(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2006 年7 月6 日 (06.07.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/070554 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 31/10 (2006.01) *G01N 21/76* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/021914

(22) 国際出願日: 2005 年11 月29 日 (29.11.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2004-375514
2004 年12 月27 日 (27.12.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町４－１－８ Saitama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上 晴夫 (INOUE, Haruo) [JP/JP]; 〒1920397 東京都八王子市南大沢１－１ 首都大学東京大学院工学研究科内 Tokyo (JP). 呉 行正 (WU, Xing-Zheng) [CN/JP]; 〒9190017 福井県福井市文京３－９－１ 福井大学工学部材料開発工学科内 Fukui (JP).

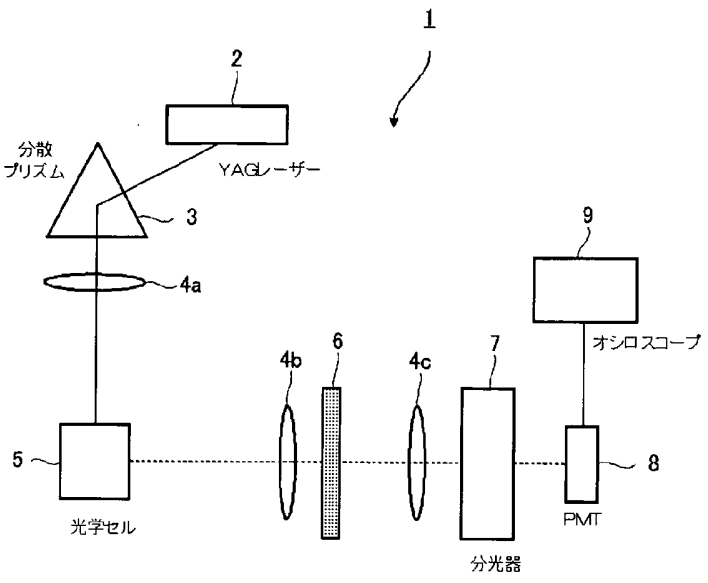
(74) 代理人: 杉原 鉄郎 (SUGIHARA, Tetsuo); 〒1020084 東京都千代田区二番町１－２番町ハイム１００７ Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,

[続葉有]

(54) **Title:** PHOTOCATALYTIC ACTIVITY EVALUATION METHOD AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY EVALUATION APPARATUS

(54) **発明の名称:** 光触媒活性評価方法及び光触媒活性評価装置



2 YAG LASER
3 DISPERSING PRISM
5 OPTICAL CELL
7 SPECTROSCOPE
9 OSCILLOSCOPE

(57) **Abstract:** This invention provides a method and apparatus that can evaluate photocatalytic activity and organic matter decomposition characteristics of a metal oxide semiconductor such as TiO_2 in a rapid and accurate manner. A pulsed laser beam applied from a laser irradiation device (2) undergoes the separation of a third harmonic by a dispersing prism (3) and enters an optical cell (5). Chemiluminescence occurs by a reaction of active oxygen generated on the surface of exited TiO_2 within the optical cell (5) with luminol. The chemiluminescence signal is introduced into a spectroscope (7). The dispersed light is detected and amplified with PMT (8), and the signal is input into a digital oscilloscope. The time-shared chemiluminescence signal intensity (maximum luminescence intensity, or integral value of luminescence intensity within the total luminescence time) is proportional to the concentration or amount of active oxygen generated in the course of a TiO_2 photocatalytic reaction. That is, active oxygen derived from a TiO_2 photocatalyst reaction can be quantitatively determined from the time-shared chemiluminescence signal.

[続葉有]

WO 2006/070554 A1

RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 【課題】ＴｉＯ２などの金属酸化物半導体の光触媒活性及び有機物に対する分解特性を、迅速かつ、正確に評価する方法及び装置を提供する。【解決手段】レーザー照射装置２から照射されるパルスレーザー光は分散プリズム３によって第三高調波が分離され、光学セル５に入射する。励起された光学セル５内のＴｉＯ２表面で発生する活性酸素とルミノールとの反応により化学発光が生ずる。化学発光信号は、分光器７に導入され、分光された光はＰＭＴ８により検出・増幅されて、その信号はデジタルオシロスコープに取り込まれる。このようにして求めた時間分解化学発光信号強度（最大発光強度あるいは、全発光時間内の発光強度の積分値）は、ＴｉＯ２光触媒反応過程で発生する活性酸素の濃度あるいは量に比例する。すなわち、時間分解化学発光信号からＴｉＯ２光触媒反応に由来する活性酸素の定量を行うことができる。

明 細 書

光触媒活性評価方法及び光触媒活性評価装置

技術分野

[0001] 本発明は、金属酸化物半導体の光触媒活性評価方法及び装置に係り、特に寿命の短い活性酸素の測定に適した光触媒活性評価方法及び装置に関する。

背景技術

[0002] 二酸化チタン(TiO2)などの光触媒は光照射下で、OHラジカル、スーパーオキサイドイオン、過酸化水素などの活性酸素を発生させ、これらの活性酸素がさらに有機化合物と反応し、有機化合物を完全分解することが周知である。しかし、TiO2などの光触媒は、その合成方法、触媒調整方法などによってその活性が大きく異なることが知られており、その活性を評価する方法の開発が課題とされている。

[0003] 従来、励起されたキャリア、正孔数測定法として、パルス光で光触媒を照射し、半導体光触媒表面にパルスレーザー光を照射し、表面に励起されたキャリアあるいは正孔数数をカウントすることで、その物質の光触媒性能を短時間で評価する技術が開示されている(例えば、特許文献1参照)。

[0004] また、時間分解赤外分光法による光触媒の評価法としては、時間分解赤外分光法を用いて、光触媒の光励起キャリアの動的挙動を観測し、該観測結果に基づいて光触媒の性能を評価することを特徴とする、時間分解赤外分光法による光触媒を評価する方法が開示されている(例えば、特許文献2参照)。

[0005] また、表面電位測定に基づく方法として、光触媒を親水化した後、電解液中に浸漬させて光触媒層表面に電解液を接触させ、ポテンショスタットで自然電位を測定することにより、活性光の照射時間に伴う表面電位を測定する技術が開示されている(例えば、特許文献3参照)。

[0006] さらに、メチレンブルーなどの色素の吸光度あるいは反射率の測定に基づく方法として、光触媒反応により色素が分解され、吸光度あるいは反射率の変化を測定することにより光触媒性能を評価する技術が開示されている(例えば、特許文献4参照)。

特許文献1:特開2002－257812号公報

特許文献2:特開2004－205256号公報

特許文献3:特開2004－138387号公報

特許文献4:特開2004－85375号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、化学発光法によるものにあっては、化学発光信号は秒単位で測定されているので、寿命が長い活性酸素しか測定できない。特に、TiO2などが示す光触媒活性で最も重要な役割を担うとされている寿命の短いOHラジカルの測定は、これらの方法では測定できないという問題がある。

[0008] また、光触媒反応による有機物の最終的な分解は、薄い濃度の試料でも光触媒反応による分解には数十分から数十時間を要する。このことは、光触媒の有機物分解力の評価には数十分から数十時間掛かることを示している。

[0009] 本発明は、このような問題を解決するために、TiO2などの金属酸化物半導体の光触媒活性及び有機物に対する分解特性を、迅速かつ、正確に評価する方法及び装置を提案するものである。

課題を解決するための手段

[0010] 発明者らは鋭意研究の結果、金属酸化物半導体にルミノールを添加した溶液にパルスレーザーを照射し、生成する活性酸素、特に短寿命活性酸素(OHラジカル、スーパーオキシドイオン)とルミノールとの化学発光反応に伴う化学発光信号強度を測定することにより、金属酸化物半導体の光触媒特性を評価できることを見出し、試験により確認して以下の発明を完成した。すなわち、

(1)本発明に係る金属酸化物半導体の光触媒活性評価方法は、評価対象の金属酸化物半導体とルミノールを含む溶液にパルスレーザーを照射し、発生する活性酸素とルミノールとの反応に伴う化学発光信号強度に基づいて、活性酸素発生量を求めることにより光触媒活性を評価することを特徴とする。

[0011] 本発明において、「金属酸化物半導体」としては二酸化チタン(TiO2)又は酸化亜鉛(ZnO)を用いることができる。さらに、GaP、ZrO2、Si、CdS、KTaO3、CdSe、SrTiO3、Nb2O5等、種々の金属酸化物を対象とすることができる。

[0012] 本発明において、「活性酸素発生量」は濃度等を含む概念であり、化学発光信号強度データの積分値がレーザー照射により発生する活性酸素量に比例することを用いるものである。

[0013] 本発明に用いるパルスレーザーとしては、波長400nm以下のパルスレーザーであることが望ましく、かつ、レーザー照射後、10ms以内の化学発光信号強度データを用いることが必要である。特に、10ms以内に消滅する短寿命活性酸素であるOHラジカルの発生量を正確に把握するためには、上記条件による評価が必要である。

[0014] 本発明において、化学発光信号強度データの最大値又は発光信号強度の積分値に基づいて光触媒活性度を評価することができる。活性酸素発生量は、ほぼ化学発光信号強度の最大値又は発光信号強度の積分値に比例すると見做せるため、この値を用いることが簡易である。

(2)本発明に係る金属酸化物半導体の光触媒活性評価装置は、評価対象の金属酸化物半導体とルミノールを含む溶液を収めた光学セルと、該光学セルにパルスレーザーを照射する手段と、前記パルスレーザーの光軸とほぼ直角方向に置かれ、パルスレーザー照射による前記溶液からの発光を検出して化学発光信号強度を取得する化学発光信号強度取得手段と、化学発光信号強度データに基づいて活性酸素発生量を演算する手段と、を備えて成ることを特徴とする。

[0015] この場合、光学セルと発光検出手段の経路中にレーザー散乱光除去手段を配置することができる。本手段を配置することにより、レーザー光による誤差を除去することができる。また、「レーザー散乱光除去手段」として、ノッチフィルタを用いることができる。

[0016] また、光学セルと発光検出手段の経路中に、分光器又はフィルタを配置することができる。分光器の配置により、不純物による誤差の影響を排除することが可能となる。

(3)また、本発明に係る金属酸化物半導体の有機物に対する分解活性評価方法は、有機物とルミノールとを含む溶液にパルスレーザーを照射し、有機物の光触媒反応により発生した活性酸素との分解反応に伴うルミノールの時間分解化学発光信号強度を求め、このデータと上述の各方法による発生活性酸素種とルミノールとの反応に伴う時間分解化学発光信号強度とを比較することを特徴とする。

[0017] 図5は、本発明の作用を概念的に示した図である。同図において、(A)はTiO2などの金属酸化物半導体の懸濁液にルミノールを添加した後に、レーザーを照射したときの時間分解化学発光信号強度を示すものであり、一方、(B)は上記溶液にさらに有機物を含む溶液の場合の時間分解化学発光信号強度を示すものである。両者の信号強度最大値同士の差D、又は積分値の差を求めることにより、金属酸化物半導体の有機物に対する分解活性を評価することができる。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、金属酸化物半導体の光触媒活性及び有機物に対する分解特性を、迅速かつ、正確に評価することが可能となる。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 以下、本発明に係る光触媒活性評価方法及び光触媒活性評価装置の実施形態について、さらに詳細に説明する。なお、本発明の範囲は特許請求の範囲記載のものであって、以下の実施形態に限定されないことはいうまでもない。

[0020] 図1は、本発明の一実施形態に係る光触媒活性評価装置1の全体構成を示す図である。光触媒活性評価装置1は、レーザー照射装置2、レーザー照射装置2からのパルス光の特定波長を分離するための分散プリズム3、分散プリズム3を出た分離レーザー光の光軸上に集光レンズ4aを介して配置される光学セル5、レーザー光軸と直角方向の光軸上に配置されるレンズ系4b・4c、分光器7及び光電子増倍管(PMT)8を備えている。さらに、PMT8の出力側には検出信号の時間推移を測定するデジタルオシロスコープ9が接続されている。また、レンズ系4b・4cの間には、レーザー散乱光を除去するためのノッチフィルタ6を1枚介在させてある。光学セル5内には、TiO2粉末にルミノールを添加した水溶液が封入されている。本発明に用いるノッチフィルタとしては、例えばNd:Yagレーザーの第三高調波を使う場合、(株)エス・ティ・ジャパンのHNF355ノッチフィルタを用いることができる。

[0021] 次に、光触媒活性評価装置1によるTiO2試料の触媒活性測定は以下のように行われる。レーザー照射装置2から照射されるパルスレーザー光は分散プリズム3によって光触媒を励起できる波長の光(例えばNd:Yagレーザーの場合、第三高調波)が分離され、この光がレンズを介して光学セル5に入射する。これにより励起された光学

セル5内のTiO2表面で発生する活性酸素とルミノールとの反応により化学発光が生ずる。化学発光信号は、レンズ系4b・4cにより集光されて分光器7に導入され、さらに分光された光はPMT8により検出・増幅されて、その信号はデジタルオシロスコープに取り込まれる。このようにして求めた時間分解化学発光信号強度(最大発光強度あるいは、全発光時間内の発光強度の積分値)は、TiO2光触媒反応過程で発生する活性酸素の濃度あるいは量に比例する。すなわち、時間分解化学発光信号からTiO2光触媒反応に由来する活性酸素の定量を行うことができる。なお、本発明に用いる分光器としては、例えば(株)日本ローバーのSP-308、PMTとしては、例えば浜松ホットニックスの928を挙げることができる。また、分光器に替えてルミノールの化学発光を通すフィルタを用いることもできる。

[0022] なお、本実施形態では分光器を用いた例を示したが、分光器を介在させず直接レンズ系4b、4cを経由して直接光電子増倍管に導入することも可能である。

実施例 1

[0023] 以下に、光触媒活性評価装置1を用いて、異なるTiO2光触媒水溶液の光触媒活性を評価した結果について説明する。TiO2粉末0.25g/lにルミノール1.5×10^{-4}Mを添加した水溶液を、1cm×1cmの石英製光学セルに入れ、試料として用いた。評価対象のTiO2は、(1)P25、(2)和光1、(3)和光2(2は1と異なるロット番号)、(4)MERCK、(5)FT2000(石原産業)、(6)FT3000(石原産業)、(7)和光ルチル型、(8)ST21(石原産業)の8種類である。光学セルにNd:Yagレーザーの第三高調波(355nm)を光触媒に照射し、時間分解化学発光信号強度を観察した。図2、3は、それぞれ1msと100μs以内の時間分解化学発光信号を示す。これらの図から明らかなように、TiO2ごとにその光触媒特性が異なるため、発生する活性酸素の濃度あるいは量も異なり、その結果、時間分解化学発光信号強度も異なることが分かる。

実施例 2

[0024] さらに、本発明による評価方法による光触媒活性と有機物分解性との相関を調べるため、以下の試験を行った。TiO2粉末0.25g/lに環境ホルモンであるビスフェノールA(40ppm)を添加した水溶液にNd:Yagレーザーの第三高調波(355nm)を光触媒に照射し、光触媒反応による分解を一定時間(30分)行った。評価対象のTiO2は、

実施例1と同じく、(1)P25、(2)和光1、(3)和光2(2は1と異なるロット番号)、(4)MERCK、(5)FT2000(石原産業)、(6)FT3000(石原産業)、(7)和光ルチル型、(8)ST21(石原産業)の8種類である。

[0025] その後、残留ビスフェノールAを高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で測定し、各種TiO2の光触媒反応によるビスフェノールAの分解率を得た。図4は、同分解率を横軸にとり、図2中の時間分解化学発光信号の積分値(対数)を縦軸にとって、各TiO2の値をプロットしたものである。同図から明らかなように、時間分解化学発光信号の積分値が大きいほど、ビスフェノールAの光触媒反応による分解率も大きいことが分かる。このことは、時間分解化学発光信号強度はHPLCで得た分解率と相関関係があることを示している。従って、本発明による時間分解化学発光信号強度測定がTiO2の有機物に対する光触媒性能評価に利用できることを意味している。

産業上の利用可能性

[0026] 本発明は、金属酸化物半導体の光触媒活性及び有機物に対する分解特性の評価手段として、広く利用可能である。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]光触媒活性評価装置1の全体構成を示す図である。

[図2]異なるTiO2光触媒水溶液の1．25ms以内の時間分解化学発光信号強度を示す図である。

[図3]異なるTiO2光触媒水溶液の125μs以内の時間分解化学発光信号強度を示す図である。

[図4]時間分解化学発光信号強度とビスフェノールAの光触媒分解率との相関を示す図である。

[図5]請求項11に係る発明の作用を概念的に示した図である。

符号の説明

[0028]

1	光触媒活性評価装置
2	レーザー照射装置
3	分散プリズム
4a～4c	集光レンズ

5 光学セル

6 ノッチフィルタ

7 分光器

8 光電子増倍管(PMT)

9 デジタルオシロスコープ

請求の範囲

[1] 金属酸化物半導体とルミノールを含む溶液にパルスレーザーを照射し、発生する活性酸素種とルミノールとの反応に伴う時間分解化学発光信号強度に基づいて、短寿命活性酸素発生量を求めることにより光触媒活性を評価することを特徴とする金属酸化物半導体の光触媒活性評価方法。

[2] 前記パルスレーザーが波長400nm以下のパルスレーザーであり、かつ、前記化学発光信号強度は、レーザー照射後10ms以内のデータを用いることを特徴とする請求項1に記載の光触媒活性評価方法。

[3] 前記金属酸化物半導体が、二酸化チタン(TiO2)又は酸化亜鉛(ZnO)のいずれかであることを特徴とする請求項1又は2に記載の光触媒活性評価方法。

[4] 前記短寿命活性酸素が、主としてOHラジカル若しくはスーパーオキシドイオンのいずれか一方、又は両方であることを特徴とする請求項1乃至3に記載の光触媒活性評価方法。

[5] 前記化学発光信号強度の最大値に基づいて光触媒活性度を評価することを特徴とする請求項1乃至4に記載の光触媒活性評価方法。

[6] 前記化学発光信号強度の30μs～10msまでの積分値に基づいて光触媒活性度を評価することを特徴とする請求項1乃至4に記載の光触媒活性評価方法。

[7] 評価対象の金属酸化物半導体とルミノールを含む溶液を収めた光学セルと、該光学セルにパルスレーザーを照射する手段と、パルスレーザー照射による前記溶液からの発光を検出して化学発光信号を取得する化学発光信号取得手段と、化学発光信号強度に基づいて活性酸素発生量を演算する手段と、を備えて成ることを特徴とする光触媒活性評価装置。

[8] 前記光学セルと前記化学発光信号強度取得手段の経路中に、さらに、レーザー散乱光除去手段を備えて成ることを特徴とする請求項7に記載の光触媒活性評価装置。

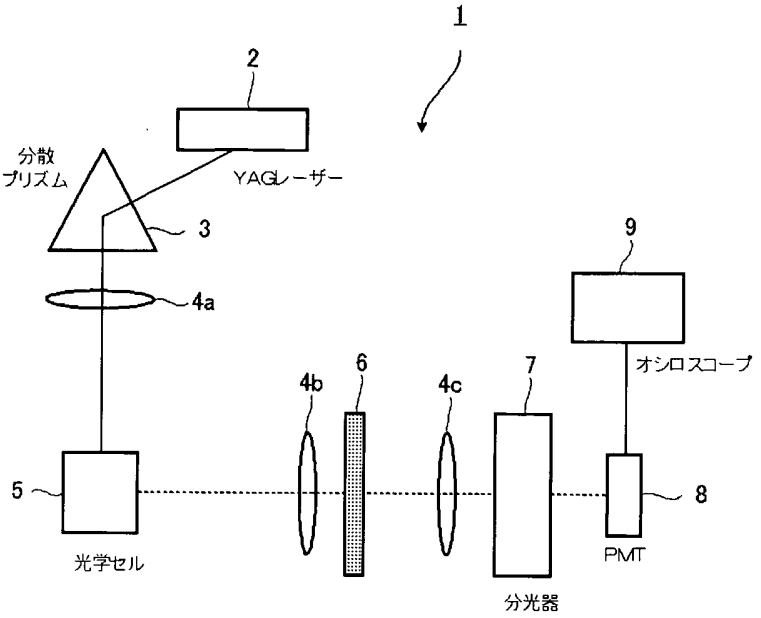
[9] 前記レーザー散乱光除去手段が、ノッチフィルタであることを特徴とする請求項7又は8に記載の光触媒活性評価装置。

[10] 前記光学セルと発光検出手段の経路中に、さらに分光器又はフィルタを配置して成

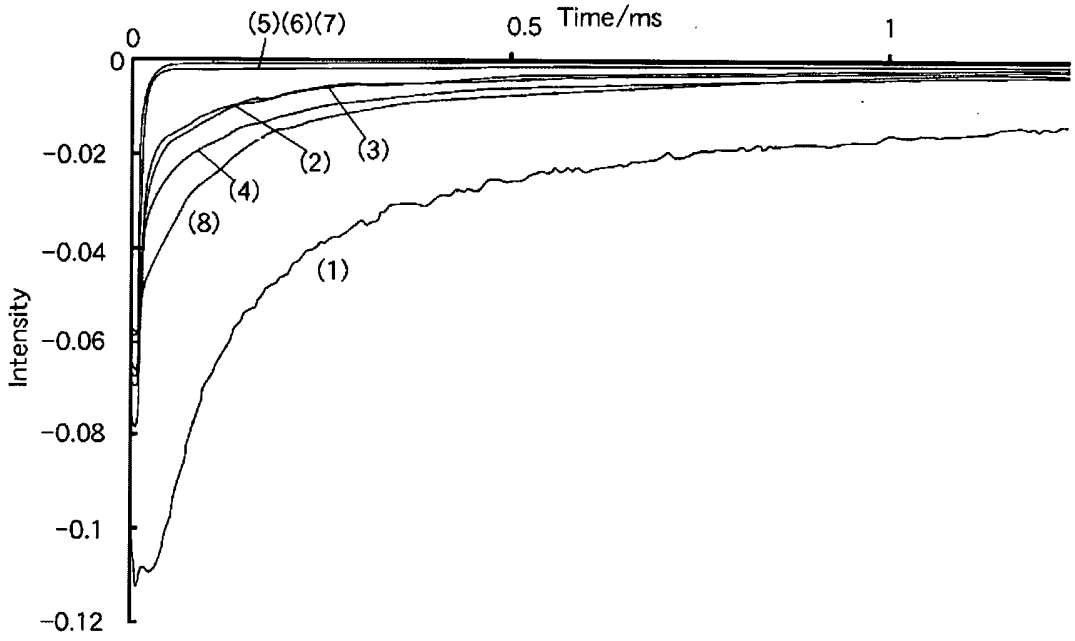
ることを特徴とする請求項7乃至9に記載の光触媒活性評価装置。

[11] 有機物とルミノールとを含む溶液にパルスレーザーを照射し、有機物の光触媒分解反応に伴うルミノールの時間分解化学発光信号強度を求め、このデータと請求項1乃至6の方法による発生活性酸素種とルミノールとの反応に伴う時間分解化学発光信号強度とを比較することにより、前記金属酸化物半導体の前記有機物に対する分解活性を評価することを特徴とする光触媒活性評価方法。

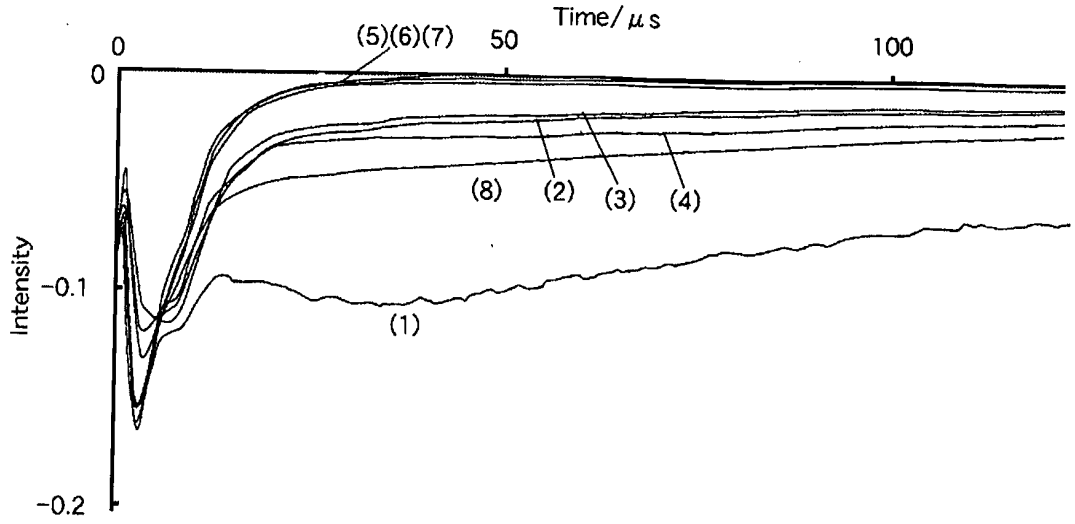
[図1]


1
2
分散
プリズム
YAGレーザー
3
4a
9
オシロスコープ
4b
6
4c
7
5
8
光学セル
PMT
分光器

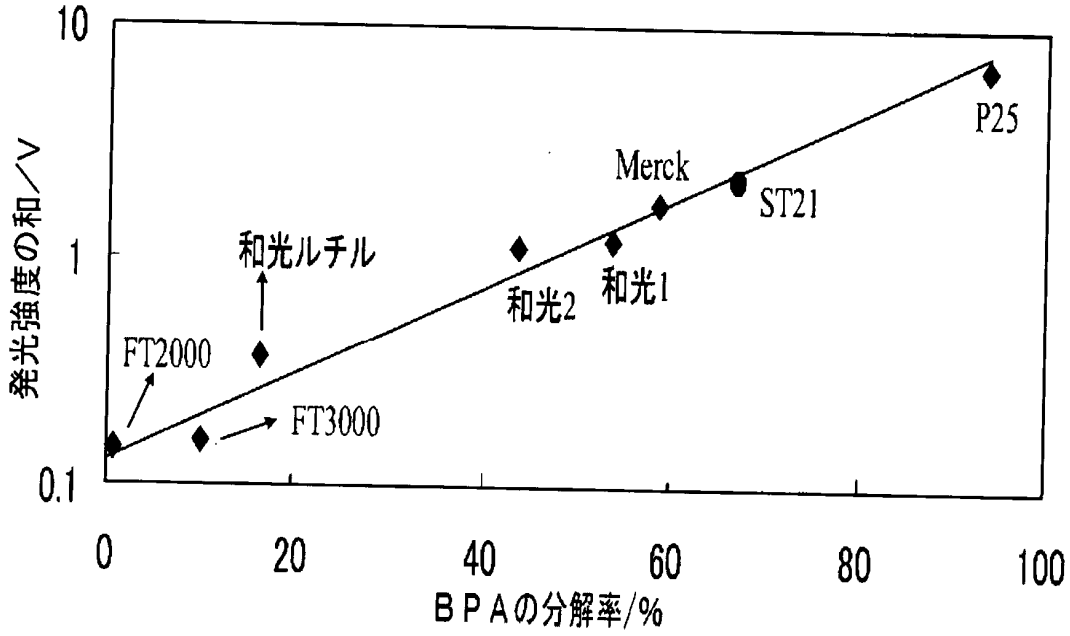
[図2]


Time/ms
0
0.5
1
(5)(6)(7)
(2)
(3)
(4)
(8)
(1)
Intensity
0
-0.02
-0.04
-0.06
-0.08
-0.1
-0.12

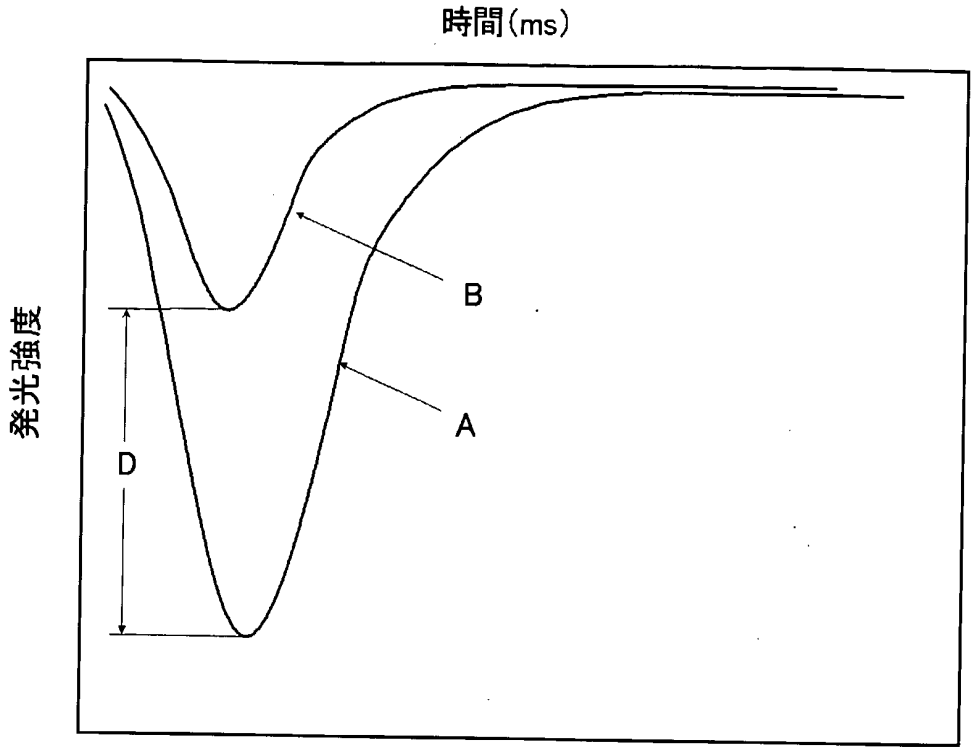
[図3]


Time/μs
0
50
100
(5)(6)(7)
0
(8)
(2)
(3)
(4)
Intensity
-0.1
(1)
-0.2

[図4]


10
1
0.1
発光強度の和／V
P25
Merck
ST21
和光ルチル
和光2
和光1
FT2000
FT3000
0
20
40
60
80
100
ＢＰＡの分解率/%

[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/021914

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G01N31/10(2006.01), ***B01J35/02***(2006.01), ***G01N21/76***(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01N31/10(2006.01), ***B01J35/02***(2006.01), ***G01N21/76***(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JDream)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Yuto ISHIBASHI, "Nisanka Titan o Fukumu Kobunshi Tomaku no Hikari Kasseido no Sokutei", Journal of the Japan Society of Colour Material, Vol.72, No.9, 1999, pages 552 to 555, summary	1-6,11
X Y	Keiko AKIYAMA, "Hikari Shokubai Hanno no Jikan Bunkai Kagaku Hakko Sokutei", The Japan Society for Analytical Chemistry Dai 52 Nenkai Koen Yoshishu, 2003, page 218, full text	7-10 1-6,11
A	JP 2002-323484 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 08 November, 2002 (08.11.02), (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 January, 2006 (16.01.06)	24 January, 2006 (24.01.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/021914

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-228589 A (Japan Atomic Energy Research Institute), 14 August, 2002 (14.08.02), (Family: none)	1-11
A	JP 8-338808 A (Toto Ltd.), 24 December, 1996 (24.12.96), (Family: none)	1-11
A	JP 3094067 U (Piatekku Yugen Kaisha), 05 March, 2003 (05.03.03), (Family: none)	1-11
A	Yoshio NOSAKA, Application of Chemiluminescent Probe to Monitoring Superoxide Radicals and Hydorogen Peroxide in TiO_2 Photocatalysis, J. Phys.Chem.B. Vol.101, No.30, 1997, pages 5822 to 5827	1-11
A	Ken'ichi ISHIBASHI, Detection of active oxidative species in TiO_2 photocatalysis using the fluorescence technique, Electrochem. Commun., Vol.2, No.3, 2000, pages 207 to 210	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／０２１９１４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*G01N31/10(2006.01), B01J35/02(2006.01), G01N21/76(2006.01)*

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*G01N31/10(2006.01), B01J35/02(2006.01), G01N21/76(2006.01)*

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDream)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	石橋勇人，二酸化チタンを含む高分子塗膜の光活性度の測定，色材協会誌，第７２巻　第９号，１９９９，ｐ．５５２－５５５ 要旨	1-6、11
X	秋山恵子，光触媒反応の時間分解化学発光測定，日本分析化学会第５２年会講演要旨集，２００３，ｐ．２１８ 全文	7-10
Y		1-6, 11

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１６．０１．２００６	２４．０１．２００６

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	加々美　一恵	２Ｊ　３３１２
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５２	

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００５年４月）

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP 2002-323484 A（松下電工株式会社）2002.11.08 （ファミリーなし）	1-11
A	JP 2002-228589 A（日本原子力研究所）2002.08.14 （ファミリーなし）	1-11
A	JP 8-338808 A（東陶機器株式会社）1996.12.24 （ファミリーなし）	1-11
A	JP 3094067 U（ピアテック有限会社）2003.03.05 （ファミリーなし）	1-11
A	Yoshio NOSAKA, Application of Chemiluminescent Probe to Monitoring Superoxide Radicals and Hydorogen Peroxide in TiO_2 Photocatalysis, J. Phys. Chem. B, Vol.101 No.30, 1997, p.5822-5827	1-11
A	Ken-ichi ISHIBASHI, Detection of active oxidative species in TiO_2 photocatalysis using the fluorescence technique, Electrochem. Commun., Vol.2 No.3, 2000, p.207-210	1-11