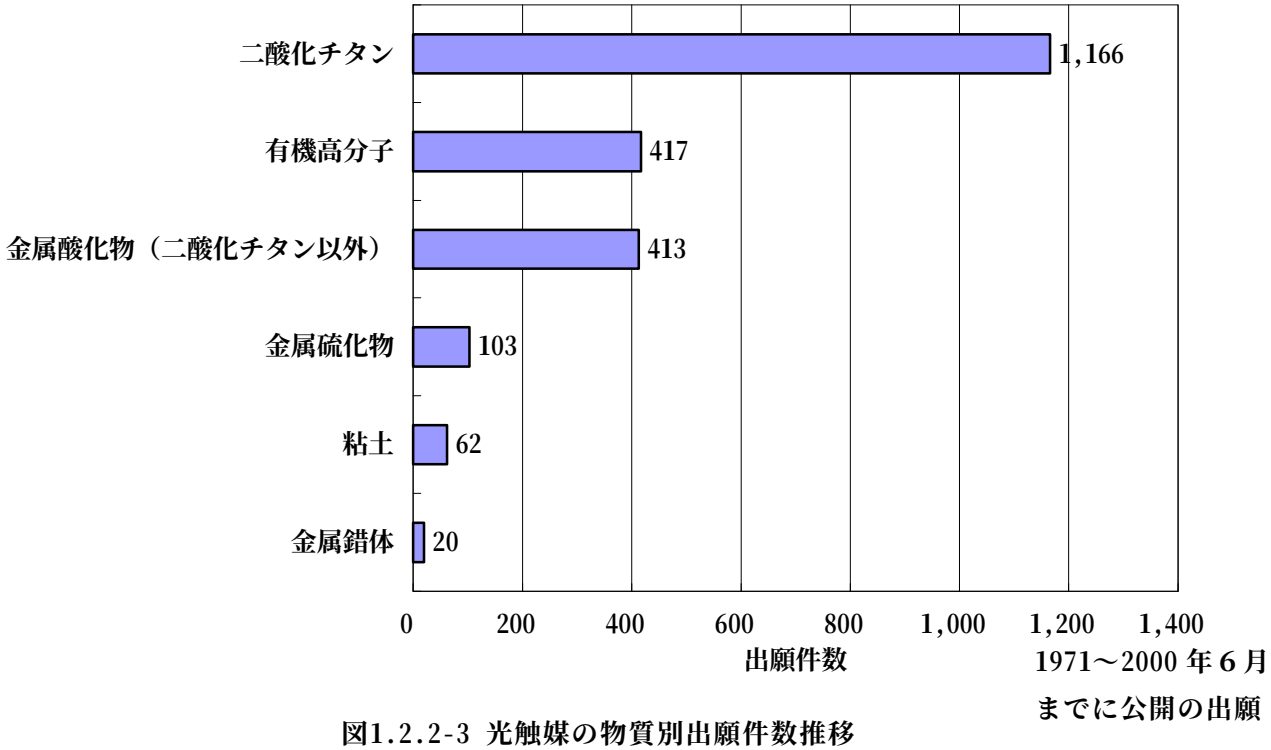
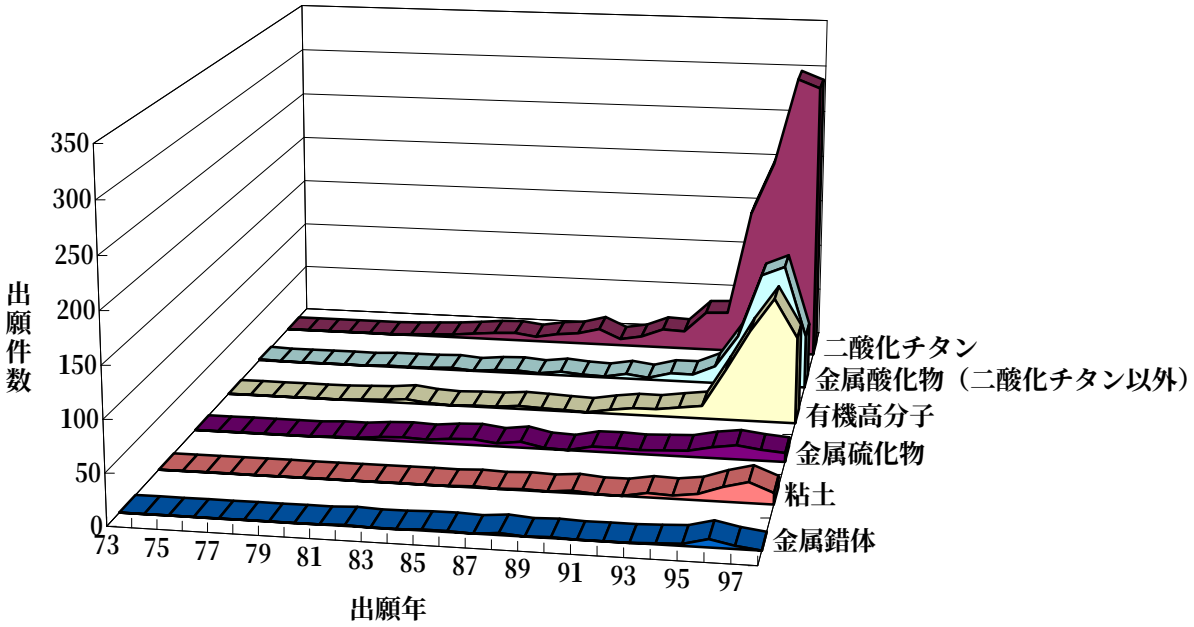



図1.2.2-3 光触媒の物質別出願件数推移