



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Energy-resolved density of electron traps as a novel structural index for identification and characterization of metal-oxide powders [an abstract of entire text]
Author(s)	新田, 明央
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第13120号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70406
Type	doctoral thesis
File Information	Akio_Nitta_summary.pdf



学位論文の要約

博士（環境科学） 氏名 新田明央

学位論文題名

Energy-resolved density of electron traps as a novel structural index
for identification and characterization of metal-oxide powders
(金属酸化粉末の同定と評価のための新規構造指標としての
電子トラップ密度のエネルギー分布に関する研究)

1. General Introductions

固体材料のひとつである金属酸化物は、構造材料だけでなく、触媒、光触媒、センサーあるいは電極などの化学機能材料として幅広くかつ多量に利用されている。ほとんどの場合、粉末が原料としてもちいられており、機能材料としての性能は粉末の構造特性によって支配されるが、工業製品でも、実験室で調製されたものでも、化学式であらわされる組成（あるいは結晶構造）と粒径（あるいはその分布または比表面積）以外の構造情報がしめされることはまれである。実際には、組成・粒径がほぼおなじであってもその性能がことなることが多い。これは、組成・粒径だけでは粉末の構造を特定できていない、すなわち化学物質として同定されていないことを意味しており、基礎および応用のいずれの場合でも、金属酸化粉末を同定することなしに、その性能が議論されてきたといえる。逆にいえば、性能を支配する構造特性の評価法が開発されておらず、経験論的なものにたよっているのが現状である。金属酸化物をはじめとする粉末材料の同定・構造評価法が存在しないのは、粉末では、組成によって特定されるバルクの構造だけでなく、特性や性能につよい影響をあたえる表面の構造を特定する必要があるからである。これまで、表面構造の解析は電子顕微鏡やプローブ顕微鏡などの微視的な観測に限られており、全体として把握するための巨視的な評価法はなかった。したがって、表面構造を反映する巨視的なパラメータがえられれば、これをバルク構造、サイズと組み合わせた指標をもちいることによって金属酸化粉末の同定および性能と直結する構造特性の評価が可能となると予想される。

多くの金属酸化物は、半導体あるいは絶縁体に分類される電子エネルギー構造、すなわち、電子の充満した価電子帯と空の伝導帯、価電子帯と伝導帯を隔てる禁制帯からなるバンド構造をもち、電子供与体存在下、無酸素雰囲気中で光を照射すると着色する。たとえば、酸化チタン(IV)や酸化タングステン(VI)が青灰色や青色に変化するのは、金属イオンが還元されてそれぞれ三価のチタンイオン、六価のタングステニイオンが生じるためであり、金属酸化物は電子を受けとる部位としての「電子トラップ」が存在すると考えることができる。酸化チタン(IV)に生じる表面の三価のチタン種が電子トラップに電子が捕捉されたものとする考え方はすでに1970年代から報告されており、電子トラップの多くが表面に存在すると推測されてきた。したがって、電子トラップを評価することによって、粉体の表面構造を特定することが可能になると考えた。そこで、電子トラップの多くが粉末表面に存在するとの予測にもとづいて、金属酸化粉末試料中の電子トラップ密度のエネルギー分布（energy-resolved density of electron traps=ERDT）に着目した。

第1章のGeneral Introductionsでは、上述のような研究の背景と目指すところを説明した。

2. Development of Reversed Double-beam Photoacoustic Spectroscopy

第2章では、ERDTを測定する機器分析法の新規開発についてのべた。

電子トラップの総密度とは異なりERDTの報告例はほとんどないが、粉末試料では結晶型の異なる

2種類の酸化チタンについてのみ光化学法によってアナタース型およびルチル型酸化チタン粉末における電子トラップ密度のエネルギー分解測定が達成されている。光化学法は電子トラップからメチルビオオロゲンへの電子移動がpHに依存性することを利用する手法だが、pH制御の限界からエネルギー分解能が低く、測定できる範囲も比較的浅い準位に限られていた。したがって、光化学法の問題点を克服できる手法があれば標準的なERDT解析法になりうると考えた。そこで、電子トラップに蓄積された電子の吸収を測定できる光音響分光法（photoacoustic spectroscopy=PAS）に着目した。PASは断続光を照射することにより生じた励起種が脱励起する際に放出される熱の膨張と収縮の繰り返しによって生じる音波を検出する手法であり、断続光を波長走査して得られるPAスペクトルは、拡散反射スペクトルに対応することから光吸収を反映することがわかる。しかし、価電子帯から電子トラップへ直接励起する吸光係数がきわめて小さいため、通常のPAS測定ではERDT測定は不可能である。したがって、電子トラップに蓄積される電子の吸収する検出光だけでなく、電子トラップに電子を蓄積させる励起光が不可欠となる。そこで、従来断続光側で行なっていた波長走査を連続光側とし、断続光を蓄積電子の吸収波長で固定する逆二重励起光音響分光法（reversed double-beam photoacoustic spectroscopy=RDB-PAS）を開発した。RDB-PASは価電子帯から電子トラップへの直接励起を利用する手法であり、正孔を捕捉するためのメタノール飽和アルゴン雰囲気中で連続光を長波長側、すなわち低エネルギー側から掃引することにより、深いトラップから浅いトラップへ順に価電子帯の電子を蓄積させ、蓄積電子の吸収を断続光で検出することが可能となる。このRDB-PASを使用し、さまざまな金属酸化物粉末のERDTを価電子帯上端（valence-band top=VBT）からのエネルギーの関数として評価した。

通常のPAS測定では酸化チタン粉末のPAスペクトルは紫外線域まで信号増加せず、吸収端波長から伝導帯下端（conduction-band bottom=CBB）位置を推定するとバンドギャップの文献値と一致した。一方、RDB-PAS測定では吸収端波長よりも長波長側から信号増加が観測された。これはバンドギャップより小さいエネルギーの光を照射することにより直接励起で電子が電子トラップに蓄積されたことを示している。ここで、信号強度を電子トラップ密度に換算するため、光化学法で得られる電子トラップの総密度とPA信号の飽和強度をプロットして換算係数を求めた。また、各波長での信号強度は、それまでに電子トラップに蓄積された電子の総量に相当する吸収を反映するため、波長をエネルギーに換算した後得られたスペクトルを低エネルギー側から微分することによりERDTを得た。

エネルギーのずれはあるものの、RDB-PASで得られたERDTは光化学法で報告されているERDTと形状が似通っていたことから、価電子帯から電子トラップへの直接励起を利用するRDB-PASでも電子トラップ密度のエネルギー分解測定が達成されたと言える。RDB-PASではpH制御の制限を受けないため、従来の光化学法よりもエネルギー分解能が高く、また測定可能なエネルギー範囲も広いという利点を有している。

結晶型および比表面積によらずいずれの酸化チタン粉末でも、CBB付近に電子トラップは存在していたが、すべての試料でCBBより高エネルギー側にも電子トラップが分布していた。これには、いくつかの要因が考えられる。バンド内の状態密度（density of states=DOS）は一定ではなく、VBTにある電子は微量と想定される。価電子帯から電子トラップへの遷移が通常のPAS測定で観測されないことから、電子トラップの吸光係数がきわめて小さいため、直接励起が実際にはVBTではなくそれよりも正側にある高いDOSから直接励起し、VBTとのエネルギー差分が高エネルギー側に見積もられることが要因の一つとして挙げられる。また、電子トラップはほとんど表面に存在すると考えられるため、電子トラップがバンドギャップ内に存在するというバルク構造の理論から外れることも十分に考えられる。

酸化チタン粉末だけでなく、酸化タングステン、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウムなど、酸化チタン以外の金属酸化物粉末についてもRDB-PAS測定した。光化学法のデータがないため酸化チタン粉末と同じ換算係数を用いた結果ではあるが、いずれの試料でもERDTを測定できた。したがって、RDB-PASをさまざまな金属酸化物粉末に展開できると考えられる。

第2章では、上述のようにRDB-PASをあたらしい手法として、連続光を長波長側から短波長側に波長走査することにより価電子帯から電子トラップへ電子を直接励起させ、深い側から順に電子トラップを埋めていき、その蓄積量をPAS測定してERDTを測定できることをしめした。各種試料のERDTを従来法でえられたものと比較し、基本的にひとしい結果がえられること、および、測定時間、測定可能エネルギー範囲とエネルギー分解能にすぐれることをあきらかにした。また、これまでに測定されたことがない、酸化チタン以外の多種類の金属酸化物にも適用可能であることをしめした。

3. Identification and Characterization of Metal-oxide Powders by Electron Traps

第3章では、第2章で得られたERDT/CBBパターンを構造指標として用いる金属酸化物粉末の同定および特性評価を検討した。

酸化チタン粉末のCBBはアナタースで約3.2 eV、ルチルで約3.0 eVであり、両結晶相を含むものは中間の値をしめした。また、結晶型によって若干傾向は異なるが、比表面積が増加するにつれて電子トラップの総密度も増加する傾向がみられた。したがって、CBBと電子トラップの総密度はそれぞれバルクの組成とバルクのサイズを反映すると考えた。一方、同じアナタースで比表面積が同程度の2つの試料でERDTパターンは明確に異なっており、ERDTはバルクではなく、表面の構造特性を反映すると考えた。したがって、従来評価されてきたX線回折パターンや比表面積、粒子径を測定せずともERDT/CBBパターンから表面とバルクの構造特性を評価できると考えた。

ERDT/CBBパターンを比較するため、再現性を検討した。この検討では、一つの容器のほぼ同じ場所から採取した酸化チタン粉末を用いた。同一性/類似性/相違性を定量化するためERDTパターンの一致度 ζ (a)、電子トラップの総密度の一致度 ζ (b)、CBB位置の一致度 ζ (c)をそれぞれ求めた。さらに、これらの標準偏差をとって重み付けをし、これらを乗算して全体の一致度 ζ を算出した。独立した3回の測定では ζ が0.89を超える高い値がえられたため、 ζ が0.9以上であれば同じ試料としてみなせると考えられる。一方、同じ容器でも別な場所から採取した場合、 ζ が0.75を下回っていた。中でも ζ (a)の値が低かったことから、とくに表面の構造特性が異なっていると考えられる。このように、同じ容器であったとしても金属酸化物粉末では若干構造が異なっているが、ERDT/CBBパターン解析は、これを定量的に評価できる唯一の手法と言える。したがって、表面とバルクの構造特性をそれぞれ反映するERDT/CBBパターンは、金属酸化物粉末を同定するための指紋になると考えられる。

試料名の異なる2種類の酸化チタン粉末どうしを比較した。多くの組み合わせにおいて ζ は0.5を下回っていた。これは異なる試料を比較しているので一見当然のように思われるが、中には ζ が0.6を上回る試料があった。ここで、TiO-4、TiO-8、TiO-11はそれぞれP25、ST-01、TiO-11として知られており、それらの中ではTiO-4とP25、TiO-8とST-01、TiO-11とFP-6の組み合わせのみ ζ が高いことがわかった。しかし、これらの ζ は再現性試験で得られた値よりも低く、これまで同じと思われていたものが実は違うということをしめしている。また、製造元が異なっても ζ が高くなる組み合わせが多いということもわかった。

酸化チタン粉末の性能として3種類の光触媒反応を検討し、光触媒活性の一致度 ζ_{pc} をそれぞれ求め、 ζ と比較した。一見 ζ と ζ_{pc} のプロットは高分散に見えるが、 ζ が0.7を超える領域では ζ_{pc} が0.5を下回るものはなかった。そこで、統計的な傾向を見るため ζ の低い順に ζ_{pc} を並べた後両者を重みなし7点移動平均して再プロットした。すると、 ζ が0.6を超える領域でいずれの反応系でも ζ

が高いほど ϕ_{pc} も高くなる傾向が見られた。これは、たとえ製品名や製造方法が異なっていたとしてもERDT/CBBパターンが同じであればその性能も同じであることを示しており、ERDT/CBBパターン解析が同一性/類似性/相違性の判定が定量的に評価できていることを保証している。

それぞれの反応系でもっとも光触媒活性の高い試料を100としたときの相対活性を反映させ、活性の高い順にERDT/CBBパターンを並べた。助触媒として白金を担持する水素生成系では明確な傾向が見られなかったが、二酸化炭素生成系および酸素生成系において相対活性が70以上の場合に似通ったERDT/CBBパターンを示すことがわかった。これは、各反応系で最適なERDT/CBBパターンを反映していると考えられる。光触媒活性は何か一つのパラメータの条件が悪ければ、その要因で活性が低下することが十分に考えられるため、相対活性が低いERDT/CBBパターンがばらけた結果になったと考えられる。したがって、ERDT/CBBパターンは金属酸化物粉末を同定するための指紋になりうるだけでなく、機能性の指紋にもなりうる考えた。

第3章では、上述のようにERDT/CBBパターンが金属酸化物粉末を同定および評価するための指紋になりうることをしめした。多数の酸化チタン試料について検討した結果、CBBは結晶型などでしめされるバルクの構造、電子トラップの総密度は比表面積などでしめされるバルクのサイズ、および、ERDTは表面の構造を反映すると考えた。この3つの観点からERDT/CBBパターンについて試料間の ϕ を定量化して検討した結果、同一製品、とくに同一容器内の近接位置からサンプリングした場合に ϕ が高いこと、さらに ϕ が高いほど光触媒活性などの性能もひとしくなる傾向が認められ、ERDT/CBBパターンが金属酸化物粉末を同定および評価するための指紋になりうることを明らかにした。

4. Evaluation of Apparent Valence-band Top Position by Simulation

第4章では、第2章で開発したRDB-PASと第3章で提案したERDT/CBBパターン評価法を応用して、VBT位置の評価を検討した。

RDB-PASは価電子帯から電子トラップへの直接励起を利用するため、VBTが異なる試料では、同定に利用する場合には問題にならないものの、比較は困難である。アナタースとルチルの酸化チタン粉末を同じ重量比で混合し、ERDT/CBBパターンを測定すると、2種類の結晶型が混合した試料のERDTはそれぞれのERDTの和にならず、アナタースで観測されていた高エネルギー側の電子トラップが観測されなかった。また、アナタース同士で混合しても同様の結果であった。これは、試料間でVBT位置が異なることが要因として考えられる。つまり、標準試料を決めてそれと混合することによりVBTの評価が可能になると考えた。

相対的なVBT位置を比較するためERDT/CBBパターンのシミュレーション解析をした。このシミュレーション解析では、ERDT幅が狭く電子トラップの総密度の低いことから標準試料として選んだCR-ELのERDT/CBBパターンを固定し、比較する試料のERDT/CBBパターンを0.01 eVずつ高いあるいは低いエネルギー軸方向にシフトさせながらこれらを足しあわせて、実際に測定した混合試料のERDT/CBBパターンとの ϕ がもっとも高くなるエネルギーシフト ΔE を求めるものである。なお、低エネルギー側にシフトさせた場合にはマイナスで表記し、VBT位置がCR-ELのものより正側にあることをしめす。一例として光化学法でERDT測定されているTiO-2を使用した場合、エネルギー軸を変化させずに足し合わせても ϕ は低い値であったが、TiO-2のERDT/CBBパターンを0.22 eV分低エネルギー側にシフトさせたときに ϕ が最大となった。したがって、TiO-2のVBTはCR-ELのVBTよりも0.22 eVアノード側に存在すると考えられる。このように、ERDT/CBBパターンを詳細に解析することによって相対的なVBT位置を評価できることを見出した。

シミュレーション解析により求めたVBTの結果と比較するため、金属酸化物粉末のVBTを求める手法として利用される大気中光電子収率分光法(PYS)を用いてVBT位置を評価した。物質表面に光を

照射すると、光のエネルギーが試料固有のエネルギーの閾値を超えた場合に電子が放出されるが、PYSはその閾値からイオン化エネルギー I_p を求める手法である。n型半導体ではVBTの電子が最初に真空準位へ放出されると考えられている。そこで、CR-ELの I_p との差から、試料間のイオン化エネルギー差 ΔI_p を評価した。ERDT/CBBパターンのシミュレーション解析によりVBTの相対的な位置を把握できると考察したが、 ΔI_p と ΔE は明確に異なっていた。したがって、RDB-PASとPYSで評価している対象が異なっていると考えられる。ここで、RDB-PASでは価電子帯から電子トラップへの直接励起がVBTではなくVBTよりも正側にある高いDOSから起こっている可能性があり、ERDT/CBBパターンのシミュレーション解析で得られるエネルギー差 ΔE は、そのような電子トラップへ直接励起する高いDOSを持つ、みかけのVBT位置の相違を評価している可能性がある。

光化学法で得られているTIO-2とCR-ELのERDTを、PASで求めたCBB位置からプロットし、光化学法とRDB-PASのERDTパターンのずれを、両者の $\zeta(a)$ が最大となるように0.01 eVずつRDB-PASで得られたERDTを低エネルギー側にシフトさせ、光化学法で得られたERDTパターンとRDB-PASで得られたERDTパターンのエネルギー差について検討した。RDB-PASでは、TIO-2は0.07 eV、CR-ELは0.10 eV分高エネルギー側にERDTパターンがシフトしていることが示唆された。したがって、PYSではDOSでもっともエネルギー準位が高い位置、つまり本来の意味でのVBTを求めており、RDB-PASでは高いDOSを持つみかけのVBTを評価していると考えられる。RDB-PASは価電子帯から電子トラップへの直接励起を利用するため絶対的なVBT位置を評価できない欠点があったが、この欠点を利用してERDT/CBBパターンを詳細に解析することにより、みかけのVBTという新たな特性評価が可能であることを明らかにした。

第4章では、上述のようにERDT/CBBパターンを精密に解析することにより、高いDOSをもつみかけのVBTエネルギーを評価できることをあきらかにした。アナタースとルチルの2種の結晶型の試料を等量混合した試料のERDT/CBBパターンは、それぞれのパターンの足し合わせでは再現できないことから、2種の結晶のみかけのVBTが異なると考え、シミュレーションによる最適化によって両者のみかけのVBTの差を推定することに成功した。おなじ結晶型でも試料によってみかけのVBTは異なっているなどのあたらしい知見がえられた。これを応用すれば、標準試料との比較によって金属酸化物試料のVBTを推定することが可能であると考えられる。

5. General Conclusions

第5章では、本研究を総括した。本研究では、おもに金属酸化物粉末の表面に存在する電子トラップに着目し、ERDTが同定に必要な表面構造を反映するパラメータとなりうることを、巨視的な測定法としてRDB-PASによるERDT/CBBパターン解析をさまざまな金属酸化物粉末に展開できること、ERDT/CBBパターン解析によりみかけのVBTを評価できることなどをはじめてしめた。これらの成果は、「固体粉末の同定」というあたらしい概念を提唱するだけでなく、従来はバルクの構造や微視的な表面構造しか測定されてこなかった金属酸化物粉末の評価として、表面とバルクの構造特性が反映されたERDT/CBBパターンを指標として、ほかの測定結果をもちいることなく、粉末の同定や精密な特性評価が可能であることをしめす。さらに、金属酸化物粉末にもとめられる各種の性能を発揮するのに有効なERDT/CBBパターンを見つけだすことによって、構造－特性相関を明確にして、より高性能の試料を調製するための設計指針がえられるなど、さまざまな応用展開が可能となることが期待される。