



## TiO<sub>2</sub> 中に注入された窒素の化学状態解析

吉田 朋子

大阪市立大学 複合先端研究機構

### 1. 背景と研究目的

光触媒は、光を照射された際に生成する励起電子-正孔対を使って酸化還元反応を進行させる機能性材料である。この光触媒においては、励起電子-正孔対が再結合せずに表面へ移動できる深さ領域(有効深さ)を知ることが重要である。これまでの研究において我々は、様々な厚さの TiO<sub>2</sub> 薄膜光触媒を作製し、その光触媒反応活性を比較することで有効深さを 10~20nm と見積もった。一方 TiO<sub>2</sub> 光触媒は紫外光照射下で反応を進行させるため、窒素(N)等のアニオンを添加することでバンドギャップを制御し、可視光応答化させることを検討してきた。本研究では、イオン注入法を用いて最適な深さ領域に可視光応答性を発現させる活性窒素を形成させることを目的とした。

### 2. 実験内容

5 keV の N<sup>+</sup>イオンを室温でルチル型 TiO<sub>2</sub>(1 0 0)単結晶(大きさ 5 × 5 × 0.5<sup>1</sup>mm)に注入した。N<sup>+</sup>注入量は 1 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup> ~ 5 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup> である。モンテカルロ計算においては、この条件で注入すると N 原子は TiO<sub>2</sub> の表面から約 20 nm までの深さ領域に分布することが示唆された。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-MB 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 X 線吸収スペクトル(N K-edge XANES)の測定をあいちシンクロトロン光センター-BL-7U 又は UVSOR BL4B において行った。

### 3. 結果および考察

窒素を注入した TiO<sub>2</sub> 試料 (N-TiO<sub>2</sub>) に可視光照射下で MB 水溶液分解実験を行ったところ、活性な N-TiO<sub>2</sub> (活性試料)と不活性な N-TiO<sub>2</sub> (不活性試料)が生成していることが明らかとなった。

活性試料と不活性試料の N K-edge XANES スペクトルを測定した結果 (Fig.1), 活性試料には 395-403 eV 付近にダブルピークが認められ XANES のシミュレーションから TiO<sub>2</sub> の酸素サイトを置換した N ( (N)<sub>o</sub> ) が主に生成していることが分かった。一方、不活性試料には鋭い 1 本のピークが現れており、TiO<sub>2</sub> の酸素サイトを置換した NO<sub>2</sub> ( (NO<sub>2</sub>)<sub>o</sub> ) の生成が示唆された。XPS の測定から、(NO<sub>2</sub>)<sub>o</sub> は (N)<sub>o</sub> と同程度生成していることも分かった。(N)<sub>o</sub> が可視光応答に有効であると報告されているが [1], (N)<sub>o</sub> が生成していても触媒表面に (NO<sub>2</sub>)<sub>o</sub> が形成されると、触媒機能を阻害することが示唆された。

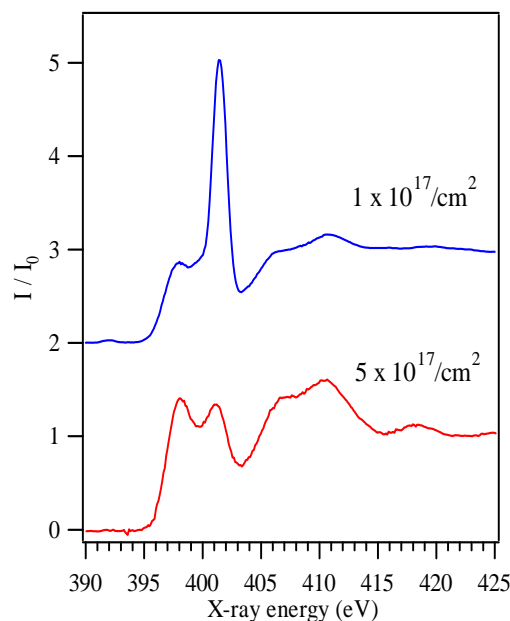


Fig.1 N K-edge XANES (上)不活性試料 (下)活性試料

### 4. 参考文献

1. R. Asahi, *et al.*, *Science* **293**, 269 (2001).