平成 24～26 年度 戦略的基盤技術高度化支援事業

「環境汚染ガスを無害化するための、先進的な光触媒分解処理システムの開発」

研究開発成果等報告書

平成 27 年 3 月

委託者　北海道経済産業局

委託先　一般社団法人北海道発明協会

第１章　研究開発の概要

〔はじめに〕

塗装業界、化成品製造、医療機関、半導体工場、製紙・印刷工場など、各分野における環境汚染ガスは、悪臭、化学物質など様々な場合が有り、作業者等の健康被害や大気汚染の原因として問題視されている。近年、塗装業界等において、VOC（揮発性有機化合物）ガス排出への対策として、粉体塗料を促進するなど改善は成されている。しかし、有機溶剤を使用する塗装業や、半導体産業での洗浄工程などでは、国内外で未だに数多くの問題が残っており、そこから発生するVOCガスに対し、安価でメンテナンス良好な処理技術が求められている。そこで本開発では、光触媒方式の特性を生かして常温処理を遵守し、従来光触媒技術では成し得なかった除去能力の高い装置システムを目指し、技術改良などを試みた。

１－１　研究開発の背景・研究目的及び目標

研究開発の背景及び当該分野における研究開発動向

（※）認定申請書記載の川下製造業者等の抱える課題及びニーズ
（十九）塗装に係る技術に関する事項
1,塗装に係る技術において達成すべき高度化目標、（３）川下分野横断的な共通事項
①川下製造業者等の共通の課題及びニーズ
イ．高効率化、ウ．環境・安全配慮
【補足：高効率化について】
指針記載の「低コスト化」実現には、従来の高温下処理などでは維持費用が増大する。そこで、安価で低ランニングコストの光触媒浄化装置での汚染ガス除去性能の能力向上が求められる。
【環境・安全配慮について】
指針記載の「有害物質の削減など、環境負荷低減への対応」には、高分解性能を有する光触媒浄化装置をも用いたガス排出口等での有害物質除去が有効。かつ、常温処理で安全性も高い。

１－１－a、川下製造業の高度化ニーズ

川下業種名	*現状レベルの対策（問題点）*	*求められる高度化ニーズ*
医療機関	一般の家電用空気清浄機を導入することが多い（明確な効果が少ない）	病理室、透析室などで発生する強悪臭、感染菌等を大幅に除去してほしい
半導体、製紙・印刷	活性炭、ゼオライト等の吸着フィルタ法による処理（交換費用が高い）	作業場汚染（TVOC等）での基準値以下を順守できるように環境改善したい
建材・住宅	非シックハウス建材の選定（高価）	ガス発生による健康被害を防止したい
塗装業界、化成品	直接燃焼法（超高温下でランニングコスト高）、触媒燃焼法（高価な貴金属触媒の使用、触媒のシンタリング、ススト発生からの目詰まり）	VOC排出規制を遵守し、近隣・作業者健康へ配慮でき、有効かつ安価な対策を実施・導入したい（最大規模の川下ニーズ）

１－１－ｂ、新技術への要望、川下情報からの開発課題

光触媒での空気浄化システムで、装置価格や維持費用の安さは従来技術を優っている。反面、光エネルギーのみで作動する光触媒技術での高分解性能化は、困難な開発課題でもある。ガス分解能力の性能が川下要望レベルに対応できれば、新事業化の展望が開けると判断する。よって、以下表に記載している、「ｉ)環境汚染ガス処理能力の高性能化」の達成に向けての集中的な開発を実施したい。

開発課題	*従来技術レベル*	*新技術への要望*
ｉ）環境汚染ガス処理能力の高性能化	熱源の電力コストや吸着材の再生コストの問題	高温下での処理槽を設けず、常温+光源電力での高濃度処理技術が欲しい
ⅱ)ランニングコストの低減化	燃焼型は高温熱源を要し、回収型はメンテナンス頻度が高い	熱源の余剰電力やフィルタ等の再生・交換によるコストを低減化してほしい
Ⅲ)イニシャルコストの低減化	多くの処理槽が必要で、大型化したプラント設備が主流。	プラント化を避け、なるべく簡単な構造により、初期投資を抑えたシステム化

１－１－ｃ、川下現場の様子

川下現場（塗装場）での実取材・聞き取りの情報から、事例を以下に示した。

１－１－ｄ、活用した特許（技術シーズ）

１）特許４１５７８４９号、「光触媒を用いた空気清浄装置」
　特許権者：(株)ホクエイほか

２）特開２０１０－９５４０１、「金属酸化物粒子の製造方法及び製造装置」
　出願人：昭和電工株式会社、国立大学法人北海道大学、
　発明者：杉下紀之、黒田靖、大谷文章

３）特許４７５４１９７号、「酸化チタン粒子とその製造方法及びその利用」
　発明者：大谷文章ほか

４）特許２６５２５９３号、「稚内層珪藻土を利用した調湿機能材料の製造法」
　特許権者：北海道立総合研究機構 産業技術研究本部工業試験場
　発明者：野村隆文

５）特許３７１８７２３号、「生体組織由来吸収性リン酸カルシウム傾斜機能複合材料とその作製方法」
　特許権者：北海道立総合研究機構 産業技術研究本部工業試験場
　発明者：赤澤敏之ほか

研究開発の高度化目標及び技術的目標値

【高度化目標】ア．高機能化のための技術の向上、ウ．環境・安全配慮のための技術の向上

【補足】高度化目標指針に記載の「高機能化を発現するための塗料・塗装一体の塗膜形成技術、塗膜積層時に機能材・異種材等を埋め込む積層技術の開発」、及び、「ＶＯＣ等の有害物質の削減」に関連した研究開発の目標値を以下に示す。

１－１－e、当初目標と最終の実施結果（サブテーマ毎）

【サブテーマ①】　新規な光触媒コート法（塗装方法）の開発

開発要素	当初目標	最終の実施結果
①-1 コート手法の見直し	新規な光触媒コート機器にて、安定分散コートが可能な条件を探索し、製法確立させる	・多種条件でのコート機器にて試験を実施 ・従来技術より、VOC 除去能力が安定した ・大面積への対応試験も実施、良好な成果を得た
①-2 乾燥方法の変更	自然乾燥を主体にせず、温度等をコントロールした乾燥手法も用いて確立させる	・各乾燥プログラムで最適条件を試験探索 ・最適化の末、約 30%の時間短縮も可能であった ・条件次第で、触媒密着性が向上できること発見
①-3 焼成条件の変更	大気下焼成をメインとして焼成温度、ガス雰囲気等を変更し、焼成手法を確立させる	・各温度条件、雰囲気で最適条件を試験探索 ・焼成が 100℃低温でも性能維持できる条件を把握 ・条件次第で、触媒密着性が向上できること発見
①-4 新規コート剤の開発	新触媒パイロットを一部改良し、従来品の 2 倍の光触媒活性を狙う(ラボでの活性試験)	・トルエン分解試験で、従来品との比較試験実施 ・1.4 倍まで活性向上(2 倍は難しく、途中で目標修正) ・パイロット製造条件を改良しスラリー100Kg 可能に

【サブテーマ②】　汚染ガス除去装置の試作開発

開発要素	当初目標	最終の実施結果
②-1 大容積化の設計	新規設計の光触媒用基材を、多種の形状にて試作開発し、強度、性能等を安定化させる	・初期試作物は強度が悪く、形状維持が困難だった ・数種の再試作により、安定した強度が維持できた ・実証試験後も破損なく、十分な強度・性能であった
②-2 圧損を考慮した設計	最終の試作装置において、実測条件での評価において、圧損 1000pa 以下に抑える	・圧損を十分考慮して設計・試作を実施した ・試作装置の最終実証試験(塗装工場)の結果、高風速下でも約 200pa ほどの圧損であった
②-3 光源部分の改良	深紫外 LED 光源での試験ユニットを試作し、短波長域の紫外線による優位性を確保	・新規 LED ユニットを設計・試作し、活性評価した ・ラボレベルの試験では、ほぼ完全分解まで確認 ・LED ユニットの小型装置モデル化まで完了した
②-4 新規の装置試作	3 種類ほどの設計案を基に試作を実施し、②-1 で改良した光触媒コート基材など導入し、VOC 分解での高性能を確保する	・設計案から初期試作し、問題点を改良して再試作 ・初期の試作装置は、触媒基材部などに不具合あり ・改良後は不具合なく、性能評価も容易にできた ・実証試験へ持ち運びもできるコンパクト化が実現
②-5 試作した装置の評価	②-4 で試作した装置にて、VOC 分解性能を計測評価・解析を正確に実施し、従来型装置より 2.5 倍の能力 UP を目指す	・初期試作品では、トルエン除去で 1.6 倍になった ・改良装置では、3.2 倍になり大目標はクリアした ・分析精度の向上を目指した機器調整など実施 ・装置を塗装工場に運んで、実証試験を 1 ヶ月行った

【サブテーマ③】　高活性な新規光触媒材料の研究開発

開発要素	当初目標	最終の実施結果
③-1 新触媒の活性評価	アルデヒド、トルエン分解などから検討した基礎試験評価にて、活性効果予測の指標作成	・酢酸水溶液からの CO_2 発生反応にて基礎試験 ・光触媒活性は主に粒子形状によって決まり、特定の結晶格子面を露出した高結晶性のアナタース型酸化チタン粒子の活性が高いと考えた
③-2 光触媒構造の精密評価	熱天秤-示差熱量計(TG-DTA)での熱転移点等の計測し、光触媒活性に与える影響などを吟味・解析	・TG-DTA で水分量と結晶熱転移温度、リートベルト解析での結晶-非結晶成分含率の測定など実施 ・電子トラップ密度のエネルギー分布の解析法として逆二重励起光音響分光法(RDB-PAS)を開発
③-3 光源波長依存性の解明	多波長照射装置で十面体光触媒を試験し、その波長、強度が十面体光触媒に与える影響を解析	・波長 320～410nm までを試験し傾向を得る ・UV 強度計を変更し、波長 285～430nm まで正確に試験し、波長-みかけ量子効率をデータ化した ・データは試作装置の光源部の設計に反映された

【サブテーマ④】　触媒担体の多孔質化開発、表面分析

開発要素	当初目標	最終の実施結果
④-1 石炭灰系のコート化	石炭灰を多種条件にて、スラリー混合、乾燥・焼成し、各評価を実施し製法化	・石炭灰スラリーは予想以上に粘性が強く、光触媒基材への安定コートが難しく、初年度以降は未実施 ・スラリーの特徴は把握し、ノウハウとして手法保管
④-2 珪藻頁岩系のコート化	珪藻頁岩を多種条件にて、スラリー混合、乾燥・焼成し、各評価を実施し製法化	・珪藻頁岩を配合したスラリー化技術を構築 ・主な手法は特許出願を実施(特願 2013-048032) ・さらなる新規結果については特許出願を準備中
④-3 アパタイト系のコート化	アパタイトを多種条件にて、スラリー混合、乾燥・焼成し、各評価を実施し製法化	・アパタイトを配合したスラリー化技術を構築 ・手法は特許出願を実施(特願 2013-048032) ・250mm角以上の大面積へのコートも成功した
④-4 各キャラクタリゼーション	表面状態、多孔質性を SEM、XPS 等にて随時に観察・評価、吸着特性分析による解析	・各試験片の微小部 SEM 観察を実施し特許に記載 ・XPS 分析を実施したが、有力情報には至らなかった ・吸着、細孔径の分析を実施し、有力情報を得た

【サブテーマ⑤】プロジェクトの管理・運営

⑤-1 研究開発委員会の開催（一般社団法人北海道発明協会）

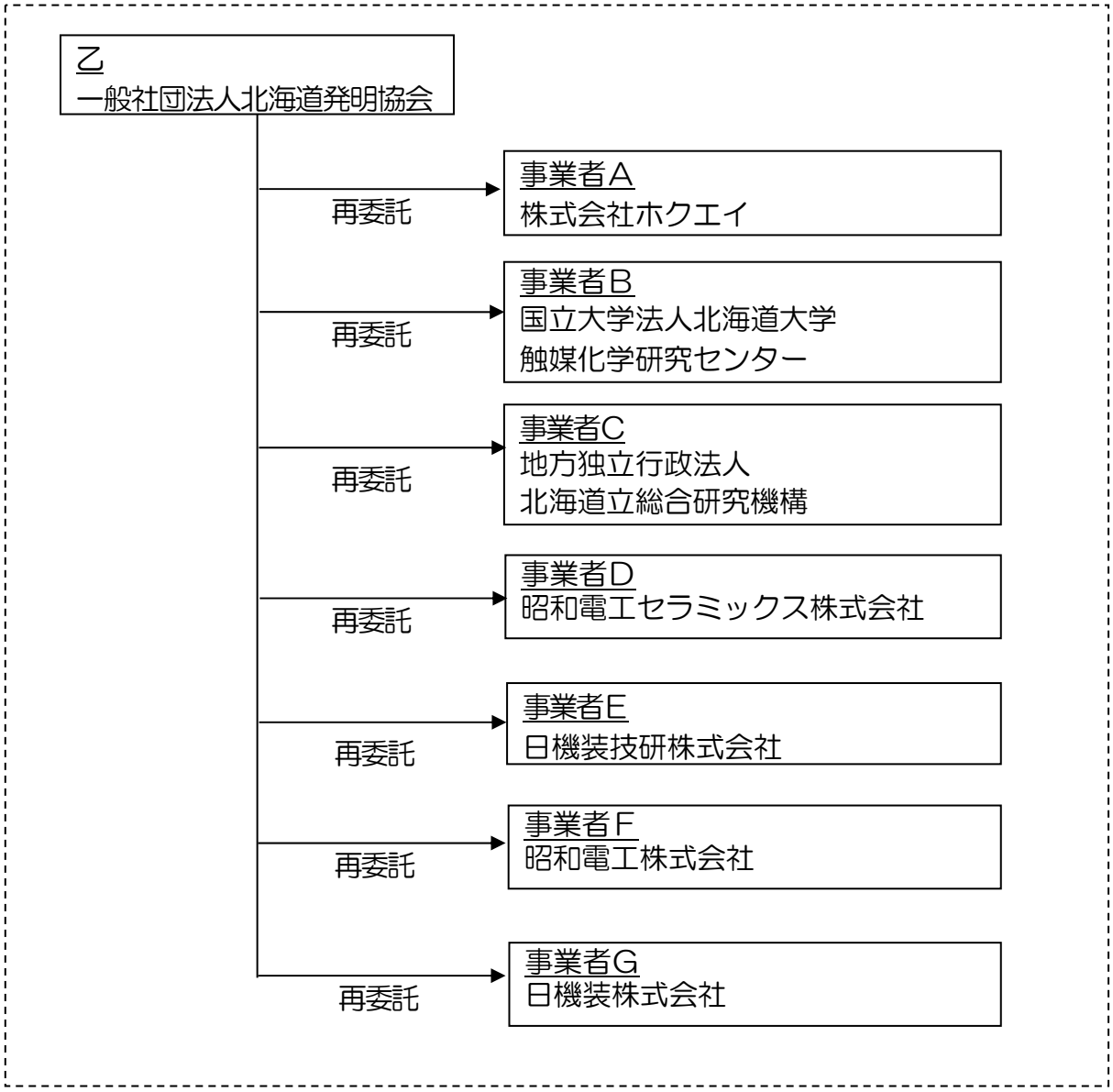
・今後の研究課題に向けて進めるべき方向などを議論

⑤-2 研究開発の進捗管理（一般社団法人北海道発明協会）

⑤-3 成果報告書の作成（一般社団法人北海道発明協会）

１－２　研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）（※最終年度の体制）

１－２－a、研究組織



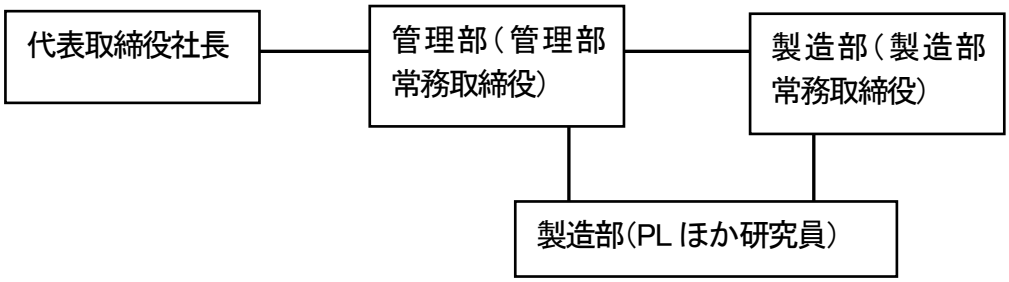
総括研究代表者（PL） 株式会社ホクエイ 製造部　係長 冨樫　邦弘	副総括研究代表者（SL） 国立大学法人北海道大学 触媒化学研究センター、教授 大谷　文章

１－２－b、管理体制

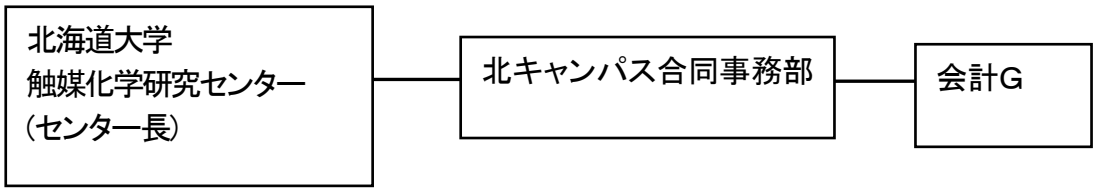
①事業管理者　［一般社団法人北海道発明協会］

②再委託先

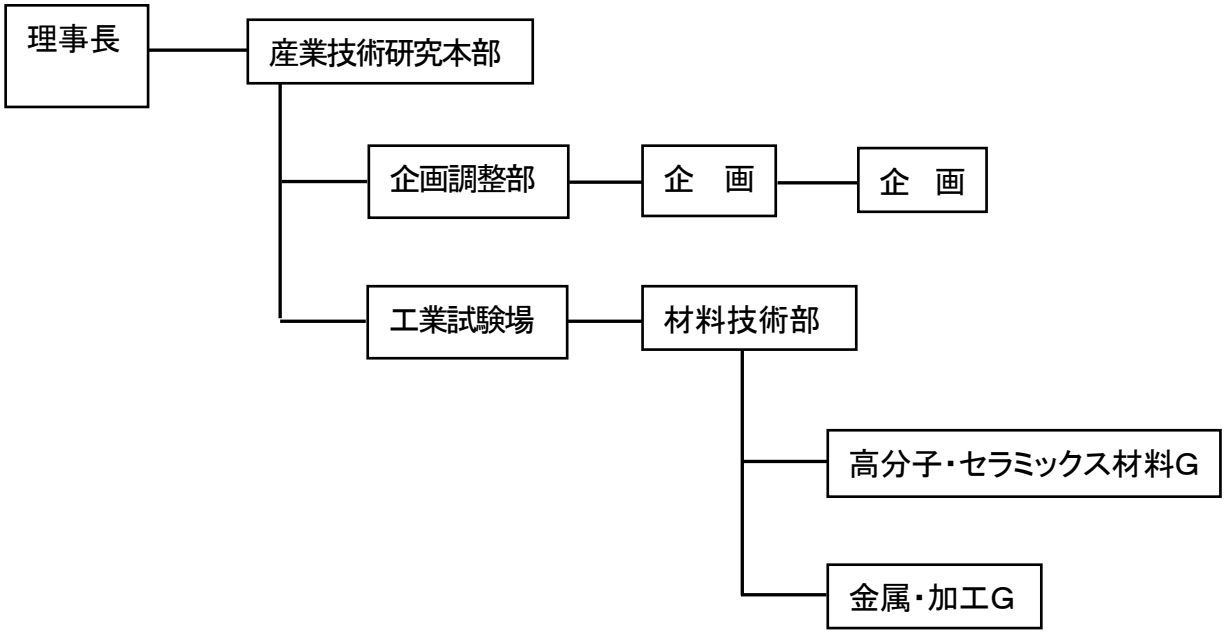
［株式会社ホクエイ］



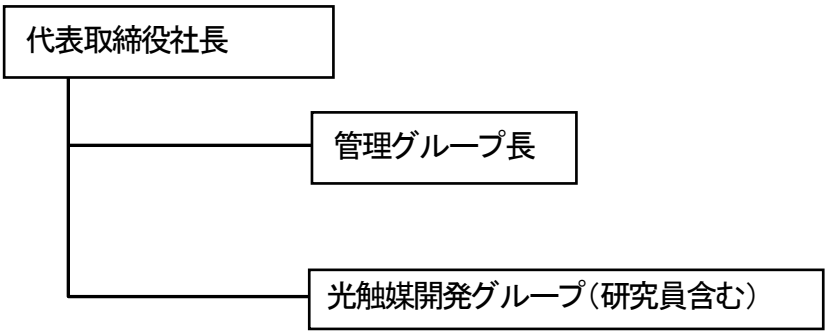
［国立大学法人北海道大学　触媒化学研究センター］



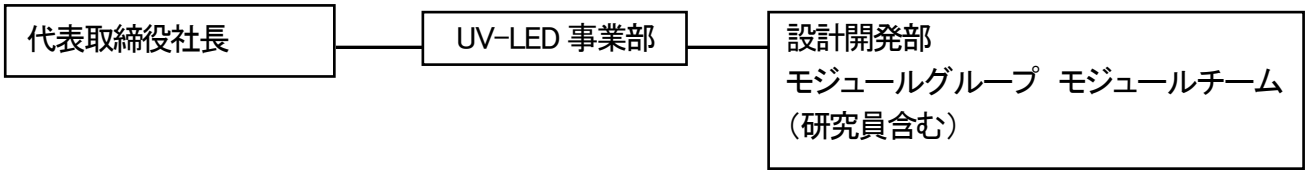
［地方独立行政法人北海道立総合研究機構］



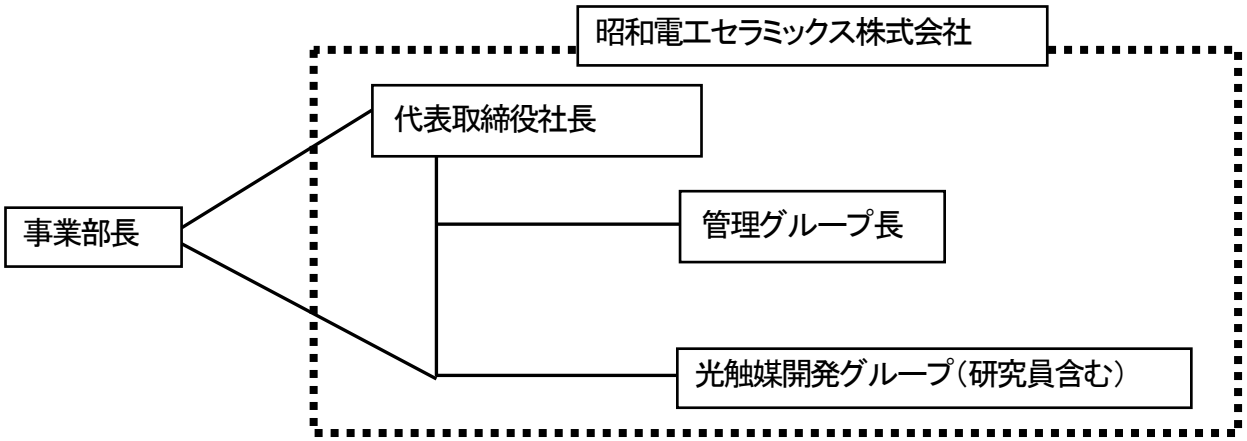
［昭和電工セラミックス株式会社］



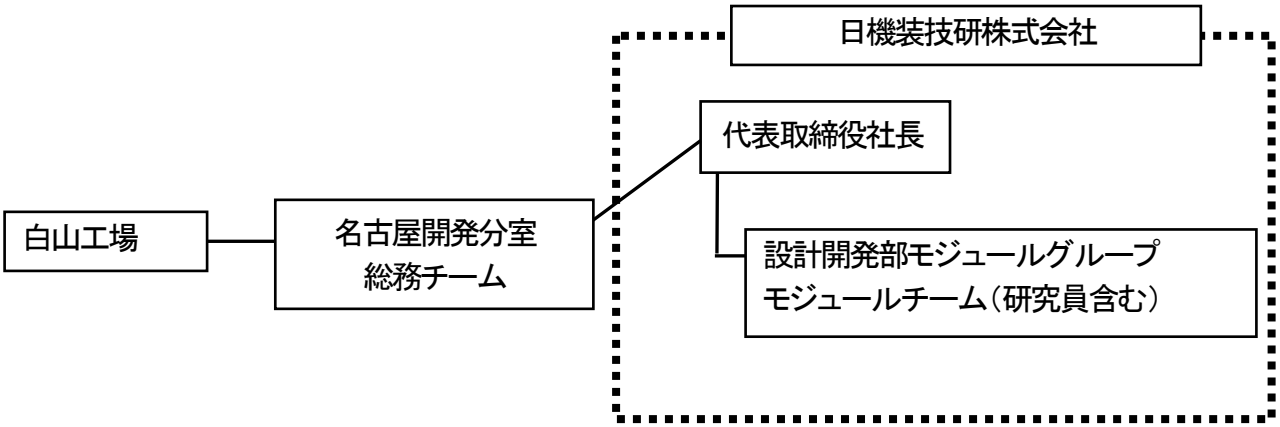
［日機装技研株式会社］



［昭和電工株式会社］



［日機装株式会社］



1－2－c、管理員及び研究員

【事業管理者】管理員

一般社団法人北海道発明協会

氏 名	所属・役職	実施分担
熊谷 昭男	専務理事・事務局長	サブテーマ⑤
志賀 守	管理部長	
杉山 次郎	企画総務	
寺本 絵美子	企画総務	
安斉 美奈子	企画総務	

【再委託先】研究員

株式会社ホクエイ

氏 名	所属・役職	実施分担
◎冨樫 邦弘(PL)	製造部 光触媒関連担当 係長	サブテーマ①～④
山田 高也	製造部 設計G	
小倉 昌和	製造部 設計G 係員	
池浦 健太郎	営業部 営業課	
本木 竜介	製造部 設計G	

国立大学法人北海道大学 触媒化学研究センター

氏 名	所属・役職	実施分担
○大谷 文章(SL)	教授	サブテーマ③

地方独立行政法人北海道立総合研究機構

氏 名	所属・役職	実施分担
野村 隆文	主査	サブテーマ④
斎藤 隆之	主査	
赤澤 敏之	研究主幹	
吉田 憲司	主任	

昭和電工セラミックス株式会社

氏 名	所属・役職	実施分担
黒田 靖	光触媒開発グループリーダー	サブテーマ①、③
杉下 紀之	光触媒開発グループ	

日機装技研株式会社

氏 名	所属・役職	実施分担
越智 鉄美	設計開発部モジュールチームリーダー	サブテーマ②、③
鳥井 信宏	設計開発部モジュールチーム	
木内 裕紀	設計開発部モジュールチーム	

昭和電工株式会社

氏 名	所属･役職	実施分担
廣岡 宗一	第 2 営業部グループリーダー	サブテーマ①、③

日機装株式会社

氏 名	所属･役職	実施分担
宮里 毅	白山工場名古屋開発分室総務チームリーダー	サブテーマ②、③

１－２－ｄ、研究支援体制

【委員会メンバー】

◎委員長　冨樫　邦弘（株式会社ホクエイ　製造部 光触媒関連担当　係長）
○副委員長　大谷　文章（国立大学法人北海道大学　触媒化学研究センター　教授）
委　員　山田　高也（株式会社ホクエイ　製造部）
小倉　昌和（株式会社ホクエイ　製造部　係員）
池浦 健太郎（株式会社ホクエイ　営業部 営業課）
本木　竜介（株式会社ホクエイ　製造部）
赤澤　敏之（地独）北海道立総合研究機構工業試験場材料技術部研究主幹）
野村　隆文（地独）北海道立総合研究機構工業試験場材料技術部　主査）
斎藤　隆之（地独）北海道立総合研究機構工業試験場材料技術部　主査）
吉田　憲司（地独）北海道立総合研究機構工業試験場材料技術部　主任）
黒田　靖（昭和電工セラミックス株式会社富山工場　光触媒開発グループリーダー）
杉下　紀之（昭和電工セラミックス株式会社富山工場　光触媒開発グループ）
廣岡　宗一（昭和電工株式会社　セラミックス事業部第二営業部グループリーダー）
越智　鉄美（日機装技研株式会社　設計開発部モジュールチームリーダー）
鳥井　信宏（日機装技研株式会社　設計開発部モジュールチーム）
木内　裕紀（日機装技研株式会社　設計開発部モジュールチーム）
宮里　毅（日機装株式会社　白山工場名古屋開発分室総務チームリーダー）

委　員（兼アドバイザー）
川住　圭史（株式会社成田製陶所　セラミック開発営業部　次長）
桑田　透（アネスト岩田株式会社　液圧機器部技術チームリーダー）
首藤 英里香（北海道公立大学法人札幌医科大学　保健医療学部看護学科看護学第一講座（基礎看護学）講師）

〈オブザーバー〉
七戸　強（株式会社ホクエイ　代表取締役社長）
橋場　秀幸（株式会社ホクエイ　製造部 設計G　課長）
木村　茂成（株式会社ホクエイ　製造部）
小池　裕太（株式会社ホクエイ　管理部　係員）
林　龍彦（北海道経済産業局 地域経済部 製造産業課　課長補佐）
今野　崇士（北海道経済産業局 地域経済部 製造産業課　調査官）
服部　賢（北海道経済産業局 地域経済部 製造産業課　製造産業係）

〈事務局〉
熊谷　昭男（一般社団法人 北海道発明協会）
志賀　守（一般社団法人 北海道発明協会）
杉山　次郎（一般社団法人 北海道発明協会）
寺本 絵美子（一般社団法人 北海道発明協会）
安斉 美奈子（一般社団法人 北海道発明協会）

１－３　成果概要

【サブテーマ①】新規な光触媒コート法（塗装方法）の開発

・光触媒スラリーのコート技術（コート法、焼成条件等）において、コート機器等を導入した新規方式では試作品の性状・性能面での向上が見られ、その製法は確立できた。
・250㎜角以上の大面積基材や特殊な高容積基材を用いた場合でも、連続的なコートが可能な手法が構築でき、この部材でのVOC分解性能も良好であることを確認した。
・新規の十面体酸化チタンコート液は、ラボレベルによるトルエン分解試験で、従来品より1.4倍の活性が得られた。
・新規十面体酸化チタンは、パイロット試作品での製造ロットごとの性能評価においても、従来品より高活性なガス分解性能が継続的に確認できた。
・十面体酸化チタンは、製造技術の改良等により、コート剤液量で100kg以上レベルの供給対応（量産技術）の安定的な生産がほぼ可能となった。

〔サブテーマ①の目標達成度は約90％とした〕

【サブテーマ②】汚染ガス除去装置の試作開発

・数種の新規設計指標を検討したのち、初期試作から改良試作までを実施した結果、従来品より高性能（VOC分解能力が高い）な光触媒式ガス浄化装置の指標を見出した。
・上記、初期試作時でのVOC分解能力は、トルエンガス除去の試験で従来型の約1.6倍であった（この時点では目標未達成で、他の要因からも改良試作が必要になった）。
・改良試作した最終装置は、トルエンガス除去の試験で従来型の約3.2倍になり、本PJにおける最大目標の2.5倍を超えることができた。
・新規装置の触媒には、従来からの酸化チタン光触媒に変わって高活性な十面体酸化チタンを開発導入したことで、ガス浄化装置として高性能を得られる要因ともなった。
・また、改良試作した最終装置を用いて、塗装工場での実証試験を約１ヶ月間実施し、初期レベル性能から連続運転後の経時変化についてなど実測し、事業化アプローチに必要な情報までを構築した。
・深紫外線を発光するUV-LEDアレイを導入したラボ試験結果では、ほぼトルエンの完全分解までを確認し、既存のブラックライトと比べて1/10の消費電力で同様の活性効果を得られることが分かった。
・UV-LEDとしては、285nmが最も外部量子効率が高く、安定した出力にて長時間使用することが可能であった（特許出願を最終検証中）。
・UV-LEDを用いた装置及び設計案は、事業化後も再検討する必要性が残った。

〔サブテーマ②の目標達成度は約70％とした〕

【サブテーマ③】高活性な新規光触媒材料の研究開発

・酢酸水溶液からCO_2発生の基礎試験を実施し、光触媒活性は主に粒子形状で決まり、特定の結晶格子面を露出した高結晶性のアナターゼ型酸化チタン粒子の活性が高いと考えた。
・光化学法より簡便かつ高精度の電子トラップ密度のエネルギー分布の解析法として逆二重励起光音響分光法（RDB-PAS）を開発した。光化学法では比較的浅いトラップしか測定できないが、RDB-PASではより深いものも測定可能となった。

・高活性な酸化チタン光触媒では、必要な性能を電子トラップ密度のエネルギー分布に基づいて設計可能であり、十面体形状アナタース型酸化チタンは、必要な浅いトラップを十分に有する上に、深いトラップ密度が少ないため、活性が極めて高いことを明らかにした。
・実験条件を工夫しながら多波長照射試験を試み、紫外線の短波長域では、従来からの中波長域に比べ、見かけ量子効率が十分に高いことがわかった。よって、本PJで検討してきた短波長紫外線での優位性は、ほぼ確立できた。

〔サブテーマ③の目標達成度は約90％とした〕

【サブテーマ④】触媒担体の多孔質化開発、表面分析

・バインダー材料と配合組成を試験的に決定でき、多孔質性（比表面積）も十分に得られた。その後、多孔質化コート液の濃度、焼成条件などを決定するべく試験を繰り返し、本開発の基材条件へのコート手法の基礎は確立された。
・平成25年3月11日に、以下記載の特許出願を実施した。発明の名称「光触媒担持体、その製法及び光触媒担持体を用いた有機物分解方法」（特願2013-48032）。
・SEM（走査型電子顕微鏡）などを用いた表面観察では、開発材料の分散・多孔質状態など観察し、その手法を確立した。また、微小部の画像情報は、実施例の一部として、上記特許内に反映させることもできた。
・同時に、水蒸気・トルエン吸着等温線、細孔分布分析を実施して、本開発材料の有機物吸着性能に関する特性を再確認した。
・大面積基材での多孔質スラリーの分散性を改良するため、混合物組成や製造条件を改良した。その際、最も高性能になる量産手法を種々検討し、必要範囲までの条件を縛りこみに成功し、製法ノウハウ化をほぼ確立できた。

〔サブテーマ④の目標達成度は約90％とした〕

【サブテーマ⑤】プロジェクトの管理・運営

・プロジェクトの円滑なる運営のため、研究開発委員会など打合せ機会の日程調整、プロジェクト参加機関間の各調整、プロジェクトの進捗管理、プロジェクトの予算管理などを実施した。

〔サブテーマ⑤の目標達成度は約95％とした〕

１－４　当該研究開発の連絡窓口

【事業管理機関の代表者】

名称：一般社団法人 北海道発明協会
役職：専務理事
氏名：堀川 代志郎（尚、熊谷 昭男は平成26年6月で退任）
Tel:　011-747-7481、Fax: 011-747-8253
E-mail: y-horikawa@jiii-h.jp

【研究実施機関の代表者】

名称：株式会社ホクエイ
役職：製造部 光触媒関連担当　係長（本サポインＰＬ）
氏名：冨樫 邦弘
Tel：011-781-1299、Fax：011-784-2265
E-mail：k-togashi@hokuei.co.jp

第２章　本論

２－１　サブテーマ①、新規な光触媒コート法（塗装方法）の開発

２－１－ｉ）光触媒スラリーを用いてのコート手法の見直し

光触媒コートをスプレー機器にて、安定分散コートが可能な条件を試験的に探索した。その第一段階として、光触媒スラリーに適したスプレーガン仕様にて、効率よく噴霧する条件（霧化圧力、吐出量、吹付距離）の最適化試験を実施した。その際、コート状態が可視化できるように、茶色のラッカー塗料を利用して実施した（実際の光触媒スラリーは白色で、コート状態の目視評価ができないため)。また、その後の試験で、噴霧する各条件を最適化することにより、良好なコートができることも判った。

次に、実際の光触媒スラリー液を使用して、図１のようなスプレーガン式の噴霧にてコート試験を実施した。その際、条件を最適化した霧化圧力、吐出量、吹付距離にてコートしたところ、良好な光触媒コートであることが確認できた。

図１、光触媒コート機器での試験の様子

新規に噴霧・スプレーの試験を繰り返した傾向から、工程作業時間で約 30%、総コスト額で約 40%削減できる利点が新手法に有ることがわかった。しかし、白い光触媒スラリー液を白色基材にコートするため、顕微鏡写真などでは、その違いが大変に判りにくい難点も有った。主に目視等による観察では、新手法のコート状態には若干のバラツキ（コートムラ）もあり、改良を加える必要もある。

２－１－ⅱ）乾燥・焼成方法の変更

光触媒コートした基材を乾燥、焼成する工程の最適化試験を種々実施した。乾燥、焼成など熱処理に関する試験は、図 2 の中型電気炉などを使用した。熱処理の傾向として、従来式では、自然乾燥による工程に多くの時間を割いていた。改良後は、時間のかかる自然乾燥を減らして、1 次熱処理を増やすことで総工程時間を約 40%短縮できた。さらに、高温の 2 次熱処理温度を 100℃下げた場合でも、従来と同等のコート膜の耐剥離性を得られることが判った。しかし、改良した工程は、1 次熱処理の段階で基材に多くの水分が残っており、今後、本格的な事業化の際は、電気炉外に水蒸気を逃がす工夫と、水滴が発生した際の炉内漏電防止等の改良などが必要となった。

図2、乾燥・焼成（熱処理）試験に主に用いた電気炉

2－1－iii）大面積基材へのコート試験

大面積基材へのコートは、完全自動式の高精度スプレー機器を用いたコーティング手法を用いて種々検討した。実際の試験では、図3に示すようなスプレーコート機器を利用して行い、最終には、コートした部材でのVOC分解性能も評価した。

図 3、高精度スプレー機器でのスプレー塗装試験（側面から）

上記スプレー試験の結果より、コート液使用量と基材への塗着固形分量の関係を以下のグラフのようにまとめた結果、直線的な比例関係であり基材には無駄なく塗着できていることが確認できた(図 4)。また、別試験として基材にムラなく塗布されているかわかりやすくするためにコート液にメチレンブルーを混合させることでコート液を青く着色し、基材表面のコート液の可視化を行い、塗布状況の目視確認も行った（図5)。

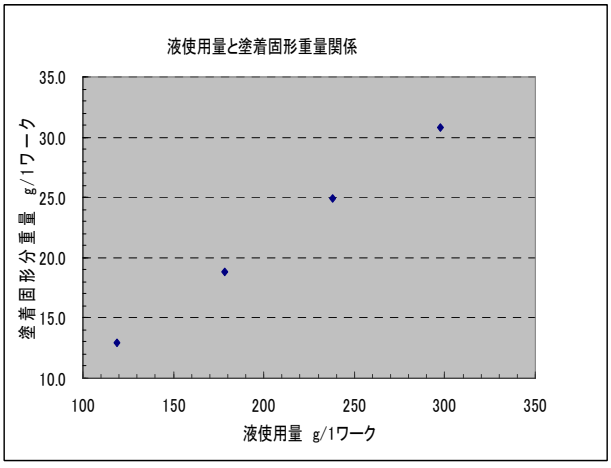


図4、コート液使用量と塗着固形分量の関係

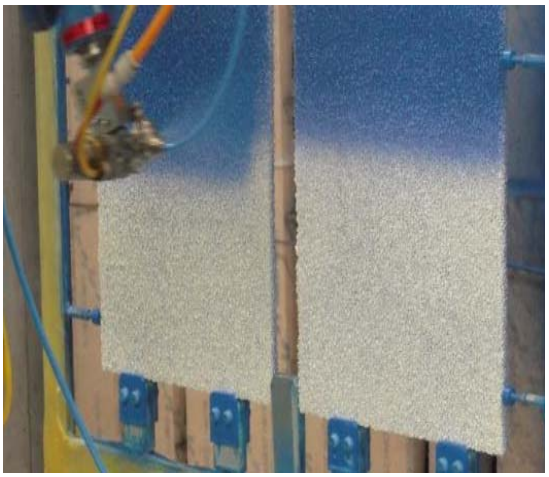


図5、可視化コート液でのスプレー試験

2－1－iv）コートした基材のトルエン分解性能評価

各条件で試験した試験片のうち、コート液使用量100g と 300g の基材を、ホクエイ所有の基礎試験用装置（UV ランプ電力 216W）に搭載してトルエン分解性能を評価した。また、同条件にてドブ付け（従来法）コートした基材との性能を計測し、３種の基材での比較を行った（図 6)。このとき、スプレーでのコート液１枚当たり 300g の使用量とドブ漬けコート法でのコート液使用量がほぼ同等の 300ｇである。結果、図 7 では３種類の基材での分解能力として、トルエン除去では同等な活性レベルであるが、CO_2 発生においてスプレー品 100ｇコートが最も高活性な傾向を示していた。

尚、本コート試験は、アネスト岩田株式会社の桑田殿（本 PJ アドバイザー）らによる、多大なご協力によって実行された。

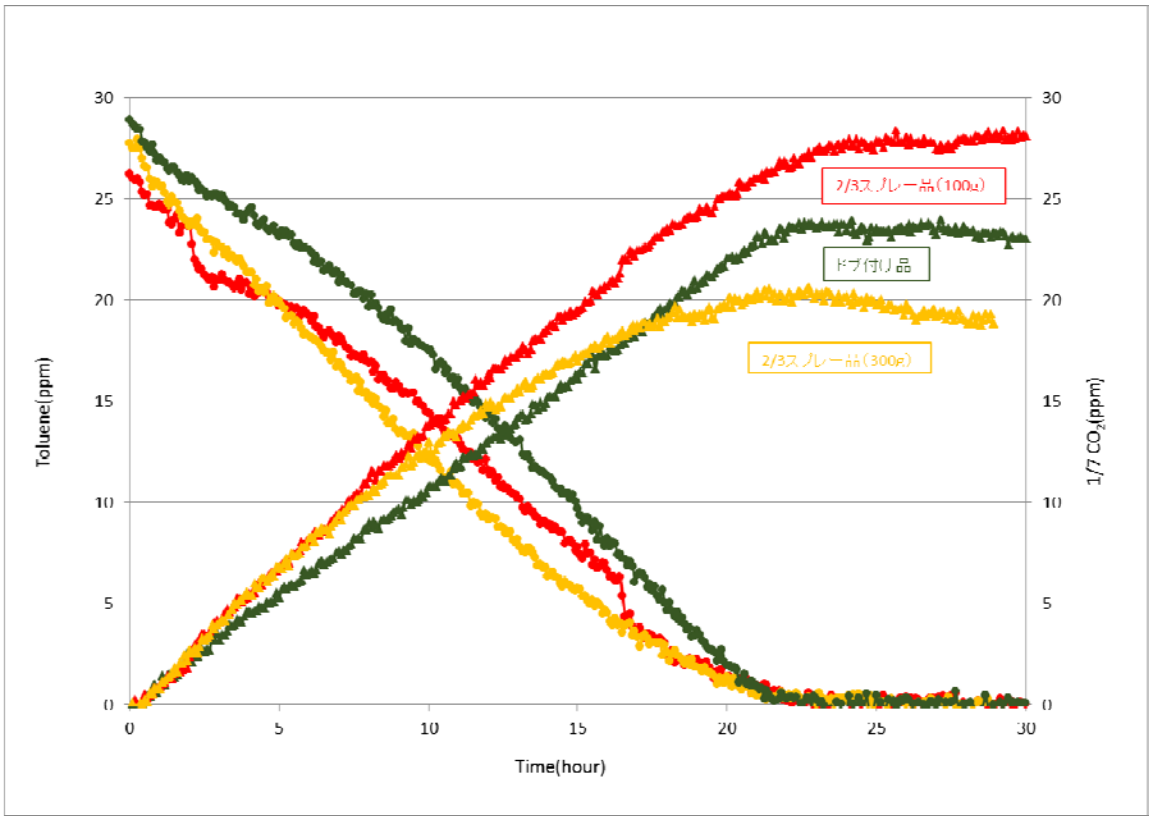


図 6、スプレーとドブ付けでのコート法の違いによる性能評価結果（容積 25m^3 空間にて試験）

2－1－v）新規コート手法における考察など

上記のように、光触媒部材（酸化チタン光触媒/セラミック担体）の開発は、本 PJ で様々な条件を試した。それにより、事業化に有利な製造条件を取得することができた。実際に新規事業化となると、光触媒部材の製作個数は 10,000 個／年ベースの製造ラインの検討が必要であり、なおかつ、生産環境の雰囲気は、よりクリーンな環境でないと清浄な触媒表面が得られない。そのことを留意して事業化に取り組むことになろう。

以下表 7 に、コート手法改良での全般傾向をまとめた。

表7、光触媒コート手法による特徴の考察

	長所	短所
ドブ付け式 （従来）	誰でも製作できる（作業は簡単） 平板形状の担体へのコート向き 手作業が多く機材イニシャル安価	均一コートがしにくい（ダマになり易い） スラリー量を多く使うので無駄が多い 作業者ごとの製造品質の個人差が出る
スプレー式 （新規）	製品状態安定（ガス分解性能含め） 少量スラリーでコートできる 複雑形状の基材にも対応が可能	機械的なテクニックが少しは必要 機材費などイニシャルが少々かかる 事業化への製造練習がかなり必要となる

また、上記以外に、より複雑な形状にて光触媒部材を設計試作し、その部材を装置に組み込んで汚染ガス浄化装置を試作している。その際、特殊なスプレーコート方式を用いての光触媒コート法も確立した。その開発内容は製造ノウハウとして保管しており、それら知見を用いて今後の事業化開発に望む予定である。

2－1－vi）光触媒コート剤（十面体酸化チタン）の開発

十面体酸化チタンを用いたコート液の量産品開発は、従来品 FP-6(昭和電工セラミックス株式会社製)の 1.5 倍（開発途中に 2 倍⇒1.5 倍に修正）の光触媒活性を目指し、十面体パイロットでの製造条件の検討などを繰り返した。

また、VOC ラボ分解試験で性能確認しながら活性向上検討に取り組むことで、より高性能な光触媒粒子の製造工程へ修正でき、この粒子については概ね安定合成が可能となった。合成条件の検討によりルチル比率が 15%から 4%まで低減できたことが大きいと考えている。十面体酸化チタンはアナターゼの単結晶体である。ルチル構造の酸化チタンは光触媒活性が低いために、活性を高めるためには粉末中のルチル比率をなるべく下げることが必要なことが分かっている（図 8,9 参照)。

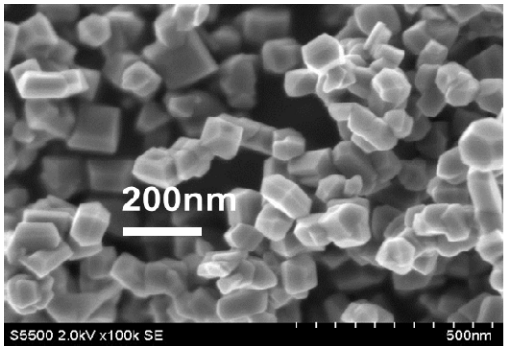


図8、初期のパイロット試作品
ルチル比率：15%　BET 比表面積16m²/g

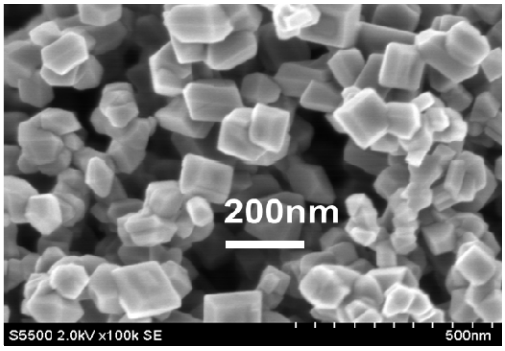


図9、 改良したパイロット試作品
ルチル比率：4%　BET 比表面積15m²/g

2－1－vii)後処理した十面体改良の検討

粉末合成後の後処理で活性向上することを狙って、触媒表面に吸着した残留塩素の除去などを行った。種々の検討・改良の末、開発 2 年目には含有塩素量:200ppm 以下まで脱塩素した十面体のコート液を 50kg スケールでの安定生産を可能にした。

また、粉末製造の量産性について問題は無いが、脱塩素工程の量産性には課題があった。脱塩素するほどスラリーの pH が高まり流動性が低下する傾向があった。このため

pH を低く制御しながら脱塩素を行う検討を進めた。この手法で塩素量を含有塩素量:133ppm まで低減したコート液サンプルが試作できた。このコート液を基材にコートした試験片にてのトルエン分解試験を実施した（図 10)。その結果、従来 FP-6 より約 1.4 倍高活性な傾向は確認し、目標の 1.5 倍と同等の能力を得た（図 11)。この図 11 の結果は重要であり、十面体コート液での最適化の最終結論に直結する。以降、高活性を維持しながら、さらなる量産性の拡大を目指した。

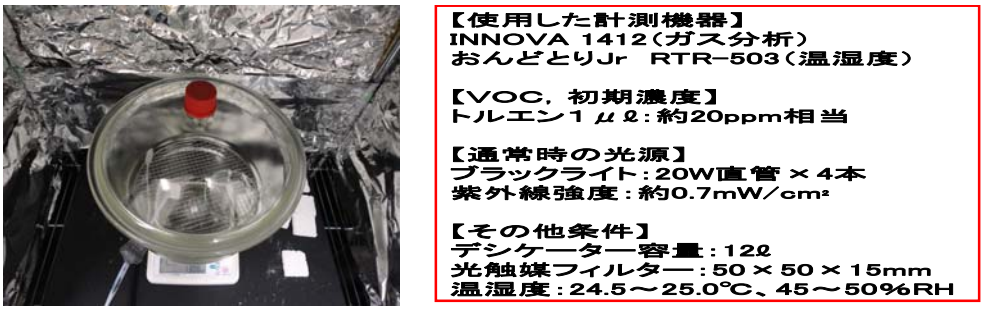


図10、光触媒コート基材におけるトルエン分解のラボ試験の様子

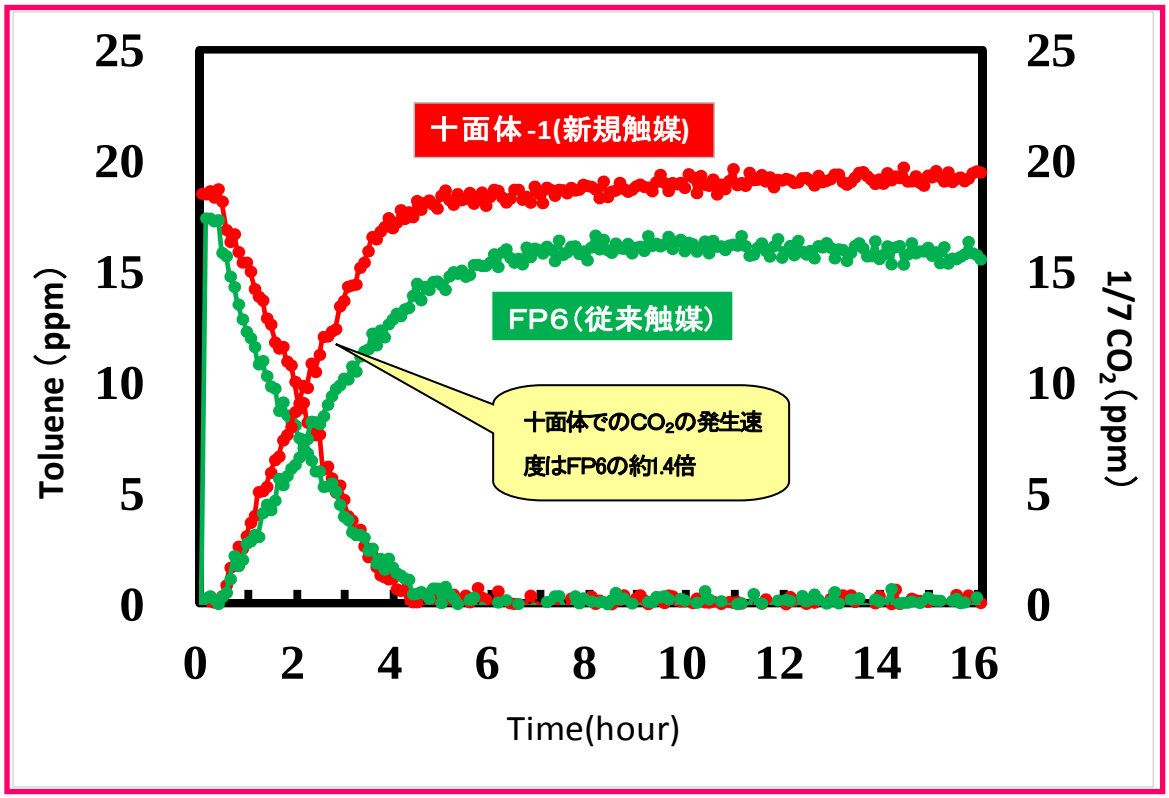


図11、光触媒コート基材における十面体、従来触媒でのトルエン分解試験結果

2－1－viii)十面体酸化チタン粒子の安定合成へ

コート剤を得る工程は、パイロットプラントで十面体粉末粒子を得る工程と、得られた粉末をスラリー化後に脱塩素する工程の２つよりなる。

基材にコート化する際に高い光触媒性能を発揮するためには、まずは粉末評価で高い活性を持つ粒子を合成する必要がある。今年度 50kg 合成した際の活性評価結果を図 12 に示す。粉末評価条件（アセトアルデヒド分解ラボ試験）において概ね弊社既存品 FP-6 の 1.2 倍以上の光触媒活性が継続的に得られ、安定生産できている。

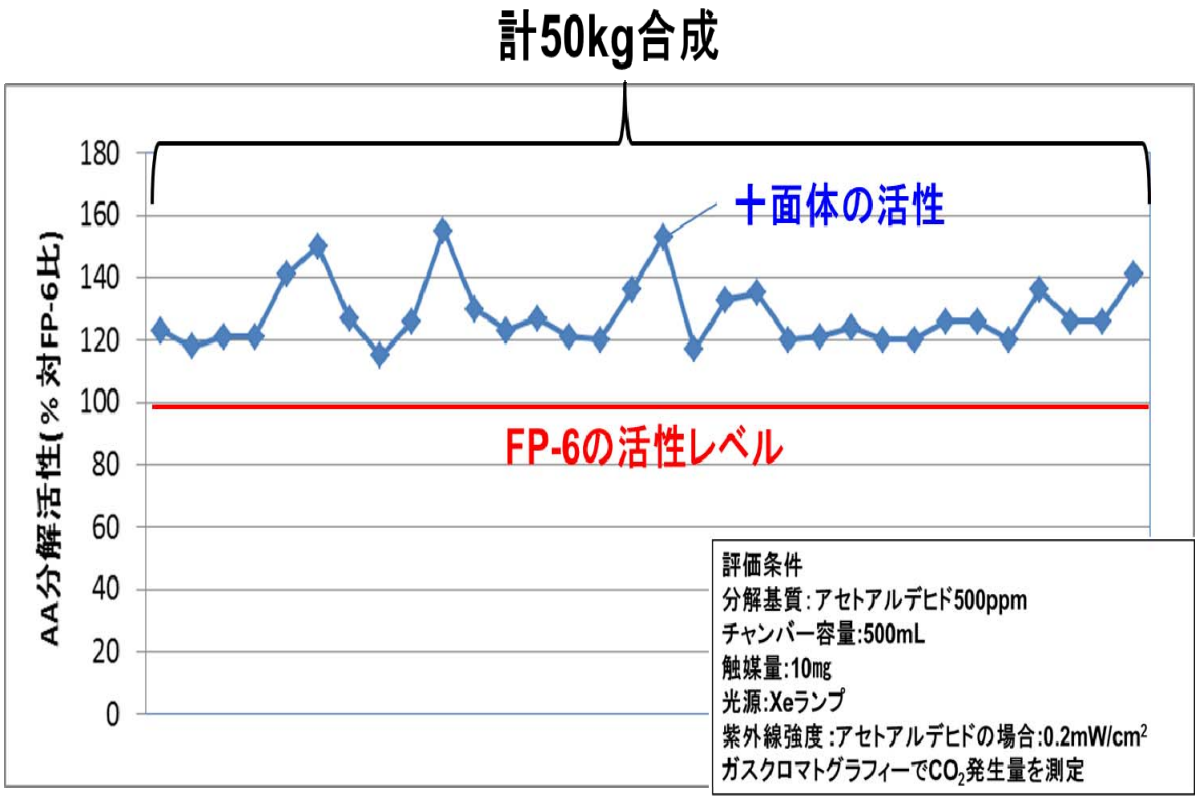


図12、十面体50kg 作りだめ 活性の推移

2－1－ix)十面体コート剤調製法の最終検討

十面体コート剤の脱塩素を行うことにより活性が上がるものの、脱塩素を行うほど流動性が低下しコート剤の安定供給に問題が生じていた。pH 調節して流動性を確保しながら脱塩素を行うことで、安定供給能力と活性を両立できる調製法を見出した。この調製法で得たコート剤をコートした基材について、トルエン分解評価ラボ試験を行った結果を図 13 に示す。別途開発した深紫外 LED を用いたトルエン分解試験では、既存品 FP-6 よりも高い活性が得られた。また、脱塩素後のコート剤 pH は 2.5, 3.0, 3.5 の 3 水準のうち、pH3.5 が最も高活性であると判断した。この pH3.5 の条件が最も優れたコート液であり、その条件でプレ製造した約 80kg のスラリーを用いて、除去装置の試作をし、基礎評価から実証試験までを行った（以降の 2-2 サブテーマ②に記載)。

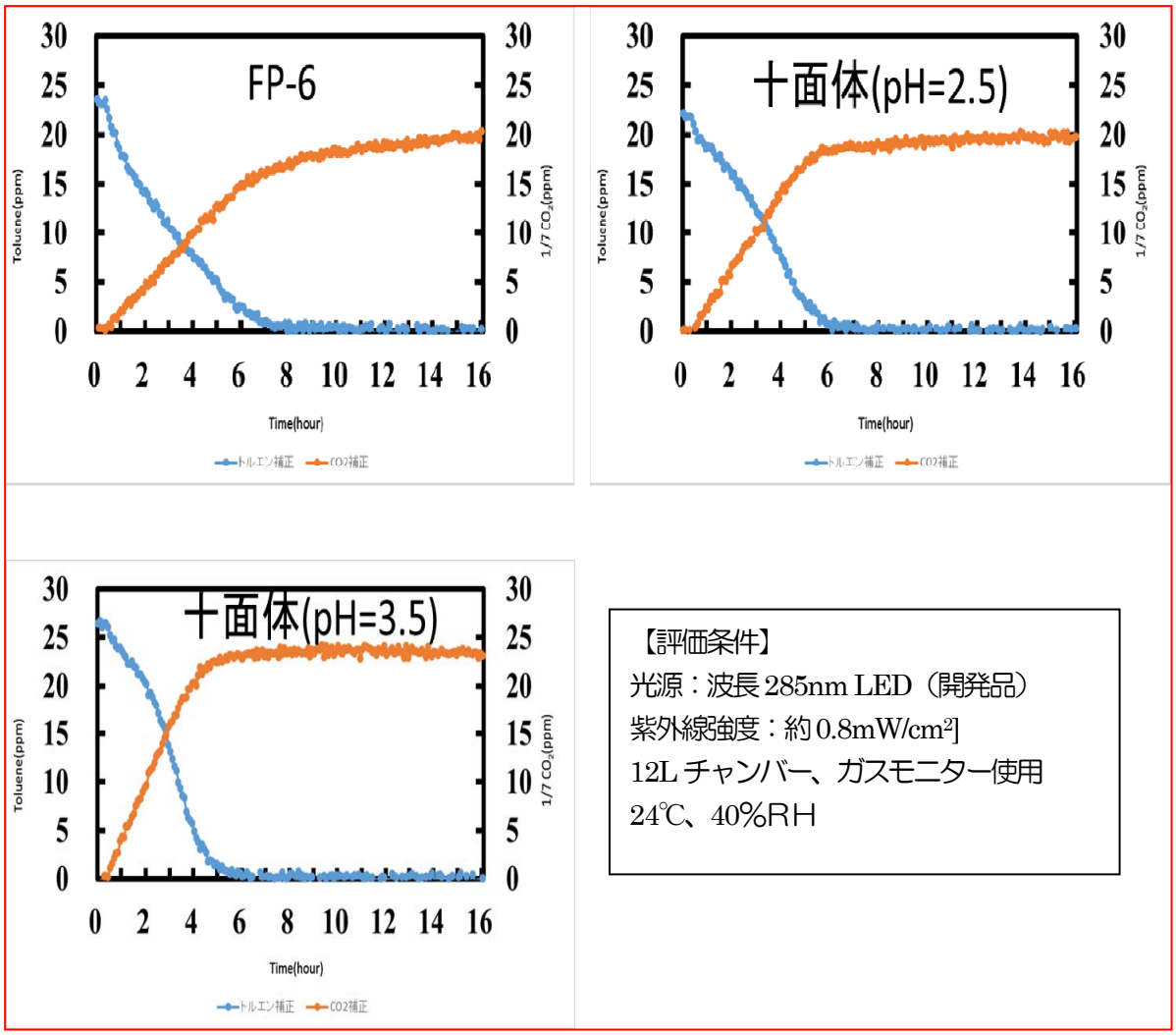


図 13、既存触媒と十面体（pH 調整品）とのトルエン分解性能比較

2－1－x）十面体光触媒の今後展望

本 PJ の成果として、以下の課題が克服された。

★安定供給能力と活性を両立したコート剤調製法に改良できた。
★コート剤については数百 kg 程度の供給が可能となった。

今後、本コート剤を用いた空気浄化システムの普及度合いに応じて、粉末製造工程とスラリー化・脱塩素工程それぞれについて生産量向上検討が必要となる。また、この特徴ある十面体光触媒（昭和電工）を、本 PJ 目的のみならず、多方面な用途（例：種々の空気浄化、色素増感太陽電池など）にも、幅広く応用されることが望ましいと考える。

２－２　サブテーマ②、汚染ガス除去装置の試作開発

２－２－ｉ）深紫外 UV-LED の導入開発（新規光源の検討）

近年、日機装グループが開発を進めてきた深紫外 UV-LED 光源は、その特徴から多くの用途への応用が見込まれ、本 PJ のような光触媒（紫外線反応型光触媒）でのガス浄化用途への展開なども有望視されている。

開発当初は、図 14, 15 のような小型アレイを試作しながら、その紫外線強度測定や、多波長照射試験（北海道大、大谷研究室）にて、短波長領域での優位性を基礎的に検証することから始めた。その傾向として、光触媒用途に対し深紫外 UV-LED 光源が有効であることがわかり、本 PJ の途中から本格的な試作開発を実施した。

図 14、 UV-LED の照射装置部

図 15、 発光中の UV-LED アレイ

深紫外線を発光する UV-LED を光触媒用新光源としての導入を検討するのにあたり、まず光触媒仕様の深紫外 UV-LED モジュールを試作し、ラボ試験での実験的な検証を試みた。図 16 に、組み上げたラボ試験系の概要を示す。ラボ試験ではトルエンに対するブラックライトと UV-LED の両光源の活性が測定できるよう、専用の石英蓋を用いる工夫を行った。

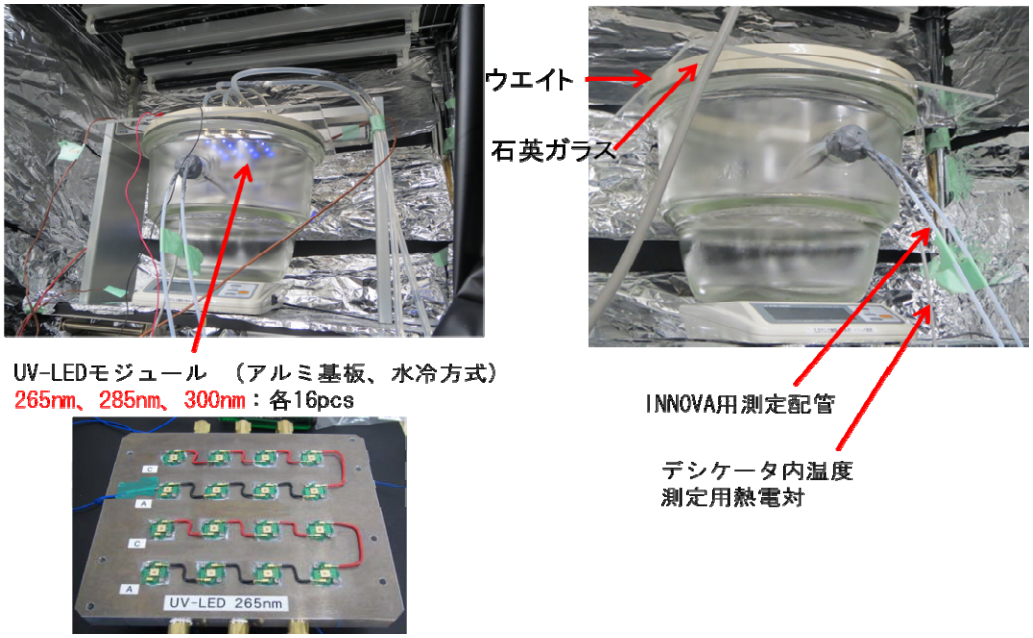


図 16、ラボ試験系概略

UV-LED 照射モジュールは、波長：265nm, 285nm, 300nm の 3 種類を準備した。アルミ基板上にパッケージを配置し、□50mm の光触媒基材にムラ無く照射可能な照射位置を予め光学解

析で求めてモジュールを設計した。図 17 にモジュールと光学解析例を示す。

図 18 に各 LED のスペクトルを、図 19 にブラックライトのスペクトルを示す。UV-LED はピーク波長に対して 15nm 程度の半値幅のシャープなスペクトルを持つ。一方ブラックライトは 320nm～400nm の範囲で比較的ブロードなスペクトルを持つが、365nm にメインの輝線を持っている。

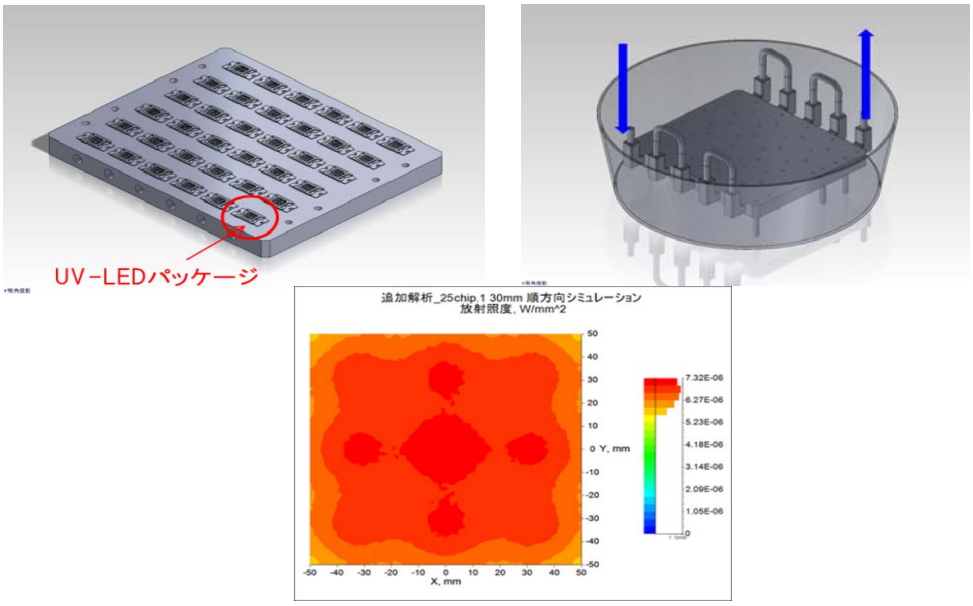


図 17、UV-LED 照射モジュールと光学解析例

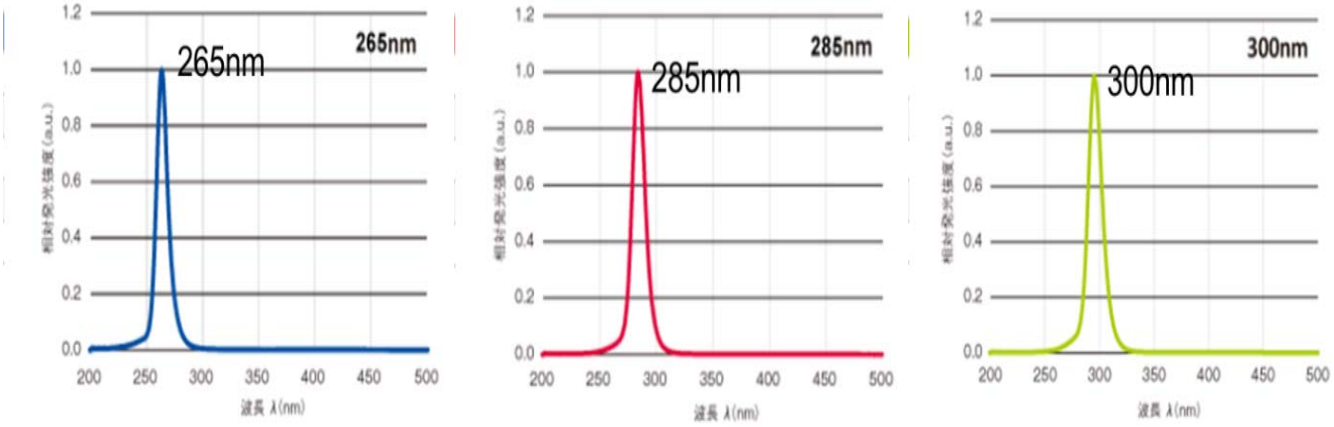


図 18、UV-LED の各波長のスペクトル

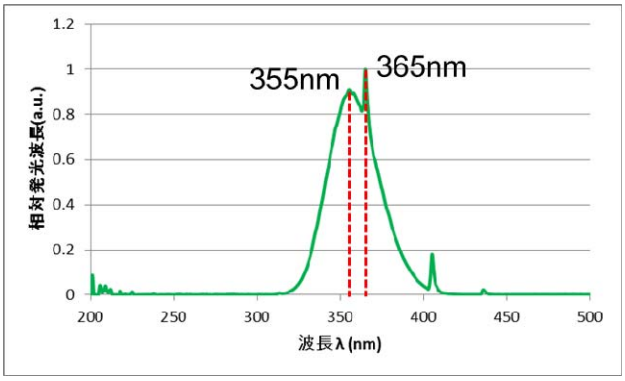


図 19、ブラックライトのスペクトル

図 16 に示したラボ試験系を用いて、以下の方法で活性試験を実施した。

【試験方法】

①基材へのプレ照射

②換気開始（デシケータの解放）→ CO_2 濃度の安定確認 → 換気終了

③トルエン注入（1μℓ）→ 濃度安定確認

④UV 光源照射開始

ほか、試験中、UV-LED モジュールの基板温度上昇値の異常無きことを熱電対で常時モニタリングを行った。

その試験結果の一例を図 20 に示す。20ppm のトルエン分解試験において、トルエンの減少、それに伴う CO_2 の発生が十分に確認された。

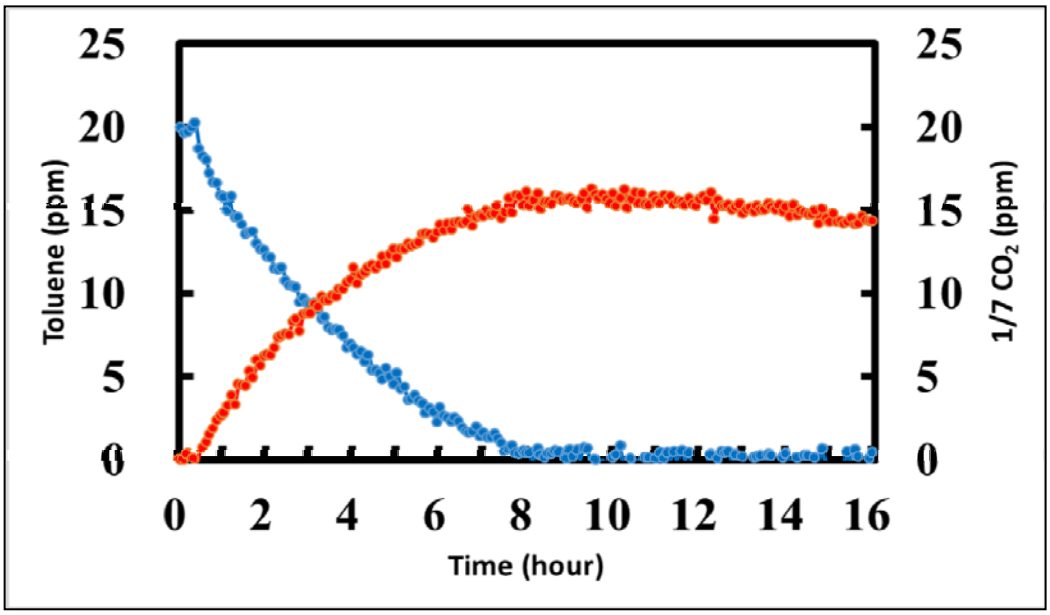


図 20、新規 LED でのトルエン分解試験結果（UVC 領域での波長、UV 強度：0.25mW/cm²）

次に、深紫外 UV-LED の光触媒用光源としての導入をより具体的に検討するため、実際に UV-LED を光源とした空気浄化装置試作機の設計・製作を実施した。その設計概要に合わせて作ったモデル機を図 21 に示した。

図 21、モデル機外観

表22には、ラボ試験で用いたブラックライトとUV-LEDモジュールの消費電力値を示す。

表22、ブラックライトとUV-LEDの消費電力値の比較

光源	消費電力
ブラックライト	20W×4本=80W
UV-LED 285nm	100mA×5.5V×16pcs=8,800mW=8.8W
UV-LED 300nm	

深紫外線を発光するUV-LEDの初期の導入検討結果として、短波長の優位性までをラボ試験で確認することができなかったが、既存のブラックライトと比べて1/10の消費電力で同様の活性効果を得られることが分かった。

図21のモデル機のような深紫外線UV-LEDを用いた光触媒装置は、従来のランプ型装置と同等以上の能力を得ることまでは見出せなった。現時点のUV-LED1個あたりの出力では、ランプの特長が活きる中・大空間への応用が難しい状況ではあると考えられる。今後は本結果を有効に活用し、UV-LEDの特長を活かした光源設計を追求しながらも基礎的なデータを取得し、その中で最適なアプリケーションを見出していく取組を進めていく。

2-2-ⅱ)新規汚染ガス除去装置の設計・試作（大風量処理型UVランプ光源装置）

☆触媒反応部の大容積化

本試作へ組み込む新設計の基材（新基材）の寸法決定の為、基材メッシュサイズ２種類、寸法３種類の仮試作し、様々な検討をした結果、新基材の寸法が長いとひずみが大きくなるため装置にうまく収まらない。また寸法の小さいものは薄い部分ができるため新基材が割れやすくなることがわかった。

新基材の試作品はその複雑な形状のため弱い部分への応力が集中しやすく取扱いの難しいものとなったが、取付け方法に検討を重ねた末に装置・紫外線ランプとの寸法の取り合いをクリアすることが出来た。

☆圧損の検証など

新設計をイメージした圧力損失データをもとに、新基材が巨大化した場合の圧力損失を求めグラフ化し、これを予想値とした（図 23)。新設計案には、新基材の前後における差圧を計測できるようにした。実際の実験風速値をグラフ化したものを図 24、25 に示す。このデータ採取から、各設計指標における、風速と差圧の関係を把握できた。

当初設計の計画では、風速を 2.0m/s までの範囲で測定することを目標としていたがファンの性能が足りず、風速を目標値まで上げることができなかった。最終的にはファン部設計を一部改良して、静圧・風量を改善しながら開発を進めた。

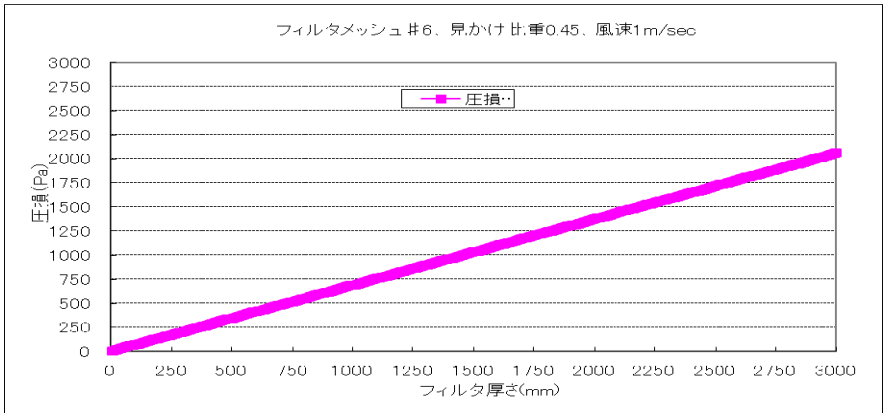


図 23、ブロック厚さ-圧力損失特性曲線（予想値）

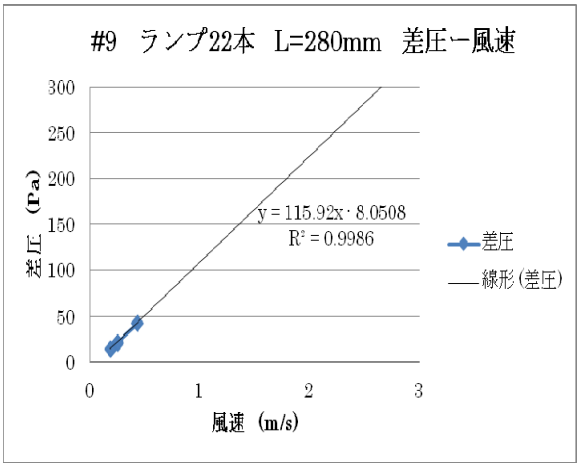


図 24、L=95mm（仮試作）差圧グラフ

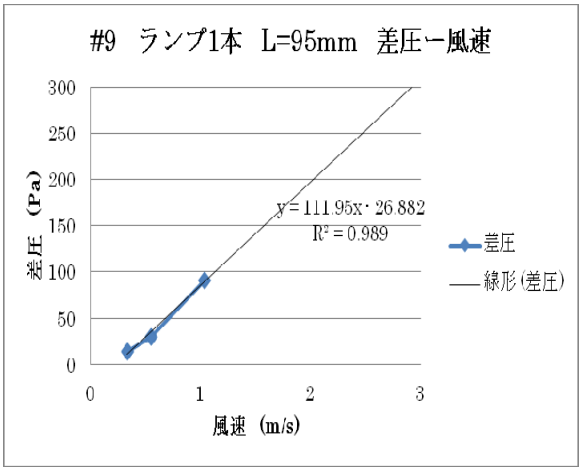


図 25、L=280mm（本試作）差圧グラフ

☆装置の改良試作

本サポイン事業の初年度に設計・試作した、ワンパス除去式の汚染ガス分解装置（図 26）は、従来型装置と比べて、まずまず良好な除去性能を示したが、以下のような問題点があった。

〔問題点〕

・装置内部の新基材の強度が悪く、非常に壊れやすい構造であった
・この時点では、開発中の光触媒材料（十面体酸化チタン）は、まだ改良途中であった
・筐体が少々大きくなり、移動しての実証試験などに対応できない（コンパクト化へ）

図 26、初年度に設計・試作した、ワンパス除去式の汚染ガス分解装置
（開発初期型）

上記の問題点を考慮し、再設計・再試作を実施した最終改良型の装置を以下の図 27 に示す。また、改良装置での改善点・特徴を以下に示した。

〔改善点・特徴〕

・光触媒部材を再設計したことで、強度が安定して壊れにくい構造になった

・光触媒材料として十面体酸化チタンの改良品が完成し、本装置内に導入できた（従来触媒の約 1.4 倍のトルエン分解活性を有する新規触媒）

・筐体がコンパクト（改良前の約 1/2 容積）になり、移動しての実証試験が可能

・ファン部を設け、外部などに移動しての性能試験も可能な設計にした

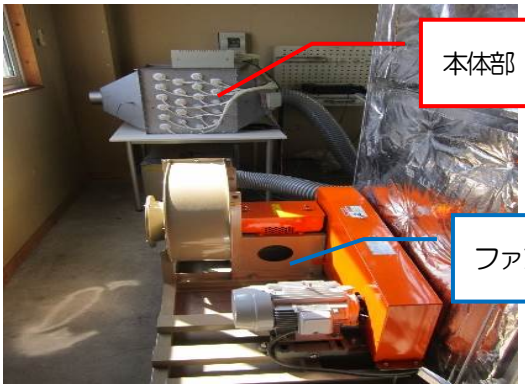


図 27、改良後のワンパス除去式の汚染ガス分解装置 **（最終改良型）**

2－2－iii）新装置での VOC ワンパス除去性能の計測

図 27 の改良後装置が最終開発品イメージとなるため、この装置の VOC 除去能力の評価は大変に重要であり、主な VOC ターゲットであるトルエンガスを中心に再現試験も繰り返しながら実施した。試験条件の相違点は、従来型のみが光源電力 640W で、最終改良型のみが試験風速 0.85m/s となった。光源やファンは、仕様の都合から電力、風速の条件を一致させることが困難であった。このとき、風速は 0.53 m/s に換算して、1W あたりの除去率（%）（風速 0.53m/s 換算）を VOC ガス種別及び装置別にて、解り易いように棒グラフにして示した（図 28）。

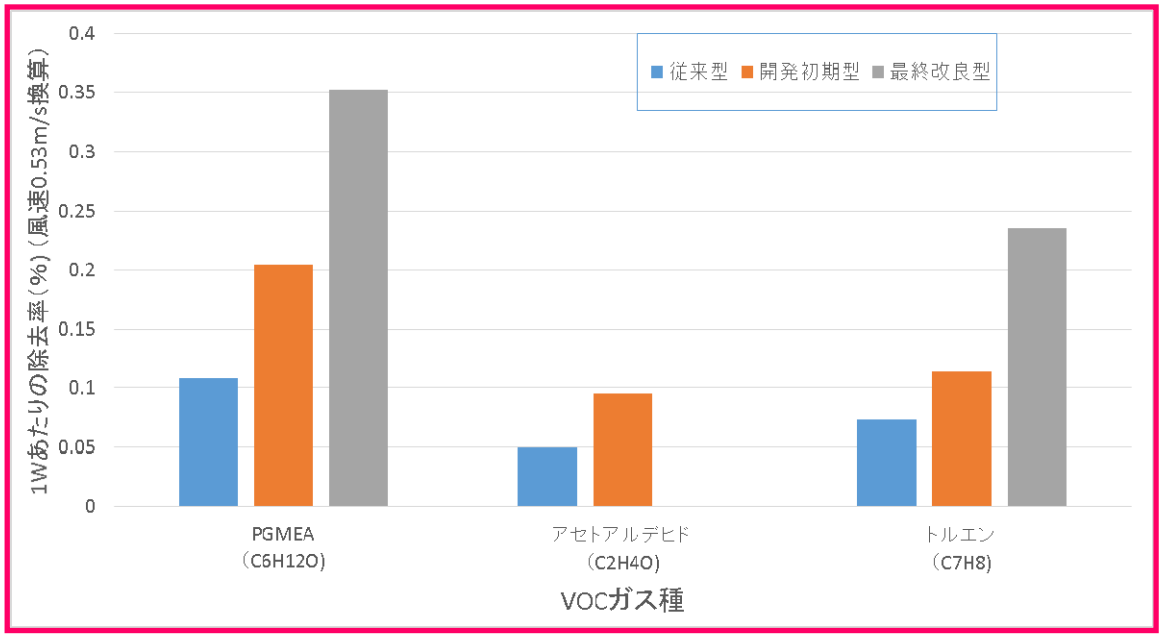


図 28、各装置での VOC ガス種ごとの除去率の比較

結果、図 28 より、従来型（開発前）と最終改良型（開発終了後）を比較すると、最終改良型は従来型より、トルエンで 3.2 倍、PGMEA で 3.3 倍の高能力を得ることができ、本 PJ の最終目標である従来型より 2.5 倍以上をクリアできた。

よって、川下業界（塗装など）に対して技術波及が可能であると判断し、次に、この最終改良型の装置にて、塗装排ガスでの実証試験を試みた。

2-2-iv)塗装工場でのＶＯＣガス除去の実証試験

☆連続実証試験の概要

塗装業界の VOC 排ガスが発生するケースは主に溶剤塗装である。特に、複雑な形状のワークに対してや、特殊な表面機能を有する塗装物には、溶剤仕様でしか塗ることができないことが多い。今回、東京都内に工場がある N 社殿らに、実証試験の場所提供と各試験へのご協力をお願いし、快諾を得た。

現地工場での試験概要等を図 29、30 に示す。試験では、外付けの排気ファンに「最終改良型」の実証装置を接続導入して、約１ヶ月の連続的な計測を実行した。

図 29、設置後の実証装置一式

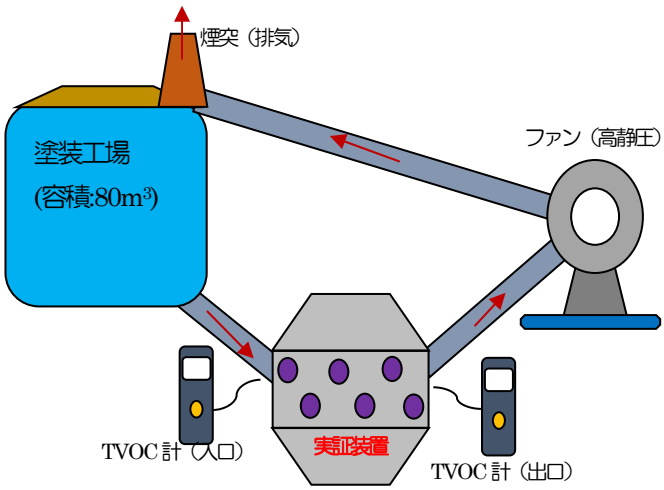


図 30、実証試験の全体概要

☆連続実証試験の結果

まず、1/19～1/28 の間（日曜日を除く 9 日間）、連続試験として現地に常駐して装置稼動及び性能計測した。図 31 は、1/19（初日）の計測データである。図 31 では、経過時間が 0～3.2 時間後までは工場内の作業者に配慮し、排気風量を十分と保つことを優先したため、光触媒でのワンパス処理には速すぎる風速 2.7-3.8m/s となってしまった。そこで、昼休みの作業者不在時に、通過風速 0.6-0.9m/s まで落として能力計測を実施した。そのときの除去濃度の平均値を計算すると、約 3900ppb 分の除去能力であった。また、経過 0.5-3.0Hr にて入口の TVOC 濃度が上下することが定期的に発生し、工場内での強制乾燥工程が稼動しているのに連動して、TVOC の発生濃度が上昇する様子が見られており、計測にて工場内の VOC の変動も随時把握できていた。

次に最終日の計測を図 32 に示す。その除去濃度平均は約 3,100ppb であった。1 ヶ月間で多少の能力減少はあったものの、最終日においても除去性能は十分に確認できた。

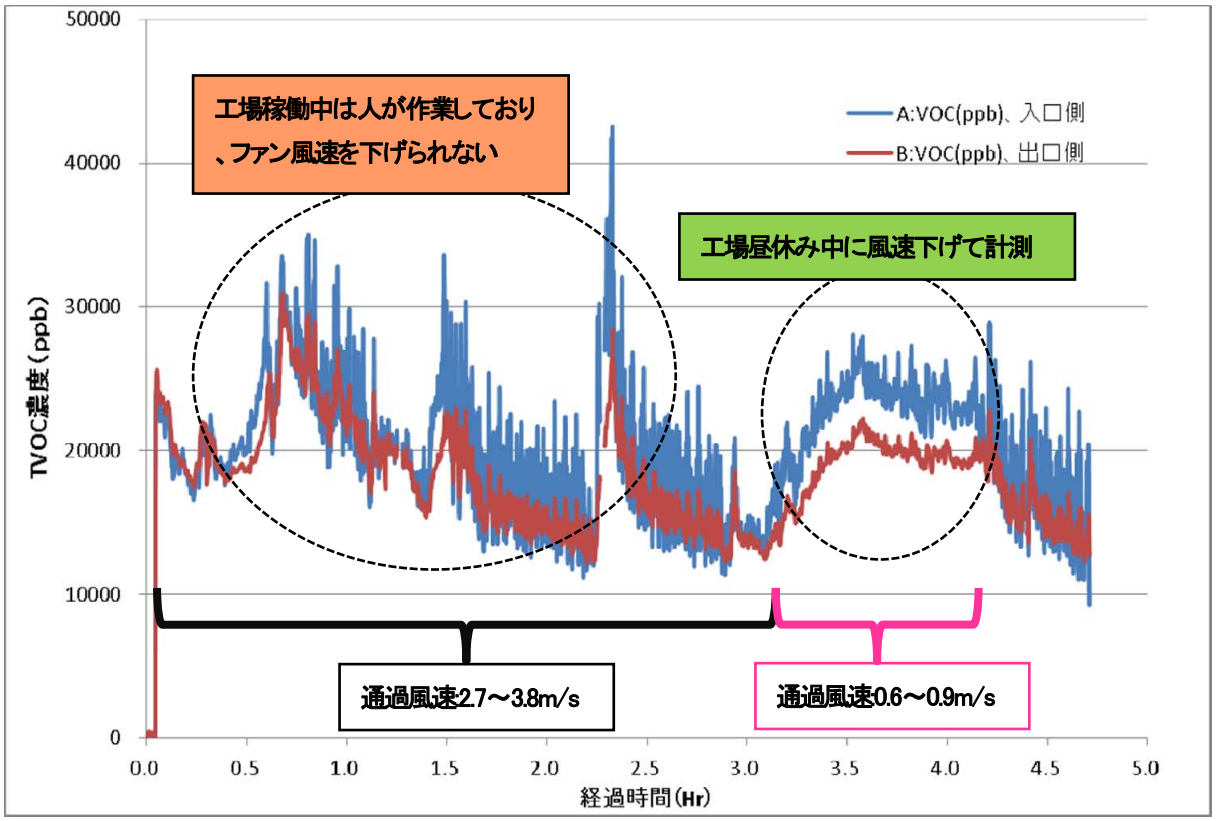


図 31、実証試験初日の実測データ

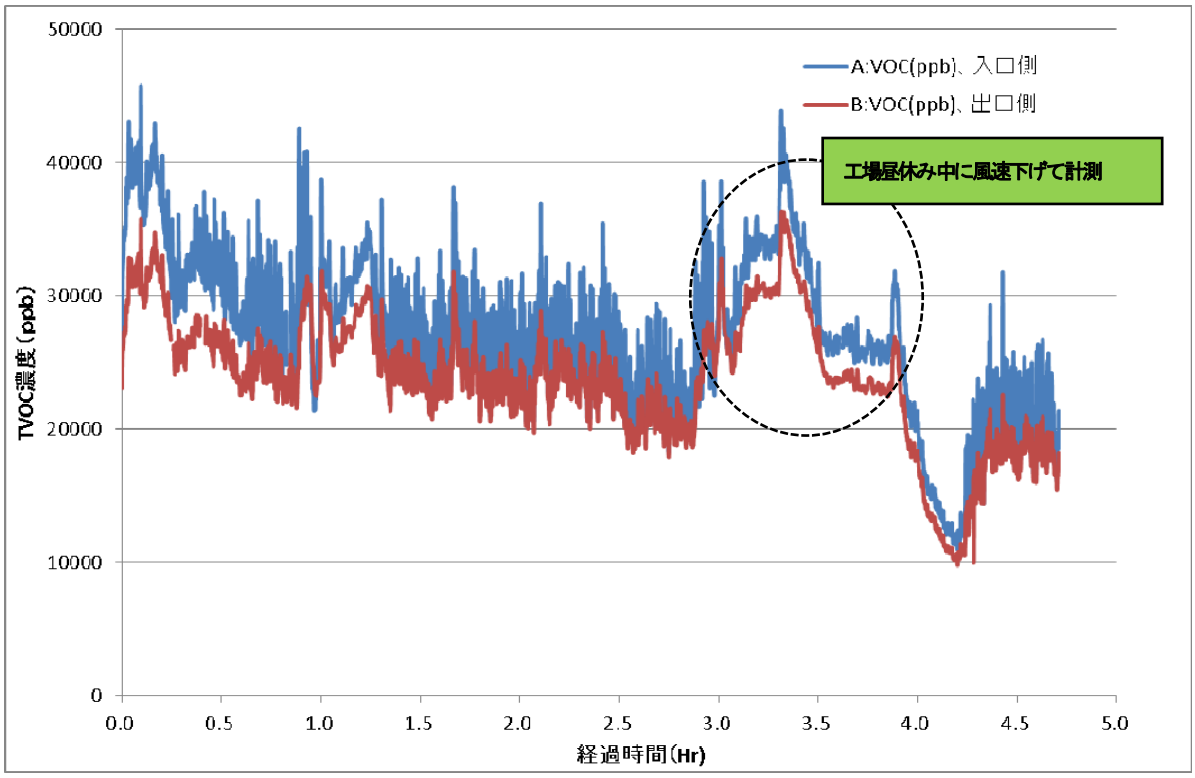


図 32、実証試験 25 日目（最終日）の実測データ

☆実証試験のデータ解析など

以上の計測結果などから、各測定日ごとの結果を解析し数値化して、以下の図 33 に長期連続試験（約 1 ヶ月間:250 時間稼動）での経時変化を表す結果とした。

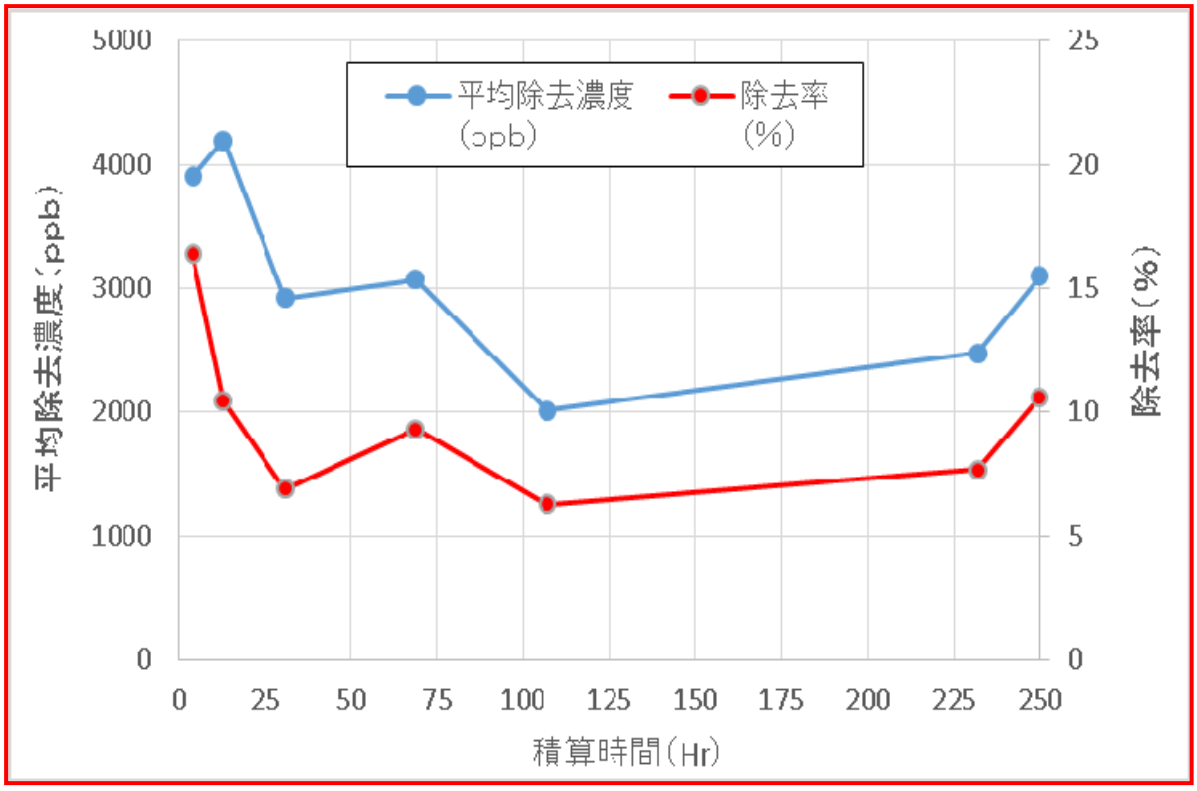


図 33、約 1 ヶ月間（250 時間稼動）での除去性能の経時変化

☆実証試験の考察など

・実証試験の終了後、光触媒部材（新基材）の表面状態を観察し、VOC ガスの濃縮吸着等で発生する表面黄変色は見られず、初期状態のままの表面状態を保っていた。
・これは、長期の連続試験後でも、光触媒表面が汚されること無く、十分に機能している証明であると思われる。
・図 33 より、初期レベルで約 3,900ppb の除去濃度であったが、その後は 2,000～3,000ppm を保っていた。
・よって、1 ヶ月の連続試験において除去能力は、多少減少するものの、ある程度の性能が維持できていたと判断した。
・今回の連続試験は、高風速下で装置稼動することが多く、多量の VOC ガスが触媒面を通過する様相であった。
・よって、通常の 3 倍以上の高風速下での試験であったことを想定すると、実質は 3 ヶ月以上の触媒性能維持における加速試験に相当するとも考えられる。
・今回試験にて、実証試験の手法やノウハウの構築の目的は、十分に達成できた。
・図 33 から、能力を除去率で示すと 10%前後であり、工場内の TVOC 濃度がかなり高かったとはいえ、事業装置の能力としては十分ではない。
・よって、今回のような塗装工場において、事業化レベルにおいては、この 2 倍以上のスケールの装置設計が必要であることもわかった。

２－３　サブテーマ③、高活性な新規光触媒材料の研究開発

２－３－ｉ）　新触媒の活性評価

気相（空気中）におけるアセトアルデヒドの活性試験では試料粉末から調製したスラリーを基材に塗布（噴霧）乾燥させたものを用いる。これは実際の使用環境、条件に極めて近いために実機に搭載したときの活性予測という点では優れているが、少量サンプルの光触媒活性について迅速に評価するのは難しいため、十面体形状アナターゼ酸化チタンの調製条件を検討して高活性なものを探索していくプロセスでは効率が悪い。これについて検討した結果、粉末を水溶液に懸濁させた状態で光を照射してその活性を測定する液相光触媒反応のうちで、その活性が空気中のアセトアルデヒドの分解活性との間に正の相関を示す下記の酸素存在下の酢酸水溶液からの二酸化炭素発生反応が標準活性試験系として適当であるとの結論を得たため、この手法を用いて実験した。

《酸素存在下の酢酸水溶液からの二酸化炭素発生反応》

試料を5%酢酸水溶液に懸濁させ、1000 rpmで撹拌しながら25（±0.5）℃において高圧水銀灯の光（波長290 nm以上）を照射し、$CH_3COOH + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$ の反応にしたがって発生する気相の二酸化炭素をガスクロマトグラフィにより定量して活性を求めた。この反応は、気相アセトアルデヒド分解と同じく酸素存在下における有機化合物の分解反応である。

試料として用いる十面体形状アナターゼ酸化チタンは、北海道大学触媒化学研究センターに設置のベンチスケール（実験室レベル）の気相合成（気相急速加熱急速冷却法製造）装置（図34）を用い、各種運転条件のもとで合成したものを使用した。制御した実験条件は、塩化チタン導入量、アルゴン流量、酸素流量および反応部加熱温度などである。

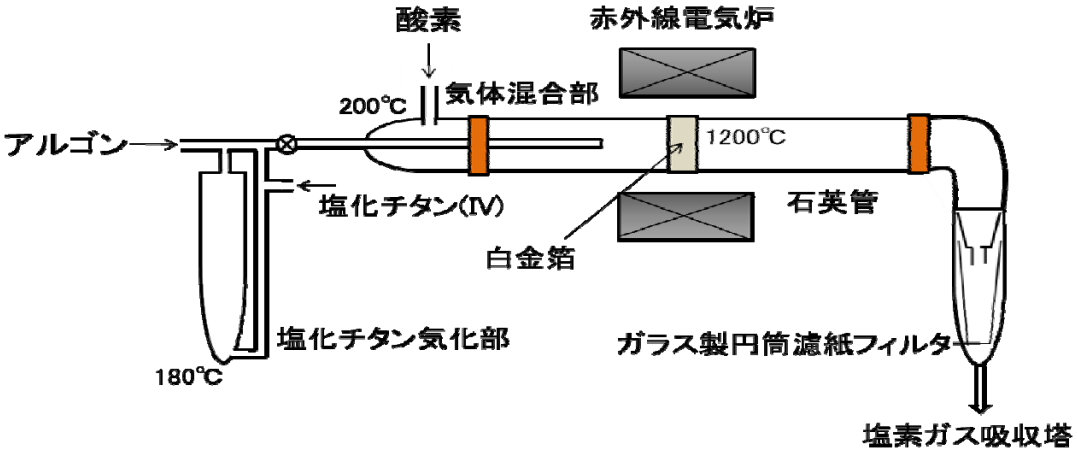


図34、ベンチスケールの気相合成装置（十面体酸化チタンの製造プロセスイメージ）

様々な比表面積、粒子径（およびその分布）や格子欠陥密度などの物性・特性をもつ十面体形状アナターゼ酸化チタン試料について、特性試験（X線回折）で得られた分析情報などから、アスペクト比が重要な指標であることが明らかになった。

さらに構造―活性相関を明らかにするために、{101} 面だけを露出した八面体形状アナターゼ型酸化チタンを一部プロトン交換したチタン酸カリウムナノワイヤーの超音波処理/水熱処理によって調製し、その構造―活性相関を検討した。

八面体形状アナターゼ型酸化チタンを調製する際に、(1) 水熱処理時間、(2) 水熱処理温度、および、(3) 超音波処理時間（ultrasonication time）をさまざまに変化させ、得られ

た試料の物性・特性と光触媒活性を比較検討した。(1) および (2) の条件検討では、試料の八面体形状粒子含率、比表面積 (BET surface area)、粒子サイズ (crystallite size)、結晶化率 (crystallinity)、結晶欠陥 (電子トラップ) 総量などがそれぞれ別個に変化し、明確な構造―活性相関は得られなかったが、(3) では、八面体形状粒子含率をのぞく他の物性がほとんど同じで、かつ、八面体形状粒子含率 (content of OAP and OAP-like) のみが異なる一連の試料が得られた。この試料の酢酸分解反応に対する活性 (図35, 36中の「CO_2 system」) は、八面体形状粒子含率とともに向上した。仮にすべてが八面体形状アナターゼ酸化チタン粒子のものが調製できたとすると、その活性は標準試料である昭和電工セラミックス製FP-6の光触媒活性の230%に相当する。 したがって、光触媒活性はおもに粒子形状によって決まり、特定の結晶格子面を露出した高結晶性のアナターゼ型酸化チタン粒子の活性が高いと考えられる。これは十面体形状アナターゼ型酸化チタンでも同様であると考えられるが、{101} 面の他に {001} 面も有しており、両者の比率も影響するためにアスペクト比依存性があらわれると思われ、この点はさらなる検討も要する。

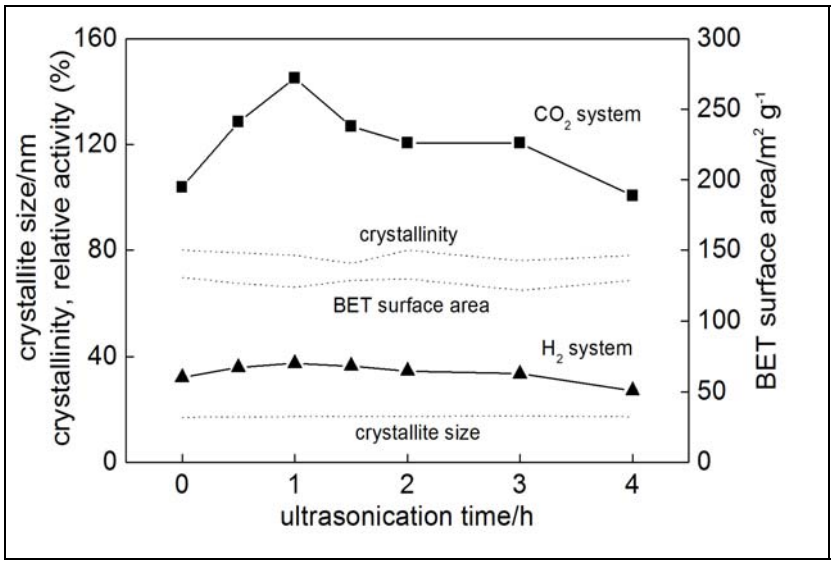


図35、一連の試料での酢酸分解反応に対する活性-1

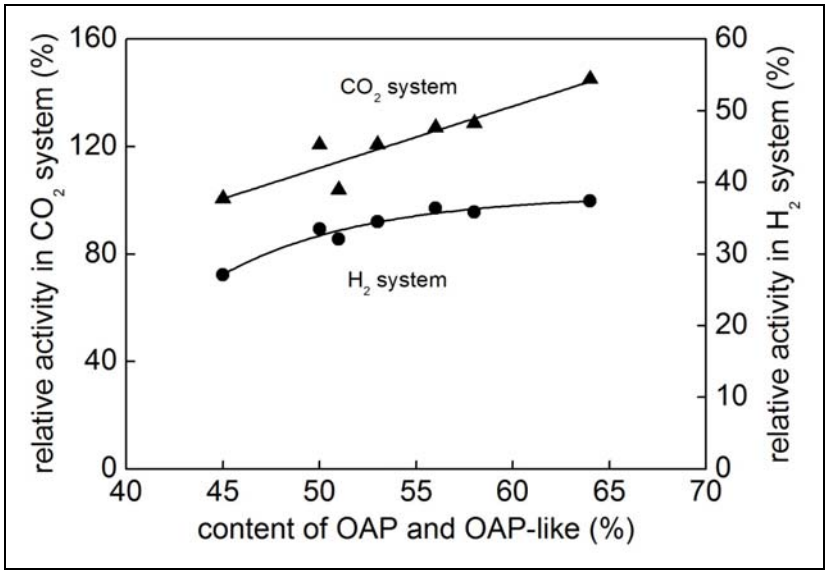


図36、一連の試料での酢酸分解反応に対する活性-2

２－３－ⅱ）光触媒構造の精密評価

導入した熱天秤―示差熱量計（TG-DTA・アルバック理工TGD-9700）の運転条件を最適化した。次に、酸化ニッケル（NiO）を内部標準とする粉末X線回折（XRD）パターンのリートベルト解析による結晶―非結晶成分含率の測定方法を確立した（図37）。非結晶成分含率をTG-DTA解析により得られる非酸化チタン成分（水分および燃焼性有機化合物）量と比較したところ、両者の間には相関関係があること、及び、保存時の湿度によって水分含量が大きくことなることが判明した。このため、TG-DTA測定とXRD測定は同時期に行うこととした。

八面体形状アナタース型酸化チタンの構造―活性解析結果において、光触媒活性が八面体形状粒子含率とともに向上した理由の一つとして、結晶欠陥（電子トラップ）のエネルギー分布が適切であることが推察された。これは、伝導帯下端に近い浅いトラップがトラップ―デトラップ機構により励起電子を長寿命化させるのに対し、深いトラップが励起電子―正孔の再結合を促進するという作業仮説に基づいている。八面体形状アナタース粒子で露出する｛101｝面上の浅いトラップの密度が深いトラップの密度にくらべて相対的に高いことが考えられる。このようなトラップ密度のエネルギー分解測定を行うために、既存の二重励起光音響分光法（DB-PAS）を改良した新規測定系を設計、作製して測定試験を行った。その結果、酸化チタンなどの金属酸化物粒子中の電子トラップ密度のエネルギー分解測定が可能であるという基本的知見を得た。

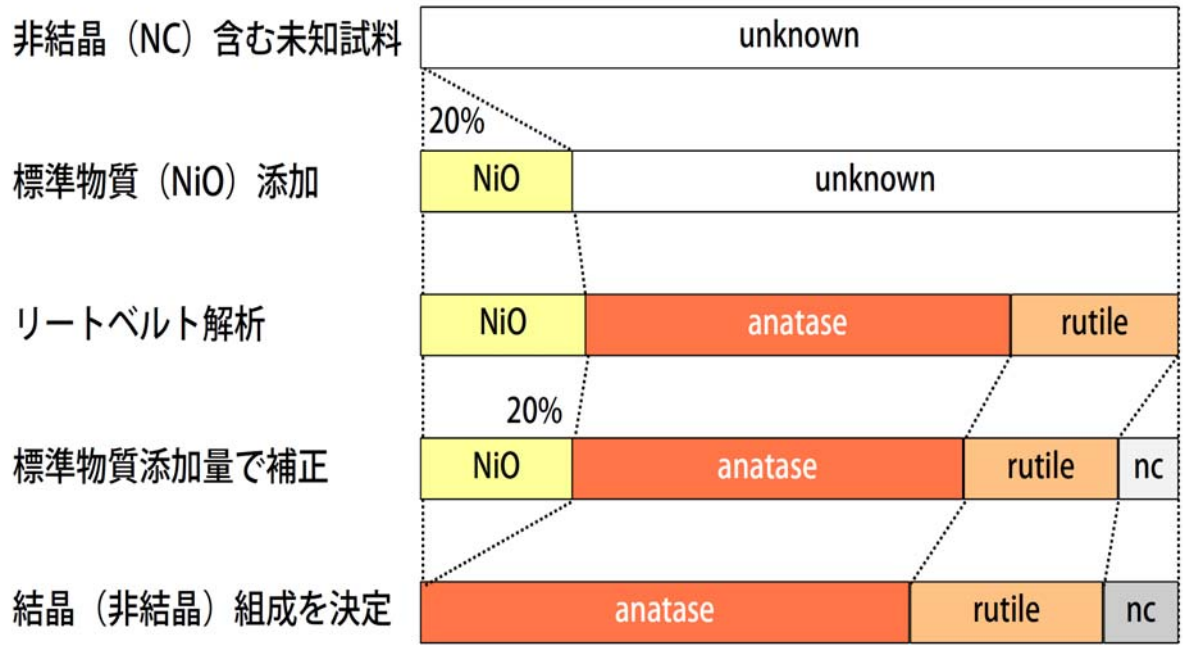


図37、粉末X線回折（XRD）パターンのリートベルト解析による結晶―非結晶成分含率

次に、光触媒活性を決定する重要な構造因子として電子トラップのエネルギー分布に着目し、新たに開発した測定装置を用いて調製した十面体形状アナタース酸化チタンを試料とする測定を行った。

これまでに結晶欠陥密度は光触媒活性に強い影響をあたえると考えられており、密度が高いほど電子―正孔の再結合が促進されて活性が低下すると信じられてきた。酸化チタンをメタノールなどの電子供与体存在下、無酸素の雰囲気で光を照射すると青～青灰色に着色するのは結晶欠陥に電子が捕捉されるためである。多くの金属酸化物がn型の半導体特性を示すこ

とから考えて、空のドナー準位がこの電子トラップとなっている可能性が高い。いったんトラップされた（蓄積した）電子によるメチルビオロゲンの還元反応を反応懸濁液のpHを調整して行うことによって電子トラップのエネルギー分布を測定することができ、アナタース，ルチルのいずれの場合でも伝導帯下端から0.1～0.2 Vの範囲に分布していることがわかっている。この光化学法より簡便かつ高精度の電子トラップ密度のエネルギー分布の解析法として逆二重励起光音響分光法（RDB-PAS）を開発した。これは、長波長側から波長を走査する連続光によって価電子帯から空の電子トラップへの直接励起させて深いトラップから順に埋めていき、この結果生じる可視光領域の光吸収を625 nmにおける光音響分光法で測定し、得られたスペクトルを長波長側から微分することによって電子トラップ密度のエネルギー分布を求めるものである。このRDB-PASは光化学法より簡便で、かつエネルギー分解能が高いという特徴がある。さらに、光化学法では比較的浅いトラップしか測定できないが、RDB-PASではより深いものも測定可能である。浅いトラップは励起電子のトラップ/デトラップによりマイグレーションを促進して活性を向上させるのに対し、深いトラップはデトラップが難しいために再結合を促進して活性を低下させると考えることができ、これらの密度のバランスにより活性が変化し，十面体形状酸化チタンのような高い活性が発現すると考えられる。

また、十面体形状酸化チタン（DAP）と、{101} 面だけを露出した八面体形状アナタース型酸化チタン（OAP）の電子トラップのエネルギー分布の測定によると、OAPはDAPと同様に酢酸酸化分解反応についての活性は高いが、メタノール脱水素反応の活性は低いという特徴をもつ（このときのOAPは、一部プロトン交換したチタン酸カリウムナノワイヤーの超音波処理/水熱処理によって調製した）。逆にいえばメタノール脱水素反応にも高い活性をしめすDAPがOAPとどのよう異なるかを知ることは重要な情報であるといえる。

さらに、OAPについて見ると、いずれの試料でも伝導帯直下から0.3 eV程度までの浅いトラップがほとんどで、1 eV程度以下の深いトラップが少ないという特徴がある。OAP純度の違いに着目すると、もっともOAP含率が高い試料のみ0.3 eV付近のトラップ密度が低いことがわかった。いっぽう、DAPではどの試料でも（あるいはほとんどすべての市販アナタース酸化チタンでも）0.3 eV付近のトラップが存在するがOAPと同様に市販酸化チタンとくらべて深いトラップの密度は低い。

以上のことから、まず、DAPの高い光触媒活性をもつひとつの理由は、この深いトラップが少ないことが考えられる。また，純粋な {101} 面には，ほかの結晶面がもつ0.3 eV付近の浅いトラップがなく、この深さのトラップを経由して酸化チタンから白金への電子移動が起こる。また、酸素への電子移動には伝導帯直下から0.3 eVの範囲の浅いトラップがあればよいという作業仮説をたてることができる。

以上述べたように、本事業により、高活性酸化チタン光触媒について必要な性能を電子トラップ密度のエネルギー分布にもとづいて設計可能であること、十面体形状アナタース型酸化チタンは、必要な浅いトラップを十分に有するうえに、深いトラップ密度が少ないため、その活性がきわめて高いことを明らかにした。

2－3－iii）光源波長依存性の解明

光源波長依存性の解明に際し、図38に示す多波長照射装置について、気相アセトアルデヒド分解反応試験のための波長設定、光強度測定の最適化、および、生成物分析のためのメタナイザ付きFIDガスクロマトグラフとキャピラリーカラムFIDガスクロマトグラフの条件設定を行った。実験は、北海道大学の大谷研究室内にて、北大、ホクエイ、日機装技研の3者共同にて綿密なスケジュールを組み、できる限り正確なデータが取得できるように、ほぼ同時期内に集中的に実験した。その概要を以下に示す。

【実験概要】

・酸化チタン光触媒の試験片：ＦＰ-6（従来品）、十面体型（本PJ開発品）、〔図39参照〕
・試験波長：285, 315, 345, 375, 405, 435nm
・UV照射時間：0, 20, 40, 60min
・ガス成分、濃度：アセトアルデヒド、4000ppm
・ガス分析：GC-FID(島津製)
・照度（紫外線強度）計：USR45（ウシオ電機製）

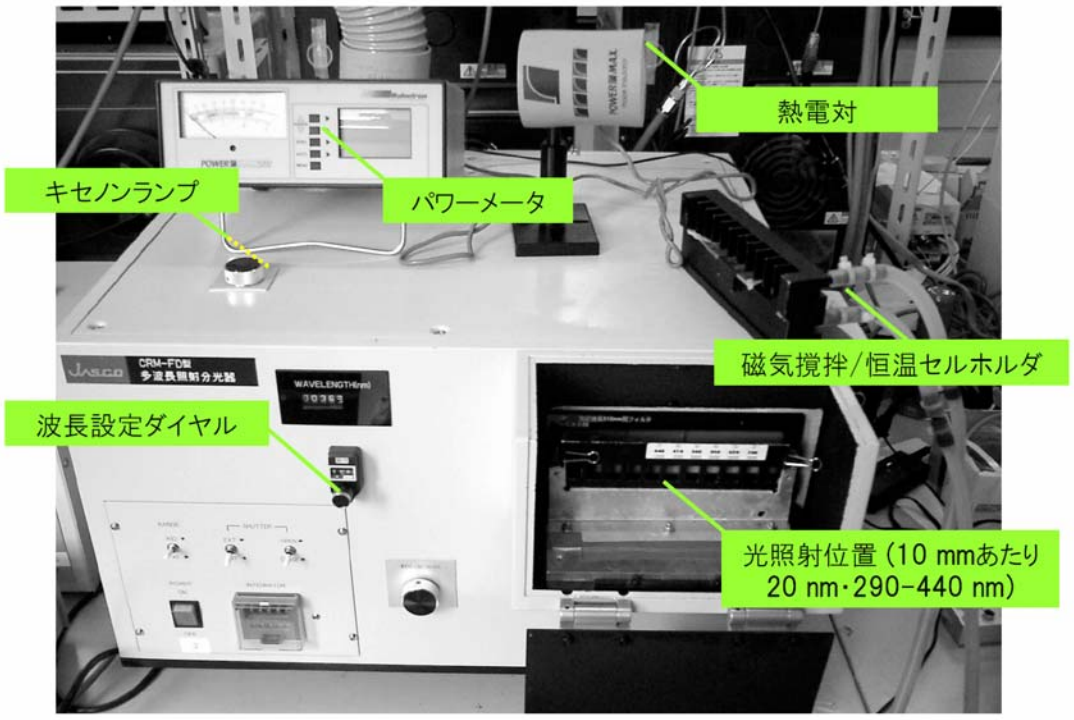


図38、多波長照射装置の概要写真

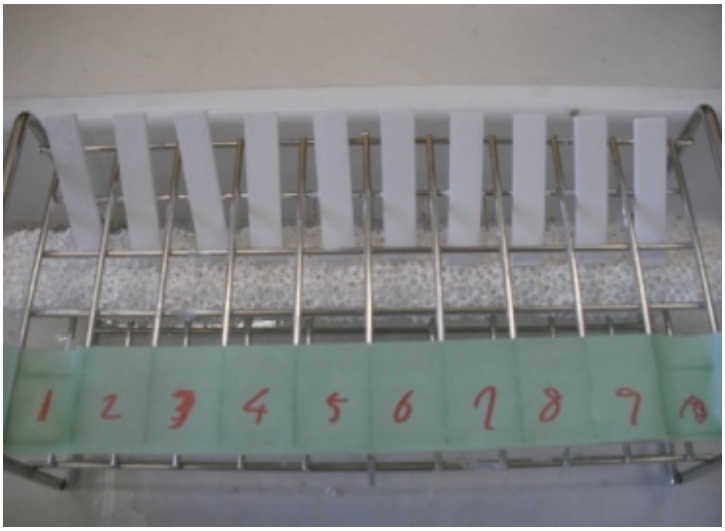


図39、セラミック板にコートした光触媒試料の写真（試験片寸法：47×10×2mm）

この実験結果を解析し、各紫外線波長と見かけ量子効率の関係を明らかにした。その解析結果では、波長375nm（従来技術で主流の波長域）と285nm（本研究で開発中のUV-LEDなど）では、285nm付近の短波長側に大きな優位性があることがわかった（特許出願中）。

よって、今後の光触媒浄化装置での光源波長は、短波長側にて設計検討することで指標化ができた。

また、深紫外LEDの汚染ガス浄化装置への導入には、もう少し再設計や試作試験が必要な状況ではあるが、多波長照射試験のような基礎実験を繰り返し実施したことにより、光触媒用途での短波長側での優位性は、ほぼ確立された。

2－4　サブテーマ④、触媒担体の多孔質化開発、表面分析

※サブテーマ④では、種々のテーマでの試験等を行い、研究成果を特許出願した。

（「光媒担持体、その製法及び光触媒担持体を用いた有機物分解方法」、特願 2013-48032）

その特許出願した内容をベースにして以下に記述する。

２-４-ｉ）研究目的

触媒材料をコートして触媒部として機能させるための基材（触媒担体）は、ガス吸着性や触媒分散性を向上させるためにも、多孔質な表面を形成させることが重要である。しかし、従来の光触媒基材では、α-アルミナベースの非多孔性の表面で、触媒分散、ガス吸着とも特に優れてはいなかった。そこで、多孔質材料をコートする手法を開発し、大容積の基材ブロックにもコートできる指標を確立させる。

２－４－ii）実験方法

多孔質材料としては、石炭灰、珪藻頁岩、アパタイトを用いる。アパタイト材料は、合成物及び動物骨材の両方から調査・試験する。上記の試作サンプルの表面状態を随時に観察・評価し、多孔質性も試験評価する。具体的に検討した方法として、

（1） 無機バインダーを用いない低濃度スラリーによるコート技術を検討した。

(1) 無機バインダーを用いない多孔質積層コート技術

天然アパタイト(以下HAp)と稚内珪藻頁岩(以下WS)のスラリーを用いて、低濃度スラリー(1%固体濃度)へAl_2O_3基材を浸漬、濾紙で水を吸収、基材の空隙閉塞を防止、調湿乾燥後、複数浸漬による付着率の向上とHApバインダー効果による密着性の向上を検討した。HAp(100%)、HAp/WS(50%)、HAp/WS(40%)、HAp/WS(20%)スラリーで順次、積層コーティング、4層構造の作製・各層の5回コーティングにより付着量を増加させた。

① 天然HAp と WS (HAp/WS)スラリーの作製方法

図 40 に天然アパタイトと稚内珪藻頁岩由来複合体 (HAp/WS)の作製方法を示す。動物骨（牛骨等）を煮沸、800～1100℃で 24h 焼成、硝酸に溶解し天然アパタイト (HAp) 水溶液を調製した。それと平均粒径 4μm の稚内珪藻頁岩 (WS) 粉末を所定組成比 (HAp 固体重量比 50、40、20%) で混合・攪拌 (3～18h、300rpm)、超音波処理 (120W、38kHz、30min) 後、アンモニア水を滴下し pH10～10.5、25-29℃で 24h 熟成し、HAp 結晶を析出させた。それを濾過、超純水で洗浄、超純水で再分散し、HAp/WS (固体濃度 1～10%) スラリーを調製した。それを凍結乾燥し、HAp/WS (HAp(50%)、HAp(40%)、HAp(20%)) 粉末を作製した。同様にして、動物骨由来溶解析出 HAp (HAp(100%)粉末を調製した。得られた試料について、X 線回折 (XRD) による生成相の同定、デジタルマイクロスコープ (DM) と走査形電子顕微鏡 (SEM) による表面組織と微細構造の観察、エネルギー分散型電子線微小部分析 (EPMA) による組成分析、窒素吸着法による比表面積 (BET) と細孔分布 (PSD) の測定等により表面の特性評価を行った。

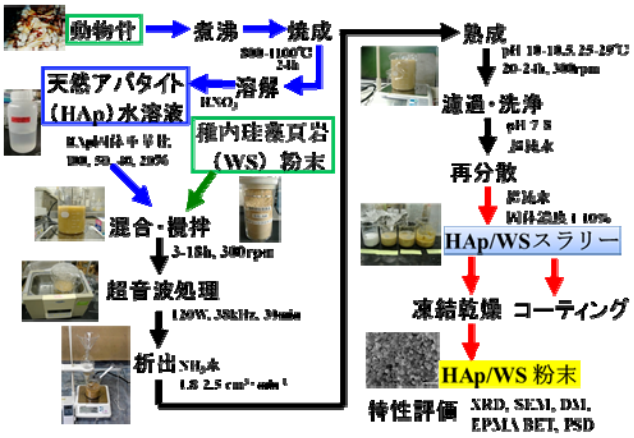


図 40、 天然アパタイト/稚内珪藻頁岩由来複合体(HAp/WS)の作製方法

② HAp/WS スラリーの多層コーティング方法

図 41 に HAp/WS スラリーの多層コーティング方法を示す。Al_2O_3 (α- $Al_2O_3$80%と Cordierite20% の複合体) 基材を HAp(100%)スラリー (固体濃度 1%) に浸漬、超音波処理 (120W、38kHz、1min) 後、乾燥 (濾紙上で 15～30min 乾燥、次に 50℃、湿度 40%で 15～30min 乾燥、さらに 120℃で 10min) した。それを再び HAp(100%)スラリーに浸漬し、同様にして乾燥する操作を 4 回繰り返した。それを 1100℃、2h 焼成により、 1 層目の HAp(100%)-coated 基材を作製した。2～4 層目のコーティングの組成と焼成温度条件では、2 層目は HAp(50%)/WS スラリー、1000℃で 2h 焼成、3 層目は HAp(40%)/WS スラリー、800℃で 2h 焼成、4 層目は HAp(20%)/WS スラリー、600℃で 2h 焼成の各層コーティングを行い、HAp/WS/ Al_2O_3 基材を作製した。

図 41、HAp/WS スラリーの多層コーティング方法

③ HAp スラリーの多層コーティング方法

図 42 に HAp スラリーの多層コーティング方法を示す。Al_2O_3 基材を HAp(100%)スラリー（固体濃度 1%）に浸漬、超音波処理（120W、38kHz、1min）後、乾燥（濾紙上で 15～30min 乾燥、次に 50℃、湿度 40%で 15～30min 乾燥、さらに 120℃で 10min）した。それを再び HAp(100%)スラリーに浸漬し、同様に乾燥する操作を 4 回繰り返した。それを 1100℃で 2h 焼成により、1 層目の HAp(100%)-coated 基材を作製した。2 層目のコーティングでは、HAp(100%)膜を同様にコーティング、未焼成の HAp/ Al_2O_3 基材を作製した。

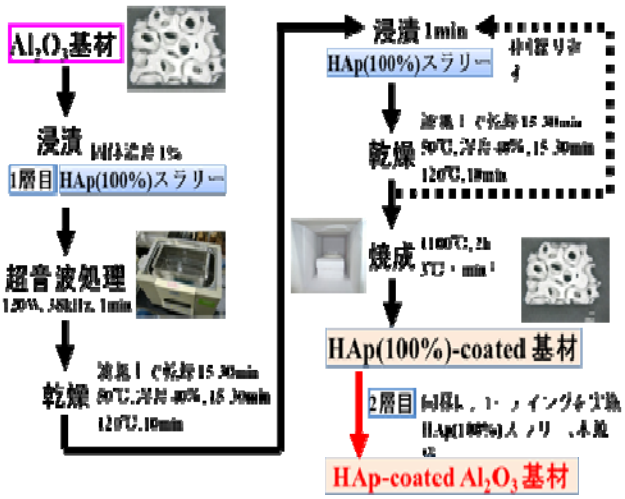


図 42、HAp スラリーの多層コーティング方法

④ HAp/WS/ Al_2O_3, HAp/ Al_2O_3 基材に対する光触媒異種 TiO_2 の担持方法

図 43 に HAp/WS/ Al_2O_3, HAp/ Al_2O_3 基材に対する光触媒異種 TiO_2 の担持方法を示す。固体重量濃度 15%TiO_2 溶液に 2 回浸漬し網上で室温乾燥により、Al_2O_3 基材空隙の閉塞、クラックが観察されたため、低濃度 1.5% TiO_2 溶液に 5 回浸漬する方法も採用した。すなわち、HAp/ Al_2O_3 または HAp/WS/ Al_2O_3 基材を光触媒 TiO_2（十または八面体）スラリー（固体濃度 1.5%または 15%）に浸漬、超音波処理（120W、38kHz、1min）後、乾燥（濾紙上で 15～30min 乾燥、次に 50℃、湿度 40%で 15～30min 乾燥、さらに 120℃で 10min）した。それを再び光触媒 TiO_2 スラリーに浸漬し、同様に乾燥する操作を 1.5% TiO_2 濃度では 4 回、15% TiO_2 濃度は 2 回繰り返した。それを 450℃、3h 焼成により TiO_2-loaded HAp/ Al_2O_3 または TiO_2-loaded HAp/WS/ Al_2O_3 基材を作製した。

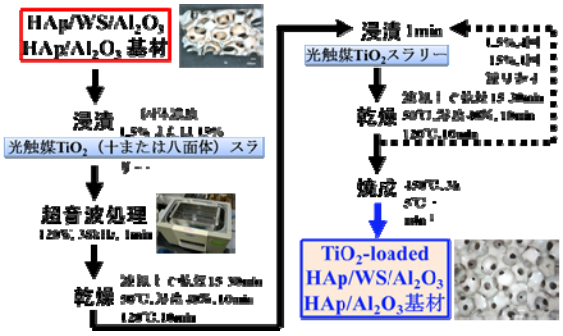


図 43、HAp/WS/Al_2O_3、HAp/ Al_2O_3 基材に対する異種光触媒 TiO_2 の担持方法

⑤ 光触媒 TiO_2 コーテイング層の密着性評価試験

図 44 に光触媒 TiO_2 コーテイング層の密着性評価試験方法を示す。TiO_2-loaded HAp/WS/ Al_2O_3 基材、TiO_2-loaded HAp/ Al_2O_3 基材を超純水中 50cm^3、16h 浸漬・攪拌し、120℃、2h 乾燥後、浸漬・攪拌前後の重量変化を測定した。

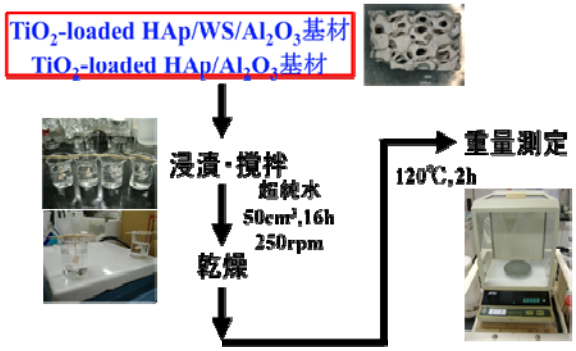


図 44、光触媒 TiO_2 コーティング層の密着性評価試験

⑥ 光触媒 TiO_2-loaded 各種基材による有機物ガスの分解反応評価試験

図 45 に光触媒 TiO_2（1.5 または 15%, 十または八面体）-loaded 各種基材による有機物ガスの分解反応の評価方法を示す。試料室（500cm^3）に各種基材を入れ、表面に付着した有機物を分解するため、フィルターを設置し、1mW・cm-2 で 24h ブラックライト照射した。試料室を 30min 合成空気で置換後、相対湿度 50% に調整するため超純水 58μl 注入、30min スターラーバーの回転により水分を蒸発させた。暗室状態で初期濃度 100～600ppm アセトアルデヒドまたはトルエンガスを注入 1h 放置後、紫外線強度 1.2mW・m-2 を照射、光触媒分解反応（$2CH_3CHO + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O$ または $C_6H_5CH_3 + 9O_2 \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O$）を開始し、マイクロガスクロマトグラフィー（μGC）により暗室状態のアセトアルデヒドまたはトルエン濃度、紫外線照射状態の二酸化炭素濃度を測定した。

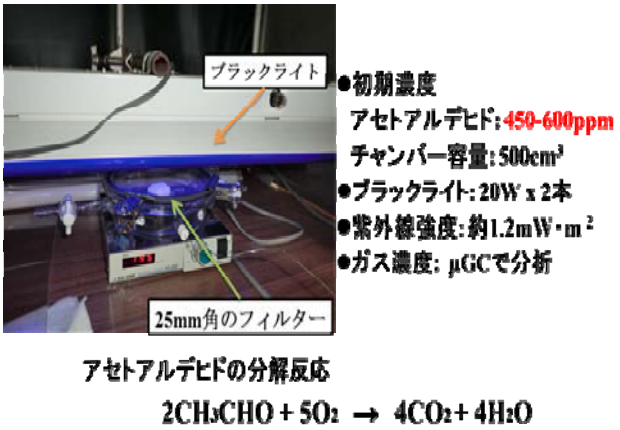


図 45、光触媒 TiO_2(1.5 or 15%,十 or 八面体)-loaded 各種基材による有機物ガスの分解反応評価

２－４－iii）実験結果

（1）図 46 に SEM による HAp/WS 系粉末の微細構造を示す。HAp(100%) では Hydroxyapatite 相の針状または棒状ナノ結晶からなる凝集粒子が、WS では Cristobalite、Tridymite、Quartz 相の多種形状粒子が観察された。比表面積は、HAp(100%)が 180m^2/g、WS が 130 m^2/g であり、Al_2O_3 基材（0.18 m^2/g）に比べ 720～1,000 倍大きい値になった。HAp(40%)と HAp(20%)では、WS 粒子表面上に HAp 微結晶が析出した組織が認められ、比表面積はそれぞれ、134 m^2/g と 176 m^2/g であった。

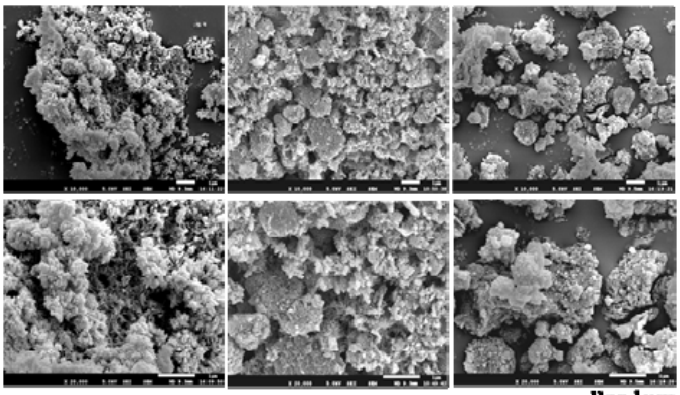


図 46、HAp/WS 系粉末の微細構造(SEM)

図 47 に HAp/WS-coated 基材の重量変化を示す。HAp/WS スラリーを用いた各層コーティング後、その総重量を測定し、Al_2O_3 基材の重量変化率を算出した。各層コーティングにより 0.4～0.6%の重量増加率がみられ、4 層コーティング後の重量増加率は 2.13%であった。

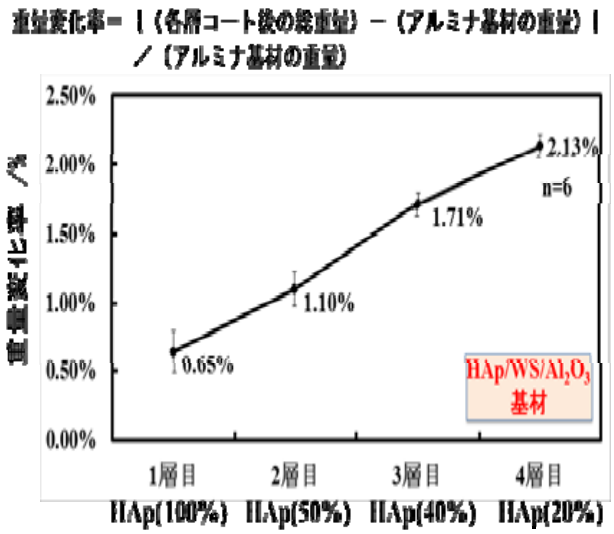


図 47、HAp/WS-coated 基材の重量変化

図 48 に HAp/WS-coated 基材の窒素吸着法による比表面積変化を示す。Al_2O_3 基材に対して 1000～1100℃焼成を伴うコーティングでは、Hydroxyapatite、Cristobalite、Tridymite、Quartz 相の結晶化、粒子の焼結が進行するため、試料の比表面積は小さく、その値は 3 層目からしだいに増加し、4 層コーティング後の比表面積の増加率は Al_2O_3 基材の 4.5 倍になった。

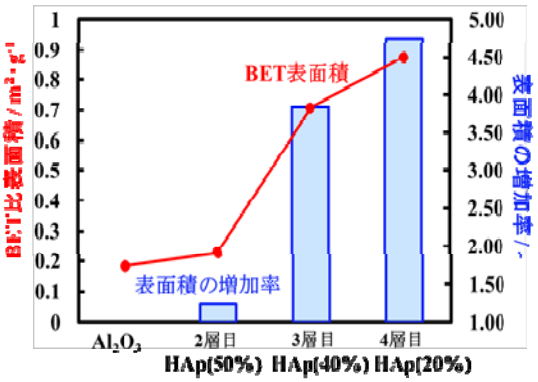
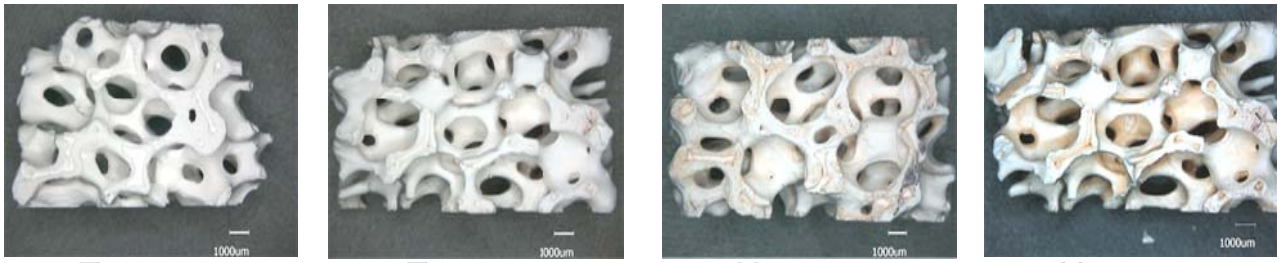


図 48、HAp/WS-coated 基材の窒素吸着法による比表面積変化

Al_2O_3 基材に対して HAp/WS スラリーの積層コーティング試料について、図 49 に DM（20 倍）による表面組織を示す。積層コーティングの進行、重量増加に伴い、Al_2O_3 基材の白色が茶褐色へ変化した。



(a) 1層目 HAp(100%)　(b) 2層目 HAp(50%)　(c) 3層目 HAp(40%)　(d) 4層目 HAp(20%)

図 49、DM による HAp/WS-coated 基材の表面組織

図 50 に Al_2O_3 基材に対して HAp/WS スラリーの積層コーティング試料について、SEM（5,000、10,000 倍）による微細構造を示す。積層コーティングにより Al_2O_3 基材表面に HAp や WS 微粒子が付着していることが分かる。1 層目では高温焼成による HAp の粒子成長と焼結が、2 層目では部分的な焼結が、3、4 層目では HAp/WS 微粒子がみられ、試料表面の多孔質化が確認された。

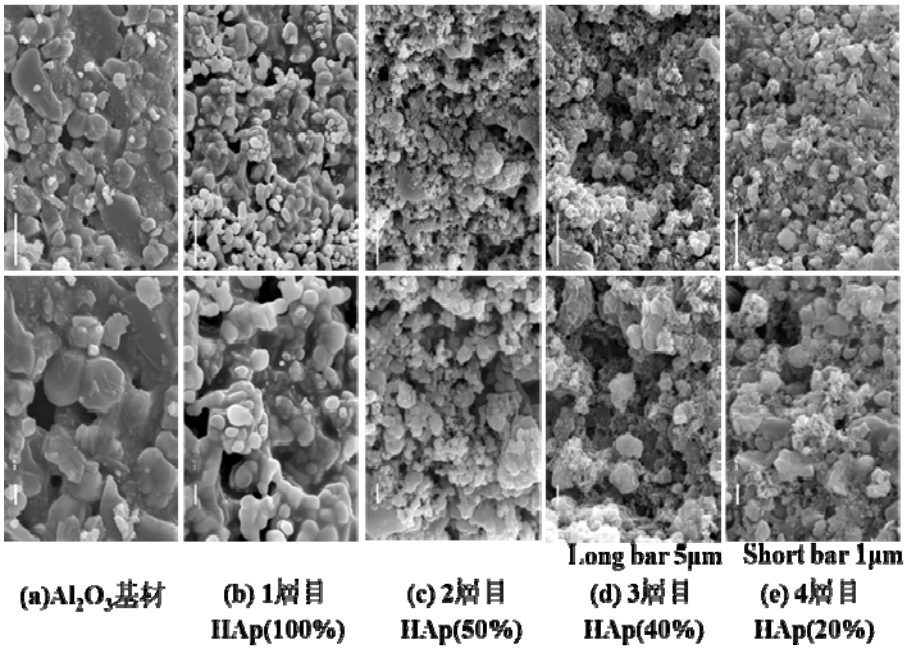


図 50、SEM による HAp/WS-coated 基材の微細構造

図 51 に Al_2O_3 基材に対して HAp/WS スラリーの積層コーティング後の基材表面について、EPMA による組成分析結果を示す。Cordierite 相を含む Al_2O_3 基材にはアルミニウム（Al）、ケイ素（Si）、マグネシウム（Mg）、酸素（O）が、HAp(100%)、HAp(50%)、HAp(40%)、HAp(20%) の各積コーティング後にはカルシウム（Ca）、リン（P）、Al、Si、Mg、Na、O、炭素（C）が検出された。なお、HAp 含有量が少ない HAp/WS スラリーのコーティングの方が Si の相対強度が高い傾向を示した。

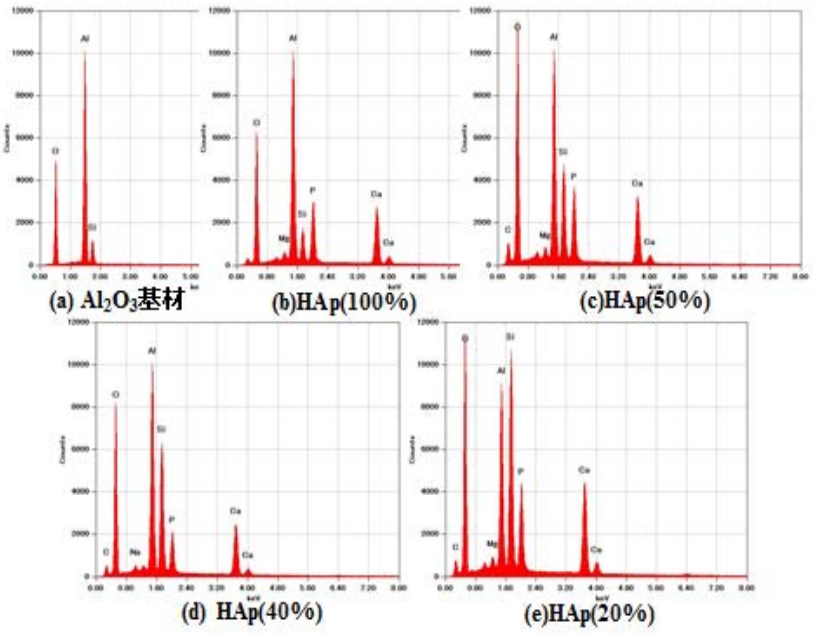


図 51、EPMA による HAp/WS-caoted 基材表面の組成分析

図 52 に光触媒 TiO_2（十面体）-loaded 基材の重量変化を示す。光触媒 TiO_2 スラリー（固体重量濃度 1.5%）を用いた各層コーティング後、その総重量を測定し、HAp/Al_2O_3 または $HAp/WS/Al_2O_3$ 基材の重量変化率を算出した。各層コーティングにより 0.4～0.6%の重量増加率がみられ、5 層コーティング後の重量増加率は、TiO_2-loaded HAp/Al_2O_3 基材で 1.75%、TiO_2-loaded $HAp/WS/Al_2O_3$ 基材で 1.93%であった。

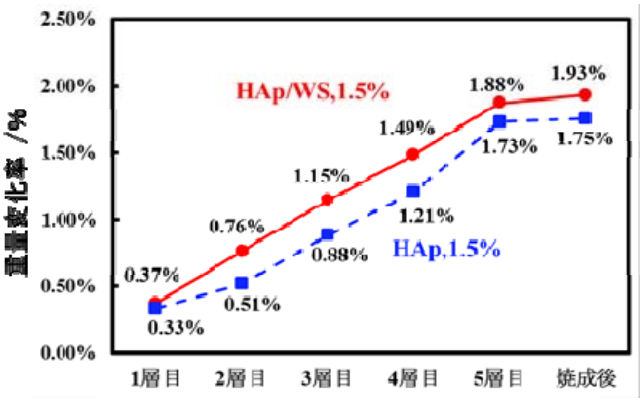


図 52、光触媒 TiO_2（十面体）-loaded 基材の重量変化

図 53 に DM による光触媒 TiO_2（十面体）-loaded 基材の表面組織を示す。HAp/Al_2O_3、$HAp/WS/Al_2O_3$ 基材に対して光触媒 TiO_2（十面体）をコーティング後の表面組織を DM（20 倍）により観察した。15% TiO_2 濃度では両基材で亀裂、空隙閉塞がみられ、$HAp/WS/Al_2O_3$ 基材では HAp/WS の茶褐色が認められた。一方、1.5%TiO_2 濃度では均質コーティング膜が得られた。

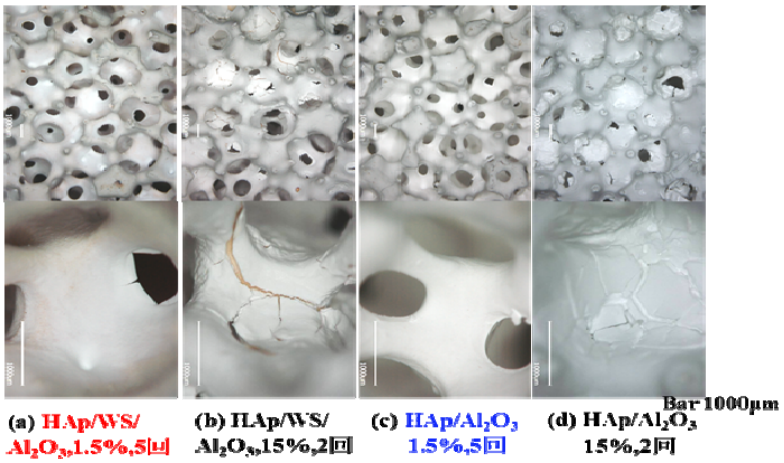


図 53、DM による光触媒 TiO_2(十面体)-loaded 基材の表面組織

図 54 に SEM による光触媒 TiO_2（十面体）-loaded 基材の微細構造（低倍率）を示す。HAp/Al_2O_3、$HAp/WS/Al_2O_3$ 基材に対して光触媒 TiO_2（十面体）をコーティング後の微細構造を SEM（100、500 倍）により観察した。15% TiO_2 濃度では両基材が完全にコーティングされたが、多くの亀裂が認められた。1.5% TiO_2 濃度では亀裂はなく、均一コーティングが示唆された。

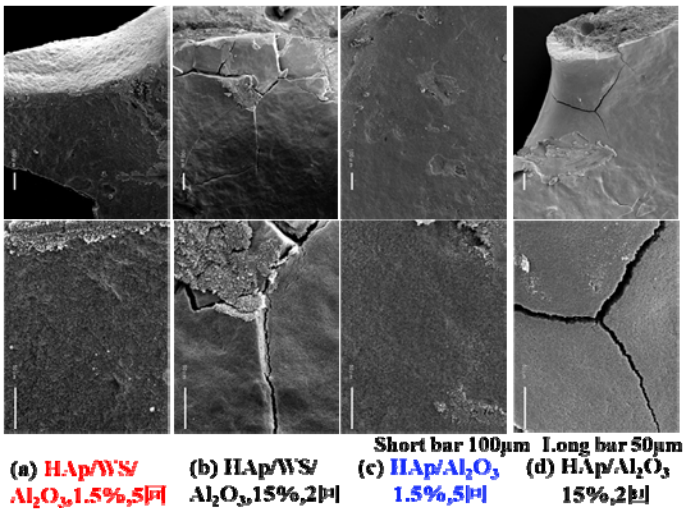


図 54、SEM による光触媒 TiO_2（十面体）-loaded 基材の微細構造

図 55 に SEM による光触媒 TiO_2（十面体）-loaded 基材の微細構造（高倍率）を示す。HAp/Al_2O_3、$HAp/WS/Al_2O_3$ 基材に対して光触媒 TiO_2（十面体）をコーティング後の微細構造を SEM（1,000、10,000 倍）により観察した。15% TiO_2 濃度では $HAp/WS/Al_2O_3$ 基材で亀裂がみられた。1.5% TiO_2 濃度では微小な表面の凹凸が観察され、均質な微粒子コーティングが検証された。

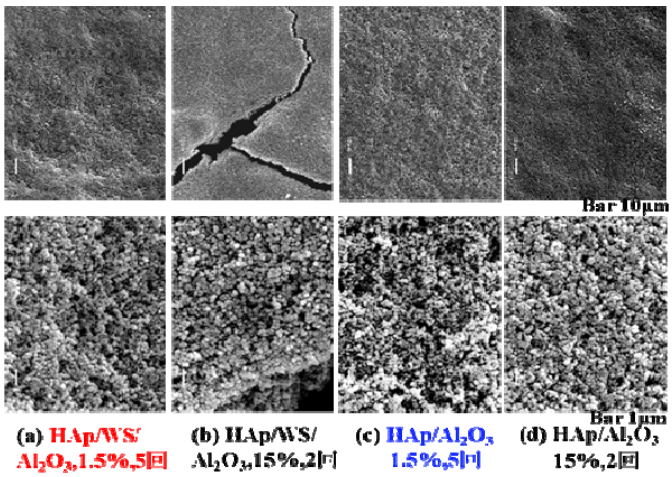


図 55、SEM による光触媒 TiO_{ii}(十面体)—loaded 基材の微細構造（高倍率）

図 56 に超純水中 16h 攪拌放置した TiO_2-loadedHAp/WS/Al_2O_3, HAp/Al_2O_3 基材の重量変化を示す。赤棒は水中攪拌放置後の試料の重量減少率である。両基材では、15%より 1.5% TiO_2 濃度、八面体より十面体の方が重量減少率は低く、コーテイング膜の剥離は少なく、密着性は良好であることが分かった。また、$HAp/WS/Al_2O_3$ より HAp/Al_2O_3 の方が重量減少率は低くなり、HAp とセラミックス担体との界面相互作用が示唆された。

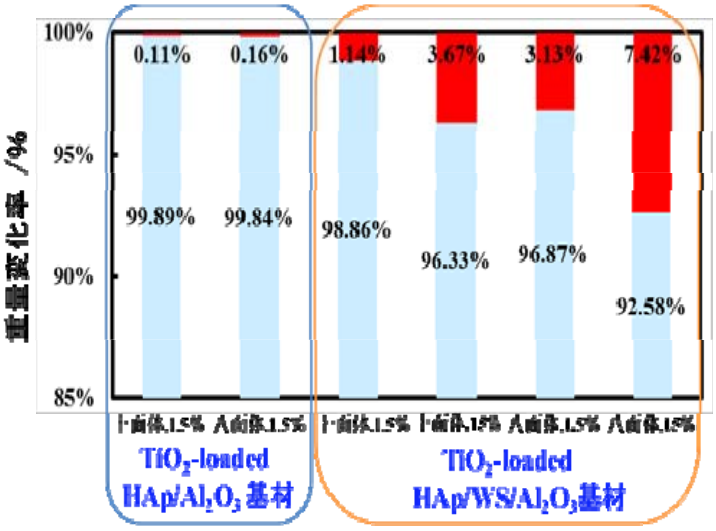


図 56、超純水中 16h 攪拌放置した TiO_2-loaded $HAp/WS/Al_2O_3$,HAp/Al_2O_3 基材の重量変化

図 57 に超純水中 16h 攪拌放置した TiO_2-loaded $HAp/WS/Al_2O_3$ 基材について、DM による表面組織を示す。15% TiO_2 濃度では、攪拌や操作時の衝撃によりコーテイング膜の剥離や亀裂の進行がみられた。1.5% TiO_2 濃度、十面体では、コーテイング膜の変化はほとんど認められなかった。

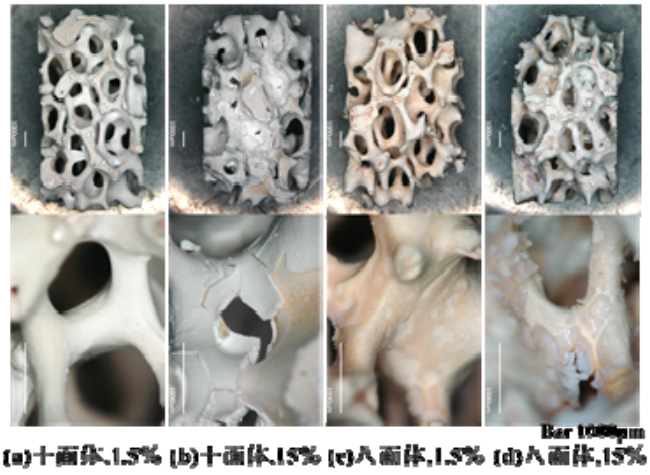


図 57、超純水中 16h 攪拌放置した TiO_2-loaded $HAp/WS/Al_2O_3$ 基材の表面組織

図 58 に光触媒 TiO_2（15%, 八面体）-loaded 各種基材によるアセトアルデヒド分解反応の経時変化を示す。$HAp/WS/Al_2O_3$ の方が Al_2O_3 より分解反応が進行し、照射時間 15h でアセトアルデヒドの分解率は前者が 77%、後者が 61%でなり、HAp/WS コーテイングの有効性が示唆された。

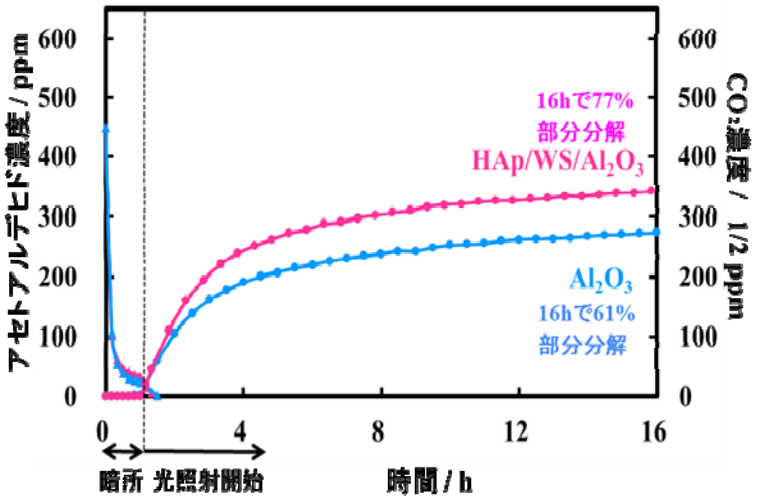


図 58、光触媒 TiO_2（15%, 八面体）-loaded 各種基材によるアセトアルデヒド分解反応の経時変化

図 59 に光触媒 TiO_2（15%, 十面体）-loaded 各種基材によるアセトアルデヒド分解反応の経時変化を示す。高濃度 15% TiO_2 では、十面体 TiO_2 の分散性が悪くアセトアルデヒド分子の表面移動も困難であるため、八面体よりは分解反応が進行したが、照射時間 15h でアセトアルデヒドの分解率は $HAp/WS/Al_2O_3$ は 96%、Al_2O_3 は 89%であった。

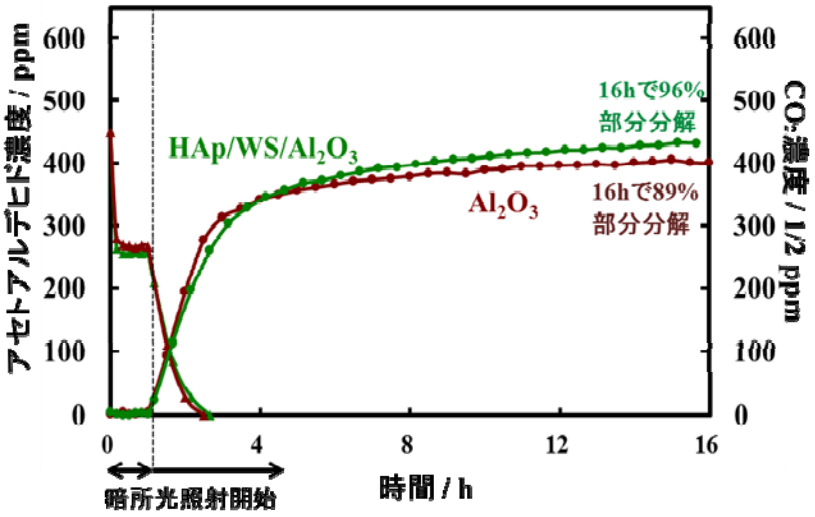


図 59、光触媒 TiO_2（15%, 十面体）-loaded 各種基材によるアセトアルデヒド分解反応の経時変化

図 60 に光触媒 TiO_2（十面体)-loaded 各種基材によるアセトアルデヒド分解反応活性の経時変化を示す。低濃度 1.5% TiO_2 では、両基材による分解反応活性は高く、HAp/WS 基材が照射時間 8h、HAp 基材が 7h で、アセトアルデヒドは化学量論的に二酸化炭素と水に完全分解した.

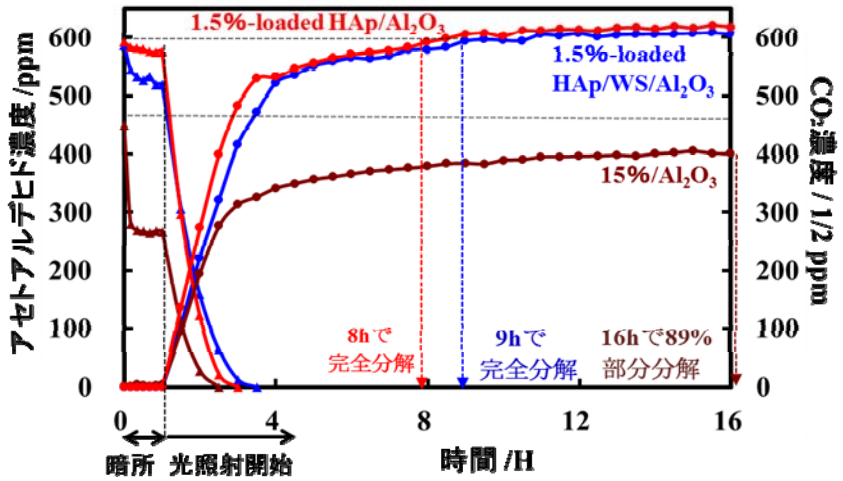


図 60、光触媒 TiO_2（十面体)-loaded 各種基材によるアセトアルデヒド分解反応活性の経時変化

２－４－ⅳ）サブテーマ④のまとめ

（１）天然アパタイト/珪藻頁岩由来複合体（HAp/WS）を作製 し、 低濃度 HAp/WS スラリーの多層コーティング方法を検討した結果、均一コートが可能であり、4 層の積層コートにより重量増加率 2%, 比表面積 約５倍増加した。

（２）HAp/WS/Al_2O_3, HAp/Al_2O_3 基材に対する光触媒 異種 TiO_2 の担持方法を検討した結果、5 層の積層コートにより多孔質化した基材に均一コートが可能であり、重量増加率 2%であった。

（３）光触媒 TiO_2 コーティング層の密着性評価試験の結果、TiO_2-loaded HAp/Al_2O_3 基材の重量減少が最少であり、HAp/WS/Al_2O_3 基材では十面体 TiO_2 固体濃度が 1.5%の条件で重量減少が最小であり、そのとき、基材との高密着性が確認された。

（４）光触媒 TiO_2-loaded HAp/WS/Al_2O_3, HAp/Al_2O_3 基材による有機物ガスの分解試験の結果、アセトアルデヒドは 光触媒反応開始 9～11h で完全分解を達成した。

※）そのほか、水蒸気及びトルエン吸脱着等温線の分析などから、調湿性やトルエン吸着性能の付与があり、光触媒分解性能に対する維持特性までを確認した（特許出願中）。

２－５　全体総括

【サブテーマ①】新規な光触媒コート法（塗装方法）の開発

- 光触媒スラリーのコート手法は、従来ドブ付け式から新規にスプレー式による製造手法の確立を目指し、それぞれの手法比較での長所短所の指標が定まった。
- 十面体酸化チタンの量産型コート剤でトルエン分解評価試験を行った結果、光源がブラックライト、深紫外 UV-LED どちらでも既存品 FP-6 よりも十分に高い活性が得られた。よってコート剤量が 100kg 以上の供給対応は、ほぼ可能となった。

【サブテーマ②】汚染ガス除去装置の試作開発

- 繰り返し実施した深紫外 UV-LED でのラボ試験では、ほぼ十分な（完全分解に近い）トルエンガスでの分解活性を得られることが再現できた。
- 改造試作した装置（大型ワンパス除去）での汚染ガス分解性能を計測試験したところ、新装置は従来型より、トルエンで 3.2 倍、PGMEA で 3.3 倍の高活性を得ることができ、本 PJ の最終目標である、従来型より 2.5 倍以上は十分にクリアした。
- 上記装置での実証試験を約１ヶ月間（約 250 時間）実施し、初期性能から連続運転による経時変化までを計測し、実用展開が可能なレベルに成り得ることを確認した。

【サブテーマ③】高活性な新規光触媒材料の研究開発

- 高活性な酸化チタン光触媒は、必要な性能を電子トラップ密度のエネルギー分布に基づいて設計可能であり、十面体形状アナタース型酸化チタンは、必要な浅いトラップを十分に有する上に、深いトラップ密度が少ないため、活性がきわめて高いことを明らかにした。
- 事業化後の光触媒浄化装置での光源波長は、短波長側（特に285㎚付近）にて設計することで指標化し、本PJ光触媒反応における短波長紫外線での優位性は、ほぼ確立できた。

【サブテーマ④】触媒担体の多孔質化開発、表面分析

- 各多孔質材料などと光触媒との複合化による種々の最適化試験や機器分析を実施し、安定的な製造法や計測ノウハウなどを取得できた
- 開発初期からの広範囲な実験成果により、製法に関する特許出願までを実施できた。（特願 2013-48032）。

【今後の課題・事業化展開】

- 産業財産権（知財）の構築に、さらに 3 件の特許出願を進行中である。また、論文や発表、公的プレゼンなどを活用し、随時に成果発表と新事業 PR を実施していく予定。

- 実務的な事業化アプローチとして、平成 24 年の提案時と比べた国内外市場の再調査（①現状市場レベルの把握）、光触媒関連の製造環境の整理・改善（②生産環境の改良）、光触媒技術の専門員らの増員（③新技術における人材育成）であり、本 PJ スキームを維持した協力体制の下、新技術を展開させる計画にある。