

解説

半導体光触媒の電子トラップ密度分布解析

大谷文章*, 高島舞*

ほとんどの金属酸化物は、空の電子準位である「電子トラップ」をもつ。逆二重励起光音響分光法により測定できるこの電子トラップ密度のエネルギー分布 (ERDT) が、粉末などの固体表面の構造を敏感に反映することがわかってきた。本稿では、このERDT解析の手法と、光触媒をはじめとする固体材料への適用についてのべる。

1. 固体材料科学における「あきらめ」

触媒や光触媒をはじめとして材料科学でとりあつかうのはほぼすべてが固体である。この固体材料科学の分野では、ある「あきらめ」がある。いわく、おなじレシピで調製してもちがった性能や特性になることや、おなじメーカーのおなじコード名 (場合によってはおなじロット) のもののなにおなじ結果がえられないことなどである。「調製者の『腕』がわるい」とか「おなじ製造法でもなにか条件がちがっていた」と思うのは、おなじレシピ (製造法) でつくっても、検出できない「ちがひ」が存在すると認識しているからである。それにもかかわらず、その「ちがひ」の検出が試みられることはなく、従来法の測定をくりかえしている。おそらく企業における粉体の品質管理でも同様であろう。

有機化合物 (あるいは金属錯体や分子状の無機化合物) でこのような問題がないのは、これらがかならず同定 (identification) されるからである。論文発表する場合には、すくなくとも元素分析とNMRパターンについて標品との一致をしめすことがもとめられる (こういう「しきたり」ができたのは、同定せずに議論されたために混乱が生じたことが原因と推察される)。同定とは、構造を一義的に規定できる「ユニーク」な名前をつけることであり、有機化合物についてはIUPACが厳密な命名法を規定している。

2. 表面構造のマクロ測定

それなら、無機固体についてはどうか。じつは、IUPACは「無機固体についてはその構造を反映する名称をあたえることは困難である」としている¹⁾。つまり、無機固体材料の同定は免除されているのである。「あきらめ」の原因はここにある。

IUPACの記述はいわば「あとづけ」である。無機固体構造を厳密に規定できない理由が、その表面構造をあらわす

ことがむずかしいためであることはだれでも知っている。結晶なら単位格子を特定すればよい (バルクの構造を規定するのにX線回折パターンだけがしめされることが多いが、非結晶成分の有無とその構造の特定という問題が無視されているにすぎない) が、表面の構造を「ことば」で表現する (名前をつける) のは容易ではない。また、1種類だけの表面構造であることは皆無といえるため、その分布も特定する必要がある。これまでの表面科学の研究の多くは「きれいな」表面をモデルとして行われ、それぞれについてはきわめて精緻な測定結果と理論的なうらづけがしめされているが、実際の材料科学に反映されないと考えられている (これもまた「あきらめ」である)。逆にいえば、顕微鏡観察のような表面構造のマクロ測定ではなく、全体の表面構造をマクロ測定でき、かつその手法がさまざまな試料に対してある程度の普遍性をもつのであれば、無機固体を (構造を反映した名前はつけられないが) 同定できるかもしれない。これまでに知られている表面構造マクロ測定は、有機化合物の元素分析とおなじ意味で構造そのものではない「表面の元素分析」をのぞくと、著者が知るかぎり昇温脱離やゼータ電位測定くらいしかなく、対象試料の範囲がひろいとはとてもいえない。

3. 電子トラップ

電子トラップの計測が、固体材料の「表面構造のマクロ測定」になるかもしれないと考えたわけではなく、データを蓄積してながめてみたら「表面構造のマクロ測定」という概念をつくれるかもしれないと考えた (なので、ここまでの「はなし」もまた「あとづけ」である)。

電子トラップ (electron trap) は著者らの造語ではなく、「電子」の「捕捉中心」すなわち電子を捕捉する (空の) 準位のことである (すでに1971年には長谷川らによって報告されている²⁾)。それ以上でもそれ以下でもなく、どのような構造であろうと電子を捕捉すればよい。「電子トラップ」ということばをつかって発表すると、「結晶の格子 (酸素) 欠陥」とか「電子-正孔の再結合中心」であると勝手に解釈するひとが多い。「そんなことを言ったおほ

*北海道大学触媒科学研究所

えはありません」とこたえるしかないが、後述するようにすこしずつその構造がわかりつつある。

酸化チタン (IV) や酸化タングステン (VI) は、水素気流下あるいは真空中で加熱すると、それぞれ (青) 灰色、青色に変色する。この着色は、それぞれ三価と五価のカチオンが生じる (これら2種については、電子とともにプロトンやリチウムイオンなどのカチオンが挿入され、結果的に水素やリチウム原子が挿入 (インターカレーション) される) ためと考えられている。さらに低原子価まで還元されることはまれで、また、試料中のすべての金属イオンの価数が1つ減少するというわけではないから、試料ごとに異なる一定密度までしか還元が進行しないようである。このことから、低原子価になりうる金属イオンを含む「特殊な」構造が「電子トラップ」であるといえる。

酸化チタンの場合には、メタノールやトリエタノールアミン (通称・IUPAC名は2,2',2''-ニトリロトリエタノール) などの電子供与体の水溶液中に粉末を分散させて紫外光を照射すると、懸濁液が (青) 灰色に変化する。電子供与体が正孔と反応し、のこった電子が蓄積されるからである。この着色した懸濁液にメチルビオロゲン (通称・IUPAC名は1,1'-ジメチル-4,4'-ビピリジニウム二塩化物・以下「MV²⁺」) 溶液をくわえると、MV²⁺が1電子還元されてカチオンラジカル (MV^{•+}) が生じ、懸濁液が青色に変化する。すべての電子トラップに捕捉された電子がMV²⁺を還元すると仮定し、既報のカチオンラジカルの吸光係数³⁾をつかうと、その吸光度から、電子トラップの密度 (mol g⁻¹) をもとめることができる⁴⁾ (以下「光化学法」)。しかし、この測定結果は1997年に報告されただけで終わった。

4. 電子トラップ密度のエネルギー分布

理由は簡単で、「おもしろくなかった」、つまり光触媒活性などの結果の説明にはまったく役に立たなかったからである (その後の検討でこの電子トラップの総密度はほぼ比表面積に比例することがわかった。「おもしろくない」のは当然であったともいえる)。

電子トラップはいろいろな種類がある方がつごうがい。たとえば、伝導帯直下の「浅い=shallow」トラップであれば、熱エネルギーで伝導帯に遷移して移動することが可能で、励起電子の移動に寄与するかもしれない。一方、深い (deep) トラップにいったん捕捉されると移動することが困難になり、正孔との再結合を待つだけとなる。こんなストーリー (多くの人がそう信じているが、これまでに実験的な根拠がしめされたことはない) はとても魅力的である。しかし、そのためには、電子トラップ密度のエネルギー分布をもとめる必要がある。

光化学法では、電子トラップに捕捉された電子が溶液中のMV²⁺に移動する (暗黙のうちに電子トラップは表面あるいは表面ちかくに存在していて、溶液中のMV²⁺と反応することが前提となっている)。MV²⁺の1電子還元にか

かわる次式の標準電極電位は標準水素電極 (SHE) 基準で -0.45 V である⁵⁾。



式からわかるように、この電位はpHにかかわらず一定であるが、酸化チタンなどの金属酸化物では、そのバンド位置がpH1単位あたり約60 mV (高pHで負側 (カソード側) に) 変化すると考えられている。電子トラップもバンドとともに変化すると仮定し、pHを低い方から高い方へ変化させるpH滴定を行うと、各pHにおいて、式1の電位より高エネルギー側にある電子トラップ中の電子がMV²⁺に移動 (MV²⁺を還元) する、すなわち高い (浅い) トラップから順番に電子がとりだされることになる⁵⁾。原理的にはほぼ完璧な測定 (著者のアイデアではなく当時の研究室の鳥本司助教授 (現名古屋大学教授) と池田茂助手 (現甲南大学教授) によるもの) だが、この方法で測定されたのは、未公開のものをふくめて3試料だけである。

5. 逆二重励起光音響分光法

それは、この実験が容易でないからである。電子が捕捉された電子トラップとMV^{•+}がいずれも酸素により容易に再酸化されるため、0.1単位のpH調整、遠心分離や吸光度測定をふくむ全工程 (注射針のなかの気体も完全に置換する) をグローブボックス中で行う必要があり、相当な熟練を要する (いま「やれ」といわれてもたぶんできない)。

ということで、「測定できれば役に立つ」と思いつつ10年以上放置されていたが、ある企業の方とはなしをしているときに、「ふと」おもいついたのが「逆二重励起光音響分光法 (RDB-PAS=reversed double-beam photoacoustic spectroscopy)」である (残念ながら、その企業はこの測定法の特許化や実用化については辞退されてしまった)。

研究室ではすでに二重励起光音響分光法 (DB-PAS) を開発していた⁶⁾。これは、試料に定常光を照射しておこる光吸収スペクトルの変化を断続光 (変調光) をもちいる光音響分光法で計測するというものである。光音響分光法では、変調光による光励起とその脱励起プロセスで発生する熱による試料の膨張と収縮にもとづく音響信号を検出するため、強散乱試料でも吸収だけを計測できる (ただし吸収の絶対値をもとめられないので較正が必要)。DB-PASでは、定常光は単色光あるいは白色光であり、変調光を波長走査する。これに対し、定常光を波長走査し、変調した単色光で光音響信号を記録するのが逆二重励起光音響分光法である⁷⁾。波長走査するビームを変調光から定常光に変えているので「逆」と称している。

実際の測定結果の一例をFig. 1に示す。上段(a)がRDB-PAS測定結果である。励起のための連続光を長波長側つまりエネルギーの低い方から波長走査すると、変調したLEDの赤色光 (625 nm) により検出される光音響信号がしだいに増大した。この累積信号強度をあらわす曲線を長波長側から微分すると信号強度の波長分布がえられる。これが電子トラップ密度のエネルギー分布 (ERDT=

energy-resolved distribution of electron traps) であると考え、さまざまな酸化チタン試料について測定した総密度の相対値を、光化学法で測定した絶対値に対してプロットすると良好な直線関係がえられた。このプロットのかたむきをつかって較正することによって、密度の絶対値がえられる

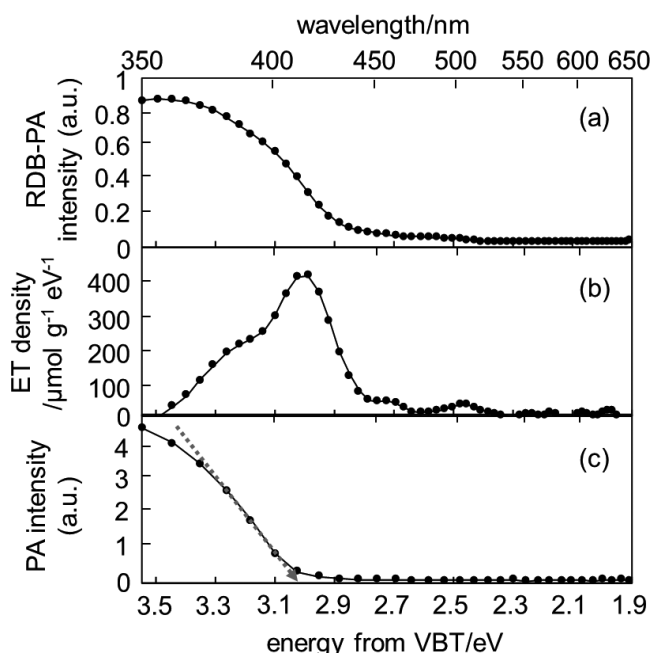


Fig. 1 Representative (a) raw RDB-PA spectrum, (b) ERDT pattern and (c) PA spectrum of a titania sample (Showa Denko Ceramics ST-F4) [Fig. 3 in A. Nitta, M. Takashima, M. Takase, B. Ohtani, *Catal. Today*, **321–322**, 2 (2019)].

(中段(b)) (現在のところ較正済なのは酸化チタンだけであるが、原理的にはどのような試料でも較正可能)。

価電子帯から空の電子トラップに電子が励起して蓄積する (同時に生成する価電子帯の正孔はメタノールにより消費される) と考えれば、この横軸のエネルギーは価電子帯上端 (VBT=valence-band top) を基準とするエネルギーとなる。おなじ装置をつかい、変調光の波長走査だけで通常の光音響分光測定をすると拡散反射スペクトルに相当するPAスペクトルがえられる (Fig. 1 下段(c))。吸収端波長からもとめたバンドギャップのエネルギーは、VBTと伝導帯下端 (CBB=conduction-band bottom) 間のエネルギーといえるから、ERDTとおなじくVBT基準でCBBを表示できる。これが「ERDT/CBBパターン」である。

6. 各種酸化チタンのERDT/CBBパターン

研究室にある酸化チタン粉末を測定してみた。結晶組成が異なるいくつかのパターンをFig. 2に示す。こうやってならべてみると、結晶型によってパターンに特徴があると誤解されやすいが、おなじカテゴリー (たとえば大部分がアナターズで少量のルチルをふくむ「A+R」やアナターズのみ「A」) でそれぞれ数種の粉末のパターンを比較すると、ERDTパターンの類似性はひくい。アナターズのみやルチルのみの場合には、CBBだけはほぼ一致する。これは、バンドギャップに相当するCBBがバルクの特性だけできまることに対応する。これに対してERDTは表面構造を反映している可能性がある (表面構造のマクロ測定!)。各種酸化チタンの電子トラップの総密度を比表面積に対してプロットすると「ある程度の直線性をもつ正の相関関係」がみとめられたことから、大部分の電子トラッ

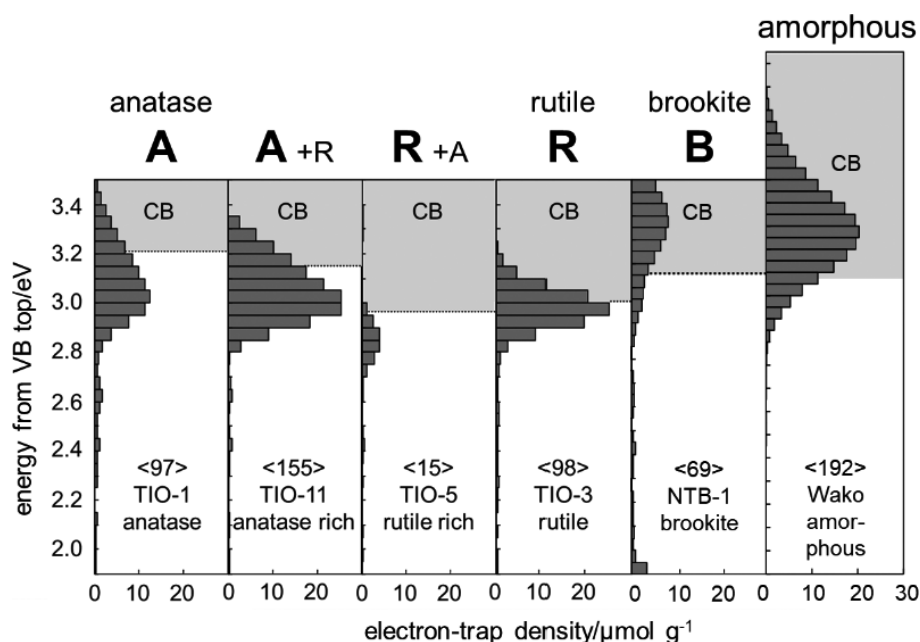


Fig. 2 Representative ERDT/CBB patterns of commercial titania samples with bulk structure of anatase, rutile and brookite as well as amorphous.

ブは粒子表面にあると思われる。

これらのERDT/CBBパターンをみせると、「電子トラップが伝導帯内にある」ことが指摘される。これのおもな原因は、電子トラップの密度がきわめてひくいことである。もし十分な密度があれば、RDB-PASをつかわなくても、単に吸収スペクトルを測定して、価電子帯から電子トラップへの励起を観測すればいい。実際には、対応する吸収帯があらわれないのは、電子トラップの密度があまりにもひくくて測定誤差内にはいつてしまうからである。一方、価電子帯のなかの電子エネルギー準位の密度であるDOS (density of states) は一様ではなく、とくにVBTではほとんどゼロである。したがって、RDB-PAS測定においてVBTから低密度の電子トラップへの励起確率はほぼゼロで、実際にはVBTより低エネルギーのDOSからの励起がおこり、結果的にエネルギーを過大評価することになる。光化学法でえられたERDTパターンと比較すると0.1~0.2 eV程度のずれが確認できる⁸⁾ (と説明しても納得してもらえないことはすくない)。正直にいうと、電子トラップの大部分は表面にあるので、伝導帯や価電子帯というバルクのエネルギーレベルの制限をうけないかもしれないし、そもそも光化学法以外にERDT測定手法がないので、ほんとうのところはわからないのが実状である。じつは、このエネルギーレベルの問題だけでなく、そもそもなぜ電子トラップがCBB付近のエネルギーをもつのか、そして、それがどんな構造なのかさえわかっていない。

7. 指紋としてのERDT/CBBパターン

有機化合物の同定には、かつては赤外吸収スペクトル (IR) が、その後、核磁気共鳴パターン (NMR) がおもにつかわれている。現在ではいずれも推定構造からのシミュレーションが可能 (とはいっても経験値を使用している) であるが、基本的には、異なる構造であれば異なるスペクトル (パターン) をあたえると仮定し、それぞれの化合物に特有な (unique) 「指紋」としてつかわれている (IRでは「指紋領域」とよばれる波数領域があった)。それなら、ERDT/CBBパターンも固体材料の指紋にならないか。「異なる固体材料が異なるERDT/CBBパターンをあたえる」ことを演繹的にしめすことは不可能だが、前述のように、(a) ERDTパターンが表面構造を、(b) 電子トラップの総密度が表面 (あるいはバルク) のサイズを、および、(c) CBBがバルクの構造を反映するなら、ERDT/CBBパターンによって固体の構造を総合的に評価しているといえるから、おおいに期待できる。

まず、おなじ試料ならおなじパターンをあたえることをしめす必要があると考え、1つの市販酸化チタンの容器のほぼおなじ場所から粉末試料を採取して測定した。たしかによく似たパターンがえられたので、どのくらい似ているのかを定量的に評価した。(a) パターンの形状 (絶対値は問わない)、(b) 総密度、および (c) CBB位置 (エネルギー) について、一致度 ($\zeta(a)$, $\zeta(b)$ および $\zeta(c)$) を数値

化し (0~1)、それぞれの標準偏差にもとづいて重みをつけた積として一致度 (ζ) をもとめたところ、3試料のパターンの3つの組合せについて、ほぼ0.9以上の値がえられた。つまり、0.9以上の一致度をしめす2試料は「ほぼおなじ」といってよい。おなじ試料容器のべつの位置から採取して測定した場合には、やや異なるERDTパターンとなり、上述のほぼおなじ場所から採取した3試料それぞれとのパターンとの一致度は0.7~0.8に低下した。これらの結果は、試料容器内に不均一性があることと、その不均一性が判明するほどERDT/CBBパターンが構造に敏感であることをしめす (逆にいえば、どうやって標準試料を用意するのかという問題が浮上した)^{7,9)}。

ともかく、49種類の市販酸化チタンについてその一致度をもとめた (Microsoft Excelのマクロを作成して使用) ところ、ほとんどの組合せで一致度は0.5以下であった。もともと「べつのもの」だから、ある意味「あたりまえ」である。ところが、2000をこえる組合せのうちで29の組合せだけが0.6以上の一致度をしめした。つまり、似ていた。Table 1はその結果の一部 (触媒学会参照酸化チタンをふくむもの) である⁹⁾。

このうち、エントリー 2, 3および7のTIO-4, TIO-8およびTIO-11の参照酸化チタンは、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 (とされている) から、一致度がたかいは当然であるが、エントリー 2の組合せでも一致度は0.8以下であり、製造ロットや保管状況で「やや異なる」ものになっている。また、エントリー 1と4の「Wako」(富士フイルム和光純薬) は、もともと「おなじ」はずのP25とTIO-4の両方に酷似しているから、P25を再包装して販売しているのかもしれない。しかし、重要なことは、容器のラベルや名称、コード番号あるいは製造プロセスがおなじでも「まったくおなじ」ではないことと、逆に、これらがちがっていてもERDT/CBBパターンが「おなじ/よく似て

Table 1 Representative high- ζ (> 0.6) pairs of commercial titania powders including JRC-TIO series reference titania provided by Catalysis Society of Japan.

entry	pair		ζ	$\zeta(a)$	$\zeta(b)$	$\zeta(c)$	$\zeta_{pc}(ave)^a$
1	TIO-4	Wako ^b	0.788	0.863	0.941	0.970	0.901
2	TIO-4	P25	0.760	0.810	0.939	0.999	0.884
3	TIO-8	ST-01	0.751	0.851	0.885	0.996	0.839
4	P25	Wako ^b	0.723	0.844	0.884	0.969	0.848
5	TIO-6	MT-150A	0.705	0.856	0.828	0.995	0.793
6	TIO-13	FP-6	0.684	0.847	0.827	0.976	0.748
7	TIO-11	FP-6	0.615	0.620	0.998	0.994	0.697

^a Average of ζ_{pc} (degree of coincidence of photocatalytic activity; $0 < \zeta_{pc} < 1$) values for three photocatalytic reactions; methanol dehydrogenation, oxidative decomposition of acetic acid and oxygen evolution from silver salt solutions. ^b Code 207-11121 (208-18231), Fuji Film Wako Pure Chemical Industries Ltd.

いる」ものは「おなじもの」といえることである。たとえば、Table 1の右はしの「3種の光触媒活性の一致度 (0~1) の平均値 ($\zeta_{pc(ave)}$)」は、パターン的一致度がたかいほど高くなっており、エントリー1の組合せでは0.9をこえた。つまり、ラベルや販売元、製造プロセスあるいはほかの分析データなどの情報がなくても、ERDT/CBBパターンだけをみて、それがおなじならおなじものと考えてよいということである。これは、酸化チタンという固体材料が「同定された」ということになる(詳細な解析については既報⁹⁾を参照されたい)。

ただし、この結果をみて、電子トラップが光触媒反応機構のなかで重要なはたらきを担っていると考えるのは早計かもしれない。実際には、電子トラップが直接関与しような化学的特性のみならず、たとえば粒子形状のような物理的特性が「おなじ/似ている/ちがう」ことについても、ERDT/CBBパターンによって説明が可能である(粒子形状が異なるということは露出している表面が異なることであり、その表面構造がERDTに反映されることになる)。つまり、ERDT/CBBパターンによって固体材料の構造がはじめて総合的に評価されたと考えてよい。しかし、そうであれば、いままでの著者もふくめて多くの研究者がとりくんできた「光触媒の構造-活性相関」の議論はなんだったのかということになる。

8. 光触媒の構造-活性相関

P25という有名な酸化チタンは一種のデファクトスタンダード(de-facto standard)であるが、その不均一性についてはすでに報告されている¹⁰⁾。これは、Table 1の結果をみてもあきらかで、それぞれの研究室にあるP25は、そのラベルがP25というだけで、「同一である」保証はない。したがって、P25(あるいはどのような酸化チタンでもその均一性が保証されない粉末)を基準にして活性を評価するのは、危険である。逆に、Table 1のエントリー5と6の組合せは、それぞれべつのメーカーの酸化チタンであるが、ERDT/CBBパターン的一致度が比較的たかく(「よく似ている」レベル)、その光触媒活性も「ほぼおなじ」であることから、「ほぼおなじ酸化チタン」といえる。どちらかが他社に供給しているのかもしれないし、たまたま類似した製造法なのかもしれないが、そのことは問題ではない。構造が似ているから、性質や特性が似ているのである。これまでの報告では、調製条件を変化させて「異なる構造」の複数の試料を比較することが多かったが、「同一性(identicalness)/類似性(similarity)/相違性(differentness)」を判断できない従来法の計測結果を構造パラメータとしてつかって、そのちがいが活性におよぼす影響を議論してきたといえる。

最近、人工知能(AI=artificial intelligence)による材料設計がさかんである(らしい)。情報科学の手法をつかった「構造-特性相関」の解析である。原理的には、その解析に必要な構造パラメータ(デスクリプター/記述子=

descriptor)は、その材料を「同定」できなければならないと著者は考えるが、そんな記述子は存在しないのではないのか。AIによる材料設計の鍵は「材料を同定できる記述子」であり、ERDT/CBBパターンが、現在考えられる唯一の候補であることはまちがいない。

ところで、ERDT/CBBパターンが似ていると特性も似ている。では、逆に特性、たとえば活性が似ているとERDT/CBBパターンも似ているのだろうか。原理的には答えは否。ERDT/CBBパターンがおなじなら特性もおなじ(そもそもおなじものだから)であり、性質や特性が異なればERDT/CBBパターンは異なる(もしおなじならおなじ性質や特性になるはずだから)といえるだけである。ところが、すべてではないが、ある種の光触媒反応系(酢酸の酸化分解反応と銀塩水溶液からの酸素生成反応)においては、活性の順にERDT/CBBパターンをならべると、最高活性を1として、0.7以上のものは「よく似たパターン」であり、それ以下のものは相互の類似性はひくく、また、高活性試料のパターンはあらわれなかった⁹⁾。なぜ、高活性のものだけが「似ている」のか。ひとつの可能性は、活性に影響をおよぼすさまざまな構造因子が最適化されたものがあり、それ以外は、それぞれべつの因子が適切でないため活性が低下したということである(逆にいえば、このような傾向がみられた場合には、通常の製造プロセスによってさらに高活性なものをえることがむずかしいともいえる)。このことは、従来の構造-活性相関解析の限界をしめしている。活性が中程度以下となる原因を究明しても、それ以外は変化させずにその点だけを改善することができないため、結果的に高活性のものがえられる可能性はひくい。光触媒活性などの特性におよぼす構造の影響はあくまで「総合的」に評価されなければならない。

9. 酸化チタン表面の電子トラップの構造

とはいえ、「電子トラップのような素性のわからないものはつかえない」といわれるのも当然である(たぶんIRもNMRも開発されたときはおなじようなものだったと反論してもしかたない)。ほとんどの金属氧化物(とくに半導体に分類されるもの)はERDT/CBBパターンをあたえる(光吸収の変化を追跡できない黒色試料以外では、p型半導体である酸化ニッケルが、パターンがえられない例のひとつ)ので、検出される電子トラップの構造はそれぞれで異なると予想される。ここでは、測定例が多い酸化チタンについて考察する。

第6節でしめたように、市販酸化チタンの電子トラップ総密度は、比表面積とともに直線的に増大する傾向をしめし(ただし比例関係ではなく、一定のy切片がみとめられる。これはおそらくバルクの電子トラップによるもの)、1平方ナノメートルあたり1個程度である。このことは、電子トラップが、ある種の点欠陥に相当するような「たまたま」生じる構造ではなく、表面の再構成構造中に自動的に形成される構造、あるいは、露出格子面の接続部(稜)

にある構造である可能性がたかい。

そこで、著者の研究グループがすすめてきた{101}面だけが露出した八面体形状アナタース粒子(OAP=octahedral-shaped anatase particle)¹¹⁾に着目した。調製法に改良をくわえて、結晶純度とOAP含率がきわめてたかく、かつ粒径を制御したものを調製し、これを試料として測定を行った。未発表のため詳細はしめせないが、非結晶成分がほぼゼロで、OAP含率が90%以上という高純度のOAPは、SEM画像からもとめた粒子サイズをもとに計算した比表面積が実測値とほぼ一致するなど、若干の粒径分布をのぞくとほぼ均一な純粋試料といえる(したがって、このOAP試料はRDB-PAS測定における標準試料の有力な候補である)。一連の粒子サイズのOAP試料のERDTパターンは、市販酸化チタンにくらべていずれもそのピークの半値幅がせまかった。電子トラップが露出格子面ごとに異なるエネルギーをもつと仮定すると、OAPでは{101}のみが露出しているためと説明できる。また、電子トラップ総密度-比表面積間のきわめて高い直線性(市販酸化チタンの場合に直線性がわるいのは露出格子面に分布があるためと説明できる)から、電子トラップの表面密度は1平方ナノメートルあたり0.5個と定められ、市販酸化チタンの約半分であった。おそらくこれがアナタース{101}面の電子トラップ密度であり、これに相当する表面構造の解析をすすめている。

10. 電子トラップ密度解析の展望

現在、研究室にあるRDB-PAS測定装置4台は、国内外の大学や企業の研究者に公開(企業は有料)し、酸化チタン¹²⁻¹⁵⁾だけでなくさまざまな金属酸化物^{16,17)}や窒化炭素(C₃N₄)¹⁸⁾の分析にも利用されている。試料の種類や形態によってパターンがえられないことや、えられたERDT/CBBパターンによって試料の特性や活性のちがいを説明できないことも皆無ではないが、従来の測定法ではえられない結果がでることはまちがいない。電子トラップの構造、あるいは、これまで測定されることのなかった構造因子が光触媒活性をはじめとするさまざまな化学的、物理的特性におよぼす影響を解明できると期待している。

文 献

- 1) Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations 2005, The Royal Society of Chemistry (2005), p. 236
- 2) 吉田秀男, 加世田勝義, 松本三枝子, 河口武夫, 長谷川貞夫, 日本化学雑誌, **92**, 953 (1971)
- 3) T. Watanabe, K. Honda, *J. Phys. Chem.*, **86**, 2617 (1982)
- 4) B. Ohtani, Y. Ogawa, S.-i. Nishimoto, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3746 (1997)
- 5) S. Ikeda, N. Sugiyama, S.-y. Murakami, H. Kominami, Y. Kera, H. Noguchi, K. Uosaki, T. Torimoto, B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 778 (2003)
- 6) N. Murakami, O.-O. Prieto-Mahaney, R. Abe, T. Torimoto, B. Ohtani, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 11927 (2007)
- 7) A. Nitta, M. Takase, M. Takashima, N. Murakami, B. Ohtani, *Chem. Commun.*, **52**, 12096 (2016)
- 8) A. Nitta, M. Takashima, N. Murakami, M. Takase, B. Ohtani, *Electrochim. Acta*, **264**, 83 (2018)
- 9) A. Nitta, M. Takashima, M. Takase, B. Ohtani, *Catal. Today*, **321-322**, 2 (2019)
- 10) B. Ohtani, O.-O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **216**, 179 (2010)
- 11) Z. Wei, E. Kowalska, B. Ohtani, *Molecules*, **19**, 19573 (2014)
- 12) P. Unwiset, G. Chen, B. Ohtani, K. Chayakul Chanapatharapol, *Catalysts*, **9**, 1010 (2019)
- 13) M. Ratova, L. Tosheva, P. J. Kelly, B. Ohtani, *Sust. Mater. Tech.*, **22**, e00112 (2019)
- 14) B. Tryba, S. Jafari, M. Sillanpaa, A. Nitta, B. Ohtani, A. W. Morawski, *Appl. Surf. Sci.*, **470**, 376 (2019)
- 15) M. M. Maitani, A. Tateyama, P. P. Boix, G. Han, A. Nitta, B. Ohtani, N. Mathews, Y. Wada, *Electrochim. Acta*, **300**, 445 (2019)
- 16) P. Ketwong, M. Takashima, A. Nitta, P. Pookmanee, B. Ohtani, *J. Environ. Chem. Eng.*, **6**, 2048 (2018)
- 17) C. Chuaicham, S. Karthikeyan, J. T. Song, T. Ishihara, B. Ohtani, K. Sasaki, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 9169 (2020)
- 18) C. Chuaicham, S. Karthikeyan, B. Ohtani, K. Sasaki, *Chem. Commun.*, **56**, 3793 (2020)

Analysis of Energy-resolved Distribution of Electron Traps of Semiconductor Photocatalysts. Bunsho OHTANI and Mai TAKASHIMA (Institute for Catalysis, Hokkaido University, Sapporo 001-0021, Japan)

Almost all the semiconducting metal oxides have electron traps, vacant electronic states. Newly developed reversed double-beam spectroscopy enables the measurement of energy-resolved distribution of electron traps (ERDT), which reflects the surface structure of solid samples. In this article, principle of ERDT analysis and its application for solid materials such as photocatalysts are interpreted.

Key-words: Electron traps, Photoacoustic spectroscopy, Titanium(IV) oxide, Photocatalytic activity-structure correlation, Surface reconstruction structure.



大谷 文章(おおたに ぶんしょう)

北海道大学触媒科学研究所教授(正会員)
[最終学歴] 1984年京都大学大学院工学研究科博士課程単位修得退学。工学博士。[趣味] 夫婦でゴルフ。[連絡先] 〒001-0021 札幌市北区北21条西10丁目 ファクシミリ: 011-706-9133 E-mail: ohtani@cat.hokudai.ac.jp (勤務先)



高島 舞(たかしま まい)

北海道大学触媒科学研究所助教(正会員)
[最終学歴] 2013年東京工業大学大学院理工学研究科修了。博士(工学)。[趣味] テニス。[連絡先] 〒001-0021 札幌市北区北21条西10丁目 ファクシミリ: 011-706-9130 E-mail: takashima.m@cat.hokudai.ac.jp (勤務先)

(©2020 Catalysis Society of Japan)