

可視光応答型光触媒 TiO<sub>2</sub>/金ナノワイヤーコアシェルアレイの作製Fabrication of TiO<sub>2</sub>/Au nanowire core-shell array for visible light responsive photocatalyst○押尾海人<sup>1</sup>, 高瀬浩一<sup>2</sup>, 清水智弘<sup>3</sup>, 遠山岳史<sup>4</sup>Kaito Oshio<sup>1</sup>, Kouichi Takase<sup>2</sup>, Tomohiro Shimizu<sup>3</sup>, Takeshi Toyama<sup>4</sup>

Abstract: Au nanowire absorbs two wavelengths of light resulting from longitudinal direction and diameter direction in the visible-light region by localized surface plasmon resonance (LSPR). Therefore, TiO<sub>2</sub>/Au nanowire plasmonic photocatalyst is expected as new visible-light responsive photocatalyst. In this study, we investigated the condition of Au nanowires by pulse plating for fabricating TiO<sub>2</sub>/Au nanowire core-shell array.

## 1. はじめに:

テクノロジーの発展に伴い、化石燃料の資源枯渇や温出効果ガスによる地球温暖化が問題視されている。そこで、近年ではこの問題解決の担い手として水素が注目されている。水素はエネルギー生成時に水のみを排出するため、温出効果ガスを排出せず、資源枯渇の危険性が低い利点がある。そして、水素生成法として光触媒と太陽光による方法が注目されている。光触媒のバンドギャップ以上の光を光触媒に照射すると、価電子帯の電子が伝導帯に励起し、励起した電子によって水素を生成することが可能である。この方法は温出効果ガスの排出および資源枯渇の危険性が低く、また太陽光を有効活用できる点からクリーンな水素生成法である。しかし、代表的な光触媒の酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)は紫外線にしか活性を示さず、実用化には可視光域において活性を示す光触媒の開発が求められている。

そこで、近年では金ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)による可視光吸収を利用したプラズモニック光触媒に注目されている<sup>[1]</sup>。金ナノ粒子はLSPRによって可視光を吸収し、励起した電子がTiO<sub>2</sub>の価電子帯に移動することで可視光域においても光触媒活性を示す(Fig.1)。そこで、演者らはプラズモニック光触媒の更なる光触媒活性向上のためにTiO<sub>2</sub>/金ナノワイヤーコアシェルアレイを提案する(Fig.2)。金ナノ粒子はLSPRによって波長約530 nmの光を吸収するが、金ナノワイヤーは直径方向と長手方向に起因する2つの波長の光を吸収する<sup>[2]</sup>。また、金ナノワイヤーをTiO<sub>2</sub>で塗布したコアシェルアレイを作製することにより、触媒反応面積が増大し、光触媒活性向上が期待できる。そこで、本研究ではTiO<sub>2</sub>/金ナノワイ

ヤーコアシェルアレイの作製の前段階として、パルスめっきによる金ナノワイヤーの作製条件について検討を行った。

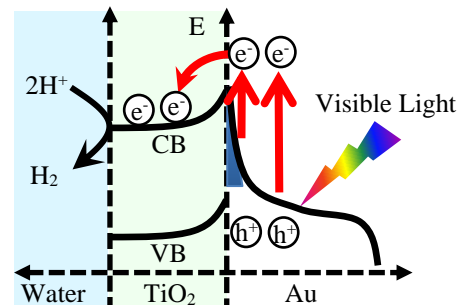


Fig.1 Energy diagram for the production of H<sub>2</sub> from water over TiO<sub>2</sub>/Au plasmonic photocatalyst.

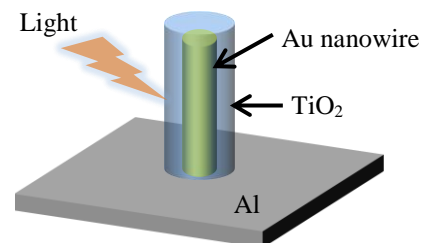


Fig.2 TiO<sub>2</sub>/Au nanowire core-shell array.

## 2. 実験:

Al基板をシュウ酸溶液中で2-step陽極酸化を行い、高規則配列性ナノ細孔を持つ陽極酸化ポーラスアルミナ(APA)を作製した。つぎに、APAの底部にある絶縁体であるバリア層を除去するために、電圧降下処理およびポアワイドニング(PW)処理を行った。その後、3分間めっきを行うことで金ナノワイヤーを作製した。つぎに、APAをクロム酸リン酸混合液でエッチングを行い、金ナノワイヤーを露出させた。得られた生成物のキャラクターゼーションは、拡散反射測定および走査型電子顕微鏡(SEM)観察により行った。

### 3. 結果：

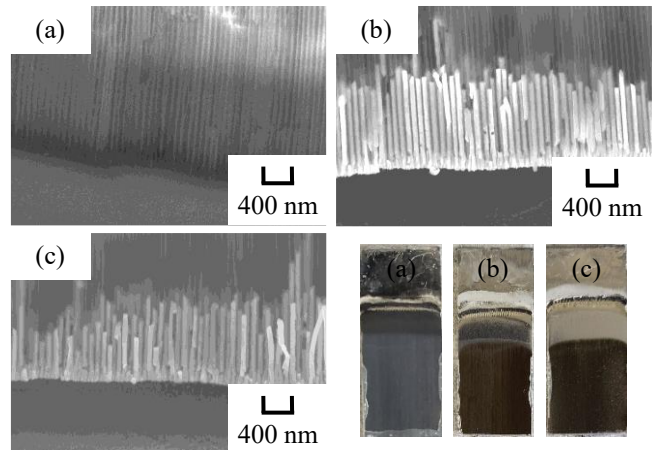
印加電圧を変化させ得られた金ナノワイヤーの SEM 写真を図 3 に示す。印加電圧 1.25 V で金めっきした試料は APA の底部に金の析出が確認できず、試料の着色は確認できなかった。一方で、印加電圧 2.5 V では金ナノワイヤーの作製が確認でき、平均長さは 1.4  $\mu\text{m}$  であった。印加電圧 5.0 V では金ナノワイヤーの作製が確認できたが、印加電圧 2.5 V で作製した金ナノワイヤーと比べると不均一であり、最大値は約 2.2  $\mu\text{m}$ 、最小値は約 200 nm であった。つぎに、印加電圧を変化させ得られた APA のエッチング後の金ナノワイヤーの SEM 写真を図 4 に示す。印加電圧 1.25 V では金の析出は確認できず、Al 基板のみが確認できた。一方で、印加電圧 2.5, 5.0 V では Al 基板表面全体に露出した金ナノワイヤーが確認できた。また、APA のエッチング後の金ナノワイヤー表面の SEM 写真から、金ナノワイヤーの平均間隔は約 30 nm、平均直径は約 80 nm であることが確認できた。つぎに、印加電圧を変化させ得られた金ナノワイヤーの拡散反射スペクトルを図 5 に示す。印加電圧 1.25 V では Al 基板に金が確認できなかったことから、可視光域および紫外域においても吸収ピークは確認できなかった。一方で、印加電圧 2.5, 5.0 V は可視光域から紫外域まで光吸収をし、印加電圧 2.5 V の方が高い光吸収能を示した。

### 4. まとめ：

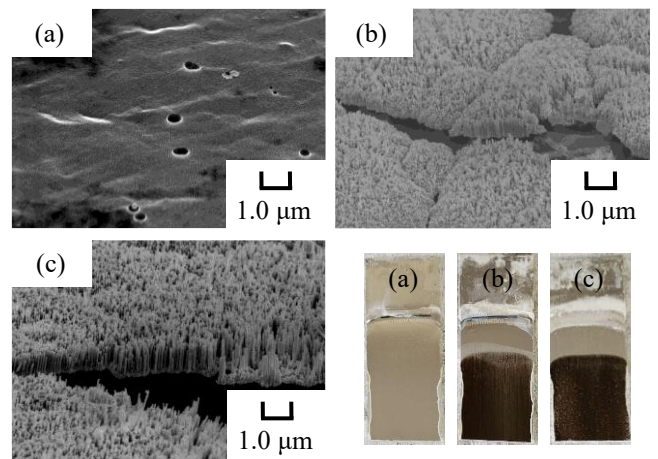
パルスめっきにより高規則配列性金ナノワイヤーの作製を行った。印加電圧 2.5, 5.0 V では高規則配列性金ナノワイヤーが作製できた。また、可視光域および紫外域において高い光吸収が確認できた。

### 5. 参考文献：

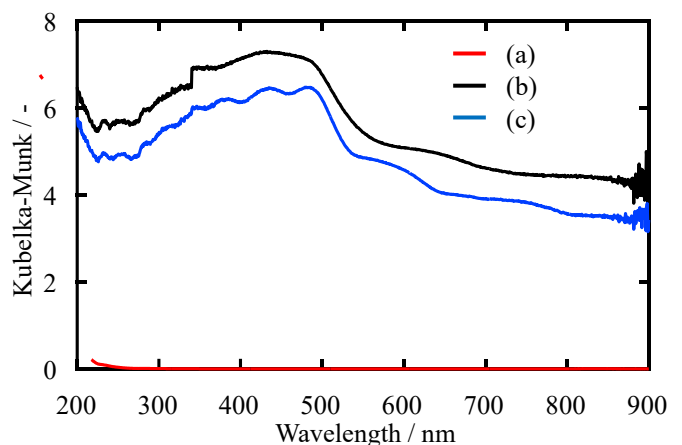
- [1] “プラズモンナノ材料の最新技術”，山田 淳，シーエムシー出版，(2009).
- [2] “Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles”，Stephan Link, Mostafa A. El-Sayed, *The Journal of Physical Chemistry*, **103**, 4212-4217 (1999).



**Fig.3** Cross-sectional SEM images of Au nanowires with APA. Applied voltage / V, (a) : 1.25, (b) : 2.5, (c) : 5.0



**Fig.4** Cross-sectional SEM images of Au nanowire exposure. Applied voltage / V, (a) : 1.25, (b) : 2.5, (c) : 5.0



**Fig.5** Diffuse reflectance spectra of Au nanowires exposure transformed by the Kubelka-Munk function. Applied voltage / V, (a) : 1.25, (b) : 2.5, (c) : 5.0