

ハーフカット金 (コア) – 硫化ビスマス (シェル) ナノエッグ 可視光応答型光触媒による水と二酸化炭素からのメタン合成

近畿大学 理工学部応用化学科 多田弘明

Methane Synthesis from Water and Carbon Dioxide by Half-Cut Gold(Core)-Bismuth
Sulfide(Shell) Nanoegg Photocatalyst
under Visible-Light Irradiation

Hiroaki Tada

Department of Applied Chemistry,
Faculty of Science and Technology, Kindai University

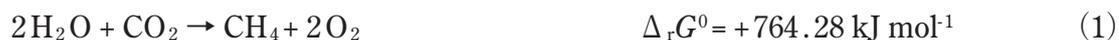
本研究では、重要な基礎化学物質・燃料であるメタンの光触媒合成について検討した。最初に、水による二酸化炭素からメタンへの光触媒還元について述べる。逐次イオン層吸着-反応法により、フッ素ドープ酸化スズ薄膜電極上に硫化ビスマスナノ粒子を担持した($\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{FTO}$)。 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{FTO}$ 電極の電気化学的二酸化炭素還元特性を調べた結果、一酸化炭素とともにメタンが生成することを見出した。この知見に基づいて、水と二酸化炭素からのメタン合成用可視光応答型光触媒として、新奇なハーフカット Au(コア) – Bi_2S_3 (シェル)ナノエッグ(HC-Au@ Bi_2S_3 NE)をデザインし、独自の光析出-選択的溶解法を用いて HC-Au@ Bi_2S_3 NE を合成した。二酸化炭素を飽和させた水中で HC-Au@ Bi_2S_3 NE に可視光を照射することにより、二酸化炭素をメタンに還元することに成功した。さらに、HC-Au@ Bi_2S_3 NE 光触媒の安定性の向上に取り組むと同時に、酢酸からメタンへの光触媒変換反応、いわゆる光コルベ反応の研究を並行して進めた。この研究では、安定な物質であるグラファイト状窒化炭素と酸化ルテニウムからなるナノハイブリッド触媒をデザインした。水熱法を用いて、グラファイト状窒化炭素上に平均サイズ 1.5 nm の酸化ルテニウムナノ粒子を形成させた($\text{HT-RuO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$)。 $\text{HT-RuO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ は、光コルベ反応に対して、未修飾 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の 250 倍という極めて高い光触媒活性を示し、安定かつ連続的に酢酸からメタンを生成することを明らかにするとともに、その原因について考察した。

本成果報告書では、緒言に続き、第 2 章で新奇 HC-Au@ Bi_2S_3 NE 型プラズモニック光触媒による水と二酸化炭素からのメタン合成、第 3 章では $\text{HT-RuO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光触媒による光コルベ反応についての研究成果について記述する。最後に、第 4 章で結論と今後の課題についてまとめる。

1. 緒言

現在、私たちは、化石燃料消費量の増加に伴う炭素源の枯渇、エネルギー不足に加えて、温室効果ガスである二酸化炭素(CO_2)濃度の上昇に起因する深刻な気候変動に直面している。これらの難問を同時に解決するためには、 CO_2 を単なる排出物ではなく、未来の地球を救う豊富な炭素源(ジャック・アムルー氏)と考える発想の転換が重要である。その上で、 CO_2 を効率良く炭素化合物に戻すためのプロセスを開発する必要がある。一方、メ

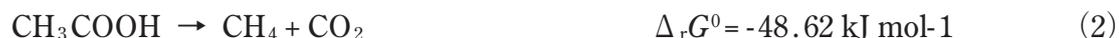
タン(CH₄)は、重要な基礎化学物質の一つであると同時に、天然ガス、都市ガスの約90%を占める燃料である。例えば、還元剤として水素を使用すれば、CO₂をCH₄などの炭化水素に変換することが可能である。しかし、このプロセスは、通常、高温を必要とするだけでなく、エネルギー的にはダウンヒルである。もし、常温・常圧下において、水とCO₂からCH₄を製造することができれば、理想的な再生可能プロセスになるものと考えられる(反応式1)。



ここで、 $\Delta_r G^0$ は標準反応ギブスエネルギーを表わす。

この反応はエネルギー蓄積型のアップヒル反応であることから、反応を進めるためには外部からエネルギーを供給しなければならない。外部エネルギー源としてクリーンで無尽蔵な太陽光を利用するのが人工光合成であり、光触媒材料の開発がその成否の鍵を握っている。人工光合成用光触媒材料の主要な必要条件是、(1)可視光を広い波長域で強く吸収すること、(2)光吸収により生成する励起電子と正孔が、それぞれCO₂の還元および水の酸化に十分なポテンシャルを有することである。最近、我々は、独自の独自の光析出-選択的溶解法を用いてユニークな構造を有するハーフカットAu(コア)-CdS(シェル)ナノエッグ(HC-Au@CdS NE)型プラズモニック光触媒を合成し、これを用いて赤色光(波長640 nm)照射下における水の完全分解に成功した^[1]。本研究では、光析出-選択的溶解法により、ハーフカットAu(コア)-Bi₂S₃(シェル)ナノエッグ(HC-Au@Bi₂S₃ NE)を合成し、このプラズモニック光触媒がCO₂からCH₄への還元反応に対して可視光活性を示すことを明らかにした。

一方、代表的な有機酸である酢酸(CH₃COOH)は天然光合成の産物であるバイオマスから製造することができる。以前、Bardらは、白金担持酸化チタン(Pt/TiO₂)光触媒を用いて、光照射下においてCH₃COOHからCH₄が生成することを報告し、これを光コルベ反応と名付けた(反応式2)^[2]。



しかしながら、Pt/TiO₂光触媒はUV光にしか応答せず、太陽光を有効に利用することができない。この反応はエネルギー的にダウンヒルであるが、高活性な可視光応答型光触媒を開発することができれば、天然光合成と光コルベ反応を組み合わせたカーボンニュートラルなCH₄製造法になるものと期待される。2009年、堂免らの研究グループは、金属を含まないグラファイト状窒化炭素(g-C₃N₄)が水の完全分解に対して可視光活性を示すことを報告した^[3]。以来、g-C₃N₄およびその類似体の光触媒反応に関する研究が活発に行われている。しかしながら、光照射によってg-C₃N₄中に生じた光チャージキャリアの移動度が小さく再結合が起こり易いことから、単独では低い光触媒活性しか示さない。従って、g-C₃N₄の光触媒活性を向上させるためには、電子-正孔対の電荷分離とそれに続く表面酸化還元反応を促進させる必要がある。本研究では、グラファイト状窒化炭素上に極微サイズの酸化ルテニウムナノ粒子を形成させた(RuO₂/g-C₃N₄)。RuO₂/g-C₃N₄は、酢酸からのメタン生成反応に対して非常に高い可視光活性を示すことを見出すとともに、

その原因について考察した。

2. HC-Au@CdS NEプラズモニック光触媒による水と二酸化炭素からのメタン合成

2.1. 実験方法

2.1.1. 触媒調製とキャラクタリゼーション

Bi₂S₃/FTO 電極の調製には、逐次イオン層吸着－反応法を用いた。まず、FTO 基板を 0.1 M Bi(NO₃)₃ エチレングリコール溶液中に 30 秒間浸漬したのちに、水とアセトンで洗浄した。続いて、このサンプルを 0.1 M Na₂S 水溶液に 30 秒間浸漬後、洗浄・乾燥させた。さらに、これらの操作を *N* 回繰り返すことによって、FTO 上で Bi₂S₃ を成長させるとともに担持量の制御を行った。

HC-Au@Bi₂S₃ NE 光触媒の合成には、独自の光析出－選択的溶解法を用いた^[1]。ビスマス (Bi³⁺) イオンと単体硫黄 (S₈) を含むエタノール水溶液中で金ナノ粒子担持 ZnO (Au/ZnO) に UV 光を照射することによって、ZnO 上に Au@Bi₂S₃ ハイブリッドナノ粒子を形成させた (Au@Bi₂S₃/ZnO)。さらに、ZnO 担体を選択的に溶解させることで HC-Au@Bi₂S₃ を得た。

ICP 測定 (島津製 ICPS-7500) により金担持量を決定した。触媒粒子の幾何学構造および粒子サイズを調べるために、透過型電子顕微鏡による観察を行った (加速電圧 300 kV, 日本分光製 JEM-3010)。触媒粒子の結晶構造を明らかにするために X 線回折 (XRD) 測定を行った (測定範囲: $2\theta = 20-60^\circ$, X 線源: Cu K α 線 ($\lambda = 1.545 \text{ \AA}$), 出力: 40 kV, 100 mA, Rigaku, SmartLab)。触媒中に含まれる各元素の電子状態を明らかにするために、X 線光電子 (XP) 表面分析装置 (加速電圧 15 kV, エミッション電流 10 mA, 島津製作所製 AXIS Nova) を用いて、XP スペクトルを測定した。拡散反射法を用いて触媒の紫外－可視－近赤外吸収スペクトルを測定した (島津製 UV-2600 spectrometer)。この場合に、反射率 (R_∞) を BaSO₄ 基準として記録し、相対吸収係数を表す関数 [$F(R_\infty)$] を Kubelka-Munk 式により算出した。

2.1.2. 電気化学および光触媒 CO₂還元反応

Bi₂S₃/FTO 電極の CO₂還元特性を調べるために、0.1 M 炭酸水素ナトリウム電解質水溶液 (pH 8.5), Bi₂S₃/FTO 作用電極, グラッシーカーボン補助電極, Ag/AgCl 参照電極 (東亜ディーケーケー株式会社製) から構成される 3 電極セルを作製し、30 分間アルゴンガスをバブリングして電解質溶液を脱気後、ポテンシオ－ガルバナスタット (北斗電工製 HZ-7000) を用いて、電位 0 V から -1.3 V (vs. SHE) の範囲でサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。

CO₂ ガスを 30 分間バブリングさせて調製した CO₂ 飽和水溶液 10 mL 中に、10 mg の HC-Au@Bi₂S₃ 粒子を分散後、光源として Xe ランプを用いて光照射を行った (100 mW cm⁻²)。光照射後に気相中に生成した気体をガスクロマトグラフィー (島津製 BID-2010 Plus) により定量した。

2.2. 結果と考察

0.1 M 過塩素酸ナトリウム (a) および 0.1 M 炭酸水素ナトリウム (b) 電解質水溶液中における Bi₂S₃/FTO 電極の CV 曲線を図 1 に示す。

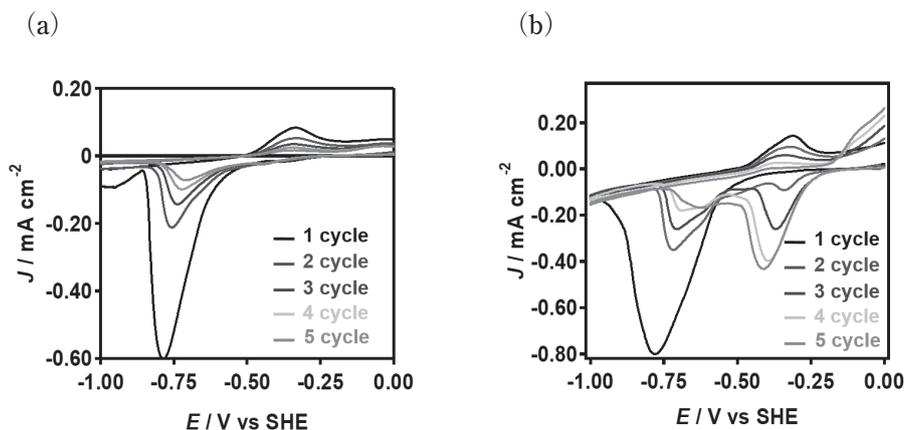


図1 0.1 M 過塩素酸ナトリウム (a) および 0.1 M 炭酸水素ナトリウム (b) 電解質水溶液中における $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{FTO}$ 電極の CV 曲線.

0.1 M 過塩素酸ナトリウム中の CV 曲線 (a) において, -0.8V および -0.34V 付近にピークをもつ酸化還元電流が認められ, サイクル回数にともなって電流の大きさが減少している。CV 測定後のサンプルの XP スペクトル測定により金属 Bi の生成が確認されたことから, これらの酸化還元電流は, (3) 式で表される Bi_2S_3 の酸化還元によるものと考えられる。



興味深いことに, 電解質を 0.1 M 炭酸水素ナトリウムに変えると (b), CV 曲線が大きく変化している。0.1 M 過塩素酸ナトリウム中でも観測された -0.8V および -0.34V 付近の酸化還元対に加えて, $-0.4\sim-0.3\text{V}$ 付近および -0.1V よりも正の電位領域に新たな酸化還元対が現れている。さらに, これらの酸化還元電流の大きさは, Bi_2S_3 の酸化還元電流とは対照的に, サイクル回数の増加にともなって増大している。以上の実験結果は, -0.8V 付近の電位領域では, Bi_2S_3 の一部が金属 Bi に還元され, これが炭酸水素イオンの還元に寄与することを示唆している。

$\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{FTO}$ 電極の電位を -0.75V に固定して 0.1 M 炭酸水素ナトリウム中で定電位電解を行ったのちに, セル中に生成した気体をガスクロマトグラフィーで分析することにより CH_4 の生成が確認された。 CH_4 生成量の時間変化を図 2a に示す。電解 2 時間で 2.4nmol の CH_4 が生成しているが, その後生成量が低下する傾向が認められる。

Bi_2S_3 が CO_2 から CH_4 への還元反応に対する電極触媒作用を有することが明らかになった。一方, 最近私たちは, HC-Au@CdS NE プラズモニック光触媒が水の完全分解に対して可視光活性を示すことを報告した^[1]。そこで, 水による CO_2 の CH_4 への還元用プラズモニック光触媒として, $\text{HC-Au@Bi}_2\text{S}_3$ NE をデザインし, 光析出-選択的溶解法を用いてこれを合成した。純水中に $\text{HC-Au@Bi}_2\text{S}_3$ NE を分散後, 光照射 20 時間後に発生した気体を定量した結果を図 2b に示す。非常に興味深いことに, 主生成物として CH_4 の生成が確認された。しかしながら, $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{FTO}$ 電極系と同様に, 経時的に光触媒活性の低下が認められた。

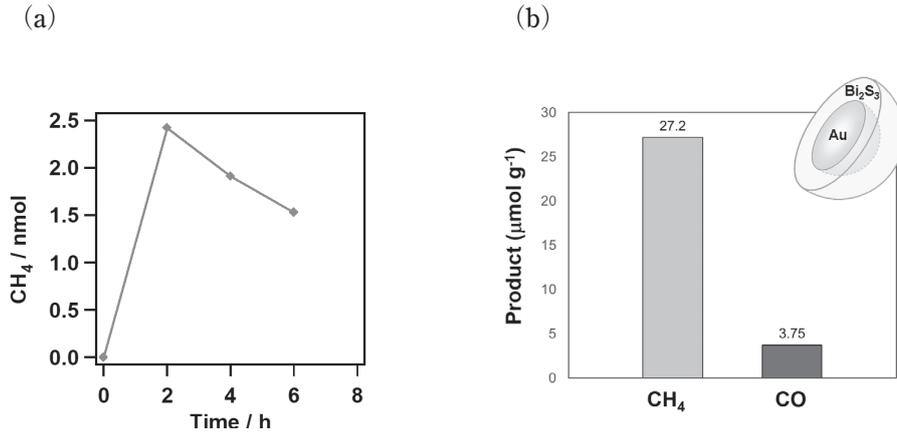


図2 (a) Bi₂S₃/FTO 電極による定電位電解($E = -0.75$ V vs. SHE, 0.1 M 炭酸水素ナトリウム中)に伴う CH₄ 生成量の経時変化. (b) HC-Au@Bi₂S₃ NE 光触媒による CO₂ 還元生成物の定量結果.

3. 可視光コルベ反応によるメタン合成

3.1. 実験方法

3.1.1. 触媒調製とキャラクタリゼーション

メラミン 20 g を坩堝に入れて 500 °C で 2 時間仮焼後, さらに 550 °C で 2 時間焼成することにより g-C₃N₄ ナノ結晶を合成した。次に, 従来の含浸法に加え, 水熱法を用いて g-C₃N₄ 上に RuO₂ ナノ粒子を担持した。含浸法では, メタノール 25 mL に RuCl₃ 4.02 mg を溶解させた。この溶液に g-C₃N₄ 100 mg を加えて 15 分間超音波照射後, さらに 24 時間攪拌した。エバポレーターを用いて分散液を蒸発乾固し, 得られた固体試料を 673 K で 2 時間焼成することにより含浸法試料を得た (Im-RuO₂/g-C₃N₄)。水熱法では, メタノール 20 mL に RuCl₃ 4.02 mg を溶解させた後に水 10 mg と g-C₃N₄ 100 mg を加えて 15 分間超音波照射し, さらに 24 時間攪拌した。この溶液をオートクレーブに入れて 453 K で 10 時間反応させた後に得られた固体試料を洗浄・乾燥させることにより, 水熱法試料を得た (HT-RuO₂/g-C₃N₄)。2.2.1. に記載した各種分析機器を用いて光触媒のキャラクタリゼーションを行った。

3.1.2. 可視光コルベ反応

0.1 M 酢酸水溶液中に光触媒 10 mg を分散後, アルゴンガスを 30 分間バブリングすることによって脱気した。この系に, 光源として Xe ランプを用いて光照射を行った(波長 \geq 300 nm, 光強度 100 mW cm⁻²)。生成した気体をガスクロマトグラフィーにより定量した。また, 発光波長の異なる LED を光源として反応を行い, (4)式を用いて CH₄ 生成の外部量子収率(ϕ_{ex})を計算した。

$$\phi_{\text{ex}} = (\text{生成した CH}_4 \text{ 分子数} / \text{入射光子数}) \times 100 \quad (4)$$

2.2. 結果と考察

含浸法および水熱法で調製した試料の XRD パターンを測定した。含浸法試料のパターンにおいては, g-C₃N₄ および RuO₂ に由来する回折ピークが確認されたが, 水熱法試料では g-C₃N₄ の回折ピーク以外は認められなかった。そこで, Ru3p-XP スペクトルを測定したところ, いずれの試料のスペクトルにおいても RuO₂ に帰属される Ru2p 軌道からの

シグナルが観測された。図3は、含浸法および水熱法で調製した試料のTEM像および担持されたRuO₂粒子のサイズ分布を示す。含浸法試料では、広い分布(標準偏差1.6 nm)をもつ平均サイズ6.5 nmのRuO₂粒子が凝集した状態でg-C₃N₄上に担持されていることがわかる。一方、興味深いことに、水熱法試料では、シャープな分布(標準偏差0.33 nm)を有する平均サイズ1.5 nmのRuO₂粒子が高分散状態でg-C₃N₄表面に形成されていることがわかる。このように、含浸法試料では、RuO₂粒子が比較的大きく凝集し易いことに加えて、合成過程で試料の重量が約25%程度減少した。この原因を明らかにするために空気中における熱重量・示差熱分析(TG-DTA)を行った結果、g-C₃N₄は673 K以下の熱処理によって殆ど変化しないのに対して、RuO₂との混合物(重量比1:1)では、623 K付近から発熱反応に伴う顕著な重量減少が起こることがわかった。この結果は、含浸法においては、673 Kでの熱処理で生成したRuO₂粒子が触媒として働きg-C₃N₄の熱分解を助長していることを示している。従って、含浸法試料では、RuO₂粒子-g-C₃N₄間の結合が弱くなるために、RuO₂粒子の粒子成長・凝集が起こり易い上に、両者の間に良好な接触が得られないものと考えられる。これに対して、図3cに示す水熱法試料の高分解能(HR)-TEM像では、RuO₂ナノ粒子がg-C₃N₄表面にしっかりと固定化されているように見える。

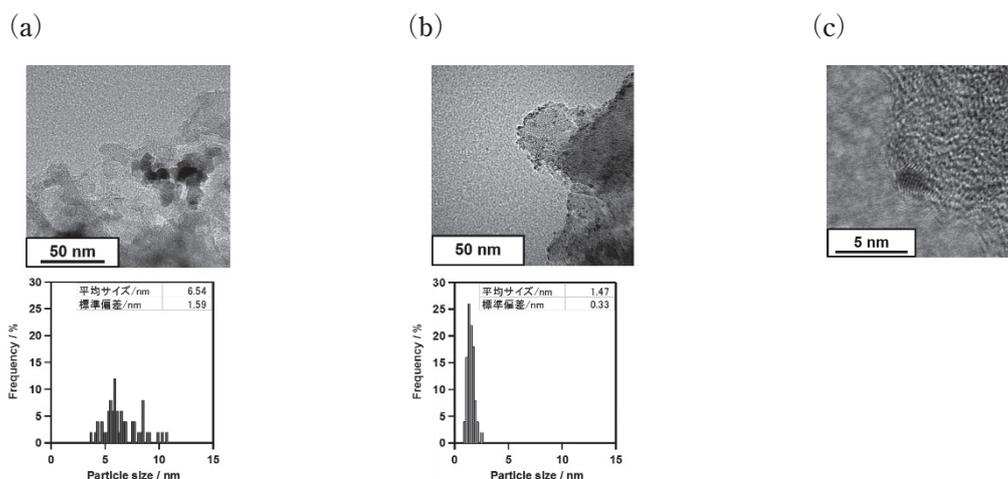


図3 (a) 含浸法(Im-RuO₂/g-C₃N₄)および(b) 水熱法(HT-RuO₂/g-C₃N₄)を用いて調製した試料のTEM像。下図は、RuO₂粒子サイズ分布と平均サイズおよび標準偏差。(c) 水熱法試料のHR-TEM像。

0.1 M 酢酸水溶液中でg-C₃N₄、Im-RuO₂/g-C₃N₄およびHT-RuO₂/g-C₃N₄に光照射(波長 \geq 300 nm, 光強度100 mW cm⁻²)したときに生成したCH₄生成量の時間変化を図4aに比較して示す。いずれの系においても、光照射に伴ってCH₄生成量が増加している。g-C₃N₄系では、2時間光照射後のCH₄生成量は4.7 μ mol/g-catであるが、Im-RuO₂/g-C₃N₄粒系では生成量が3倍(14.1 μ mol/g-cat)に増加している。さらに注目すべきことに、HT-RuO₂/g-C₃N₄系は、250倍(1.18 mmol/g-cat)もの光触媒活性を示している。また、少なくとも光照射2時間の範囲では、光照射時間の増加に伴ってCH₄生成量が増大している。図4bは、g-C₃N₄およびHT-RuO₂/g-C₃N₄系の光コルベ反応に対する外部量子収率の作用スペクトル(実線)を、それぞれの吸収スペクトル(点線)と合わせて示す。g-C₃N₄およびHT-RuO₂/g-C₃N₄系ともに、反応が起こるためには420 nmよりも短波長の光を照射す

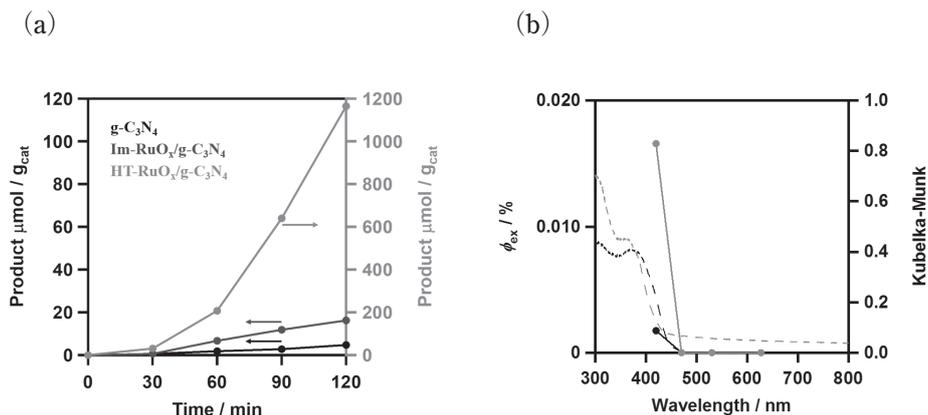


図4 (a) 光コルベ反応に対する光触媒活性比較(productはCH₄を表す). (b) 光コルベ反応に対するHC-Au@Bi₂S₃ NE光触媒によるCO₂還元生成物の定量結果.

る必要があり, 本反応がg-C₃N₄のバンドギャップ励起によって誘起されていることが明らかである。また, HT-RuO₂/g-C₃N₄は光コルベ反応に対して高い可視光活性を有することがわかる。

一般に, 反応基質の触媒上への吸着特性は, 光触媒活性の支配因子の一つである。微量の酢酸は定量が難しいことから, 高速液体クロマトグラフィーによる微量定量が可能なニトロフェニル酢酸を代替物質として用いて, g-C₃N₄およびHT-RuO₂/g-C₃N₄上への吸着特性を調べた。その結果, g-C₃N₄上へのRuO₂ナノ粒子の担持に伴って, ニトロフェニル酢酸の吸着量が著しく増加することが明らかになった。

以上の結果に基づいて, RuO₂/g-C₃N₄系の可視光コルベ反応に対する作用機構について考察する。ニトロフェニル酢酸を用いた吸着実験結果は, 暗所において, g-C₃N₄上へのRuO₂担持に伴って酢酸の吸着が促進され, 酢酸がRuO₂表面近傍に吸着されることを示唆している。この状態でRuO₂/g-C₃N₄系に可視光を照射($\lambda_{\text{ex}} < 420 \text{ nm}$)すると, g-C₃N₄の価電子帯(VB)から伝導帯(CB)に電子が励起され, VBには正孔が生じる。g-C₃N₄のCB中励起電子は, 高いエネルギー, すなわち強い還元能を有する^[3]。しかしながら, g-C₃N₄中における電子および正孔の移動度が小さく, 表面まで拡散し酸化還元反応を引き起こす前にその大半が再結合によって消失することから, 通常, g-C₃N₄は低い光触媒活性しか示さない。RuO₂粒子を担持すると, その優れた正孔捕捉能により電荷分離が促進される^[4]。RuO₂に移動した正孔は, 吸着された酢酸を一電子酸化し, CO₂とRuO₂表面に吸着したCH₃ラジカルが生成する。一方, 励起電子はg-C₃N₄上でプロトン還元し, 吸着水素原子が生成する。さらに, 表面でCH₃ラジカルと水素原子がカップリングすることによってCH₄が生成する。

従って, Im-RuO₂/g-C₃N₄系と比較することにより, HT-RuO₂/g-C₃N₄系の高い光触媒活性を次のように説明することができる。第一に, g-C₃N₄上へのRuO₂粒子の担持に伴って酢酸の吸着量が増加する。この吸着促進作用は, RuO₂粒子サイズが小さく高分散状態で担持されることにより助長される。第二に, g-C₃N₄系では, 光チャージキャリアの移動度が小さいことから, 効果的な電荷分離を起こすためには正孔捕捉体であるRuO₂粒子がg-C₃N₄表面に高分散状態で担持される必要がある。第三に, ナノハイブリッド光触媒における界面電子移動の効率性は界面接合状態に強く依存することから^[5], RuO₂ -

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ が良好な接合を有する必要がある。第四に、 RuO_2 上の CH_3 ラジカルと $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上の水素原子のカップリング反応は、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面における RuO_2 粒子の周辺部で起こると考えられる。従って、 RuO_2 粒子の周辺部の長距離化、すなわち RuO_2 粒子の微小化は、 CH_3 ラジカルと水素原子の効率的なカップリングのためにも重要である。HT- $\text{RuO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 系は、これらの必要条件を満足しており、その結果、可視光コルベ反応に対して高い光触媒活性を示すものと考えられる。

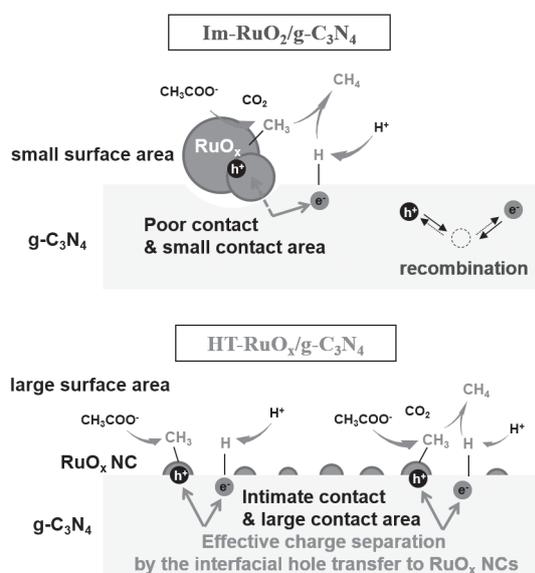


図5. $\text{RuO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 系の可視光コルベ反応に対する作用機構。

4. 結論

(1) 独自の光析出-選択的溶解法を用いて、ハーフカット Au(コア)- Bi_2S_3 (シェル) ナノエッグ(HC-Au@ Bi_2S_3 NE)を合成した。二酸化炭素を飽和させた水中でHC-Au@ Bi_2S_3 NEに可視光を照射することにより、二酸化炭素をメタンに還元することに成功した。電気化学測定の結果、 Bi_2S_3 の還元で生成した金属Biが CO_2 から CH_4 への還元反応の触媒活性サイトとして働くことが示唆された。しかしながら、反応の経過に伴って触媒活性が低下することが避けられず、光触媒の安定性の向上が今後の課題として残された。

(2) HC-Au@ Bi_2S_3 NEの安定性の向上に取り組むと同時に、 CO_2 の電解還元および CH_4 製造に分けて、二つの代替研究を並行して進めた。

再生可能性電力を前提とすれば、電気化学反応は環境適応型の物質変換プロセスになり得る。代替研究1として、FTO電極上における CO_2 電気化学還元の研究を並行して進めた(詳細については、下記参考文献を参照)。その結果、 CO_2 から合成ガス(H_2 と CO の混合ガス)を安定かつ連続的に製造することに成功した。この研究成果は、*Chem. Commun.* (Royal Society of Chemistry)に掲載され Outside Back Cover に選ばれた^[6]。本研究は、太陽電池用基盤電極として実績のあり極めて安定なFTO電極を用いて、C1化学やFischer-Tropsch反応の原料である合成ガスを製造することができることを示したことから、科学的にも実用的にも価値が高いものと考えられる。

代替研究2として、バイオマス由来の酢酸から CH_4 を製造することを目的に、可視光

コルベ反応の研究を並行して進めた。水熱法を用いることにより、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面に平均サイズ 1.5 nm の RuO_2 粒子を高分散状態で形成させることに成功した ($\text{HT-RuO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$)。得られた $\text{HT-RuO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ が、酢酸からのメタン生成反応に対して未修飾 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の 250 倍という高い光触媒活性を示すことを見出した。さらに、この目覚ましい光触媒活性が、 RuO_2 粒子の極微サイズと高分散状態に加え、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ との密接な接合による電荷分離の促進および反応サイト数の増大に起因するものと考察した。

最後に、Au ナノ粒子をベースとしたプラズモニック光触媒については、最近報告したレビュー論文をご覧頂きたい [7,8]。

5. 謝辞

本研究は、杉目恒志講師(近畿大学理工学部応用化学科)、納谷真一博士(近畿大学有害物質処理室)との共同研究として、2019 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものであり、同助成会に衷心より感謝致します。

6. 参考文献

- [1] S. Naya, T. Kume, R. Akashi, M. Fujishima, H. Tada, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 1251.
- [2] S. N. Frank, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 7729.
- [3] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 76.
- [4] T. Sakata, K. Hashimoto, T. Kawai, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5214.
- [5] H. Tada, S. Naya, M. Fujishima, *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 25657.
- [6] S. Naya, H. Yoshioka, H. Tada, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 1438.
- [7] H. Tada, *Nanoscale Adv.* **2019**, 1, 4238.
- [8] H. Tada, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 3383.