

## 研究成 果 報 告 書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		金ナノ粒子担持可視光応答型半導体光触媒によるメッキ排水処理と有価金属の回収			
研究テーマ (欧文) AZ		Purification of plating waste water and recovery of noble metals using Au nanoparticle-loaded visible light active semiconductor photocatalysts			
研究氏 代表者 名 者	カタナ CC	姓) タダ	名) ヒロアキ	研究期間 B	2010 ~ 2011 年
	漢字 CB	多田	弘明	報告年度 YR	2012 年
	ローマ字 CZ	TADA	HIROAKI	研究機関名	近畿大学
研究代表者 CD 所属機関・職名	多田 弘明・近畿大学 理工学部 応用化学科・教授				

概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)

I. 半導体可視光光触媒による環境浄化

(1) 太陽光を有効に利用してめっき廃液を浄化すると共に有価金属を回収することを目的として行った。BiVO<sub>4</sub> 存在下において可視光を照射することによって、銅めっき廃液に含まれる銅錯体を効率的に分解すると同時に、Cu を回収することができることを示した。さらに、その基本的な反応機構を明らかにした。(論文 1)。

(2) 一般的に、半導体光触媒粒子の活性を増大させるためには、ナノサイズ化の技術開発が必要不可欠である。従来、BiVO<sub>4</sub> 粒子は固相法を用いて合成されているが、この手法では大表面積を有するナノ粒子の合成は困難である。フロテンプレートとしてポリエチレングリコールを用いることによって、BiVO<sub>4</sub> ナノ粒子を低温で合成することに成功した(論文 2)。

II. 金ナノ粒子プラズモン光触媒の高活性化およびグリーン有機合成プロセスへの応用

最近、金属酸化物担体上に担持された金ナノ粒子が新規な可視光応答型光触媒として大きな注目を集めている。  
(3) 金ナノ粒子担持酸化チタン(Au/TiO<sub>2</sub>) プラズモン光触媒のアルコールからアルデヒドへの選択的酸化反応に対する可視光活性が、局在表面プラズモン共鳴吸収を選択的に励起することにより著しく増大することを示した(論文 3)。

(4) Au/TiO<sub>2</sub> プラズモン光触媒の可視光活性が、酸化チタンの結晶形に強く依存することを見出すと共に、光学的な解析によりその原因を明らかにした (論文 4)。

III. TiO<sub>2</sub> 光触媒による水中の有害有機物分解メカニズムの理論的検討

(5) TiO<sub>2</sub> 光触媒による有機物酸化分解は、価電子帯正孔による直接酸化または OH ラジカルによる間接酸化で進行することが知られている。本研究では、Gerischer-Marcus 理論と密度汎関数理論計算を組み合わせることにより、この反応メカニズムを理論的に予測できることを示した (論文 5)。

キーワード FA	環境浄化	有価金属回収	バナジン酸ビスマス	金ナノ粒子
----------	------	--------	-----------	-------

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA							
研究機関番号 AC	シート番号											

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 GB	Visible-Light-Driven Copper Acetylacetone Decomposition by BiVO <sub>4</sub>							
	著者名 GA	S.-i. Naya, M. Tanaka, K. Kimura, H. Tada	雑誌名 GC	<i>Langmuir</i>					
	ページ GF	10334~10339	発行年 GE	2	0	1	1	巻号 GD	27
雑誌	論文標題 GB	Low Temperature-Synthesis of BiVO <sub>4</sub> Nanorods Using Polyethylene Glycol as a Soft Template and the Visible-Light-Activity for Copper Acetylacetone Decomposition							
	著者名 GA	S.-i. Eda, M. Fujishima, H. Tada	雑誌名 GC	<i>Appl. Catal. B: Environ.</i>					
	ページ GF	288~293	発行年 GE	2	0	1	2	巻号 GD	125
雑誌	論文標題 GB	Visible-Light-Activity Enhancement of Gold Nanoparticle-Loaded Titanium(IV) Dioxide by Preferential Excitation of Localized Surface Plasmon Resonance							
	著者名 GA	S.-i. Naya, A. Inoue, H. Tada	雑誌名 GC	<i>ChemPhysChem</i>					
	ページ GF	2719~2723	発行年 GE	2	0	1	1	巻号 GD	12
雑誌	論文標題 GB	TiO <sub>2</sub> Crystal Form-Dependence of the Au/TiO <sub>2</sub> Plasmon Photocatalyst's Activity							
	著者名 GA	K. Kimura, S.-i. Naya, Y. Jin-nouchi, H. Tada	雑誌名 GC	<i>J. Phys. Chem. C</i>					
	ページ GF	7111~7117	発行年 HD	2	0	1	2	巻号 GD	116
図書	論文標題 GB	Prediction of the Main Route in the TiO <sub>2</sub> -Photocatalyzed Degradation of Organics in Water by Density Functional Theory Calculations							
	著者名 GA	H. Tada, Q. Jin, H. Kobayashi	雑誌名 GC	<i>ChemPhysChem</i>					
	ページ GF	In press	発行年 HD						

## 欧文概要 EZ

- Visible-light irradiation to monoclinic scheelite BiVO<sub>4</sub> (*m*-BiVO<sub>4</sub>) in a solution of copper acetylacetone (Cu(acac)<sub>2</sub>) has led to its decomposition and Cu recovery. The photonic efficiency at  $\lambda = 440 \pm 15$  nm reaches 3.4%, exceeding the value for the TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed reaction at  $\lambda = 355 \pm 23$  nm (2.0%).
- ms*-BiVO<sub>4</sub> nanorods (NRs) have been synthesized from an aqueous solution of Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> at 370 K containing polyethylene glycol (PEG), while micron-sized BiVO<sub>4</sub> crystals (*ms*-BiVO<sub>4</sub> MCs) are formed without PEG. The as-grown *ms*-BiVO<sub>4</sub> NRs exhibit a high level of photocatalytic activity for the degradation of Cu(acac)<sub>2</sub> without sacrificial agents under illumination of visible-light.
- Cutting off the light with wavelengths shorter than 500 nm significantly enhances the visible-light-activities of Au nanoparticle-loaded TiO<sub>2</sub> (Au/TiO<sub>2</sub>) for the oxidations of alcohol and thiol. The intrinsic Fano analysis for the Au/TiO<sub>2</sub> absorption spectrum indicates the strong coupling between the LSPR mode and the interband transition mode at the higher energy side of the LSPR peak, and the coupling would cause the rapid damping of the LSPR to decrease the reaction efficiency.
- The photocatalytic activities of Au nanoparticle-loaded anatase (Au/anatase) and rutile (Au/rutile) for green organic synthesis are compared under illumination of UV- and visible-light. Whereas Au/anatase shows a higher UV-light-activity for the reduction of nitrobenzene than Au/rutile, the replacement of anatase by rutile greatly increases the visible-light-activity of Au/TiO<sub>2</sub> for the oxidation of alcohols to carbonyl compounds.
- We have theoretically shown that most organic molecules can be directly oxidized by the trapped holes, while the oxidation of some organic molecules with very low HOMO energies progresses mainly via the indirect oxidation by the ·OH radicals.