

短時間・環境配慮型製法による 高効率可視光光触媒

龍谷大学

先端理工学部 電子情報通信課程

教授 山本 伸一

2023年3月2日

可視光光触媒の研究背景

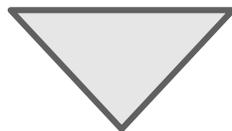
従来の光触媒 酸化チタン (TiO₂) の課題

波長388nm以下の紫外光照射下での優れた光触媒効果を示し、
汚れ防止・抗菌などに広く応用されているが、

[1] 太陽光エネルギーの約3%

しか利用できていない

[2] 室内では紫外光源が必要



二つの可視光光触媒材料に着目

① 単斜晶系バナジウム酸ビスズマズBiVO₄

波長領域 : 517nm以下の可視光
太陽エネルギー利用率 約19%

② リン酸銀Ag₃PO₄

波長領域 : 517nm以下の可視光
太陽エネルギー利用率 約19%

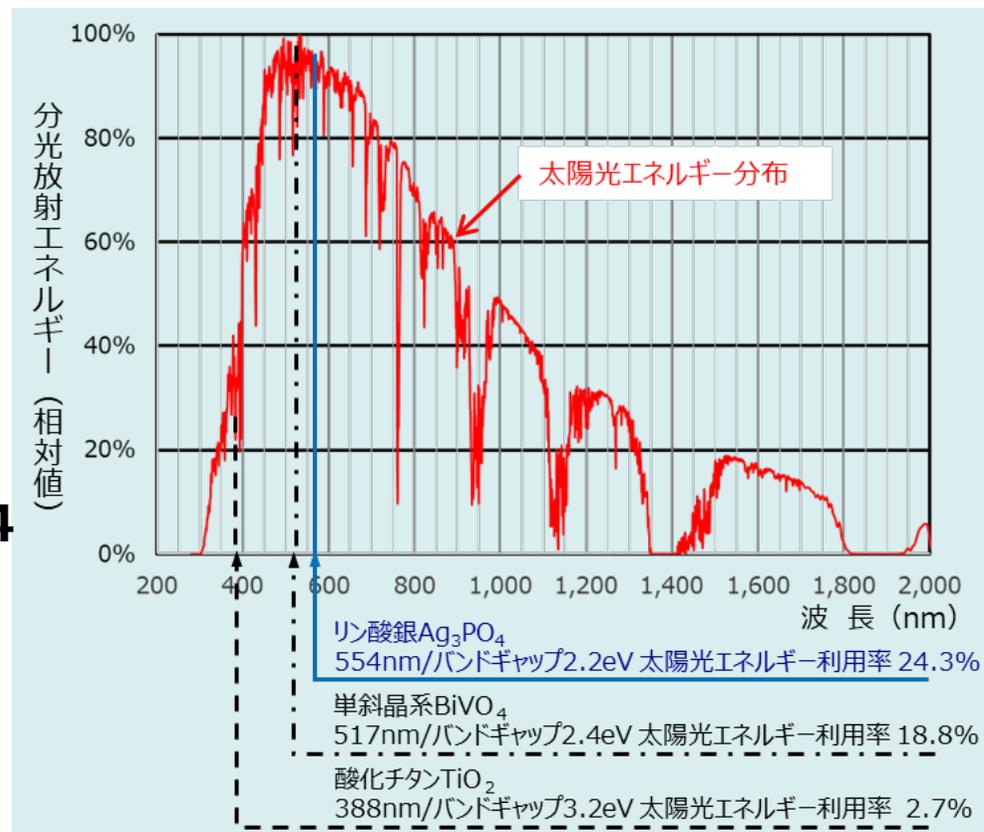


図1. 太陽光の分光特性と光触媒の反応波長領域

これまでの研究成果例

<単斜晶系バナジン酸ビスマスBiVO₄の製法>

均一沈殿法で効率的に単斜晶系バナジン酸ビスマスBiVO₄を作製

硝酸ビスマス五水和物 Bi(NO₃)₃ · 5H₂O とメタバナジン酸アンモニウム NH₄VO₃ を、尿素を加えた水溶液中で 90℃ に加熱させ 12 時間 攪拌 後（均一沈殿法）、水分を蒸発乾燥

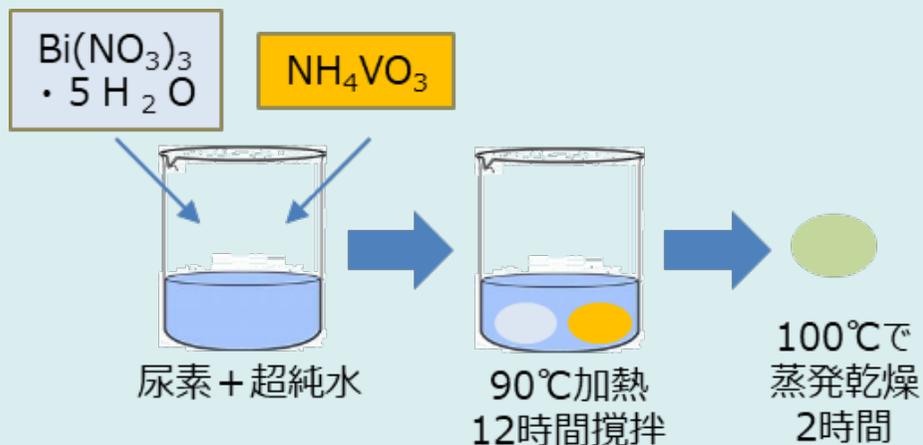


図2. 均一沈殿法による単斜晶系BiVO₄の製法

特開2020-111476「可視光応答性バナジン酸ビスマスの製造方法」

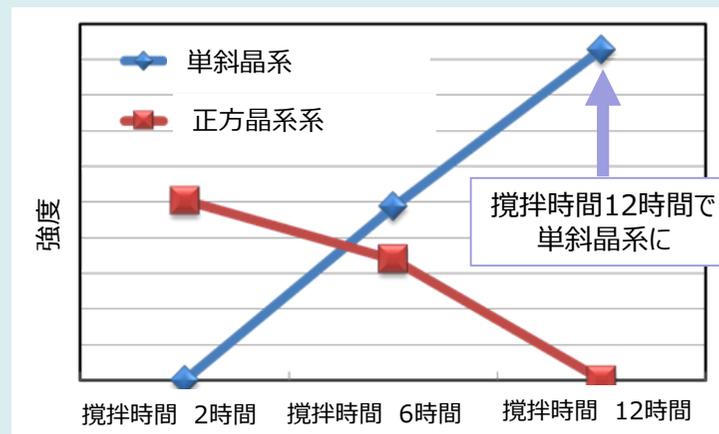


図3. XRD測定による結晶性の積分強度の攪拌時間依存性

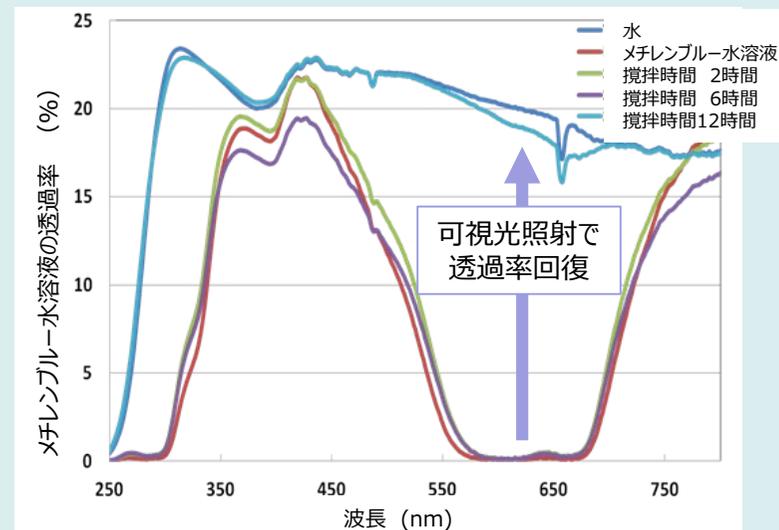
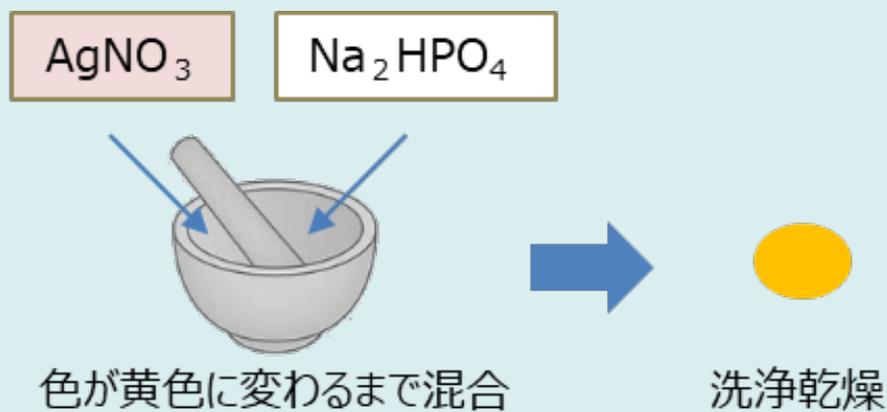


図4. 可視光照射によるメチレンブルー溶液の透過率変化

リン酸銀 Ag_3PO_4 の製法例

毒物及び劇物取締法で劇物に指定されている硝酸銀 AgNO_3 を使用。溶媒を使用する製法では、廃液が発生。

硝酸銀 AgNO_3 とリン酸水素二ナトリウム Na_2HPO_4 をボールミルや乳鉢に入れ、色が黄色に変わるまで混合した後、洗浄して乾燥



硝酸銀 AgNO_3 とリン酸水素二ナトリウム Na_2HPO_4 を $20\sim 50^\circ\text{C}$ で黄色い析出物が生成されるまで攪拌後、水分を蒸発乾燥

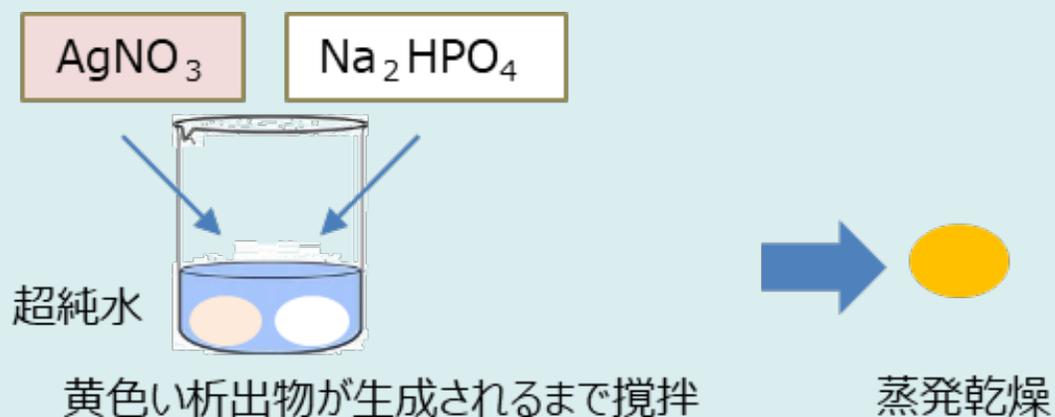


図5.<従来例1>硝酸銀 AgNO_3 を使った固相反応

図6.<従来例2>硝酸銀 AgNO_3 を使った沈殿法

従来技術の課題と課題解決の提案

単斜晶系バナジウム酸ビスマスの課題

優れた可視光光触媒だが、製造に12時間以上かかる

課題解決の提案

第3～11族金属とバナジウム化合物を反応させた可視光光触媒により、可視光での光触媒効果の効率向上と製造時間短縮の両立を実現

リン酸銀の課題

波長554nm以下の可視光と紫外光を利用でき、太陽光全エネルギーの24%を活用できる高効率な光触媒だが、製法として、毒物及び劇物取締法により劇物に指定されている硝酸銀が使われていること、溶媒を使用する製法では、廃液処理の問題がある

課題解決の提案

塩化銀また酸化銀と五酸化リンとを固相反応させるリン酸銀の製法

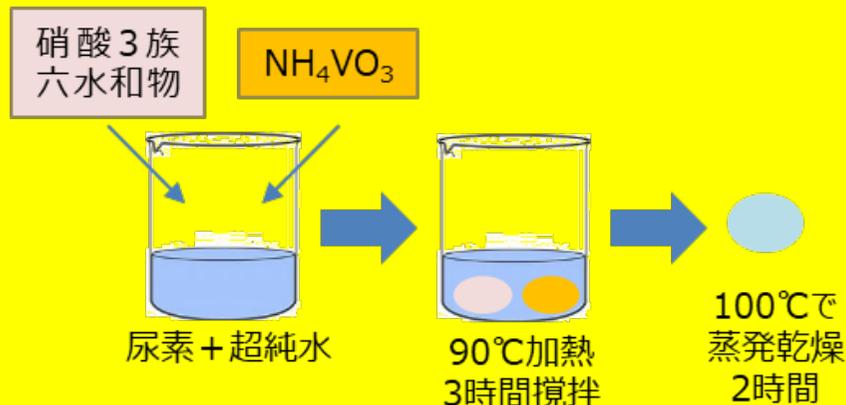
新技術の特徴・従来技術との比較

I 第3族金属とバナジウム化合物とを反応させた可視光光触媒

製法

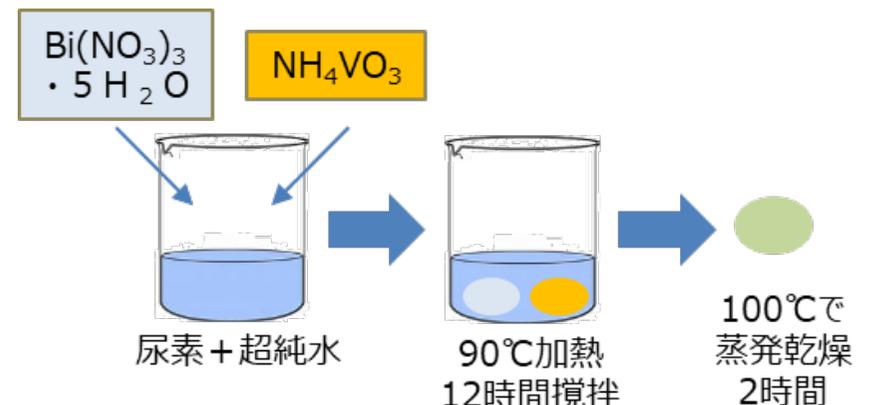
【提案】第3族金属 + バナジン酸

硝酸3族六水和物X※とメタバナジン酸アンモニウム NH_4VO_3 を、尿素を加えた水溶液中で90℃に加熱させ3時間攪拌後（均一沈殿法）、水分を蒸発乾燥



【従来】単斜晶系バナジン酸ビスマス BiVO_4

硝酸ビスマス五水和物 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ とメタバナジン酸アンモニウム NH_4VO_3 を、尿素を加えた水溶液中で90℃に加熱させ12時間攪拌後（均一沈殿法）、水分を蒸発乾燥



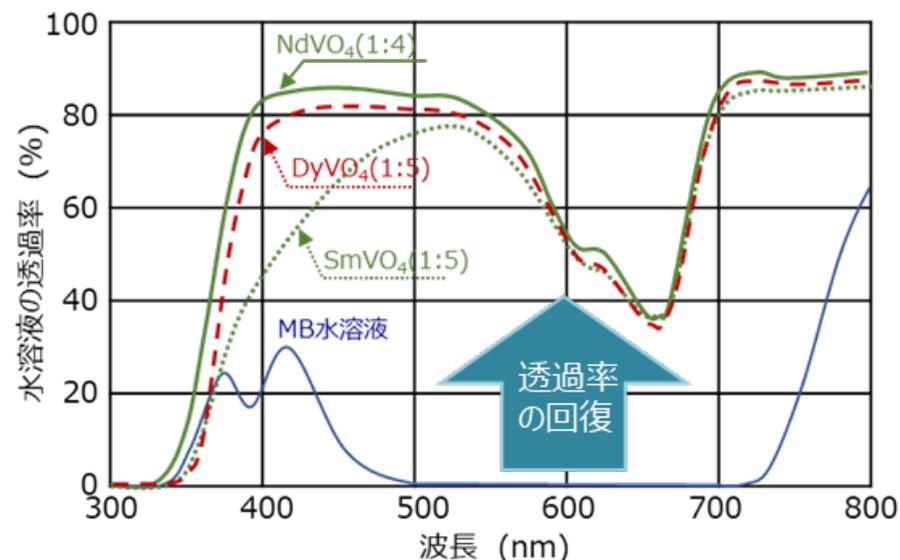
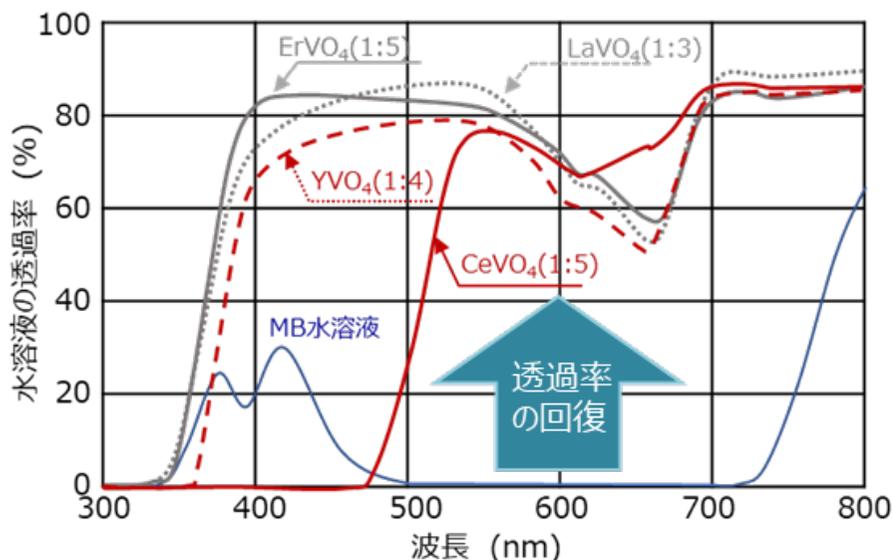
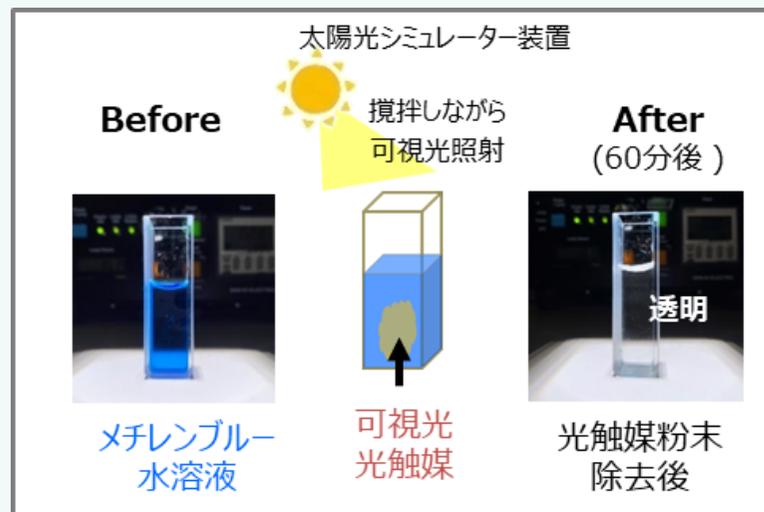
12時間が3時間の1/4に短縮

※ $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Er : エルビウム La : ランタン Ce : セリウム Y : イットリウム Nd : ネオジウム Sm : サマリウム Dy : ジスプロジウム

I 第3族金属とバナジウム化合物とを反応させた可視光光触媒

濃度0.5 mMのメチレンブルー(MB)水溶液に可視光光触媒を投入し、60分の可視光照射後の透過率評価



光触媒の効果：メチレンブルー水溶液の透明化（透過率回復）

新技術の特徴・従来技術との比較

Ⅱ 第6族金属とバナジウム化合物とを反応させた可視光光触媒

製法

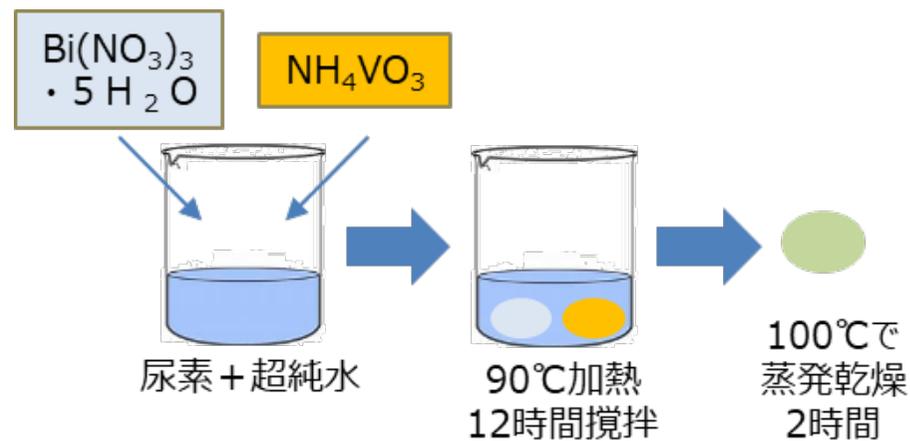
【提案】第6族金属 + バナジン酸

酸化モリブデン MoO_3 とメタバナジン酸アンモニウム NH_4VO_3 を坩堝に入れ 700°C で1時間焼成後焼成後（固相反応法）、乳鉢で攪拌



【従来】単斜晶系バナジン酸ビスマス BiVO_4

硝酸ビスマス五水和物 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ とメタバナジン酸アンモニウム NH_4VO_3 を、尿素を加えた水溶液中で 90°C に加熱させ12時間攪拌後（均一沈殿法）、水分を蒸発乾燥

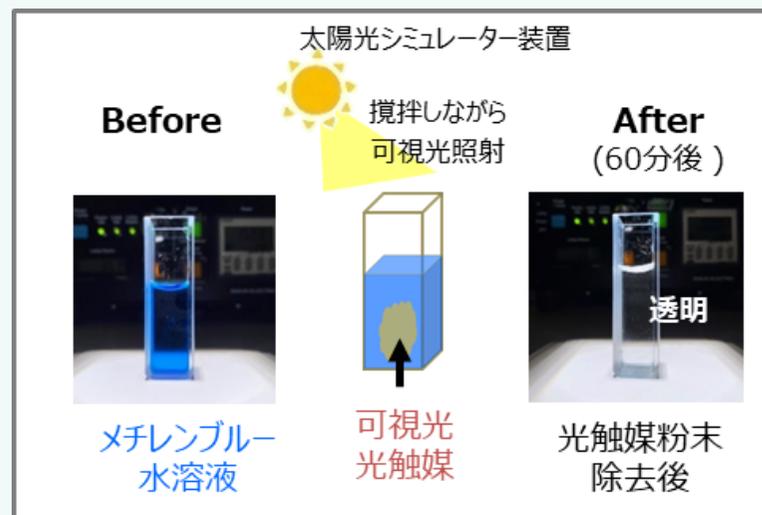


12時間が1時間の1/12に短縮

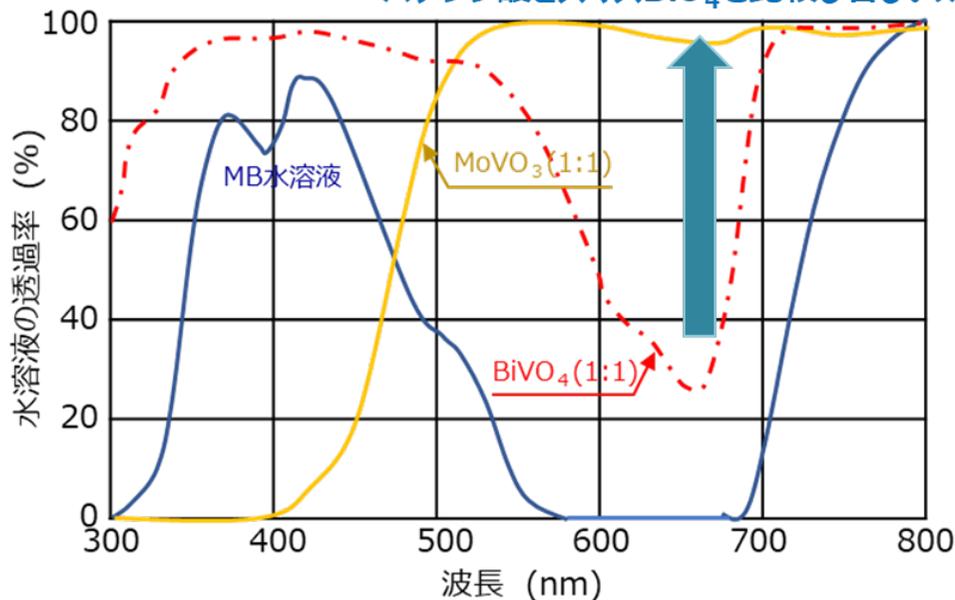
※ 第6族金属としては、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）、タングステン（W）

Ⅱ 第6族金属とバナジウム化合物とを反応させた可視光光触媒

濃度0.1 mMのメチレンブルー(MB)水溶液に可視光光触媒を投入し、60分の可視光照射後の透過率評価



バナジン酸ビスマスBio₄と比較し著しい効果



光触媒の効果：メチレンブルー水溶液の透明化（透過率回復）

新技術の特徴・従来技術との比較

Ⅲ 第11族金属とバナジウム化合物とを反応させた可視光光触媒

製法

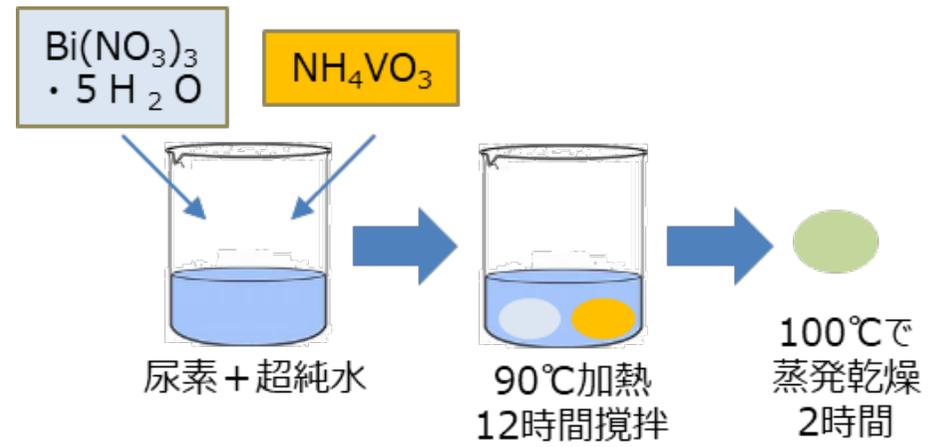
【提案】第11族金属 + バナジン酸

酸化銀 Ag_2O とメタバナジン酸アンモニウム NH_4VO_3 を坩堝に入れ $350^{\circ}C$ で20時間焼成後（固相反応法）、乳鉢で攪拌



【従来】単斜晶系バナジン酸ビスマス $BiVO_4$

硝酸ビスマス五水和物 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ とメタバナジン酸アンモニウム NH_4VO_3 を、尿素を加えた水溶液中で $90^{\circ}C$ に加熱させ12時間攪拌後（均一沈殿法）、水分を蒸発乾燥

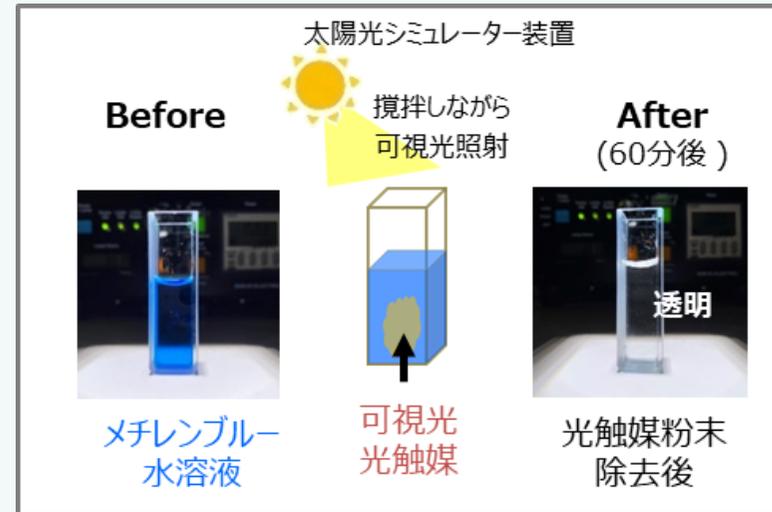


12時間が20時間となるが、廃液なし

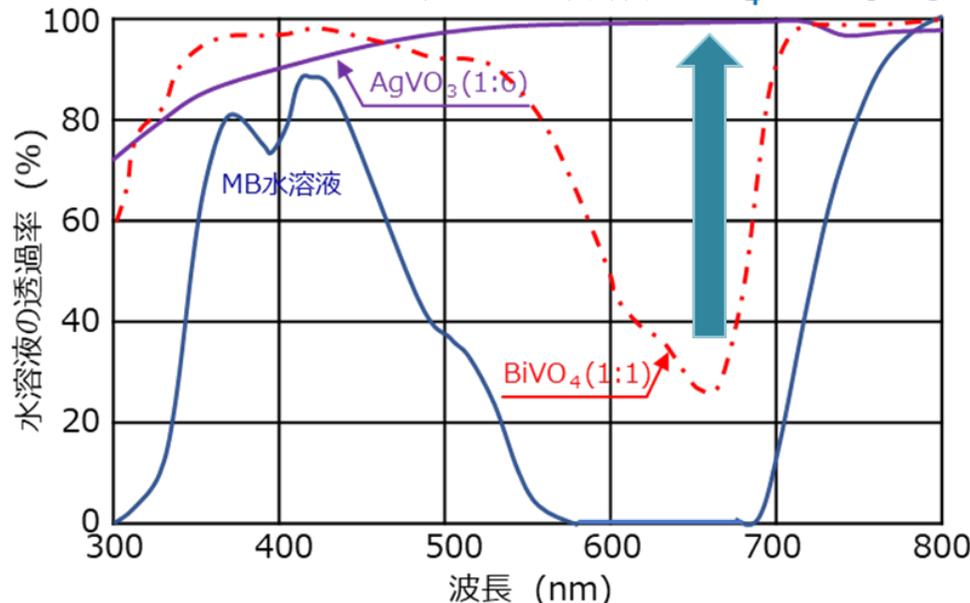
※ 第11族金属としては、銅（Cu）、銀（Ag）、金（Au）、レントゲニウム（Rg）

Ⅲ 第11族金属とバナジウム化合物とを反応させた可視光光触媒

濃度0.1 mMのメチレンブルー(MB)水溶液に可視光光触媒を投入し、60分の可視光照射後の透過率評価



バナジン酸ビスマス BiVO_4 と比較し著しい効果



光触媒の効果：メチレンブルー水溶液の透明化（透過率回復）

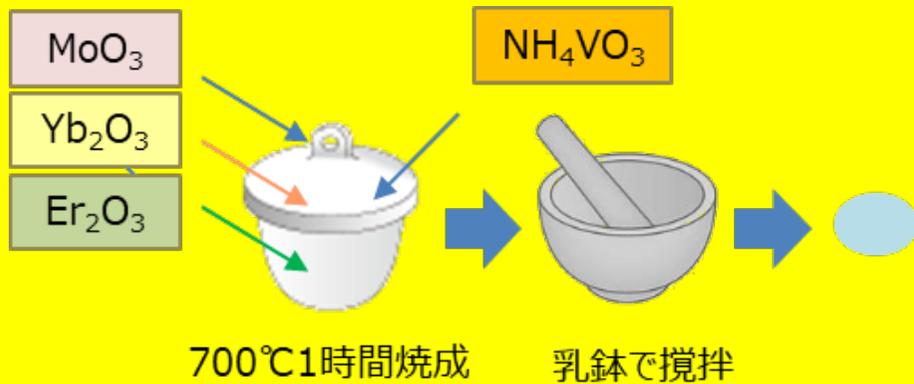
新技術の特徴・従来技術との比較

IV 「第6族 + 第3族」金属とバナジウム化合物とを反応させた可視光光触媒

製法

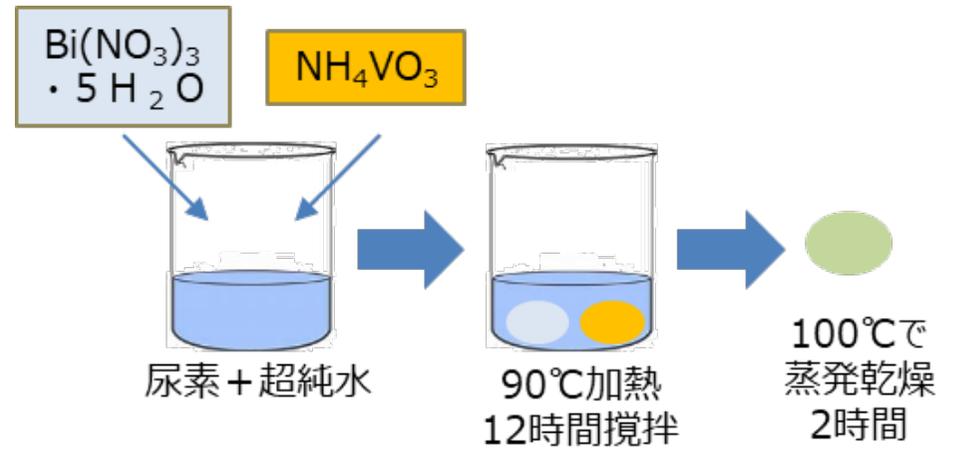
【提案】第3族金属 + バナジン酸

第6族の酸化モリブデン MoO_3 と、酸化イッテルビウム Yb_2O_3 と酸化エリビウム Er_2O_3 を少量含むメタバナジン酸アンモニウム NH_4VO_3 を坩堝に入れ 700°C で1時間焼成後焼成後（固相反応法）、乳鉢で攪拌



【従来】単斜晶系バナジン酸ビスマス BiVO_4

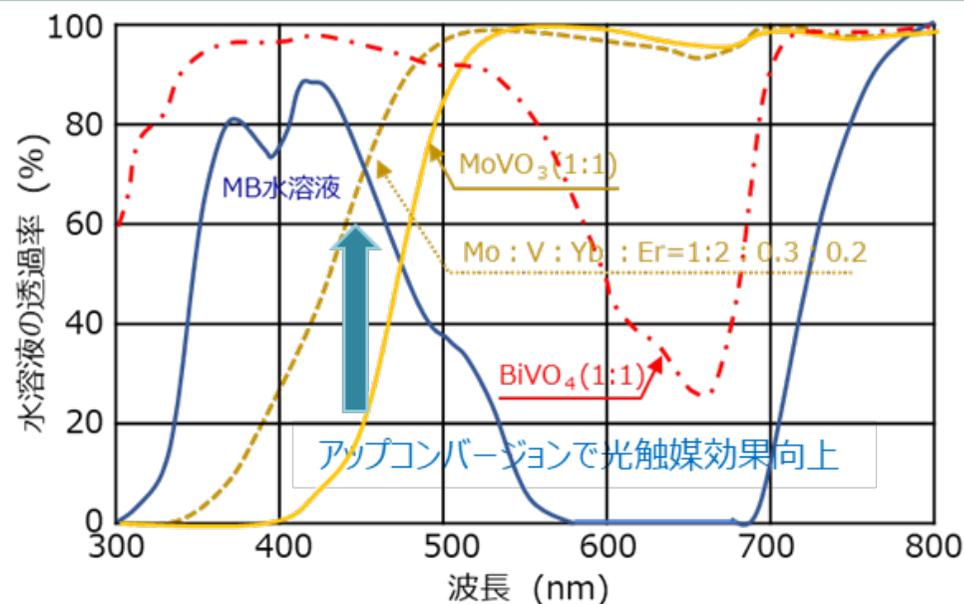
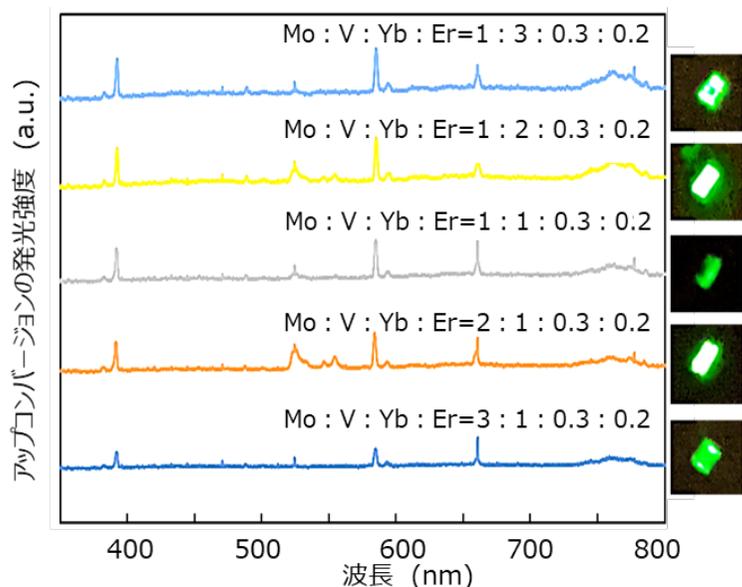
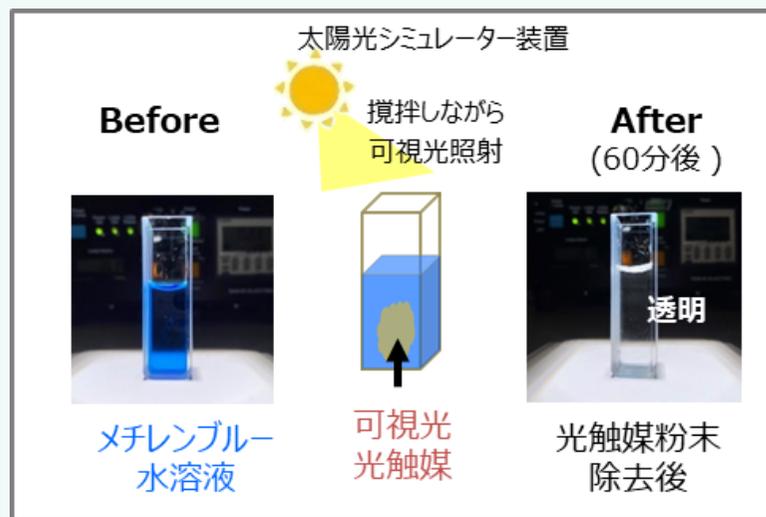
硝酸ビスマス五水和物 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ とメタバナジン酸アンモニウム NH_4VO_3 を、尿素を加えた水溶液中で 90°C に加熱させ12時間攪拌後（均一沈殿法）、水分を蒸発乾燥



12時間が1時間の1/12に短縮

IV 「第6族 + 第3族」金属とバナジウム化合物とを反応させた可視光光触媒

濃度0.1 mMのメチレンブルー(MB)水溶液に可視光光触媒を投入し、60分の可視光照射後の透過率評価



$\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Er}_2\text{O}_3$ のアップコンバージョン効果
960nmの近赤外光で励起

光触媒の効果:メチレンブルー水溶液の透明化 (透過率回復)

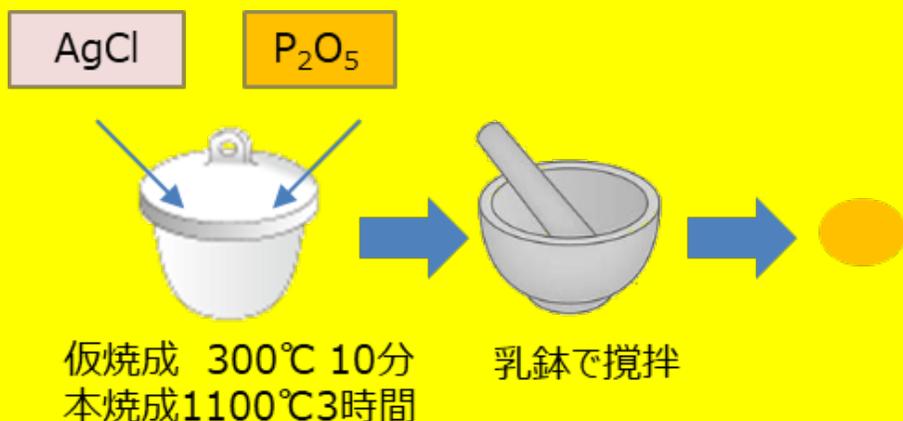
新技術の特徴・従来技術との比較

V 硝酸銀 AgNO_3 を使わないリン酸銀 Ag_3PO_4 光触媒の製法

製法

【提案1】塩化銀と五酸化リンを固相反応

塩化銀 AgCl と五酸化リン P_2O_5 を坩堝に入れ仮焼成 300°C 10分、本焼成 1100°C 3時間後（固相反応法）、乳鉢で攪拌



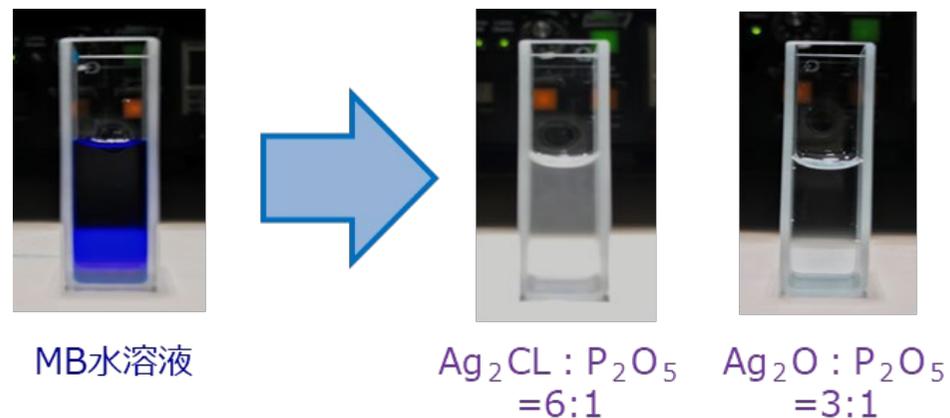
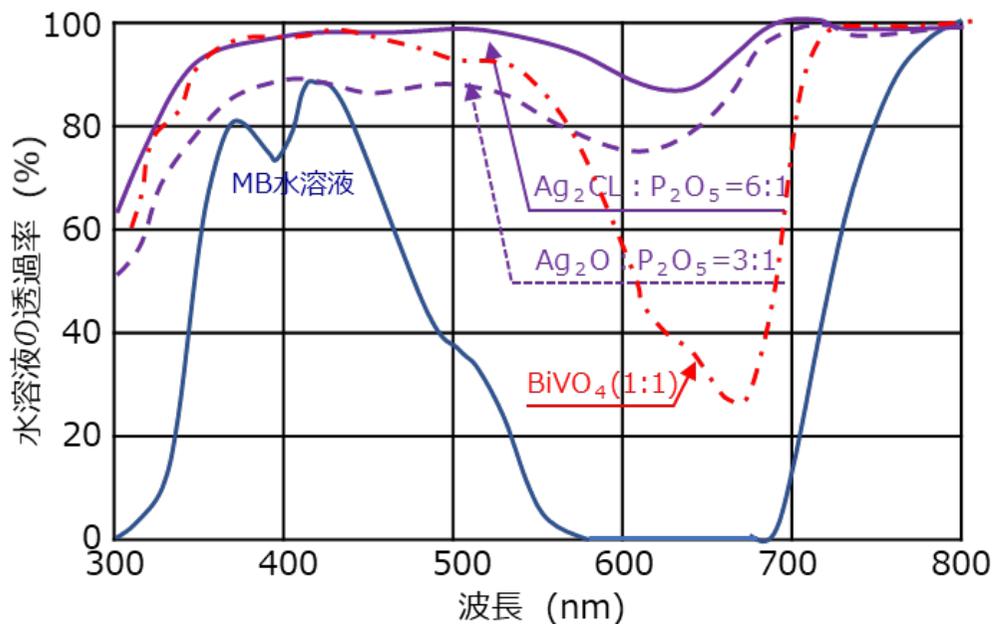
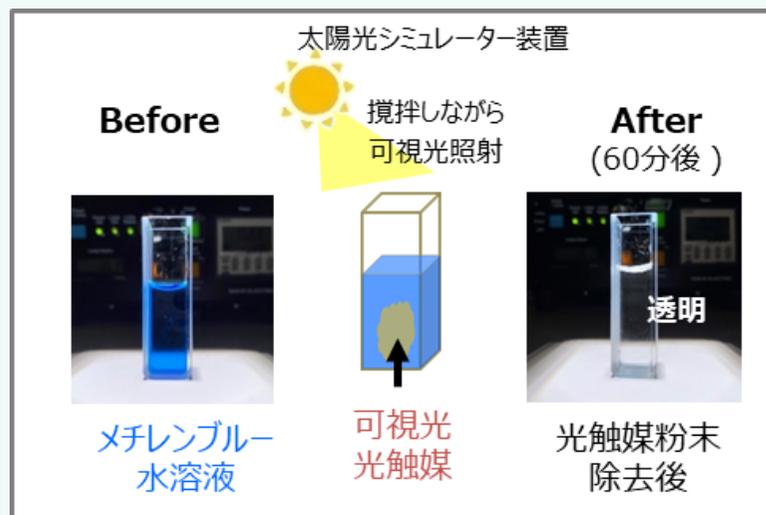
【提案2】酸化銀と五酸化リンを固相反応 低コスト版：塩化銀コスト>酸化銀コスト

酸化銀 Ag_2O 五酸化リン P_2O_5 を坩堝に入れ仮焼成 300°C 10分、本焼成 1100°C 3時間後（固相反応法）、乳鉢で攪拌



V 硝酸銀 AgNO_3 を使わないリン酸銀 Ag_3PO_4 光触媒の製法

濃度0.1 mMのメチレンブルー(MB)水溶液に可視光光触媒を投入し、60分の可視光照射後の透過率評価



光触媒の効果：メチレンブルー水溶液の透明化（透過率回復）

想定される用途

紫外線という特別な光源を必要とせず、
室内照明（可視光）でも使用可能な光触媒で

- 廃水の有機汚染物質などの分解
- 防汚・セルフクリーニング・脱臭
- 抗菌

実用化に向けた課題

- 可視光を吸収するため、材料が着色
単斜晶系バナジウム酸ビスマス BiVO_4 黄色っぽい
リン酸銀 Ag_3PO_4 黒っぽい
- メチレンブルー水溶液の透明化は確認しているが、
その他の有機汚染物質の分解・脱臭・抗菌などの
効果の検証は未確認

企業への期待

- メチレンブルー水溶液以外の有機汚染物質の分解・脱臭・抗菌などの効果の検証に協力を頂ける企業との共同研究を希望
- 排水処理、屋内での消臭・除菌にかかわる装置開発をされている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

[1]発明の名称：可視光応答型光触媒とその製造方法

出願番号/公開番号：特願2021-041576/特開2022-141332

内容：塩化銀とリン酸の固相反応で製造するリン酸銀

[2]発明の名称：可視光応答型光触媒

出願番号：特願2022-068887

内容：バナジン酸と第3属～第11族金属との化合物

[3]発明の名称：可視光応答型光触媒とその製造方法

出願番号：特願2022-068888

内容：酸化銀とリン酸の固相反応で製造するリン酸銀

出願人：[1]～[3]は、全て龍谷大学

発明者：[1]～[3]は、全て山本伸一

産学連携の経歴

2011年～2012年	JST第2回FS探索タイプ「高クランク数材料を用いた新規透明導電薄膜の研究開発」
2015年～2018年	A社と分散型 E L 用蛍光体の共同研究
2016年～2017年	JST企業ニーズ解決試験「アップコンバージョン蛍光体材料による高出力白色点光源の研究」
2016年～2017年	B社とアップコンバージョン蛍光体材料による高出力白色点光源の研究
2017年～2018年	C社と酸化マグネシウム薄膜の新規電子部品への応用研究
2016年～現在	C社とナノスケール材料の共同研究

お問い合わせ先

龍谷大学

龍谷エクステンションセンター

産学連携コーディネーター 田村光夫

T E L 077-543-7743

F A X 077-543-7771

e-mail rec@ad.ryukoku.ac.jp