

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7671752号
(P7671752)

(45)発行日 令和7年5月2日(2025.5.2)

(24)登録日 令和7年4月23日(2025.4.23)

(51)国際特許分類	F I
H 1 0 K 30/50 (2023.01)	H 1 0 K 30/50
H 1 0 K 30/40 (2023.01)	H 1 0 K 30/40
H 1 0 K 30/86 (2023.01)	H 1 0 K 30/86

請求項の数 6 (全16頁)

(21)出願番号 特願2022-532486(P2022-532486)	(73)特許権者 000005821 パナソニックホールディングス株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(86)(22)出願日 令和3年6月2日(2021.6.2)	(74)代理人 110004314 弁理士法人青藍国際特許事務所
(86)国際出願番号 PCT/JP2021/021041	(74)代理人 100107641 弁理士 鎌田 耕一
(87)国際公開番号 WO2021/261190	(74)代理人 100143236 弁理士 間中 恵子
(87)国際公開日 令和3年12月30日(2021.12.30)	(72)発明者 松井 太佑 大阪府門真市大字門真1006番地 パ ナソニックホールディングス株式会社内
審査請求日 令和6年3月6日(2024.3.6)	(72)発明者 関本 健之 大阪府門真市大字門真1006番地 パ ナソニックホールディングス株式会社内 最終頁に続く
(31)優先権主張番号 特願2020-109179(P2020-109179)	
(32)優先日 令和2年6月24日(2020.6.24)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP) (出願人による申告)平成27年度国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構「高性能・高信頼 性太陽光発電の発電コスト低減技術開発/革新的新構造 太陽電池の研究開発」委託研究産業技術力強化法第17 条の適用を受ける特許出願	

(54)【発明の名称】 太陽電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1電極、光電変換層、中間層、正孔輸送層、および第2電極、をこの順で備え、
ここで、

前記正孔輸送層は、正孔輸送材料および酸化剤を含み、

前記光電変換層は、ヨウ素を含むペロブスカイト化合物を含み、かつ

前記中間層は、臭化物を90モル%以上含み、

前記臭化物は、臭化アルキルアンモニウムである、

太陽電池。

【請求項2】

前記正孔輸送材料は、トリフェニルアミン誘導体を含む、
請求項1に記載の太陽電池。

【請求項3】

前記トリフェニルアミン誘導体は、poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine]またはpoly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine]誘導体である、
請求項2に記載の太陽電池。

【請求項4】

前記酸化剤は、フルオロボロン系化合物である、
請求項1から3のいずれか一項に記載の太陽電池。

【請求項 5】

前記フルオロボロン系化合物は、 $\text{tris}(\text{pentafluorophenyl})\text{boran}$ または $\text{tris}(\text{pentafluorophenyl})\text{boran}$ 誘導体である、

請求項 4 に記載の太陽電池。

【請求項 6】

前記臭化アルキルアンモニウムの炭素数は 4 以上である、

請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本開示は、太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

非特許文献 1 は、光電変換材料として、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ により表されるペロブスカイト化合物を用い、電子輸送材料として TiO_2 を用い、正孔輸送材料として Spiro-OMETAD を用いたペロブスカイト太陽電池を開示している。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

20

【文献】“Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells”, *Nature*, vol.499, 18 July 2013, DOI:10.1038/nature12340

【文献】“Ionic Reactivity at Contacts and Aging of Methylammonium Lead Triiodide Perovskite Solar Cells”, *Adv. Energy Mater.*, 6: 1502246, DOI: 10.1002/aenm.201502246

【文献】“Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells”, *Nature Photonics* volume 13, pages460-466(2019)

【文献】“An interface stabilized perovskite solar cell with high stabilized efficiency and low voltage loss”, *Energy Environ. Sci.*, 2019, 12, 2192-2199

【文献】“Compositional engineering for thermally stable, high efficient perovskite solar cells exceeding 20% power conversion efficiency with 85 /85% 1000h stability”, *Adv. Mater.* 2019, 31, 1806823

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本開示の目的は、高い光耐久性を有する太陽電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示の太陽電池は、

第 1 電極、光電変換層、中間層、正孔輸送層、および第 2 電極、をこの順で備え、ここで、

40

前記正孔輸送層は、正孔輸送材料および酸化剤を含み、

前記光電変換層は、ヨウ素を含むペロブスカイト化合物を含み、かつ

前記中間層は、臭化物、塩化物、およびフッ化物からなる群より選択される少なくとも一つを含む。

【発明の効果】

【0006】

本開示は、高い光耐久性を有する太陽電池を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0007】

50

【図 1】図 1 は、第 1 実施形態による太陽電池の断面図を示す。

【図 2】図 2 は、第 1 実施形態による太陽電池の変形例の断面図を示す。

【図 3】図 3 は、第 1 実施形態による太陽電池の変形例の断面図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0008】

(本開示の基礎となった知見)

ペロブスカイト太陽電池は、光電変換材料として、 ABX_3 (A は 1 価のカチオン、B は 2 価のカチオン、X は 1 価のアニオン) により表されるペロブスカイト型結晶、およびその類似の構造体 (以下、「ペロブスカイト化合物」という) を用いている。しかし、ペロブスカイト化合物は、高いイオン結晶性を有し、イオンマイグレーションを起こしやすいことが報告されている。特に、X サイトを構成するヨウ素アニオンはマイグレーションを起こしやすく、光照射下で太陽電池デバイスに内部電界が生じると、正孔輸送層側へ移動する。例えば、非特許文献 2 では、正バイアス印加時に正孔輸送層側へ移動したヨウ素イオンが正孔輸送材料である 2, 2, 7, 7 - tetraakis - (N, N - dimethoxyphenylamine) 9, 9 - spirobifluorene (以下、「Spiro-OMeTAD」と記載される) を還元させることが報告されている。正孔輸送層が還元され、正孔濃度が下がると、正孔の取り出しや正孔の輸送能力が低下するため、太陽電池デバイスの性能は低下する。

10

【0009】

本発明者らは、この問題を解決するために、ヨウ素アニオンのマイグレーションが起きても正孔輸送層の正孔濃度が著しく低下しないように、予め正孔輸送材料の正孔濃度を上げておくこと、および正孔へのヨウ素イオンの拡散を少なくすることを検討した。正孔輸送材料の正孔濃度を高めるには、正孔輸送材料を酸化可能な酸化還元電位をもつ酸化剤を添加するとよい。

20

【0010】

本開示において、「酸化剤」は、正孔輸送材料から電子を受け取り、当該正孔輸送材料の正孔濃度を高めることができるルイス酸も含む。

【0011】

例えば、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン (以下、「TPFPB」と記載される) およびその誘導体のようなフルオロボロン系化合物は、酸化還元電位が十分に高いため、ペロブスカイト太陽電池の電子準位に適合するほぼすべての正孔輸送材料の正孔濃度を高めることができる。また、ヨウ素アニオンの拡散を防止するためには、ペロブスカイト光電変換層と正孔輸送層との間に中間層を設けることが考えられる。この中間層には、従来、ペロブスカイト表面の欠陥をパッシベーションする目的で、ヨウ化アルキルアンモニウムまたはヨウ化フェニルアルキルアンモニウムが広く使用されている (非特許文献 3 および非特許文献 4 を参照せよ)。しかしながら、これらヨウ素系の材料を用いると、フルオロボロン系化合物とヨウ素とが反応し、正孔輸送材料の正孔濃度を十分に高めることができない。そこで本発明者らは、正孔輸送層へフルオロボロン系化合物を添加し、かつ、ヨウ素アニオンの拡散防止層として臭化物、塩化物、およびフッ化物からなる群より選択される少なくとも 1 つを含む中間層を設けることで、光照射中も正孔輸送層内の酸化還元反応が設計通りに動作し、光耐久性が大きく向上することを見出した。表 1 は、正孔輸送材料としてポリ [ビス (4 - フェニル) (2, 4, 6 - トリメチルフェニル) アミン] (以下、「PTAA」と記載される) を用いた場合の、光照射中に起こる正孔輸送層内の酸化還元反応の模式図を示す。なお、表 1 では、中間層について、臭化物、塩化物、およびフッ化物からなる群より選択される少なくとも一つの例として、臭化物が用いられる場合を示す。以上のように、従来の変換効率を軸にした思想とは異なり、光耐久性および構成成分の酸化還元電位に着目することで、予想外の組合せに効果があることを見出した。

30

40

50

【表 1】

酸化剤	なし	TPFPB	TPFPB	TPFPB
中間層	なし	なし	ヨウ素系	臭素系
酸化還元 の模式図	<p>ヨウ素がPTAAを還元×</p>	<p>PTAAの代わりに ヨウ素が酸化される×</p>	<p>PTAAの代わりに ヨウ素が酸化される×</p>	<p>TPFPBがPTAAを酸化 (○) 多少のヨウ素侵入にも耐久</p>

10

【0012】

< 第1実施形態 >

以下、第1実施形態による太陽電池が説明される。

第1実施形態による太陽電池は、

第1電極、光電変換層、中間層、正孔輸送層、および第2電極、をこの順で備え、こ
こで、

前記正孔輸送層は、正孔輸送材料および酸化剤を含み、

前記光電変換層は、ヨウ素を含むペロブスカイト化合物を含み、かつ

前記中間層は、臭化物、塩化物、およびフッ化物からなる群より選択される少なくとも
一つを含む。

20

【0013】

以上の構成によれば、第1実施形態による太陽電池は、高い光耐久性を有する。

【0014】

第1実施形態によるペロブスカイト太陽電池は、基板を備えていてもよい。図1は、第
1実施形態による太陽電池の断面図を示す。

【0015】

図1に示された太陽電池100は、基板1、第1電極2、光電変換層3、中間層4、正
孔輸送層5、および第2電極6を、この順で備える。

30

【0016】

本開示のペロブスカイト太陽電池は、第1電極および光電変換層の間に、電子輸送層を
備えていてもよい。図2は、第1実施形態による太陽電池の変形例の断面図を示す。

【0017】

図2に示された太陽電池200は、基板1、第1電極2、電子輸送層7、光電変換層3
、中間層4、正孔輸送層5、および第2電極6を、この順で備える。

【0018】

第1実施形態によるペロブスカイト太陽電池は、多孔質層を備えていてもよい。図3は
、第1実施形態による太陽電池の変形例の断面図を示す。

【0019】

図3に示された太陽電池300は、基板1、第1電極2、電子輸送層7、多孔質層8、
光電変換層3、中間層4、正孔輸送層5、および第2電極6を、この順で備える。

40

【0020】

太陽電池300は、例えば、以下の方法によって作製される。

【0021】

まず、基板1の表面に第1電極2を、Chemical Vapor Deposition (CVD)、またはスパッタ法などにより形成する。次に、第1電極2の上に電子輸
送層7をスパッタ法などによって形成する。電子輸送層7の上に、塗布法などによって多
孔質層8を形成する。そして、多孔質層8の上に光電変換層3を塗布法などによって形成
する。それから、光電変換層3の上に、塗布法などによって中間層4を形成する。中間層

50

4の上に、塗布法などによって正孔輸送層5を形成する。正孔輸送層5の上に、第2電極6をCVD、スパッタ法などにより形成することにより、太陽電池300が得られる。なお、太陽電池100は、電子輸送層7および多孔質層8を形成しないことを除き、太陽電池300と同様の方法で作製され得る。太陽電池200は、多孔質層8を形成しないことを除き、太陽電池300と同様の方法で作製され得る。

【0022】

<第2実施形態>

以下、第2実施形態による太陽電池が説明される。第2実施形態において説明された事項は、適宜、省略される。

【0023】

第2実施形態による太陽電池は、

第1電極、光電変換層、中間層、正孔輸送層、および第2電極、をこの順で備え、ここで、

前記正孔輸送層は、正孔輸送材料および酸化剤を含み、

前記光電変換層は、ヨウ素を含むペロブスカイト化合物を含み、かつ

前記中間層が電離したときに生じるアニオンが中性になるための酸化還元電位の絶対値よりも、カチオン化した前記正孔輸送材料が中性になるための酸化還元電位の絶対値の方が大きい。

【0024】

以上の構成によれば、第2実施形態による太陽電池は、高い光耐久性を有する。

【0025】

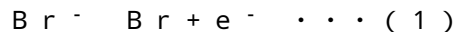
中間層が上記構成を満たすことにより、中間層に含まれるアニオンによって正孔輸送材料が還元されるのを防ぐことができる。

【0026】

酸化還元電位は、例えば、酸化還元電位を求めたい材料が溶解した水溶液中に、標準電極（例えば、白金）および比較電極を挿入し、得られる電位差を読み取ることで測定できる。

【0027】

中間層が、例えば、 $C_2H_5NH_3Br$ を含む場合、中間層が電離したときに生じるアニオンは、 Br^- （すなわち、臭素アニオン）である。 Br^- が中性になるための酸化還元電位、すなわち、以下の式(1)の反応が起こるときの酸化還元電位は、約 $5.7 eV$ である。なお、当該酸化還元電位は、水素の標準酸化還元電位を $4.6 eV$ としたときの値である。



【0028】

以下、本開示の太陽電池の各構成要素について、具体的に説明する。

【0029】

<基板1>

基板1は、太陽電池の各層を保持する。基板1は、透明な材料から形成することができる。例えば、ガラス基板またはプラスチック基板（プラスチックフィルムを含む）を用いることができる。第1電極2が十分な強度を有している場合、第1電極2によって各層を保持することができるので、基板1を設けなくてもよい。

【0030】

<第1電極2>

第1電極2は、導電性を有する。また、第1電極2は、透光性を有し得る。例えば、可視領域から近赤外領域の光を透過させる。第1電極2は、例えば、透明であり、かつ導電性を有する金属酸化物から構成されうる。このような金属酸化物の例は、

(i) インジウム - 錫複合酸化物、

(ii) アンチモンがドーピングされた酸化錫、

(iii) フッ素がドーピングされた酸化錫、

10

20

30

40

50

(i v) ホウ素、アルミニウム、ガリウム、およびインジウムからなる群より選択される少なくとも 1 種の元素がドーブされた酸化亜鉛、または

(v) これらの複合物
である。

【 0 0 3 1 】

第 1 電極 2 は、透明でない材料を用いて、光が透過するパターンを設けて形成されてもよい。光が透過するパターンの例は、線状（ストライプ状）、波線状、格子状（すなわち、メッシュ状）、または多数の微細な貫通孔が規則的または不規則に配列されたパンチメタル状のパターンである。第 1 電極 2 がこれらのパターンを有すると、電極材料が存在しない部分を光が透過することができる。透明でない材料の例は、白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム、チタン、鉄、ニッケル、スズ、亜鉛、またはこれらのいずれかを含む合金である。導電性を有する炭素材料が、透明でない材料として使用されてもよい。

10

【 0 0 3 2 】

太陽電池が電子輸送層 7 を備えていない場合、第 1 電極 2 は、光電変換層 3 からの正孔に対するブロック性を有する。この場合、第 1 電極 2 は、光電変換層 3 とオーミック接触しない。さらに、光電変換層 3 からの正孔に対するブロック性とは、光電変換層 3 で発生した電子のみを通過させ、正孔を通過させない性質のことである。このような性質を有する材料のフェルミエネルギー準位は、光電変換層 3 の伝導帯上端のエネルギー準位に比べて高い。このような性質を有する材料のフェルミエネルギー準位は、光電変換層 3 のフェルミエネルギー準位に比べて高くてもよい。具体的な材料としては、アルミニウムが挙げられる。なお、アルミニウムは透光性を有さない。したがって、アルミニウムを用いて透光性の電極を形成する場合は、例えば、上述のようなパターン形状を有する電極が採用される。

20

【 0 0 3 3 】

太陽電池が第 1 電極 2 および光電変換層 3 の間に電子輸送層 7 を備える場合、第 1 電極 2 は、光電変換層 3 からの正孔に対するブロック性を有していなくてもよい。この場合、第 1 電極 2 は、光電変換層 3 との間でオーミック接触を形成可能な材料から構成される。この場合、第 1 電極 2 は、光電変換層 3 とオーミック接触してもよいし、しなくてもよい。

30

【 0 0 3 4 】

第 1 電極 2 の光の透過率は、例えば 5 0 % 以上であってもよく、8 0 % 以上であってもよい。第 1 電極 2 が透過すべき光の波長は、光電変換層 3 の吸収波長に依存する。

【 0 0 3 5 】

第 1 電極 2 は、例えば、1 n m 以上 1 0 0 0 n m 以下の厚みを有していてもよい。

【 0 0 3 6 】

< 電子輸送層 7 >

電子輸送層 7 は、半導体を含む。電子輸送層 7 は、バンドギャップが 3 . 0 e V 以上の半導体から形成されていることが望ましい。これにより、可視光および赤外光を光電変換層 3 まで透過させることができる。半導体の例は、有機の n 型半導体または無機の n 型半導体である。

40

【 0 0 3 7 】

有機の n 型半導体の例は、イミド化合物、キノン化合物、フラレンまたはフラレン誘導体である。無機の n 型半導体の例は、金属酸化物またはペロブスカイト酸化物である。金属酸化物の例は、C d、Z n、I n、P b、M o、W、S b、B i、C u、H g、T i、A g、M n、F e、V、S n、Z r、S r、G a、または C r の酸化物である。金属酸化物は、例えば、T i O₂ である。ペロブスカイト酸化物は、例えば、S r T i O₃ または C a T i O₃ である。

【 0 0 3 8 】

電子輸送層 7 は、バンドギャップが 6 e V よりも大きな物質を含んでいてもよい。バン

50

ドギャップが 6 eV よりも大きな物質の例は、

(i) フッ化リチウムまたはフッ化カルシウムのようなアルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物、

(i i) 酸化マグネシウムのようなアルカリ土類金属の酸化物、または

(i i i) 二酸化ケイ素

である。この場合、電子輸送層 7 の電子輸送性を確保するために、電子輸送層 7 は、例えば、10 nm 以下の厚みを有していてもよい。

【 0 0 3 9 】

電子輸送層 7 は、互いに異なる材料からなる複数の層を含んでいてもよい。

【 0 0 4 0 】

< 多孔質層 8 >

多孔質層 8 は、例えば、光電変換層 3 および電子輸送層 7 の間に配置されている。多孔質層 8 は、電子輸送層 7 の上に光電変換層 3 を形成する際の土台となり得る。多孔質層 8 は、光電変換層 3 の光吸収および光電変換層 3 から電子輸送層 7 への電子移動を阻害しない。

【 0 0 4 1 】

多孔質層 8 は、多孔質体を含む。多孔質体は、空孔を含む。多孔質層 8 に含まれる空孔は、電子輸送層 7 と接する部分から光電変換層 3 と接する部分に至るまで繋がっている。当該空孔は、典型的には、光電変換層 3 を構成する材料によって充填されており、電子は、直接、光電変換層 3 から電子輸送層 7 に移動しうる。

【 0 0 4 2 】

多孔質体は、例えば、絶縁性または半導体の粒子の連なりによって形成される。絶縁性の粒子の例は、酸化アルミニウム粒子または酸化ケイ素粒子である。半導体粒子の例は、無機半導体粒子である。無機半導体の例は、金属酸化物、金属元素のペロブスカイト酸化物、金属元素の硫化物、または金属カルコゲナイドである。金属酸化物の例は、Cd、Zn、In、Pb、Mo、W、Sb、Bi、Cu、Hg、Ti、Ag、Mn、Fe、V、Sn、Zr、Sr、Ga、Si、またはCrの酸化物である。金属酸化物は、例えば、TiO₂である。金属元素のペロブスカイト酸化物の例は、SrTiO₃またはCaTiO₃である。金属元素の硫化物の例は、CdS、ZnS、In₂S₃、PbS、Mo₂S、WS₂、Sb₂S₃、Bi₂S₃、ZnCdS₂、またはCu₂Sである。金属カルコゲナイドの例、CdSe、In₂Se₃、WSe₂、HgS、PbSe、またはCdTeである。

【 0 0 4 3 】

多孔質層 8 の厚みは、0.01 μm 以上 10 μm 以下であってもよく、0.1 μm 以上 1 μm 以下であってもよい。多孔質層 8 は、大きな表面粗さを有していてもよい。具体的には、実効面積 / 投影面積の値で与えられる表面粗さ係数が 10 以上であってもよく、100 以上であってもよい。なお、投影面積とは、物体を真正面から光で照らしたときに、当該物体の後ろにできる影の面積である。実効面積とは、物体の実際の表面積のことである。実効面積は、物体の投影面積および厚さから求められる体積と、物体を構成する材料の比表面積および嵩密度とから計算することができる。

【 0 0 4 4 】

本開示の太陽電池は、多孔質層 8 を含んでいなくてもよい。

【 0 0 4 5 】

< 光電変換層 3 >

光電変換層 3 は、組成式 A B X₃ により表されるペロブスカイト化合物を含む。A は 1 価のカチオンである。カチオン A の例は、アルカリ金属カチオンまたは有機カチオンのような 1 価のカチオンである。さらに具体的には、メチルアンモニウムカチオン (CH₃NH₃⁺)、ホルムアミジニウムカチオン (NH₂CHNH₂⁺)、セシウムカチオン (Cs⁺) が挙げられる。B は 2 価の金属カチオンである。カチオン B の例は、Pb カチオン、Sn カチオン、または Ge カチオンである。X は 1 価のアニオンであり、ヨウ素を含む。アニオン X の例は、ハロゲンアニオンである。カチオン A、カチオン B、アニオン X のそ

10

20

30

40

50

それぞれのサイトは、複数種類のイオンによって占有されていてもよい。

【0046】

光電変換層3の厚みは、その光吸収の大きさにもよるが、例えば、100nm以上2000nm以下である。光電変換層3は、溶液による塗布法などを用いて形成することができる。

【0047】

<中間層4>

中間層4は、ヨウ素アニオンの光電変換層3から正孔輸送層5への拡散防止層として機能する。

【0048】

臭素、塩素、およびフッ素は、酸化還元電位が十分に高いため、正孔輸送層5における酸化剤による正孔輸送材料の酸化を阻害しない。その結果、太陽電池が、高い光耐久性を有する。

【0049】

例えば、太陽電池の効率の変化率が0.2%/h以内、すなわち、-0.2%/h以上0.2%/h以下であることが望ましい。ここで、効率の変化率とは、太陽電池に100mW/cm²の疑似太陽光を照射した際の、単位時間当たりの光電変換効率の変化率である。

【0050】

太陽電池の光耐久性を高めるために、中間層4は、臭化物、塩化物、およびフッ化物からなる群より選択される少なくとも一つを主成分として含んでもよい。ここで、主成分とは、モル比で最も多く含まれる成分のことである。中間層4は、実質的に、臭化物、塩化物、およびフッ化物からなる群より選択される少なくとも一つからなってもよい。ここで、「中間層4は、実質的に、臭化物、塩化物、およびフッ化物からなる群より選択される少なくとも一つからなる」とは、中間層4における、臭化物、塩化物、およびフッ化物の合計の含有率が90モル%以上であることを意味する。当該含有率は、95モル%以上であってもよい。中間層4は、臭化物、塩化物、およびフッ化物からなる群より選択される少なくとも一つのみからなってもよい。

【0051】

太陽電池の光耐久性を高めるために、中間層4は、臭化物を含んでもよい。中間層4は、実質的に、臭化物からなってもよい。ここで、「中間層4は、実質的に、臭化物からなる」とは、中間層4が、臭化物を90モル%以上含むことを意味する。中間層4は、臭化物を95モル%以上含んでもよい。中間層4は、臭化物のみからなってもよい。

【0052】

太陽電池の光耐久性を高めるために、中間層4は、組成式R-NH₄Xにより表される化合物を含んでもよい。ここで、Rは炭化水素基であり、Xは臭素、塩素、およびフッ素からなる群より選択される少なくとも一つである。Rの例は、アルキル基、フェニル基、またはフェニルアルキル基である。Xは、臭素を含んでもよい。

【0053】

Rは、アルキル基であってもよい。すなわち、臭化物は、臭化アルキルアンモニウムであってもよい。ヨウ素アニオンの拡散防止性能を十分に確保するために、臭化アルキルアンモニウムの炭素数は4以上であってもよい。

【0054】

電荷注入を阻害しないために、中間層4の厚みは10nm以下であってもよい。

【0055】

<正孔輸送層5>

正孔輸送層5は、正孔輸送材料と酸化剤を含む。酸化剤は、正孔の濃度を高めるために添加される。

【0056】

正孔輸送材料は、トリフェニルアミン誘導体を含んでもよい。

10

20

30

40

50

【0057】

トリフェニルアミン誘導体の例は、spiro-OMeTAD、spiro-OMeTAD誘導体、PTAA、またはPTAA誘導体である。

【0058】

spiro-OMeTAD誘導体として、spiro-OMeTADの水素原子またはメトキシ基の少なくとも一部が、別の官能基に置き換わっていてもよい。例えば、spiro-OMeTADのメトキシ基の少なくとも一部は、水素原子またはメチル基に置き換わっていてもよい。あるいは、spiro-OMeTADの水素原子の少なくとも一部は、メチル基またはメトキシ基に置き換わっていてもよい。

【0059】

PTAA誘導体として、PTAAの水素原子またはメチル基の少なくとも一部が、別の官能基に置き換わっていてもよい。例えば、PTAAのメチル基の少なくとも一部は、水素原子またはメトキシ基に置き換わっていてもよい。あるいは、PTAAの水素原子の少なくとも一部は、メチル基またはメトキシ基に置き換わっていてもよい。

【0060】

トリフェニルアミン誘導体は、PTAAまたはPTAA誘導体であってもよい。

【0061】

正孔輸送層5は、トリフェニルアミン誘導体だけでなく、別の正孔輸送材料も含んでいてもよい。正孔輸送材料の例は、有機物または無機半導体である。

【0062】

正孔輸送材料として用いられる有機物の例は、ポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)(以下、「P3HT」という)またはポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(以下、「PEDOT」という)である。特に、ペロブスカイト太陽電池に適した電子準位を有するフェニルアミンであってもよい。分子量は、特に限定されないが、高分子体であってもよい。

【0063】

正孔輸送材料として用いられる無機半導体の例は、Cu₂O、CuGaO₂、CuSCN、CuI、CuPC、NiO_x、MoO_x、V₂O₅、または酸化グラフェンのようなカーボン系材料である。

【0064】

酸化剤は、フルオロボロン系化合物であってもよい。フルオロボロン系化合物は、高い安定性および正孔輸送材料を酸化するのに適した酸化還元電位を有する。

【0065】

フルオロボロン系化合物は、例えば、ペンタフルオロフェニル基を有するホウ素化合物である。このような化合物の例は、TPFPB、4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート、またはN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラートである。

【0066】

フルオロボロン系化合物は、TPFPBまたはTPFPB誘導体であってもよい。

【0067】

酸化剤は、トリス(2-(1H-ピラゾール-1-イル)-4-tert-ブチルピリジン)コバルト(III)トリ[ビス(トリフルオロメタン)スルホンイミド](すなわち、FK209Co(III)TFSI塩)であってもよい。

【0068】

酸化剤は、NOを含む塩であってもよい。当該塩の例は、NO-TFSI、NO-BF₄、NO-PF₆、またはTEMPO-TFSIである。

【0069】

酸化剤は、2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(すなわち、F4-TCNQ)であってもよい。

【0070】

10

20

30

40

50

正孔輸送層 5 は、互いに異なる材料から形成される複数の層を含んでいてもよい。

【0071】

正孔輸送層 5 の厚さは、低抵抗の観点から、1 nm 以上 1000 nm 以下であってもよく、10 nm 以上 500 nm 以下であってもよい。

【0072】

正孔輸送層 5 の形成方法の例は、塗布法または印刷法である。塗布法の例は、ドクターブレード法、バーコート法、スプレー法、ディップコーティング法、またはスピコート法である。印刷法の例は、スクリーン印刷法である。正孔輸送層 5 は、複数の材料を混合して得られた膜を加圧または焼成することにより形成されてもよい。正孔輸送材料が低分子の有機物または無機半導体である場合、真空蒸着法により正孔輸送層 5 が形成されてもよい。

10

【0073】

正孔輸送層 5 は、支持電解質および溶媒を含んでいてもよい。支持電解質および溶媒は、正孔輸送層 5 中の正孔を安定化させる効果を有する。

【0074】

支持電解質の例は、アンモニウム塩またはアルカリ金属塩である。アンモニウム塩の例は、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、六フッ化リン酸テトラエチルアンモニウム、イミダゾリウム塩、またはピリジニウム塩である。アルカリ金属塩の例は、 $LiN(SO_2CnF_{2n+1})_2$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、過塩素酸リチウム、または四フッ化ホウ素カリウムである。

20

【0075】

正孔輸送層 5 に含まれる溶媒は、高いイオン伝導性を有していてもよい。当該溶媒は、水系溶媒および有機溶媒のいずれであってもよい。溶質の安定化の観点から、当該溶媒は有機溶媒であってもよい。有機溶媒の例は、tert-ブチルピリジン（以下、「tBP」という）、ピリジン、または n-メチルピロリドンのような複素環化合物である。

【0076】

溶媒としてイオン液体を、単独で、または別の溶媒に混合して用いてもよい。イオン液体は、低い揮発性および高い難燃性を有する。

【0077】

イオン液体の例は、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラシアノボレートのようなイミダゾリウム化合物、ピリジン化合物、脂環式アミン化合物、脂肪族アミン化合物、またはアゾニウムアミン化合物である。

30

【0078】

<第2電極6>

本開示の太陽電池は、正孔輸送層 5 を有するため、第2電極6は、光電変換層3からの電子に対するブロック性を有さなくてもよい。すなわち、第2電極6を構成する材料は、光電変換層3とオーミック接触する材料であってもよい。

【0079】

第2電極6は、導電性を有する。また、第2電極6は、透光性を有し得る。第2電極6は、第1電極2と同様に構成される。

40

【0080】

第1電極2および第2電極6のうち、光を入射させる側の電極が透光性を有していればよい。したがって、第1電極2および第2電極6の一方は、透光性を有さなくてもよい。すなわち、第1電極2および第2電極6の一方は、透光性を有する材料を用いていなくてもよいし、光を透過させる開口部分を含むパターンを有していなくてもよい。

【実施例】

【0081】

以下、実施例を参照しながら、本開示がより詳細に説明される。

【0082】

実施例1による太陽電池は、図3に示される太陽電池300と同様の構造を有する。各

50

構成要素は、以下の通りである。

基板 1 : ガラス基板

第 1 電極 2 : インジウムドーブ SnO_2 層 (表面抵抗 $10 \text{ } \Omega / \text{sq}$ 、ジオマテック製)

電子輸送層 7 : TiO_2 (厚さ: 10 nm 、ジオマテック製)

多孔質層 8 : TiO_2

光電変換層 3 : $\text{CH}(\text{NH}_2)\text{PbI}_3$ を主に含む

中間層 4 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Br}$

正孔輸送層 5 : 正孔輸送材料として P T A A (A l d r i c h 製)、添加剤として T P F P B (東京化成製) を含む。

第 2 電極 6 : 金 (厚さ: 80 nm)

10

【0083】

実施例 1 による太陽電池は、以下のようにして作製された。

【0084】

基板 1、第 1 電極 2、および電子輸送層 7 として、インジウムドーブ SnO_2 層および TiO_2 層が形成された厚さ 1 mm の導電性ガラス基板 (日本板硝子製) を用いた。 TiO_2 層の上に、酸化チタンナノ粒子ペースト (150 mg) (NR-D30、Great cell solar 製) をエタノール (1 mL) で希釈した溶液をスピコートで塗布したのち、 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ で 30 分間焼成した。このようにして、多孔質層 8 が形成された。

【0085】

次に、 PbI_2 (0.92 M 、東京化成製)、 PbBr_2 (0.17 M 、東京化成製)、 FAI (0.83 M 、Great cell Solar 製)、 MABr (0.17 M 、Great cell Solar 製)、 CsI (0.05 M 、岩谷産業製)、および RbI (0.05 M 、岩谷産業製) を含む溶液を調整した。当該溶液の溶媒は、ジメチルスルホキシド (DMSO 、acros 製) および N,N -ジメチルホルムアミド (DMF 、acros 製) の混合物であった。当該溶液における DMSO および DMF の混合比は、体積比で $1:4$ であった。この溶液を電子輸送層 7 の上にスピコートし、 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ のホットプレート上で 45 分間アニールすることで、光電変換層 3 が形成された。

20

【0086】

次に、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Br}$ (1 mg) (Great cell Solar 製) を含む IPA (1 mL) (Acros Organics 製) 溶液を用意した。この溶液を光電変換層 3 上にスピコートすることによって、中間層 4 が形成された。

30

【0087】

次に、P T A A (10 mg) および T P F P B (1.8 mg) を含むトルエン (acros 製) 溶液を 1 mL 用意した。この溶液を中間層 4 上にスピコートすることによって、正孔輸送層 5 が形成された。

【0088】

最後に、正孔輸送層 5 上に金 (厚さ 80 nm) を蒸着し、第 2 電極 6 が形成された。

【0089】

このようにして、実施例 1 による太陽電池が得られた。

【0090】

上述したすべての工程は、 $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下の露点を有するドライルーム中で行われた。

40

【0091】

<実施例 2>

中間層 4 を作製するための溶液の溶質を $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3\text{Br}$ (Great cell Solar 製) とした以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 による太陽電池が得られた。

【0092】

<実施例 3>

中間層 4 を作製するための溶液の溶質を $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{Br}$ (Great cell Solar 製) とした以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 による太陽電池が得られた。

【0093】

50

< 実施例 4 >

中間層 4 を作製するための溶液の溶質を $C_8H_{17}NH_3Br$ (Great cell Solar 製) とした以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 4 による太陽電池が得られた。
【0094】

< 比較例 1 >

中間層 4 を形成せず、かつ正孔輸送層 5 に TPFPB を加えない以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 による太陽電池が得られた。

【0095】

< 比較例 2 >

中間層 4 を形成せず、かつ正孔輸送層 5 を以下のようにして作製した。PTAA (10 mg) を含むトルエン (acros 社製) 溶液 (1 mL)、tBP (6 μ L)、および LiTFSI を 1.8 M の濃度で溶解したアセトニトリル溶液 (4.8 μ L) を混合した溶液を用意した。この溶液を中間層 4 上にスピコートすることによって、正孔輸送層 5 が形成された。

【0096】

上記の事項以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 2 による太陽電池が得られた。

【0097】

< 比較例 3 >

中間層 4 を形成しないこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 3 による太陽電池が得られた。

【0098】

< 比較例 4 >

正孔輸送層 5 を以下のようにして作製した。PTAA (10 mg) を含むトルエン (acros 社製) 溶液 (1 mL)、tBP (6 μ L)、および LiTFSI を 1.8 M の濃度で溶解したアセトニトリル溶液 (4.8 μ L) を混合した溶液を用意した。この溶液を中間層 4 上にスピコートすることによって、正孔輸送層 5 が形成された。

【0099】

上記の事項以外は、実施例 3 と同様にして、比較例 4 による太陽電池が得られた。

【0100】

< 比較例 5 >

中間層 4 を作製するための溶液の溶質を $C_4H_9NH_3I$ (Great cell Solar 製) とした以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 5 による太陽電池が得られた。

【0101】

[太陽電池特性の評価]

実施例 1 から 4 および比較例 1 から 5 の太陽電池の特性が、ソーラーシミュレータ (ALS 440B、BAS 製) を 100 mW/cm² の出力に設定し、疑似太陽光下で評価された。印加電圧に対する出力電流値を 1.2 V から 0 V まで変化させて記録し、変換効率を算出した。実施例 1 から 4 および比較例 1 から 5 の太陽電池の初期効率を表 2 に示す。

【0102】

[効率の変化率]

実施例 1 から 4 および比較例 1 から 5 の太陽電池について光照射試験を行った。100 mW/cm² の疑似太陽光下で、太陽電池デバイスが最適動作点付近で動作するように抵抗を接続し、出力をデータロガーで記録した。単位時間当たりの光電変換効率の変化率が、(光照射試験後の光電変換効率 - 光照射試験前の光電変換効率) / 光照射試験前の光電変換効率 / 試験時間 × 100 (%/h) により算出された。実施例 1 から 4 および比較例 1 から 5 の太陽電池の光電変換効率の変化率を表 2 に示す。

【0103】

10

20

30

40

50

【表 2】

	中間層	添加剤	初期効率 (%)	効率の変化率 (%/h)
実施例 1	C ₂ H ₅ NH ₃ Br	TPFPB	16.9	-0.15
実施例 2	C ₃ H ₇ NH ₃ Br	TPFPB	16.7	-0.07
実施例 3	C ₄ H ₉ NH ₃ Br	TPFPB	15.9	+0.075
実施例 4	C ₈ H ₁₇ NH ₃ Br	TPFPB	15.1	+0.116
比較例 1	なし	なし	11.4	-5.42
比較例 2	なし	LiTFSI+tBP	17.2	-5.05
比較例 3	なし	TPFPB	16.8	-1.40
比較例 4	C ₄ H ₉ NH ₃ Br	LiTFSI+tBP	17.6	-0.35
比較例 5	C ₄ H ₉ NH ₃ I	TPFPB	16.1	-0.49

10

【0104】

太陽電池の安定的な動作には、効率の変化率が2%以内であることが望ましいと考えられる。太陽電池の種類によって工業規格で求められる安定時間は異なるが、目安として太陽電池の1日の最大駆動時間はおよそ10時間である。したがって、1時間当たりの効率の変化率は0.2%/h以内、すなわち、上記の単位時間当たりの光電変換効率の変化率を求める式によって算出される値が-0.2%/h以上0.2%/h以下であることが望ましい。実施例1から4の太陽電池は、比較例1から5の太陽電池と比較して、単位時間当たりの光電変換効率の低下が0.2%/h以内に抑えられていることがわかる。したがって、臭化物、塩化物、およびフッ化物からなる群より選択される少なくとも一つを含む中間層と、添加剤としてフルオロボロン系化合物を含む正孔輸送層を備える太陽電池は、優れた光耐久性を有する。実施例3および4の太陽電池の結果からわかるように、中間層に含まれる臭化物の炭素数が4以上の場合、単位時間当たりの光電変換効率の低下が確認されなかった。したがって、中間層に含まれる臭化物の炭素数が4以上の場合、太陽電池はさらに優れた光耐久性を有する。

20

【0105】

[ヨウ素アニオンの変化率の評価]

実施例3および比較例3の太陽電池の光照射試験前後のヨウ素アニオンの変化率が、硬X線光電子分光(HAXPES)を用いて測定された。

30

【0106】

第2電極6を取り除いた太陽電池の表面近傍におけるゼロ価のヨウ素のピーク積分強度(I⁰)および、1価のヨウ素(すなわち、ヨウ素アニオン)のピーク積分強度(I⁻)が測定された。

【0107】

ゼロ価のヨウ素の割合は、 $I^0 / (I^0 + I^-) \times 100$ により算出された。

【0108】

ヨウ素アニオンの変化率は、(光照射試験後のゼロ価のヨウ素の割合 - 光照射試験前のゼロ価のヨウ素の割合) / 光照射試験前のゼロ価のヨウ素の割合 × 100 (%)により算出された。

40

【0109】

実施例3の太陽電池のヨウ素アニオンの変化率は-1.9%であった。比較例3の太陽電池のヨウ素アニオンの変化率は+9.6%であった。したがって、臭化物を含む中間層および添加剤としてフルオロボロン系化合物を含む正孔輸送層を備える太陽電池では、添加剤としてフルオロボロン系化合物を含む正孔輸送層を備えるが中間層を備えない太陽電池と比較して、ヨウ素アニオンのゼロ価のヨウ素への変化量が少ないことがわかる。以上の結果から、臭化物を含む中間層および添加剤としてフルオロボロン系化合物を含む正孔輸送層を備える太陽電池では、ヨウ素アニオンによる正孔輸送材料の還元が抑制されていると考えられる。このようにして、正孔輸送層内の酸化還元反応が設計通りに動作するこ

50

とによって光耐久性が向上していることを確認した。

【産業上の利用可能性】

【0110】

本開示の太陽電池は、従来の太陽電池の用途を含む種々の用途に使用できる。

【符号の説明】

【0111】

- 1 基板
- 2 第1電極
- 3 光電変換層
- 4 中間層
- 5 正孔輸送層
- 6 第2電極
- 7 電子輸送層
- 8 多孔質層

100、200、300 太陽電池

10

20

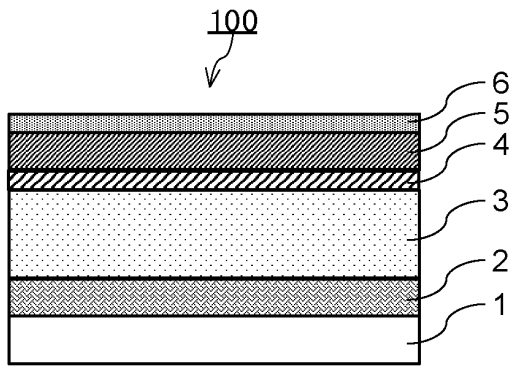
30

40

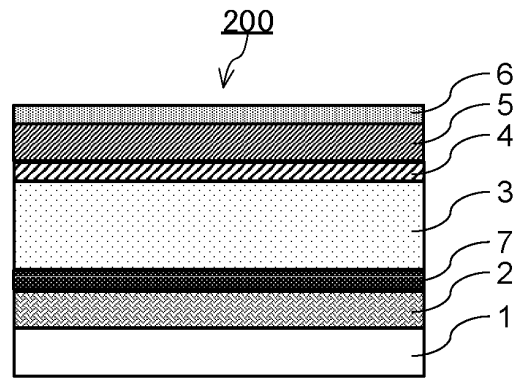
50

【図面】

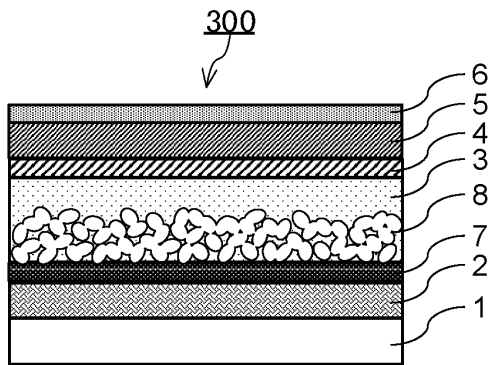
【図 1】



【図 2】



【図 3】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 西原 孝史
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニックホールディングス株式会社内
- (72)発明者 山本 輝明
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニックホールディングス株式会社内
- (72)発明者 内田 隆介
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニックホールディングス株式会社内
- 審査官 桂城 厚
- (56)参考文献 特開 2 0 1 9 - 0 7 5 4 8 7 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 2 2 0 2 4 8 (J P , A)
韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 9 - 0 0 5 2 4 2 4 (K R , A)
国際公開第 2 0 1 9 / 1 8 2 0 5 8 (W O , A 1)
特開 2 0 1 9 - 1 3 4 1 5 9 (J P , A)
特開 2 0 1 9 - 0 7 1 5 0 0 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 0 5 1 8 9 1 (J P , A)
中国特許出願公開第 1 1 1 2 2 3 9 9 0 (C N , A)
特開 2 0 1 8 - 0 8 5 4 9 7 (J P , A)
NISHIHARA, Yoshihiko et al. , Influence of p-type doping on perovskite solar cells fabricated with dithiophene-benzene copolymer as the hole-transporting layer , J. Appl. Phys. , 2020年02月28日 , 59, SGGF08 (2020) , pp.SGGF08-1 - SGGF08-9 , <https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab645d>
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 1 0 F 1 0 / 0 0 - 9 9 / 0 0
H 1 0 K 3 0 / 0 0 - 9 9 / 0 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)