

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620187

研究課題名(和文) 光触媒の電子トラップ密度のエネルギー分解測定法の開発と活性支配因子の解明

研究課題名(英文) Energy-resolved distribution of electron traps in photocatalyst particles as a significant parameter for their photocatalytic activities

研究代表者

大谷 文章(Ohtani, Bunsho)

北海道大学・触媒科学研究所・教授

研究者番号：80176924

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：酸化チタンなどの金属酸化物粉末粒子中の電子トラップ密度のエネルギー分布を測定するための逆二重励起光音響分光法測定装置を開発し、これをもちいて金属酸化物の価電子帯上端からのエネルギーの関数としての電子トラップの密度分布(energy-resolved distribution of electron traps=ERDT)を、通常の光音響分光法によって伝導帯下端位置(CBB)をもとめることに成功した。このERDT/CBBパターンの一致度を比較することによって、酸化チタンを同定することが可能であり、同時に光触媒活性を予測できることをしめした。

研究成果の概要(英文)：It is revealed that identification of metal-oxide powders is enabled by energy-resolved distribution of electron traps (ERDT) measured using newly developed reversed double-beam photoacoustic spectroscopy. The ERDT patterns and conduction-band bottom (CBB) positions, measured by ordinary photoacoustic spectroscopy, for more than 20 titanium(IV) oxide (titania) powders were different depending on the kind of sample. Degrees of coincidence (dC) of ERDT/CBB were evaluated for a given pair of samples as a product of coincidence of (a) ERDT-pattern matching, (b) total ET density and (c) CBB position. Samples with different code names showed low dC except for pairs of samples prepared in the same way but coded differently. Furthermore, it was shown that the higher the dC, the higher the degree of coincidence of photocatalytic activity of titania samples, i.e., photocatalytic activity of titania samples may be governed by ERDT/CBB.

研究分野：光触媒化学

キーワード：電子トラップのエネルギー分布 酸化チタン 光触媒 金属酸化物粒子の指紋

1. 研究開始当初の背景

金属酸化物粉末の同定と品質管理 化学物質のうち、有機化合物の同定法 (identification) はほぼ確立しており、有機合成の論文誌では、元素分析値の理論値との一致 (通常0.3%以内) と核磁気共鳴スペクトル ($^1\text{H-NMR}$) の標品との一致をもとめられることが多い。これに対して金属酸化物を含む無機化合物粉末の同定については、通常は、粉末X線回折 (XRD) パターンにより結晶型を特定する以上のものは考慮されていない。XRD解析は結晶だけに有効であるため、アモルファス (無定形) あるいはこれを含む試料には適用できない。また、実際には、同じ結晶型でも粒径 (一次粒径、二次粒径) や比表面積が異なる試料は、その構造のちがいにともづいて特性や反応性 (触媒や光触媒の活性) が大きく異なるが、これは、粉末にはバルクにくわえて表面が存在し、その表面構造・特性が粉末の特性・反応性 (機能性) を決定するからである。粉末材料の評価に普遍的・一般的に用いられているのは、XRDパターンをのぞくと粒径 (とその分布) と比表面積だけであるといってもよい。粒径や比表面積は、一見表面の特性のように思えるが、表面そのものの特性を反映しているわけではなく、バルクのサイズによって決まるものであり、表面特性とは言い難い。したがって、表面特性を反映する指標となる評価法があれば、粉末試料の真の意味での同定が可能になると期待される。さらに、製造現場においては、粉末製造条件のちがいによる製品の特性変化の追跡、すなわち粉末の品質管理も容易になる。

機能性金属酸化物粉末の表面構造・特性解析 触媒や光触媒、あるいは色素増感/ペロブスカイト太陽電池の導電 (支持) 層として多用される酸化チタン (IV) や酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム、エレクトロクロミック材料である酸化タングステン (VI)、導電性材料である酸化スズ (IV) や酸化インジウムなどの金属酸化物粉末の多くは、電子 (あるいは正孔) の表面・界面における授受によりその機能が発現する。したがって、粉末表面において電子 (正孔) の授受に参与する表面構造が重要であることはまちがいないが、それが何であるのか、どのような密度で存在するかを評価できる普遍的な手法はないと言ってもよい。その結果として、現状では、いずれの金属酸化物粉末についてもバンド構造すなわち伝導帯と価電子帯のエネルギー位置が議論されているにすぎず、XRDパターンや粒径、比表面積などの既存の評価法を「とりあえず」利用しているだけと言っても過言ではない。したがって、表面・界面における電子の授受に直接関与する表面構造を反映し、粉末でも容易に測定することができる特性評価法の開発が強く望まれている。

光触媒活性の支配因子 酸化チタンをはじめとする金属酸化物粒子によるいわゆる「半

導体光触媒反応」は数多くの研究があり、活発な議論が行われているが、その活性を支配する因子が何であるかについては、比表面積が大きいほど高活性といった経験的なものがほとんどで、普遍的かつ本質的な解答は得られていない。光触媒反応の原理を考えると、光触媒が光を吸収して生じる励起電子と正孔が表面で吸着基質と反応するか、再結合して消滅するかのいずれかであるので、両者の効率の比で決まるものと想像されるが、とくに後者についてはその効率をきめる何らかの特性・物性が何であるかが不明であることが、本質的な理解が得られていない原因である。

2. 研究の目的

電子トラップの重要性 この分野の研究がさかんになった1980年代には、電解質溶液と接触したn型半導体である光触媒では、そのn型特性をあたえる原因であるドナー準位にある電子が溶液中に移動して、いわゆるショットキー型障壁が形成され、光触媒の表面から内部にかけて電位勾配が生じるために、この空乏層内で生じる励起電子・正孔がそれぞれ内部と表面に電荷分離すると考えられていた。しかし、その後通常に光触媒として用いられる粉末ではそのドナー密度が低いために、勾配はほとんどないことが指摘されたことから、ドナー準位について議論されることはほとんどなくなった。しかし、少ないにせよ、ドナー準位があれば電解質溶液 (酸化還元反応系) と接したときに、そこから電子が流れ出ると考えられ、空のドナー準位すなわち電子トラップが形成されていると考えるのが自然である。この電子トラップが励起電子をトラップする機構を考えると、トラップが浅いすなわち伝導帯 (CB) 下端からのエネルギー差が小さい場合には、電子がもつ熱エネルギー (298 Kで約26 meV) によってCBに励起され、トラップ/デトラップによって電子が移動して (後述する深いトラップへの移動が抑制されると考えられるため) 光触媒活性が向上する。いっぽう、トラップ間の電子移動であるホッピングはその速度がきわめて遅い (CBでの伝導の2~3桁低い) ため、トラップが深い場合にはいったんトラップされると移動ができず、再結合だけが起こって光触媒活性が低下する。

活性支配因子としての電子トラップ密度 ひとつの仮説として、電子トラップ密度のエネルギー分布が光触媒の活性を支配する本質的かつ普遍的な因子であると考え、これを、迅速かつ精密に評価する方法を開発することこそが、高活性光触媒の設計の最重要課題であるとするのが本研究の基本構想である。迅速で精密性の高い手法を研究期間内に確立し、実際の試料に適用する。

3. 研究の方法

逆二重励起光音響分光法 (RDB-PAS) の開発

光音響分光 (PAS) 法は、断続 (変調) 光により生じる何らかの励起状態が脱励起するときに発生する試料の熱膨張 収縮を音として検出する手法であり、試料の形状を問わないなどの特徴がある。光音響信号は変調光に同期した成分として検出するため、べつの連続光を照射しても影響をうけない。研究代表者らは、連続光照射により光触媒反応が起こる条件下で光触媒の吸収変化をその場測定する二重励起光音響分光法 (DB-PAS・右図) を開発し [*J. Phys. Chem. C* 2007, **111**, 11927], 反応中の光触媒の吸収変化を追跡できることをしめした。一方、酸化チタンなどの金属酸化物では、正孔と不可逆的に反応するメタノールやトリエタノールアミンなどの電子供与体存在下、無酸素条件で光を照射すると、励起電子が電子トラップに捕捉されて可視光領域に幅広い吸収 (トラップから伝導帯への励起) をあたえる。トラップの深さによるスペクトル形状や吸光係数のちがいは明らかではないが、電子トラップ密度の指標となりうる。本手法では625 nmのLEDからの変調光をもちいるPAS法により電子トラップに捕捉された電子を検出する。価電子帯から空の電子トラップへの遷移にともなう光吸収は、吸収断面積がきわめて小さい上、試料を通過した光の強度の差として測定する通常の分光法では誤差範囲に入ってしまう。そこで、価電子帯から空の電子トラップへの励起によって生じる捕捉電子の吸収を、励起光を低エネルギー側から高エネルギー側へ走査しながら測定 (励起スペクトル測定) することを考えた。トラップへの捕捉電子は蓄積するので光励起の吸収断面積が小さくても検出可能であると思われる。DB-PASとは逆に、波長を固定した断続光と波長を走査する連続光をもちいる逆二重励起光音響分光 (RDB-PAS) 法を開発し、さまざまな金属酸化物、とくに酸化チタンについて測定を行って最適測定条件を見出す。

電位走査型電極表面拡散反射分光法 (PS-DRS) の開発と測定 電子トラップに捕捉された電子の密度をその光吸収により測定することは上記のRDB-PASとおなじであるが、粉末状ではなく導電性電極上の薄膜に成型する点と、光励起ではなく、電位を制御した電極からの電子注入を行う点が異なる。電極電位をアノード側から走査すると、深いトラップから順に電子が捕捉 (充填) されると仮定すると、電極表面の拡散反射スペクトルにおけるトラップに捕捉された電子による可視光吸収を追跡すれば、電子トラップ密度のエネルギー分解測定が可能である。まず、上記のRDB-PASについて検討した結果、十分な成果が得られたので、PS-DRS法の検討は見送った。

4. 研究成果

逆二重励起光音響分光法による電子トラップ密度のエネルギー分解測定 すでに報告

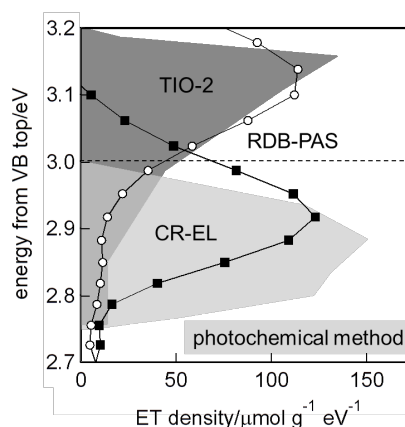


図1 光化学法 (グレー塗りつぶし) と RDB-PAS (プロット) により測定した2種類の酸化チタン試料の電子トラップ密度のエネルギー分解測定結果

がある光化学法でもちいたものとおなじ2種類の酸化チタンについてRDB-PAS法によって測定すると、図1にしめすように、伝導帯上端からのエネルギーが値として20~30 meV程度のシフトがあったが、分布の形状はそれぞれ一致したことから、RDB-PASにより目的の測定が可能であることがあきらかになった。

酸化チタン粉末の電子トラップ密度のエネルギー分布 (ERDT) とバンドギャップ アナタース (A), ルチル (R) およびブルカイト (B) 結晶を含む各種酸化チタンの測定結果の一部を図2にしめす。電子トラップ密度のエネルギー分布 (ERDT) については、連続光の波長をeV単位のエネルギーに変換し、価電子帯上端 (VB top) からのエネルギーの関数

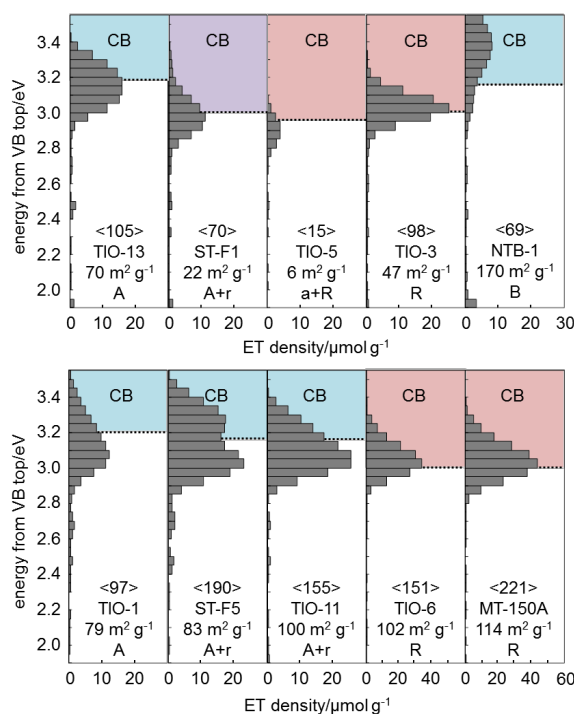


図2 各種酸化チタンの電子トラップ密度のエネルギー分布 (ERDT) とバンドギャップ (CBB)。

として表示している。また、波長走査連続光の波長精度（半値幅約15 nm）を考慮して、50 meVきざみのヒストグラムとしている。また、バンドギャップエネルギーもERDTとおなじ縦軸に点線として表示している（これは伝導帯の底のエネルギー位置に相当するため、以後「CBB」とする）。CBBは、アナターズとブルカイト結晶ではほぼ3.2 eV、ルチルでは3.0 eV、混合物（A+r, a+R）ではその中間の値であり、結晶バルクの構造を反映している。一方、ERDTはほとんどがCBBをはさんで上下約0.2 eVの領域に存在し、試料によっては2.2~2.8 eV付近の深いトラップをもつものも見られた。比表面積が79~114 m² g⁻¹と比較的ちかい試料（図1下段）のERDTを比較すると、総密度（<>で表示）も分布パターンも大きく異なっており、それぞれの試料の特徴を反映しているといえる。

酸化チタンの電子トラップの空間的分布
図3に各種酸化チタン粉末の比表面積と電子トラップの総密度の関係をしめす。両者はほぼ直線関係にあるとみなすことができ、大部分の電子トラップは表面に存在するが、y切片が正の値（約10 μmol g⁻¹）であることから、ごく一部は結晶バルクに存在することが示唆された。したがって、電子トラップ密度のエネルギー分布（ERDT）は粉末の表面の構造特性を強く反映する指標と考えることができ、バルクの結晶構造を反映するバンドギャップ（CBB）をあわせて用いることによって、粉末試料の総合的な評価が可能になると期待できる。

酸化チタン以外の金属酸化物のERDTとCBB
酸化チタン以外の各種金属酸化物の測定結果を図4にしめす。いずれの試料でも、上述の酸化チタンの同様のERDT/CBBパターンが得られ、金属酸化物の種類によって大きく異なることがあきらかになった。酸化ニッケルなどのごく一部の例外をのぞいて金属酸化物はn型半導体特性をしめすことがよく知られている。これは、基本的に酸素欠陥が生じやすいためとされている。半導体であるから

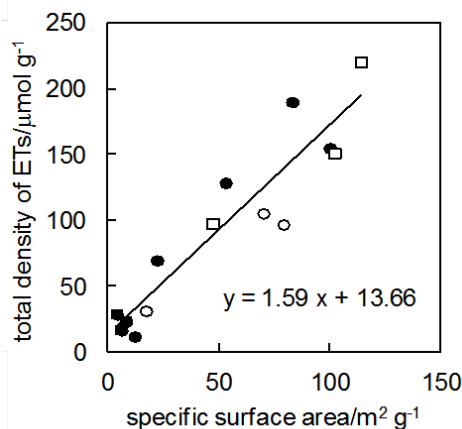


図3 各種酸化チタンの比表面積と電子トラップの総密度の関係

バンドギャップ吸収が見られ、CBBが得られることは当然である。また、n型半導体であるということは、伝導帯の下にドナー準位が存在すると思われるので、このドナー電子が表面に吸着された水や酸素に移動して空準位となり、これがトラップとしてはたらくと考えられる。しかし、図3から示唆されるようにここで測定している電子トラップはほとんどが表面にあるため、ドナー準位が関与するものではなく、表面の結晶再構成構造によると考えているが、これは今後の検討課題である。ただし、電子トラップの起源が何であっても、測定そのものに影響をあたえるわけではない。たとえば有機化合物の構造決定に用いられる核磁気共鳴（NMR）スペクトルや赤外（IR）スペクトルは、そのピークの帰属が完全には解明されていなくても、スペクトルが物質によって異なるためにこれを「指紋」として利用されてきたことを考えれば、有機化合物の評価におけるNMRやIRスペクトルとおなじように、ERDT/CBBデータが金属酸化物粉末の普遍的・一般的な評価に利用できる。

酸化チタン粉末のERDT/CBB一致度の解析：
市販酸化チタン（FP-6/昭和電工セラミック

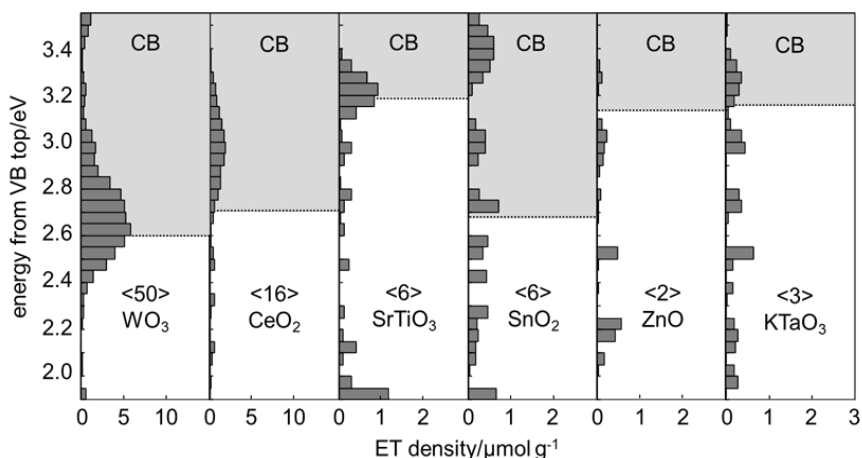


図4 各種金属酸化物粉末の電子トラップ密度のエネルギー分布（ERDT）とバンドギャップ（CBB）。

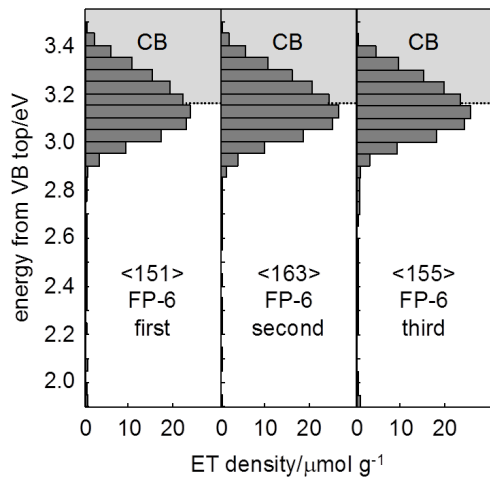


図5 酸化チタンFP-6(昭和電工セラミックス)容器のほぼ同一の場所から採取した試料のERDT/CBBパターン。

ス)の容器のほぼ同一の場所から採取した試料のERDT/CBBパターンを図5にしめす。ほぼおなじパターンが再現性よく得られていることがわかる。この結果の一致度()を、(1) ERDT パターン形状の一致度(a)、(2) 電子トラップ総密度の一致度(b) およびCBBの一致度(c)(いずれの も0~1)の重み付きの積(= (a) × (b)^{1/2} × (c)²)としてもとめると(一致度のもとめ方はさらに最適化が必要)、どの組合せでも0.88以上であったことから、一致度が0.8程度以上であれば、同一試料とみなしてよいと考えられる。さらに、同一容器でもサンプリングの場所をかえると一致度が大幅に低下することも確認した。これは、同一容器内でも、粉末試料の場合にはその特性(構造)が異なることをしめしている。これは当然想定されることで、これまでも示唆されてきた。このような事象を定量的に実証したのはこれがはじめてであり、現在のところERDT/CBB測定が唯一可能な手法であるといえる。市販および非営利で配布されている25種類の酸化チタン粉末相互のERDT/CBBの一致度を図6にしめす。大多数の組みあわせでは一致度は0.5以下であり、これは異なる試料を比較しているため当然のことであるが、一部の組みあわせでは0.6を超える一致度をしめした(赤のバー)。これらのうち、触媒学会参照酸化チタンTIO-4とTIO-8、TIO-11はそれぞれP25(日本アエロジル)、ST-01(石原産業)およびFP-6(昭和電工セラミックス)であることが知られており、高い一致度をしめしたのは当然といえる。ま

た、一方、第5位のTIO-6とMT-150Aはそれぞれ堺化学工業、テイカ製でそれぞれが独立に製造したものであるが、高い一致度をしめしており、原料や製造工程の類似性が高いことが推察される。なお、これらの高い一致度をしめず組合せのいずれの場合でも、図5にしめす同一試料の場合(0.88以上)とくらべて一致度が明らかに低いことは、おなじ製法、条件でもロットにより、また、おなじロットでも容器内の場所により不均一性があることを示唆している。逆にいえば、ERDT/CBBの一致度を測定すれば、製品の品質管理が可能である。

ERDT/CBBパターンによる酸化チタン粉末の光触媒活性の評価 代表的な3種類の光触媒反応(水溶液中酢酸の酸化分解反応/メタノールの脱水素反応/銀イオンを電子受容体とする酸素生成反応)について、2種類の酸化チタンの活性の比、すなわち活性の一致度(p_c , 0~1)をERDT/CBBの一致度 に対してプロットすると、一致度 が0.6以下の場合には活性の一致度は広い範囲の値をとるが、0.6を超えると とともに活性の一致度が上昇し、0.8以上では、いずれの光触媒反応系でも、活性がほぼ等しくなることがあきらかになった。したがって、 をもとめることによって活性を予測することが可能であると同時に、ERDT/CBBが活性を支配していることが考えられる。すなわち、高い活性(あるいは光触媒に限らない高い性能)をしめす金属酸化物粉末のERDT/CBBを解析することによって構造-活性相関を解明できる可能性がきわめて高い。この意味でも電子トラップ密度のエネルギー分布測定はきわめて重要な物性評価法として大いに期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

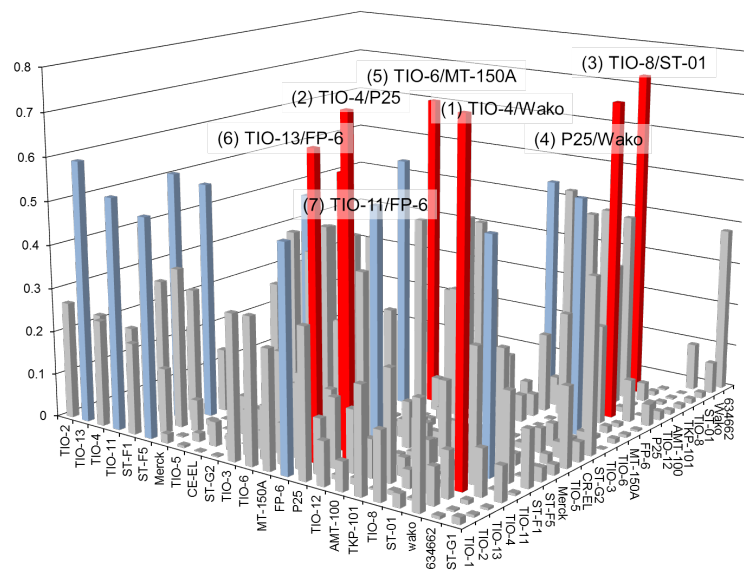


図6 25種類の酸化チタン相互のERDT/CBB一致度。灰色：0.5未満，青：0.5以上0.6未満，および赤：0.6以上。

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計36件)

1) Ohtani, B.; Nitta, A.; Takase, M.; Takashima, M.; Murakami, N.: "A finger print of titania and the other metal oxide powders--Energy-resolved distribution of electron traps" 2016 EMN Meeting on Titanium-Oxides, Honolulu, USA (2016/03/28)

2) 大谷文章・新田明央・村上直也・高島舞・高瀬舞:「逆二重励起光音響分光法による金属酸化物粒子中の電子トラップのエネルギー分布解析」, 表面・界面スペクトロスコープ-2015, 国立女性教育会館(ヌエック)(埼玉県比企郡嵐山町)(2015/11/28)

3) Ohtani, B.; Nitta, A.; Takase, M.: "Energy-resolved Distribution of Electron Traps as the Key Issue for Photocatalysis" EMN Meeting on Photocatalysis, Las Vegas, USA (2015/11/21)

4) Ohtani, B.; Nitta, A.; Takase, M.: "Breaking the Spell of Band Structure: Energy-resolved Distribution of Electron Traps as the Key Issue for Photocatalysis" The Third International Conference on Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies (PAOT-3), Gdansk, Poland (2015/09/02)

5) Ohtani, B.; Nitta, A.; Takase, M.: "Energy-Resolved Measurement of Electron Traps in Metal-Oxide Particulate Photocatalysts by Newly Developed Reversed Double-Beam Photoacoustic Spectroscopy" 227th Meeting of the Electrochemical Society, Chicago, USA (2015/05/24)

6) Ohtani, B.; Nitta, A.; Takase, M.: "Energy Distribution of Electron Traps: A Possible Key Parameter Governing Photocatalytic Activity of Metal Oxide Particles" Workshop: Nanomaterials for Energy and Environment, Paris (2015/03/20)

7) 大谷文章・新田明央・高瀬舞:「二重励起光音響分光法による酸化チタン粒子中の電子トラップ密度の解析」, 表面・界面スペクトロスコープ-2014, 関西セミナーハウス(京都市)(2014/12/06)

8) Ohtani, B.; Nitta, A.; Takase, M.: "Energy-resolved Measurement of Electron Traps in Metal Oxide Particulate Photocatalysts: Reversed Double-beam Photoacoustic Spectroscopy" 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2014), Awaji (2014/11/26)

9) Ohtani, B.; Takase, M.; Nitta, A.: "Electron Traps in Metal Oxide Particulate Photocatalysts as a Key Parameter Governing Their Photocatalytic Activities" The 19th International Conference on Semiconductors Photocatalysis

and Solar Energy Conversion (SPASEC-19), San Diego, USA (2014/11/18)

10) Ohtani, B.; Takase, M.; Nitta, A.: "Electron Traps in Metal Oxide Particulate Photocatalysts as a Possible Key for Understanding and Explaining Their Photocatalytic Activities " The 20th International Conference on Photochemical Energy Conversion and Storage (IPS-20), Berlin, Germany (2014/07/28)

11) 大谷文章・新田明央・高瀬舞:「光触媒活性支配因子としての電子トラップの密度分布解析」, 第33回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 東京理科大学葛飾キャンパス図書館大ホール(東京)(2014/07/18)

12) 大谷文章・高瀬舞・新田明央:「光触媒活性支配因子としての電子トラップ密度の解析」, 第14回光触媒研究討論会, 東京大学先端科学技術研究センター(東京)(2014/07/08)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

1) 名称: 光音響分光方法および光音響分光装置

発明者: 大谷文章/高瀬舞/新田明央/黒田靖
権利者: 国立大学法人北海道大学/昭和電気株式会社

種類: 特許出願

番号: 2014-100295

出願年月日: 2014年5月14日

国内外の別: 国内

2) 名称: 金属酸化物の同定方法

発明者: 大谷文章/高瀬舞/高島舞/新田明央/黒田靖
権利者: 国立大学法人北海道大学/昭和電気株式会社

種類: 特許出願

番号: 2016-46888

出願年月日: 2016年3月10日

国内外の別: 国内

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.hucc.hokudai.ac.jp/~k15391/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大谷 文章 (OHTANI Bunsho)

北海道大学・触媒科学研究所・教授

研究者番号: 80176924

(2) 研究分担者

高瀬 舞 (TAKASE Mai)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 20631972