

# TiO<sub>2</sub> ナノチューブアレイへの Ag の充填および構造評価 (豊橋技術科学大学) ○藤田浩輔, X. Wei, 河村剛, 武藤浩行, 松田厚範\*

○ K. Fujita, X. Wei, G. Kawamura, H. Muto, A. Matsuda\*

\*問合せ先 : E-mail matsuda@ee.tut.ac.jp

## 【緒言】

TiO<sub>2</sub> ナノチューブアレイ(TNTs)は, Ti 基板を陽極酸化することで得られる自己組織化した TiO<sub>2</sub> のナノ構造体であり, チューブ形状による大きな比表面積と異方性を有する材料である. この TNTs に, 可視光照射下で局在表面プラズモン共鳴を引き起こす貴金属ナノ粒子を均一に担持することで, 高効率な色素増感太陽電池<sup>[1]</sup>や光触媒の部材として利用できる. また, TNTs に貴金属を充填することで, 貴金属充填ポーラスアルミナの研究で報告されているようなバイオセンサ<sup>[2]</sup>や構造色を有する材料への応用<sup>[3]</sup>のほか, Ag と TiO<sub>2</sub> のナノ周期構造によるメタマテリアルへの応用が期待される. しかし, TNTs への金属担持や充填の制御は困難であり, 欠陥のない理想的な材料の作製例はほとんどない. 本研究ではまず, TNTs への密な Ag 充填プロセスを確立するため, 電気めっき法を用いて Ag の充填を行う際の条件を詳細に検討し, 得られた試料の構造観察を行った.

## 【実験方法】

NH<sub>4</sub>F : H<sub>2</sub>O : エチレングリコール=0.3 : 2.0 : 97.7 (wt%)となるよう混合した電解液を用いて, 30 V, 2 h, 20°C の条件で Ti 基板を陽極酸化後, 超音波処理により Ti 基板上的 TNTs を取り除き, 再度同じ条件で陽極酸化することで, Ti 基板上に直径 : 40-50 nm, 膜厚 : 2.5 μm の TNTs を作製した. このとき, 陰極には Pt 棒を使用した. 続いて, 1 M の(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に TNTs を浸して, -1.5 V の電圧を 4 s 印加することで, TNTs の濡れ性を向上させつつチューブ下部を還元させた. このとき, 対極には Pt 棒, 参照極には Ag/AgCl(飽和 KCl)を使用した. その後, 3.397 g (0.02 mol)の AgNO<sub>3</sub> と 27.024 g (0.3 mol)の CH<sub>3</sub>CH(OH)COOH を混合した溶液に, 5 M の NaOH 水溶液を少しずつ加えることで pH を 7 に調整後, 100 ml になるまで H<sub>2</sub>O を添加してめっき液を作製した. このめっき液に試料を浸し, 50°C, 300 rpm で攪拌しながら, 定電流パルス(-50 mA cm<sup>2</sup>, 1 s → 0 mA, 7 s) を 10 回繰り返すことにより, TNTs に Ag の充填を行った. このとき, 対極には Pt 棒, 参照極には Ag/AgCl(飽和 KCl)を使用した.

## 【結果と考察】

Fig.1 に電気めっき前後の TNTs の断面 SEM 像を示す. Fig.1(a)より, Ti 基板上に TNTs が形成できていることが確認できる. Fig.1(b),(c)において, 黒点線内で見られるような白いものは Ag であるが, Fig.1(b)より, 1 回の電流パルスで電気めっきを行った TNTs では, TNTs 下部のみで Ag ナノ粒子が析出しており, Fig.1(c)の 10 回の電流パルスで電気めっきを行った TNTs では, TNTs の上部まで Ag が密に充填できていることが確認できる. 以上より, 最初の電流パルスで TNTs の下部から析出した Ag ナノ粒子が, その後の電流パルスによって成長し, 最終的には TNTs に Ag を充填させることができたと考えられる.

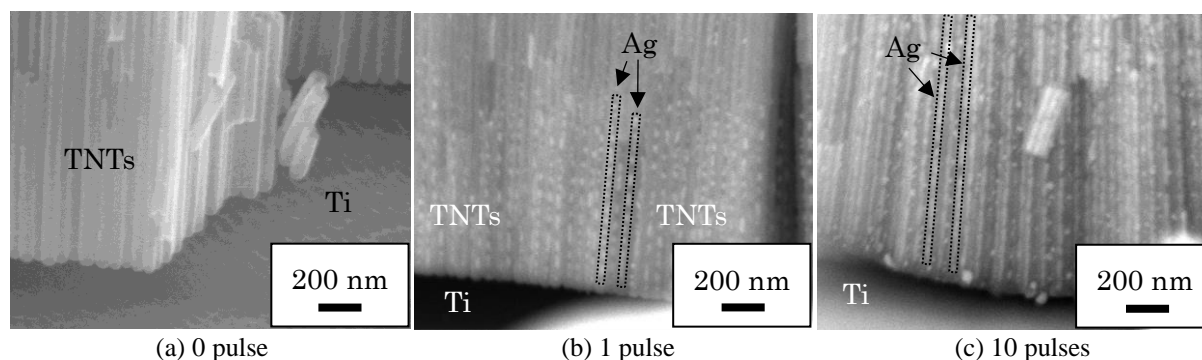


Fig.1 Cross-sectional SEM images of TNTs before and after Ag deposition.