



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on interparticle charge-transfer excitation : Novel band-structure analysis of semiconducting metal-oxide photocatalysts based on energy-resolved distribution of electron traps [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	沈, 陽
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第14345号
Issue Date	2021-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/82043
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Shen_Yang_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士（環境科学）

氏名 沈陽

審査委員 主査 教授 大谷文章
副査 教授 八木一三
副査 教授 神谷裕一
副査 助教 高島舞

学位論文題名

Studies on interparticle charge-transfer excitation: Novel band-structure analysis
of semiconducting metal-oxide photocatalysts based on energy-resolved
distribution of electron traps（粒子間電荷移動励起に関する研究－電子トラッ
プ密度のエネルギー分布にもとづく半導体金属酸化物光触媒の新規バンド
構造解析）

環境浄化やエネルギー変換への応用が期待される光触媒などの光機能材料にかぎらず、金属酸化物はきわめてひろい範囲で利用されている材料である。金属酸化物は半導体あるいは絶縁体であり、その電子構造は、電子が充満した価電子帯（VB）と空の伝導帯（CB）および両者を隔てるバンドギャップからなるバンド構造により説明される。しかし、このバンド構造理論は結晶内部についてのものであり、表面における電子構造は不明である。また、計測によってもとめられるほとんどがVB上端（VBT）とCB下端（CBB）エネルギーであるが、VBTとCBBにおいては、電子準位の密度（density of states=DOS）はゼロであり、実質的には光励起などの諸現象には関与しないと思われる。したがって、実質的なCBとVBの位置は完全には理解されていないといわざるをえない。

本研究では、近年開発された逆二重励起光音響分光法（RDB-PAS）による電子トラップ密度のエネルギー分布（ERDT）解析法を、さまざまな金属酸化物、とくに酸化チタン(IV)（チタニア）の混合物に適用した。ことなる結晶構造の試料の混合物のERDTパターンが、それぞれ単独のERDTパターンの単純な和とならないことから、両者のあいだに電子的な相互作用の存在が示唆されること、および、一方の粒子のVB（VBTではなく比較的DOSがたかい部分=h-DOS）から他方の表面の電子トラップへと電子が励起される粒子間電子移動励起（ICTE）を想定する以外にその現象を説明できないことを明らかにした。さらにこれを利用して、ことなる結晶構造試料のh-DOSのエネルギー差を推定できることを明らかにした。また、この解析法を応用すると、混合物中でひとつの結晶構造粒子がことなる結晶構造粒子と電子的に接している割合（ヘテロ接触率=hetero contact degree）を推定できることをしめた。

第1章では、本論文の研究背景とRDB-PAS解析法の概略および研究目的をのべた。

第2章では、酸化チタンの代表的な結晶型であるアナタースとルチルの混合物についてERDTパターンの解析をおこない、それぞれの結晶相単独で測定したものの単純な和ではないことから、両者のあいだに電子的な相互作用があることが示唆された。これを説明するためには、RDB-PAS測定において、ほぼすべてが表面に存在する電子トラップへの励起が、VBTからではなくVB中の比較的高いDOSの部分であるh-DOSからおこること、ルチルのh-DOSエネルギーがアナタースのそれより高いこと、および、ルチルのh-DOSからアナタースの表面の電子トラップへの励起であるICTEがおこること以外にはないことをしめした。

第3章では、さまざまな市販アナタースならびにルチル粒子、ならびに、代表的な酸化チタンであるEvonik P25から単離したアナタースとルチル粒子についてERDTパターンの解析をおこない、大多数のアナタースとルチル試料は、それぞれほぼおなじh-DOSエネルギーをもつこと、その差が約0.19 eVでルチルの方が高いこと、一部の市販アナタース、ルチル試料がほかとはことなるh-DOSエネルギーをもつこと、ならびに、アナタースルチル以外の組合せでもICTEが観測され、それらのh-DOSエネルギーの推定が可能であることをしめした。

第4章では、第2、3章でしめした解析を、ことなる混合法によるアナタースルチル混合物に適用し、ICTEがおこるルチルと電子的に接触したアナタース粒子の割合でヘテロ接触率を算出できることをしめした。これまで、ことなる粒子の混合系において、均一に混合されているか否かを推定する手法がなく、したがって本研究で提案するヘテロ接触率のような指標がもちいられたことはない。

第5章では、本研究を総括した。本研究では、アナタースおよびルチルチタニア試料を代表例とし、ICTEという新概念を応用するERDT解析にもとづいて、両者の実質的なVBエネルギーであるh-DOSを推定する手法を新規に開発した。これにより、チタニアをはじめとする半導体材料の実質的なVBエネルギーを推定することが可能となった。また、この手法を応用して、これまでになかった概念として、ヘテロ接触率を推定する解析法をしめした。これらの成果は、光触媒などの光機能材料だけでなく、ひろい範囲の半導体性金属酸化物の構造解析に有用なものであると同時に、金属酸化物やその混合物の構造の本質的な解明に寄与できる知見であるといえる。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。