

## 3P061

### 金ナノ構造体修飾による単結晶酸化チタンの可視光応答

(北大院理) ○奈良正伸, 池田勝佳, 村越敬

#### 【序論】

酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )電極の表面に色素を吸着させた色素増感太陽電池では、励起色素から  $\text{TiO}_2$  伝導帯へと電子が注入され光電流が生じる。一方、最近になり  $\text{TiO}_2$  などの半導体電極表面に金属ナノ粒子を修飾した場合でも、金属から半導体へ電子移動が生じている可能性がいくつかのグループにより報告されている[1-3]。その電子移動反応は、金属ナノ粒子のプラズモン共鳴を励起することで生じていることが確認されている。しかし、電子移動の詳細な機構や電子移動に付随してどのような電極反応が進行しているのかなど、明らかになっていない点が多い。金属ナノ構造のプラズモン共鳴特性は、一般にその形状に依存することが知られている。そこで本研究では可視光領域に強いプラズモン吸収を示す金ナノギャップ構造体とその電極表面に大面積に修飾し、光電流応答に対するプラズモン吸収との相関を調べた。また、種々の面方位をもつ単結晶酸化チタン電極を用い、その電極表面方位の影響を調べた。

#### 【実験】

n 型  $\text{TiO}_2$  単結晶基板(0.05 wt% Nb ドープ、 $10 \times 10 \times 1$  or 0.5 mm)を 20 %HF 水溶液中に 10 分間浸漬させ、その後電気炉で焼成しステップ-テラス構造をもつ清浄表面を得た。紫外光照射により基板表面を親水化させ、ポリスチレンビーズを表面に並べた。これをマスクとして金を蒸着する Angle-Resolved Nanosphere Lithography(NSL)法によって、ナノメートル程度の微小ギャップを有する規則配列金ナノダイマー構造体を作成した。作成した基板の消光スペクトル測定と原子間力顕微鏡(AFM)観察によって構造体評価を行い、その後光電気化学測定を行った。光電流の測定には光源として Xe ランプ(500 W)を使用し、光学フィルターを用いて 400 nm 以下の紫外光を除去した。 $\text{TiO}_2$  基板とのオーミックコンタクトには In-Ga 合金を用い、対極に白金線、参照極に Ag/AgCl、支持電解質溶液に 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を用いた。

#### 【結果】

Fig.1 は表面洗浄後に取得した  $\text{TiO}_2(100)$  の AFM 画像である。高さ約 0.3 nm のステップ-テラス構造が確認でき、表面が原子レベルにフラットであることがわかる。Fig. 2(a)は NSL 法によって金ナノダイマー構造を導入した  $\text{TiO}_2$  基板(Au-NSL/ $\text{TiO}_2$ )の AFM 画像である。微小ギャップを有する高さが約 30 nm の金ナノダイマー構造体を確認された。Fig. 2(b)は作成した基板の消光スペクトルである。ダイマー

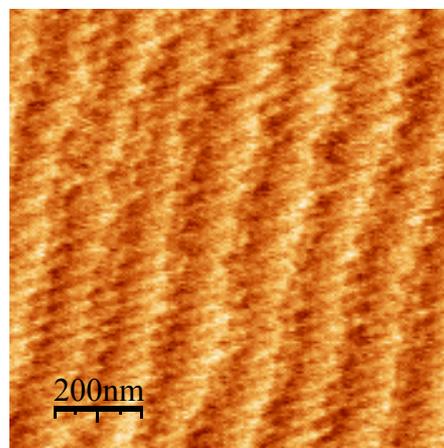


Fig.1  $\text{TiO}_2(100)$ の AFM 像.

の長軸方位に偏光した光を入射すると、可視光領域にブロードな吸収が見られ、短軸方位に偏光した光では消失した。このような偏光依存性をもつ吸収は金ナノギャップ構造体に特有のプラズモン特性であり、TiO<sub>2</sub>電極表面の金ナノギャップ構造体の大面積修飾に成功したと考えられる。

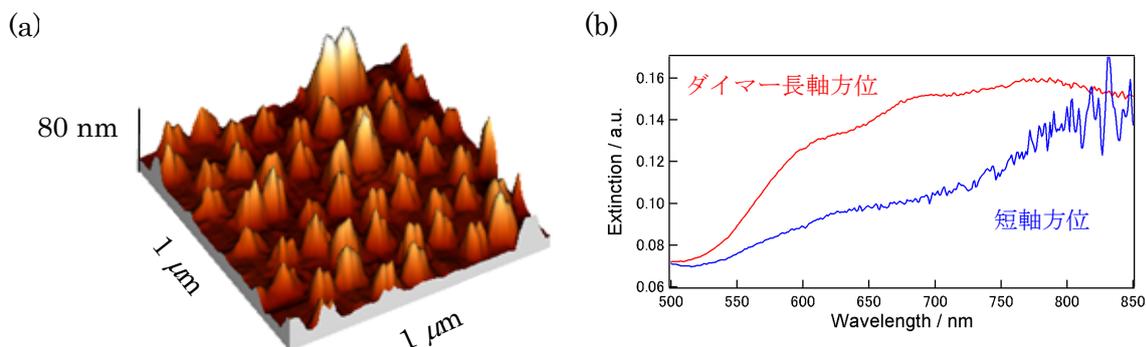


Fig.2 (a) Au-NSL/TiO<sub>2</sub>(100)基板の AFM 画像.(b)Au-NSL/TiO<sub>2</sub>(100)の消光スペクトル.

次に Au ナノダイマーによる TiO<sub>2</sub> の可視光応答性を調べるために光電気化学測定を行った。Fig.3(a)は + 400 mV vs. Ag/AgCl に電位を保持して測定を行った光電流応答である。波長 480 nm 以上の照射時に明瞭な電流応答が観察された。このような応答は金ナノギャップ構造体を導入する前の TiO<sub>2</sub>(100)基板では見られなかった。また光電流の励起波長依存性を調べるために、アクションスペクトルを測定したところ、620 nm 付近にブロードなピークをもつ光電流応答が得られた(Fig.3 (b))。この光電流応答は金の局在表面プラズモン共鳴に起因するものだと考えられる。また、本系における電子ドナーとしては水以外に考えにくいいため、水の光分解反応が進行しているものと考えられる。当日は光電流応答の偏光性、基板の面方位依存性についても議論する。

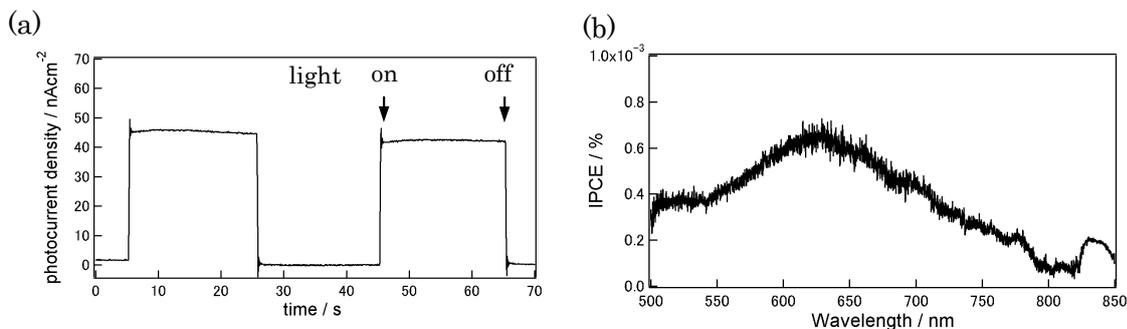


Fig.3 (a) Au-NSL/TiO<sub>2</sub>(100)電極の光電流応答. 保持電位 +400 mV、入射光強度 140 mW、入射光波長 > 480 nm. (b)Au-NSL/TiO<sub>2</sub>(100)電極のアクションスペクトル.

[1]Y. Nishijima, H. Misawa *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 2031.

[2]Y. Tian, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 7632

[3]Mark W. Knight *et al.*, *Science*, **2011**, 332, 702.