

Ag ナノ粒子/陽極酸化 TiO₂ ナノチューブ複合体の作製と光化学特性

(豊橋技術科学大学) ○近江隼人・河村剛・Darren Leclere・武藤浩行・松田厚範

【緒言】

TiO₂ は色素増感型太陽電池(DSSC)の電極や光触媒としての応用が進んでいる。この TiO₂ に表面プラズモン共鳴(SPR)を示す Ag ナノ粒子を析出させることで、DSSC や光触媒の特性を飛躍的に向上させることができると予測されている。しかし特性の向上には TiO₂ と Ag ナノ粒子の形態を精密に制御する必要がある。そこで本研究では陽極酸化処理により透明導電膜(FTO)上に垂直配向した TiO₂ ナノチューブを形成し、その細孔内に Ag ナノ粒子を析出させることで一次元の電子伝導を示す Ag ナノ粒子/TiO₂ ナノチューブ複合体を作製し、光化学特性の評価を行った。

【実験方法】

透明導電膜(FTO)付ガラス基板上に、40 W で 10 h、Ar 雰囲気下で高周波スパッタした金属チタンを、各種条件下で陽極酸化処理した。電解液にはエチレングリコール(EG)、NH₄F、H₂O の混合溶液を室温で 1 時間攪拌し、さらに 1 晩エージングしたものを使用した。それぞれのモル比は EG:NH₄F:H₂O = 97.7:0.3:2 とした。得られた TiO₂ ナノチューブは、530 °C で 4 h の熱処理を行った。その後、1 wt% の 3-アミノプロピルトリメトキシシランのメタノール溶液に 1 h 浸し、メタノールで洗浄した。さらに 0.01 M の硝酸銀水溶液に浸したまま紫外光(1 mW/cm², <430 nm)を照射することでナノチューブの細孔内に Ag ナノ粒子を析出させた。

【結果および考察】

40 V で 55 分間陽極酸化処理した試料の断面 SEM 像を Fig.1 に示す。挿入図は同じ試料の上面図である。口径約 51 nm、チューブ長約 3.9 μm の TiO₂ ナノチューブが、薄い Ti の層を挟んで FTO 基板に垂直に配向していた。電圧と処理時間を変化させることで、口径 30~60 nm、チューブ長 ≤3.9 μm の範囲で任意の形態の TiO₂ ナノチューブを作製することができた。熱処理前、熱処理後、Ag ナノ粒子析出後のサンプルの X 線回折の結果を Fig.2 に示す。熱処理を行う前 TiO₂ はアモルファスであったが、530 °C で熱処理を行うことでアナターゼ結晶が析出することを確認した。Ag ナノ粒子を析出させた試料では 44°付近と 64°付近に Ag 由来のピークが確認された。また試料を透過型電子顕微鏡によって観測したところ、チューブ内に 10-20 nm 程の Ag ナノ粒子が析出していることが分かった。その後、紫外光照射下でのメチレンブルー消色反応及び DSSC の作製・評価を行った。Ag ナノ粒子を析出させた試料はそうでない場合と比較して各種特性が大きく向上していることが確認された。これは Ag ナノ粒子を析出させたことで紫外光照射により励起された電子が TiO₂ 伝導帯から Ag へ移動し、TiO₂ 内での電子と正孔の再結合が抑制されたことが主な要因と考えられる。

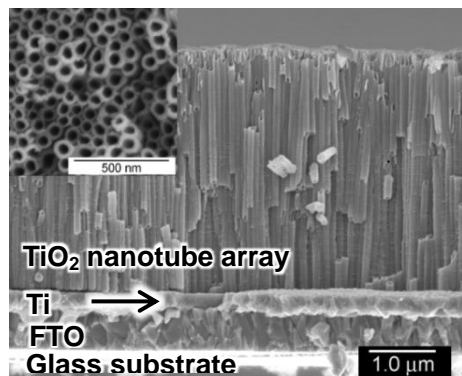


Fig.1 Cross-sectional SEM image of TiO₂ nanotube array on an FTO glass substrate. The inset shows the top view of the sample.

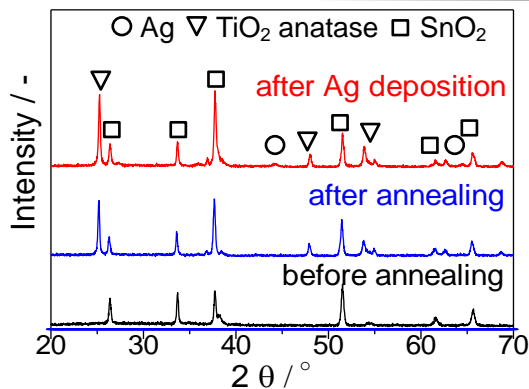


Fig.2 XRD patterns of TiO₂ nanotube array before and after annealing at 530 °C and subsequent Ag deposition.