

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年9月14日(14.09.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/154450 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 29/24 (2006.01) G01N 21/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/004592
- (22) 国際出願日: 2017年2月8日(08.02.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-046888 2016年3月10日(10.03.2016) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人北海道大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 Hokkaido (JP). 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大谷 文章(OHTANI Bunsho); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 高瀬 舞(TAKASE Mai); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 高島 舞(TAKASHIMA Mai); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 新田 明央(NITTA Akio); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国

立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 黒田 靖 (KURODA Yasushi); 〒9318577 富山県富山市西宮町3番1号 昭和電工セラミックス株式会社 富山工場内 Toyama (JP).

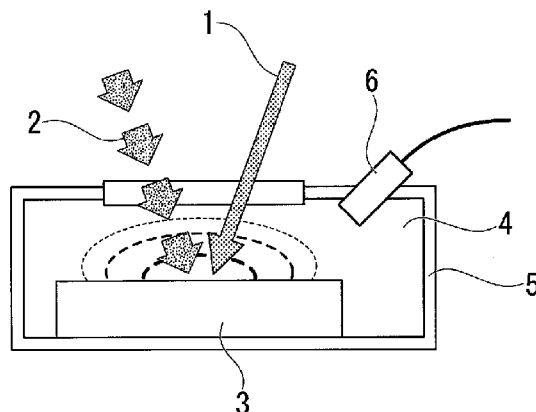
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: METAL OXIDE IDENTIFICATION METHOD

(54) 発明の名称: 金属酸化物の同定方法

[図2]



(57) Abstract: This metal oxide identification method is provided with an identification step for comparing the analysis results of a reference sample analysis step and the analysis results of a measurement sample analysis step. In the identification step, the identification of a measurement sample in relation to a reference sample is carried out using a coincidence coefficient obtained by multiplying (A) the coincidence of the band gap of the reference sample and the band gap of the measurement sample by (B) the coincidence of the total electron trap density of the reference sample and the total electron trap density of the measurement sample and/or (C) the coincidence of the energy distribution of the electron trap density of the reference sample and the energy distribution of the electron trap density of the measurement sample.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/154450 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

この金属酸化物の同定方法は、前記基準試料分析工程の分析結果と前記測定試料分析工程の分析結果を比較する同定工程と、を有し、前記同定工程における基準試料に対する測定試料の同定を、(A) 基準試料のバンドギャップと測定試料のバンドギャップの一致度に対して、(B) 基準試料の電子トラップの総密度と測定試料の電子トラップの総密度の一致度と (C) 基準試料の密度電子トラップ密度のエネルギー分布と測定試料の密度電子トラップ密度のエネルギー分布の一致度的一方または両方を乗して得た一致係数により行う。

明 細 書

発明の名称：金属酸化物の同定方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属酸化物の同定方法に関する。本願は、2016年3月10日に、日本に出願された特願2016-046888に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 試料の組成、結晶構造、電子状態、粒径及び比表面積等を含む表面構造等は、試料が有する物性及び特性に大きな影響を及ぼす。そのため、試料の同定が充分でないと、測定結果の信頼性が低下する。つまり、試料の同定は重要であり、試料を適切に同定する手段が求められている。

[0003] 例えば、試料が有機化合物の場合、元素分析及び核磁気共鳴（NMR）等による構造分析の結果を基に試料の同定が行われている。

これに対し、試料が金属酸化物等の場合、X線回折（XRD）を利用して組成や構造を分析し、標準試料との比較による金属酸化物の同定が行われている（例えば、特許文献1）。

[0004] 一方で、金属酸化物は光触媒、触媒担体、顔料等の種々の用途に用いられ、バルクの組成及び構造の特定だけでは、試料の充分な同定とは言えない。そのため、例えば、同じ組成、同じ構造の金属酸化物でも、触媒特性等の物性が異なることは頻繁に生じる。これは、試料の粒径及び比表面積等を含む表面構造の物性への寄与が大きいためである。

[0005] そのため、試料の粒径及び比表面積等を測定する手段として、粉体へのガス吸着による比表面積測定方法（JIS 8830：2013）等が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2014-52223号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、粉体等の比表面積を特定しても、表面における電子状態や原子の配列等による影響までは判断することができない。そのため、例えば、製品のロット、どのように製造されたか、どのような処理が施されたか等のわずかな違いまでは同定することができず、試料の同定手段としては十分とは言えなかった。

[0008] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、試料のわずかな違いを判定できる金属酸化物の同定方法及び試料の評価方法を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、バンドギャップ等により特定できる組成、構造等に起因した電子状態の情報と、電子トラップの総密度と電子トラップ密度のエネルギー分布等により特定できる試料表面における電子状態の情報と、を用いることで、試料のよりわずかな違いも判定できる金属酸化物の同定方法及び試料の評価方法を見出した。

すなわち、本発明は以下に示す構成を備えるものである。

[0010] (1) 本発明の一態様に係る金属酸化物の同定方法は、金属酸化物を有する基準試料のバンドギャップと、前記基準試料の電子トラップの総密度と電子トラップ密度のエネルギー分布の一方または両方と、を測定する基準試料分析工程と、金属酸化物を有する測定試料のバンドギャップと、前記測定試料の電子トラップの総密度と電子トラップ密度のエネルギー分布の一方または両方と、を測定する測定試料分析工程と、前記基準試料分析工程の分析結果と前記測定試料分析工程の分析結果を比較する同定工程と、を有し、前記同定工程における基準試料に対する測定試料の同定を、(A) 基準試料のバンドギャップと測定試料のバンドギャップの一致度に対して、(B) 基準試料の電子トラップの総密度と測定試料の電子トラップの総密度の一致度と(C) 基準試料の電子トラップ密度のエネルギー分布と測定試料の電子トラップ

密度のエネルギー分布の一致度の一方または両方を乗して得た一致係数により行う。

[0011] (2) 上記(1)に記載の金属酸化物の同定方法において、前記基準試料分析工程及び前記測定試料分析工程において、基準試料及び測定試料の電子トラップの総密度と電子トラップ密度のエネルギー分布の両方を測定し、前記同定工程における基準試料に対する測定試料の同定を、(A) 基準試料のバンドギャップと測定試料のバンドギャップの一致度、(B) 基準試料の電子トラップの総密度と測定試料の電子トラップの総密度の一致度、及び、(C) 基準試料の電子トラップ密度のエネルギー分布と測定試料の電子トラップ密度のエネルギー分布の一致度、の3つの一致度を乗して得た一致係数により行ってもよい。

[0012] (3) 上記(1)又は(2)のいずれかに記載の金属酸化物の同定方法における前記同定工程において、前記一致係数が0.3より大きければ基準試料と測定試料が一致していると判断してもよい。

[0013] (4) 上記(1)～(3)のいずれか一つに記載の金属酸化物の同定方法において、前記電子トラップ密度のエネルギー分布を、電子供与体が存在する雰囲気下で、波長が近赤外光、可視光および紫外光波長の長波長側から短波長側へ連続的に変化する連続光と、一定波長の変調光を、前記基準試料または前記測定試料に照射し、前記基準試料または前記測定試料から検出した光音響信号に基づいて測定してもよい。

[0014] (5) 上記(1)～(4)のいずれか一つに記載の金属酸化物の同定方法において、前記基準試料及び前記測定試料が、酸化チタン、酸化タングステン、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウムおよびこれらに異種元素をドーピングしたものからなる群から選択された少なくとも一種であってもよい。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]電子がトラップされる準位を模式的に示したエネルギー図である。

[図2]光音響分光方法を模式的に示した断面模式図である。

[図3]変調光と連続光とを試料に照射した際に生じるエネルギー変化を模式的

に示した図である。

[図4]参考例1によって得られた4つの試料の伝導帯の下端の位置（バンドギャップ）と、電子トラップ密度のエネルギー分布を示す。

[図5]実施例1における金属酸化物の同定結果を示す。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に、本発明の実施形態についてその構成を説明する。本発明は、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

[0017] 本発明の一態様に係る金属酸化物の同定方法は、基準試料分析工程と、測定試料分析工程と、同定工程と、を有する。

[0018] （基準試料分析工程、測定試料分析工程）

基準試料分析工程及び測定試料分析工程では、金属酸化物を有する試料のバンドギャップと、試料の電子トラップの総密度と電子トラップ密度のエネルギー分布の一方または両方と、を測定する。基準試料分析工程と測定試料分析工程とは、測定される被対象物が基準となる基準試料であるか、分析したい測定試料であるかという点のみが異なる。

[0019] 基準試料分析工程及び測定試料分析工程で測定するバンドギャップ、試料の電子トラップの総密度、電子トラップ密度のエネルギー分布は大きく分けると二つに分類される。バンドギャップは、主に試料の結晶構造等に由来して測定され、試料のサイズ、形状等によらない。これに対し、試料の電子トラップの総密度、電子トラップ密度のエネルギー分布は、主に試料の表面構造等に由来して測定され、試料のサイズ、形状、表面状態等の影響を受ける。結晶構造由来の情報と、表面構造由来の情報をそれぞれ測定することで、分析精度を高めることができる。

[0020] 基準試料及び測定試料としては、酸化チタン、酸化タングステン、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム等の金属酸化物を用いることができる。

基準試料に対する一致度から測定試料を同定するため、原則、基準試料と測定試料は同一の材料種を用いる。一方で、測定試料が明確に同定できていない場合等、基準試料と測定試料が異なる場合もある。

[0021] 基準試料及び測定試料に用いる金属酸化物としては、酸化チタン、酸化タングステン、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウムおよびこれらに異種元素をドーピングしたものからなる群から選択された少なくとも一種を用いることが好ましい。異種金属としてはS r、C r、V、M n、F e、C o、N i、Z n等を用いることができる。これらの材料種は、光触媒として一般に用いられるものである。そのため、表面構造における電子状態も含めたこれらの物質の同定をすることは非常に有用である。

[0022] 「バンドギャップの測定」

試料のバンドギャップの測定は、例えば、拡散反射スペクトル法、光音響分光法（Photoacoustic spectroscopy：PAS）等の公知の方法を用いて行う。

[0023] 光音響分光法は、光散乱等の影響を受けないため、粉末試料や生体試料も測定することができるため、特に好ましい。

光音響分光法は、試料に変調光を照射し、試料内に生じた周期的な熱発生・放出により生じる体積変化を音波として検出する方法である。ここで、変調光とは、強度が周期的に変化する光をいう。変調光の一例として、一定周波数の光が断続的に供給される断続光がある。

[0024] 試料の熱発生・放出は、光吸収した試料が脱励起する際に生じる。また、熱発生・放出により生じる体積変化は、試料が熱により膨張または収縮することで発生する。この試料から発生される音波を検出することで、試料の吸収スペクトル等の様々な情報を測定することができる。

[0025] 「電子トラップの総密度の測定」

試料の電子トラップの総密度の測定は、例えば、二重励起光音響分光法（Double-beam PAS：DB-PAS）、メチルビオロゲンを用いる光化学法（S. Ikeda, N. Sugiyama, S.-y. Murakami, H. Kominami, Y. Kera, H. Noguchi, K. Uosaki, T. Torimoto, and B. Ohtani, Phys. Chem. Chem. Phys., 5, 778 (2003)）等の方法

を用いて行う。

[0026] ここで、電子トラップは、励起された電子がトラップされる準位を意味する。すなわち、価電子帯と伝導帯との間に存在する準位であり、このような電子トラップは、結晶格子欠陥および表面の特異な再構成構造などの理想的な結晶の構造とは異なる部分に起因する準位であると考えられている。そのため、電子トラップの総密度を測定することは、物質としては結晶格子欠陥および表面特異構造の密度を意味する。結晶格子欠陥は試料の質量に依存し、表面特異構造は比表面積に依存する。そのため、単結晶をのぞく粉末試料では、電子トラップの大半は表面特異構造に起因し、電子トラップを分析することは、試料の表面状態を強く反映することになる。なお、「表面特異構造」とは、表面の再構造等の理想的な結晶内部の構造と異なる部分を意味する。

[0027] 電子トラップの総密度、すなわち結晶格子欠陥と表面特異構造の密度を測定できることは、以下のような意味がある。

光触媒反応は広範囲の応用が進められているが、その作用の詳細については不明な点が多い。特に反応速度論については不明な点が多く、励起された電子と正孔が表面に吸着した反応基質と反応や電子と正孔の再結合等が主要因であると考えられている。これらの反応はそれぞれ表面特異構造と結晶格子欠陥が関係していると考えられているため、これらを定性的および定量的に評価できることは、光触媒反応の理解に大いに意味がある。

[0028] 二重励起光音響分光法（Double-beam PAS: DB-PAS）は、光反応を生じさせる波長の光を連続的に照射しながら、変調光を照射することで、光反応に伴う試料の経時的な変化の情報、電子トラップの総密度の情報を得ることができる。試料に照射される連続光は、例えば300 nm～400 nmの高エネルギーの光である。また、一定波長の変調光は、連続光と同時に試料に照射される。

二重励起光音響分光法では、電子トラップを試料内の価数の異なる原子として測定する。

[0029] 二重励起光音響分光法を用いて光触媒物質における電子トラップの総密度を測定する原理について、試料として酸化チタン、電子供与体としてメタノール蒸気を用いる場合を例に具体的に説明する。

[0030] 酸化チタンに光反応を生じさせる連続光が照射されると、光反応により電子と正孔が発生する。通常、この電子と正孔は再結合するが、系内に加えた電子供与体であるメタノール蒸気と正孔は不可逆的に反応する。そのため、行き場を失った電子は、結晶格子欠陥と表面特異構造（エネルギー的には電子トラップ）に捕捉される。捕捉された電子は、酸化チタン中の四価のチタンイオンを三価のチタンイオンに変える。この反応は電子トラップに捕捉されて生じるため、三価のチタンイオンを測定することで物質における電子トラップの総密度を測定することができる。

[0031] 三価のチタンイオンの測定は、三価のチタンイオンが吸収する光を変調光として照射することにより行う。三価のチタンイオンが存在する場合は、三価のチタンイオンが変調光を光吸収、脱励起し、熱を発生・放出する。発生した熱により、試料が膨張または収縮し、音波が発生する。すなわち、発生した音波を検出することで、三価のチタンイオンを測定でき、ひいては電子トラップの総密度を測定することができる。

[0032] 「電子トラップ密度のエネルギー分布の測定」

粉末試料の電子トラップ密度のエネルギー分布は、例えば、逆二重励起光音響分光法（*R e v e r s e d D o u b l e - b e a m P A S : R D B - P A S*）、光化学法によるエネルギー分解測定法等の方法を用いて行う。

[0033] ここで、電子トラップ密度のエネルギー分布は、電子トラップがどの準位にどの程度存在するかの分布をとったものである。すなわち、電子トラップ密度のエネルギー分布は、励起された電子がトラップされる準位の深さの分布を示す。

[0034] 電子トラップ密度のエネルギー分布は、物質の活性度を評価する指標となる。また、このような励起された電子がトラップされる準位の密度分布は、色素増感型太陽電池における色素から負極への電子注入特性や、燃料電池に

おける電極材料の指標としても有用である。

[0035] 例えば、図1に示すように、伝導帯 B_c および価電子帯 B_v の間に、励起された電子がトラップされる準位（電子トラップ）が複数あるとする。これらの電子トラップのうち、伝導帯 B_c に近い電子トラップを浅い電子トラップ T_s と、伝導帯 B_c から遠い電子トラップを深い電子トラップ T_d とする。

[0036] 伝導帯 B_c に近く比較的に浅い電子トラップ T_s に、励起された電子がトラップされた場合、この励起された電子は伝導帯 B_c へ容易に熱励起（デトラップ）されるため、このトラップーデトラップにより電子の寿命がのびる。一方、伝導帯 B_c から遠く比較的に深い電子トラップ T_d に励起された電子がトラップされた場合、この励起された電子は伝導帯 B_c に熱励起されずそこに留まって、正孔と再結合する。

[0037] すなわち、励起電子と正孔を利用する反応、たとえば光触媒反応では、その反応効率が、電子トラップの浅い電子トラップ T_s の密度が高く、深い電子トラップ T_d の密度が低いものは高くなる。この逆に、電子トラップの浅い電子トラップ T_s の密度が低く、深い電子トラップ T_d の密度が高いものは、反応効率が低くなる。つまり、電子トラップ密度のエネルギー分布を測定することは、物質の活性度等の指標になる。

[0038] 電子トラップ密度のエネルギー分布を測定する方法としては、RDB-PAS法を用いることが好ましい。RDB-PAS法は、少量の試料で、簡便かつ高精度に電子トラップの深さの密度分布を測定できる。

[0039] 以下、RDB-PAS法を用いて、電子トラップ密度のエネルギー分布を測定する方法について説明する。

[0040] 図2は、RDB-PAS法を用いた電子トラップ密度のエネルギー分布の測定装置を模式的に示した図である。

RDB-PAS法は、電子供与体が存在する雰囲気4下で、波長が近赤外光、可視光および紫外光波長の長波長側から短波長側へ連続的に変化する連続光1と、一定波長の変調光2とを、試料3に照射し、試料3からの光音響信号をマイクロフォン6で検出する。ここで近赤外光可視光および紫外光波

長とは、1000nm～300nm程度の波長を意味する。

基準試料分析工程においては基準試料が試料3として用いられ、測定試料分析工程においては測定試料が試料3として用いられる。

[0041] 試料3に、波長が可視光波長の長波長側から短波長側へ連続的に変化する連続光1と、一定波長の変調光2とを照射することで、試料3の電子トラップの深さの密度分布、すなわち、電子トラップ密度のエネルギー分布が測定される。

図3は、連続光1と変調光2とを試料に照射した際に生じるエネルギー変化を模式的に示した図である。

[0042] 連続光1は、波長が可視光波長の長波長側から短波長側へ変化しながら、連続的に試料3に照射される。この連続光1を試料3に照射すると、試料3から電子が価電子帯 B_v から矢印aで示すように電子トラップへ励起される。このとき、連続光1は波長を長波長側から変化させているため、連続光1のエネルギーは低エネルギーから高エネルギーへ変化する。そのため、連続光1が試料3に照射されると、励起された電子は、価電子帯 B_v に近い電子トラップから順に埋まっていく。すなわち、深い電子トラップ T_d から順に、浅い電子トラップ T_s まで埋まっていく。

[0043] 連続光1の照射は、図3の矢印aで示すエネルギー変化を生じさせ、連続光の波長が長波長の時は深い電子トラップ T_d への遷移を主に示し、連続光の波長が短波長の時は浅い電子トラップ T_s への遷移を主に示す。

[0044] また、試料3には、一定の波長で強度が変調された変調光2も照射される。一定の波長は、励起された電子によって生じるイオンが吸収する波長領域に設定することができる。

例えば、試料3を酸化チタンとした場合は、励起された電子によって生じる三価のチタンイオンが吸収する波長領域を設定することができる。この吸収波長範囲は紫外から赤外の波長に広がるものでその吸収強度は、電子トラップにトラップされる電子の深さによらず一定であると考えることができる。

[0045] そのため、変調光2を照射することで、連続光1によって電子トラップに

励起された電子を伝導帯 B_c へ励起する（矢印b）。伝導帯に励起された電子が電子トラップに緩和する過程で熱が発生し、試料3が膨張し熱伝導により収縮する。変調光2は強度が変調されているため、膨張－収縮が変調周波数に同期して音波が発生する。

[0046] すなわち、長波長の連続光1を照射した際には、電子は価電子帯 B_v から深い電子トラップ T_d へ励起する。このとき同時に変調光2が照射されていることで、電子は深い電子トラップ T_d から伝導帯 B_c へ遷移する。また、連続光1の波長を短波長に変化させていくと、連続光1により価電子帯 B_v から浅い電子トラップ T_s への電子の励起が生じる。このときも、同時に変調光2が照射されていることで、浅い電子トラップ T_s から伝導帯 B_c へ遷移に基づく光吸収による変調光の周波数に同期した音波を光音響信号として測定することができる。

[0047] 波長が近赤外光、可視光および紫外光波長の長波長側から短波長側へ連続的に変化する連続光1と、一定波長変調光2とを照射することで、試料3の電子トラップを深い方から順次埋めたときのトラップ密度の累積値を測定することができる。また、これを微分することにより累積値の変化量として、電子トラップのその深さごとの密度分布を求めることが可能となる。

[0048] 変調光が連続光より低強度である条件では、電子トラップに蓄積した電子のごく一部だけが変調光により伝導帯に励起する。励起した電子が、再度電子トラップにトラップされるときに光音響信号（以下、PA信号という。）が発生する。その信号強度は、トラップされた電子の蓄積量に比例する。

[0049] 電子供与体は、電子供与性すなわち正孔受容性を有するため、光照射により発生した正孔を捕捉する。そのため電子供与体が存在する雰囲気4下で処理を行うことで、電子トラップに捕捉された電子と正孔が反応して消滅することを抑制することができる。

電子トラップに捕捉された電子と正孔により電子トラップに捕捉された電子が消滅すると電子トラップの密度を精密に測定できない。電子供与体が存在する雰囲気4は、図2で示すように密閉セル5で試料3を囲むことで実現

することができる。

[0050] 電子供与体は、光照射により生じる正孔を捕捉することができれば、特に限定されない。例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリエタノールアミン等を用いることができる。中でもメタノール、トリエチルアミン、トリエタノールアミンからなる群から選択された少なくとも一種は安価かつ容易に生成することができるため好ましい。

[0051] 上述のように、RDB-PAS法を用いることで、少量の試料で簡便かつ高精度に電子トラップの深さ密度を測定することができる。

[0052] 上記のような手順で、基準試料及び測定試料のバンドギャップ、電子トラップの総密度及び電子トラップ密度のエネルギー分布を測定する。

[0053] 電子トラップの総密度及び電子トラップ密度のエネルギー分布は、いずれも表面構造由来の情報を測定したものである。そのため、いずれか一方のみの測定でもよい。最終的な試料の同定精度を高めるという観点からは、いずれも測定することが好ましい。

[0054] (同定工程)

同定工程では、上述のような手順で得た基準試料の情報と測定試料の情報を用いて、測定試料が基準試料とどの程度一致したものであるかを同定する。

[0055] 同定工程では、まず(A)基準試料のバンドギャップと測定試料のバンドギャップの一致度、(B)基準試料の電子トラップの総密度と測定試料の電子トラップの総密度の一致度、(C)基準試料の電子トラップ密度のエネルギー分布形状と測定試料の電子トラップ密度のエネルギー分布形状の一致度を求める。

[0056] なお、基準試料分析工程及び測定試料分析工程で、電子トラップの総密度または電子トラップ密度のエネルギー分布のいずれかを測定していない場合は、いずれか一方の一致度は測定しなくてもよい。以下、両方の一致度を用いた場合を例に説明する。

[0057] 「(A) 基準試料のバンドギャップと測定試料のバンドギャップの一致度」

まず、バンドギャップの一致度を求める。バンドギャップの一致度は、バンドギャップの比である。バンドギャップの一致度は、比較する基準試料のバンドギャップと測定試料のバンドギャップの内、エネルギー準位差が小さい方を大きい方で割って得られる。つまり、バンドギャップの一致度は常に 1 以下の値として求められる。

[0058] バンドギャップの一致度を C_A 、基準試料のバンドギャップと測定試料のバンドギャップのうちエネルギー準位差の小さい方のエネルギー準位差を E_{gs} 、基準試料のバンドギャップと測定試料のバンドギャップのうちエネルギー準位差の大きい方のエネルギー準位差を E_{gb} 、とすると、以下の一般式 (1) として表記される。

$$C_A = E_{gs} / E_{gb} \leq 1 \quad \cdots (1)$$

[0059] 「(B) 基準試料の電子トラップの総密度と測定試料の電子トラップの総密度の一致度」

次いで、電子トラップの総密度の一致度を求める。電子トラップの総密度の一致度は、電子トラップの総密度の比である。電子トラップの総密度の一致度は、比較する基準試料の電子トラップの総密度と測定試料の電子トラップの総密度の内、電子トラップの総密度が小さい方を大きい方で割って得られる。つまり、電子トラップの総密度の一致度は常に 1 以下の値として求められる。

[0060] 電子トラップの総密度の一致度を C_B 、基準試料の電子トラップの総密度と測定試料の電子トラップの総密度のうちの小さい方の電子トラップの総密度を D_s 、基準試料の電子トラップの総密度と測定試料の電子トラップの総密度のうち大きい方の電子トラップの総密度を D_b 、とすると、以下の一般式 (2) として表記される。

$$C_B = D_s / D_b \leq 1 \quad \cdots (2)$$

[0061] 「(C) 基準試料の電子トラップ密度のエネルギー分布と測定試料の電子トラップ密度のエネルギー分布の形状の一致度」

最後に、電子トラップ密度のエネルギー分布の形状の一致度を求める。電子トラップ密度のエネルギー分布の形状の一致度は、最小二乗近似により求める。具体的には、電子トラップ密度の総密度が高い方に係数を乗じて最小にした各エネルギーにおける差分の二乗の総和の平方根を電子トラップ密度の総密度が低い方の電子トラップ密度の総密度で除したものをとめ、これを1から減じて得られる。つまり、電子トラップ密度のエネルギー分布の一致度は常に1以下の値として求められる。ここでは、最小二乗近似法によりエネルギー分布形状の一致度を求めたが、この他、カーブフィッティング法等により一致度を導いてもよい。

[0062] 電子トラップ密度のエネルギー分布の形状の一致度を C_C 、基準試料の電子トラップの総密度と測定試料の電子トラップの総密度のうちの小さい方の電子トラップの総密度を D_S 、基準試料の電子トラップの総密度と測定試料の電子トラップの総密度のうちの大きい方の電子トラップの総密度を D_B 、係数を x 、測定エネルギー範囲を n 個に区分した各区間における基準試料と測定試料の電子トラップの部分密度のうち小さい方と大きい方の部分密度をそれぞれ d_b 、 d_s とすると、最小二乗近似による式は、以下の一般式(3)として表記される。ここで $\sigma_n = (x d_b - d_s)$ (n は整数)である。 x は、各エネルギーにおける部分密度の差分が最小になるように求めた係数である。

[0063] [数1]

$$C_C = 1 - \frac{\sqrt{\sum (\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_n^2)}}{D_S} \quad \dots (3)$$

[0064] 上記の手順で求められたバンドギャップの一致度 C_A 、電子トラップの総密度の一致度 C_B 、電子トラップ密度のエネルギー分布の一致度 C_C を用いて、一致係数 I を求める。

[0065] 一致係数 I は、バンドギャップの一致度 C_A 、電子トラップの総密度の一致度 C_B 、電子トラップ密度のエネルギー分布の一致度 C_C を乗して得られる。すなわち、 $I = C_A \times C_B \times C_C$ で表記される。このとき、各一致度 C_A 、 C_B お

よび C_C を、それぞれ m 乗（ m は0をのぞく任意の数）して用いてもよい。一致度を m 乗することで、一致度ごとの重要度に応じた同定を行うことができる。

[0066] 電子トラップの総密度の一致度 C_B または電子トラップ密度のエネルギー分布の形状の一致度 C_C のいずれかを求めない場合は、 $I = C_A \times C_B$ または $I = C_A \times C_C$ で表記される場合もある。

[0067] 例えば、異なるメーカーで作製された酸化チタンを比較すると、一致係数 I は0.3以下になる（ $I = C_A \times C_B \times C_C \leq 0.3$ ）。これに対し、同じメーカーで、同じ製造方法で作製されたものを比較すると、一致係数 I は0.3より大きくなる。さらに、購入した一つの瓶内の酸化チタンを3回独立して一致係数 I を求めたところ、一致係数 I はいずれも0.8以上になった（ $I = C_A \times C_B \times C_C \geq 0.8$ ）。購入した一つの瓶内に封入される酸化チタンは、同一メーカー、同一製法、同一ロットで作製されていると考えられる。

[0068] 上述のように、本発明の一態様に係る金属酸化物の同定方法を用いると、金属酸化物のメーカーの違い、製造方法の違い、製造ロットの違い等を細かく分析することができる。つまり、この新たな一致係数 I という指標により、金属酸化物のわずかな違いも定量的に評価することができる。

実施例

[0069] （参考例1）

まず4つの試料を準備した。

試料1-1：アナタース型酸化チタン（TIO-1：触媒学会参照触媒）

試料1-2：アナタース型とルチル型が混合した酸化チタン（TIO-11：触媒学会参照触媒）、アナタース型の比率はルチル型より多い

試料1-3：アナタース型とルチル型が混合した酸化チタン（TIO-5：触媒学会参照触媒）、アナタース型の比率はルチル型より少ない

試料1-4：ルチル型の酸化チタン（TIO-6：触媒学会参照触媒）

[0070] これらの4つの試料のバンドギャップ、電子トラップの総密度、電子トラップ密度のエネルギー分布をそれぞれ測定した。

[0071] バンドギャップは、RDB-PASと同一の装置をつかって光音響分光（PAS）法（通常法/シングルビーム）を用いて測定した。具体的には、サンプルホルダーに試料粉末を充填し、セル内にメタノール蒸気飽和アルゴンガスを流通した後、密栓した。回折格子分光器（Spectral Products CM110）を備えたキセノンランプ（Spectral Products ASB-XE-175）とチョッパ（エヌエフ回路設計ブロック5584Aライトチョッパ）からの断続光（変調光）を波長650nmから350nmまで掃引し、各波長においてマイクロフォン（パナソニック社製小型エレクトレットコンデンサマイクロフォンWM-61A）からの光音響信号をロックインアンプ（エヌエフ回路設計ブロックL15630デジタルロックインアンプ）を使って検出した。得られたスペクトルを同条件で測定した黒鉛試料のスペクトルで光源強度補正するという手順で測定した。

[0072] 電子トラップの総密度及び電子トラップ密度のエネルギー分布は、RDB-PAS法を用いて測定した。具体的には、長波長650nmから短波長350nmまで変化する連続光と、三価のチタンイオンが吸収する波長（625nm）の変調光とを光混合型石英ファイバーライトガイド（モリテックス1000S-UV3）により混合して、メタノール蒸気の雰囲気下で、各試料に照射した。連続光は、上記のキセノンランプと上記の回折格子分光器を使用して得た。変調光の強度変調の周波数は、80Hzで、発光ダイオード（Luxeon LXHL-ND98）と（エヌエフ回路設計ブロックDF1906デジタル関数発生器）を用いて得た。

このとき発生する音波をマイクロフォンからの光音響信号（以下、PA信号という。）をロックインアンプで検出した。

[0073] PA信号を連続光波長に対してプロットして逆二重励起光音響スペクトル（以下、RDB-PAスペクトルという。）をえた。得られたRDB-PAスペクトルを長波長側から短波長側へ波長の関数として微分することで、電子トラップ密度のエネルギー分布を得た。またエネルギー分布の総和が電子

トラップの総密度である。

[0074] 図4に、実施例1によって得られた4つの試料の伝導帯の下端の位置（バンドギャップ）と、電子トラップ密度のエネルギー分布を示す。縦軸は価電子帯の上端を基準とするエネルギーで、横軸が電子トラップ密度である。図中に、各試料の単位質量当たりの試料の表面積を示している。

[0075] 図4に示すように、アナタース型の酸化チタンとルチル型の酸化チタンは、それぞれ3.2 eVと3.0 eVのバンドギャップを持つことを反映して、それぞれの伝導帯下端位置は変化し、電子トラップ密度の分布は試料によって異なることが分かる。

[0076] （実施例1）

次いで、4つの試料を準備した。

試料1-2：参考例1における試料1-2

試料2-1：アナタース型とルチル型が混合した酸化チタン（F P-6：昭和電工セラミックス社製）、アナタース型の比率はルチル型より多い

試料2-2：アナタース型とルチル型が混合した酸化チタン（T I O-4：触媒学会参照触媒）、アナタース型の比率はルチル型より多い

試料2-3：アナタース型とルチル型が混合した酸化チタン（P 2 5：Evonik（日本アエロジル）社製）、アナタース型の比率はルチル型より多い

[0077] これらの4つの試料のバンドギャップ、電子トラップの総密度、電子トラップ密度のエネルギー分布をそれぞれ測定した。測定方法は、参考例1と同様とした。そして、それぞれの間で、バンドギャップの一致度 C_A 、電子トラップの総密度の一致度 C_B 、電子トラップ密度のエネルギー分布の一致度 C_C を求め、それらを乗じて一致係数 I を求めた。その結果を図5及び表1に示す。

[0078]

[表1]

試料名	試料 1－2	試料 2－1	試料 2－2	試料 2－3
試料 1－2	—	0. 5 0	0. 2 0	0. 2 5
試料 2－1	—	—	0. 0 5	0. 1 0
試料 2－2	—	—	—	0. 6 0
試料 2－3	—	—	—	—

[0079] 触媒学会参照触媒は、触媒学会で参照サンプルとして配布されているものであり、それぞれの会社の酸化チタンに触媒学会の認証名称がつけられている。各社の酸化チタンと参照触媒との対応は会社名の上に公式に表示されている。試料 1－2 と試料 2－1 は、おなじ P 2 5 という銘柄であることは衆知であり、同一製法の別ロット品と考えられる。また試料 2－2 と試料 2－3 は、同一銘柄すなわちほぼ同一製造工程の別ロット品である。

[0080] 図 5 を見ると、試料 2－2 と試料 2－3 の間、及び、試料 1－2 と試料 2－1 の間で高い一致係数 1 が得られている。すなわち、高い精度で酸化チタンの違いを判定できていることが分かる。またこの他にも同様の検討を 2 0 種類以上の市販品を用いて行っても同様の結果が得られた。

符号の説明

[0081] 1 …連続光、2 …変調光、3 …試料、4 …電子供与体が存在する雰囲気、5 …密閉セル、6 …マイクロフォン

請求の範囲

[請求項1] 金属酸化物を有する基準試料のバンドギャップと、前記基準試料の電子トラップの総密度と電子トラップ密度のエネルギー分布の一方または両方と、を測定する基準試料分析工程と、

金属酸化物を有する測定試料のバンドギャップと、前記測定試料の電子トラップの総密度と電子トラップ密度のエネルギー分布の一方または両方と、を測定する測定試料分析工程と、

前記基準試料分析工程の分析結果と前記測定試料分析工程の分析結果を比較する同定工程と、を有し、

前記同定工程における基準試料に対する測定試料の同定を、(A) 基準試料のバンドギャップと測定試料のバンドギャップの一致度に、(B) 基準試料の電子トラップの総密度と測定試料の電子トラップの総密度の一致度と(C) 基準試料の電子トラップ密度のエネルギー分布と測定試料の電子トラップ密度のエネルギー分布の一致度の一方または両方を乗して得た一致係数により行う金属酸化物の同定方法。

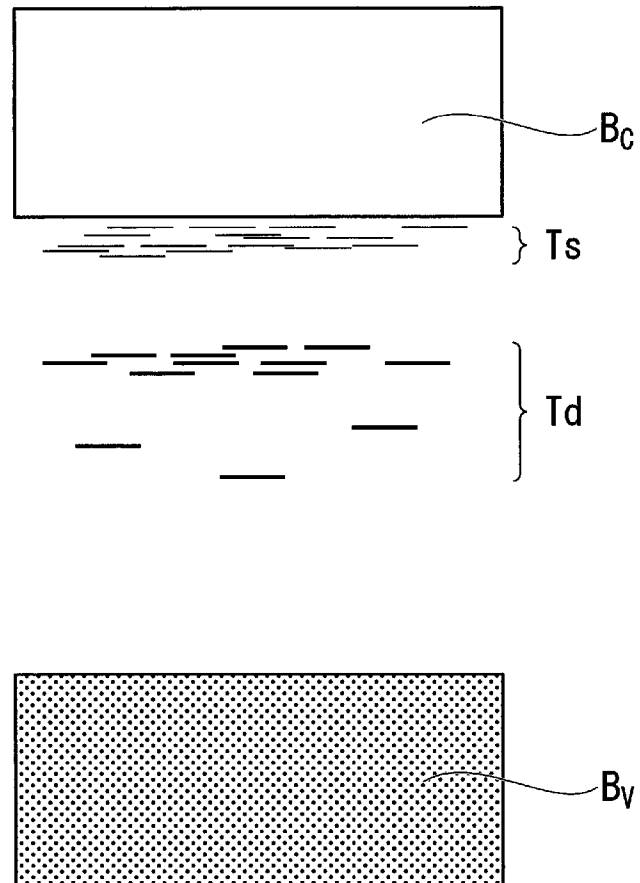
[請求項2] 前記基準試料分析工程及び前記測定試料分析工程において、基準試料及び測定試料の電子トラップの総密度と電子トラップ密度のエネルギー分布の両方を測定し、

前記同定工程における基準試料に対する測定試料の同定を、(A) 基準試料のバンドギャップと測定試料のバンドギャップの一致度、(B) 基準試料の電子トラップの総密度と測定試料の電子トラップの総密度の一致度、及び、(C) 基準試料の電子トラップ密度のエネルギー分布と測定試料の電子トラップ密度のエネルギー分布の一致度、の3つの一致度を乗して得た一致係数により行う請求項1に記載の金属酸化物の同定方法。

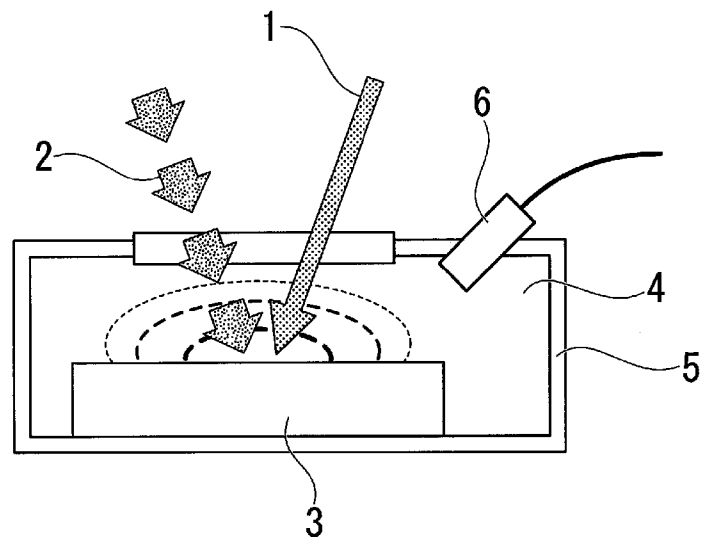
[請求項3] 前記同定工程において、前記一致係数が0.3より大きければ基準試料と測定試料が一致していると判断する請求項1に記載の金属酸化物の同定方法。

- [請求項4] 前記電子トラップ密度のエネルギー分布を、電子供与体が存在する雰囲気下で、波長が近赤外光、可視光および紫外光波長の長波長側から短波長側へ連続的に変化する連続光と、一定波長の変調光とを、前記基準試料または前記測定試料に照射し、前記基準試料または前記測定試料から検出した光音響信号に基づいて測定する請求項1に記載の金属酸化物の同定方法。
- [請求項5] 前記基準試料及び前記測定試料が、酸化チタン、酸化タングステン、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウムおよびこれらに異種元素をドーピングしたものからなる群から選択された少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に金属酸化物の同定方法。
- [請求項6] 前記同定工程において、前記一致係数が0.3より大きければ基準試料と測定試料が一致していると判断する請求項2に記載の金属酸化物の同定方法。
- [請求項7] 前記電子トラップ密度のエネルギー分布を、電子供与体が存在する雰囲気下で、波長が近赤外光、可視光および紫外光波長の長波長側から短波長側へ連続的に変化する連続光と、一定波長の変調光とを、前記基準試料または前記測定試料に照射し、前記基準試料または前記測定試料から検出した光音響信号に基づいて測定する請求項2に記載の金属酸化物の同定方法。
- [請求項8] 前記基準試料及び前記測定試料が、酸化チタン、酸化タングステン、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウムおよびこれらに異種元素をドーピングしたものからなる群から選択された少なくとも一種であることを特徴とする請求項2に金属酸化物の同定方法。

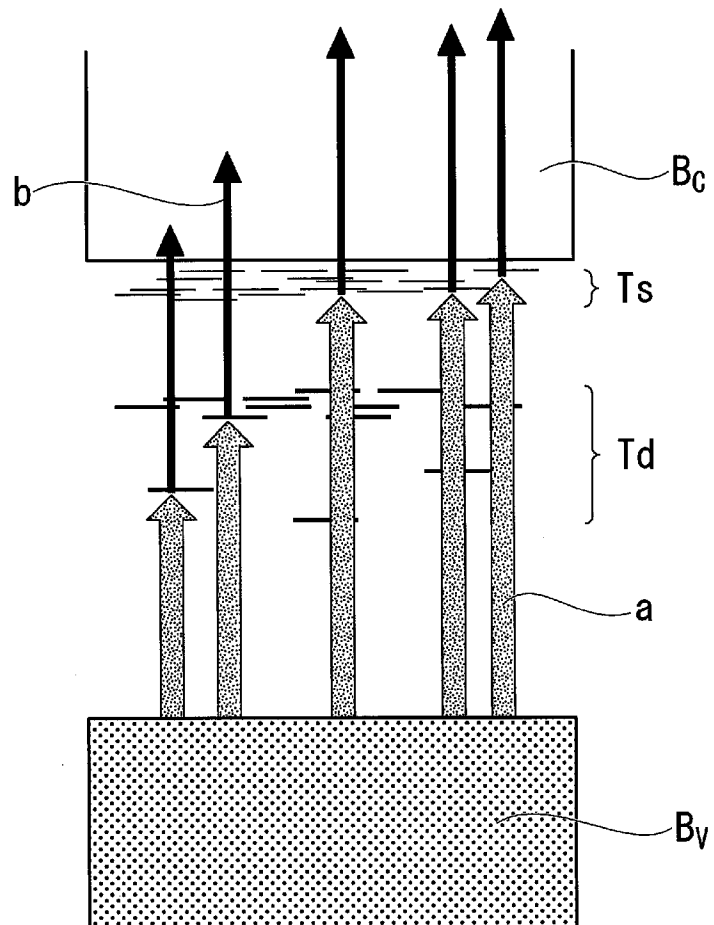
[図1]



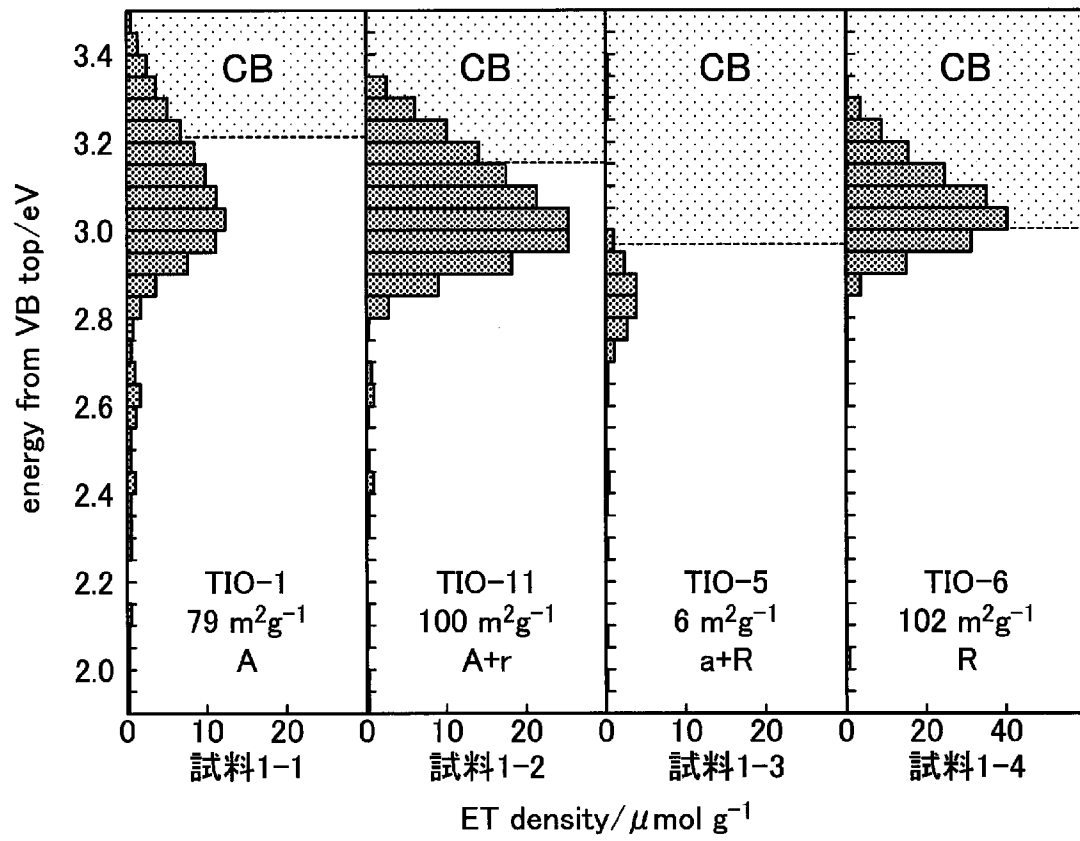
[図2]



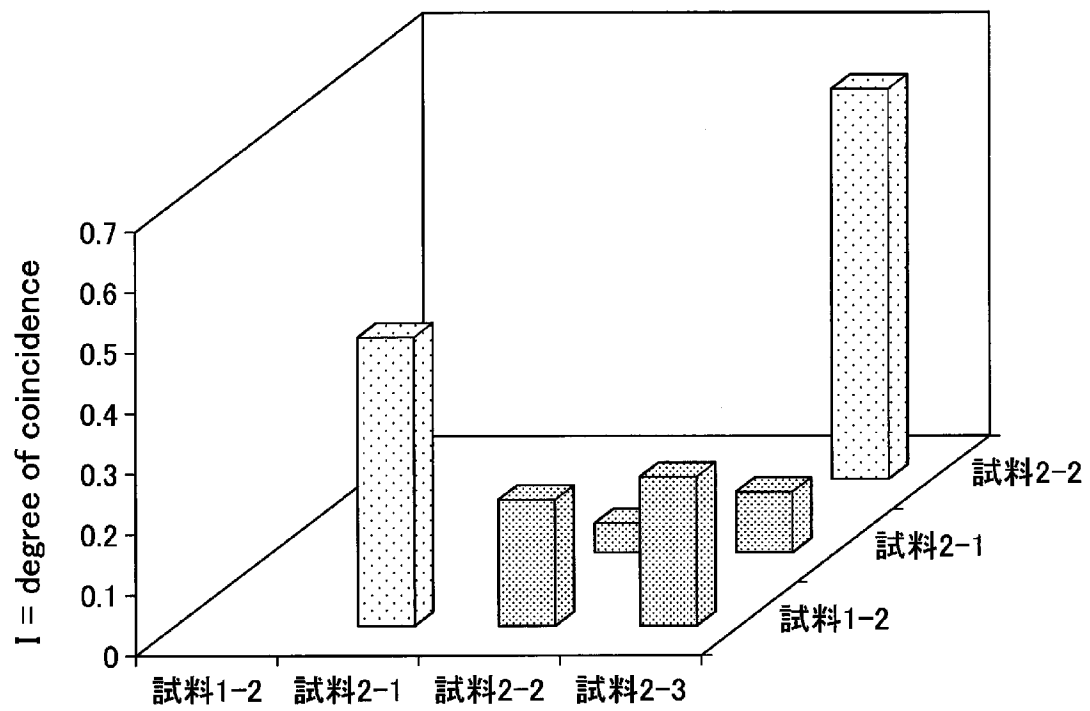
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004592

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N29/24(2006.01) i, G01N21/00(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N29/00-29/52, G01N21/00-21/61

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-219026 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 07 December 2015 (07.12.2015), paragraphs [0018] to [0034]; fig. 1 to 6 (Family: none)	1-8
A	JP 2002-168835 A (Keio University), 14 June 2002 (14.06.2002), paragraphs [0008] to [0017]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-8
A	JP 59-184539 A (Nippon Hoso Kyokai), 19 October 1984 (19.10.1984), (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 April 2017 (24.04.17)

Date of mailing of the international search report
09 May 2017 (09.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004592

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2014/0233035 A1 (CHEETAH OMNI, LLC), 21 August 2014 (21.08.2014), & WO 2007/061732 A2 & EP 1949151 A2	1-8
P,X	NITTA A, et al, A fingerprint of metal-oxide powders: energy-resolved distribution of electron traps, Chem. Commun., 2016.09.07, Vol.52, p.12096-12099, Supplementary Information, DOI: 10.1039/c6cc04999k	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G01N29/24(2006.01)i, G01N21/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G01N29/00-29/52, G01N21/00-21/61

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-219026 A (昭和電工株式会社) 2015.12.07, [0018] - [0034]、図1-図6 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-168835 A (学校法人 慶應義塾) 2002.06.14, [0008] - [0017]、図1-3 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 59-184539 A (日本放送協会) 1984.10.19, (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.04.2017

国際調査報告の発送日

09.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

横尾 雅一

2W

3716

電話番号 03-3581-1101 内線 3258

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	US 2014/0233035 A1 (CHEETAH OMNI, LLC) 2014.08.21, & WO 2007/061732 A2 & EP 1949151 A2	1-8
P, X	NITTA A , et al, A fingerprint of metal-oxide powders: energy-resolved distribution of electron traps, Chem. Commun., 2016.09.07, Vol.52, p.12096-12099, Supplementary Information, DOI: 10.1039/c6cc04999k	1-8