

**気相パルスレーザーアブレーション法による
Ag ナノ粒子内包担持型 TiO₂ 複合ナノ構造の創製と可視光励起触媒活性**
**Synthesis of Ag-nanoparticle-including TiO₂ composite nanostructures
by vapor-phase pulsed laser ablation applied to visible-light-operating photocatalysts**

阿南高専¹, 甲南大理工², 徳島大理工³

○(B) 荒木 崇志¹, (B) 今井 武史¹, 吉田 岳人¹, 梅津 郁朗², 原口 雅宣³

NIT, Anan College¹, Konan Univ.², Tokushima Univ.³

○ Takashi Araki¹, Takeshi Imai¹, Takehito Yoshida¹, Ikurou Umezu², Masanobu Haraguchi³

E-mail: 6171010@st.anan-nct.ac.jp

我々は気相パルスレーザーアブレーション (PLA) 法を用いて, TiO₂ 薄膜への Ag ナノ粒子担持による可視光励起プラズモンニック光触媒の創製を目指している. 本報告では, 気相 PLA 法及び短時放射加熱 (RTA) 法により Ag ナノ粒子内包担持型複合ナノ構造を作製し, 構造・光学特性及び可視光励起触媒活性を評価した結果を報告する. 本複合ナノ構造では, 下層 TiO₂ を主触媒, 上層 TiO₂ を Ag ナノ粒子の液相への溶出を防ぐ保護層として機能させることを目的としている[1].

TiO₂ 薄膜及び Ag ナノ粒子は, それぞれ 13 Pa の O₂, He ガス中において, Q-スイッチ Nd:YAG レーザー (第 4 高調波 266 nm) を TiO₂, Ag ターゲットに集光照射して作製した. Si 及び SiO₂ 基板上に TiO₂ 薄膜 (膜厚 40 nm) を堆積後, RTA (600 °C, 60 sec) を施しアナターゼ型とした. 次に Ag ナノ粒子を薄膜上に堆積し, RTA (250 °C, 60 sec) を施して粒子の球状化を図った. さらにその層上に TiO₂ 薄膜 (膜厚 20 nm) を堆積し, TiO₂ 薄膜/ Ag ナノ粒子/ TiO₂ 薄膜の 3 層構造を形成した. **Fig.1** に, 作製した複合ナノ構造の断面模式図を示す. また, 参照試料として Ag ナノ粒子のみ除いた TiO₂ 薄膜試料を作製した. 走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面構造観察, 波長 200-1100 nm における光透過スペクトル測定, 及びメチレンブルー (MB) 分解法による可視光 (410 nm) 照射下での光触媒活性測定を行った.

Fig.2 に, TiO₂ 薄膜上に Ag ナノ粒子を堆積後, RTA を施した試料の表面 SEM 観察画像を示す. TiO₂ 薄膜上において, Ag ナノ粒子は定性的に円形となることが確認できた. Ag ナノ粒子は面積平均粒径 $d_m = 26.5$ nm, 平均真円度 0.9 であることから, 局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) により波長 400 nm 付近で光吸収が生ずると考えられる[2]. **Fig.3** に, 複合ナノ構造及び TiO₂ 薄膜における MB 水溶液濃度の光照射 (410 nm) 時間依存性を示す. 未照射での吸光度を C_0 , 各照射時間における吸光度を C とし, C/C_0 を濃度とした. 180 min 照射後において, 複合ナノ構造は TiO₂ 薄膜と比較して光触媒活性が約 3 倍になった. Ag ナノ粒子の LSPR による光吸収が, 光触媒活性の増強に寄与したと考えられる. しかし本構造における光触媒活性は, TiO₂ 薄膜/ Ag ナノ粒子の構造[3]と比較して低い. TiO₂ 薄膜上に堆積した Ag ナノ粒子は, 基板上に直接堆積した場合と比較して球状化が不十分で LSPR が生ずるホットスポット密度が低かったこと, また上層 TiO₂ の膜厚・結晶性に課題があることが理由として推察される.

Ref. [1] L. Zilberberg, S. Mitlin, H. Shankar, M. Asscher, J. Phys. Chem. C **119**, 28979 (2015).

[2] 荒木, 吉田, 梅津, 原口, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会予稿集, 19a-A404-6 (2018).

[3] 荒木, 今井, 吉田, 梅津, 原口, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会予稿集, 18a-136-7 (2018).

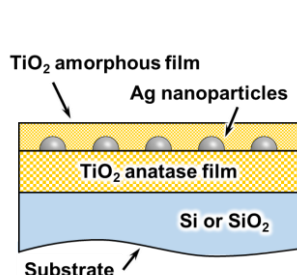


Fig.1 Cross-sectional schematic of TiO₂/Ag nanoparticles (NPs)/TiO₂ nanostructures.

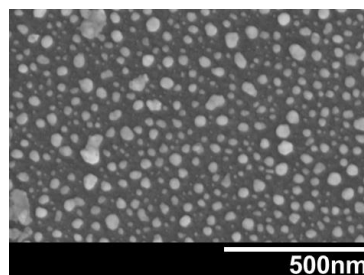


Fig.2 Surface FESEM image of post-annealed Ag NPs deposited onto TiO₂ thin film.

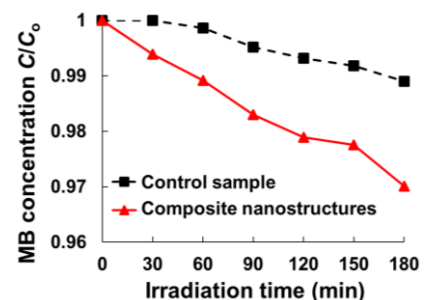


Fig.3 Photocatalytic activities of TiO₂/Ag NPs/TiO₂ nanostructures and control sample.