

平成 30 年 5 月 28 日現在

機関番号：34315

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17505

研究課題名(和文) 光触媒の表面構造制御とキャリア制御による高性能濡れ性スイッチングの開発

研究課題名(英文) Study on photoresponsive wettability switching by combination of topological surface structure and photo-generated carrier control

研究代表者

小林 大造 (Kobayashi, Taizo)

立命館大学・理工学部・准教授

研究者番号：20557433

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：高速かつ可逆的に酸化チタンの濡れ性を光照射により変化できれば、ワイヤレスな液体操作への応用が期待できる。本研究では撥水化速度に優れるルチル型酸化チタン膜へバイアス電圧を印加し、光生成キャリアの動きの促進/抑制による親水化/撥水化の双方の光応答速度の高速化を目指した。光応答性の改善と濡れ性変化幅を増幅する表面構造としてT字断面形状のピラーアレイ表面構造とルチル型結晶構造制御を組み合わせることで撥水化に要する時間を180分から6分へ短縮した。さらに高温・低圧条件でスパッタ成膜して得られたルチル型酸化チタン膜に0.9Vのバイアス電圧を印加することで顕著な濡れ性変化の促進を確認した。

研究成果の概要(英文)：Since surface tension becomes more dominant physical factor in microfluidic phenomenon, capillary pumping has been utilized as a passive liquid manipulation mechanism for lab-on-a-chip applications. In this project, widening of switching range of photoresponsive wettability on TiO₂ photocatalyst was studied by applying topological micro-structure to its surface. The wettability reversal time was shortened from 180 min to 6 min by employing micro pillar array with T-shaped cross-sectional structure. Also, the rutile-TiO₂ surface prepared by sputtering at higher substrate temperature (>500 C) showed wider and faster photoresponsive wettability change under UV irradiation with DC-bias voltages at around 0.9V.

研究分野：薄膜材料, 表面界面物性

キーワード：酸化チタン ルチル型結晶構造 表面幾何学構造 Cassie-Baxter表面 光触媒 光応答性 濡れ性スイッチング

1. 研究開始当初の背景

酸化チタンをはじめとした光触媒材料は光照射により濡れ性を変化する性質を持つことが報告されている。濡れ性を能動的に変化可能な機能性表面は光による毛細管力の操作などへ応用が期待できる。将来的な応用を視野に入れると濡れ性の変化幅の拡大、および濡れ性の可逆変化の高速化が重要な課題であった。研究開始当初、これらの課題に対して、研究者らは表面幾何学構造の制御および酸化チタンの結晶構造制御により光応答型濡れ性スイッチングの高性能化に取り組んできた。

2. 研究の目的

本研究では、光照射による光触媒表面の濡れ性変化を表面幾何学構造により増幅し、さらにキャリア制御により濡れ性変化を高速化することを試みる。光触媒は光生成キャリアが表面近傍で反応することで水分子吸着サイトを形成し、濡れ性変化を起こす。電子と正孔を印加電圧の極性により制御し、濡れ性スイッチングとの関連性を調べ、メカニズムを解明し、高性能な光応答型濡れ性スイッチング機能表面を開発することを目的として研究に取り組んだ。

3. 研究の方法

平成 28 年度は酸化チタン光触媒薄膜の光応答性の改善と濡れ性変化幅の増幅に取り組んだ。酸化チタン薄膜の結晶構造制御により光応答性を改善し、表面構造の設計と最適化により濡れ性変化幅を増幅した。

平成 29 年度は光応答性の優れたルチル型酸化チタン薄膜へバイアス電圧印加と光照射を組み合わせることで濡れ性変化の高速化の効果を確認した。バイアス電圧を酸化チタン薄膜へ印加するためのワイヤレス電源として薄膜光電池のオンチップ集積化のためのプロセスを開発し、試作と動作確認を行った。

4. 研究成果

(1) 濡れ性変化幅の増幅の検討

酸化チタン薄膜の濡れ性変化幅を増幅する表面構造として傘構造付きマイクロピラーアレイ (図 1) の設計および加工プロセスを開発した。図 1 において、ピラー同士の間隙にエアが存在する場合は超撥水性を示す。しかし、間隙部が濡れてエアが存在できなくなると固液間の接触界面が大きくなるため超親水性を示す。図 1 に示した表面を用いると光照射により酸化チタン表面の接触角 θ_{TiO_2} を変化させることで間隙部の濡れを制御し、超撥水性と超親水性を切り替えることができる。傘部の角度 ψ が小さくなるとピラー同士の間隙に水が入り込むためには小さな θ_{TiO_2} が必要となる。本研究では傘部の角度と酸化チタン表面の水接触角 θ_{TiO_2} の変化範囲を最適化した。結果として光照射により

超親水性へと変化した酸化チタンを暗環境で撥水性へと戻すために要する時間を 180 分から 6 分へと短縮できた。

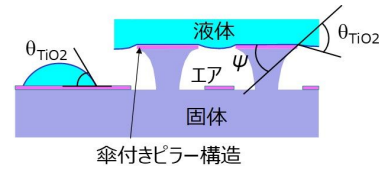


図 1. 傘付きピラー構造

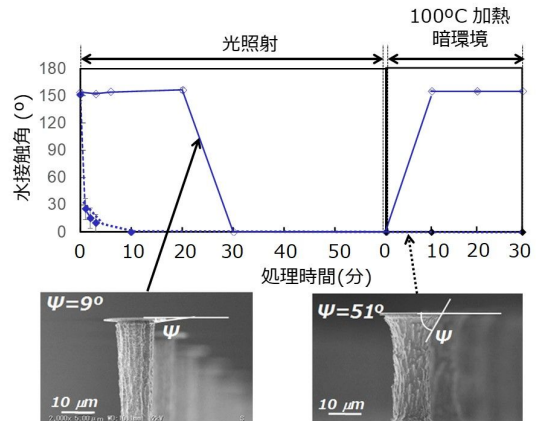


図 2. ルチル型酸化チタンを被覆したマイクロピラーアレイの濡れ性変化

(2) 光応答性の高速化の検討 結晶構造制御の効果

酸化チタン薄膜の濡れ性変化は禁制帯幅 (約 3.2eV) よりも高いフォトンエネルギー (約 390nm 以下の波長) の照射により生じる。主に光生成した正孔が酸化チタン表面のブリッジサイトにおいて反応し、水分子の吸着サイトとなる酸素空孔を生じることで親水化が進行することが Watanabe らにより報告されている。(T. Watanabe et al., Thin Solid Films 351 (1999) pp. 260-263)

まず、初期検討として酸化チタンの結晶構造による濡れ性変化の応答性の違いを調べた。これは酸化チタン表面の酸素ブリッジサイトの密度や光生成キャリアの振る舞いが結晶構造により異なると考えられるためである。反応性スパッタ法の成膜条件を整備し、ルチル型あるいはアナターゼ型の結晶構造を含む比率を変化した酸化チタン薄膜サンプルを作製した。図 3 に作製サンプルの X 線

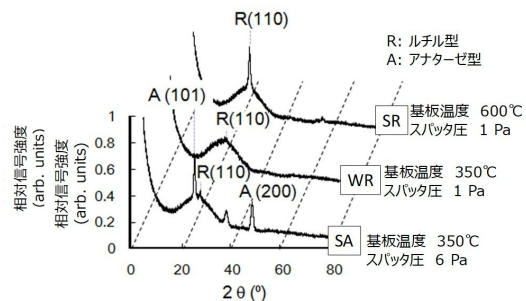


図 3. 反応性スパッタ法を変化して作製したルチル型およびアナターゼ型酸化チタン薄膜サンプルの X 線回折図形

回折図形の比較を示す。ルチル型の酸化チタンのうち、ルチル型の結晶構造を優先的に含むサンプルを“SR”、ルチル型を含むがアナターゼ型の結晶構造を殆ど含んでいないサンプルを“WR”、アナターゼ型の結晶構造を優先的に含むサンプルを“SA”と表現し、図3の脚注に示した。作製した酸化チタン薄膜サンプルの照射時の濡れ性変化を比較した結果を図4に示す。サンプル“SR”が最も濡れ性の変化幅が大きく、照射前の接触角が75.2°が照射後には計測不可能(約0°)な水準の超親水性表面へと変化した。接触角の変化幅の大きさと濡れ性変化の光応答性の両方が優れていることからサンプル“SR”が有望であることがわかった。

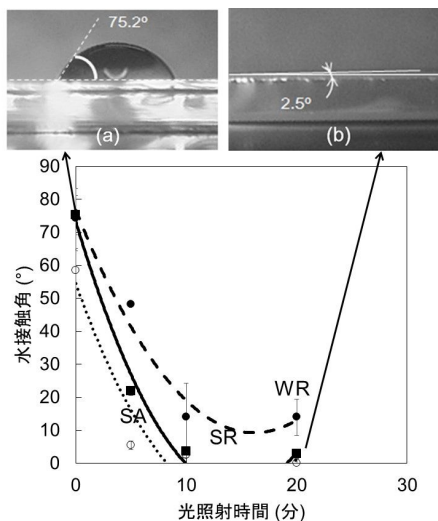


図4. 反応性スパッタ法を変化して作製したルチル型およびアナターゼ型酸化チタン薄膜サンプルの照射時の水接触角変化

バイアス電圧の効果

次に酸化チタンの膜厚方向にバイアス電圧を印加することで、極性の勾配を生じさせ、表面近傍への正孔の移動の促進/抑制を試みた。溶液から成長させたアナターゼ型酸化チタンの銀塩化銀参照極に対する電位を制御した場合に濡れ性変化の応答性が変化することは Sakai らにより報告されている。(N. Sakai et al., J. Phys. Chem. B, 2001, 105(15), pp. 3023-3026.) 本研究ではスパッタ成膜したルチル型酸化チタンに対するバイアス電圧の極性を変化した場合において、照射時および暗時の濡れ性変化を調べ

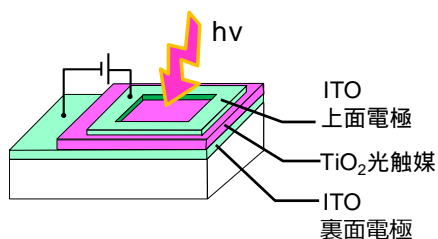


図5. バイアス電圧印加時の酸化チタン光触媒薄膜濡れ性評価サンプルの構造

、照射と電圧印加の組み合わせによる濡れ性スイッチングの高速化の可能性について検討した。原理検証のための測定サンプルの構造を図5に示す。酸化チタン光触媒薄膜の上下面をITO透明電極により挟み込むサンドイッチ構造として、上面中央部に形成した濡れ性測定部は酸化チタン薄膜を露出させた。高抵抗の酸化チタン薄膜に出来るだけ均一にバイアス電圧を印加するため酸化チタン薄膜の裏面にはITO透明電極を成膜した。上面電極を正極に接続した場合を正のバイアス電圧として電圧印加と照射を同時に行った場合の濡れ性の時間変化の測定結果を図6に示す。図6からバイアス電圧が大きい程、短時間で親水化が進行している。

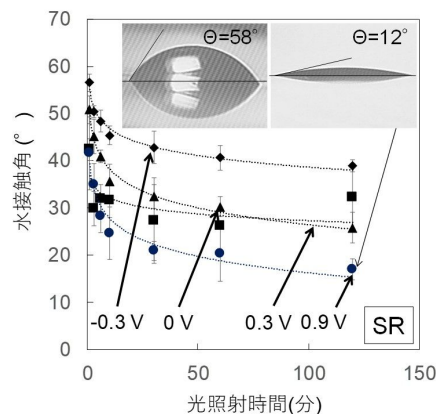


図6. 酸化チタン薄膜に対して電圧印加と照射を同時に行った場合の濡れ性の時間変化

(3) ワイヤレス化の検討

将来的なマイクロ流体チップへの応用を考えるとバイアス電圧を印加するための電源のオンチップ集積化が重要になると考えた。薄膜光電池を酸化チタン電極とともに一枚のチップに集積化するデバイス設計およびプロセス開発を行った。実際に製作したセレン薄膜光電池をオンチップ集積化した光応答型濡れ性スイッチング表面を図7に示す。セレン光電池はAM1.5, 100mW/cm²の疑似太陽光を照射した場合に約0.65Vの開放電圧を酸化チタンへ印加することができる。Au表面電極またはITO裏面電極と酸化チタン電極との接続関係により正と負のどちらのバイアス電圧も印加することが可能である。

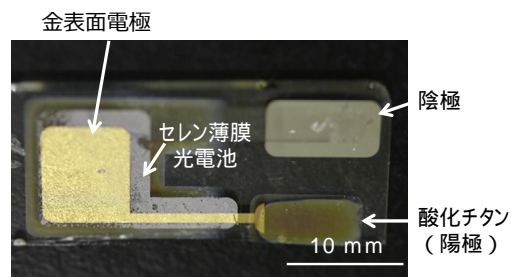


図7. 製作したセレン光電池を集積化した光応答型濡れ性スイッチング表面

本研究では幾何学表面構造と酸化チタン薄膜を組み合わせることで光応答型濡れ性スイッチングにおける濡れ性変化幅を増幅する技術を開発し、濡れ性スイッチングのために有効な表面構造の形状の最適化を進めた。反応性スパッタ法により酸化チタンの結晶構造を変化し、濡れ性スイッチングの高速化についてルチル型酸化チタンの利用が有効であることを見出した。さらにルチル型酸化チタンに対して、光照射とバイアス電圧印加を組み合わせた場合の濡れ性変化の促進・抑制効果も調べた。酸化チタンへの電圧印加機構のワイヤレス化に有効な光電池のオンチップ集積化についても試作・検証を行った。今後は以上の個別技術を統合し、新たなマイクロ流体操作の基盤技術として発展させる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2件)

Hironobu Maeda, Taizo Kobayashi, Satoshi Konishi, Patterning of wettability using the photocatalytic decomposition of hydrophobic self-assembled monolayer on the TiO₂ pattern, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 56, No.6S1, 06GN096S1(4Pages), 2017.

DOI: 10.7567/JJAP.56.06GN09

Taizo Kobayashi, Hironobu Maeda, Satoshi Konishi, Photoresponsive wettability switching of TiO₂-coated micropillar arrays with different geometries of overhang roofs, Micro & Nano Letters, 査読有, Vol. 12, No. 8, pp. 540-544, 2017.

DOI: 10.1049/mnl.2017.0121

[学会発表](計 6件)

Taizo Kobayashi, Satoshi Konishi, Acceleration of wettability switching on TiO₂ thin films by combination of UV irradiation and DC-bias voltages, Asia-Pacific Conference of Transducers and Micro-Nano Technology, 2018.

Taizo Kobayashi, Satoshi Konishi, Optically-driven gas generator by photovoltaic assisted photoelectrolysis using Se/TiO₂ heterojunction structure, The 19th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, 2017.

Taizo Kobayashi, Hironobu Maeda, Satoshi Konishi, Photoresponsive wettability switching on TiO₂-coated micro pillar array with different

geometric overhang roofs, International Symposium on Micro-Nano Science and Technology 2016, 2016.

Hironobu Maeda, Taizo Kobayashi, Satoshi Konishi, Patterning of wettability using the photocatalytic decomposition of hydrophobic SAM on the TiO₂ pattern, The 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2016), 2016.

小林大造, 小西聡, 反応性スパッタ法によるTiO₂薄膜を用いたバイオケミカルデバイス用機能表面の開発, 第33回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 2016.

Taizo Kobayashi, Satoshi Konishi, Sputter-deposited TiO₂ thin films with immobilized lactate dehydrogenase for potentiometric lactate sensing, Asia-Pacific Conference of Transducers and Micro-Nano Technology, 2016.

[その他]

ホームページ等

<http://research-db.ritsumei.ac.jp/Profiles/113/0011263/profile.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

小林 大造 (KOBAYASHI, Taizo)

立命館大学・理工学部・准教授

研究者番号: 20557433

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし

(4)研究協力者

小西 聡 (KONISHI, Satoshi)

立命館大学・理工学部・教授