

# 窒素イオン注入チタニア光触媒における活性種化学状態解析

(名古屋大) 吉田 朋子・武藤 俊介・若林 淳

窒素添加チタニア触媒は可視光応答型光触媒として開発が進められているが、活性サイトを形成する窒素原子の局所的な濃度や、触媒反応に有効な窒素原子の深さ領域については未だ明確な知見が得られていない。本研究では、イオン注入法を利用して、チタニア内部の特定の深さ領域に窒素原子を添加し、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調べた。また触媒活性窒素種と不活性窒素種を区別した空間分布マッピングに挑戦し、可視光応答性発現メカニズムについて検討した。

ルチル型  $\text{TiO}_2$  単結晶に  $\text{N}^+$ イオンを注入した試料に対して、波長 430 nm 以上の光照射を行うと、未照射試料よりもメチレンブルーの分解反応が速やかに進行した。分解活性は注入量が  $3 \times 10^{17} / \text{cm}^2$  の時に最大となり、それ以上注入すると活性は低下することが分かった。

各試料表面の窒素種局所構造について調べるために N K 殻吸収端 XANES スペクトルを全電子収量法で測定した (図 1)。高活性触媒 ( $3 \times 10^{17} / \text{cm}^2$  注入した試料) の XANES (図 1 a) について FEFF コードによるシミュレーションを行った結果、 $\text{TiO}_2$  中の酸素原子を窒素原子で置換した構造 (置換型窒素種) が形成されていることが分かった。不活性触媒の XANES (図 1 b) には 401eV 付近に鋭いピークが現れ、触媒表面に NO 等の分子状窒素種が生成したことが示唆された。

高活性触媒について、位置敏感 N K 殻吸収端 ELNES 測定による深さ分析を行った。試料表面近傍の ELNES には、活性窒素種由来の 398eV と 401eV の2つのピークが観測されたが、窒素濃度が高くなる試料内部の ELNES ほど 401eV 付近の鋭いピークが成長した。このことから、注入された窒素濃度によって窒素の局所構造が大きく変化し、触媒活性に影響を与えていることが分かった。398eV のピークは表面から約 28nm まで観測されたことから、この領域における平均窒素濃度を計算した結果、触媒反応に有効な窒素濃度は 0.9atom%以下と見積もられた。

高活性触媒について、活性窒素種 (置換型窒素種) と不活性窒素種 (分子状窒素種) の ELNES スペクトルに分離し、各々の空間分布を示したものが図 2である。置換型窒素種 (図 2 a) は表面から内部までほぼ均一に分布しているが、分子状窒素種 (図 2 b) は試料内部に主に分布していることが分かる。不活性触媒では、分子状窒素種が表面近傍にも多く分布しており、触媒全体に均一に分布している置換型窒素種の触媒機能を阻害していることも明らかとなった。このような化学状態の異なる同一元素の分離・分析は、複数の局所構造が混在する固体触媒キャラクタリゼーションにおいて今後重要になるものと期待している。

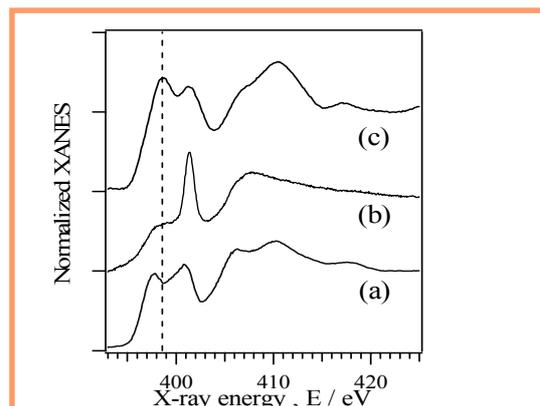


図 1 N K 殻吸収端 XANES スペクトル (a) 高活性触媒, (b) 不活性触媒 (c) TiN 粉末

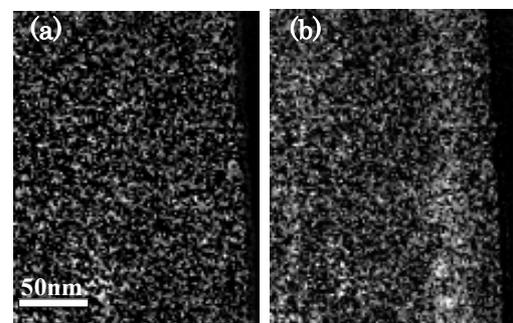


図 2 活性窒素種 (a) 及び不活性窒素種 (b) の空間分布マッピング。各図右側が試料表面、左側ほど内部を示す。白い点が窒素種に対応する。