

(様式第5号)

## EXAFS を用いた N-ドーパアナターゼ TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の構造解析 EXAFS study of N-doped anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystal

宇都宮 聡  
Satoshi Utsunomiya

九州大学大学院理学研究院化学部門  
Department of Chemistry, Kyushu University

- ※1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記して下さい。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です。(トライアルユースを除く)

### 1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

光触媒活性を持つチタニア(TiO<sub>2</sub>)は、太陽光を用いたクリーンな環境浄化材として研究、実用化されてきた。TiO<sub>2</sub>は価電子帯と伝導体のバンドギャップが大きく、紫外光でのみ電子励起が起こる。可視光領域の波長を効率よく利用するためにAsahi等(2001)はTiO<sub>2</sub>にN原子をドーピングしてバンドギャップにNの軌道を挿入することによって可視光での励起を可能にした。本申請課題では、N-ドーピングTiO<sub>2</sub>ナノ粒子のEXAFS分析を行い、Ti原子の幾何学的配位状態、サイズ、Nドーピング効果の定量化を目的とした。XANESの結果からNドーピングアナターゼナノ粒子において3d軌道の吸収強度に微細な偏差が見られた。またEXAFS解析からは第一近接Ti-O原子間距離に変化が得られなかったが、配位原子数のわずかな減少が見られた。

#### (English)

Since TiO<sub>2</sub> is known as a useful environmental photocatalysts, it has been extensively studied for increasing the performance and for the practical use. The band gap of TiO<sub>2</sub> such as anatase was previously measured to be ~3.2 eV and it is hard to excite electrons with visible light. N-doped TiO<sub>2</sub> exhibits efficient absorption of visible light as a result of the presence of N electron orbitals within the band gap. The present study aimed to investigate the structural characteristics of N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles based on XAFS analysis on the series of N-doped anatase synthesized under different condition. XANES spectrum revealed subtle difference in the absorption intensity derived from 1s → 3d transition. EXAFS analysis indicated a slight decrease in the coordination number surrounding Ti atoms.

### 2. 背景と目的

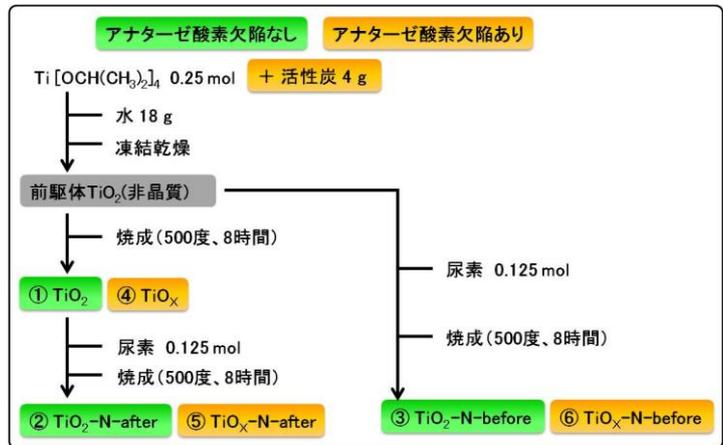
光触媒活性を持つチタニア(TiO<sub>2</sub>)は、太陽光を用いたクリーンな環境浄化物質として盛んに研究が進められている。TiO<sub>2</sub>そのものは価電子帯と伝導体のバンドギャップが大きく、紫外光でしか電子励起が起こらない。そのため、N-ドーピングをすることで可視光も吸収できるように改善する研究が提案されてきた。(Asahi et al. 2001)。N-ドーピングTiO<sub>2</sub>に関しては、可視光吸収量増加と応答性が確認されているが、その構造的な特長は特定されていない。先行研究ではアナターゼ型TiO<sub>2</sub>ナノ粒子とバル

ク TiO<sub>2</sub> との XAFS 測定と比較も行われ、ナノ粒子では Ti-Ti 間の距離が短くなることが知られている。以上のことから、N ドープ TiO<sub>2</sub> におけるバンド構造以外の要因、特に構造的な特長を理解することは将来的に高効率光触媒能の創製を行う上で重要になってくる。

本申請課題では、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の EXAFS 分析を行い、Ti 原子周りの幾何学的配位状態、サイズ、N ドープ効果の定量化を行った。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

本研究では簡便な窒素 N ドープの合成法を模索し、図 1 に示す手順で合成を行った。今回分析する試料は①～⑥までの合成サンプルと、標準サンプルとして市販のアナターゼとした。測定は Ti K-edge の XANES 領域、EXAFS 領域 (4.9~5.8 keV) に対して行った。XANES には 4.98 keV 付近に pre-edge peak が現れ、このピーク形状の変化をとらえる。また、合成した N ドープ TiO<sub>2</sub> は数 10 nm の粒径であることが XRD、TEM 分析から確認されている。



測定用試料は、Spring-8 で公開している XAFS 透過試料前処理用計算コードを用いて必要量を計算し、窒化ホウ素で希釈して日本分光社製錠剤成型器で 1cm φ のペレット状に成型した。

測定は基本的に透過法を用いて分析する。錠剤成形したペレットはポリ袋に入れて適度に大きさにシールで密閉した後、スライド枠に入れる。I<sub>0</sub> と I<sub>1</sub> に流入させるガスをガス選択表で選んだ後、大流量でガス置換し、その後少流量にもどす。通常の透過法であるため、スリット幅は大きくとり、EXAFS の振動がとれるようにした。最初に XANES 領域の測定をした後、時間をかけて EXAFS 領域の測定を行った。

### 4. 実験結果と考察

図 2(a)~(c)に各サンプルにおける XANES スペクトルの結果を示す。図 2(a)は Ti K-edge 全体を示しており、各ピークの各合成条件によって吸収端に顕著な相違は見られない。Pre-edge 領域 (4965~4975 eV) の拡大図において、先行研究によると 3つのピークのうち 4964 eV 付近のものは励起子帯由来もしくは 1s → 1t1g 遷移由来で残りの 2つのピークは八面体構造における 1s → 3d ( 1s → 2t2g , 1s → 3eg ) 遷移由来と考えられている。3つのピークに顕著な差は無いが、3d 軌道の強度に微細な偏差が見られた。吸収極大付近の吸収帯構造 (4980~5010 eV) からは、市販の TiO<sub>2</sub> と比較して二つ極大ピーク (~4982 eV, ~4990 eV) の強度低下と 4986 eV 付近のピーク強度増加が観察された。N ドープ、酸素欠陥生成 (N-before シリーズ) サンプル間において顕著な偏差がみられないことから、この上記の相違は合成 TiO<sub>2</sub> の粒径に依存する偏差であり、微量にドープされた N による Ti 原子周辺の結合状態に大きな変化は見られないことが分かる。

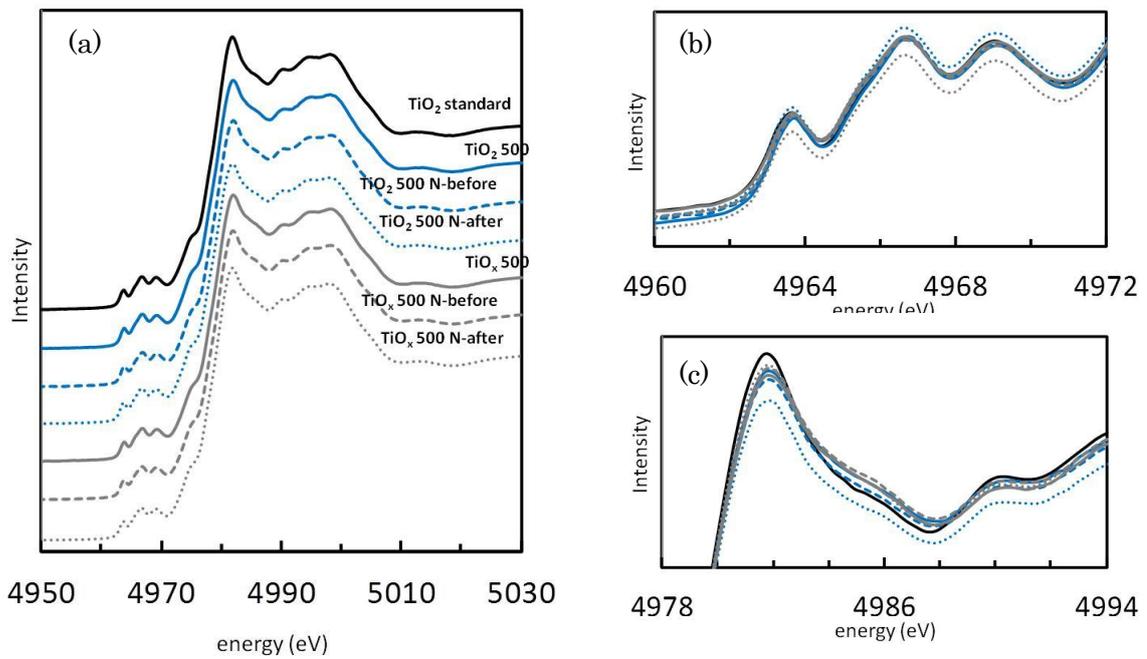


図 2. N ドープ、非 N ドープアナターゼナノ粒子における Ti-K edge XANES スペクトル (a)XANES 領域のスペクトル。(b)プリエッジの拡大図。(c)最大吸収端の拡大図。

図 3(a)と(b)は EXAFS 解析の結果を示している。また表 1 に解析によって得られた配位数 (N) と第一近接原子間距離 (R) をまとめた。N、R 両パラメータとも大きな変化は見られなかったが、TiO<sub>2</sub>-500-N-before と TiO<sub>x</sub>-500-N-before サンプルにおいて、わずかな配位数の減少が見られる。これは活性炭と N ドープによる酸素欠陥の形成が原因と考えられる。一方、第一近接酸素原子との距離はほとんど変わらない。Ceotto 等(2012)によると N ドープ量の増加は axial 位の Ti-O 間距離の減少を伴うと言われているが、本実験では axial 位と equatorial 位 Ti-O 間の分離ができなかった。

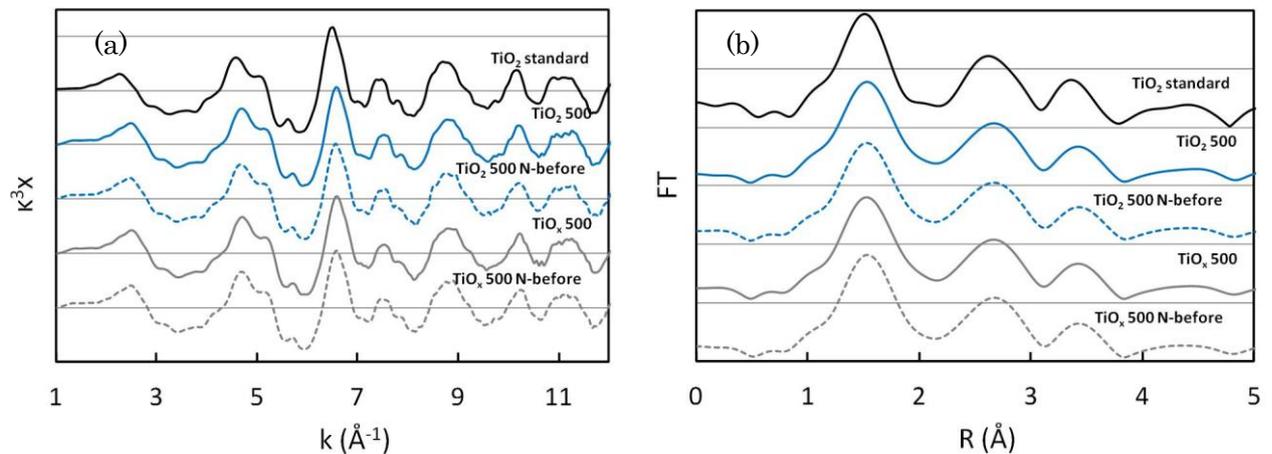


図 3. Ti K-edge EXAFS スペクトル (a)  $k^3$  荷重 Ti K-edge EXAFS (b) フーリエ変換

表 1. EXAFS 解析で得られたフィッティングパラメータ。N:配位数、R:第一近接原子間距離 (Å)

	N	R
TiO <sub>2</sub> 500	5.564	1.961
TiO <sub>2</sub> 500 N-before	5.36	1.965
TiO <sub>x</sub> 500	5.639	1.963
TiO <sub>x</sub> 500 N-before	5.552	1.966
TiO <sub>2</sub> standard	5.646	1.961

今回の結果から、アナターゼの結晶構造に対して、活性炭を入れて酸素欠陥の形成を促進させた影響はほとんど検知できなかった。しかしながら、Ti の配位数にわずかな減少が観察され、

N-ドープ合成の際に添加した尿素有の燃焼さらに活性炭の燃焼に伴う酸素欠陥形成が Ti の配位不飽和につながったと考えられる。

## 5. 今後の課題

今回は1日という時間的制約があり合成パラメータを変化させた一連のNドープTiO<sub>2</sub>サンプルを測定することはできなかった。しかしながら限られた時間で確度の高いスペクトルがとれることが分かったので、今後は合成条件毎にシリーズの試料分析を検討する。また、これまでに得られたデータの詳細な解析がまだ追いついていないことから、よりEXAFS解析に熟練する必要がある。

## 6. 参考文献

Asahi, R. et al. (2001) *Science* **293**, 269–271.  
Ceotto, M et al. (2012) *J. Phys. Chem. C* **116**, 1764-1771

## 7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

1. C. V. Ramana, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, U. Becker, W. Atuchin, V. Sh. Aliev, & V. N. Kruchinin, Spectroscopic ellipsometry characterization of the optical properties and thermal stability of ZrO<sub>2</sub> films made by ion-beam assisted deposition. *Applied Physics Letters*, **92** (2008) 011917.
2. C. V. Ramana, A. Ait-Salah, S. Utsunomiya, A. Mauger, F. Gendron & C.M. Julien, Spectroscopic and chemical imaging analysis of lithium iron triphosphate. *Journal of Physical Chemistry C* **111**(2007) 1049-1054.
3. C. V. Ramana, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, C. M. Julien, & U. Becker, Structural stability and phase transitions in WO<sub>3</sub> thin films. *Journal of Physical Chemistry B*, **110** (2006) 10430-10435.
4. C.V. Ramana, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, & U. Becker, Formation of V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals by thermal reduction of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films. *Solid State Communications*, **137** (2006) 645-649.

## 8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

アナターゼ、ナノ粒子

## 9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい(2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。))

- |                |                          |
|----------------|--------------------------|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期：           年    月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出  | (提出時期： 2014 年度末)         |