



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：O K-edge XANES, TiO₂ 可視光応答化

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 TiO₂ 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 nm 程度と見積もった。一方 TiO₂ 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窒素を注入した。この窒素の化学状態について XANES, XPS 測定から知見を得ることを目的とした。

2. 実験内容

5 keV の N⁺イオンを室温でルチル型 TiO₂(1 0 0)単結晶(大きさ 5×5×0.5⁴ mm)に注入した。N⁺注入量は 1×10¹⁷ cm⁻²~5×10¹⁷ cm⁻²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 TiO₂ 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 0.01 mmol/L のメチレンブルー溶液 0.5 mL 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-BL7U で、XPS 測定を BL6N1 で行った。

3. 結果および考察

窒素を注入した TiO₂ 試料 (N-TiO₂) 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-TiO₂ (活性試料)と不活性な N-TiO₂ (不活性試料)がある事が分かった。

活性試料と不活性試料、窒素未ドーピング試料、ルチル型とアナターゼ型の TiO₂ の O K-edge XANES スペクトルを測定した結果を Fig.1 に示す。窒素イオン注入によって TiO₂ 中には同時に欠陥が生成することが知られており、そのためにスペクトルの形状がイオン注入前のスペクトルよりもブロードになっていると考えられる。O K-edge XANES については活性試料も不活性試料も同様の形状をしており、基本的な TiO₂ の構造は保持されていることが分かった。

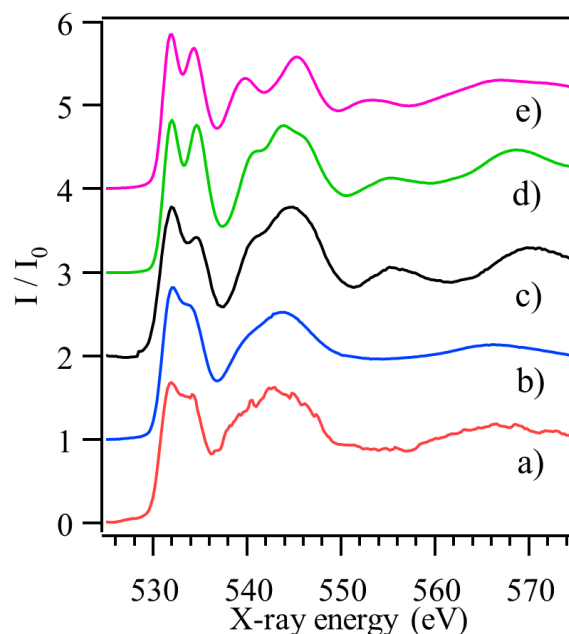


Fig.1 O K-edge XANES a)活性触媒, b)不活性触媒, c) 窒素未ドーピング試料, d)ルチル, e) アナターゼ

4. 参考文献

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