

光触媒による環境大気の浄化

竹内 浩士*

旧工業技術院公害資源研究所／旧資源環境技術総合研究所／産業技術総合研究所

要旨

大気汚染物質の環境中での変換を調べる過程で、金属酸化物等の固体粒子が光照射下で窒素酸化物（NO_x）等の大気汚染物質を酸化的に分解することを見出した。これに基づいて、従来困難であった ppm レベル以下の NO_x 等を常温でそのまま除去する方法を提案した。紫外線光源と送風機を用いる除去装置に応用する一方、太陽光を利用する屋外設置パネルとして、追加のエネルギーや労力なしに大気汚染物質を直接除去するという、新しい環境浄化技術の概念を提示した。特に後者は注目を集め、世界各地で大規模な実証試験が行われた。除去装置での NO_x 除去率が 80%～90%に達するのに対し、屋外の開放空間での除去率は平均的には数%であったが、光触媒の大気浄化機能が実証された。必要な材料開発、行政との協議、試験場所の確保、性能評価、効果の推定などにおいて、多くの共同研究や産学官連携を実施した。光触媒材料の性能を正しく評価するために、空気浄化機能に限らず各種の試験方法を開発し、多数の JIS 及び ISO 規格として活用されている。

1. はじめに

1.1 研究の経緯

つくば移転の年に入所した筆者が配属された自動車排ガス対策の研究室では、触媒等による排ガスの後処理と、排ガスに起因する大気汚染の防止の研究が行われていた。当時は高度経済成長期に起こった種々の環境問題への対策は取られていたが、二酸化窒素（NO₂）、浮遊粒子状物質（SPM）や光化学オキシダントの大気環境基準は未達成であった。工場地帯の固定発生源というよりは、主として自動車排ガスによる都市部の大気汚染問題であり、西淀川（大阪）、川崎など各地で大気汚染訴訟が起こされた。自動車単体の排ガス規制は年々強化されたものの、発生源対策だけでは状況を改善できず、交通流対策などを含めて、多くの関連施策が検討されていた。

自動車排ガスが関わる光化学スモッグは 1950 年代に米国で問題となり、ロスアンゼルス型スモッグとして知られていた [1]。1970 年代以降、日本でも類似の現象が報告されたが、原因は不明な点が多く、必要な測定技術を開発するとともに、スモッグチェンバー（大気条件を再現する大型の反応容器）などを用いて、まずはこのメカニズムの解明に取り組むこととなった。

*一般社団法人産業環境管理協会

光化学スモッグでは太陽光（紫外線）の存在下で、自動車排ガスに含まれる炭化水素（HC）や揮発性有機化合物（VOC）と NO_x が気相で反応して、オゾン（ O_3 ）を主体とする酸化性の物質（＝オキシダント）が蓄積する。ごく簡略化した反応機構を図 1 に示す [2] [3]。大気中に VOC がいない場合は左のサイクルのように、 NO_2 の光分解で生成する O_3 は NO を酸化して NO_2 に戻るため、太陽光の強度などに応じた定常状態となっている。VOC が存在すると、右のサイクルのような複雑な連鎖反応の過程で NO の酸化が進むため、左のサイクルにおいて O_3 濃度が増大する。右のサイクルで再生される OH ラジカルは下層大気中では高々 10^6 分子/ cm^3 であって反応は遅いが、大気に放出された有機及び無機汚染物質を酸化的に分解し、それらが地表に戻る（沈着）を促すという、大気化学的に極めて重要な役割を果たしている。これは大気に備わった自浄機構とも言える。

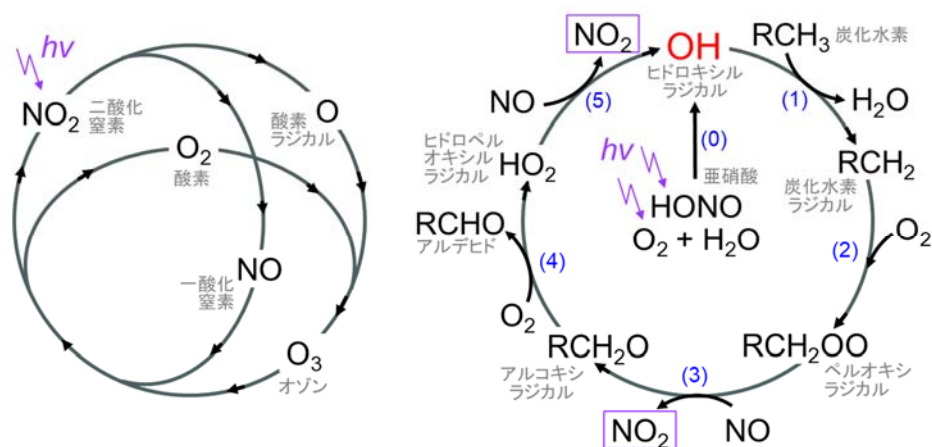


図1 大気中における汚染物質の化学反応 ($h\nu$ は光エネルギー)
(左) NO_x のみが存在する場合、(右) VOC と NO_x が存在する場合

一方で、大気中には浮遊粒子状物質も存在するので、上記のような気相均一系反応とは様相の異なる不均一系の反応が起こる可能性がある。筆者らは粒子状物質の関与を調べる過程で、粒子状物質に含まれる各種の金属化合物が大気汚染物質の酸化反応を促進することを見出した [4]。NO_x や二酸化硫黄 (SO₂) は気相から除去されて、粒子上で硝酸、硫酸となっていた。金属化合物としては、酸化亜鉛や酸化チタン (TiO₂) など半導体光触媒として知られる金属酸化物の効果が大きいことがわかった [5]。

金属酸化物には半導体の性質をもつものがあり、禁制帯幅以上のエネルギーを受けて励起状態となる（図2）。電子が動けるようになり、この電子や抜け殻の正孔を外部の物質が受け取ると酸化還元反応が引き起こされることになる。TiO₂を用いた光による水の分解は、本多-藤嶋効果として光エネルギー変換の観点から大きな注目を集めた。

しかし、環境中では豊富に存在する酸素や水分子が光照射下で生成する電子と正孔と反応し、スーパーオキシドイオン (O_2^-) や OH ラジカルを生じる。したがって、環境中で光触媒を用いると、大抵の物質を分解できる強力な酸化剤が得られることになる。 TiO_2 は約 3 eV と紫外線に相当する大きな禁制帯幅を持つが、太陽光でも機能し、化学的に安定で無害・無毒であることから、環境中での利用に適している [6]。

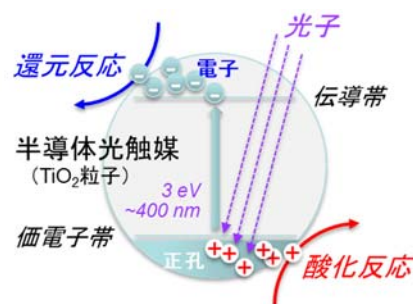


図2 酸化チタン光触媒の作用メカニズム

1.4 環境浄化への適用

大気汚染物質の挙動と半導体光触媒の機能を考え合わせると、光触媒を用いて大気の内浄作用を強化できることになる。光触媒の空気浄化への最初の応用はトンネル換気設備向けの低濃度脱硝装置であった。東京都を始めとする大都市域では大規模な自動車道トンネルや地下駐車場が増えている。そこでの視程や一酸化炭素 (CO) 濃度については国土交通省の技術基準があり、必要に応じて換気設備が設置されるが、その排気による周辺環境への負荷が問題視されていた。燃焼排ガス等に含まれる数 100 ppm 以上の NO_x に対しては、アンモニアを還元剤とする選択的接触還元 (SCR) 法が実用化されているが、自動車道トンネルから排出される ppm レベルの NO_x をそのまま処理することは困難である。

当時の建設省は 1992 年から実際のトンネルで低濃度脱硝装置の実証試験を行い、吸着剤による濃縮後に SCR 法を適用する濃縮-排煙脱硝法、アンモニアを中和剤とする電子線照射法、オゾン酸化後にアルカリ含浸吸着剤に通気する吸着法、土壌層への通気により除去する土壌吸収法などが検討されていた [7]。やや出遅れたものの、我々は新たな技術候補として光触媒方式を提案した [8]。脱硝装置の場合は紫外線光源や送風機の電力が必要になるが、装置としての処理能力やエネルギー効率などは明らかにできる。次に述べる方式と対比して、人為エネルギーを用いる浄化方式をアクティブ浄化システムと称する。住宅や事務所向けに家電メーカー等から発売された光触媒方式の空気清浄機もこのカテゴリーに属する。

一方、図 3 に示すように、屋外に光触媒材料を設置すれば、太陽光で機能する大気浄化材料となる可能性がある。大気から NO_x や SO_2 を除去すると、それらは硝酸・硫酸イオンとして材料表面に蓄積するが、雨で洗い流すことができるので、労力やエネルギーを加えることなく、持続的な大気浄化が実現できることになる [9]。これをパッシブ浄化システムと呼ぶことにした。これまで、植物や微生物の働きを利用して、河川・湖沼水や土壌の浄化が行われてきたが、拡散が速く滞留時間の短い大気には適用できる方法がなかった。光触媒法により、その可能性が初めて示されたといえる [10] [11]。

光触媒作用で生成する OH ラジカルは多くの有機物を分解する働きがあるため、水質汚濁物質も同様に処理できる。また、環境中の細菌、藻類、ウイルス等を分解し、器物表面

の衛生状態を維持できる。光触媒方式では有害な殺菌剤等を使用しない上に、微生物が産生する毒素等も分解できるというメリットがある。更に、建材等の表面の汚れは一般に土ぼこりやすすなどの固体に油脂等の有機物がバインダーとなって付着しているものと考えられている。このため、有機物を分解すれば土ぼこりなども付着できなくなり、表面の汚れを防止することができる。これらの機能は本稿の主題ではないので、詳しくは触れないが、現在、環境分野向け光触媒の最大の用途は汚れ防止（セルフクリーニング）機能となっている。

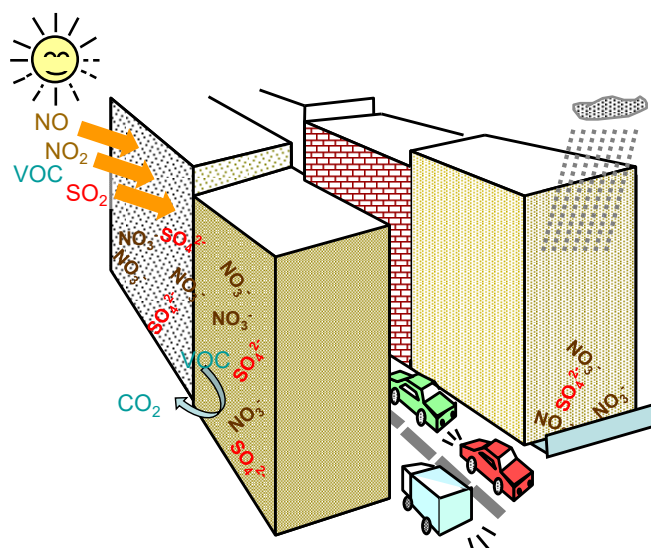


図3 光触媒材料による大気浄化の概念

2. 大気浄化光触媒研究の展開

2.1 研究開発の概要

本研究開発の全体像を図4に示す。研究室での空気浄化作用の発見から、多くの共同研究者の協力を得て、実用的な材料、アクティブ及びパッシブ浄化システムの開発を行い、

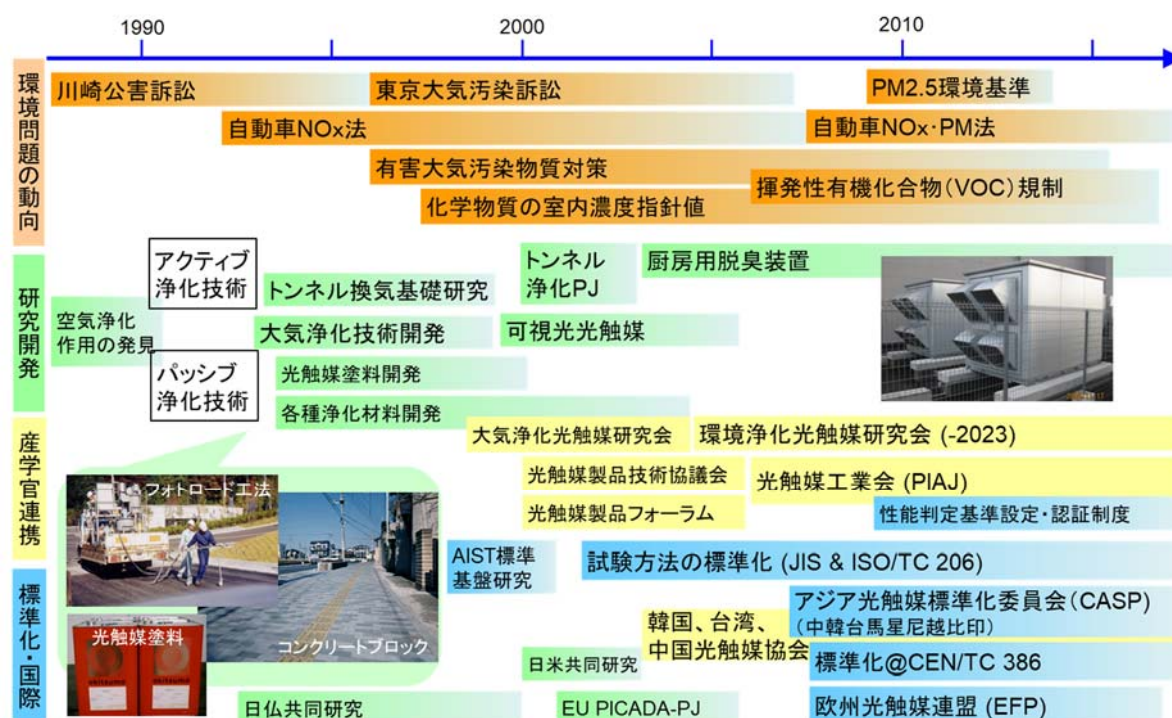


図4 本研究開発の内容と広がり

現場で実証試験を実施した。技術の普及には試験方法の標準化も必要であり、これは現在に至るまで続いている。時代的背景として、環境問題の動向も示した。一連の研究開発は諸外国でも大きな反響を呼び、世界各地での実証試験や標準化活動につながった。

以下に技術開発の詳細を述べる。

2.2 材料化と性能評価

研究室の NO_x 除去の特許 [12] に最初に注目したのは、トンネル換気設備を製造する富士電機（株）であった。光触媒を用いる低濃度脱硝技術の開発を目指して、1992 年から共同研究を開始した。光触媒としては、その活性、化学的安定性、無害・無毒性などから、TiO₂ 以外に選択肢はなかった。次の課題は気体を処理できる実用的な材料として、粉末の TiO₂ 粒子をいかに固定化するかであった。汚染物質の吸着や処理には固体の表面積が重要であり、多孔質で高い比表面積を維持できるバインダーが求められた。また、光触媒の酸化力に耐えつつ光触媒粒子を安定に保持する耐久性も必要であった。TiO₂ は従来から、白色顔料として塗料に用いられていたが、その光触媒作用が塗膜の寿命を低下させるチョーキング現象が問題となっていた。このため、顔料用 TiO₂ ではその表面がシリカやアルミナで被覆されているが、光触媒作用を最大にしたい環境浄化材料では活性な表面を可能な限り露出させなければならず、相反する多くの特性を満たす必要があった。

研究室では根岸らがゾルゲル法で TiO₂ 薄膜を調製して環境浄化に応用したが [13]、空気浄化目的では比表面積 300 m²/g 超の光触媒用酸化チタンをポリ四ふっ化エチレン（PTFE）樹脂に混練して圧延した柔軟なふっ素樹脂シートが最大の性能を示した。ふっ素樹脂は化学的に極めて安定な材料である上に、多孔質化が可能である。予備的な材料評価の結果を図 5 に示す。低濃度の NO を含む空気を材料に接触させると、紫外線がない場合でも気相 NO 濃度は減少したが、これは吸着のためであり、時間とともに濃度は上昇した。

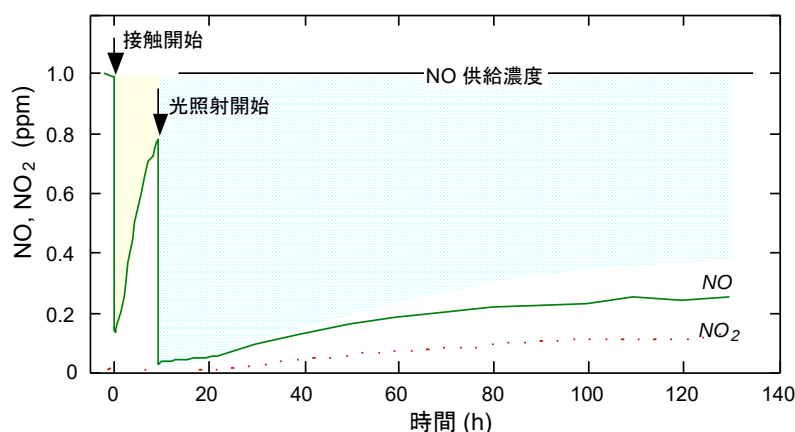


図 5 流通式反応器による一酸化窒素（1.0 ppm）の除去

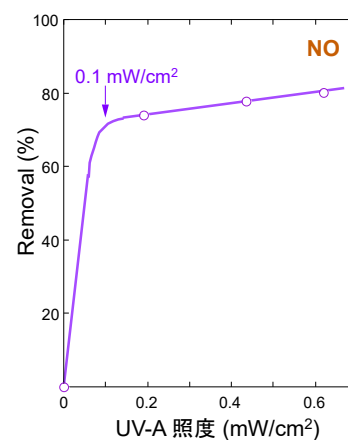


図 6 紫外線照度の影響

浄化材料(200 cm²)、ふっ素樹脂シート(図 5, TiO₂ 40%)、セメント板(図 6)。空気流量、0.5 L/min (図 5)、1.5 L/min(図 6)。UV-A 照度、0.5 mW/cm² (図 5)。

その段階で、光照射を開始すると、NO 濃度は再び減少し、この状態は長く続いた。シートには反応生成物が残留するため、時間とともに少しずつ除去率が低下していくと考えられた。一部は NO₂ として脱離することがわかったため、活性炭などの吸着剤を混合することで、この脱離を抑制した [14]。

除去後のふっ素樹脂シートを精製水に浸漬すると、窒素分の 60～80%が硝酸イオン（一部は亜硝酸イオン）として回収された。アルカリを加えると、回収率は更に向上した。ふっ素樹脂は疎水性ではあるが、多孔質にすると水を良く浸透させることがわかった。

図 6 には A 領域紫外線 (UV-A, 315～400 nm) 照度の影響を示す。条件にもよるが、0.1 mW/cm² の照度があれば十分機能することがわかった。これは関東地方では冬の曇りや雨の日に得られるレベルであることから、光触媒材料は日中であればほぼ一年中機能するものと考えられた。

図 7 に示すように、ふっ素樹脂シート中の TiO₂ 量を増やせば増やすほど、長時間高い除去率を維持できることがわかった。しかし、シートの機械的強度が低下し、粉落ちも多くなるため、TiO₂ 含量は通常 40%とした。このシートを用いると、NO, NO₂ 及び SO₂ ともに環境基準レベルから 10 ppm 程度までよく除去できることがわかる (図 8)。低濃度側ではガス拡散の問題により、また高濃度側では反応生成物の蓄積が多くなるために、除去率が低下するものと考えられた。

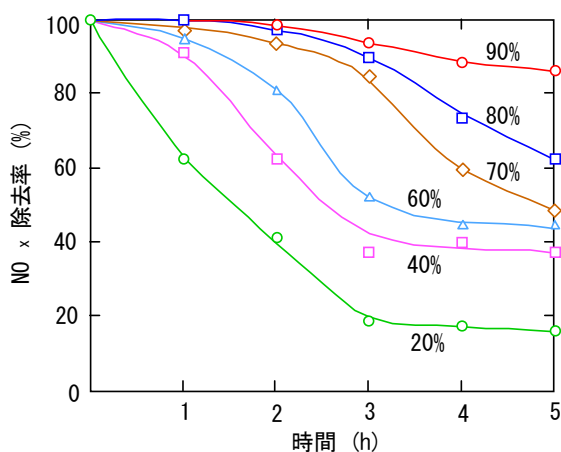


図 7 シート中の TiO₂ 含量の影響

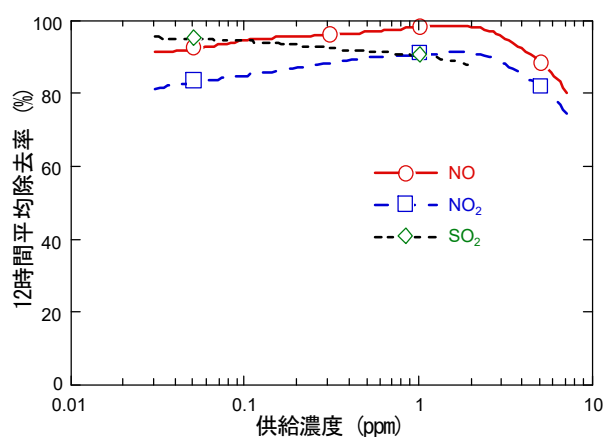


図 8 除去率に及ぼす汚染物質濃度の影響

浄化材料, ふっ素樹脂シート (200 cm², 触媒含量 40%); 供給濃度, 1.0 ppm; 流量, 1.5 L/min; 紫外線強度, 0.5 mW/cm².

2.3 アクティブ浄化技術

光触媒浄化材料の性能評価には図 9 に示す装置を用いた。30 cm 角のダクトを 4 本折りたたんだ構造で、防水用 Pyrex ガラス管に封入した紫外線蛍光ランプ (UV-A, 60 W、いわゆるブラックライト) をそれぞれのダクトの中心に置き、中心から羽根状にふっ素樹脂シートを配置した。電気集じん機を介して小型ディーゼル発電機の排気进行处理する。流速 1.0

m/s で通気する場合、この装置の処理能力は 320 m³/h となる。NO_x の除去とともに蓄積する硝酸を除去するために、上部に設置したシャワーで洗浄する。洗浄水はある程度繰り返し使用できる。

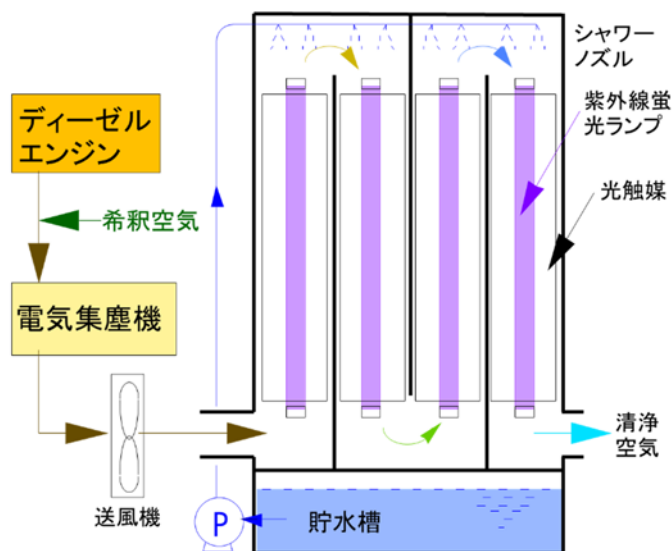


図 9 試作 NO_x 除去装置の構造 (処理能力 320 m³/h)

この試験装置で良好な結果が得られたため、1998 年度からは 3 か年計画で新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の日米共同研究プロジェクト (相手先: 米国再生可能エネルギー研究所) を実施した。ここでは、2000 m³/h 規模の浄化装置ユニットを開発し、東京都内の自動車道トンネルに設置して実排ガスで実証試験を行った。その構造を図 10 に示す。光触媒プレートを垂直に配置し、蛍光灯を含めて、点検・交換などメンテナンスが容易な設計とした。長期の実証試験で NO_x について 83~90%、SO₂ で 94~98% の除去率が得られた。ただし、湿度の高い雨の日には NO_x で 51% まで除去率が低下した。光触媒は親水性のため、水蒸気の影響が大きく現れるものと考えられた。実規模のトンネルではたとえば 150 万 m³/h といった大規模の換気設備が必要であるが、この基本

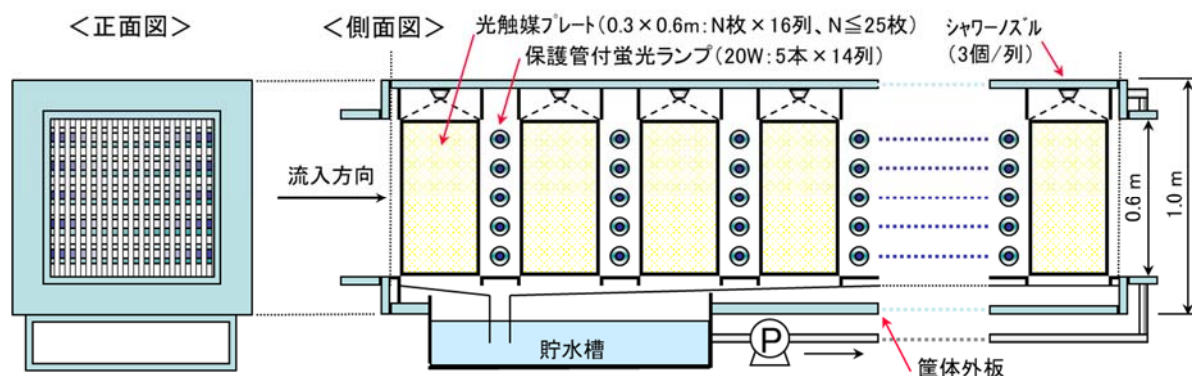


図 10 実証装置の光脱硝部内部構造 (長さ 6.0 m, 500~4000 m³/h)

ユニットを並列に多数接続することで対処できる。経済性試算においても、当時検討されていた濃縮-SCR 法や電子線照射法などと競争可能なレベルにあると判断された。

光触媒粉末の固定化は重要なポイントではあったが、固定化によって有効な表面積（＝処理能力）の減少が避けられないことも事実である。このため、光触媒粉末を流動層で用いる研究もなされた [15]。

2.4 パッシブ浄化技術

2.4.1 光触媒建材の開発

本技術は屋外で太陽光と建造物の表面を利用した空気浄化を目指すものであり、既存の建材や道路資材の性能を損なわずに、それらに高い光触媒活性を付与することを目指した。迅速な製品開発が必要なため、これまでの技術の蓄積がある企業との共同研究を進めたが、次項に述べる地方自治体による沿道実証試験が建材メーカーの研究開発を促した面もあった。

開発された材料の一部を表 1 に示す。このうち、セメントやコンクリートに混入したものの（セメント硬化体）は多孔質であるとともに、NO_x 等の酸化で生成する酸を中和する働きもあって、高い性能を示した [16]。この場合、コンクリート中のカルシウム等が消耗するが、10 年単位で影響が出る程度であった。建造物・構造物の表面にも適用しやすく、実際問題としては建造物よりは路面の活用が容易である。反面、ある程度の厚みに相当量の TiO₂ を混入させる必要があり、粘度上昇による組成の見直しやコスト上昇が課題であった。

表 1 共同研究等による主な実用材料の開発事例（名称等は開発当時）

名 称	内 容	企 業
「ST コート」	ローラー塗り等が可能なセメント系コーティング材	石原産業（株）、太平洋セメント（株）
「ノクサー」	舗装用インターロッキングコンクリートブロック等	三菱マテリアル（株）
「フォトリード工法」	アスファルト舗装への光触媒層直接散布	（株）フジタ
「エコーティオ」	無機系光触媒塗料	オキツモ（株）
大気浄化遮音壁	吸音材を収納した光触媒塗装パネル	積水樹脂（株）

別のアプローチは、器物表面への薄膜形成である。環境浄化機能を有する塗料やコーティング剤が開発されれば、適用範囲を大きく拡大できると期待された。耐熱塗料など特殊塗料の専門メーカーであるオキツモ（株）は、耐酸化性の高い無機系のバインダーにより、多孔質の光触媒塗膜を実現した。

図 11 に示すように、シリコン系バインダーを用いた塗膜では TiO₂ 含量の増加に伴って NO_x 除去性能は増加するものの、膜厚依存性はない。これに対して、アルコキシシラン系バインダーでは明確な膜厚依存性があり、塗膜の深い部分に存在する光触媒も機能する

ことが示された。

その後、汚れ防止や抗微生物用途に多くの光触媒コーティング剤が開発された。それらの特徴は、そもそも汚れが付きにくい緻密な nm レベルの薄膜を形成するものである。汚れの蓄積速度は大きくないので、光触媒量は少なくてもよいと考えられた。基材を保護するプレコート剤も併せて開発された。

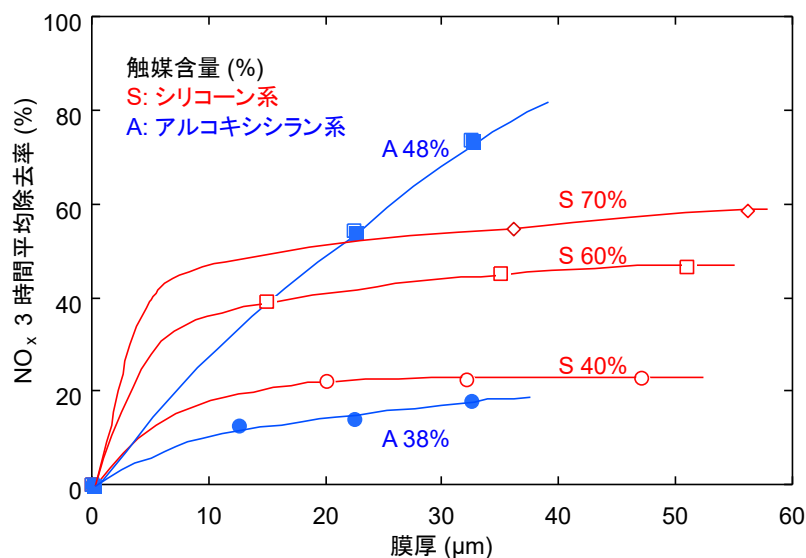


図 11 塗装塗膜の空気浄化能力の膜厚依存性

2.4.2 沿道実証試験

研究所建屋の屋上で洗濯物を干すかの如くにふっ素樹脂シートを大気に暴露したのち、回収・水洗して硝酸塩を測定することで、NO_x 除去能力があることを確認した。しかし、つくばでは大気 NO_x 濃度が低く、十分な評価ができなかった。このため、東京都内の幹線道路において、道路管理者の許可を得て、数 m² の光触媒パネル及び測定機材を設置して検証を行った（図 12）。光触媒材料の評価に用いたパネル（1.0 x 0.6 m）の構造を図 13 に示す。1)開放型は文字通り大気に開放して暴露するもので、下部に雨水タンクを設けているが、降水を 100%回収するのは難しい。接触する空気量も不明である。2)ガラス窓板付は降水の影響を排除するとともに、任意の空気量を設定して暴露するものである。3)降水検知シャッター付は反応生成物の降水による溶出を防ぐ開放型である。



図 12 都内幹線道路における評価試験

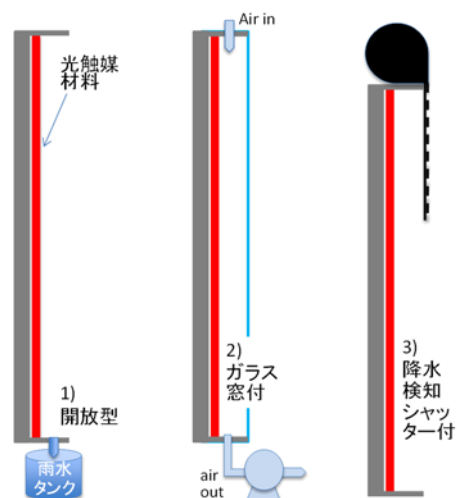


図 13 光触媒パネルの側面図

試験期間中の冬の 1 日における測定結果を図 14 に示す。沿道空气中的 NO_x 濃度は変動が激しいが、交通量に応じて概ね日中に高く夜間に低くなっていた。この日は晴れで、日中には最大で 3 mW/cm² 近くの UV-A 照度が得られていた。窓板付パネルを通過した空气中的 NO_x 濃度は空气の流量にもよるが、日中に著しく低下し、光触媒材料によって除去されることがわかる。夜間はあまり除去されていないが、同時に測定した SO₂ は夜間でもかなり除去されていた。

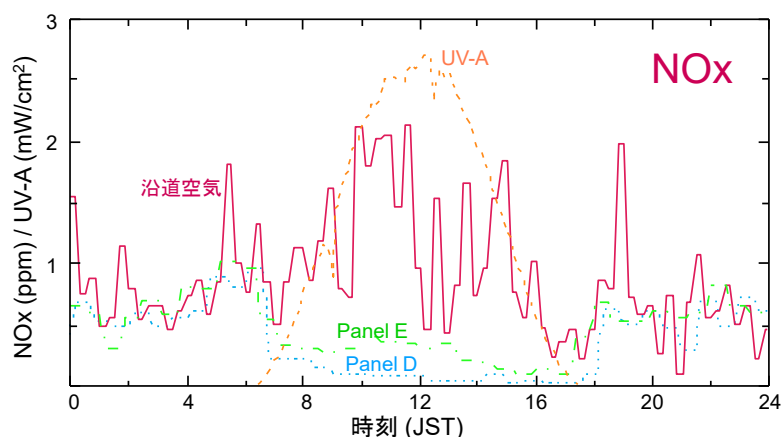


図 14 窓板付パネルを用いた沿道暴露試験結果の一例
空気流量 D) 15.5, E) 24.2 L/min (1994 年 2 月 17 日)

局地的な高濃度汚染に悩む大阪府はこの結果に注目し、1995 年度から 4 か年にわたって「光触媒による窒素酸化物分解建材の実用化に関する調査」を実施した [17]。企業への公募で集めた各種の試作建材の性能を沿道で評価した。また、当時の環境庁は地方自治体向けに光触媒による大気浄化の調査費を計上し、多くの自治体で実証試験が開始された。その概要と結果を表 2 にまとめて示す。

各地における長期沿道暴露試験から、概ね次のような結果が示された [18]。

NO_x 除去速度： 0.5～3.0 mmol/m²・d (汚染状況や気象条件に依存)

耐久性： 最大 3 年間程度の性能維持を確認

流下水の酸性度： pH 5～7

表面の白色度： 長期的に維持 (汚れ防止効果も発揮)

このうち、浄化材料表面を流下する降水は、含まれる硝酸量から計算すると pH が 2 以下になっても不思議ではない場合もあったが、実際にはほぼ中性であった。降水からは硝酸の量に見合うカルシウムやアンモニウムが検出されたことから、大気粉じん中のアルカリ成分が溶出して酸を中和したものと考えられた。この硝酸塩を含む降水が下水道に流入しても、下水処理に影響を及ぼすような量ではなかった。この結果に基づいて、西淀川公害訴訟等の和解条項には、光触媒の利用等が記載されるに至った [19]。

表 2 地方自治体等による主な実証試験とその結果

機関	試験内容	NOx 除去速度	除去能力の持続性	流下水の pH	防汚効果	備 考
大阪府 H8.1- H13.3	公募材料の 沿道暴露・ 通気試験、 濃度分布	30 - 35 mg- NO ₂ / ppm・ m ² ・h ^a	15 か月後 85%、2 年後に 65%の能 力を維持。半年ほ どで低下が目立つ 建材も	平均 6.8 - 7.8 (範囲 4.3 - 9.1)	2 年後の白 色度低下率 2 - 8%	建材表面での濃度低 下を確認。硝酸ガス の発生は検出され ず。ベンゼン等の分 解も確認
愛知県 H8.11- H10.3	沿道暴露 ・通気、降 水回収	0.06 - 0.10 mmol/m ² ・d	6 か月後でも変化 なし	6.1 - 7.3 (対照試 料より 0.4- 0.8 低下)	検討せず	セラミックス系試料の 場合
東京都 H9.8- H11.3	沿道暴露 ・通気、降 水回収、耐 久性	1.38-1.62, UV ランプ で 3.2 mmol/m ² ・d	紫外線強度が高 いとほぼ初期の除 去率を示し、19 か 月後も顕著な低下 なし	6 - 7.5 (範 囲 3.2 - 8.3)	対照シートで は 5 か月で 油膜汚れ目 立つ	浄化材料として最も 能力の高いフッ素樹 脂シートを使用
東京都 板橋区 H9.6- H13.3	沿道暴露、 回収洗浄	0.02 - 1.07 mmol/m ² ・d	3 年を経過しても ほぼ特性を維持	報告なし	変化小。毎 週洗浄による 退色あり	降水による損失を除 いた除去速度は 0.5 mmol/m ² ・d
大和町 H9.6- H12.3 ^b	沿道暴露、 降水回収	0.13 - 0.61 mmol/m ² ・d	検討せず (季節ご と 4 週間の試験)	検討せず	検討せず	散水器からの飛沫に よる損失あり
千葉県 H10.6- H11.3	室内通気、 沿道暴露、 降水回収	反応器を 用いた除 去率での み評価	洗浄すれば 5 か月 後も性能維持。 NO ₂ の生成は増え る傾向	6.5 - 8.0 (初期降 水は高め の傾向)	7 か月後、目 視/色差測定 で明瞭な変 化なし	TiO ₂ 脱落量 1.5 - 36.5 mg/m ² ・30 週は 無視できるレベル

^a 独自の浄化係数(除去量が NOx 濃度に比例することから、NOx 濃度で割り付けた時間当たりの除去量。反応器を用いた通気試験法で測定)。^b 建設省東京国道工事事務所(当時)を中心とする大和町交差点環境対策効果検証委員会

なお、空気浄化用光触媒塗料は防汚を目的とする光触媒塗料と塗膜設計が異なるにもかかわらず、道路沿道で著しい防汚効果を示した(図 15)。空気浄化機能は目視確認できないが、汚れがつかないことは光触媒が機能していることを示している。

2.4.3 大気拡散シミュレーション

道路沿道等での実証試験により、光触媒材料が自然環境下で継続的に大気汚染物質を除去することが確認されたが、実際に大気環境の改善効果を知ることは難しい。その場所での暴露量を測定できる小型のパッシブ(拡散)サンプラーなどを用いても、光触媒材料近傍での NOx 濃度減少を検出することは難しく、まして近隣の大気測定局において濃度変化が記録されることはなかった。このため、日本気象協会と共同で、大気拡散のシミュレーションを検討した。

いわゆるストリートキャニオンが形成されるモデルとして、幅 16 m (片側 2 車線)、深



図 15 沿道ガードレールにおける空気浄化用光触媒塗料の防汚効果(左:光触媒塗装品、右:従来品。東京都板橋区大和町交差点)

さ 5 m、中央隔壁付きの掘割道路を設定した。実在する道路を模したものではないが、海底トンネル坑口などでありうる構造である。路面、両側の擁壁及び隔壁両面に光触媒施工をするものとし（道路延長 1 m 当たりの浄化材料面積 36 m²）、道路に直交する風 3 m/s、交通量 8,000 台/h、NO_x 排出量 313 mmol/h/m-道路を仮定した [20]。

気流及び拡散・沈着の計算にはそれぞれ、LES（格子平均）モデル、ランダムウォークモデルを用いた。乾性沈着における沈着量 D と着地濃度 C_0 の関係から、浄化材料の能力を沈着速度 $v_g (= D/C_0)$ として与えることとし、風洞実験で実測した値 ($v_g = 0.7$ cm/s) を用いた。

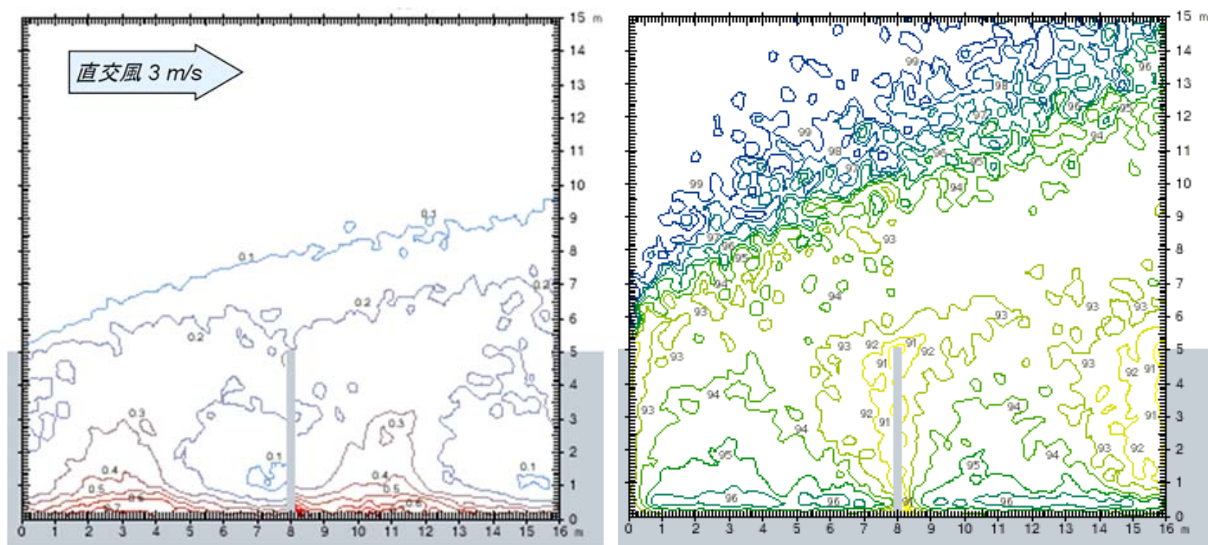


図 16 ストリートキャニオンモデルにおける NO_x 濃度の分布（左）浄化材料がない場合（ppm） 図 17（右）光触媒施工後（数値は浄化材料がない場合を 100 とした NO_x 濃度）

図 16 及び図 17 はこのモデル道路の断面で、灰色部分が道路及び構造物を示す。光触媒がない場合の自動車起源の NO_x 濃度分布を図 16 に示す。路面付近の濃度が高いのは当然であるが（最大濃度 1.15 ppm）、掘割内の空間では風上側に高濃度が出現し、隔壁で仕切られた空間内で渦が生じているものと考えられる。光触媒施工を行った場合（図 17）は、この状況を反映して、風下側の壁面近傍で NO_x 除去率が大きくなるとともに、効果は上空 10 m に及んでいることがわかる。掘割内空間での除去率の最大値は 12%、平均除去率は 6%程度であった。この結果は特定の条件における浄化効果の一例であり、また高々 12% の NO_x 除去率は行政側からの大きな期待に見合うものではなかったようである。しかし、一度設置すれば長期にわたって自然エネルギーだけで持続的に大気を浄化できる技術は唯一無二のものであり、平均 6%の除去率であっても、環境基準をわずかに超えるような地域の基準達成を広域にわたって支えることができると考えられた。

2.5 室内空気質の改善～可視光応答形光触媒

省エネルギーの要請から、住宅を始めとする建築物の気密性が高められた結果、1990年代にはいわゆるシックビルディング（シックハウス）症候群や化学物質過敏症の問題が顕在化した。建材からのホルムアルデヒドの放出が代表的な事例であり、2001年には厚生労働省が室内濃度指針値を定め、2003年には国土交通省が建築基準法を改正して建物の換気を強化するなどの対策が取られた。

このため、家庭やオフィス向けに多くの空気清浄機（アクティブ浄化装置）が開発された。光触媒方式は新たな技術のキーワードとして、当初は主流を占めていた。ろ過や電気集じんを原理とする粒子除去機構も採用して、花粉などバイオエロゾルにも対応する装置が上市された。

表 3 可視光応答形半導体光触媒の開発事例

種類	方法	特性等	開発者（例）
酸素欠損型 TiO_2	構造改変	～570 nm	エコデバイス（本稿）
窒素ドーピング TiO_2	構造改変	～650 nm	豊田中研、産総研（本稿）
白金化合物処理 TiO_2	表面修飾	>500 nm	石原産業
酸化銅担持 TiO_2	表面修飾	～480 nm	NEDO 橋本プロジェクト
酸化タングステン	非 TiO_2	～480 nm	東芝マテリアル

室内空間においても光触媒による壁紙等を利用した空気浄化は可能である。内装材による空気浄化が実現できれば、建築基準法で定められた換気回数（0.5 回/h）を低減し、更なる省エネルギーを目指すことも可能になる。しかしながら、白色蛍光ランプから漏れ出る紫外線はわずかであり、日中の窓際を除いて室内での紫外線照度は十分とは言いがたい。このため、建築基準法による換気回数の半減を目指して、 TiO_2 に代わる可視光応答形（JIS に合わせた表記）の光触媒の研究開発が進められた。その主な手法としては、 TiO_2 の構造改変、 TiO_2 の表面修飾、 TiO_2 以外の酸化物半導体、がある。これらの事例を表 3 に示す。

熱的還元による酸素欠損で TiO_2 が着色することは以前から知られていたが、安定な低次酸

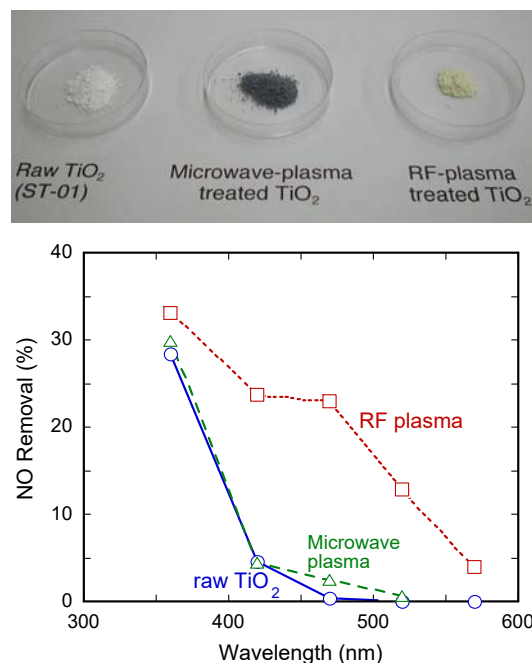


図 18 水素プラズマ処理 TiO_2 試料と NO_x 除去特性. TiO_2 0.2 g; NO 1.0 ppm, 1.5L/min; 光源 Xe 300W, 波長半値幅 20 nm.

化チタンは得られていなかった。エコデバイス（株）は 2000 年ごろ熱的に非平衡な表面処理技術として水素プラズマ処理を用いて、安定な酸素欠損型 TiO_2 を得た。特に高周波プラズマ処理品は淡黄色を呈し（図 18）、 TiO_2 の紫外活性に加えて、約 600 nm までの可視光活性を示した [21]。

可視光応答形 TiO_2 はあり得ないといわれていた当時としては驚異的な性能が示された。しかしながら、このタイプは年単位でみると、恐らく酸素欠陥の再酸化により、着色及び可視光活性が失われることがわかり、最終的に実用化には至らなかった。

続いて、格子酸素の一部を窒素で置換した窒素ドーパ TiO_2 の可視光活性が注目された [22]。しかしながら、従来のドーパ法では窒素置換率を高めることが困難であり、研究室では Sano ら [23] があらかじめ含窒素配位子をもつチタン錯体（チタン-ピピリジル錯体）を合成して、それを焼成することを考案した。得られた光触媒は従来品よりも強く着色し（図 19）、可視光領域における NO 除去性能を著しく高めることができた（図 20）。

これらの結果は、NEDO 循環社会構築型光触媒産業創成プロジェクト（2007～2011 年度）や可視光応答形光触媒材料の試験方法標準化へとつながっていった。

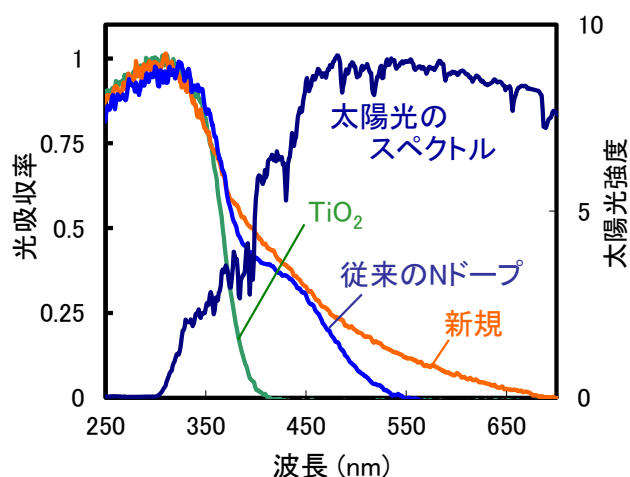


図 19 N ドープ TiO_2 の光吸収率

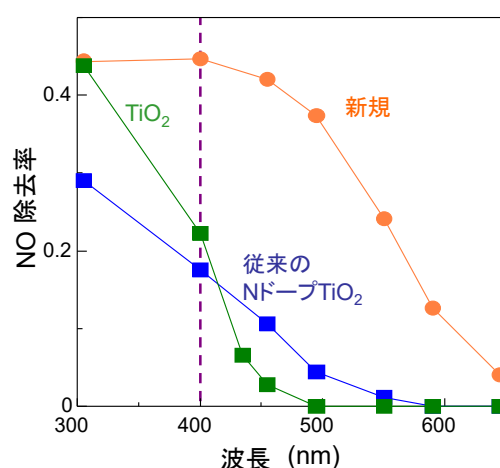


図 20 N ドープ TiO_2 の NO 除去活性

2.6 各種汚染物質への対応

以上の研究は NO_x を中心に進められたが、有害大気汚染物質（HAPs）や揮発性有機化合物（VOC）対策に合わせて、その対応も求められた。C, H, O だけから構成される VOC は最終的には水と CO_2 に分解されて生成物が残らないはずではあるが、高濃度や低湿度などの条件によっては重合物が生じたりして触媒活性が失われる場合があり、 NO_x 等とは異なる難しさもあった。ここでは事例を挙げるにとどめるが、アセトアルデヒド、ベンゼン、トルエン、塩化ビニル [24] などの VOC の処理を検討した。含硫黄化合物用の銀担持光触媒など、特定の VOC の分解効率を高めるための光触媒の開発も行った [25]。重合物が生じないようにするために、太陽光集光装置で熱化学反応を併用する方法も検討した [26]。

平川らはサリンなど化学兵器物質の分解・無害化も検討した [27]。

更には、 CH_4 や一酸化二窒素 (N_2O) といった温室効果気体の分解・除去も検討したが、残念ながら、通常の大気環境条件下で実用的な処理速度は得られなかった。大気中の分解速度から予想される結果ではあるが、 N_2O の場合 [28]、酸素のない条件では分解が進行するので、触媒の細孔構造や対象物質への親和性などを制御できれば処理が可能になるかもしれない。

2.7 試験方法の標準化

光触媒材料は汚れ防止用途であっても短期間にその効果を目視確認することは難しく、効果の小さい、あるいは効果のない製品も市場に出回ることになった。また、どのような材料や製品にも当てはまるが、表示される性能は試験方法によっても変化する。このため、客観的な試験方法の標準化が急務であった。

1999 年に空気浄化性能試験方法の予備的な標準化に着手し、これは 2002 年 1 月に標準情報 TR Z 0018「光触媒材料－空気浄化性能試験方法」として公表された。2000 年には業界団体もいくつかの試験方法を発表したが、世界に先駆けて公的な標準化を実施できたのは、以前から産総研には標準化マインドが醸成されていたためと言える。

2002 年には経済産業省の指導により、日本ファインセラミックス協会 (JFCA) に光触媒標準化委員会が設置されて、産学官の関係者を網羅するオールジャパン体制での標準化が開始された。光触媒は新技術ではあるが、ISO に新たな専門委員会 (TC) を作るには時間が掛かることから、無機機能性材料の範疇として、日本が幹事国を担う ISO/TC 206 (ファインセラミックス) を活用することとなった。光触媒の各機能 (空気及び水の浄化、汚れ防止、抗菌・抗ウイルスなど) について、JIS 及び ISO 試験方法の同時・集中的な開発がなされた。国内委員会では空気浄化分野を担当したが、2006 年に ISO/TC 206 の光触媒作業グループ (WG) のコンビナーに就任したため、すべての光触媒関連提案の審議に関わることとなった [29]。

空気浄化性能試験方法は TR Z 0018 という素地があったため、先陣を切って 2004 年に ISO に提案することができ、2007 年には図 21 に示す評価装置を用いる、世界初の ISO 光触媒試験規格を発行することができた [30]。

2006 年以降は可視光応答形光触媒材料の試験方法開発も併せて進めた (可

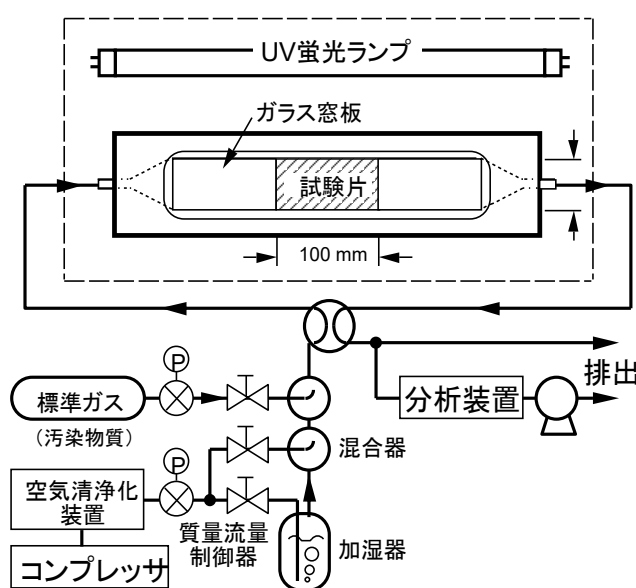


図 21 ISO 22197-1 で用いる材料評価装置

視光の波長範囲は研究分野で定義が異なるため、ISO では「屋内照明環境下の光触媒」という名称になった)。その結果、2024 年までに発行された ISO 規格は試験用光源規格も含めて 29 件となり、そのほとんどが日本提案である（表 4）。光触媒 ISO は英、仏、独、韓国、マレーシアなどの国家規格にも延べ 50 件以上がそのまま採用されている。当初、光触媒材料はまだ開発途上であり、適切な試験条件の設定ばかりではなく、議決権を有する P メンバー国の積極参加と実際に議論に加わるエキスパートの獲得にも苦労した。しかし、手持ちの案件が多かったため、不活発な P メンバーを共同提案の形で仲間に引き入れたこともできた。結果としては、先行逃げ切りに近い形で多くの試験規格を整備することができた。ISO 規格のほぼすべてに対応する JIS 規格 26 件（R 1701～）も制定されている。

これらの規格に基づいて、光触媒工業会（PIAJ）は性能判定基準、推奨試験機関、製品認証手続き、認証ラベルなどを定め、これまでに 100 件を超える製品を認証している。現在は業界認証であり、第三者認証には至っていないが、韓国及び台湾の工業会との間で、製品の相互承認（MRA）に向けて検討が進められている。

表 4 ISO/TC 206/WG 9 における光触媒材料試験方法等の標準化

機能	試験方法等	従来形（UV）			可視光形（屋内環境用）		
		提案	発行	番号	提案	発行	番号
セルフクリーニング	水接触角	2005	2009	ISO 27448-1	2013	2017	ISO 19810
	メチレンブルー法（独）	2006	2010	ISO 10678	—	—	—
空気浄化	窒素酸化物	2004	2016	ISO 22197-1 2nd	2012	2018	ISO 17168-1
	アセトアルデヒド	2006	2019	ISO 22197-2 2nd	2012	2018	ISO 17168-2
	トルエン	2006	2019	ISO 22197-3 2nd	2012	2018	ISO 17168-3
	ホルムアルデヒド	2008	2021	ISO 22197-4 2nd	2012	2018	ISO 17168-4
	メチルメルカプタン	2008	2021	ISO 22197-5 2nd	2012	2018	ISO 17168-5
	小形チャンバー法	—	—	—	2010	2014	ISO 18560-1
水浄化	ジメチルスルホキシド	2006	2010	ISO 10676	—	—	—
	溶存酸素法（日韓）	2013	2017	ISO 19722	—	—	—
	全有機炭素法（日中韓）	2017	2019	ISO 22601	—	—	—
微生物	抗菌（日中）	2005	2019	ISO 27447 2nd	2009	2014	ISO 17094
	抗菌（実環境）	—	—	—	2017	2020	ISO 22551
	抗かび	2008	2013	ISO 13125	—	—	—
	抗ウイルス	2010	2014	ISO 18061	2012	2016	ISO 18071
	防藻	2013	2016	ISO 19635	—	—	—
その他	光源	2006	2011	ISO 10677	2009	2013	ISO 14605
	LED 光源	2021		AWI 10820	2019	2023	ISO 24448
	CO ₂ 完全分解	—	—	—	2013	2018	ISO 19652
	簡易インク膜試験（英）	2015	2018	ISO 21066	—	—	—

国名の記載ないものは日本提案。斜体字の項目は審議中。2nd は改訂第 2 版。2024-03-31 時点。

3. 光触媒技術実現のキーポイント

3.1 新技術の可能性と信頼醸成

環境問題の解決には一般にエネルギーや労力の投入が必要である。燃焼管理の高度化により、経済性向上と汚染物質排出削減を両立させた自動車エンジン技術は我々が見習うべき理想の形態であるが、現実にはそのような事例は少ない。

環境に排出されて希薄な状態となった汚染物質を処理するのは更に非効率であり、そこへエネルギーを投入することは持続可能な方法とはいえない。しかし、現実には発生源で処理しきれておらず、環境浄化は時代の要請でもあった。太陽光を利用するという、本技術開発のコンセプトをまとめて、当時の公害防止特別研究制度（公害特研、環境庁一括計上の国立機関の公害防止等に係る試験研究費）に提案した際は、果たしてこのような都合のよい技術がありうるのか、開発しても実用化できるのか、と極めて否定的な見解が示された。

当時の環境浄化技術は閉鎖性水域の富栄養化や土壌汚染など汚染物質が比較的長くその場に留まる条件下で、持続的に機能する植物などを使った長期的な対策、いわゆるバイオレメディエーションが利用されているのみであった。大気汚染物質は排出された場所に留まることなく、風で流されていく。太陽光も常に安定して得られるものではない。更に、大気浄化機能付の建材を誰が購入するのか、民需となりうるのかという疑問も呈された。住宅の美観を維持できる建材であれば間違いなく売れるであろうが、周囲の空気を浄化しても目に見えるわけではないし、浄化された空気も流れて行ってしまうためである。

これらの疑問は現在に至るも解消されてはいないが、できるだけ浄化データを収集し、少なくとも怪しい技術ではないことを示すとともに、ユーザーとしての道路管理者・地方自治体にアプローチして、有効性をアピールした。幸いにも、1993 年開始の公害特研に採択されたあとは、当時の環境庁自らが研究開始をプレス発表し、局所的な高濃度汚染に悩む自治体での実証試験に便宜を計るなどの支援を得ることができた。国立研究所からの提案ということで、一定の信頼を受けた点はあるがたかっただけとも言える。

3.2 材料開発～共同研究の活用

TiO₂に代表される半導体光触媒は一般に粉末であり、環境浄化材料とするには各種の建材の表面を改変する必要がある。これを実現する方法には大別して、表面へのコーティングと材料への練り込みがあるが、いずれの場合も光触媒作用が災いして膜や基材の劣化が問題となった。TiO₂は白色顔料として塗料、インク、紙、繊維製品、化粧品等に多用されているが、顔料として使用する場合は TiO₂ 粒子をシリカやアルミナで被覆して光触媒作用を減殺している。それでも塗装塗膜などでは、チョーキングと称するバインダーの分解が生じる。有効な光触媒材料の実現のために多くの方法が提案されているが、耐酸化性のある無機系バインダーの使用や基材に対する保護層の導入が基本となっている。

また、環境浄化機能のうち、汚れ防止や抗微生物作用の場合はそもそも汚れを付きにく

くするために最表面に nm レベルの緻密な光触媒膜を形成することが行われる。この目的にはコーティング剤（塗料）が適用できる。一方、大気浄化の場合は建材等の最表面だけではなく、多孔質化した厚みの中でも汚染物質を処理することが効果的であった。特に、硝酸塩や硫酸塩といった不揮発性の反応生成物が生じる場合には、処理能力再生までの期間、それらを蓄えておく必要があり、多孔質化は不可欠であった。材料開発は研究室でも行っていたが、多孔質ながら十分な強度や多様な意匠性を有する実用的な建材等（セメント硬化体やゾルゲル塗料など）の開発には共同研究先の技術力が必須であった。

3.3 国内外での連携強化

大気浄化技術への期待が急速に高まるとともに、地方自治体、材料メーカー、市民団体等から研究室への問合せが著しく増加した。大気環境学会では大気浄化のセッションが常設となった。このような背景で、産学官連携、情報交換、情報発信・普及啓発、用途拡大の場として、1997 年に大気浄化光触媒研究会（2004 年に環境浄化光触媒研究会に改称）を発足させた。見学会や講演会の開催、海外調査の実施、試験方法の検討、書籍の出版などを通じて、ネットワークの拡大に努めた。この研究会は 2023 年まで存続した。

先進国、途上国を問わず、多くの国で大気汚染は重要な環境問題であった。海外の環境科学、光化学・光触媒、材料科学等の学会・国際会議にも積極的に参加・報告するとともに、実証試験現場での調査や指導を行った。東南アジアなどでは、産総研の国際協力制度も活用して、連携機関等への情報交換を図った。

特に国際標準化に関しては、ISO/TC 206 での提案採択や議論を円滑に進めるために、NEDO プロジェクトの一環として、2007 年にアジア光触媒標準化委員会（略称 CASP）を組織した。その概要を表 5 に示す。標準化に今なお隠然たる影響力を有する欧州がもし反対しても、アジアの少なくとも 5 か国が連携して国際標準化を可能にすることが目的である。アジア 10 か国の光触媒研究者及び標準担当者をメンバーとし、情報及び意見交換に

表 5 アジア光触媒標準化委員会（CASP, 2007～）の概要

項 目	内 容
目 的	欧州に依存しない、アジア地区での国際標準化協調体制構築（ISO/TC 206 加盟促進、試験技術の習熟、規格作成、試験所整備）、基準・ラベリング等の整備・統一の促進、製品普及・市場の拡大
参加者	中国、韓国、台湾、インド、インドネシア、シンガポール、タイ、フィリピン、ベトナム、マレーシア、日本の光触媒研究者・標準化機関担当者
開催と運営	年 1 回の会合＋資料送付・メール等による連携。ISO/TC 206 総会がアジア開催の場合はそれに連動して開催。欧州開催の場合はメンバー国持ち回りで開催。2012 年以降は PIAJ の自主事業となり、参加者は費用の自前確保が基本。
内容と実績	参加国の研究開発・製品・普及状況・諸制度の紹介、試験方法の共同提案（中国、韓国）、試験技術の移転、国際ラウンドロビン試験、試験機関の確保、異なる地域での性能・耐候性評価、製品の相互認証に向けた検討

より国際標準化及び製品普及の推進を目指した。最も有益だったのは、国際ラウンドロビン試験と参加各国での性能・耐候性試験の実施であり、有益な独自データの獲得につながった。日韓台による製品の相互承認（MRA）の検討もここから始まった。コロナ禍を経てハイブリッド会議となったが、継続を望む声が多く、現在も実施されている。

この分野の人材育成も重要な課題である。内外の博士研究員や研究生を受け入れるとともに、個人的には金沢大学及び長岡技術科学大学の連携大学院において、講義や論文指導を行った。求めに応じて、香港理工大学においても博士論文の審査を行った。

4. その後の推移と今後の展望

4.1 産業界の動き

東陶機器（株）（現 TOTO）は 1990 年頃に東京大学藤嶋研究室と共同でタイル等への光触媒コーティング技術を開発し、汚れ防止や抗菌作用に加えて「超親水性」表面の多方面への活用を図った [31]。その際に、知的財産の権利化を集中的に行い、自動車ドアミラーコーティングなど広く異業種を対象に、ライセンス事業を積極的に展開した。この囲い込み戦略は残念ながら、技術の普及にはつながらなかったが、知財戦略としては多くの研究対象となった。

産学官全体で光触媒製品の普及を進めるべく、2000 年に光触媒製品技術協議会と光触媒製品フォーラムが相次いで設立された。当初、それぞれが独自の性能試験方法を開発していたが、光触媒標準化委員会のもと、作業を分担するようになった。2006 年には光触媒工業会（PIAJ）として統合され、製品普及活動、試験方法標準に基づく製品認証、市場規模推計などを実施している。

4.2 諸外国への波及

4.2.1 パッシブ浄化技術

環境大気の直接的浄化手法は大きな反響を呼び、筆者の知る限り、中国（香港、北京、武漢、西安）、台湾、イギリス、イタリア、フランス、ベルギー、オランダ、ドイツ、デンマークなどで沿道実証試験が実施された。日本と同様に、地方自治体による試験も行われた。欧州の主な関連プロジェクトを表 6 にまとめて示す。

欧州では伝統的にディーゼルエンジン車が多く、NO_x 汚染が社会問題となっており、市民の関心も高かった。最初に行われた PICADA プロジェクトでは、海上輸送用コンテナをストリートキャニオンに見立てて実験を行い、40～80%という高い NO_x 除去率を報告した。PhotoPAQ プロジェクトでは欧州各地の沿道で実証試験を行った。プロジェクトを担った Kleffmann は、NO_x 除去速度は汚染物質の輸送で制限を受ける、ストリートキャニオンでの除去率は平均 2%、しかし他の方法と比べても大気環境の改善に一定の効果があると結論付けている [32]。

表 6 EU による光触媒プロジェクトの事例

略称	名 称	期間	予算	実施者
PICADA 大気浄化	Photocatalytic Innovative Coverings Applications for Depollution Assessment	2002/01-2005/12	€3.4 M (incl. EU €1.9 M)	GTM Construction, CTG-Italcementi. IT, DN, FR, GR, UK
COST 540 標準化	Photocatalytic technologies and novel nanosurfaces materials	2006/01-2010/01	EU €0.28M	Prof. Bahnemann, Dr. Peterka. DE, CZ, BE, CH, DN, ES, FN, IE, SL
SODIS-WATER 水処理	Solar disinfection as an appropriate household water treatment and storage	2006/09-2010/02	FP6-INCO 31650. €1.9M (2.5M)	McGuigan (IE), CIEMAT-PAS (ES), CH, GB, KE, ZA, ZW
NORMA-CAT 標準化	New materials & systems for air treatment & standardization	2009/09-2013/08	FUI, €2M	TERA Env., Saint-Gobain, AFNOR, IRCELYON (FR); CerTech (BE)
Photo-PAQ 空気浄化	Demonstration of Photocatalytic remediation Processes on Air Quality	2010/01-2014/06	LIFE programme: €4.0M (EU €2.0M)	IRCELYON, ICARE, Paris12 (FR), IfT, BUW (DE), LHTEE (GR), CTG (IT), BRRC (BE)
LIMPID 浄化材料	Nanocomposite materials for photocatalytic degradation of pollutants	2012/12-2015/11	FP7-NMP, €5M	CNR IPCF Bari (IT), CA, CH, DE, ES, GB, MY, TH
INTEC 簡易試験法	Smart inks as a standard test-ing tool for self cleaning surfaces	2013/01-2014/06	FP7-NMP, €0.52 M (EU €0.48 M)	J. Krysa (CZ), A. Mills (GB), S. Pillai (IE), Millennium (GB)

最近、韓国でも大規模な大気浄化光触媒の国家プロジェクトが実施された（2018/06～2023/02、国土交通省予算総額 150 億ウォン）。技術アドバイザーとして招かれたが、折悪しくコロナ禍の期間と重なり、当初計画通りには進まなかった模様である。

4.2.2 海外の産業界

日本の業界活動をみて、韓国光触媒協会（AKP, 2003）、台湾光触媒産業発展協会（TPIA, 2004）、中国光催化協会（PIAC, 2007）が設立された。欧州でも、フランス光触媒連盟（FFP, 2006）が設立された。FFP は 2009 年に、ドイツ応用光触媒連盟、イベリア光触媒協会、及び英国及びアイルランド半導体光触媒ネットワークを束ねて、欧州光触媒連盟（EFP）に発展した。しかしながら、その後急速に活動が低下し、EFP と FFP は 2017 年に解散している。2013 年にはチェコの光触媒協会（CSAF）が発足した。PIAJ はこれらの団体とも連携を図っている。

4.2.3 国際標準化

予想されたことではあるが、日本主導の急速な ISO 標準化は軋轢も生むことになった。伝統的に標準化では主導権を取りたいフランスはイタリアと組んで、2008 年に欧州標準化委員会（CEN）に TC 386（光触媒）を設立した。議長、国際幹事ともにフランスが就任した。当初は Saint-Gobain, Cristal Global, Italcementi, Ahlstrom, Evonik, Kronos といった

錚々たる企業を含む 18 か国の参加のもと、ISO/TC 206 にはない規格の標準化を目指すということであった。地域規格である欧州規格（EN）は本来、ISO 規格の下に位置づけられるものであるが、ダブルスタンダードとなる可能性はあった。実際、これまでに発行された EN 規格 5 件、TS 1 件に類似のものが無いとは言えない。

ISO/TC 206/WG 9 はリエゾンを組んで情報交換に努めた。CEN は決して仲良しクラブではなく、これも欧州の伝統なのか、会議では歯に衣着せぬ議論が戦わされた。その結果、イギリスやドイツが離反し、彼らの標準化は ISO/TC 206 で進めるようになった。EFP の解散とともに産業界の後ろ盾を失い、直近の CEN/TC 386 の活動は著しく低下している。

ISO での筆者らの国際標準化では迅速に各種試験方法を整備するという使命があり、いわゆる戦略的な標準化はできなかった。ただ、CEN の空気浄化試験方法は（日本企業の特許を避けて製造する）イタリアのセメント会社などの製品の評価が高まるようにできおり、ISO の試験条件を厳しくしておいてよかったと言える。

4.3 応用製品の現状

1999 年に三菱総合研究所は、光触媒全体の市場が 2005 年に 1 兆円産業になると予測した。英国 BCC Research (2015, 2021) は 2020 年の世界市場は 29 億 USD (年成長率 12.6%) に、2026 年には 51 億 USD (年成長率 10.5%) になると予測している [33]。実態はどうであったか。PIAJ が取りまとめた国内の事業規模の推移を図 22 に示す。統計の取り方は何度か変わっているが、期待されたほどには伸びず、600 億円程度で飽和したようにも見える。

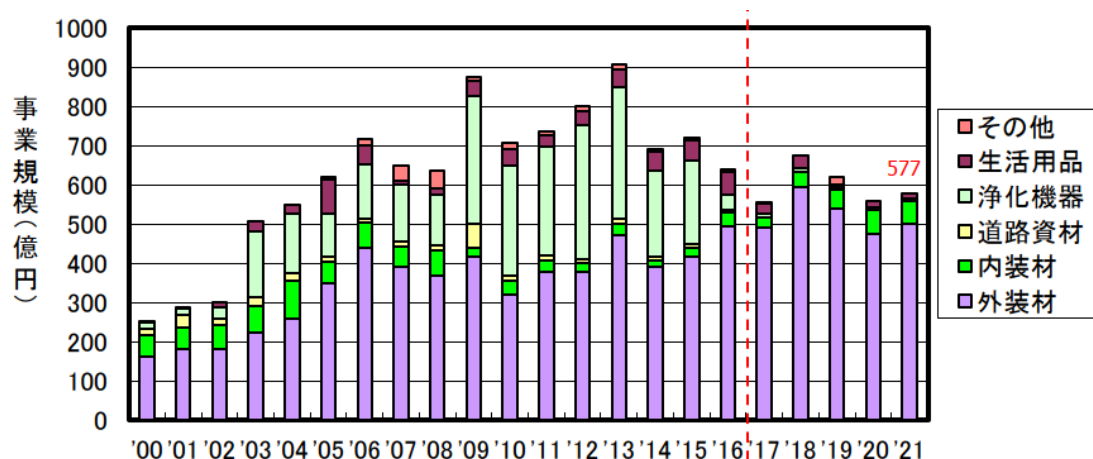


図 22 光触媒製品の分野別事業規模の推移（資料：光触媒工業会）

2016 年までは推定値、2017 年以降は会員企業アンケート集計による売上実数

分野別に見ると、まず「道路資材」の割合は小さく、最近は見えなくなっている。これは、大気浄化用材料は実証試験等で施工されたが、その後は普及しなかったことを意味している。大きな期待に見合う浄化効果を発揮できなかったことに加えて、セメント等では

光触媒グレードの TiO_2 を大量に混合しなければならない高コストも一因であった。図 22 に示される通り、近年は建築用外装材及び内装材がほとんどであり、汚れ防止（セルフクリーニング）や抗菌・抗ウイルス機能を訴求したものとなっている。汚れ防止目的でも、副次的効果として空気浄化機能を謳った製品は多い。大手住宅メーカーが相次いで外装材に採用し、一部は標準仕様となったことから、安定した需要がある。キーワードとしての光触媒は約 30 年を経てやや使い古された感があり、関係する企業や関係者もかなり代替わりしたが、2020 年～2022 年の新型コロナウイルス禍により再評価された面もあった。

4.4 大気環境と対策ニーズの変化

4.4.1 パッシブ浄化

我が国の代表的な自動車大気汚染事例として、東京都板橋区の対策を述べる。同区の大和町交差点では国道 17 号線（中山道）と都道環状 7 号線が交差しており、更に首都高速 5 号線が国道 17 号線の上を走っている（図 23）。当時の交通量は 23 万台/d で、 NO_2 及び SPM 濃度の年平均値で全国ワースト 1 となっていた。このため、1993 年に大和町交差



図 23 三層構造の東京都板橋区大和町交差点（国道 17 号線の北側を望む。首都高速道路上下線の橋脚中央に換気施設が見える）

点環境対策検討委員会が設置された。2001 年には大気浄化技術評価委員会に改組され、表 7 に示す総合的な対策を推進した。光触媒は数社の材料を用いて沿道評価試験を開始した。

表 7 板橋区大和町交差点の大気汚染対策案（1997～）

	対策案	概 要
1	吸引ダクト設置	国道 17 号に吸引ダクトを設置し、大気を拡散
2	緩衝地帯設置	国道 17 号沿道のビルを移転し、緩衝地帯を設置
3	換気施設設置	首都高速の橋脚に換気設備を設け、大気を拡散
4	交差点部セットバック	交差点 4 隅のビルを移転し、スペースを設置
5	中央分離帯からの排出	吸引ダクトから中央分離帯へ排出し、大気を拡散
6	光触媒による NO_x 除去	光触媒技術を利用, 1998～
7	土壌による NO_x 除去	土壌等を用いた機械式システムを整備, 2001～
8	沿道環境整備	低騒音舗装、沿道緑化、高架橋吸音板設置など

結果として、交差点全域として効果が計測できたものは交差点中央の首都高速橋脚に設置した換気施設のみであり、光触媒や土壌脱硝の効果は設置場所近傍にとどまった。最終的には、交差点北西方向の建物を撤去したことで、大気の流れが大きく改善され、自動車

単体対策とも相まって、環境基準を満たすこととなった。この委員会は現在も存続し、検証を続けている。

4.4.2 アクティブ浄化

図 22 の「浄化機器」は家庭用並びにオフィス用の空気清浄機などで、一定の市場規模を有していたが、10 年ほど前にほぼ姿を消している。VOC 除去の場合は CO_2 に完全に分解されるまでにアルデヒド類など中間体の生成の可能性があること、また光照射装置がコスト高でかつ寿命があるために、放電方式などにとって代わられた。一方、光触媒方式は VOC の中でも臭気成分の除去に適している。近年はレストランや食品工場などが望まない臭気を発する迷惑施設とみなされる場合があり、厨房用の脱臭装置として、処理能力 1,000～150,000 m^3/h 規模のものが相当数設置されている [34]。

より大規模な道路トンネル用としては、残念ながら光触媒方式は採用されなかった。 NO_x の大気環境基準は NO_2 について定められているが、筆者は前駆物質である NO も当然除去すべきと考えていた。NO は吸着剤等に捕捉されにくいのにに対し、光触媒方式は NO、 NO_2 ともに処理できるメリットがあった。最終的に国土交通省は NO_2 のみを除去するとして、吸着剤／吸収剤方式が採用された。

首都高速道路（株）は 2007 年より順次、日本最長の都市トンネルである中央環状線山手トンネル（地下 30 m、延長 18.2 km、2015 年 3 月に板橋から品川まで全線開通）の換気設備 13 か所に低濃度脱硝システムを設置した。その模式図を図 24 に示す。各換気設備の能力は約 80 万 m^3/h で、電気集じんにより SPM を 80%以上、吸収又は吸着方式により NO_2 を 90%以上除去する世界初の大規模環境装置群である [35]。山手通りには高さ 40 m の換気塔が林立している。光触媒方式ではないものの、世界的な環境プロジェクトが身近で実現したことは感銘深い。

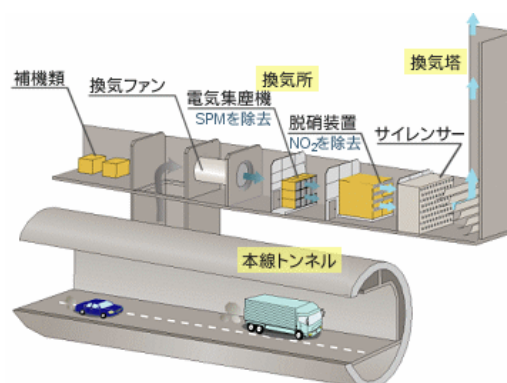


図 24 トンネル用低濃度脱硝装置
（首都高速道路による）

4.5 化学物質管理の問題

欧州では 2007 年に設立された化学物質庁（ECHA）が立て続けに化学物質に関する規制を発表し、それが世界に広がったために、企業の開発意欲に冷や水を浴びせる形となった。最初はナノ物質であり、改正 REACH 規則により評価登録が必要となった。 TiO_2 光触媒としては活性の高いナノ粒子が用いられている。光触媒材料の使用過程で風化・損耗した場合でも、ナノ粒子として飛散する可能性は極めて低いと思われるが、絶対に飛散しないと証明することも難しい。2013 年には biocide（殺生物剤）の EU 指令が発せられた。殺虫剤などの規制を目指したものではあるが、表面に活性酸素を生成し、抗菌・抗ウイルスを

謳う光触媒も対象となる。最近では TiO_2 そのものに対する発がん性の疑い（カテゴリー 2）により、欧州では食品添加物としての使用が禁止された。 TiO_2 は顔料や化粧品としても大量に使用されており、本格的な規制が行われればその影響は甚大であるが、科学的な知見は確定しておらず、業界団体による提訴もなされている。

4.6 本研究の意義と課題

4.6.1 環境汚染のリスク管理

環境問題の解決は発生源での排出抑制が大原則ではあるが、未開発又は不十分な対策技術、局地的な高濃度汚染、自然界由来の物質などの場合は環境浄化が必要になることがある。本研究は拡散の速い大気汚染物質であっても、それを受容する側での対策が可能であることを実証した。有害化学物質対策は 1990 年ごろから、ハザード管理からリスク管理に移行していった。有害物質を環境から排除することよりも、有害物質への暴露量を減らすことに意味があるということである。特に、日常的に多くの時間を過ごす生活環境において、有害汚染物質への暴露が低減されることには大きな意味がある。逆に言うと、すべての環境を一律に浄化する必要はないのである。その意味で、光触媒が活躍できる場面は大いにあると考えられる。

4.6.2 開放空間での効果について

パッシブ浄化では既存の建造物・構造物の表面を活用することになるが、風が最終的に壁面に到達するときには風速は 0 となる。壁面近傍には境界層が生じて汚染物質の輸送が不十分となる。凹凸の激しい壁面や風が通り抜けるルーバー式の壁など、街路に構造物を新たに作ることができれば、除去効率を改善できたはずであるが、そもそも風が吹き抜けると遮音効果が失われることもあり、このような検討は十分にできなかった。

パッシブ浄化を行う開放的な空間において、光触媒の性能は照度や汚染物質濃度など環境条件で変化する。したがって、標準的な条件で性能を規定しても、現場では必ずしもそれを保証できないことになる。空気浄化の場合は性能を目視確認できないが、たとえば汚れ防止の場合、建物外壁の日陰部分が汚れるというクレームが発生しうる。我が国では品質に対する要求が厳しく、一部でも機能しないと全体がだめという評価になりがちである。

使用条件に依存するサービスとしては、インターネット通信などがある。その速度は「ベストエフォート」と称して、最大の能力が示されるが、それを保証するものではない。その分、サービスは安価に提供される。このような考え方が一般の工業製品に適用されてもよいはずであるが、特に我が国ではなかなか受け入れられない印象がある。

4.6.3 研究の管理と戦略

研究のマネジメントに関しては反省すべき点が多々ある。まずは有効な知的財産を確保することができなかった。産総研が発足してからは知財獲得の環境が大きく整備されたが、

研究開始時の特許相談レベルでは、自然の力の利用は対象外、と門前払いであった。そもそも当時の環境研究は公共の役に立てれば十分との意識があった。一方で、化学の分野では技術開発のリードタイムが長く、特許権も意外と早く切れるので、確かに特許は技術の普及を促進する制度であることを実感したこともあった。国際標準化についても、先に述べたように、とにかく合意を得て迅速に発行するのが最大の任務であり、戦略的な規格作りにはならなかった。

次に、外部からの問合せや技術相談等の殺到により、自ら実験データを取ることがほとんどできなくなった。研究室のメンバーにも手伝ってもらったが、それぞれ通常の業務がある。増員要求はタイムラグが大きいし、一時のブームに合わせて採用すると、研究者の専門分野が偏ったものになるかもしれない。異なる研究分野のリソース不足を補うために、外部と積極的に共同研究を実施したが、その連絡や事務作業だけでも膨大なものとなった。言い訳に過ぎないが、結果として、学術論文を十分に書くことはできなかった。

4.7 若干の思い出話

公害特研への提案では、ヒアリングの場で審査側から否定的な見解が示されたが、後日になっても質問は続いた。質問が来るということはまだ当落線上に残っていることを意味する。採択発表間際まで質疑応答をしていたので、恐らく最後尾で採択されたものと思われる。

国立研究所にはお墨付きを求めて、怪しい技術の評価が持ち込まれることがよくある（悲しいことに、素晴らしい技術が発掘されることはほとんどなかった）。そうした中で、研究所職員が自ら怪しい技術を提案するわけにはいかない。本提案は前例がなく、様々な状況でうまく機能するか確信はなかった。研究開発が失敗すると、研究者生命を失う危険もあった。そのような思いで最初の試験結果を得て、当時の環境庁に報告したときに、担当官はこんな方法で大気を浄化できるとは全く想像できなかったと、ことのほか喜んでくれた。筆者としても不安を解消でき、以後の研究開発の励みになった。

新しい研究分野では期待値が高いためか、研究者のみならず関係者も成果や適用範囲を過大に評価しがちであった。これは日本ばかりではなく、世界中共通していた。大先生と呼ばれる権威もその先頭に立っていた。筆者は努めて冷静に対応していたつもりであったが、そのうちに、世間ではCT触媒、空気触媒、果ては無光触媒などと、科学的に全く根拠のない商品が続々と登場してきて衝撃を受けるとともに、パンドラの箱を開けるきっかけを作ってしまったかと頭を抱え込んでしまった。空気清浄機ではマイナスイオン他、原理や効果が不明な製品を大手家電メーカーが堂々と製造販売するようになり、驚きを禁じ得なかった。

環境団体や地域住民からも激励の言葉をいただいたりしたが、間合いの取り方は難しい。切実な問題を抱えている人たちに、軽々に期待を述べるのは逆効果を生むこともある。

道路沿道など現場での試験にも多く携わった。交通量は多いほど、日射は強いほど、効

果が明らかになるはずである。と考えて、東京都内でも有数の幹線道路での実験許可を申請した。腕章や夜光ベスト着用など、道路管理者から指示される安全ルールを守りつつ、そこで1日作業すると、ひどい騒音・振動・排ガスに加えて、ばいじん・粉じんを浴びて、体も機器もべたべた・ざらざらになった。環境改善に役立つ研究を行うためには、まずは劣悪な環境に身を置く必要があることを知った。

現場でのデータを無駄にしないためには、不測の事態を想定した周到な準備が極めて重要である。これには酸性雨移流の観測航海など、フィールド調査の経験が大いに役立った。とはいえ、研究所から通える都内であれば、機器の不備や消耗品の不足があっても対処可能ではあるが。

ロンドン市内の道路で試験施工が行われたころ、どこで調べたのか、自宅に英国の新聞社からコメントを求める電話がかかってきて、家族を慌てさせたことがあった。

ISOではWGの世話係をコンビーナと称している。その改選時に、当初は標準化に無関心だったドイツから、懇意にしている有名教授が立候補してきたため、投票で決することとなった。知名度では負けているのでまずいと思ったが、結果は大差で退けることができた。以降は任期3年であるが、再任を妨げない実質無期限であり、現在に至っている。ただし、規格を多数作成したために、既存規格の定期見直し作業に追われている。

5. まとめ

太陽光で機能する光触媒を浄化材料とする、大気汚染物質を受容する側での新たな環境対策手法を提案した。自動車排ガス対策が喫緊の課題という時代背景もあって、多くの関係者の関心を集め、関連技術を含めて研究開発を進めることができた。大気浄化光触媒材料は数十万 m² に施工されたものと推定される。



図 25 泉大津市の新型遮音壁（長さ 500 m）

表 1 に示した各種材料は現在でもほぼ入手可能である。大阪府が評価結果に基づいて建設した泉大津市の府道 29 号線沿いの新型遮音壁は、落書きやへこみはあるものの、四半世紀を経て現存し、光触媒遺構？となっている（図 25）。大和町交差点や名阪国道（三重県伊賀市）のガードレール、全国各地で広範囲に施工されたコンクリートブロック舗道なども残っている。ただし、特段の表示はないのが普通なので、知る人ぞ知るという状況である。

筆者自身は触媒研究者ではないので、対策技術として何が何でも光触媒という考えはなかったが、人為エネルギーの投入なしに環境問題を改善できる可能性があるこの技術は大変魅力的に映った。経済官庁所管の研究所職員としては、環境保全と産業振興の両立や環境ビジネスの開拓を目指したいという思いもあった。当時の職場で挨拶代わりに交わされ

た「本格研究」というキーワードも常に頭の片隅にはあった。

その結果、カタカナ語があふれるこの世界で、純日本語としても美しく響く光触媒という言葉の先に光明を見いだせたか？ 残念ながら、自然のエネルギーに任せるだけでは、発生源対策を補完する能力として不十分であった。結果としては環境技術の海に一石を投じただけで、有効なビジネス創出には至らなかった。筆者自身は束の間の夢を見せてもらったが、多くの人々を巻き込んでお騒がせしたのも事実である。とはいえ、図らずも巻き込まれてしまった人々も、実はこの新材料の魅力に取りつかれていたと信じたい。自動車排ガス問題は最終的には大型トラック・バス等の単体規制を中心に、総合的な施策で解決されたといえるであろう。

環境問題では多くの要素や利害が絡み合い、解決のルートや到達点は一つとは限らず、全体像が見えていない場合も多い。本来ならば、環境研究者は幅広い見識や深い洞察力を備えていることが不可欠であった。その上で、技術開発が社会に受け入れられるには、ご縁とでもいうべき巡り合わせやタイミングも重要であることを改めて感じている。

すぐに役立つ成果の出にくい環境分野でも、かつてはそれなりの資金のもとに5年単位の研究が許されていた。筆者は大気汚染物質の計測や汚染メカニズムの研究から始めて、一つの環境問題が解決に向かう過程を目の当たりにすることができた。問題の解決はそれに関係する研究や研究者を不要にすることも意味するが、(今にして思えば) 古き良き時代に楽しく研究させていただいたことに感謝せねばなるまい。

6. 謝辞

本研究は当時の公害防止特別研究費（環境庁一括計上予算）を中心に、科学技術庁やNEDOからの研究費で実施された。研究所入所以来の指導者であった指宿堯嗣氏の導きと叱咤激励がなければこの研究は実現に至らなかった。松澤貞夫、忽那周三、小原ひとみ、根岸信彰、佐野泰三、中村 功、大古善久、平川 力の各氏を始めとする研究室の同僚、試料調製や分析をお願いした契約職員、並びに埼玉工業大学等の卒業研究生諸氏に恵まれ、その知恵と熱意に助けられた。研究所幹部の理解や事務系職員による円滑な対外連携等は強力な支援であった。一人ずつお名前を挙げることはできないが、研究開発の推進を外部から支えていただいた経済産業省、環境省、地方自治体の皆様、また、共同研究、研究会、標準化などで苦楽を共にした方々にも、この場をお借りして深甚なる感謝の意を表する。

7. 引用文献

- [1] 梶井克純, 光化学スモッグ, 大気環境の事典, 朝倉書店, 2019, pp. 26-27.
- [2] B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts Jr., *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, Wiley-Interscience, 1986.
- [3] 片岡正光, 竹内浩士, 酸性雨と大気汚染, 三共出版, 1998.

- [4] K. Takeuchi, T. Yazawa and T. Ibusuki, Heterogeneous photocatalytic effect of zinc oxide on photochemical smog formation reaction of C₄H₈-NO₂-air, *Atmos. Environ.*, **17**(11), 2253-2258, 1983.
- [5] K. Takeuchi and T. Ibusuki, Heterogeneous photochemical reactions of a propylene-nitrogen dioxide-metal oxide-dry air system, *Atmos. Environ.*, **20**(6), 1155-1160, 1986.
- [6] 竹内浩士, 村澤貞夫, 指宿堯嗣, 光触媒の世界, 工業調査会, 1998.
- [7] 環境省, "実行可能なより良い技術"の検討による評価手法の手引き ー環境影響評価における評価手法の考え方ー 第5章, 2000.
http://assess.env.go.jp/files/0_db/seika/0053_01/2.html.
- [8] 竹内浩士, 西方 聡, 光触媒による大気環境浄化と低濃度脱硝技術, *環境管理*, **32**(8), 915-922, 1996.
- [9] 竹内浩士, 光触媒による大気環境浄化, *化学と工業*, **46**(12), 1839-1841, 1993.
- [10] 竹内浩士, 光触媒による環境大気の浄化・修復技術, *大気環境学会誌*, **33**(3), 139-150, 1998.
- [11] 竹内浩士, 汚染された大気を浄化する技術, *大気環境の事典*, 朝倉書店, 2019. 270-271.
- [12] 指宿堯嗣, 竹内浩士, 忽那周三, 空気中低濃度窒素酸化物の除去方法. 特願昭 63-45473 (特許登録第 1613301 号), 1988.
- [13] N. Negishi and K. Takeuchi, Preparation of TiO₂ thin film photocatalysts by dip coating using a highly viscous solvent, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **22**(1), 23-31, 2001.
- [14] T. Ibusuki and K. Takeuchi, Removal of low concentration nitrogen oxides through photoassisted heterogeneous catalysis, *J. Mol. Catal.*, **88**(1), 93-102, 1994.
- [15] S. Matsuda and H. Hatano, Photocatalytic removal of NO_x in a circulating fluidized bed system, *Powder Technol.*, **151**(1-3), 61-67, 2005.
- [16] 村田義彦, 光触媒コンクリートによる大気浄化, *コンクリート工学*, **45**(5), 131-135, 2007.
- [17] 環境保全再生機構, 各種技術を用いた局地汚染対策設計手法に関する調査 ～土壌・光触媒を用いた大気浄化システム～, 2002/03.
https://www.erca.go.jp/yobou/taiki/research/h16_06.html.
- [18] 竹内浩士, 指宿堯嗣編, 光触媒ビジネス最前線, 工業調査会, 2001.
- [19] 西淀川公害訴訟原告団・弁護団, 西淀川地区道路沿道環境に関する連絡会 (第 27 回) 14 2024 3. <http://aozora.or.jp/wp->

content/uploads/2016/05/240314genkoku_documents.pdf.

- [20] 山崎哲夫, パッシブ大気浄化材料の設置効果の数値シミュレーション, 第41回大気環境学会年会講演要旨集, 2000, pp. 128-129.
- [21] K. Takeuchi, I. Nakamura, O. Matsumoto, S. Sugihara, M. Ando and T. Ihara, Preparation of visible-light-responsive titanium oxide photocatalysts by plasma treatment, *Chem. Lett.*, (12), 1354-1355, 2000.
- [22] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, **293**, 269-271, 2001.
- [23] T. Sano, N. Negishi, K. Koike, K. Takeuchi and S. Matsuzawa, Preparation of a visible light-responsive photocatalyst from a complex of Ti^{4+} with a nitrogen-containing ligand, *J. Mater. Chem.*, **14**(3), 380-384, 2004.
- [24] T. Sano, S. Kutsuna, N. Negishi and K. Takeuchi, Effect of Pd-photodeposition over TiO_2 on product selectivity in photocatalytic degradation of vinyl chloride monomer, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **189**(2), 263-270, 2002.
- [25] S. Kato, Y. Hirano, M. Iwata, T. Sano, K. Takeuchi and S. Matsuzawa, Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silver-deposited titanium dioxide, *Appl. Catal. B: Environ.*, **57** (2), 109-115, 4 2005.
- [26] T. Sano, N. Negishi, K. Takeuchi and S. Matsuzawa, Degradation of toluene and acetaldehyde with Pt-loaded TiO_2 catalyst and parabolic trough concentrator, *Solar Energy*, **77**(5), 543-552.
- [27] 平川 力, 米良信昭, 佐野泰三, 根岸信彰, 竹内浩士, 光触媒による化学剤の分解, 薬学雑誌, **129**(1), 71-92, 2009.
- [28] T. Sano, N. Negishi, D. Mas and K. Takeuchi, Photocatalytic decomposition of N_2O on highly dispersed Ag^+ ions on TiO_2 prepared by photodeposition, *J. Catal.*, **194**(1), 2000.
- [29] 竹内浩士, 平川 力, 佐野泰三, 光触媒材料普及に向けた標準試験方法の確立, セラミックス, **48**(10), 810-815, 2013.
- [30] ISO 22197-1:2007 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials — Part 1: Removal of nitric oxide.
- [31] 渡部俊也, 米山茂美, TOTO における光触媒の開発と事業化, <https://paperzz.com/doc/6542577/>.
- [32] J. Kleffmann, Can photocatalysis help to improve urban air quality?,

https://www.fgsv-verlag.de/pub/media/pdf/002_109_Kleffmann_Can_photocatalysis_help_to_improve_urban_air_quality.pdf

- [33] BCC Research, Photocatalysts: Technologies and Global Markets, BCC Publishing, 2021. <https://www.bccresearch.com/market-research/advanced-materials/photocatalysts-technologies-markets-report.html>.
- [34] 生田博美, 光触媒脱臭装置 PCF, *産業機械*, (721), 37-39, 2010.
- [35] 田中勉, 村上薫, 森田侃志, 児玉英明, 中央環状新宿線への低濃度脱硝設備の導入, *西松建設技報*, **31**(13), 75-80, 2008.

8. 著者略歴

竹内 浩士 (TAKEUCHI, Koji)

1979 年 北海道大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了

1979 年 工業技術院公害資源研究所 公害第二部 研究員

1989 年 理学博士 (北海道大学)

1990 年 米国ローレンスバークレー研究所 客員研究員 (～1991 年)

1994 年 資源環境技術総合研究所 温暖化物質循環制御部光利用研究室長

2002 年 独立行政法人産業技術総合研究所 企画本部 総括企画主幹

2004 年 同所 環境管理技術研究部門 総括研究員

2009 年 同所 環境管理技術研究部門 副研究部門長

2012 年 同所 評価部首席評価役

2015 年 定年退職

2017 年 一般社団法人産業環境管理協会 執行理事

2021 年 産業技術総合研究所名誉リサーチャー

主な受賞歴

1997 年 大気環境学会賞 (進歩賞相当)

2013 年 工業標準化表彰 (経済産業大臣表彰)

受理日：令和6年6月18日
