

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560798

研究課題名（和文）

放射光・電子分光融合分析が実現する可視光応答型光触媒の合理的設計

研究課題名（英文）

The rational design of nitrogen doped TiO₂ visible-light response photocatalysts by a combination of synchrotron spectroscopy and electron microscopy techniques

研究代表者

吉田 朋子 (YOSHIDA TOMOKO)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号：90283415

研究成果の概要（和文）：単結晶チタニアに窒素イオン注入することによって可視光応答性を発現させた。試料の N K-edge XANES, ELNES をそれぞれ放射光・電子顕微鏡を用いて測定した結果、触媒中には二種類の窒素種が存在することや、窒素種の化学状態は局所的な窒素濃度に依存することが明らかとなった。低窒素濃度ではチタニア中の酸素サイトを置換した活性窒素種が生成されるが、約 2atom%N 以上では NO₂ が酸素サイトを置換した不活性窒素種が生成され始めることが分かった。さらにこの不活性窒素種が活性窒素種の触媒機能を阻害することが示唆された。

研究成果の概要（英文）：Energetic nitrogen ion was implanted into a TiO₂ catalyst in order to promote the photocatalytic activity under visible-light irradiation. N K-edge XANES and ELNES revealed two types of chemical state of nitrogen, depending on the concentration, where an O atom in TiO₂ was replaced by N for the active photocatalyst, and that of substitutional NO₂ for the inactive photocatalyst. We also estimated that the local nitrogen concentration effective for visible-light response was less than ca. 2 at%. It was also found that the photocatalytic active state was offset by the coexisting photocatalytic inactive state.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：プロセス工学

科研費の分科・細目：触媒・資源化学プロセス・触媒機能解析

キーワード：光触媒, 放射光分光, 電子分光

1. 研究開始当初の背景

代表的な光触媒であるチタニア (TiO₂) に窒素を添加すると紫外領域だけでなく可視領

域の光を利用した触媒反応が進行することは周知の事実であるが、最適添加濃度など触媒調製に関する統一的な指針は得られていない。

これは触媒中に混在する様々な窒素ヘテロ構造の中から活性サイトを選び出し、その化学状態や原子構造を定量的に評価できていないためである。また窒素添加の有効深さ、即ち、可視光吸収により生成する電子と正孔の触媒中での移動距離について明確な知見も得られていない。これらは窒素添加チタニア触媒に限らず、あらゆる光触媒設計における根本的な問題である。触媒設計の具体的な指針を得るためには、触媒活性種を対象とした定量的かつ高い空間分解能を備えた分析手法が必要であった。

2. 研究の目的

放射光分光と電子分光を組み合わせる事によって、触媒活性サイトだけの原子構造や電子状態を定量的に抽出し、更に活性サイトの触媒中での分布をナノメートルレベルの分解能で可視化するという先進的分析手法を構築する事が大きな目標である。この分析手法を用いて、チタニア中に添加された窒素の原子構造や電子状態を詳細に解析し、可視光応答性発現に関して本質的な指針を得ることを目的とする。具体的には、以下の内容について明らかにする。

- 1) 可視光応答型活性サイトの構造を原子レベルで解明する。局所的には TiN 相と TiO₂ 相の混在相であるのか、窒素原子が TiO₂ の構成元素を置換する窒素置換型であるかを明らかにする。
- 2) TiO₂ 中の窒素について N K-edge XANES/ELNES の測定と、その理論計算によるシミュレーションを行い、活性サイトと不活性サイト両方の分子軌道解析を行う。可視光応答性を発現させるサイトと、電子正孔対の再結合中心となるサイトについて、それぞれチタニアバンドギャップ内のどの位置に電子軌道を形成するかを明らかにする。
- 3) 触媒中の窒素局所濃度と窒素周辺の原子構造との関係を詳細に調べる。これにより、活性サイト形成のための最適窒素濃度を決定する。

3. 研究の方法

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^t mm)に照射した。N⁺照射量は 1×10¹⁷/cm²~5×10¹⁷/cm²であった。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。SRIM コードによるモンテカルロシミュレーションから、注入された窒素濃度は深さ 90nm まで単調に増加することが

示唆された。

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 ($\lambda > 430\text{nm}$) を用いて光照射した。加熱処理前後の試料に対して UV-vis 吸収スペクトル、X 線光電子分光スペクトル(XPS)、全電子収量法による X 線吸収スペクトル(N K-edge XANES) を測定した。また断面 TEM 試料を作製し、電子エネルギー損失スペクトル(ELNES) を取得した。

4. 研究成果

4.1. N⁺注入による可視光応答性の発現

N⁺注入後の TiO₂ 試料は黄色を呈し、可視光領域(波長 430~900nm)に吸収帯が認められた。430~550nm の吸収帯吸光度は N⁺注入量と共に単調に増加した。一方 N⁺注入後に 573 K で熱処理すると 550nm 以上の波長領域の吸収帯が消失したことから、550nm より長波長側の吸収は照射欠陥に由来するものと考えられる。

MB 分解反応における活性は N⁺注入量が 3×10¹⁷/cm² 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。N⁺注入後に加熱処理した試料でも同様の傾向を示し、特に N⁺ 5×10¹⁷/cm² 注入後熱処理した試料では可視光応答触媒活性は殆ど消失した。以上のように、可視光領域の吸光度の増加は必ずしも触媒活性の増加に対応していないことがわかる。以後、N⁺ 3×10¹⁷/cm² 注入後試料を高活性試料(H-cat)、N⁺ 5×10¹⁷/cm² 注入後加熱処理した試料を不活性試料(I-cat)と称し、この二つの試料について結果を記す。

4.2. 添加窒素の化学状態解析

高活性試料では Ti-N 結合に由来する N 1s XPS ピークが 396 eV に確認された。このピークは TiN の 397 eV のピークよりもわずかに低エネルギー側に位置しており、TiO₂ の酸素サイトを置換した窒素によるものと推測される。不活性試料には、396 eV のピーク以外に、N-O 結合を示すピークが 401-403eV に見出された。

Fig. 1 (a, c, e)に TiN 粉末、高活性、及び不活性試料各表面の N K-edge XANES スペクトルを示す。高活性試料と TiN の XANES は類似の構造を示すが、二つの主ピークの位置と相対強度が異なる。一方、不活性試料の XANES には 401eV 付近に一つの鋭いピークが認められた。

そこで旭らによって擬ポテンシャル法で計算された可能な窒素の原子配置に対して、

FEFFコードによるXANESのシミュレーションを行った。この結果をFig. 1 (b, d, f~i)に示す。高活性試料のXANESはN原子がTiO₂中の酸素原子を置換しているモデルで、不活性試料の401eVの鋭いピークはNO₂分子が酸素原子を置換しているモデルで良く再現された。

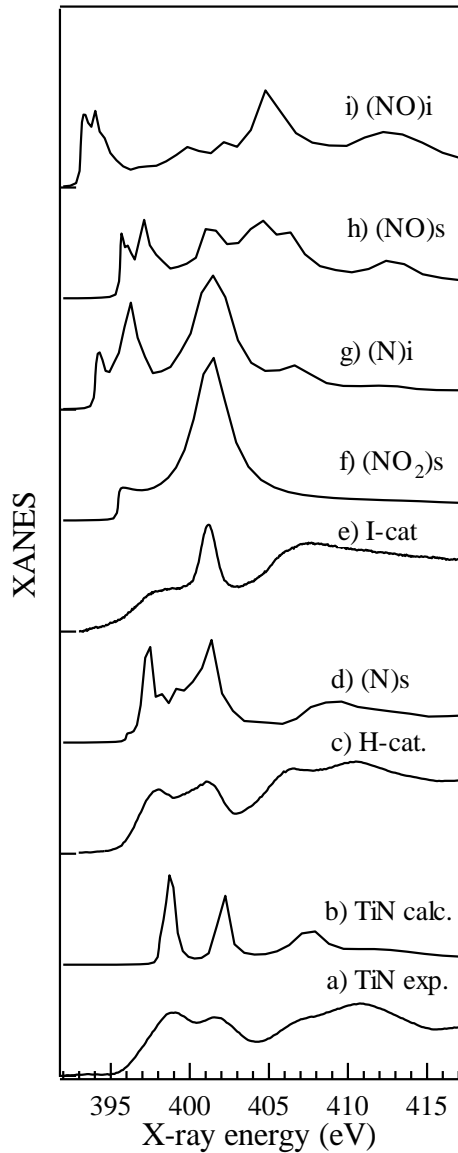


Fig. 1 N K-edge XANES spectra of (a) TiN crystal, (c) the sample N⁺-implanted with $3 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$, (e) that with $5 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$ followed by heating at 573 K for 2 h, and theoretical spectra of structure models for (b) TiN, (d) substitutional N-doping, (e) substitutional NO₂-doping, (g) interstitial N-doping, (h) substitutional NO-doping and (i) interstitial NO-doping.

これら二つの窒素構造モデルの電子状態密度(DOS)において、前者では価電子帯上方にN

2p軌道準位が形成され、見かけ上バンドギャップが狭まることが示唆された。このため前者は可視光照射下で分解反応が進行したと考えられる。一方、後者ではバンドギャップ内の伝導帯に近い側にN 2p準位が形成される。この局在電子準位は、光照射により生成される電子-正孔再結合を促進する可能性があり、触媒活性を相殺すると推測された。

4.3. 可視光応答性発現のための有効窒素添加濃度

高活性試料について、位置敏感NK殻吸収端ELNES測定を行った(Fig. 2)。ELNESはXANESと同様の情報を与えるが、ナノレベルの空間分解能で深さ分析できる利点がある。試料表面近傍のELNESには、活性窒素種(置換型N)由来の398eVと401eVの2つのピークが観測されたが、試料内部のELNESほど不活性窒素種(置換型NO₂)由来の401eV付近の鋭いピークが成長した。このことから、表面から75nmの深さ領域においては、試料内部ほど不活性窒素種(置換型NO₂)が多く生成していることがわかる。

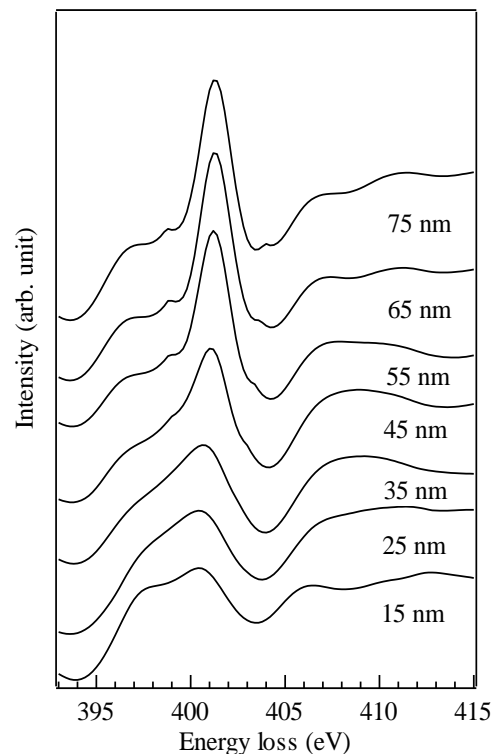


Fig.2 Depth-resolved N K-edge ELNES of sample, N⁺ implanted with fluence of $3 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}$.

SRIMコードによる計算結果から示唆されるように(Fig3a)、本条件で調製した試料では、

深さに対する窒素の濃度勾配があると予想される。そこで、高活性試料の各深さ領域についてN, O K-edge 及びTi L_{2,3}-edge ELNESを測定し、吸収端の強度比から各深さ領域における局所的な窒素濃度を実際に計算した。結果をFig.3(b)に示す。計算した窒素濃度はSRIMコードによる計算値に比べて小さいが、これは後者では注入窒素の試料内部への拡散が考慮されていないためであろう。ELNESから求めた窒素濃度は表面から深さ85nmの領域まで深さに対して単調に増加した。Fig. 2において、局所的な窒素濃度が高くなる試料内部ほど不活性窒素種の割合が多くなっていることから、添加した窒素の化学状態は局所的な窒素濃度に依存することが分かる。Fig. 2において、表面から25nmの深さ領域のELNESには不活性窒素種(置換型NO₂)に特有な401eVの鋭いピークが成長し始めていることに注目し、活性窒素種のみを生成させるための局所的な窒素濃度は1.8atom%未満と見積もった。

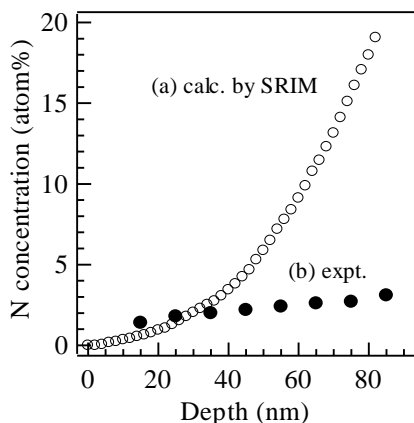


Fig.3 Depth distribution of implanted nitrogen atoms calculated by TRIM code simulation.

4.4 本研究の位置づけや展望

本研究成果は、どのように触媒を設計すれば目的とする機能が発現するかという光触媒の根本・原理を理解するために、先進的な分析手法を提供するものとなる。ここで構築する分析技術は、触媒化学の分野にとどまらず、あらゆる無機固体材料分野や表面工学分野に応用可能な有力なものとなる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計9件)

① T. Yoshida, S. Muto, L. Yuliati, H. Yoshida and Y. Inada, Clustering of germanium atoms in silica glass responsible for the 3.1 eV emission band studied by optical absorption and X-ray absorption fine structure analysis, *J. Nucl. Mater.* 査読有, vol. 386-388, 2009, 1010-1013

② 武藤俊介, 吉田朋子, 巽一巖, 複合電子分光による機能元素分析と物性画像診断, 査読有, *日本金属学会誌* vol.48, (2009) 290-293

③ T. Yoshida, S. Muto, L. Yuliati, H. Yoshida and Y. Inada, Formation of germanium nanoparticles in silica glass studied by optical absorption and X-ray absorption fine structure analysis, *Nucl. Instr. and Meth. B*, 査読有, vol.267, 2009, 1368-1371

④ S. Muto, T. Yoshida and K. Tatsumi, Diagnostic Nano-Analysis of Materials Properties by Multivariate Curve Resolution Applied to Spectrum Images by S/TEM-EELS, *Mater. Trans.* 査読有, vol. 50, 2009, 964-969.

⑤ K. Shimura, S. Kato, T. Yoshida, H. Itoh, T. Hattori and H. Yoshida, Photocatalytic Steam Reforming of Methane over Sodium Tantalate, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, vol. 114, 2010, 3493-3503.

⑥ T-Y Chiang, T. Makimura, T. He, S. Torii, T. Yoshida, R. Tero, C. Wang and T. Urisu, Synchrotron-radiation-stimulated etching of polydimethylsiloxane using XeF₂ as a reaction gas, *J. Synchrotron Rad.*, 査読有, vol. 17, 2010, 69-74.

⑦ K. Shimura, T. Yoshida and H. Yoshida, Photocatalytic Activation of Water and Methane over Modified Gallium Oxide for Hydrogen Production, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, vol. 114, 2010, 11466-11474.

⑧ T. Yoshida and E. Kuda, Nitrogen doped TiO₂ photocatalyst prepared by low energy N⁺ implantation technique, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 査読有, vol. 175, 2010, 267-270.

⑨ K. Shimura, H. Kawai, T. Yoshida and H. Yoshida, Simultaneously photodeposited rhodium metal and oxide nanoparticles promoting photocatalytic hydrogen production, *Chem. Commun.*, 査読有, vol. 47, 2011, 8958-8960.

[学会発表] (計12件)

① Tomoko Yoshida, Shunsuke Muto, Eriko Kuda, Quantitative chemical state analysis of nitrogen implanted TiO₂ photocatalyst, 15th international symposium of Radiation Effects in Insulators, 2009年9月1日, イタリア・パドバ市

② 吉田朋子, 武藤俊介, 久田江利子, 可視光応答型チタニア光触媒における添加窒素の構造・電子状態解析, 日本金属学会2009年秋期(第145回)講演大会, 2009年9月15日, 京都大学

③ 吉田朋子, 武藤俊介, 久田江利子, 可視光応答型チタニア光触媒における窒素状態解析, 第104回触媒討論会, 2009年9月23日, 宮崎シーガイア

④ 吉田朋子, チタニア光触媒に添加された窒素の化学状態解析, 第 27 回 PF シンポジウム, 2010 年 3 月 9 日, つくば国際会議場エポカル

⑤ 吉田朋子, 武藤俊介, 久田江利子, 可視光応答型チタニア光触媒における添加窒素の定量的化学状態解析, 日本金属学会 2010 年春期 (第 146 回) 講演大会, 2010 年 3 月 30 日, 筑波大学

⑥ Tomoko Yoshida, Reo Etoh, Hisao Yoshida Shin Kajita, Noriyasu Ohno, Application of helium plasma irradiated tungsten material as a new photocatalyst, 7th International Conference on Reactive Plasmas, 2010年10月5日, Maison de la Chimie, Paris, France

⑦ Tomoko Yoshida, Eriko Kuda, Visible-light response TiO₂ photocatalyst prepared by nitrogen implantation method, 10th International Symposium on the Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, 2010年7月11日, Louvain-la-Neuve University, Belgium

⑧ 吉田朋子, 放射光を用いたナノ構造解析技術 1, 愛知県科学交流財団知的クラスター基礎教育セミナー (招待講演), 2010 年 10 月 30 日, 名古屋大学

⑨ Tomoko Yoshida, Leny Yuliati and Hisao Yoshida, Optical and X-ray absorption study on Ge nano-clusters in silica, ISETS11 conference, December 9-11, 2011, Nagoya University

⑩ 吉田朋子, XAFS (解析と得られる情報), 愛知県科学交流財団知的クラスター教育セミナー, 2011 年 11 月 12 日, 名古屋大学

⑪ 吉田朋子, XAFS から何が分かるか? (解析方法とナノ材料への応用), シンクロトロン光利用者研究会 (招待講演), 2012 年 1 月 20 日, ウィンクあいち

⑫ 吉田朋子, Ge添加シリカガラス発光材料の XAFS-S/TEM局所構造解析, 日本金属学会 2011年秋期 (第148回) 講演大会, 2011年11月8日, 沖縄コンベンションセンター

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉田 朋子 (YOSHIDA TOMOKO)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号: 90283415

(2)研究分担者

武藤 俊介 (MUTO SHUNSUKE)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号: 20209985

巽 一蔵 (TATSUMI KAZUYOSHI)

名古屋大学・工学研究科・講師

研究者番号: 00372532