

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360349

研究課題名(和文) 金属ナノ粒子の精密修飾に基づく光触媒利用型ファインケミカル合成法の開発

研究課題名(英文) Fine Chemical Synthesis on Metal Nanoparticle Photocatalysts

研究代表者

平井 隆之 (HIRAI, Takayuki)

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・教授

研究者番号：80208800

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円、(間接経費) 4,350,000円

研究成果の概要(和文)：金属ナノ粒子を半導体酸化物に担持した光触媒により、高効率かつ高選択的な有機合成プロセスを実現した。Pdナノ粒子によるアルコールとニトロ化合物からの二級アミン合成、Pt-Pd合金ナノ粒子によるハロゲン化合物の脱ハロゲン化、ならびにAu-Ag合金ナノ粒子による分子状酸素を原料とする過酸化水素生成を実現した。特に、AuまたはPtナノ粒子を二酸化チタンに担持すると、金属ナノ粒子の可視光吸収に基づく二酸化チタンへの電子移動により、アルコール類の高効率可視光酸素酸化が可能であった。

研究成果の概要(英文)：Efficient and selective photocatalytic reactions have been achieved with the photocatalysts loaded with metal nanoparticles. We clarified that several reactions such as secondary amine synthesis from alcohol and nitroaromatics, dehalogenation of aromatic halides, and hydrogen peroxide production by the catalysts loaded with Pd, Pt-Pd alloy, and Au-Ag alloy nanoparticles. In particular, we found that at Au or Pt nanoparticles when loaded on titanium dioxide promotes efficient aerobic oxidation via the absorption of visible light by the particles followed by the transfer of excited electrons to semiconductor conduction band. In addition, supported Au-Cu alloy particles efficiently promote aerobic oxidation, although the activity decreases with by the oxidation of surface Cu atoms. We found that visible light irradiation successfully reduces the oxidized surface Cu via the visible light absorption by Au atoms, thus maintaining high oxidation activity.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学 反応工学・プロセスシステム

キーワード：光触媒 有機合成 金属ナノ粒子 金 白金 パラジウム 合金

1. 研究開始当初の背景

光を駆動力として選択的な物質変換を進めるプロセスの開発は、現在最も注目されている課題の一つである。固体光触媒は、近紫外域～可視域の比較的弱いエネルギーの光を吸収することにより触媒反応を引き起こすことができるほか、回収・再利用が簡単であるため、光駆動型の物質変換を実現する上で「鍵」となる材料である。固体光触媒に関する研究には多くの研究者が携わっており、なかでも酸化チタンをはじめとする半導体光触媒に対しては膨大な量の研究成果が蓄積されている。しかしながら、これらの研究は、有害な有機化合物の光分解（無害化）や水からの水素および酸素生成を目的としたものがほとんどである。半導体光触媒を選択的な物質変換に利用した研究も散見されるが、酸化力が強いゆえ選択性は極めて低い。それゆえ、「基質を目的の物質に選択的に変換する」ことのできる光触媒反応系、すなわち有機合成を実現できる光触媒反応系を開発はこれまでのところ極めて困難と考えられてきた。

2. 研究の目的

本研究では、金属ナノ粒子を半導体光触媒上へ修飾した新規触媒により、光触媒反応と触媒反応からなる連続反応を触媒上で進行させ、ファインケミカルを合成する有機合成プロセスを開発することを目的とする。金属ナノ粒子の精密修飾により高度な連続反応を進行させるほか、異種金属を混合した合金サイトを形成させることにより高効率かつ高選択的な物質変換を達成する。これらの研究を通して、従来の触媒プロセスでは達成の困難な反応、例えば、アルコールとニトロ化合物からのイミン合成、アルコールを水素源とする脱ハロゲン化を、安価かつ安全な試薬を用いて、常温・常圧下、有害な廃棄物を出さずに進行させるクリーンプロセスを実現することを試みる。

3. 研究の方法

平成 23 年度は、単一種の金属ナノ粒子を担持した「単核ナノ粒子触媒」を研究し、単一ナノ粒子上で連続反応を進行させる触媒系を導き出すとともに、金属ナノ粒子の触媒機能を解明した。

平成 24 年度は、異種の金属ナノ粒子を担持した「複核ナノ粒子触媒」を開発することにより、光触媒サイトと触媒サイトを使い分け、互いのナノ粒子の機能を活かした有機合成プロセスへ展開した。

平成 25 年度は、異種金属を混合したナノ粒子を有する「合金ナノ粒子触媒」を開発し、さらに高度な連続反応や共同効果を発現させる新たな触媒開発に取り組んだ。

4. 研究成果

上述（2. 研究の目的）の課題は全て投稿

論文として発表した。なかでも、1) Pd ナノ粒子を二酸化チタン (TiO_2) に固定化したへ金属ナノ粒子/半導体酸化物へテロ触媒に対して紫外線 ($300 < \lambda < 400 \text{ nm}$) を照射すると、アルコールを水素源とするニトリル類の還元的脱窒素によるトルエン生成、ならびにアルコールと一級アミンからの二級アミン合成を選択的かつ高効率に進行させることを明らかにした。また、2) Pt-Pd 合金ナノ粒子を担持した TiO_2 は、アルコールを水素源とするハロゲン化合物の脱ハロゲン反応を効率よく進行させるほか、Au-Ag 合金ナノ粒子を担持した TiO_2 は、エタノールと分子状酸素 (O_2) を原料とする過酸化水素合成を選択的に進行させた。

金属ナノ粒子は、バンド間およびバンド内遷移に基づき可視光を吸収する特性を有する。我々は、Au または Pt ナノ粒子を TiO_2 に担持した触媒に対して可視光 ($\lambda > 400 \text{ nm}$) を照射すると、ナノ粒子の電子遷移により半導体の伝導帯へ電子が注入され、電荷分離状態が形成されることを明らかにした。この電荷分離状態の形成により、 O_2 を酸化剤とするアルコール類の酸素酸化反応が効率よく進行することを見出した。

さらに我々は、Au-Cu からなる合金ナノ粒子を担持した触媒が特異な光機能を発現することを突き止めた。この重要な成果について以下に述べる。

1) 固定化 Au-Cu 合金ナノ粒子の活性

数 nm 程度のサイズをもつ Au ナノ粒子は、バルクとは異なる様々な性質を示す。特に、触媒機能は大きな注目を集めており、担体上に固定化した Au ナノ粒子は、水素化、還元、カップリングなどの様々な反応を効率よく触媒する。特に、 O_2 を酸化剤とする酸素酸化反応では、一酸化炭素、アルコール、炭化水素などの様々な基質の酸化に対して高い活性を示す。

最近では、固定化 Au ナノ粒子触媒の酸素酸化活性をさらに向上させることを目的として、他の金属を合金化する方法が盛んに研究されている。特に Au と Cu からなる合金ナノ粒子は、Fig. 1 に示すように、 O_2 を効率よく活性化する合金効果を発現することにより酸化反応を著しく向上させる。Cu はベースメタルであり、触媒製造にかかるコストを低減できる可能性がある。ところが、Fig. 1 に示すように、ナノ粒子表面の Cu 種が O_2 によりすぐに酸化されてしまうため合金効果が消失し、活性が低下してしまう。すなわち、高活性を発現させるには、表面 Cu の酸化を抑え、合金効果を維持することが不可欠である。

我々のグループではこれまで、金属ナノ粒子/半導体からなるヘテロ接合界面の光機能に関する研究を進めてきた。我々はこれらの経験に基づき、Au-Cu 合金ナノ粒子を固定化した P25 二酸化チタン (AuCu/P25) を可視光照射下で酸素酸化反応に用いた。その結果、

表面 Cu の酸化を防ぐことが可能であり、活性を低下させることなく、酸素酸化反応を効率よく進行させることを明らかにした。

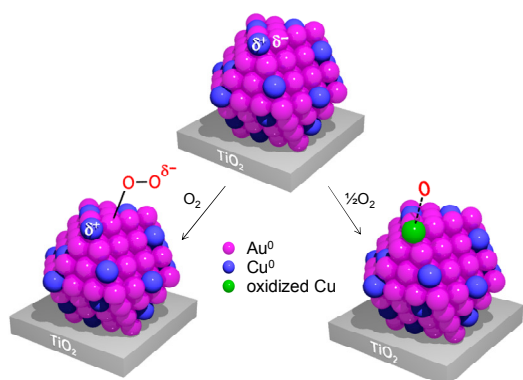


Fig. 1 AuCu 合金ナノ粒子触媒の O₂ 活性化と失活

2) 触媒調製とキャラクタリゼーション

固定化 Au-Cu 合金ナノ粒子触媒は、塩化白金酸および硝酸銅を前駆体として合成した。前駆体を含む水溶液に P25 粒子を加えて加熱攪拌し、金属種を P25 表面に析出沈殿させた。続いて乾燥・水素還元を行うことにより Au_{1-x}Cu_x/P25 触媒を調製した。触媒上の全金属量は 1 mol % に固定し、x (Cu のモル分率) を変えることにより種々の触媒を調製した。TEM 観察により、触媒上には平均径 3~4 nm の球形の金属ナノ粒子が高分散に生成していることが確認された。また、ナノ粒子のサイズは Cu 量に依存しないことが分かった。また、個々のナノ粒子の EDX 測定により算出した Au/Cu 比は、ICP 測定により求めた触媒上の全金属量の Au/Cu 比とほぼ等しく、ナノ粒子中の Au および Cu 種はほぼ均一に混合されていることが分かった。

3) 触媒活性

2-プロパノールの酸素酸化反応をモデルに触媒活性を調べた。2-プロパノール (5 mL) に触媒 (5 mg) を懸濁させ、O₂ (1 atm) 雰囲気下、暗所下または可視光照射下 (λ >450 nm) で攪拌することにより反応を行った。各触媒を用いた場合のアセトン生成量を Fig. 2 に示す。暗所下 (黒棒) で反応を行うと、Au または Cu ナノ粒子を担持した触媒はほとんど活性を示さない。ところが、合金触媒は高い活性を示し、合金効果を発現することが分かる。一方、可視光照射を行うと (白棒)、合金触媒は極めて効率よく反応を進行させ、活性は暗所下と比較して 4 倍程度も大きくなった。他の合金ナノ粒子触媒 (Au-Pt、Au-Pd、Au-Ag) では、このような可視光照射による活性の向上は見られない。また、Au および Cu ナノ粒子を別々に担持した触媒 (Au_{0.7} + Cu_{0.3}) の場合にもこのような効果は発現しない。したがって、Au および Cu 種が均一に混合された合金ナノ粒子が、可視光照射下での酸素酸化反応の促進に対して重要であることが分かる。

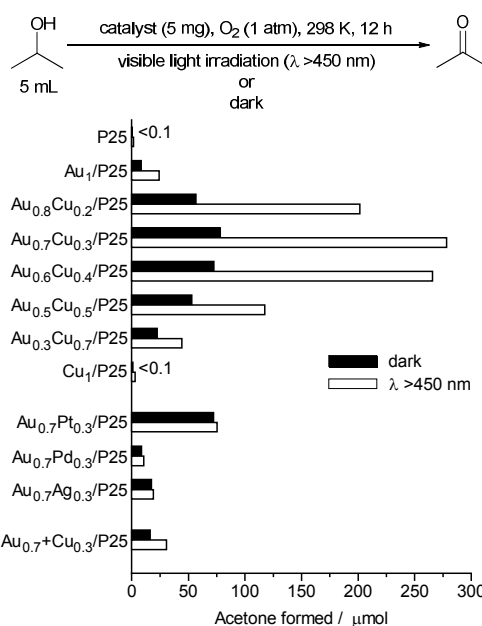


Fig. 2 各触媒により (黒) 暗所下および (白) 可視光照射下 (λ >450 nm; Xe ランプ) で 2-プロパノールの酸素酸化を行った場合のアセトン生成量

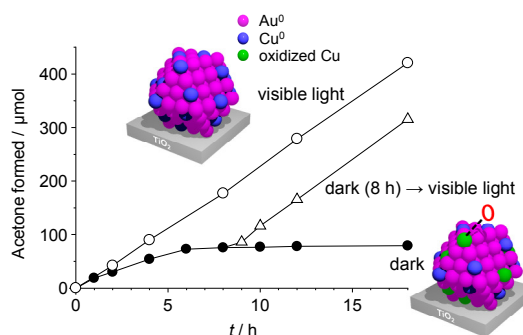


Fig. 3 (●) 暗所下または (○) 可視光照射下、Au_{0.7}Cu_{0.3}/P25 触媒により 2-プロパノールの酸素酸化反応を行った場合のアセトン生成量の経時変化、ならびに (△) 暗所下で 8 時間の反応を行った後に可視光照射を行った場合の結果

Fig. 3 には、Au_{0.7}Cu_{0.3}/P25 触媒により 2-プロパノールの酸素酸化を行った場合のアセトン生成量の経時変化を示している。暗所下 (●) では、活性は反応初期には高いが、時間経過とともに低下する。これはナノ粒子表面の Cu 種が O₂ により酸化され、合金効果を失うことによる。一方、可視光照射を行った場合 (○) には、活性は全く低下しない。すなわち、可視光照射下では、表面 Cu 種の酸化が抑制されることが分かる。また、暗所反応により活性が低下した後、光照射を行うと (△)、反応は再び進行した。したがって、可視光照射によりナノ粒子表面の酸化された Cu 種が還元されることが分かる。このため、合金効果が維持され、高い触媒活性を示すと考えられる。

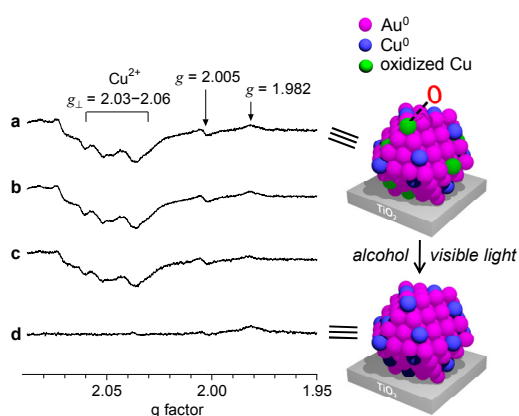


Fig. 4 Au_{0.7}Cu_{0.3}/P25 触媒の ESR スペクトル: (a) O₂ 存在下で処理した場合、(b) サンプル a に可視光を照射した場合、(c) サンプル b に 2-プロパノールを添加した場合、(d) サンプル c に可視光を照射した場合 ($g = 2.005$ のシグナルは TiO₂ 上の酸素欠陥サイトにトラップされた電子に由来する。 $g = 1.982$ のシグナルは TiO₂ 上の Ti³⁺サイトに由来)

3) 活性再生のメカニズム

可視光照射による表面 Cu 種の還元は、ESR 測定により確認できる (Fig. 4)。(a) に示すように、Au_{0.7}Cu_{0.3}/P25 触媒を O₂ に暴露してスペクトルを測定すると、Cu²⁺に由来するシグナルが確認される。すなわち、表面 Cu 種が O₂ により酸化されることが分かる。一方、(b) に示すように、このサンプルに可視光を照射しても、スペクトルは変化しない。また、(c) に示すように、このサンプルに 2-プロパノールを加えてもスペクトルはほとんど変化しない。ところが、(d) に示すように、2-プロパノールの存在下で可視光を照射すると、Cu²⁺に由来するシグナルは完全に消失する。この際、アセトンと水の生成が確認されるため、図 4 に示すように、合金触媒への可視光照射により、アルコールを電子源として表面 Cu²⁺が還元されることがわかる。

単色光を光源として反応を行い、この反応のアクションスペクトルを求めた (Fig. 5)。反応のみかけの量子収率 (Φ_{AQY}) は、合金触媒のプラズモン吸収とよく一致しており、ナノ粒子のプラズモンバンドによる可視光照射により表面 Cu²⁺種が還元されることが分かる。本触媒の電子移動メカニズムは、以下のように説明できる。まず、Au 表面の 6sp 電子のバンド内遷移により電子が励起される。ナノ粒子/TiO₂の接合界面には比較的高いショットキーバリア (ϕ_B) が形成されるため、TiO₂ への電子移動は起こらない。一方、Cu 種の還元電位はこれよりも貴な電位に存在するため、ナノ粒子内の励起電子は隣接する Cu 種へ移動する。一方、ナノ粒子上に生成した正電荷は、アルコールの酸化によって消費され、触媒が再生されると考えられる。

したがって、可視光照射下における合金触媒の高い酸素酸化活性は Fig. 6 のように説明できる。サイクル (A) に示すように、合

金サイト上で O₂ が効率よく活性化され (a)、アルコールからの水素引き抜き (b)、アルコール種の生成 (c) を経て、対応するカルボニル化合物を与える。一方、ナノ粒子表面の Cu 種は O₂ により酸化されてしまう (d)。Au 種のプラズモン吸収により活性化された電子は、隣接する酸化された Cu 種へ移動し、基質を電子源として Cu 種を還元する。このような触媒の再生サイクル (B) が効率よく進行することにより、合金状態が維持され、高い酸素酸化活性が維持される。

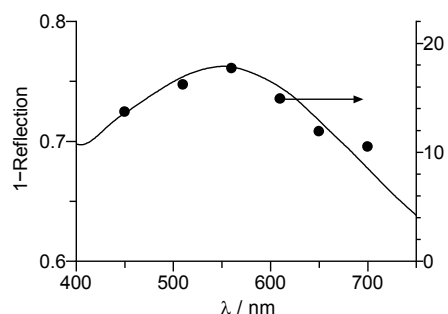


Fig. 5 Au_{0.7}Cu_{0.3}/P25 触媒による 2-プロパノールの酸素酸化におけるアクションスペクトルと触媒のプラズモン吸収の関係 (見かけの量子収率: $\Phi_{AQY} (\%) = \{ (Y_{vis} - Y_{dark}) \times 2 \} / (\text{反応器に入射した光子数}) \times 100$, Y_{vis} および Y_{dark} は光照射下および暗所下におけるアセトン生成量を示す)

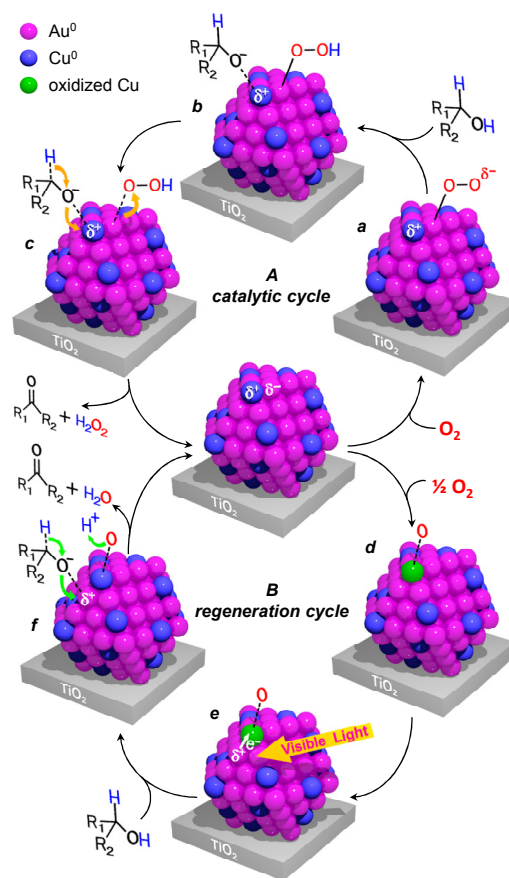


Fig. 6 AuCu/P25 触媒による可視光照射下での酸素酸化反応メカニズム

4) まとめ

AuCu 合金ナノ粒子/P25 触媒への可視光照射により、活性を低下させることなく酸素酸化反応を効率よく進めることが可能であった。なお本触媒は、太陽光を光源とした場合にも、様々なアルコールの酸素酸化を効率よく進行させた。すなわち、太陽光により表面 Cu 種の再生サイクルを進めることが可能であり、より省エネルギーな酸素酸化プロセスへ発展させることが可能と考えられる。Au ナノ粒子のプラズモン吸収とその機能、ならびに電子移動メカニズムに関してはまだ不明な点が数多くある。それゆえ、基礎的な研究を通して、未だ明らかにされていない様々な機能を見出せる可能性が数多く残されていると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 18 件)

1. Yasuhiro Shiraishi, Hiroaki Hirakawa, Yoshiki Togawa, Takayuki Hirai, "Noble-Metal-Free Deoxygenation of Epoxides: Titanium Dioxide as a Photocatalytically Regenerable Electron-Transfer Catalyst," *ACS Catalysis*, in press (2014), 査読有
2. Yasuhiro Shiraishi, Shunsuke Kanazawa, Yoshitsune Sugano, Daijiro Tsukamoto, Hirokatsu Sakamoto, Satoshi Ichikawa, Takayuki Hirai, "Highly Selective Production of Hydrogen Peroxide on Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) Activated by Visible Light," *ACS Catalysis* **4**(3), 774-780 (2014), 査読有
3. Yasuhiro Shiraishi, Hirokatsu Sakamoto, Yoshitsune Sugano, Satoshi Ichikawa, Takayuki Hirai, Pt-Cu Bimetallic Alloy Nanoparticles Supported on Anatase TiO₂: Highly Active Catalysts for Aerobic Oxidation Driven by Visible Light, *ACS Nano*, **7**(10), 9287-9297 (2013), 査読有
4. Yasuhiro Shiraishi, Hiroaki Hirakawa, Yoshiki Togawa, Yoshitsune Sugano, Satoshi Ichikawa, Takayuki Hirai, "Rutile Crystallites Isolated from Degussa (Evonik) P25 TiO₂: Highly Efficient Photocatalyst for Chemoselective Hydrogenation of Nitroaromatics," *ACS Catalysis*, **3**(10), 2318-2326 (2013), 査読有
5. Yasuhiro Shiraishi, Shunsuke Kanazawa, Daijiro Tsukamoto, Akimitsu Shiro, Yoshitsune Sugano, Takayuki Hirai, "Selective Hydrogen Peroxide Formation by Titanium Dioxide Photocatalysis with Benzyl Alcohols and Molecular Oxygen in Water," *ACS Catalysis*, **3**(10), 2222-2227 (2013), 査読有
6. Daijiro Tsukamoto, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, "Selective Side-Chain Oxidation of Alkyl-Substituted Aromatics on TiO₂ Partially Coated with WO₃ as a Photocatalyst," *Catalysis Science & Technology*, **3**(9), 2270-2277 (2013), 査読有
7. Yoshitsune Sugano, Keisuke Fujiwara, Yasuhiro Shiraishi, Satoshi Ichikawa, Takayuki Hirai, "Photocatalytic Hydrodenitrogenation of Aromatic Cyanides on TiO₂ Loaded with Pd Nanoparticles," *Catalysis Science & Technology*, **3**(7), 1718-1724 (2013), 査読有
8. Yoshitsune Sugano, Yasuhiro Shiraishi, Daijiro Tsukamoto, Satoshi Ichikawa, Shunsuke Tanaka, Takayuki Hirai, "Supported Au-Cu Bimetallic Alloy Nanoparticles: An Aerobic Oxidation Catalyst with Regenerable Activity by Visible Light Irradiation," *Angewandte Chemie, International Edition*, **52**(20), 5295-5299 (2013), 査読有
9. Yasuhiro Shiraishi, Keisuke Fujiwara, Yoshitsune Sugano, Satoshi Ichikawa, Takayuki Hirai, "N-Monoalkylation of Amines with Alcohols by Tandem Photocatalytic and Catalytic Reactions on TiO₂ Loaded with Pd Nanoparticles," *ACS Catalysis*, **3**(3), 312-320 (2013), 査読有
10. Yasuhiro Shiraishi, Yoshiki Togawa, Daijiro Tsukamoto, Shunsuke Tanaka, Takayuki Hirai, "Highly Efficient and Selective Hydrogenation of Nitroaromatics on Photoactivated Rutile Titanium Dioxide," *ACS Catalysis* **2**(12), 2475-2481 (2012), 査読有
11. Yasuhiro Shiraishi, Daijiro Tsukamoto, Yoshitsune Sugano, Akimitsu Shiro, Satoshi Ichikawa, Shunsuke Tanaka, Takayuki Hirai, "Platinum Nanoparticles Supported on Anatase Titanium Dioxide as Highly Active Catalysts for Aerobic Oxidation under Visible Light Irradiation," *ACS Catalysis* **2**(9), 1984-1992 (2012), 査読有
12. Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, "Titanium Oxide-Based Photocatalysts for Selective Organic Transformations," *Journal of Japan Petroleum Institute*, **55**(5), 287-298 (2012), 査読有
13. Daijiro Tsukamoto, Yasuhiro Shiraishi, Yoshitsune Sugano, Satoshi Ichikawa, Shunsuke Tanaka, Takayuki Hirai, "Gold Nanoparticles Located at the Interface of Anatase/Rutile TiO₂ Particles as Active Plasmonic Photocatalysts for Aerobic Oxidation," *Journal of the American Chemical Society*, **134** (14), 6309-6315 (2012), 査読有
14. Daijiro Tsukamoto, Akimitsu Shiro, Yasuhiro Shiraishi, Yoshitsune Sugano, Satoshi Ichikawa, Shunsuke Tanaka, Takayuki Hirai, "Photocatalytic H₂O₂ Production from Ethanol/O₂ System Using TiO₂ Loaded with Au-Ag Bimetallic Alloy Nanoparticles," *ACS Catalysis*, **2**(4), 599-603 (2012);
15. Yasuhiro Shiraishi, Yoshitsune Sugano, Satoshi Ichikawa, Takayuki Hirai, "Visible light-Induced Partial Oxidation of Cyclohexane on WO₃ Loaded with Pt Nanoparticles," *Catalysis Science & Technology*, **2**(2), 400-405 (2012), 査読有
16. Daijiro Tsukamoto, Akimitsu Shiro, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, "Visible Light-Induced Partial Oxidation of Cyclohexane by Cr/Ti/Si Ternary Mixed Oxides with Molecular Oxygen," *The Journal of Physical Chemistry, C*, **115**(40), 19782-19788 (2011), 査読有
17. Daijiro Tsukamoto, Makoto Ikeda, Yasuhiro Shiraishi, Takayoshi Hara, Nobuyuki Ichikuni, Shunsuke Tanaka, Takayuki Hirai, "Selective Photocatalytic Oxidation of Alcohols to Aldehydes in Water with TiO₂ Partially Coated with WO₃," *Chemistry. A European Journal*, **17**(35), 9816-9824 (2011), 査読有
18. Yasuhiro Shiraishi, Yoshonori Takeda, Yoshitsune Sugano, Satoshi Ichikawa, Shunsuke Tanaka, Takayuki Hirai, "Highly Efficient Photocatalytic Dehalogenation of Organic Halides on TiO₂ Loaded with Bimetallic Pt-Pd Alloy Nanoparticles," *Chemical Communications*, **47**(27), 7863-7865 (2011), 査読有

[学会発表] (計 22 件)

1. Hiroaki Hirakawa, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, "二酸化チタンの表面酸素欠陥を利用す

- るエポキシドの光触媒的脱酸素,” 日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 29 日、名古屋大学、査読無
2. Shunsuke Kanazawa, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “グラファイト状窒化炭素を光触媒とする過酸化水素の選択的生成,” 日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 29 日、名古屋大学、査読無
 3. Hirokatsu Sakamoto, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “白金ナノ粒子担持二酸化チタンを光触媒とするアニリンの可視光酸素酸化,” 日本化学会第 94 春季年会、2014 年 3 月 28 日、名古屋大学、査読無
 4. Yasuhiro Shiraishi, “金属ナノ粒子のプラズモン吸収を利用する可視光駆動型触媒反応 (招待講演),” 第 112 回触媒討論会、2013 年 9 月 18 日、秋田大学、査読無
 5. Hirokatsu Sakamoto, Yoshitsune Sugano, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Pt-Cu 合金ナノ粒子担持二酸化チタンによる可視光酸素酸化反応,” 第 112 回触媒討論会、2013 年 9 月 17 日、秋田大学、査読無
 6. Hiroaki Hirakawa, Yoshiki Togawa, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “ルチル型二酸化チタン光触媒によるニトロ化合物の高効率水素化と高活性化,” 第 112 回触媒討論会、2013 年 9 月 17 日、秋田大学、査読無
 7. Shunsuke Kanazawa, Yoshiki Togawa, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “二酸化チタン光触媒によるベンジルアルコールと分子状酸素からの選択的過酸化水素生成,” 第 112 回触媒討論会、2013 年 9 月 17 日、秋田大学、査読無
 8. Yasuhiro Shiraishi, Yoshitsune Sugano, Daijiro Tsukamoto, Takayuki Hirai, “固定化 Au-Cu 合金ナノ粒子触媒による酸素酸化反応と可視光照射による活性再生機能,” 2013 年光化学討論会、2013 年 9 月 13 日、愛媛大学、査読無
 9. Yasuhiro Shiraishi, Yoshitsune Sugano, Daijiro Tsukamoto, Takayuki Hirai, “固定化 Au-Cu 合金ナノ粒子触媒による酸素酸化反応と可視光照射による活性再生機能,” 第 32 回光が関わる触媒化学シンポジウム、2013 年 6 月 14 日、東京工業大学、査読無
 10. Yoshitsune Sugano, Daijiro Tsukamoto Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “可視光照射により活性を再生する Au-Cu 合金ナノ粒子触媒による酸素酸化反応活性,” 日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 23 日、立命館大学、査読無
 11. Kanazawa Shunsuke, Yoshitsune Sugano, Daijiro Tsukamoto Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “芳香族アルコールを水素源とする光触媒型過酸化水素製造,” 日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 22 日、立命館大学、査読無
 12. Keisuke Fujiwara, Yoshitsune Sugano, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Pd ナノ粒子担持二酸化チタン光触媒によるアルコールと一級アミンからの二級アミン生成,” 日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 22 日、立命館大学、査読無
 13. Yoshiki Togawa, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “ルチル型二酸化チタン光触媒によるニトロ化合物の還元特性,” 日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 22 日、立命館大学、査読無
 14. Yasuhiro Shiraishi, “チタニア系光触媒による選択的物質変換 (招待講演),” 平成 24 年度触媒学会・触媒工業協会交流サロン、2012 年 12 月 14 日、化学会館、査読無
 15. Yasuhiro Shiraishi, Yoshitsune Sugano, Daijiro Tsukamoto, Takayuki Hirai, “金属ナノ粒子/二酸化チタン光触媒による可視光酸素酸化反応と電荷分離メカニズム,” 第 31 回固体・表面光化学討論会、2012 年 10 月 22 日、大阪大学、査読無
 16. Yasuhiro Shiraishi, “Photocatalysis for Selective Organic Transformations,” RAFFS2012, 2012 年 12 月 12 日、Johor Bahr (Malaysia, 招待講演), 査読無
 17. Yoshiki Togawa, Daijiro Tsukamoto, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “ルチル型酸化チタン光触媒によるニトロ化合物の高効率水素化,” 第 110 回触媒討論会、2012 年 9 月 25 日、九州大学、査読無
 18. Yasuhiro Shiraishi, “チタニア系光触媒による選択的物質変換 (招待講演),” 第 110 回触媒討論会、2012 年 9 月 25 日、九州大学、査読無
 19. Shunsuke Kanazawa, Yoshitsune Sugano, Daijiro Tsukamoto, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “芳香族アルコールを水素源とする光触媒型過酸化水素製造,” 第 110 回触媒討論会、2012 年 9 月 25 日、九州大学、査読無
 20. Keisuke Fujiwara, Yoshitsune Sugano, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Pd ナノ粒子担持酸化チタン光触媒によるアルコールとアミンからのワンポット N アルキル化,” 第 110 回触媒討論会、2012 年 9 月 25 日、九州大学、査読無
 21. Yoshitsune Sugano, Daijiro Tsukamoto, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “白金ナノ粒子担持アナーゼ酸化チタンによる可視光酸素酸化反応,” 第 110 回触媒討論会、2012 年 9 月 24 日、九州大学、査読無
 22. Yasuhiro Shiraishi, Daijiro Tsukamoto, Yoshitsune Sugano, Takayuki Hirai, “金属ナノ粒子/二酸化チタンプラズモン光触媒による可視光酸素酸化反応,” 第 110 回触媒討論会、2012 年 9 月 24 日、九州大学、査読無
- [その他]
ホームページ等
[http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/hirai lab/](http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/hirai/lab/)
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
平井 隆之 (HIRAI TAKAYUKI)
大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・教授
研究者番号：80208800
 - (2) 研究分担者
白石 康浩 (SHIRAISHI YASUHIRO)
大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・准教授
研究者番号：70343259