

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289296

研究課題名(和文) 金属ナノ粒子/半導体ヘテロ界面の精密設計に基づく可視光利用型ファインケミカル合成

研究課題名(英文) Visible-Light-Driven Fine Chemical Synthesis Based on Construction of New Metal Nanoparticles/Semiconductor Heterojunctions

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) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属ナノ粒子/半導体酸化物触媒により、金属ナノ粒子の可視光吸収に基づく光触媒反応を進行させ、太陽光エネルギーを効率よく利用してファインケミカルを合成する新技術の開発に取り組んだ。白金(Pt)ナノ粒子は、バンド間遷移に基づく可視光吸収によりホットエレクトロンを生成するが、その光触媒反応への応用はこれまで行われていない。本論文では、Ptナノ粒子の可視光吸収に着目し、Ptナノ粒子/半導体酸化物ヘテロ接合系による高効率な可視光応答型光触媒を開発した。

研究成果の概要(英文)：We have studied a new metal nanoparticles/metal oxide semiconductor photocatalyst that promotes organic transformations based on the absorption of visible region light by metal nanoparticles. Platinum (Pt) nanoparticles produces photoactivated "hot electrons" by an absorption of visible light by the interband transition of their d electrons; however, there is no report of Pt nanoparticles applying to photocatalytic reactions. We have found that Pt/TiO<sub>2</sub> and Pt/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> systems, when absorbing visible light, efficiently produces hot electrons and promotes several organic transformations with very high quantum yields.

研究分野：光触媒

キーワード：金属ナノ粒子 半導体酸化物 白金 金 可視光 ホットエレクトロン プラズモン 太陽光

## 1. 研究開始当初の背景

光を駆動力とする物質変換法の開発は、最も注目されている課題の一つである。半導体光触媒は、回収・再利用が簡単であり、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。半導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、膨大な量の研究成果が蓄積されている。しかしこれらの研究の多くは、有害な有機化合物の光分解（無害化）や水分解による水素生成（エネルギー製造）を目的としたものがほとんどである。最近では、固体光触媒による有機合成を試みた研究も散見されるが、選択性は低く、原料物質を目的物質に選択的に変換する、すなわち有機合成を実現できる光触媒系の開発はこれまで困難と考えられてきた。

半導体光触媒に対する大きな課題の一つは、可視光 (>400 nm) を十分に反応に利用できないことである。最近では、半導体酸化物へ窒素や硫黄をドーピングして可視光応答性を付与する研究が試みられている。しかし、これらの触媒は、励起電子と正孔の再結合を進める要因となる構造欠陥を多量に含有するため、反応の光量子収率は 1% 以下の極めて低い値となる。それゆえ、可視光により高い光量子収率で物質変換を実現する光触媒の開発はこれまで困難であった。

金属/半導体ヘテロ接合からなる光触媒系は、金属ナノ粒子の幅広い可視光吸収 (400–800 nm) に基づく高エネルギー電子 (ホットエレクトロン) の生成により、可視光応答型光触媒への展開が大きな注目を集めている。これらの研究では、金 (Au) ナノ粒子のバンド内遷移に基づくホットエレクトロン生成を中心として研究が盛んに行われている。これらの反応系では、Au ナノ粒子の光吸収に基づく半導体の伝導帯への電子注入により、半導体上に電子が Au ナノ粒子上に正電荷が生成し、それぞれ還元反応と酸化反応が進行する。ところが、ナノ粒子から半導体への電子注入の効率は低いため、光触媒活性は不十分である。そのため、新たな金属/半導体ヘテロ接合系の開発が必要である。

## 2. 研究の目的

本研究では、金属ナノ粒子/半導体酸化物触媒により、金属ナノ粒子の可視光吸収に基づく光触媒反応を進行させ、太陽光エネルギーを効率よく利用してファインケミカルを合成する新プロセスを開発する。金属ナノ粒子/半導体のヘテロ相界面の緻密設計による高効率電荷分離の実現、ならびに相界面近傍への還元サイトの導入による新物質変換反応への展開を通して、太陽エネルギーの化学エネルギーへの高効率変換を図る。従来技術では達成の困難な高難度の有機合成反応に焦点を絞り、これらの反応を、安価かつ安全な試薬を用いて、常温・常圧の条件下、有害な廃棄物を出さずに進行させるクリーン

プロセスを開発する。これらの研究を通して、太陽光エネルギーを有機合成に利用する、次世代型のクリーンな有機合成法という新研究領域を生み出す。

白金 (Pt) ナノ粒子は、バンド間遷移に基づく可視光吸収によりホットエレクトロンを生成するが、その光触媒反応への応用はこれまで行われていない。本論文では、Pt ナノ粒子の可視光吸収に着目し、Pt ナノ粒子/半導体酸化物ヘテロ接合系による高効率な可視光応答型光触媒反応に関する研究に取り組んだ。

## 3. 研究の方法

平成 26 年度は Pt/TiO<sub>2</sub> 触媒に関して研究を進めた。本触媒が可視光照射下、Au 触媒を上回る効率でアニリンの酸素酸化反応を進め、ニトロソベンゼンを選択的に生成することを明らかにし、Pt ナノ粒子を用いる可視光応答型光触媒の設計が可能であることを明らかにした。

平成 27・28 年度は、Pt ナノ粒子をタンタル酸化物 (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) に担持した Pt/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 触媒を開発し、本触媒が酸素酸化反応を著しく高い活性で進めることを明らかにした。本触媒では、Pt ナノ粒子から半導体への電子注入は起こらず、Pt ナノ粒子上で酸化・還元が進行する特異なメカニズムで反応が進むことを明らかにした。

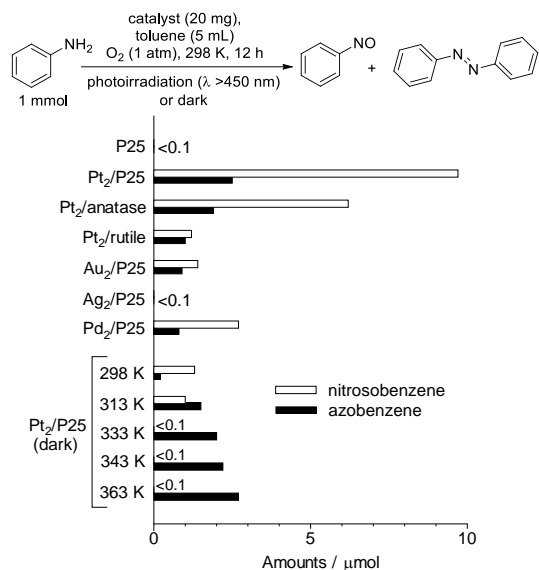
## 4. 研究成果

### 1) Pt/TiO<sub>2</sub> 触媒による電子注入に基づく可視光酸素酸化反応

まず、Pt/TiO<sub>2</sub> ヘテロ接合系に関する研究を進めた。ニトロソベンゼンは、様々な反応に用いられる重要な試薬であるが、従来はアニリンと多量の過酸の反応により合成される。そのため、分子状酸素を酸化剤として触媒的に合成する必要がある。しかしながら、ニトロソベンゼンは熱的に不安定であるため、アゾベンゼンを逐次的に副生してしまう。そのため、低温条件下でアニリンを酸素酸化し、アゾベンゼンへの逐次反応を抑制する方法が必要である。本研究では、アナターゼおよびルチル粒子の混合物である P25 TiO<sub>2</sub> に Pt ナノ粒子を担持した触媒 (Pt/P25) が、可視光照射下 ( $\lambda > 450$  nm)、アニリンの酸素酸化を効率よく進め、選択的にニトロソベンゼンを生成する (~90%) ことを明らかにした。

Pt/P25 触媒を、アニリンを含むトルエンに懸濁させ、O<sub>2</sub> 存在下で可視光を照射した (Figure 1)。P25 を触媒として用いても、反応はほとんど進行しない。一方、Pt ナノ粒子を担持した触媒ではニトロソベンゼンが生成した。なお、暗所下、反応温度を上昇させてもニトロソベンゼンの生成はほとんど見られない。すなわち、Pt ナノ粒子の可視光吸収により反応が進行することが分かる。一方、可視光吸収によりバンド内あるいはバンド間遷移する他の金属ナノ粒子 (Au, Ag, Pd)

を担持した場合には、ニトロソベンゼンの生成はほとんど見られなかった。また、担体の中では、アナターゼとルチル粒子の混合  $\text{TiO}_2$  である P25  $\text{TiO}_2$  を用いた場合に最も高い活性を発現した。



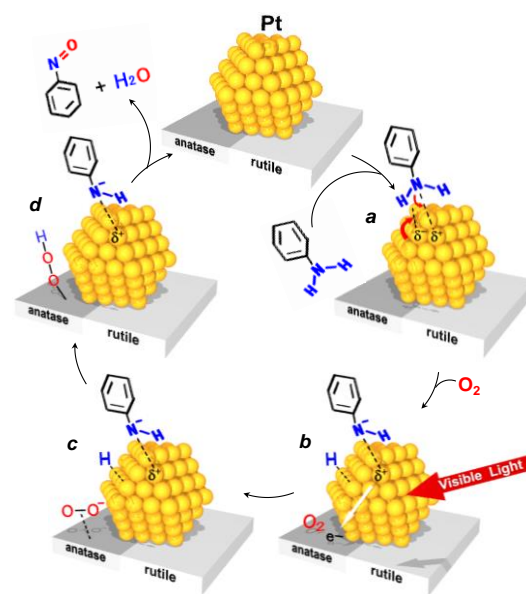
**Figure 1.** 暗所および光照射かでアニリンの酸素酸化を行った場合の(白) ニトロソベンゼンおよび(黒) アゾベンゼン生成量

$\text{O}_2$  存在下で触媒に可視光を照射して ESR 測定を行うと、Pt から  $\text{TiO}_2$  への電子注入に基づき、 $\text{TiO}_2$  表面で生成したスーパーオキシドラジカル ( $\text{O}_2^-$ ) が確認される。すなわち、バンド間遷移した Pt ナノ粒子から  $\text{TiO}_2$  への電子注入により  $\text{O}_2$  が  $\text{TiO}_2$  上で還元されることが分かる。この際、Pt/anatase 上で生成した  $\text{O}_2^-$  ラジカルのシグナル強度が最も強く、Pt ナノ粒子から anatase  $\text{TiO}_2$  への電子注入が効率よく進行することが分かる。ところがこの結果はアニリンの酸素酸化反応において Pt/P25 が最も高い活性を示す結果と矛盾する。

アニリンの酸素酸化反応においては、アニリンの脱プロトンが律速段階である。XPS 測定や DRIFT 測定より、P25  $\text{TiO}_2$  に担持した Pt ナノ粒子は他の担体に担持した場合と比較して高い電子密度をもつことが分かった。これは、Pt ナノ粒子がアナターゼとルチルの界面に強く固定化されるため、担体からの電子移動が効率よく起こることによる。このため、Pt ナノ粒子がルイス塩基として働くため、アニリンの酸化が促進される。これが Pt/P25 がアニリンの酸素酸化に対して高い活性を発現する要因と考えられる。

Pt/P25 触媒によるアニリンの酸素酸化メカニズムを Figure 2 に示す。Pt ナノ粒子上のルイス塩基点によりアニリンが脱プロトンされ、アニリノイオンが生成する (a)。次に、可視光吸収した Pt ナノ粒子のバンド間遷移によりホットエレクトロンが生成する。これらは、Pt- $\text{TiO}_2$  間に形成されるショットキー障壁を乗り越えることにより  $\text{TiO}_2$  の伝導帯に注入され、電荷分離状態を形成する (b)。伝

導帯電子は  $\text{O}_2$  を還元し (c)、Pt 上の正電荷はアニリンを酸化する (d) ことによりニトロソベンゼンを生成する。

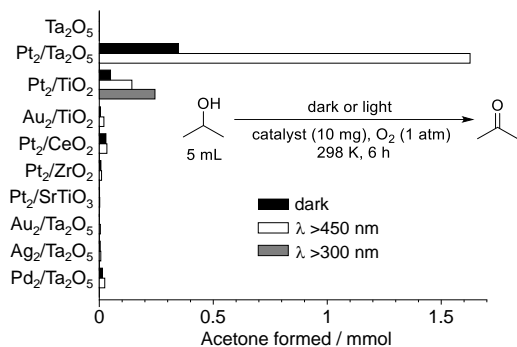


**Figure 2.** 可視光照射下における Pt/P25 触媒上におけるアニリンの酸素酸化メカニズム。

ニトロソベンゼンの選択率は、反応温度に強く依存する。反応温度を変化させてアニリンの酸素酸化を行った。反応温度が高い条件では、アニリンと生成したニトロソベンゼンが縮合することによりアゾベンゼンが生成するため、ニトロソベンゼンの選択率が低下する。一方、Pt/P25 触媒による可視光酸素酸化では、低温条件下で反応を進めることが可能であるため、アニリンとニトロソベンゼンの逐次的な縮合反応が抑制され、高選択的にニトロソベンゼンを生成する。

## 2) Pt/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 触媒による Pt 上での $\text{O}_2$ の直接活性化による高効率酸素酸化

続いて、Pt ナノ粒子/半導体ヘテロ接合系の更なる高活性化を目的とし、Pt ナノ粒子を  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  に接合した Pt/ $\text{Ta}_2\text{O}_5$  触媒を合成した。Pt/ $\text{TiO}_2$  触媒では、Pt 上に生成したホットエレクトロンがショットキー障壁を超えて  $\text{TiO}_2$  に注入されることにより電荷分離し、光触媒反応を進行させる。この電子注入過程が律速段階であり、低活性の要因となる。しかしながら、Pt/ $\text{Ta}_2\text{O}_5$  触媒では、形成されるショットキー障壁が高いため、ホットエレクトロンの  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  への注入は起こらない。さらに、Pt と  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の強い接合により Pt の電子密度が高くなり、バンド間遷移が著しく促進され多量のホットエレクトロンが生成する。そのため、 $\text{O}_2$  が Pt 上でダイレクトに活性化される。そのため、律速過程である電子注入が起こらず、量子収率 25 % (at 550 nm) の極めて高い効率で可視光酸素酸化が進むことを明らかにした。



**Figure 3.** 2-プロパノールの酸素酸化反応により生成したアセトン量。

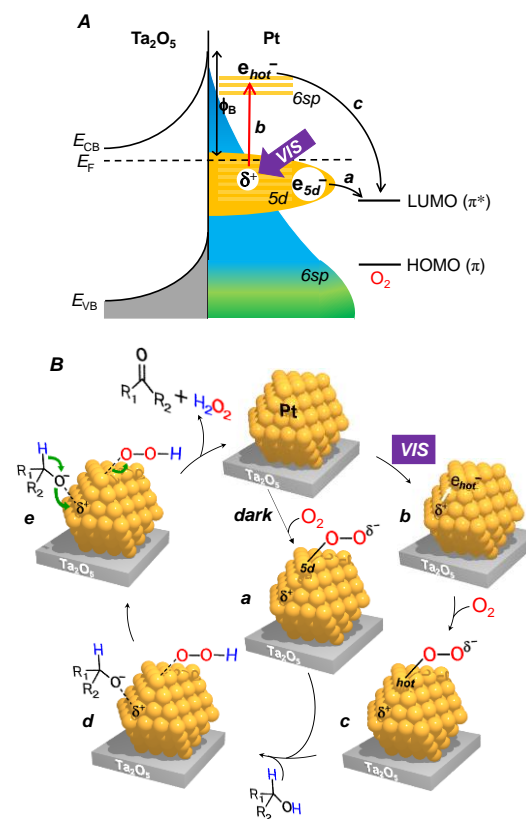
2-プロパノールの酸素酸化を、暗所下および光照射下 ( $\lambda > 450$  nm) で行った場合のアセトン生成量を Figure 3 に示す。暗所下 (黒)、 $\text{Pt}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  触媒により反応を行うと、Pt の触媒効果によりアセトンが  $300 \mu\text{mol}$  程度生成する。他の担体に Pt ナノ粒子を担持した場合にも暗所下で反応は進行するが、 $\text{Pt}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  触媒が著しく高い活性を示す。一方、 $\text{Pt}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  触媒に可視光照射を行うと (白)、著しくアセトン生成量が増加する。 $\text{Pt}_2/\text{TiO}_2$  でもアセトン生成は促進されるが、その効率は極めて低い。 $\text{Pt}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  触媒による見かけの量子収率は 25 % (550 nm) であり、 $\text{Pt}_2/\text{TiO}_2$  (3.6 %) に比べて極めて高い。また、可視光吸収によりバンド内あるいはバンド間遷移する他の金属ナノ粒子 (Pd, Au, Ag) を  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  に担持した場合にはこのような活性の向上は見られない。したがって、Pt ナノ粒子を担持した場合に特異的に高活性が発現することが分かる。

$\text{O}_2$  存在下で触媒に可視光を照射して ESR 測定を行うと、 $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  触媒では  $\text{O}_2$  が確認される。すなわち、Pt から  $\text{TiO}_2$  への電子注入により、 $\text{TiO}_2$  上で  $\text{O}_2$  が還元される。一方、 $\text{Pt}/\text{Ta}_2\text{O}_5$  ではラジカル種の生成は見られず、Pt から  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  への電子注入は進行しないことが分かる。

$\text{Pt}/\text{Ta}_2\text{O}_5$  触媒の高い活性は、Pt の高い電子密度による。XPS 測定および DRIFT 測定より、Pt と  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の強い接合 (SMSI: strong metal-support interaction) による  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  から Pt への効率のよい電子移動により、Pt ナノ粒子の電子密度が極めて高くなることが確認された。このため、Pt の可視光吸収による 5d 電子のバンド間遷移が促進され、ホット電子が多量に生成する (Figure 4A.b、4B.b)。Pt 上に生成したホット電子は分子状酸素を効率よく活性化し (Figure 4A.c)、Pt 上に酸素種を生成する (Figure 4B.c)。この種は、アルコールから水素を引き抜くことによりアルコレート種を生成した後 (Figure 4B.d)、続くプロトン移動と電子移動によりカルボニル化合物が生成し (Figure 4B.e)、反応が進行する。すなわち、高い電子密度を持つ Pt の光吸収により多量のホット電子を生成し、このホット電子

により Pt 上に多量の酸素活性種が生成することが高活性を発現させる要因と考えられる。

酸素種が生成することを確認するため、 $\text{O}_2$  存在下で IR 測定を行った。 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ではシグナルは確認されないが、Pt を担持した場合には、 $2037\text{cm}^{-1}$  にシグナルが現れ、暗所下でも酸素種が生成することが分かる。光照射下では、強いシグナルが現れ、Pt ナノ粒子のバンド間遷移で生成したホット電子により、酸素種が多量に生成していることが分かる。一方、他の担体に白金をのせても酸素種は確認されない。また、可視光照射下で酸素種を生成させた後にアルコールを加えると、すみやかにシグナルは減少する。つまり、この酸素種がアルコールから水素を引き抜き、酸素酸化を進めることが分かる。このように、 $\text{Pt}/\text{Ta}_2\text{O}_5$  触媒は、可視光吸収により  $\text{O}_2$  を活性化して酸化活性種を生成させる特異な触媒であるといえる。



**Figure 4.** 暗所下および可視光照射下における  $\text{Pt}/\text{Ta}_2\text{O}_5$  触媒の (A) エネルギーダイアグラムと (B) 酸素酸化メカニズム。

### 3) まとめ

金属ナノ粒子/半導体ヘテロ接合系での高効率酸素酸化を目指した研究を進めた。Pt ナノ粒子を用いることにより高効率電子注入が可能であること、さらに金属/半導体間の強い接合により電子注入過程のない高効率な反応系が設計できることを示した。特に後者の反応系に関する報告は、これまでほとんどなく、金属ナノ粒子の可視光吸収を効率

よく光触媒反応へ利用するための新たな触媒設計指針を示した。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

1. Yasuhiro Shiraishi, Hirokatsu Sakamoto, Keisuke Fujiwara, Satoshi Ichikawa, Takayuki Hirai, “Selective Photocatalytic Oxidation of Aniline to Nitrosobenzene by Pt Nanoparticles Supported on TiO<sub>2</sub> under Visible Light Irradiation,” *ACS Catalysis*, **4**(8), 2418–2425 (2014); DOI: 10.1021/cs500447n, 査読有
2. Yasuhiro Shiraishi, Yusuke Kofuji, Shunsuke Kanazawa, Hirokatsu Sakamoto, Shunsuke Tanaka, Satoshi Ichikawa, Takayuki Hirai, “Platinum Nanoparticles Strongly Associated with Graphitic Carbon Nitride as Efficient Co-Catalysts for Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light,” *Chem. Commun.* **50**(96), 15255–15258 (2014); DOI: 10.1039/C4CC06960A, 査読有
3. Hiroaki Hirakawa, Yasuhiro Shiraishi, Hirokatsu Sakamoto, Satoshi Ichikawa, Shunsuke Tanaka, Takayuki Hirai, “Photocatalytic Hydrogenolysis of Epoxide with Alcohol as a Reducing Agent on TiO<sub>2</sub> Loaded with Pt Nanoparticles,” *Chem. Commun.* **51**(12), 2294–2297 (2015); DOI: 10.1039/C4CC09307K, 査読有
4. Yasuhiro Shiraishi, Hiroaki Hirakawa, Takayuki Hirai, “Photocatalytic Hydrogenation of Nitroaromatics to Anilines on Silica-Supported Iron Oxides with Hydrazine Monohydrate as a Reductant,” *J. Chem. Eng. Jpn.* **48**(2), 141–146 (2015); DOI: 10.1252/jcej.14we151, 査読有
5. Hiroaki Hirakawa, Miyu Katayama, Yasuhiro Shiraishi, Hirokatsu Sakamoto, Kunlei Wang, Bunsho Ohtani, Satoshi Ichikawa, Shunsuke Tanaka, Takayuki Hirai, “One-Pot Synthesis of Imines from Nitroaromatics and Alcohols by Tandem Photocatalytic and Catalytic Reactions on Degussa (Evonik) P25 Titanium Dioxide,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**(6), 3797–3806 (2015); DOI: 10.1021/am508769x, 査読有
6. Kaliyamoorthy Selvam, Hirokatsu Sakamoto, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “One-Pot Synthesis of Secondary Amines from Alcohols and Nitroarenes on TiO<sub>2</sub> Loaded with Pd Nanoparticles under UV irradiation,” *New J. Chem.* **39**(4), 2467–2473 (2015); DOI: 10.1039/C4NJ01851F, 査読有
7. Kaliyamoorthy Selvam, Hirokatsu Sakamoto, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Photocatalytic Secondary Amine Synthesis from Azobenzenes and Alcohols on TiO<sub>2</sub> Loaded with Pd Nanoparticles,” *New J. Chem.* **39**(4), 2856–2860 (2015); DOI: 10.1039/C5NJ00158G, 査読有
8. Hirokatsu Sakamoto, Tomoyuki Ohara, Naoki Yasumoto, Yasuhiro Shiraishi, Satoshi Ichikawa, Shunsuke Tanaka, Takayuki Hirai, “Hot-Electron-Induced Highly Efficient O<sub>2</sub> Activation by Pt Nanoparticles Supported on Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Driven by Visible Light,” *J. Am. Chem. Soc.*, **137**(29), 9324–9332 (2015); DOI: 10.1021/jacs.5b04062, 査読有
9. Yasuhiro Shiraishi, Singo Shiota, Hiroaki

Hirakawa, Shunsuke Tanaka, Satoshi Ichikawa, Takayuki Hirai, Titanium Dioxide/Reduced Graphene Oxide Hybrid Photocatalysts for Efficient and Selective Partial Oxidation of Cyclohexane, *ACS Catal.*, **7**(1), 293–300 (2017); DOI: 10.1021/acscatal.6b02611, 査読有

[学会発表] (計 25 件)

1. Hiroaki Hirakawa, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Deoxygenation of Epoxides on the Surface Defects of Photoactivated Titanium Dioxide,” 触媒学会西日本支部第 5 回触媒科学研究発表会、2014 年 6 月 13 日、名古屋大学、査読無
2. Hirokatsu Sakamoto, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Pt-Cu Bimetallic Alloy Nanoparticles Supported on Anatase TiO<sub>2</sub> as Highly Active Photocatalysts for Aerobic Oxidation under Visible Light Irradiation,” 触媒学会西日本支部第 5 回触媒科学研究発表会、2014 年 6 月 13 日、名古屋大学、査読無
3. Hiroaki Hirakawa, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “二酸化チタン光触媒の酸素欠陥を反応サイトとするエポキシドの脱酸素反応,” 第 114 回触媒討論会、2014 年 9 月 26 日、広島大学、査読無
4. Hirokatsu Sakamoto, Tomoyuki Ohara, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Pt ナノ粒子担持タンタル酸化物による可視光駆動型酸素酸化反応,” 第 114 回触媒討論会、2014 年 9 月 26 日、広島大学、査読無
5. Hirokatsu Sakamoto, Tomoyuki Ohara, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “タンタル酸化物に固定化した白金ナノ粒子による酸素分子の可視光活性化,” 日本化学会第 95 回春季年会、2015 年 4 月 26 日、日本大学、査読無
6. Tomoyuki Ohara, Hirokatsu Sakamoto, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “白金ナノ粒子担持タンタル酸化物による高効率可視光酸素酸化,” 日本化学会第 95 回春季年会、2015 年 4 月 26 日、日本大学、査読無
7. Miyu Katayama, Hiroaki Hirakawa, Yasuhiro Shiraishi, Bunsho Ohtani, Takayuki Hirai, “光触媒型イミン合成における P25 二酸化チタンの高活性発現メカニズム,” 日本化学会第 95 回春季年会、2015 年 4 月 26 日、日本大学、査読無
8. Hiroaki Hirakawa, Miyu Katayama, Yasuhiro Shiraishi, Bunsho Ohtani, Takayuki Hirai, “P25 二酸化チタン光触媒によるニトロ化合物とアルコールからの高効率イミン生成,” 日本化学会第 95 回春季年会、2015 年 4 月 26 日、日本大学、査読無
9. Miyu Katayama, Hiroaki Hirakawa, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “One-Pot Synthesis of Imines from Nitroaromatics and Alcohols by Tandem Photocatalytic and Catalytic Reactions on Degussa (Evonik) P25 Titanium Dioxide,” 触媒学会西日本支部第 6 回触媒科学研究発表会、2015 年 6 月 12 日、愛媛大学、査読無
10. Yusuke Kofuji, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki



- Hirai, “グラファイト状窒化炭素への白金ナノ粒子の担持と可視光水素生成活性,” 第 116 回触媒討論会, 2015 年 9 月 16 日、三重大学、査読無
11. Hiroaki Hirakawa, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “白金ナノ粒子担持二酸化チタン光触媒によるエポキシドの水素化反応,” 2015 年 9 月 16 日、三重大学、査読無
  12. Miyu Katayama, Hiroaki Hirakawa, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “可視光応答型光触媒によるヒドロラベンゼンの選択的合成,” 第 116 回触媒討論会, 2015 年 9 月 16 日、三重大学、査読無
  13. Naoki Yasumoto, Hirokatsu Sakamoto, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “金ナノ粒子/二酸化チタンプラズモン光触媒における電子注入メカニズム,” 第 116 回触媒討論会, 2015 年 9 月 16 日、三重大学、査読無
  14. Hirokatsu Sakamoto, Naoki Yasumoto, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “白金ナノ粒子/タンタル酸化物系による分子状酸素の可視光活性化,” 第 116 回触媒討論会, 2015 年 9 月 16 日、三重大学、査読無
  15. Miyu Katayama, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “CdS の硫黄欠陥を反応サイトとするアゾベンゼンの選択的可視光還元,” 第 117 回触媒討論会, 2016 年 3 月 21 日、大阪府立大学、査読無
  16. Hirokatsu Sakamoto, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Pt-Pd 合金ナノ粒子担持タンタル酸化物による可視光脱ハロゲン反応,” 第 117 回触媒討論会, 2016 年 3 月 21 日、大阪府立大学、査読無
  17. Naoki Yasumoto, Hirokatsu Sakamoto, Yasuhiro Shiraishi, Bunsho Ohtani, Takayuki Hirai, “金ナノ粒子/二酸化チタンプラズモン光触媒におけるホットエレクトロンの注入メカニズム,” 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 25 日、同志社大学、査読無
  18. Shingo Shiota, Hiroaki Hirakawa, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “二酸化チタン/グラフェン複合光触媒によるシクロヘキサンの部分酸化,” 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 25 日、同志社大学、査読無
  19. Hiroaki Hirakawa, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Catalytic Reductions on Surface Oxygen Vacancies of Photoactivated Rutile Titanium Dioxide,” 9<sup>th</sup> European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA9), 2016 年 6 月 14 日、Strasbourg (France)、査読無
  20. Hirokatsu Sakamoto, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “Hot-Electron-Induced Highly Efficient O<sub>2</sub> Activation by Platinum Nanoparticles Supported on Tantalum Oxide under Visible Light Irradiation,” 9<sup>th</sup> European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA9), 2016 年 6 月 14 日、Strasbourg (France)、査読無
  21. Naoki Yasumoto, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “金ナノ粒子/二酸化チタンプラズモン光触媒におけるホットエレクトロンの高効率注入,” 第 10 回触媒道場, 2016 年 8 月 30 日、まつさき旅館 (石川)、査読無
  22. Naoki Yasumoto, Hirokatsu Sakamoto, Yasuhiro Shiraishi, Bunsho Ohtani, Takayuki Hirai, “金ナノ粒子/二酸化チタンプラズモン光触媒におけるホットエレクトロンの高効率注入メカニズム,” 第 118 回触媒討論会, 2016 年 9 月 21 日、岩手大学、査読無
  23. Masaki Hashimoto, Hiroaki Hirakawa, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “酸素欠陥型二酸化チタン光触媒による硝酸イオンからの選択的アンモニア生成,” 第 118 回触媒討論会, 2016 年 9 月 23 日、岩手大学、査読無
  24. Naoki Yasumoto, Yasuhiro Shiraishi, Bunsho Ohtani, Takayuki Hirai, “金ナノ粒子/二酸化チタンプラズモン光触媒における界面チタン種の効果,” 第 119 回触媒討論会, 2017 年 3 月 22 日、首都大学東京、査読無
  25. Masaki Hashimoto, Hiroaki Hirakawa, Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai, “二酸化チタン光触媒の酸素欠陥を反応サイトとする硝酸からの選択的アンモニア生成,” 第 119 回触媒討論会, 2017 年 3 月 22 日、首都大学東京、査読無
- [図書] (計 1 件)
1. 白石康浩, 平井隆之, 太陽光で水と酸素から過酸化水素を合成する—光触媒による酸素の 2 電子還元—, 化学 (化学同人), 70(2), 68-69 (2015)
- [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