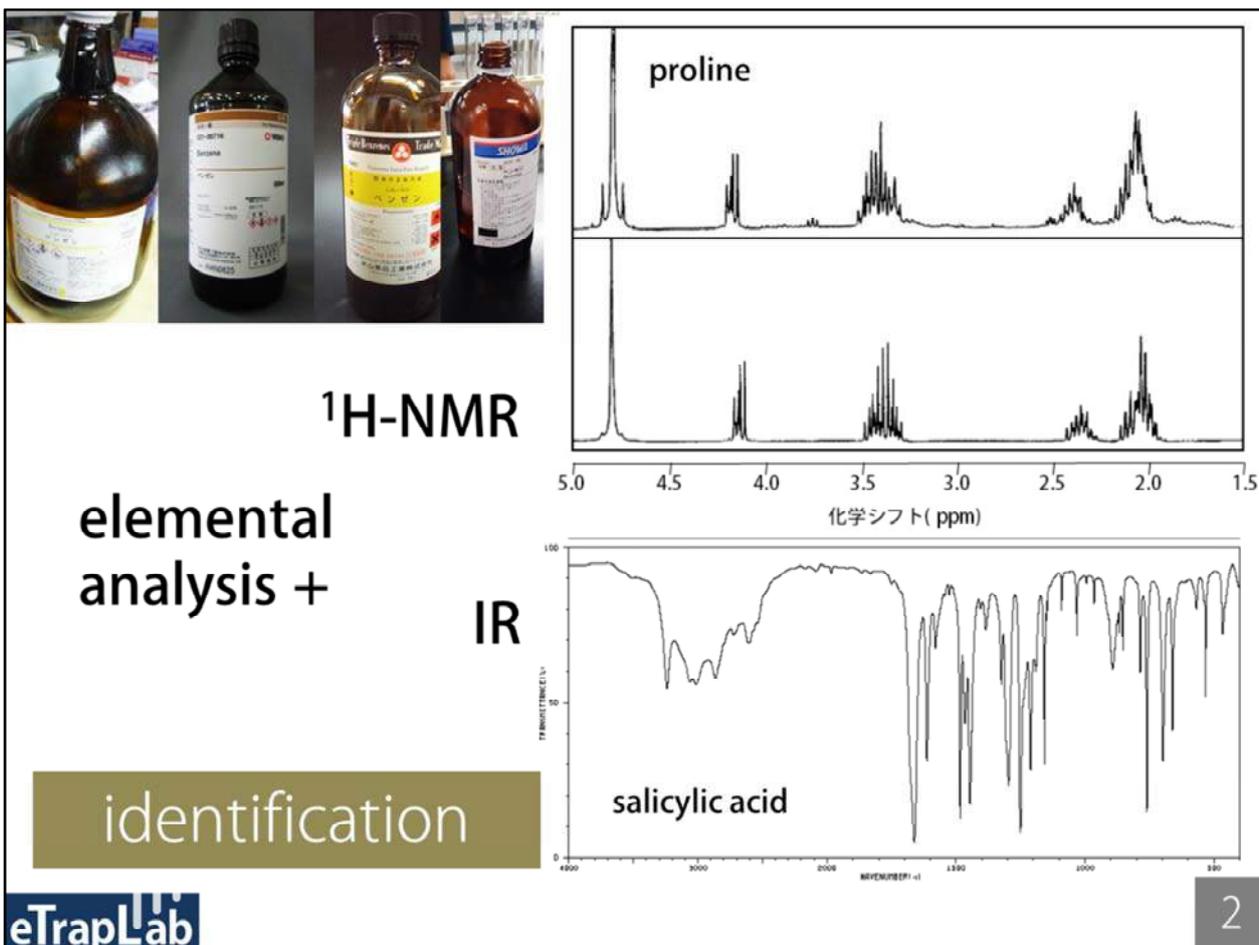


Why don't you measure ET of metal-oxide particles?

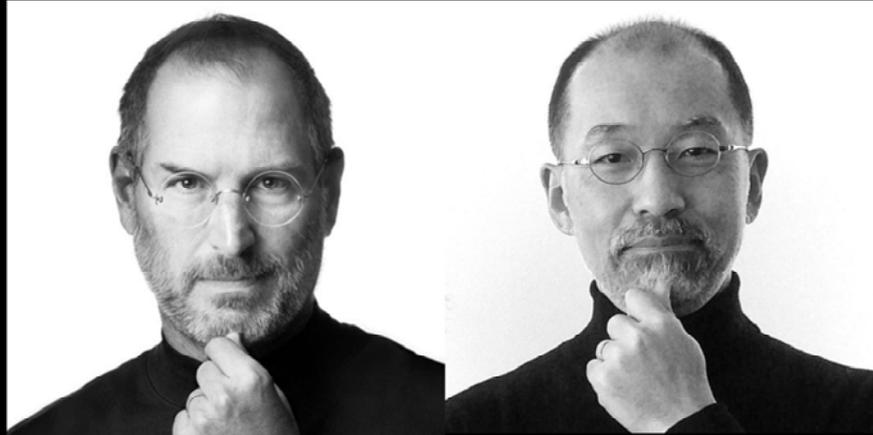
金属酸化物粉末の電子トラップ (ET) を測ってみませんか・「指紋」として粉末の同定/品質管理が可能です



「電子トラップ」はほとんどすべての金属酸化物に存在すると思われる普遍的な特性です。たとえば、白色のチタニアを真空中や水素中で加熱すると灰色に変化しますが、これは三価のチタン (Ti^{3+}) が生成するためです。四価のチタンが三価になったのは電子が蓄積したため、つまり電子を捕捉するサイトとしての電子トラップが存在することを意味しています。この電子蓄積量すなわち電子トラップ量はチタニアの種類によってことなることがわかっています。ただし、わかっているのはここまで。．．わたしたちは、いろいろな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) を比較的簡単に測定できる手法を開発しました。これをつかえば、これまでその概念さえなかった「金属酸化物粉末の同定と的確な特性評価＝品質管理」が可能になります。

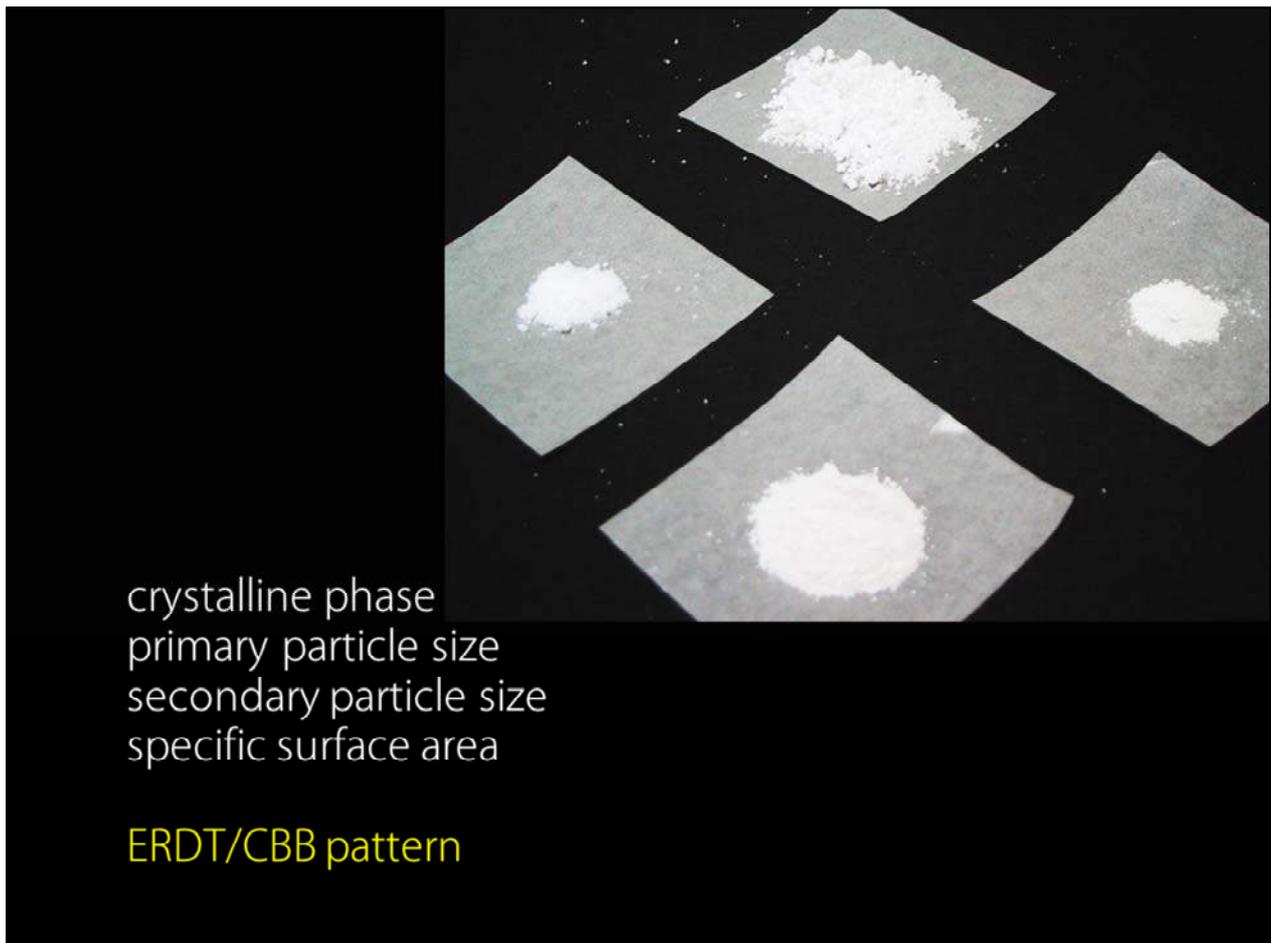


有機化合物であれば、純度が高ければどこで製造されたものでも「おなじ」とみなされます。「ベンゼン」とラベルにかかれたものがあれば、なかみはおなじであると考えます。また、構造が未知の場合には、元素分析とプロトンNMRパターンが標品あるいは計算値と一致すれば「同定された」とみなされます（かつては赤外線吸収スペクトル=IRも重要な情報でした）。たとえば、アメリカ化学会の有機化学分野の学術雑誌であるJournal of Organic Chemistryでは「元素分析値が0.3%以内の誤差で一致することとプロトンNMR」が同定の必須条件になっています。しかし、金属酸化物粉末では、メーカーがちがえばべつのものであり、おなじメーカーでも製造ロットによってその特性はことなると考えられています。また、粉末を酸や塩基に溶解させて分析することも可能ですが、溶液を蒸発乾固させてももとの粉末とおなじものがえられるわけではないことが有機化合物とはおおきく異なっています。逆にいえば、金属酸化物などの固体粉末については「同定」という概念がなかったといえます。



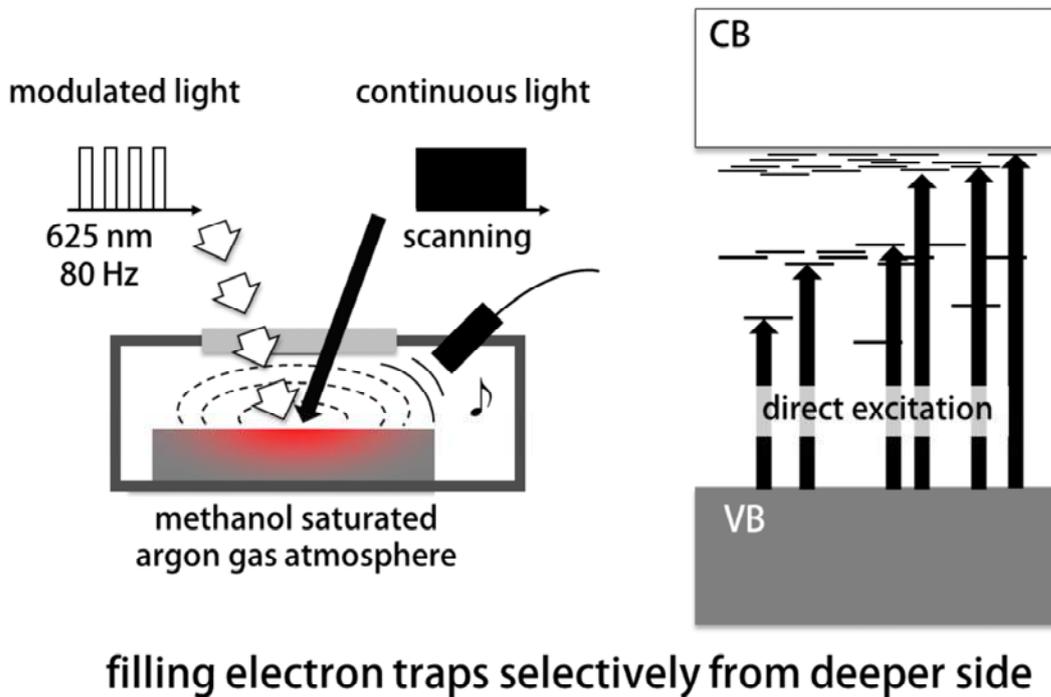
(thin) hair
wire-frame glasses
(gray) beard and mustache
ring on left third (ring) finger
black turtle-neck sweater
handsome!
fingerprint

この写真のふたりは、別人のように思えますが、髪がうすく、メタルフレームのメガネをかけ、白髪まじりのヒゲをはやし、左手の薬指に指輪をして、黒のタートルネックセーターを着ています。そしてハンサム！ これだけの条件をみれば同一人物といえるかもしれません。このふたりが同一人物なのか (identicalness) それとも別人なのか (different-ness) を判定するには、指紋やDNA解析が必要でしょう。おなじことが金属酸化物粉末にも言えます。



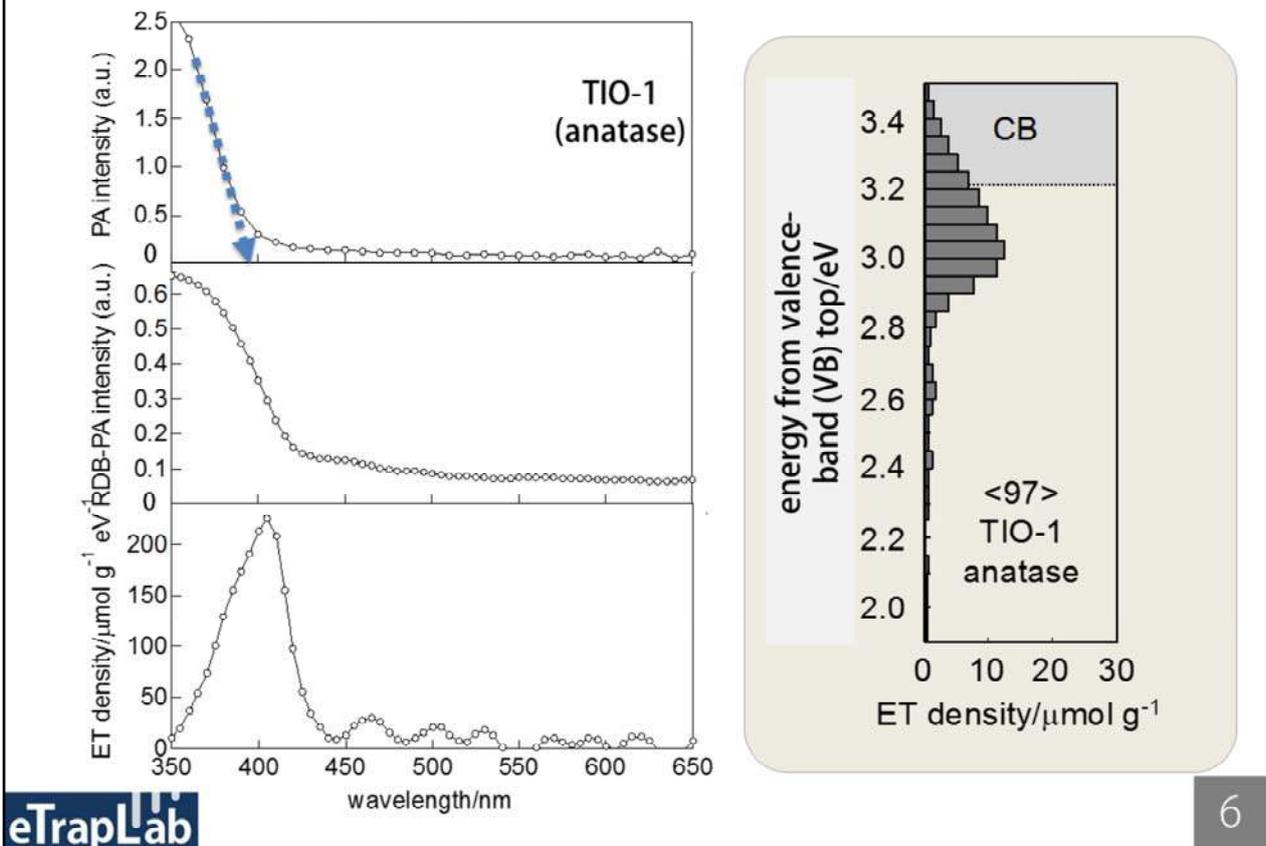
金属酸化物粉末の構造解析法としてつかわれているのは、粉末X線回折（XRD）パターンによる結晶相とその含率，結晶子径（一次粒子径），粒度分布解析による二次粒子径，そして窒素吸着量測定から見積もられる比表面積（あるいは細孔分布）などに限られます。また，非結晶成分はXRDパターンでは決定できません。これらの巨視的（macroscopic）手法以外では，粒子が有機化合物分子とことなるのは，バルクと表面の2種類の特性があることです。比表面積は一見表面の特性を反映しているように思えますが，表面の構造とは無関係であり，バルクのサイズを反映しているだけです。表面特性の解析法としては，電子顕微鏡やプローブ顕微鏡による微視的（microscopic）な手法しか知られておらず，それが平均的，普遍的なものとはいえません。つまり，（おどろくべきことに）表面特性（構造）を反映する巨視的（平均的）な解析法はこれまでありませんでした。これこそが粉末の同定ができなかった理由といえます。同定のために必要なのは，表面構造を反映する「指紋」となる特性です。その指紋となりうるのが「電子トラップ密度のエネルギー分布（ERDT）・伝導帯下端位置（CBB）パターン」です。

reversed double-beam photoacoustic spectroscopy (RDB-PAS)



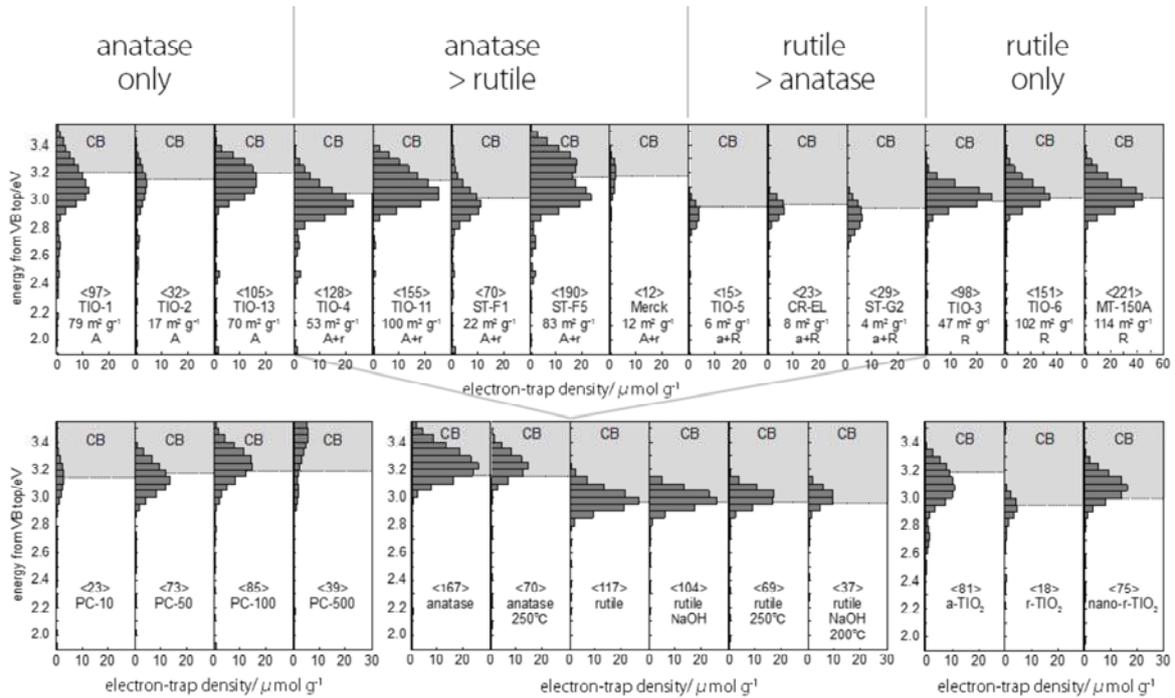
わたしたちは、これまでになかった（開発することが考えられていなかった）ERDTパターン解析法として、「逆二重励起光音響分光法（reversed double-beam photoacoustic spectroscopy=RDB-PAS）」を開発しました。これは、通常の光音響分光法（photo-acoustic spectroscopy=PAS）測定において波長走査させる検出断続光を625 nmに固定し、これにくわえて励起連続光を波長走査して同時に照射するものです。励起連続光を長波長側から走査することにより深いトラップから順に電子を蓄積させ、電子トラップに蓄積された電子の吸収を断続光で検出することによりトラップに蓄積した電子の累積量を音響信号として定量することが可能です。トラップされた電子が価電子帯の正孔と再結合して消滅するのを防止するために系内の雰囲気メタノール飽和アルゴン雰囲気として正孔を捕捉させています。

reversed double-beam photoacoustic spectroscopy (RDB-PAS)



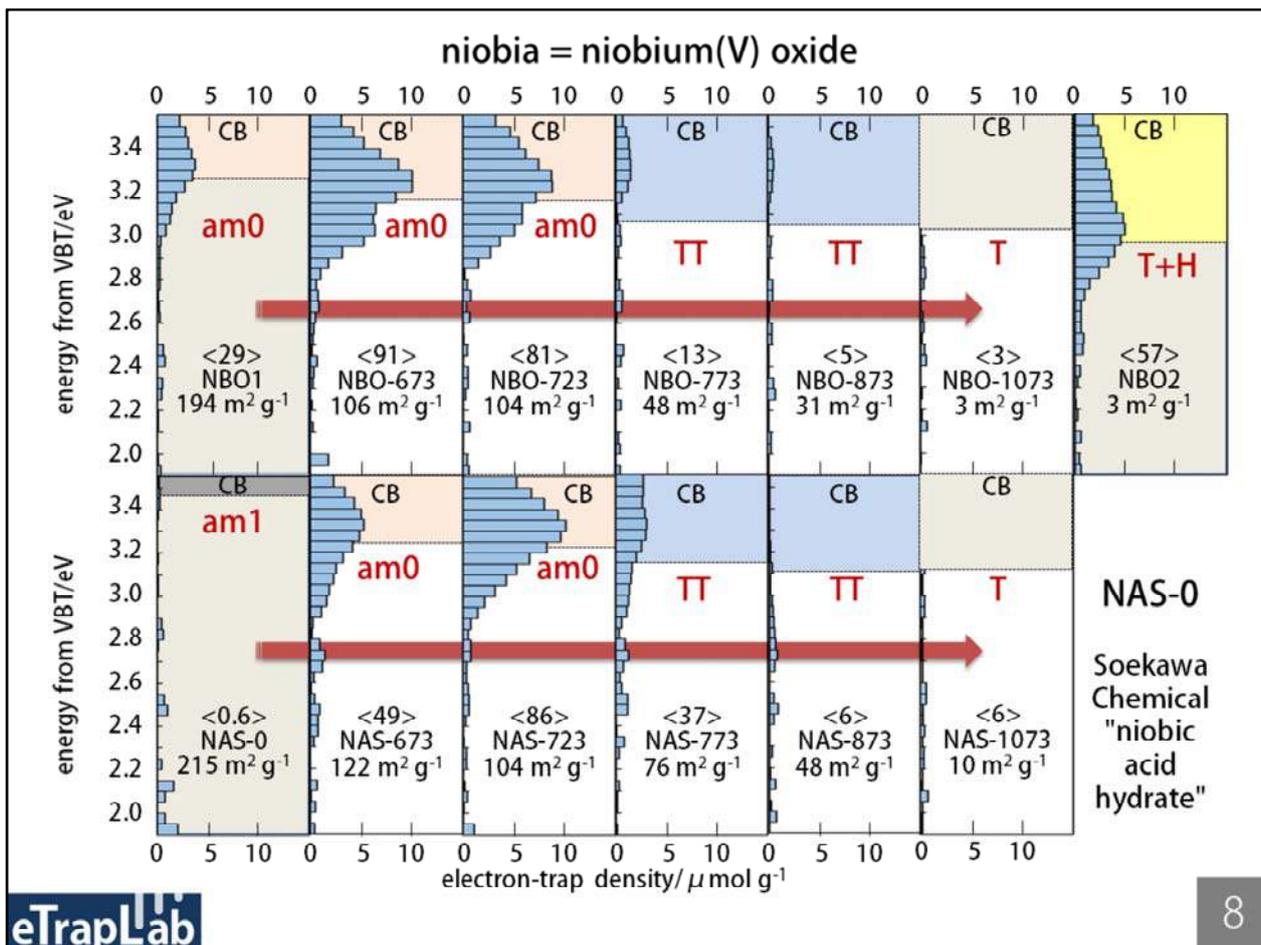
ここに示したアナターズ型チタニアの光音響スペクトル（上段）は吸収スペクトルと同様に400 nm付近から信号が立ち上がりますが、RDB-PAスペクトル（中段）では吸収端波長よりも長波長側から信号増加が観測されました。これは価電子帯から電子トラップへの直接励起により電子トラップに蓄積した電子の吸収に起因します。光音響信号強度は電子トラップ密度の相対値であるため、既報の光化学法によりみつめられた電子トラップの総密度によって光音響信号強度を補正しています。また、えられた信号強度は蓄積電子の累積量に相当するため、RDB-PAスペクトルを長波長側から微分し、電子トラップ密度のエネルギー分布（energy-resolved density of electron traps=ERDT）を求めました。波長をエネルギーに変換して価電子帯上端（valence-band top=VBT）からのエネルギー差として表示したものが右のスペクトルです。一方、通常のPAS（左上段）からもとめたバンドギャップエネルギーをVBT基準の伝導帯下端（conduction-band bottom=CBB）位置を付加したものがERDT/CBBパターンです。よこ軸の電子トラップ密度の単位は正確には「50 meVあたり」で、密度のバーの値を積算すると電子トラップの総密度となります。これを<>内にしめています。

titania



ここにはチタニアの各結晶型で代表的な試料の0.05 eV刻みのERDT/CBBパターンをしめしています。伝導帯下端位置（CBB）はほぼ結晶型（A [すくない場合は a] : アナターズ/R [すくない場合は r] : ルチル）によってきまっていることから、CBBはバルクの構造を反映しています。いずれの試料でも推定される伝導帯下端（CBB）から0.4 eV付近までに電子トラップが集中して分布しており、ほぼ予想どおりの結果となりましたが、一部の試料には、CBBから1 eV程度以上はなれた深いトラップをもつ試料もありました。ERDTパターンはおなじ結晶型、同程度の比表面積のものでも大きくことなっていることから、表面特性を反映しているものと考えられます。また、〈〉内にしめす電子トラップの総密度は比表面積と連動して変化しており、バルクのサイズとしての比表面積に相当する尺度であるとみています。つまり、

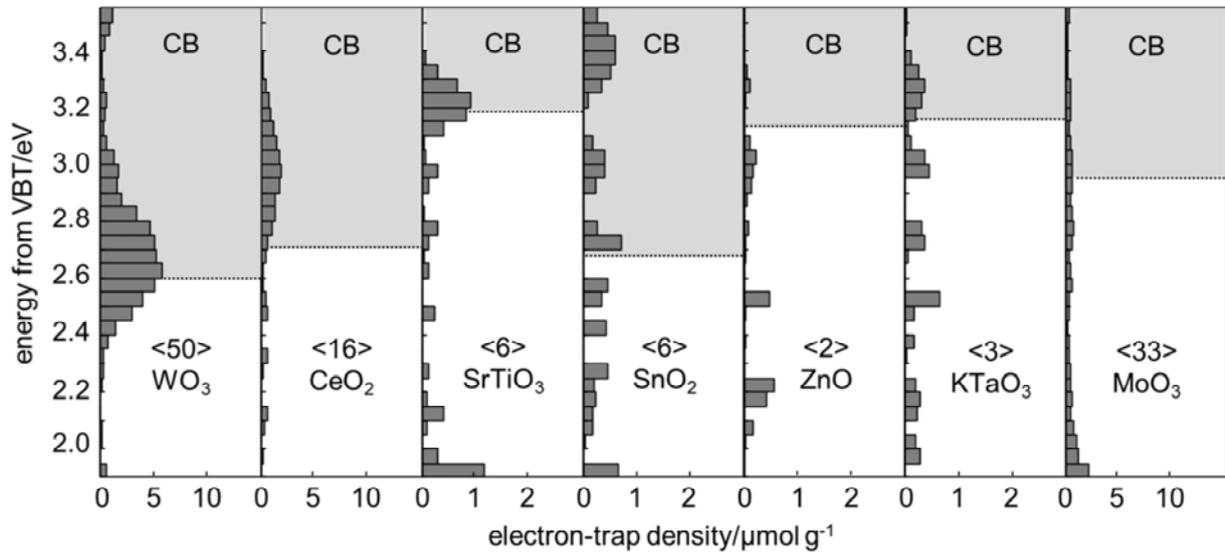
- (1) CBBがバルク構造、
- (2) 電子トラップの総密度がバルクのサイズ、そして
- (3) ERDTパターン（形状）が表面構造を反映しており、これらによって金属酸化物粉末の巨視的、総合的に評価していることとなります。逆にいえば、X線回折パターンからみた結晶相や比表面積のデータがなくてもこれらのチタニア粉末を区別することが可能となりました。なお、伝導帯下端位置（CBB）よりも上（高エネルギー側）に電子トラップが存在するのが、測定法に依存するものかあるいは実際にそのような分布なのかは検討中です。



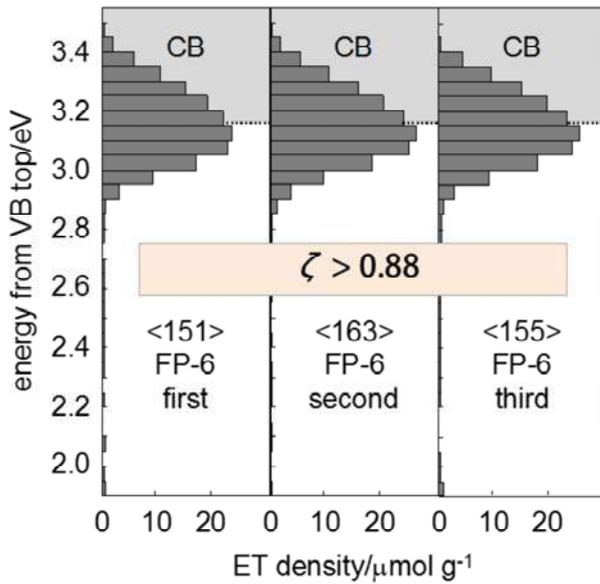
《この結果は未発表ですので取扱にはご注意ください》

これはニオブ（酸化ニオブ(V)）の測定結果です。2種類のニオブ試料を空气中、各種温度で焼成したもののERDT/CBBパターンを上段/下段にしめています。X線回折パターンからもとめた結晶相も赤字でしめしていますが、左はしの出発原料はいずれも明確なピークがあらわれず、アモルファスでありXRDからは区別できませんが、ERDT/CBBは明確にことになっており、ことなるものであることがわかります。つまり、XRDでは解析できないアモルファス試料でも結晶試料と同様に解析が可能です。

metal oxides other than titania/niobia



そのほかの金属酸化物についてERDT/CBBパターンをしめします。CBBが結晶相を、総密度がバルクサイズ、そしてERDTパターンが表面特性をしめしているものと思われます。なお、ここでしめした電子トラップ密度はチタニア換算の相対値です。それぞれの金属酸化物の電子トラップ密度の絶対値をもとめるための換算係数の測定をすすめています。



ζ(a): ERDT-pattern matching (f)

$$= 1 - \int |f(1) - \alpha f(2)| / \int f(1)$$

α to minimize $\int (f(1) - \alpha f(2))^2$
 $\int f(1) < \int f(2)$

ζ(b): total density of ETs (D)

$$= D(1) / D(2) \quad [D(1) \leq D(2)]$$

ζ(c): CB bottom position (CBB)

$$= CBB(1) / CBB(2)$$

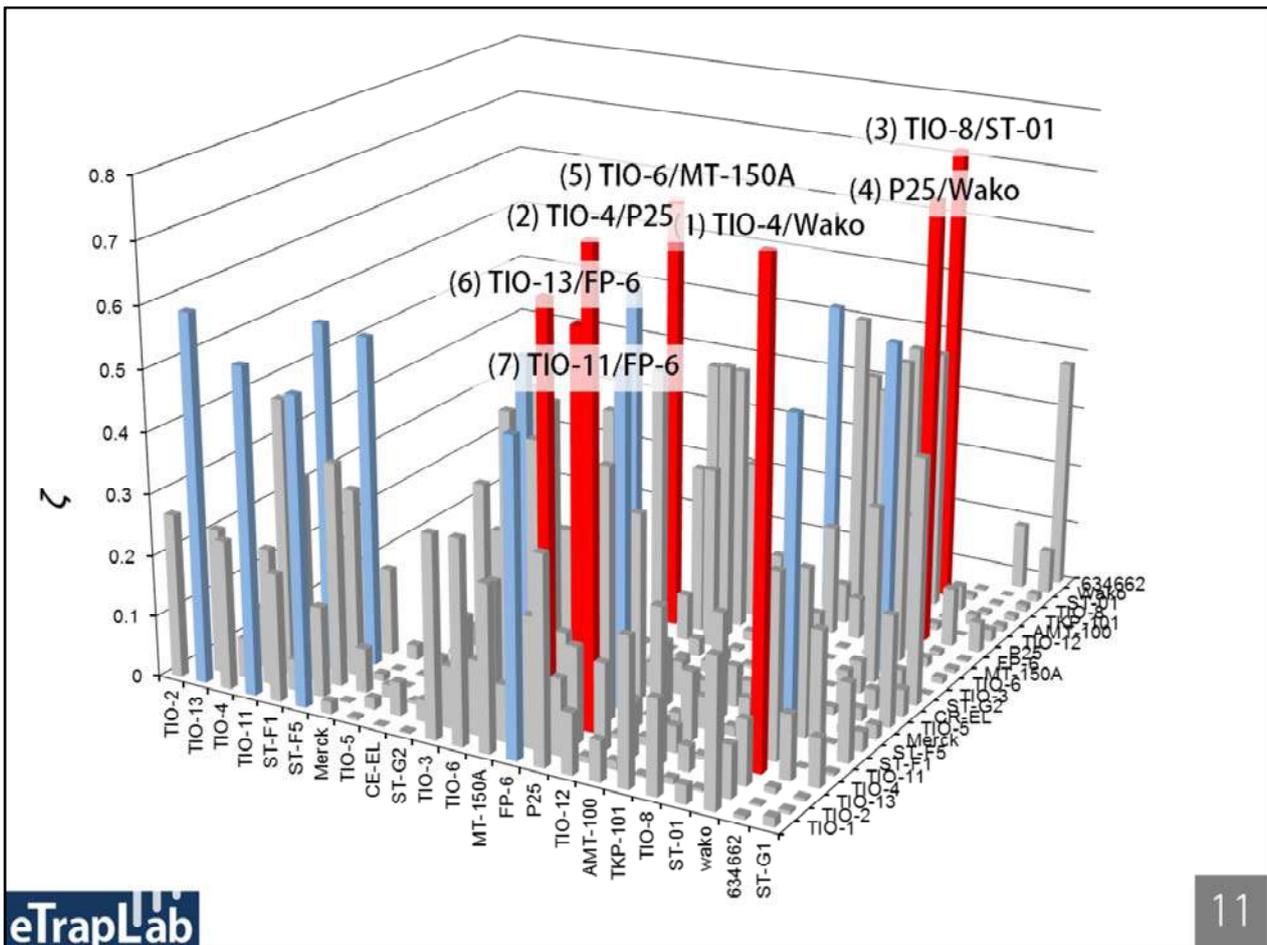
$[CBB(1) < CBB(2)]$

standard deviation for degree of coincidence (ζ)

$\zeta(a)$	$\zeta(b)$	$\zeta(c)$	ζ
0.0116	0.0185	0.000119	0.0145

$$\zeta = \zeta(a) \times \zeta(b)^{1/2} \times \zeta(c)^2$$

ERDT/CBBパターン的一致度（あるいは類似度）を定量的にもとめることができます。測定の再現性を確かめるため、同じ試料ビンのほぼ同じ場所から採取した試料（昭和電工セラミックスFP-6）をもちいて3回測定し、一致度を評価しました。一致度は、(a) 電子トラップ密度のエネルギー分布（ERDT）パターン、(b) 電子トラップ総密度および (c) 伝導帯下端位置（CBB）の一致度をそれぞれかけ合わせたものとしてしました。電子トラップ密度のエネルギー分布パターンについてはエネルギー分布スペクトルの積分値が大きい方に α を掛けると二つのスペクトルの差の積分値が最小となるような α を最小二乗法で決めて求めました。それぞれの一致度の標準偏差を見ると、電子トラップ総密度の一致度で標準偏差が大きく、伝導帯下端位置の一致度で標準偏差が小さいことがわかりました。そこで、電子トラップ総密度には低い重みづけ、伝導帯下端位置には高い重みづけをし、一致度を求めることにしました。なお、この3つで求めた一致度の最小値は0.88でした。すなわち、0.8~0.9以上の一致度であればほぼおなじ試料であるといえると考えられます。



いろいろな市販（+触媒学会参照触媒）チタニアどうしの一致度（ ζ =ツェータ/ゼータ）をもとめたものをしめします。大多数の試料間で ζ は0.1~0.3以下でした。これはもともとことなる試料を比較しているのですから当然のこととおどくにはあたりません。しかし、数種類のくみあわせでは、 ζ が0.5以上（青色のバー），なかには0.6以上（赤色のバー）のものもありました。一致度が0.6以上だったのはここにしめす7種類のくみあわせです。これについて詳細をみてみましょう。

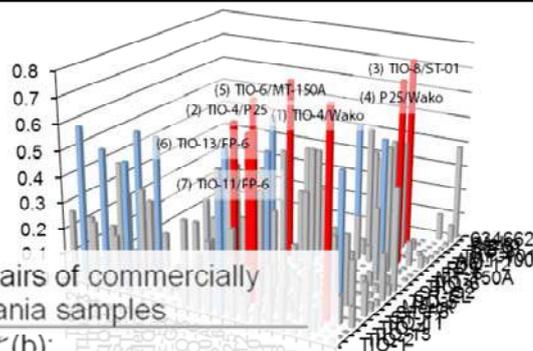


Table Top seven ranked high- ζ (> 0.6) pairs of commercially available or non-profitably provided titania samples

rank	pair	ζ	ζ (a): ERDT pattern shape	ζ (b): total density of ETs	ζ (c): CBB	ζ_{pc}^a
1	TIO-4 ^b Wako ^c	0.788	0.863	0.941	0.970	0.901
2	TIO-4 ^b P25	0.760	0.810	0.939	0.999	0.884
3	TIO-8 ^b ST-01	0.751	0.851	0.885	0.996	0.839
4	P25 Wako	0.723	0.844	0.884	0.969	0.848
5	TIO-6 ^b MT-150A	0.705	0.856	0.828	0.995	0.793
6	TIO-13 ^b FP-6	0.684	0.847	0.827	0.976	0.748
7	TIO-11 ^b FP-6	0.615	0.620	0.998	0.994	0.697

^aAverage of ζ_{pc} for the three photocatalytic reactions. ^bReference titania provided by Catalysis Society of Japan. ^cCode 207-11121 (208-18231), Wako Pure Chemical Industries Ltd.

高い一致度のランキング上位7つです。もっとも高い一致度は約0.8でした。この表のうちで、おなじ色実線の四角で囲んだものはもともとおなじ試料です。たとえば、触媒学会参照チタニアのTiO-4、TIO-8とTIO-11はそれぞれ日本アエロジルから提供されたP25、石原産業から提供されたST-01と昭和電工セラミックスから提供されたFP-6です。したがって、このランキング2位、3位と7位のくみあわせは当然の結果です。しかし、さきほどしめしたように、おなじ容器のちかい位置から採取した同一試料（FP-6）の一致度は0.9程度であり、それよりはあきらかのしたまわっています。これは製造ロットや保管条件のちがいを反映しているものと考えられます。詳細をみると、総密度（b）やCBB（c）の一致度が高いのに対して、ERDTパターン形状の一致度（a）が低いことから、とくに表面特性の微妙なちがいを反映しているものと考えられます。また、ランキング1位と4位のWako（和光純薬工業）の試料は、TIO-4のP25いずれともたかい一致度をしめました。この試料の製造法/工程/供給元はあきらかにされていませんが、日本アエロジルP25である可能性が高いことがわかります。表の右はしはことなる3種類の光触媒反応系における活性の一致度の平均です。一致度 ζ がたかいほど活性の一致度がたかいことがわかります。おなじ試料なら活性がおなじになるのは当然のことですが、別のプロセスで製造されたと思われる（確証はありませんが）ランキング5位と6位のくみあわせでも、活性の一致度がたかいことは、ここで評価しているERDT/CBBという尺度が光触媒活性を決定する因子を含んでいることをあらわしています（ERDT/CBBパターンがバルクと表面の両方の特性を反映）。



ICAT

Institute for Catalysis, Hokkaido University

北海道大学触媒科学研究所

Sapporo 001-0021, Japan

founded originally in 1943

触媒科学研究所附属触媒連携研究センターに2017年4月（2017年度）から

電子トラップ研究コンソーシアム

を設置して、逆二重励起光音響分光測定装置を2台と測定にかかる研究員を配置した測定室を用意します。このコンソーシアムにおいて、

- 企業など： 受託研究/奨学寄付金
- 大学/公的研究機関： 共同利用・共同研究拠点活動

として各種試料のERDT/CBB測定と情報公開をおこないます。

13

北海道大学触媒科学研究所（2015年10月に触媒科学研究センターから改組）は共同利用・共同研究拠点として触媒科学の研究を推進しています。触媒科学研究所には外部機関との連携研究を行うための「附属触媒連携研究センター」があり、ここに2017年度（2017年4月）からあたらしいユニットとして「電子トラップ研究コンソーシアム」を設置して、逆二重励起光音響分光測定装置を2台と測定にかかる研究員を配置した測定室を用意いたします。このコンソーシアムでは、大学/公的研究機関の研究者の方々には、共同利用・共同研究拠点活動としてご来所いただいて各自に測定を行っていただきます（現在は「光触媒科学研究部門」としてうけいれ）。企業などはこの拠点活動にご参加いただけませんので、受託研究（ご都合によっては奨学寄付金）としてうけいれて、配置した研究員（あるいは大学院生）が測定を行います。このコンソーシアムの活動によって、ERDT/CBB測定の有用性をよりひろい範囲の研究者にアピールするとともに、装置の実用化のためのプロジェクトを発足させることを目的としております。

電子トラップ研究コンソーシアム会員区分

会員区分	2017年度 会費/千円	加入公開	データ 公開 ^{*1}	試料数 ^{*2} /月	試料数 ^{*2} /年	測定優先 順位 ^{*3}	データベ ース利用	試料単価 ^{*4} /千円
P (プラチナ)	3,000	なし ^{*5}	なし	10	100	2	可	30
G (ゴールド)	2,000	なし ^{*5}	なし	5	50	3	可	40
S (シルバー)	1,000	あり	なし	3	20	4	可	50
A	500	あり	なし	3	10	5	不可	50
B	250	あり	あり	3	10	6	不可	50
C	(200) ^{*6}	なし	なし	—	(1) ^{*6}	1 (随時)	不可	200

*1：試料コードと諸物性/特性とともに公開（データベースに収納）。*2：測定可能上限数（推定可能測定最大数＝50試料/台・月）月あたりと年あたりの両方を適用。*3：同一会員区分内では（1）加入日，（2）測定依頼日の順。いずれにしても依頼から1か月以内での測定完了を原則とする。*4：年あたりの最大数の場合。*5：原則（会員の希望により公開）。*6：試料1件ごとの測定依頼

企業の方々から会員を募っております。P（プラチナ），G（ゴールド），S（シルバー），A，BおよびCの会員区分は，（a）加入されていることを公開するか否か，（b）測定したデータを公開するか否か，（c）月あたりあるいは年あたりの試料の最大数，（d）測定の優先順位および（e）データベースの利用の可否によって区分されております。いただいた会費は，測定のための研究員の雇用，測定室の使用料（発生する場合）および測定のための光熱水料と消耗品費，装置の維持管理費に全額あてる予定です。また，年度途中で会員区分を上位のものに変更していただくことも可能です（上位分の会費相当分のみを頂戴します）。なお，これはあくまで予定ですが，S以上の会員の企業には，逆二重励起光音響分光測定装置が実用化された際にディスカウント価格でのご購入をいただけるよう調整中です。

Why don't you measure ET of metal-oxide particles?

金属酸化物粉末の電子トラップ (ET) を測ってみませんか・「指紋」として粉末の同定/品質管理が可能です

北海道大学触媒科学研究所
大谷文章
ohtani@cat.hokudai.ac.jp



お問い合わせは電子メールでおよせください。また、ご希望により技術内容/コンソーシアムでの測定の実際などについての説明のためにおうかがいたします。お気軽に声をおかけください。