



## 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

キーワード : N K-edge XANES, 窒素添加チタニア光触媒, アンモニア処理法, 可視光応答化

### 1. 背景と研究目的

酸化チタンの酸素サイトを置換した窒素は可視光励起により光触媒活性を示すが<sup>1)</sup>, 酸素サイトをNO<sub>2</sub>で置換した窒素種は光触媒活性を示さず, 照射によって生成した電子とホールとの再結合中心となることが示唆されている<sup>2)</sup>. この格子酸素を置換した窒素と格子酸素をNO<sub>2</sub>で置換した窒素はN K-edge XANESによって明確に区別することができる<sup>3)</sup>. 本研究では, これまで窒素ドープした単結晶に対して行われてきたN K-edge XANESによる窒素の化学状態解析を粉末に適用し, 合成法の異なる窒素ドープ酸化チタンの窒素の化学状態解析を行った.

### 2. 実験内容

触媒学会の参照触媒 JRC-TIO-6 (ルチル型酸化チタン), JRC-TIO-7 (アナターゼ型酸化チタン) およびあらかじめ JRC-TIO-6 を水素気流下で 1050 K で焼成した前駆体を用意した. これらの 3 つの酸化チタンを NH<sub>3</sub> 気流下で 850, 950, 1050 K で 3 時間焼成した. その後, 大気または O<sub>2</sub> 2% N<sub>2</sub> 98% の酸素雰囲気下で 573, 673 K にて 2 時間焼成した.

光触媒反応では, 助触媒として Pt を 1 wt% 担持した試料を 20 vol% のメタノール水溶液中に懸濁させ, 300 W のキセノンランプをカットフィルターで波長制限し, 440 nm 以上の可視光のみを照射した. 生成した水素を一定時間ごとに GC-TCD にて分析した.

### 3. 結果および考察

各試料の光触媒活性は NH<sub>3</sub> 気流下での焼成温度が高くなるほど向上した. 一方, NH<sub>3</sub> 気流下で焼成後に酸素雰囲気中で焼成した試料では活性は失われていた. N K-edge XANES スペクトルでは (Fig.1), 窒素ドープ後に 573 K の酸素雰囲気中で焼成した試料では 400 eV に鋭いピークが出現し 397 eV のピーク強度は減少した. 400 eV の鋭いシングルピークは格子酸素を NO<sub>2</sub> で置換した窒素種に由来しており, 格子酸素を置換した窒素の一部が NO<sub>2</sub> へ酸化されたことが示唆された.

さらに O<sub>2</sub> 雰囲気中での焼成温度が高くなると 397 eV のピーク強度が減少し 400 eV でのピーク強度が増加した. 酸素濃度を増加させるため大気雰囲気にかえて 673 K で焼成した試料では, スペクトルのシグナルが著しく減少し, 僅かに 400 eV のピークが観測された. このことからドープされた窒素は酸素雰囲気下の焼成によって NO<sub>2</sub> を経由して酸化チタン中から脱離することがわかった.

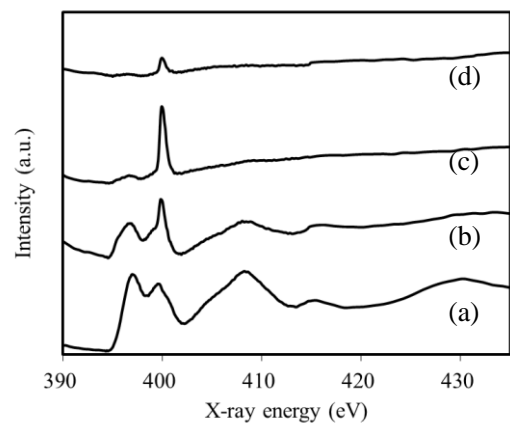


Fig. 1 N K-edge XANES of N doped TiO<sub>2</sub> sample (a) and the sample treated in 2% O<sub>2</sub> atmosphere at 573 K (b), 2% O<sub>2</sub> atmosphere at 673 K (c) and air at 673 K (d).

### 4. 参考文献

- 1) R Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, **293**, 263 (2001).
- 2) R. Asahi, T. Morikawa, *Chem. Phys.*, **339**, 57 (2007).
- 3) T. Yoshida, S. Niimi, Y. Muneaki, T. Nomoto, S. Yagi, *J. Colloid Interface Sci.* **447**, 278 (2015).