

## 学位論文題名

Zinc Germanium Oxide-Based Porous Materials:  
Synthesis and Photocatalytic Properties

(ゲルマニウム酸亜鉛ポーラス材料の作製と光触媒特性に関する研究)

## 学位論文内容の要旨

As photocatalysis is a surface-related reaction, the surface status of materials is important in controlling the photocatalytic reactivity. Porous materials, due to their unique structure characteristics such as high surface area and strong adsorption, have attracted extensive attention in photocatalysis. Among the reported photocatalysts, zinc germanium oxide-based materials such as  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ , zinc germanium oxynitride, and  $\text{Ag}_2\text{ZnGeO}_4$  showed remarkable activity in photocatalytic degradation of pollutants and  $\text{CO}_2$  photoreduction owing to their unique band structures. However, these materials with porous structures are difficult to be synthesized by traditional methods. New strategies for synthesizing porous zinc germanium oxide-based photocatalysts are of great significance.

This dissertation is exploring novel synthetic approaches of element substitutions to synthesize porous zinc germanium oxide-based photocatalysts without additional templates and surfactants. To achieve the purpose, three synthetic strategies are developed: ions-exchange synthesis of the mesoporous  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ , nitridation-synthesis of the mesoporous zinc germanium oxynitride, and aqueous ions-exchange synthesis of the hierarchical  $\text{Ag}_2\text{ZnGeO}_4$  with hollow structure. These fabrications have demonstrated that the approaches base on simple element substitutions can be applied to generate porous structures. Through properly adjusting the synthetic conditions, the fabricated porous photocatalysts showed enhanced activity in photocatalysis. This study provides useful information for synthesizing porous structures of semiconductors and will advance the development of photocatalytic materials. The detailed research work for each part is introduced as follows:

Firstly, the  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  material was synthesized by ions-exchange between colloidal  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$  hydrates and  $\text{Zn}^{2+}$  at room temperature. The decrease of zeta potential for the colloidal suspension in the ions-exchange caused the assembly of  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  thin particles and finally formed the mesoporous structure. The  $\text{CO}_2$  photoreduction and photocatalytic IPA degradation over the  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  mesoporous structure were evaluated, which achieved enhanced photocatalytic properties.

Secondly, in order to make the photocatalyst respond to visible light, the mesoporous zinc germanium oxynitride was generated by nitridation of mesoporous  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  precursor under  $\text{NH}_3$  gas flow. Though adjusting synthetic condition, the fabricated mesoporous photocatalyst showed enhanced activities both in IPA degradation and  $\text{CO}_2$  photoreduction in comparison with the zinc germanium oxynitride prepared by traditional solid state reaction route.

Thirdly, visible-light-responsive hierarchical  $\text{Ag}_2\text{ZnGeO}_4$  hollow structures were fabricated by ions-exchange between amorphous precursor of  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  and  $\text{Ag}^+$  in aqueous solution. The  $\text{Ag}_2\text{ZnGeO}_4$  hollow structure was composed of orderly assembled nanocrystals, which were generated from the ions-exchange and Ostwald ripening effect. The  $\text{Ag}_2\text{ZnGeO}_4$  hollow spheres showed enhanced photocatalytic activity in degradation of organic dye.

# 学位論文審査の要旨

主 査	客員教授	葉	金 花(連携分野)
副 査	教 授	村 越	敬
副 査	教 授	稲 辺	保
副 査	教 授	谷 野 圭 持	
副 査	客員准教授	加 古 哲 也(連携分野)	

## 学 位 論 文 題 名

### Zinc Germanium Oxide-Based Porous Materials: Synthesis and Photocatalytic Properties

(ゲルマニウム酸亜鉛ポーラス材料の作製と光触媒特性に関する研究)

博士学位論文審査等の結果について (報告)

近年、化石燃料の枯渇対策や地球温暖化緩和の観点から新エネルギー開発に関する研究が盛んに行われてきている。二酸化炭素を還元して炭化水素やアルコールに固定化する技術もその一つであり、太陽光を始めとする光と光触媒を利用した光触媒還元反応も有望な二酸化炭素固定化技術であると考えられてきている。また、単純金属酸化物光触媒の多くはバンド構造やバンドギャップなどが太陽光を利用した二酸化炭素還元反応に適さないため、より複雑な複合金属酸化物光触媒を用いた材料の研究開発が重点的になされてきている。しかし、その開発の多くは材料探索を目的とし、高温焼成によって比表面積の比較的小さな材料が作製されてきている。また、一部には高比表面積を持つ複合酸化物も合成されているが、そのほとんどがテンプレートや界面活性剤などを利用した環境負荷のより高い方法である。すなわち、テンプレートなどを用いない手法による複合酸化物光触媒の低温での合成は開拓半ばの分野であり、今後の更なる発展が待たれる状況にある。

本論文はこのような現況にある複合酸化物の低温合成法の開発について改良型イオン交換法を用いて、特に Zn-Ge 系ポーラス複合酸化物光触媒の新規合成方法を開発し、さらにその光触媒特性について議論・検討を行っている。

本論文は全 5 章から構成されている。

第 1 章ではポーラス材料の合成方法と光触媒のこれまでの研究成果について総括している。

第 2 章では改良型イオン交換法を用いたメソポーラス  $\text{ZnGe}_2\text{O}_4$  複合酸化物の室温合成と

その光触媒特性について述べてある。この手法を用いることで、室温でメソポーラス材料が合成できることを明らかにし、ゼータポテンシャルの精密な制御によりメソポーラス化が実現したと結論している。また、この材料は紫外光線照射下で二酸化炭素をメタンにまで選択的に還元でき、さらには、固相反応法で作製した比表面積の小さな  $\text{ZnGe}_2\text{O}_4$  の光触媒特性と比較して大幅に活性が向上することを明らかにしている。その活性の向上は比表面積の増大による吸着特性の向上と反応活性点の増加によるものと結論している。

第3章では非可視光応答型光触媒  $\text{ZnGe}_2\text{O}_4$  のアンモニア熱処理を利用した窒素ドーピングによる可視光応答化とその光触媒特性について述べてある。窒素ドーピングの最適化によりバンド構造およびバンドギャップを適切にコントロールでき、その結果、この材料が可視光照射下においても二酸化炭素をメタンに選択的に還元できることを明らかにしている。さらには、この還元反応の活性向上には Pt 助触媒の担持が重要であることも明らかにしている。

第4章では階層的中空構造を持つポーラス材料 Ag-Zn-Ge 系複合酸化物の作製とその光触媒活性について述べてある。この材料がアモルファス  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  と Ag イオンのイオン交換反応で得られることを明らかにし、その階層的構造化はオストワルト熟成によるものであると結論している。また、この材料は可視光照射下で模擬有害物質として用いたローダミン B 色素を効率よく分解することも明らかにしている。

第5章では本研究を総括し、さらに今後のポーラス複合酸化物光触媒の二酸化炭素還元特性および有害物質分解特性の改善指針およびその技術の今後の展望について述べてある。

これを要するに著者はポーラス複合酸化物光触媒の開発において、各種改良型イオン交換法を用いて様々なポーラス材料の作製を可能にし、また、これを用いた二酸化炭素の還元では高い選択率でメタンにまで還元できることを明らかにし、ポーラス材料の低温合成および光触媒酸化・還元反応に関する新しい知見を得ているといえる。そして、本論文のこの成果は光触媒材料に関わる科学技術の発展のみならず、材料科学やグリーンケミストリーの発展に対して貢献するところは大なるものがあるといえる。

よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと判定した。