



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

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 10nm 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 0.01mmol/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 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 で、XPS 測定を BL-6N1 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の N 1s 領域 XPS 及び N K-edge XANES スペクトルを測定した結果、活性試料には TiO₂ の酸素サイトを置換した N ((N)_o) が主に生成しているが、不活性試料には TiO₂ の酸素サイトを置換した NO₂ ((NO₂)_o) も(N)_oと同程度生成していることが分かった。これら試料について価電子帯近傍の XPS スペクトルを測定した結果、(N)_oが生成している試料には TiO₂ の価電子帯の上端に新しい電子準位が形成されていることが分かった (Fig.2)。

4. 参考文献

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

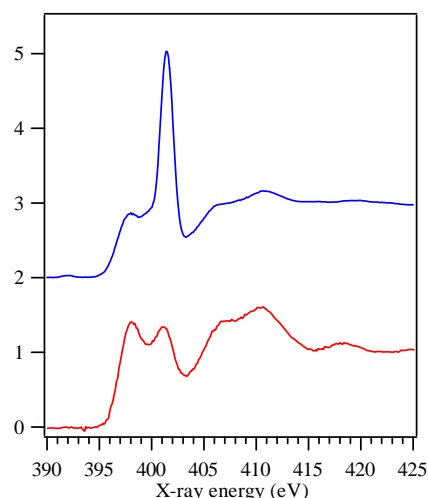


Fig.1 N K-edge XANES (上)不活性試料 (下)活性試料

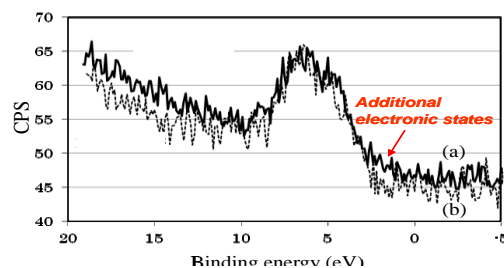


Fig.2 価電子帯近傍の XPS スペクトル (a)活性試料 (b) 不活性試料