

## 電解メッキ法による金ナノワイヤーの作製 Fabrication of Au nanowire by electroplating method.

加藤宏朗<sup>1</sup>, 阿久津里奈<sup>2</sup>, 渡辺忠孝<sup>3</sup>, 高野良紀<sup>3</sup>, 高瀬浩一<sup>3</sup>  
Hiroaki. kato<sup>1</sup>, Rina. Akutsu<sup>2</sup>, Tadataka. Watanabe<sup>3</sup>, Yoshiki. Takano<sup>3</sup>, Koichi. Takase<sup>3</sup>

Abstract: We have fabricated gold nanowires using anodic porous alumina nanohole for realization of TiO<sub>2</sub>/Au nanowire core-shell.

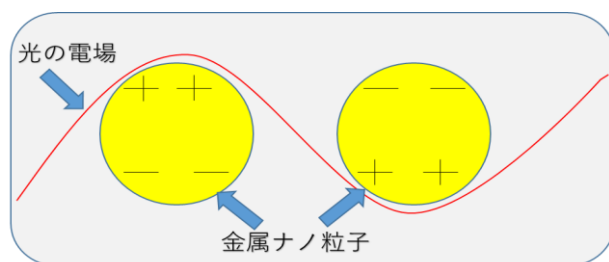
### 1. はじめに

近年, 地球温暖化により二酸化炭素を排出しない再生可能なエネルギーに注目が集まっている. 太陽光を利用する再生可能なエネルギーは, 光・電気変換と光・水素変換と光・熱変換の 3 種類があり, エネルギーの有効利用にはその蓄積が重要である. 光・電気変換の場合, 電気を蓄積させるために膨大な費用と土地が必要になるが, 光・水素変換の場合は, 比較的安価にエネルギーを蓄積することが可能である.

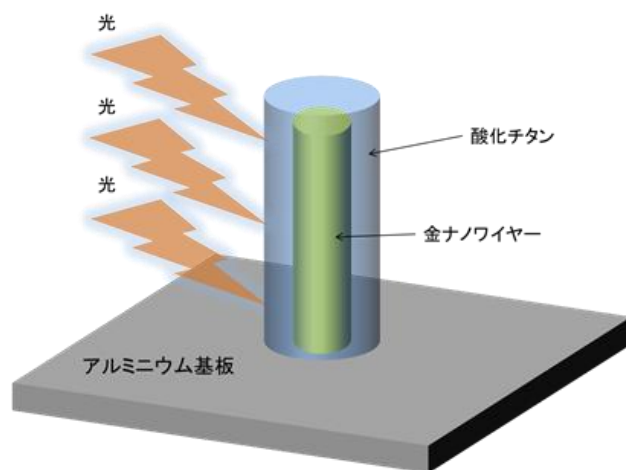
通常, 光を用いて水素を発生させるには, 水を光触媒によって分解する方法が取られる. しかしながら, 自虐性がなく安定した光触媒作用を示す酸化チタンは, バンドギャップが大きく, 太陽光にわずかしか含まれない紫外線にしか反応しない. このため水素発生効率が著しく阻害される. 太陽光を有効に利用し効率の良い水素発生を行うには, 光触媒の可視光応答が必要である. 最近の研究によると酸化チタンに金ナノ粒子を塗布すると, 可視光中でも, 金ナノ粒子中の局在表面プラズモン吸収により誘起された高エネルギー電子が酸化チタンに移動し, 光触媒作用が発現する. 金属ナノドットに光が入射すると **Figure1** に示すように, 表面に分極が生じる. 作られる電場と光の電場が共鳴することで, 特定の光の波長が強く吸収される. 高効率水素発生を目指すには, 光触媒薄膜に多くの金ナノ粒子を塗布すればいいと思われるが, これでは, 触媒反応面が塗布量の増大とともに小さくなり, 太陽光に反応するようにはなるけれども, 水素発生量は小さくなる. そこで, 今回, 我々は, このような問題を解決すべく, **Figure2** に示す酸化チタン/金ナノワイヤーコアシェル複合材料を提案する. 基板に直立した金ナノワイヤーは直径方向と長手方向に起因する 2 つの波長で光を吸収するので, 金ナノ粒子を用いるときよりも効率よく高エネルギー電子の生成ができる. 酸化チタンは, この金ナノワイヤーを包み込むように成膜し, その膜

厚は, 電子正孔対のトラップとなるような欠陥を抑制するために, 可能な限り薄くする.

本研究では, このような複合材料の実現に向けて, 自立した金ナノワイヤーアレイの作製を目的とする.



**Figure 1.** Plasmon absorption



**Figure2.** TiO<sub>2</sub> and Au nanowire core-shell

### 2. 実験方法

金ナノワイヤーの作製は, 陽極酸化ポーラスアルミナ(APA)をテンプレートに使い, 電解メッキ法で APA ナノホール内へ金を埋め込むことで行った. 陽極酸化ポーラスアルミナの作製には, 2step 陽極酸化法を用いた.

APA の作製の準備として, アルミニウム基板をアセ

トンに浸し、超音波洗浄により表面の脱脂処理を行った。アルミニウム表面の凹凸を無くすために電解研磨溶液を用いて、表面の電解研磨を行った。

電解研磨したアルミニウム基板を、シウ酸(0.3M)を用いて、1st step 陽極酸化を 20 時間行い APA を成長させ、その後、クロム酸リン酸混合溶液で一度 APA を除去する。これにより、表面に規則的な凹凸をもつ。アルミニウムが露出するため、再度 1st step 陽極酸化と同じ条件で 2nd step 陽極酸化を行うと、アルミニウム表面の凹凸の影響を受け、より規則的に配列した APA が成長する。2nd step 陽極酸化は 3 時間行った。

APA のナノホール底部には、絶縁体のバリア層が存在も、電流が流れにくいので、バリア層を除去するため電圧を段階的に下げていく電圧降下処理を行い、バリア層に亀裂を入れた。電圧降下処理により亀裂を生成させた後、亀裂を広げるため、リン酸溶液(5wt%)に浸し、エッチングを行った。APA のナノホール底部への金の埋め込みは、金メッキ液を用い、電解メッキ法によって行った。

試料の評価には、走査型電子顕微鏡(SEM)と正反射測定を用いた。

### 3. 実験結果

エッチングの時間を 10 分、電解メッキの時間を交流で 30 秒、直流で 10 分で行った試料(Sample1)の断面 SEM 像を **Figure3** に示す。金ナノワイヤーが生成されているのは確認出来たが、観察する場所によって生成されていない場所もあった。

エッチングの時間を 5 分、電解メッキの時間を交流で 30 秒、直流で 5 分を行った試料(Sample2)の断面 SEM 像を **Figure4** に示す。Sample1 に比べて均等に生成されているが、埋め込みは少なかった。

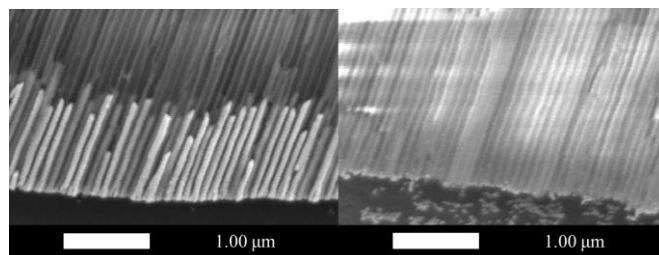
正反射測定の結果を **Figure 5** に示す。Sample1 は反射率に大きな変化がないのに対し、Sample2 では約 480 nm で大きな吸収が確認された。

### 4. 考察

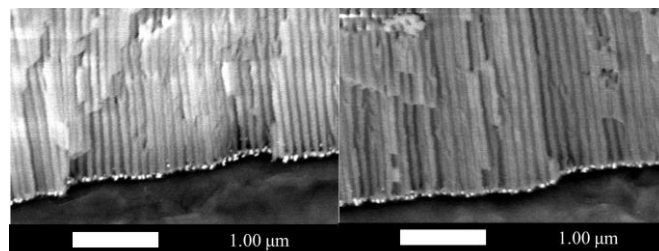
今回、金ナノワイヤーの作製に成功したが、均一に埋め込むことが出来なかった。これはバリア層が均一にエッチングされなかったためだと考えられる。

また、本来金ナノ粒子のプラズモン吸収は約 530 nm で起こるとされているが、Sample2 では約 480 nm でプラズモン吸収と考えられる吸収が確認された。この吸収波長のずれは、粒径によるものだと考えられる。

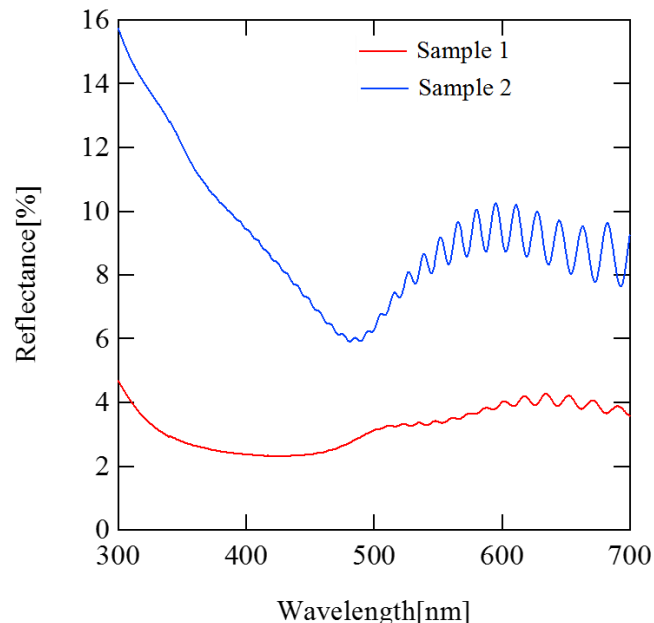
今後は、より均一な金ナノワイヤー作製のため、エッチングの時間によって、金ナノワイヤーの成長がどのように変化するかを考える必要がある。



**Figure 3.** SEM image of Sample 1



**Figure 4.** SEM image of Sample 2



**Figure5.** Reflectance measurement of Au nanowire

### 5. 参考文献

- [1]「ナノサイズの金属粒子で光と色を操る」 立間 徹  
[https://www.jstage.jst.go.jp/article/seisankenkyu/64/5/64\\_789/\\_pdf/-char/ja](https://www.jstage.jst.go.jp/article/seisankenkyu/64/5/64_789/_pdf/-char/ja)