



TiO₂中に注入された窒素の化学状態解析

吉田 朋子

名古屋大学エコトピア科学研究所

1. 測定実施日

2014年9月4日 10時 – 18時30分 (2シフト) , BL7U
2014年9月5日 10時 – 14時 (1シフト) , BL7U
2014年11月7日 10時 – 18時30分 (2シフト) , BL7U
2014年11月14日 10時 – 18時30分 (2シフト) , BL7U
2014年11月19日 10時 – 18時30分 (2シフト) , BL7U
2014年12月12日 10時 – 18時30分 (2シフト) , BL7U
2015年3月17日 10時 – 18時30分 (2シフト) , BL7U

2. 概要

N₂⁺イオンを室温でルチル型 TiO₂(1 0 0)単結晶に注入した。窒素イオン注入後の試料に対して波長 430 nm 以上の光照射を行うと、未照射試料よりもメチレンブルーの分解反応が速やかに進行した。分解活性は注入量が $3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ の時に極大を示すが、 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 注入し 573K で 2 時間加熱処理した試料は活性を示さなかった。この2つの試料の N K-edge XANES を測定した結果、活性試料には 398eV と 401eV に二つの吸収ピークを持つスペクトルが現れたが、不活性試料では 401eV に一つの鋭い吸収ピークを持つ特徴的なスペクトルが得られた。理論計算によって XANES シミュレーションを行った結果、窒素原子が TiO₂ の酸素サイトを置換している時に可視光応答性を発現すること、不活性試料では TiO₂ の酸素サイトを NO₂ が置換していることが明らかとなった。また窒素の化学状態は注入した窒素濃度に大きく依存することが分かった。

3. 背景と研究目的

チタニアは紫外光照射下で働く代表的な触媒であるが、このチタニアに窒素を添加し可視光照射下でも触媒作用を発現させる（可視光応答化させる）ことを目的とする。本研究では、エネルギーイオンを材料に照射するイオン

注入法を利用して，チタニア表面近傍に様々な濃度で窒素を添加した触媒試料を調製する．調製した試料の N K-edge X 線吸収スペクトルを測定し，特に XANES の解析を行うことによって可視光応答性を発現する窒素と触媒不活性種となる窒素のそれぞれの化学状態について明らかにすることを目的とする．

4．実験内容

100 keV の N_2^+ イオンを室温でルチル型 $TiO_2(1\ 0\ 0)$ 単結晶(大きさ $5 \times 5 \times 0.5^t$ mm)に注入した． N^+ 注入量は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2} \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ である．イオン注入後，その一部を大気中 573K で 2 時間熱処理した．これらの試料について 0.01mmol/l のメチレンブルー溶液 0.5ml の光触媒分解反応を行った．また，熱処理前後の試料の UV-vis 吸収スペクトル，X 線吸収スペクトル(N K-edge XANES)の測定を行った．

5．結果および考察

SRIM コードによるモンテカルロシミュレーションから，注入された窒素濃度は深さ 90nm まで単調に増加することが示唆された．

窒素イオン注入後の試料に対して波長 430 nm 以上の光照射を行うと，未照射試料よりもメチレンブルーの分解反応が速やかに進行した．分解活性は注入量が $3 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ の時に最大となり，それ以上注入すると活性は低下することが分かった． N^+ 注入後に加熱処理した試料でも同様の傾向を示し，特に $N^+ 5 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ 注入後熱処理した試料では可視光応答触媒活性は殆ど消失した．以上のように，可視光領域の吸光度の増加は必ずしも触媒活性の増加に対応していないことがわかる．以後， $N^+ 3 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ 注入後試料を高活性触媒， $N^+ 5 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ 注入後加熱処理した試料を不活性触媒と称し，この二つの試料について結果を記す．

Fig.1 に各試料表面の N K-edge XANES スペクトルを示す．高活性触媒 ($3 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ 注入した試料) の XANES(Fig.1a)は TiN(Fig.1c)結晶と類似の構造を示すが，吸収端付近の二つのピークの位置と相対強度が異なる．FEFF コードによる XANES のシミュレーションから， TiO_2 中の酸素原子を窒素原子で置換した構造

(置換型窒素種)が形成されていることが分かった。また不活性触媒の XANES(Fig.1b)には 401eV 付近に鋭いピークが現れた。この鋭いピークは TiO_2 中の酸素原子を置換している NO_2 であることが明らかとなった。

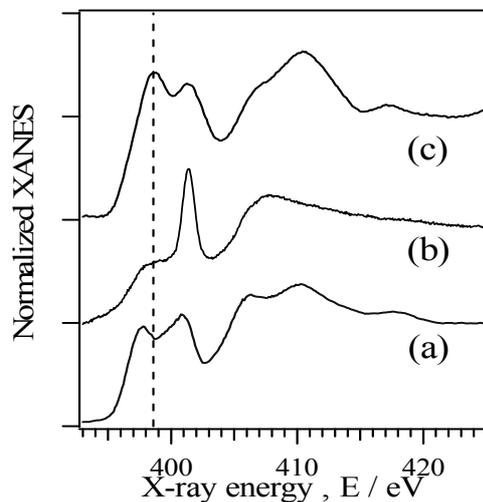


Fig.1 N K-edge XANES スペクトル (a) 高活性触媒
(b) 不活性触媒 (c) TiN

6.今後の課題

今後は窒素イオン注入によって TiO_2 の価電子帯がどのように変化するかを調べるために UPS スペクトルの測定を行いたい。

7.参考文献

- 1) R. Asahi, T. Morikawa, Chem. Phys. 339 (2007) 57.
- 2) A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson, Phys. Rev. B 58 (1998) 7565.