

# バイモーダル金ナノ粒子担持酸化チタン系プラズモン光触媒の合成およびそれを用いたニトロベンゼン還元反応

(近畿大理工<sup>1</sup>, 近畿大有害処理<sup>2</sup>) ○丹羽理大<sup>1</sup>・木村啓祐<sup>1</sup>・  
納谷真一<sup>2</sup>・藤島武蔵<sup>1</sup>・多田弘明<sup>1</sup>

## 1. 緒言

近年、エネルギーおよび環境の観点から、太陽光を利用した光触媒によるグリーンな有機合成プロセスが重要となっている。我々は、酸化チタンに金ナノ粒子を担持した Au/TiO<sub>2</sub> に紫外光を照射すると、酸化チタンに生じた励起電子が金ナノ粒子へ移動することで、高効率に還元反応が進行することを報告している<sup>1)</sup>。一方、Au/TiO<sub>2</sub> に可視光を照射すると、金ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)の励起により、逆に金から酸化チタンへの電子移動が起こり、金ナノ粒子表面で酸化反応が進行する<sup>2)</sup>。金ナノ粒子の LSPR 吸収強度は、粒子サイズが 15nm 以下の範囲では、サイズの減少に伴って低下し、3 nm 以下では非常に弱くなる。このため、同じ Au/TiO<sub>2</sub> でも大小 2 つのサイズの金ナノ粒子を担持した酸化チタン(BM-Au/TiO<sub>2</sub>)では、酸化チタンを経由した大きな金粒子から 小さな金粒子への可視光誘起電子移動により、小さな金粒子表面での高効率な還元的有機合成が期待できる。この場合のポイントは、大小二種類の金ナノ粒子のサイズを精密に制御することである。本研究では、析出沈殿法と化学還元からなる二段階法を用いて BM-Au/TiO<sub>2</sub> の合成を行い、得られたサンプルのニトロベンゼン還元反応に対する可視光活性を評価した。

## 2. 実験

BM-Au/TiO<sub>2</sub> の合成には、析出沈殿法と化学吸着還元からなる二段階法を用いた。ニトロベンゼンのイソプロパノール溶液に BM-Au/TiO<sub>2</sub> と水酸化カリウムを加え、アルゴン脱気を行った後、298K で可視光( $\lambda > 430$  nm)を照射した。

## 3. 結果

合成した BM-Au/TiO<sub>2</sub> の TEM 像を Fig. 1 に示す。析出沈殿法および化学吸着還元によって、大小のサイズをもつ金ナノ粒子が共に高分散状態で酸化チタン上に担持されていることがわかる。ニトロベンゼンのイソプロパノール溶液中で BM-Au/TiO<sub>2</sub> に可視光を照射することにより、高選択的に高収率でアゾベンゼンが生成した。

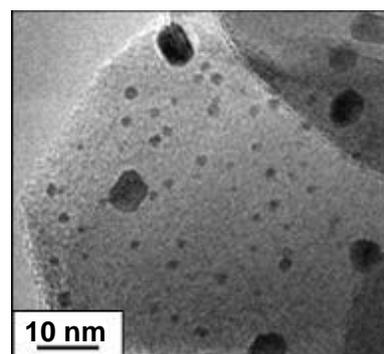


Fig. 1 TEM image of BM-Au/TiO<sub>2</sub>.

## 4. 参考文献

- 1) H. Tada, T. Kiyonaga, S. Naya, *Chem Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1849.
- 2) K. Kimura, S. Naya, Y. Jin-nouchi, H. Tada, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 7111.

---

Synthesis of bimodal gold nanoparticle loaded titanium(IV) oxide and its plasmon-photocatalyzed reduction of nitrobenzene

T. Niwa, K. Kimura, S. Naya, M. Fujishima, H. Tada (Kinki Univ., h-tada@apchi.kindai.ac.jp)

The energy and environmental issue requires the development of “green” organic synthesis. To achieve this, new type photocatalysts consisting of Au nanoparticles and metal oxide supports called as “plasmon photocatalysts” are highly promising. In this study, we have synthesized “Bimodal-Au nanoparticle loaded titanium(IV) oxide (BM-Au/TiO<sub>2</sub>)” by two-step deposition method. On the plasmon photocatalyst, large Au particle injects electrons to TiO<sub>2</sub> by the visible light irradiation, and the excited electrons would correct by small Au particles for the efficient charge separation. The visible light illumination to BM-Au/TiO<sub>2</sub> leads to the reduction of nitrobenzene to generate azobenzene with high selectivity and good yield.