Improvement of dispersibility and film formability of TiO₂ nanoparticles by surfactant modification

TiO₂ ナノ粒子の有機分子修飾による分散性と成膜性の向上

Mizuki KUNIYOSHI, Ryotaro KARUBE, Yuki NAKAGAWA, Md. SHAHIDUZZAMAN, Koji TOMITA

School of Science, Tokai University, 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292 Japan

TEL: +81-463-58-1211 FAX: +81-463-58-9543 e-mail: tomita@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

Sem VISAL, Masao ISOMURA

School of Engineering, Tokai University, 4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292 Japan

TEL: +81-463-58-1211 FAX: +81-463-58-9543 e-mail: isomura@tokai-u.jp

(Received 1 February, 2019 Accepted 9 May, 2019)

We have focused on effect of rutile type TiO₂ to ETL (electron transport layers) of hybrid perovskite solar cells. The rutile type TiO₂ was synthesized by a hydrothermal method using a water-soluble titanium complex as a titanium source. In order to improve dispersibility, rutile type TiO₂ was modified by various types of dispersants. When Triton X was used as a dispersant, dispersibility of rutile type TiO₂ was improved, and FTO glass could be uniformly covered. Using this substrate, perovskite solar cell was fabricated. Energy conversion efficiency of the cell was 10.42 %.

Keywords : TiO₂, Rutile, Dispersion, Hydrothermal method, Thin film, Perovskite solar cells

I. INTRODUCTION

近年そのエネルギー変換効率の高さから有機-無機ハイブリット型ペロブスカイト太陽電池(PSCs)が注目されている。2009年にPSCsが登場して以来、エネルギー変換効率は3.8%¹から23.7%²にまで達している。また、スピンコート法などの安価で容易な塗布技術で作製が可能という点も大きな特徴の一つである。PSCsはフッ素ドープ酸化スズ(FTO)などの透明電極アノード、電子輸送層(ETL)、ペロブスカイト層、正孔輸送層(HTL)、カソード(金など)によって構成されており、光生成電子を効率よくFTO電極に受け渡すETLにはよく酸化チタン(TiO₂)が用いられている。

TiO₂は自然界に存在する anatase、rutile、brookite 型や人工的に合成された B-TiO₂(bronze)など多くの結晶多形

が存在し、それぞれ伝導帯や価電子帯の位置、バンドギャップの大きさなどに違いが見られるといった特徴を持つ。TiO₂を合成する際に用いるチタン原料はチタンアルコキシドや四塩化チタンなど腐食性や発火性を示す物質であるが、新規チタン原料として安全で安定な水溶性チタン錯体が注目されている。水溶性チタン錯体に水熱処理を行うことにより anatase、rutile、brookite、bronze 型 TiO₂を選択的な合成が可能であるという報告がされている。^{3,4}その中で rutile 型は棒状で析出した合成報告が多くされているが、⁵酒石酸チタン錯体に添加剤として過酸化水素水を用いて水熱処理を行うことによりナノ粒子での合成が可能であると報告された。⁶一方、この方法で合成した rutile 型 TiO₂ ナノ粒子の分散方法やそれを用いた成膜については報告がない。

ETLにTiO₂を用いる場合、透明電極上に薄膜で成膜を行うためTiO₂自身がナノ粒子であることが望ましい。TiO₂結晶多形の熱安定性は anatase<rutile であり、一般

SAS Award was given to this paper presented as Poster Presentation at the 2018 SAS Symposium.

に低温で anatase が形成し、それを高温にすることで rutile に転移するため、得られる rutile の結晶は成長が進行し大きな粒子となる。⁷ anatase は低温かつ微粒子で合成しやすく、殆どの PSCs の報告で anatase 型 TiO₂ を ETL に用いている。そこで本研究ではチタン原料にチタン錯体水溶液を用いて rutile 型 TiO₂ ナノ粒子を合成し、分散液を調製した。分散液には分散性を向上させるため分散剤にアニオン、カチオン、及び非イオン性の界面活性剤を修飾し、その水分散液の作製を行った。また、PSCs の ETL に組み込んだ際の太陽電池特性の評価も行った。

II. EXPERIMENTAL

II-A. Preparation and characterization of rutile type TiO₂ nano particle suspension

5mmol の金属チタン粉末(純度 99.9%、高純度化学研究所)に 30%-過酸化水素水(和光純薬工業株式会社)を 20 g と 28%-アンモニア水(和光純薬工業株式会社)を 5g 加え、氷冷しながら溶解しペルオキシチタン錯体を得た。そこへ L(+)-酒石酸(純度 99.5%、関東化学株式会社)を 2.5 mmol を加え 12 時間放置した後、蒸発乾固を 2 回繰り返し酒石酸チタン錯体を得た。蒸留水で錯体の濃度を 1M に調製し、添加剤として過酸化水素水を 22.5wt%加え水熱処理を 200°C、5 時間行った。その後、遠心分離と蒸留水での洗浄を行うことで rutile 型 TiO₂ ナノ粒子を含むスラリーを得た。このスラリーを、蒸留水 10mL を加えて超音波で 10 分間分散させた。一方で蒸留水 90mL にアニオン

性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS、純度 95.0%、和光純薬工業株式会社)を 5 mmol または 2.5 mmol 加え、溶けるまで 300 rpm で磁気攪拌し、その後 rutile 型 TiO₂ ナノ粒子をそれぞれに加え、密閉して 300 rpm で 12 時間磁気攪拌した。攪拌後は遠心分離した後、蒸留水で洗浄を行い粒子を回収し、再び蒸留水 10 mL を加えて超音波下で 10 分間分散させた。同様の操作をカチオン性界面活性剤である臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB、純度 98.0%、和光純薬工業株式会社)、非イオン性界面活性剤であるポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテル(TritonX、和光純薬工業株式会社)で行った。以下、作製した分散液の試料名を界面活性剤とその物質量を組合わせて表記する(例: SDS 2.5 mmol を修飾した rutile 型 TiO₂ ナノ粒子分散液 → rutile(SDS-2.5))。

作製した分散液を FTO ガラス(日本板硝子株式会社)にスピコート法で成膜し、その表面と断面を電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM、S-4800、株式会社日立ハイテクノロジーズ)で観察した。FTO ガラスは蒸留水、中性洗剤、アセトン、2-プロパノールで各 10 分間超音波洗浄し、UV オゾン処理を 15 分間行ったものを使用した。スピコーターによる成膜は 2000 rpm で 30 秒間、計 3 回行った。1 回成膜する毎に FTO ガラスを 100°C で 5 分間乾燥し、3 回目の成膜後は 500°C で 30 分間熱処理を行った。

II-B. Fabrication and characterization of PSC devices

Fig. 1. Procedure of fabrication of PSCs device.

スクリー管瓶内に N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド(和光純薬工業株式会社)を 4 : 1 の割合で加え、よう化ホルムアミジン(Luminescence Technology)、よう化鉛(II)(東京化成工業)、臭化メチルアンモニウム、よう化セシウム(和光純薬工業株式会社)を加え、60℃、1000 rpm で 1 時間攪拌してペロブスカイト溶液を得た。HTL 溶液はスクリー管瓶内にクロロベンゼンあ(Sigma-Aldrich)を加え、spiro-OMeTAD (Luminescence Technology)、Lithium Bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (和光純薬工業株式会社)、FK 209 Co(III) TFSI salt、4-tert-butylpyridine (Sigma-Aldrich)を加え 60℃、1000 rpm で 30 分間攪拌することで作製した。ペロブスカイト溶液と HTL 溶液の作製はグローブボックス内で行った。

PSCs デバイスの作製手順を Fig. 1 に示す。450℃に加熱した FTO ガラス基板に Titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate) (Sigma-Aldrich)をスプレーすることで TiO₂ 緻密層(c-TiO₂)を作製し、以後はスピコート法で各層を成膜した。最後にカソードの Au を蒸着し、PSCs デバイスとした。デバイスは光源にソーラーシミュレーター(100 mW/cm²、AM1.5)を用いて J-V 測定を行うことで太陽電池特性の評価とした。

III. RESULTS AND DISCUSSION

水熱法により合成した rutile 型 TiO₂ ナノ粒子の XRD

Fig. 2. XRD pattern of prepared rutile type TiO₂.

パターンを Fig. 2 に示す。これより rutile 型が単相で得られていることが分かる。回折ピークの半値幅から、結晶子サイズは 9.4 nm と求められた。

Figure 3 に、各界面活性剤で修飾した rutile 型 TiO₂ ナノ粒子の分散液を用いて成膜した FTO ガラスの表面の FE-SEM 像を示す。界面活性剤の違いにより成膜性にも違いが見られた。SDS を修飾した rutile 水分散液は、分散剤修飾無しの rutile 水分散液と比べ、粒子の凝集が多く分散液も超音波処理の直後に粒子の沈降が見られた。これは SDS の親水基のアニオンが粒子表面に吸着し、疎水基が外側を向くことで、他の粒子に吸着した SDS と疎水性相互作用によって凝集が生じたと考える。そのため、

Fig. 3. Top view SEM images of FTO substrates prepared using aqueous dispersion of rutile type TiO₂ modified with different surfactant.

FE-SEM 像から粒子の凝集や FTO を覆えていない箇所が多く見られた。CTAB は 2.5 mmol を用いた場合は凝集が多く見られたが、物質を増やすと凝集が減り FTO を覆うことができた。これより CTAB の場合は修飾に用いる量を多くすることで rutile の凝集が減ると考えられる。TritonX を用いた場合は、2.5 mmol では凝集は見られず、5 mmol において凝集が確認された。これは 5 mmol の TritonX 水溶液中では 2.5 mmol のときと比べサイズが大きいミセルが形成する可能性があり、それに伴い含まれる粒子の数が増加して凝集体が形成したと考える。CTAB や TritonX は疎水基が粒子表面に吸着し、親水基は外側を向いているため疎水性相互作用が起こらず、SDS を修飾した試料と比べ分散性及び成膜性が向上したと考える。

界面活性剤を修飾していない rutile と rutile(TritonX-2.5)分散液を FTO ガラスに成膜した際の表面と断面の比較を Fig. 4 に示す。分散剤を修飾していない rutile の表面は粒子同士の凝集が多く、FTO 結晶の露出も見られる。また断面は厚く成膜されている部分と全く成膜されていない部分があり、均一に FTO を覆えていないことが分かる。

一方 TritonX を 2.5 mmol 用いて修飾した場合、FTO の露出は見られず、断面を確認すると膜厚が一定で均一に覆われていることが分かる。これらの結果より、非イオン性界面活性剤である TritonX が最も分散性、成膜性が優れていた。

rutile と rutile(TritonX-2.5)を PSCs の ETL に用いた際の

Fig. 4. Top view and cross sectional SEM image of (a) rutile (no-modification), (b) rutile (TritonX-2.5).

J - V 曲線を Fig. 5 に、太陽電池特性の比較を Table 1 に示す。分散性及び成膜性が向上した rutile+TritonX-2.5 を用いるとエネルギー変換効率も向上したことが分かる。分散剤修飾無しの rutile は成膜した際に均一ではないため、ペロブスカイト層との間に空隙が生じ電子の輸送ができていない、或いは凝集体が直接 HTL と接してしまい、電子と正孔が再結合している可能性がある。分散性が向上した rutile+TritonX-2.5 は、均一に FTO を覆い、ペロブスカイト層との間の空隙も著しく減少したため J_{sc} が大幅に上昇したと考えられる。また、TritonX は C、H、O で構成された界面活性剤であり、500°C の熱処理で CO_2 や H_2O として除かれ、PSCs の発電には影響を与えないと考えられる。

Fig. 5. J - V curves of PSCs using rutile type TiO_2 dispersion.

Table 1. Summary of the parameters of PSCs using rutile ETL type TiO_2 .

	J_{sc} / $mA\ cm^{-2}$	V_{oc} / V	FF	R_s / ohm	Efficiency / %
rutile	12.20	0.89	0.66	98.48	7.24
rutile (TritonX-2.5)	18.83	0.96	0.58	90.76	10.42

IV. CONCLUSION

水溶性チタン錯体を用いて rutile 型 TiO_2 ナノ粒子を水熱法により合成し、異なる種類の各界面活性剤を修飾した水分散液を作製した。非イオン性の界面活性剤である TritonX を 2.5 mmol 修飾した rutile 型 TiO_2 水分散液が最も優れた分散性、成膜性を示した。この分散液を ETL に用いた PSCs の太陽電池特性は、分散剤を修飾していない rutile と比べて、 J_{sc} 、 V_{oc} 、エネルギー変換効率が向上した。

PSCs デバイス作製時の各パラメーターを最適化することで rutile 型 TiO₂ も ETL 材料の候補として利用可能であると考ええる。

ACKNOWLEDGEMENTS

本研究は、東海大学総合研究機構「プロジェクト研究」および物質・デバイス領域共同研究拠点「CORE ラボ共同研究プログラム」の援助を受けて行ったものである。

REFERENCES

- ¹ A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, J. Am. Chem. Soc., 131, pp. 6050–6051 (2009).
- ² Renewable Resource Data Center, National Renewable Energy Laboratory, Golden CO, "Research Cell Record Efficiency Chart", <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiency-chart.20190103.pdf>, (accessed 2019-01-10).
- ³ K. Tomita, V. Petrykin, M. Kobayashi, M. Shiro, M. Yoshimura and M. Kakihana, Angew. Chem. Int. Ed., 45, pp. 2378-2381 (2006).
- ⁴ M. Kobayashi, V. Petrykin, M. Kakihana, K. Tomita and M. Yoshimura, Chem. Mater., 19, pp. 5373-5376 (2007).
- ⁵ H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, S. Kambe, S. Murasawa, H. Mori, T. Sakata and S. Yanagida, Journal of Materials Chemistry, 11, pp. 1694-1703 (2001).
- ⁶ M. Kakihana, M. Kobayashi, H. Kato, Y. Sato and K. Tomita, *Synthesis and search method of inorganic materials (Shokai mukizairyo gosei tansakuho)*, (Johokiko, 2014), pp. 74 (in Japanese).
- ⁷ M. Kobayashi, H. Kato and M. Kakihana, Journal of the Japanese Association for Crystal Growth, 42, pp. 283-289 (2016).