



TiO₂ 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

キーワード：N K-edge XANES, 窒素添加チタニア光触媒, イオン注入法, 可視光応答化

1. 背景と研究目的

TiO₂は代表的な光触媒であるが、バンドギャップが大きく紫外光より波長の長い光を吸収しない。これに対して近年、窒素を添加することで可視光応答化することが見出され、以来窒素添加 TiO₂光触媒に関する研究が進められてきた。XPS 測定などで Ti-N 結合の生成が予測され、本研究でも同様な XPS データが得られているが、その詳細な化学結合状態や最適な窒素添加濃度に対する知見が不足している。そのため、窒素添加に伴う可視領域吸光度の増加が触媒活性と必ずしも対応しない等、問題点も残されている。本研究では、窒素添加量を制御できるイオン注入法を利用して、TiO₂内部の特定の深さ領域に窒素原子を添加した。窒素添加量に対する光触媒活性及び窒素原子周辺の局所構造の変化について主に N K-edge XANES スペクトルの測定及び理論計算による詳細なシミュレーションによって調べ、可視光応答を示す活性窒素種と不活性窒素種の化学状態の違いを明らかにすることを目的とする。

2. 実験内容

50 keV の N⁺イオンを室温で TiO₂(1 0 0)単結晶(大きさ 5×5×0.5^tmm)に照射した。N⁺照射量は 1×10¹⁷/cm²~5×10¹⁷/cm²である。イオン注入後、その一部を大気中 573K で 2 時間加熱処理した。これらの試料について 0.01 mmol/L のメチレンブルー溶液 0.5 mL の光触媒分解実験を行った。光源には 300W Xe ランプを使用し、紫外光をカットするためのフィルター (λ > 430 nm) を用いて照射した。また、熱処理前後の試料の X 線吸収スペクトル(N K-edge XANES)の測定をあいしシンクロトロン光センターBL7U 又は UVSOR BL4B において行った。

3. 結果および考察

Fig.1 (a, c, e)に TiN 粉末, 高活性試料, 及び不活性試料の N K-edge XANES スペクトルを示す。これらのスペクトルは全電子収量法で測定しており、得られる情報は内部転換電子の脱出深度に対応する試料表面近傍(数 nm~十数 nm)に限られる。高活性試料(H-cat)の XANES には 398 eV と 401 eV の 2 本の吸収ピークが存在するが、不活性試料(I-cat)の XANES には 401 eV 付近に 1 つの鋭い吸収ピークが認められる。高活性試料と不活性試料にそれぞれ生成している窒素の化学状態について明らかにするために、FEFF コード¹⁾による XANES のシミュレーションを行った。高活性試料の XANES は Fig.1d のモデルで再現することができ、過去の研究と同様に可視光応答性を発現する活性窒素種は、酸素原子を置換した N 原子と結論した。一方、不活性試料の XANES で認められた 401 eV の 1 つの鋭いピークは NO₂ が酸素原子を置換しているモデル Fig.1f で良く再現された。

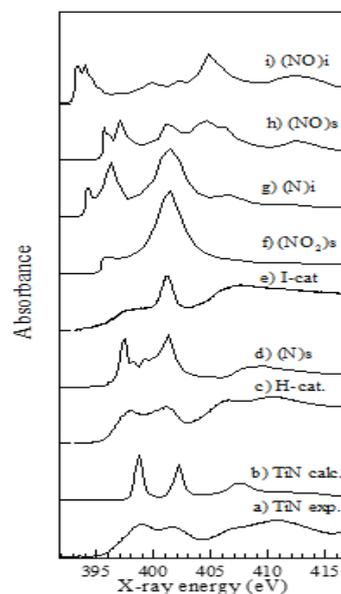


Fig.1 N K-edge XANES spectra of (a) TiN crystal, (c) the sample implanted with 3×10^{17} N⁺/cm², (e) that with 5×10^{17} N⁺/cm² followed by heating at 573 K for 2 h, and theoretical spectra of structure models for (b) TiN, (d) substitutional N-doping, (e) substitutional NO₂-doping, (g) interstitial N-doping, (h) substitutional NO-doping and (i) interstitial NO-doping.

4. 参考文献

1) A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson, *Phys. Rev. B*, **58**, 7565 (1998).