



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115700037 A

(43) 申请公布日 2023. 02. 03

(21) 申请号 202180040466.2

(22) 申请日 2021.06.02

(30) 优先权数据

2020-109179 2020.06.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.12.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/021041 2021.06.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/261190 JA 2021.12.30

(71) 申请人 松下控股株式会社

地址 日本大阪

(72) 发明人 松井太佑 关本健之 西原孝史

山本辉明 内田隆介

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

专利代理师 白丽

(51) Int. Cl.

H10K 30/10 (2023.01)

H10K 30/86 (2023.01)

H10K 30/80 (2023.01)

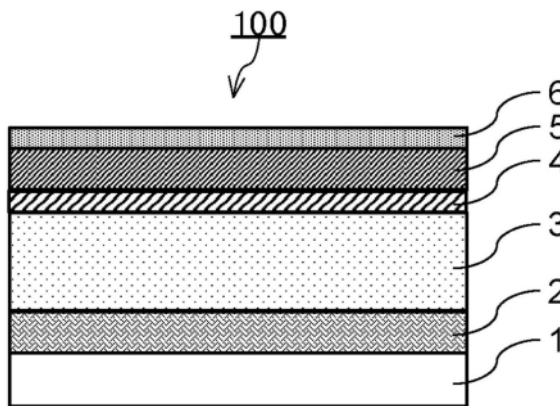
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

太阳能电池

(57) 摘要

本公开的太阳能电池(100)依次具备第1电极(2)、光电转换层(3)、中间层(4)、空穴输送层(5)及第2电极(6),其中,上述空穴输送层(5)包含空穴输送材料及氧化剂,上述光电转换层(3)包含含有碘的钙钛矿化合物,并且,上述中间层(4)包含选自由溴化物、氯化物及氟化物组成的组中的至少一者。



1. 一种太阳能电池,其依次具备第1电极、光电转换层、中间层、空穴输送层及第2电极,其中,  
所述空穴输送层包含空穴输送材料及氧化剂,  
所述光电转换层包含含有碘的钙钛矿化合物,并且  
所述中间层包含选自溴化物、氯化物及氟化物组成的组中的至少一者。
2. 根据权利要求1所述的太阳能电池,其中,所述空穴输送材料包含三苯基胺衍生物。
3. 根据权利要求2所述的太阳能电池,其中,所述三苯基胺衍生物为聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺] (poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine]) 或聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺] (poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine]) 衍生物。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的太阳能电池,其中,所述氧化剂为氟硼系化合物。
5. 根据权利要求4所述的太阳能电池,其中,所述氟硼系化合物为三(五氟苯基)硼烷 (tris(pentafluorophenyl)boran) 或三(五氟苯基)硼烷 (tris(pentafluorophenyl)boran) 衍生物。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的太阳能电池,其中,所述中间层包含溴化物。
7. 根据权利要求6所述的太阳能电池,其中,所述溴化物为溴化烷基铵。
8. 根据权利要求7所述的太阳能电池,其中,所述溴化烷基铵的碳数为4以上。
9. 一种太阳能电池,其依次具备第1电极、光电转换层、中间层、空穴输送层及第2电极,其中,  
所述空穴输送层包含空穴输送材料及氧化剂,  
所述光电转换层包含含有碘的钙钛矿化合物,并且  
与用于使在所述中间层发生电离时产生的阴离子变成中性的氧化还原电位的绝对值相比,用于使阳离子化的所述空穴输送材料变成中性的氧化还原电位的绝对值大。

## 太阳能电池

### 技术领域

[0001] 本公开涉及太阳能电池。

### 背景技术

[0002] 非专利文献1公开了一种钙钛矿太阳能电池,其中,作为光电转换材料,使用由 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 表示的钙钛矿化合物,作为电子输送材料,使用 $\text{TiO}_2$ ,作为空穴输送材料,使用Spiro-OME TAD。

[0003] 现有技术文献

[0004] 非专利文献

[0005] 非专利文献1:“Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells”,Nature,vol.499,18July 2013,DOI:10.1038/nature12340

[0006] 非专利文献2:“Ionic Reactivity at Contacts and Aging of Methylammonium Lead Triiodide Perovskite Solar Cells”,Adv.Energy Mater.,6:1502246,DOI:10.1002/aenm.201502246

[0007] 非专利文献3:“Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells”,Nature Photonics volume13,pages460-466 (2019)

[0008] 非专利文献4:“An interface stabilized perovskite solar cell with high stabilized efficiency and low voltage loss”,Energy Environ.Sci.,2019,12,2192-2199

[0009] 非专利文献5:“Compositional engineering for thermally stable,high efficient perovskite solar cells exceeding 20%power conversion efficiency with85°C/85%1000h stability”,Adv.Mater.2019,31,1806823

### 发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 本公开的目的在于提供具有高的光耐久性的太阳能电池。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本公开的太阳能电池依次具备:

[0014] 第1电极、光电转换层、中间层、空穴输送层及第2电极,其中,

[0015] 上述空穴输送层包含空穴输送材料及氧化剂,

[0016] 上述光电转换层包含含有碘的钙钛矿化合物,并且

[0017] 上述中间层包含选自由溴化物、氯化物及氟化物组成的组中的至少一者。

[0018] 发明效果

[0019] 本公开提供具有高的光耐久性的太阳能电池。

## 附图说明

- [0020] 图1表示第1实施方式的太阳能电池的截面图。  
[0021] 图2表示第1实施方式的太阳能电池的变形例的截面图。  
[0022] 图3表示第1实施方式的太阳能电池的变形例的截面图。

## 具体实施方式

[0023] (成为本公开的基础的见识)

[0024] 钙钛矿太阳能电池使用由 $ABX_3$  (A为1价的阳离子, B为2价的阳离子, X为1价的阴离子) 表示的钙钛矿型晶体、及其类似的结构体 (以下, 称为“钙钛矿化合物”) 作为光电转换材料。但是, 报道了钙钛矿化合物具有高的离子结晶性, 容易引起离子迁移 (ion migration)。特别是构成X位点的碘阴离子容易引起迁移, 若在光照射下在太阳能电池器件中产生内部电场, 则向空穴输送层侧移动。例如, 在非专利文献2中, 报道了在正偏压施加时向空穴输送层侧移动的碘离子使作为空穴输送材料的2, 2', 7, 7'-四-(N, N-二对甲氧基苯基胺) 9, 9'-螺二芴 (2, 2', 7, 7'-tetrakis-(N, N-di-p-methoxyphenylamine) 9, 9'-spirobifluorene) (以下, 记载为“Spiro-OMe TAD”) 还原。若空穴输送层被还原、空穴浓度降低, 则空穴的取出或空穴的输送能力降低, 因此太阳能电池器件的性能降低。

[0025] 本发明者们为了解决该问题, 为了即使引起碘阴离子的迁移而空穴输送层的空穴浓度也不会显著降低, 研究了预先提高空穴输送材料的空穴浓度及减少碘离子向空穴的扩散。为了提高空穴输送材料的空穴浓度, 添加具有能够将空穴输送材料氧化的氧化还原电位的氧化剂为宜。

[0026] 本公开中, “氧化剂” 还包含从空穴输送材料接收电子、能够提高该空穴输送材料的空穴浓度的路易斯酸。

[0027] 例如, 三(五氟苯基) 硼烷 (以下, 记载为“TPFPB”) 及其衍生物那样的氟硼系化合物由于氧化还原电位充分高, 因此能够提高适合于钙钛矿太阳能电池的电子能级的几乎全部的空穴输送材料的空穴浓度。此外, 为了防止碘阴离子的扩散, 考虑在钙钛矿光电转换层与空穴输送层之间设置中间层。在该中间层中, 以往出于将钙钛矿表面的缺陷钝化的目的, 广泛使用了碘化烷基铵或碘化苯基烷基铵 (参照非专利文献3及非专利文献4)。然而, 若使用这些碘系的材料, 则氟硼系化合物与碘发生反应, 无法充分提高空穴输送材料的空穴浓度。于是, 本发明者们发现: 通过在空穴输送层中添加氟硼系化合物, 并且, 作为碘阴离子的扩散防止层, 设置包含选自由溴化物、氯化物及氟化物组成的组中的至少1者的中间层, 从而在光照射中空穴输送层内的氧化还原反应也如设计那样动作, 光耐久性大大提高。表1表示使用了聚[双(4-苯基)(2, 4, 6-三甲基苯基)胺] (以下, 记载为“PTAA”) 作为空穴输送材料时的在光照射中引起的空穴输送层内的氧化还原反应的示意图。需要说明的是, 表1中, 关于中间层, 作为选自由溴化物、氯化物及氟化物组成的组中的至少一者的例子, 示出使用溴化物的情况。如以上那样, 与以往的转换效率为中心的思想不同, 发现通过着眼于光耐久性及其构成成分的氧化还原电位, 对预想外的组合具有效果。

[0028] 表1

	氧化剂	无	TPFPB	TPFPB	TPFPB
	中间层	无	无	碘系	溴系
[0029]	氧化还原的示意图				

[0030] <第1实施方式>

[0031] 以下,对第1实施方式的太阳能电池进行说明。

[0032] 第1实施方式的太阳能电池依次具备:

[0033] 第1电极、光电转换层、中间层、空穴输送层及第2电极,其中,

[0034] 上述空穴输送层包含空穴输送材料及氧化剂,

[0035] 上述光电转换层包含含有碘的钙钛矿化合物,并且

[0036] 上述中间层包含选自由溴化物、氯化物及氟化物组成的组中的至少一者。

[0037] 根据以上的构成,第1实施方式的太阳能电池具有高的光耐久性。

[0038] 第1实施方式的钙钛矿太阳能电池也可以具备基板。图1表示第1实施方式的太阳能电池的截面图。

[0039] 图1中所示的太阳能电池100依次具备基板1、第1电极2、光电转换层3、中间层4、空穴输送层5及第2电极6。

[0040] 本公开的钙钛矿太阳能电池也可以在第1电极及光电转换层之间具备电子输送层。图2表示第1实施方式的太阳能电池的变形例的截面图。

[0041] 图2中所示的太阳能电池200依次具备基板1、第1电极2、电子输送层7、光电转换层3、中间层4、空穴输送层5及第2电极6。

[0042] 第1实施方式的钙钛矿太阳能电池也可以具备多孔质层。图3表示第1实施方式的太阳能电池的变形例的截面图。

[0043] 图3中所示的太阳能电池300依次具备基板1、第1电极2、电子输送层7、多孔质层8、光电转换层3、中间层4、空穴输送层5及第2电极6。

[0044] 太阳能电池300例如通过以下的方法来制作。

[0045] 首先,在基板1的表面通过化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition (CVD)) 或溅射法等而形成第1电极2。接着,在第1电极2上通过溅射法等而形成电子输送层7。在电子输送层7上通过涂布法等而形成多孔质层8。然后,在多孔质层8上通过涂布法等而形成光电转换层3。接下来,在光电转换层3上通过涂布法等而形成中间层4。在中间层4上通过涂布法等而形成空穴输送层5。在空穴输送层5上,通过CVD、溅射法等而形成第2电极6,由此得到太阳能电池300。需要说明的是,太阳能电池100除了未形成电子输送层7及多孔质层8以外,可通过与太阳能电池300同样的方法来制作。太阳能电池200除了未形成多孔质层8以外,可通过与太阳能电池300同样的方法来制作。

[0046] <第2实施方式>

[0047] 以下,对第2实施方式的太阳能电池进行说明。第2实施方式中说明的事项适当省

略。

[0048] 第2实施方式的太阳能电池依次具备：

[0049] 第1电极、光电转换层、中间层、空穴输送层及第2电极，其中，

[0050] 上述空穴输送层包含空穴输送材料及氧化剂，

[0051] 上述光电转换层包含含有碘的钙钛矿化合物，并且

[0052] 与用于使在上述中间层发生电离时产生的阴离子变成中性的氧化还原电位的绝对值相比，用于使阳离子化的上述空穴输送材料变成中性的氧化还原电位的绝对值大。

[0053] 根据以上的构成，第2实施方式的太阳能电池具有高的光耐久性。

[0054] 通过中间层满足上述构成，能够防止空穴输送材料被中间层中所含的阴离子还原。

[0055] 氧化还原电位例如可以通过在想要出氧化还原电位的材料溶解而得到的水溶液中插入标准电极（例如铂）及比较电极，读取所得到的电位差来测定。

[0056] 在中间层例如包含 $C_2H_5NH_3Br$ 的情况下，在中间层电离时产生的阴离子为 $Br^-$ （即，溴阴离子）。用于使 $Br^-$ 变成中性的氧化还原电位、即引起以下的式（1）的反应时的氧化还原电位为约5.7eV。需要说明的是，该氧化还原电位是将氢的标准氧化还原电位设定为4.6eV时的值。

[0057]  $Br^- \rightarrow Br + e^-$  (1)

[0058] 以下，对本公开的太阳能电池的各构成要素进行具体说明。

[0059] <基板1>

[0060] 基板1保持太阳能电池的各层。基板1可以由透明的材料形成。例如可以使用玻璃基板或塑料基板（包含塑料膜）。在第1电极2具有充分的强度的情况下，能够通过第1电极2来保持各层，因此也可以不设置基板1。

[0061] <第1电极2>

[0062] 第1电极2具有导电性。此外，第1电极2可具有透光性。例如，从可见区域透射近红外区域的光。第1电极2例如可由透明、并且具有导电性的金属氧化物来构成。这样的金属氧化物的例子为：

[0063] (i) 铟-锡复合氧化物、

[0064] (ii) 掺杂有锑的氧化锡、

[0065] (iii) 掺杂有氟的氧化锡、

[0066] (iv) 掺杂有选自自由硼、铝、镓及铟组成的组中的至少1种元素的氧化锌、或

[0067] (v) 它们的复合物。

[0068] 第1电极2也可以使用不透明的材料、设置光可透射的图案来形成。光可透射的图案的例子为线状（条纹状）、波浪线状、格子状（即网状）、或多数的微细的贯通孔规则或不规则地排列而成的冲孔金属状的图案。若第1电极2具有这些图案，则光能够透射不存在电极材料的部分。不透明的材料的例子为铂、金、银、铜、铝、铯、铟、钛、铁、镍、锡、锌或包含它们中的任一者的合金。具有导电性的碳材料也可以作为不透明的材料来使用。

[0069] 在太阳能电池不具备电子输送层7的情况下，第1电极2具有针对来自光电转换层3的空穴的阻挡性。该情况下，第1电极2不与光电转换层3进行欧姆接触。进而，针对来自光电转换层3的空穴的阻挡性是仅使光电转换层3中产生的电子通过、不使空穴通过的性质。具

有这样的性质的材料的费米能级比光电转换层3的导带上端的能级高。具有这样的性质的材料的费米能级也可以比光电转换层3的费米能级高。作为具体的材料,可列举出铝。需要说明的是,铝不具有透光性。因此,在使用铝来形成透光性的电极的情况下,例如采用具有上述那样的图案形状的电极。

[0070] 在太阳能电池在第1电极2及光电转换层3之间具备电子输送层7的情况下,第1电极2也可以不具有针对来自光电转换层3的空穴的阻挡性。该情况下,第1电极2可由在与光电转换层3之间能够形成欧姆接触的材料构成。该情况下,第1电极2可以与光电转换层3欧姆接触,也可以不欧姆接触。

[0071] 第1电极2的光的透射率例如可以为50%以上,也可以为80%以上。第1电极2应该透射的光的波长依赖于光电转换层3的吸收波长。

[0072] 第1电极2例如也可以具有1nm~1000nm的厚度。

[0073] <电子输送层7>

[0074] 电子输送层7包含半导体。电子输送层7优选由带隙为3.0eV以上的半导体来形成。由此,能够使可见光及红外光透射至光电转换层3。半导体的例子为有机的n型半导体或无机的n型半导体。

[0075] 有机的n型半导体的例子为酰亚胺化合物、醌化合物、富勒烯或富勒烯衍生物。无机的n型半导体的例子为金属氧化物或钙钛矿氧化物。金属氧化物的例子为Cd、Zn、In、Pb、Mo、W、Sb、Bi、Cu、Hg、Ti、Ag、Mn、Fe、V、Sn、Zr、Sr、Ga或Cr的氧化物。金属氧化物例如为TiO<sub>2</sub>。钙钛矿氧化物例如为SrTiO<sub>3</sub>或CaTiO<sub>3</sub>。

[0076] 电子输送层7也可以包含带隙大于6eV的物质。带隙大于6eV的物质的例子为:

[0077] (i) 氟化锂或氟化钙那样的碱金属或碱土类金属的卤化物、

[0078] (ii) 氧化镁那样的碱土类金属的氧化物、或

[0079] (iii) 二氧化硅。

[0080] 该情况下,为了确保电子输送层7的电子输送性,电子输送层7例如也可以具有10nm以下的厚度。

[0081] 电子输送层7也可以包含由彼此不同的材料形成的多个层。

[0082] <多孔质层8>

[0083] 多孔质层8例如配置于光电转换层3及电子输送层7之间。多孔质层8可成为在电子输送层7上形成光电转换层3时的基座。多孔质层8不会阻碍光电转换层3的光吸收及从光电转换层3向电子输送层7的电子移动。

[0084] 多孔质层8包含多孔质体。多孔质体包含空孔。多孔质层8中所含的空孔从与电子输送层7相接触的部分相连至到达与光电转换层3相接触的部分为止。该空孔典型而言被构成光电转换层3的材料填充,电子可直接从光电转换层3移动至电子输送层7。

[0085] 多孔质体例如通过绝缘性或半导体的粒子的连接来形成。绝缘性的粒子的例子为氧化铝粒子或氧化硅粒子。半导体粒子的例子为无机半导体粒子。无机半导体的例子为金属氧化物、金属元素的钙钛矿氧化物、金属元素的硫化物或金属硫族化物。金属氧化物的例子为Cd、Zn、In、Pb、Mo、W、Sb、Bi、Cu、Hg、Ti、Ag、Mn、Fe、V、Sn、Zr、Sr、Ga、Si或Cr的氧化物。金属氧化物例如为TiO<sub>2</sub>。金属元素的钙钛矿氧化物的例子为SrTiO<sub>3</sub>或CaTiO<sub>3</sub>。金属元素的硫化物的例子为CdS、ZnS、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、PbS、Mo<sub>2</sub>S、WS<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、ZnCdS<sub>2</sub>或Cu<sub>2</sub>S。金属硫族化物的例子

为CdSe、In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、WSe<sub>2</sub>、HgS、PbSe或CdTe。

[0086] 多孔质层8的厚度也可以为0.01μm~10μm,还可以为0.1μm~1μm。多孔质层8也可以具有大的表面粗糙度。具体而言,以有效面积/投影面积的值给出的表面粗糙度系数也可以为10以上,还可以为100以上。需要说明的是,所谓投影面积是指对物体从正对面用光照射时、在该物体的背面形成的影子的面积。有效面积是指物体的实际的表面积。有效面积可以由以物体的投影面积及厚度求出的体积和构成物体的材料的比表面积及体积密度来计算。

[0087] 本公开的太阳能电池也可以不含多孔质层8。

[0088] <光电转换层3>

[0089] 光电转换层3包含由组成式ABX<sub>3</sub>表示的钙钛矿化合物。A为1价的阳离子。阳离子A的例子为碱金属阳离子或有机阳离子那样的1价的阳离子。进一步具体而言,可列举出甲基铵阳离子(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)、甲脒阳离子(NH<sub>2</sub>CHNH<sub>2</sub><sup>+</sup>)、铯阳离子(Cs<sup>+</sup>)。B为2价的金属阳离子。阳离子B的例子为Pb阳离子、Sn阳离子或Ge阳离子。X为1价的阴离子,包含碘。阴离子X的例子为卤素阴离子。阳离子A、阳离子B、阴离子X各自的位点也可以被多个种类的离子占有。

[0090] 光电转换层3的厚度虽然也因其光吸收的大小而异,但例如为100nm~2000nm。光电转换层3可以使用利用溶液的涂布法等来形成。

[0091] <中间层4>

[0092] 中间层4作为碘阴离子从光电转换层3向空穴输送层5的扩散防止层发挥功能。

[0093] 溴、氯及氟由于氧化还原电位充分高,因此不会阻碍空穴输送层5中的因氧化剂引起的空穴输送材料的氧化。其结果是,太阳能电池具有高的光耐久性。

[0094] 例如,太阳能电池的效率的变化率优选为0.2%/小时以内、即-0.2%/小时~0.2%/小时。其中,效率的变化率是对太阳能电池照射100mW/cm<sup>2</sup>的疑似太阳光时的每单位时间的光电转换效率的变化率。

[0095] 为了提高太阳能电池的光耐久性,中间层4也可以包含选自由溴化物、氯化物及氟化物组成的组中的至少一者作为主要成分。其中,所谓主要成分是以摩尔比计最多包含的成分。中间层4也可以实质上由选自由溴化物、氯化物及氟化物组成的组中的至少一者构成。其中,所谓“中间层4实质上由选自由溴化物、氯化物及氟化物组成的组中的至少一者构成”是指中间层4中的溴化物、氯化物及氟化物的合计的含有率为90摩尔%以上。该含有率也可以为95摩尔%以上。中间层4也可以仅由选自由溴化物、氯化物及氟化物组成的组中的至少一者构成。

[0096] 为了提高太阳能电池的光耐久性,中间层4也可以包含溴化物。中间层4也可以实质上由溴化物构成。其中,所谓“中间层4实质上由溴化物构成”是指中间层4包含90摩尔%以上的溴化物。中间层4也可以包含95摩尔%以上的溴化物。中间层4也可以仅由溴化物构成。

[0097] 为了提高太阳能电池的光耐久性,中间层4也可以包含由组成式R-NH<sub>4</sub>X表示的化合物。其中,R为烃基,X为选自由溴、氯及氟组成的组中的至少一者。R的例子为烷基、苯基或苯基烷基。X也可以包含溴。

[0098] R也可以为烷基。即,溴化物也可以为溴化烷基铵。为了充分确保碘阴离子的扩散防止性能,溴化烷基铵的碳数也可以为4以上。

- [0099] 为了不阻碍电荷注入,中间层4的厚度也可以为10nm以下。
- [0100] <空穴输送层5>
- [0101] 空穴输送层5包含空穴输送材料和氧化剂。氧化剂为了提高空穴的浓度而添加。
- [0102] 空穴输送材料也可以包含三苯基胺衍生物。
- [0103] 三苯基胺衍生物的例子为spiro-OMe TAD、spiro-OMe TAD衍生物、PTAA或PTAA衍生物。
- [0104] 作为spiro-OMe TAD衍生物,spiro-OMe TAD的氢原子或甲氧基的至少一部分也可以被别的官能团取代。例如,spiro-OMe TAD的甲氧基的至少一部分也可以被氢原子或甲基取代。或者,spiro-OMe TAD的氢原子的至少一部分也可以被甲基或甲氧基取代。
- [0105] 作为PTAA衍生物,PTAA的氢原子或甲基的至少一部分也可以被别的官能团取代。例如,PTAA的甲基的至少一部分也可以被氢原子或甲氧基取代。或者,PTAA的氢原子的至少一部分也可以被甲基或甲氧基取代。
- [0106] 三苯基胺衍生物也可以为PTAA或PTAA衍生物。
- [0107] 空穴输送层5不仅包含三苯基胺衍生物,还可以包含别的空穴输送材料。空穴输送材料的例子为有机物或无机半导体。
- [0108] 作为空穴输送材料使用的有机物的例子为聚(3-己基噻吩-2,5-二基)(以下,称为“P3HT”)或聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(以下,称为“PEDOT”)。特别是也可以为具有适于钙钛矿太阳能电池的电子能级的苯基胺。分子量没有特别限定,但也可以为高分子体。
- [0109] 作为空穴输送材料使用的无机半导体的例子为 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuGaO}_2$ 、 $\text{CuSCN}$ 、 $\text{CuI}$ 、 $\text{CuPC}$ 、 $\text{NiO}_x$ 、 $\text{MoO}_x$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 或氧化石墨烯那样的碳系材料。
- [0110] 氧化剂也可以为氟硼系化合物。氟硼系化合物具有高的稳定性及适于将空穴输送材料氧化的氧化还原电位。
- [0111] 氟硼系化合物例如为具有五氟苯基的硼化合物。这样的化合物的例子为TPFPB、4-异丙基-4'-甲基二苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐、或N,N-二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐。
- [0112] 氟硼系化合物也可以为TPFPB或TPFPB衍生物。
- [0113] 氧化剂也可以为三(2-(1H-吡唑-1-基)-4-叔丁基吡啶)钴(III)三[双(三氟甲烷)磺酰亚胺](即,FK209Co(III)TFSI盐)。
- [0114] 氧化剂也可以为包含NO的盐。该盐的例子为NO-TFSI、 $\text{NO-BF}_4$ 、 $\text{NO-PF}_6$ 或TEMPO-TFSI。
- [0115] 氧化剂也可以为2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰醌二甲烷(即,F4-TCNQ)。
- [0116] 空穴输送层5也可以包含由彼此不同的材料形成的多个层。
- [0117] 从低电阻的观点出发,空穴输送层5的厚度可以为1nm~1000nm,也可以为10nm~500nm。
- [0118] 空穴输送层5的形成方法的例子为涂布法或印刷法。涂布法的例子为刮刀法、棒涂法、喷雾法、浸渍涂敷法或旋涂法。印刷法的例子为丝网印刷法。空穴输送层5也可以通过对将多个材料混合而得到的膜进行加压或烧成来形成。在空穴输送材料为低分子的有机物或无机半导体的情况下,也可以通过真空蒸镀法来形成空穴输送层5。
- [0119] 空穴输送层5也可以包含支撑电解质及溶剂。支撑电解质及溶剂具有使空穴输送

层5中的空穴稳定化的效果。

[0120] 支撑电解质的例子为铵盐或碱金属盐。铵盐的例子为高氯酸四丁基铵、六氟化磷酸四乙基铵、咪唑鎓盐或吡啶鎓盐。碱金属盐的例子为 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CnF}_{2n+1})_2$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、高氯酸锂或四氟化硼钾。

[0121] 空穴输送层5中所含的溶剂也可以具有高的离子导电性。该溶剂可以为水系溶剂及有机溶剂中的任一者。从溶质的稳定化的观点出发,该溶剂也可以为有机溶剂。有机溶剂的例子为叔丁基吡啶(以下,称为“tBP”)、吡啶或n-甲基吡咯烷酮那样的杂环化合物。

[0122] 作为溶剂,可以将离子液体单独、或混合到别的溶剂中来使用。离子液体具有低的挥发性及高的阻燃性。

[0123] 离子液体的例子为1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氰基硼酸盐那样的咪唑鎓化合物、吡啶化合物、脂环式胺化合物、脂肪族胺化合物或偶氮鎓胺化合物。

[0124] <第2电极6>

[0125] 本公开的太阳能电池由于具有空穴输送层5,因此第2电极6也可以不具有针对来自光电转换层3的电子的阻挡性。即,构成第2电极6的材料也可以为与光电转换层3欧姆接触的材料。

[0126] 第2电极6具有导电性。此外,第2电极6可具有透光性。第2电极6与第1电极2同样地构成。

[0127] 只要第1电极2及第2电极6中的入射光的一侧的电极具有透光性即可。因此,第1电极2及第2电极6中的一者也可以不具有透光性。即,第1电极2及第2电极6中的一者也可以不使用具有透光性的材料,也可以不具有包含透射光的开口部分的图案。

[0128] 实施例

[0129] 以下,参照实施例对本公开更详细地进行说明。

[0130] 实施例1的太阳能电池具有与图3中所示的太阳能电池300同样的结构。各构成要素如下所述。

[0131] 基板1:玻璃基板

[0132] 第1电极2:钢掺杂 $\text{SnO}_2$ 层(表面电阻 $10\ \Omega/\text{sq}$ .GEOMATEC制)

[0133] 电子输送层7: $\text{TiO}_2$ (厚度:10nm、GEOMATEC制)

[0134] 多孔质层8: $\text{TiO}_2$

[0135] 光电转换层3:主要包含 $\text{CH}(\text{NH}_2)\text{PbI}_3$

[0136] 中间层4: $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Br}$

[0137] 空穴输送层5:作为空穴输送材料包含PTAA(Aldrich制)、作为添加剂包含TPFPB(东京化成制)。

[0138] 第2电极6:金(厚度:80nm)

[0139] 实施例1的太阳能电池如以下那样操作来制作。

[0140] 作为基板1、第1电极2及电子输送层7,使用了形成有钢掺杂 $\text{SnO}_2$ 层及 $\text{TiO}_2$ 层的厚度1mm的导电性玻璃基板(日本板硝子制)。在 $\text{TiO}_2$ 层上,通过旋涂而涂布将氧化钛纳米粒子糊剂(150mg)(NR-D30、Greatcellsolar制)用乙醇(1mL)稀释而得到的溶液后,在 $500^\circ\text{C}$ 下烧成30分钟。这样操作,形成多孔质层8。

[0141] 接着,调整包含 $\text{PbI}_2$ (0.92M、东京化成制)、 $\text{PbBr}_2$ (0.17M、东京化成制)、FAI(0.83M、

Greatcell Solar制)、MABr (0.17M、Greatcell Solar制)、CsI (0.05M、岩谷产业制) 及RbI (0.05M、岩谷产业制) 的溶液。该溶液的溶剂为二甲基亚砜 (DMSO、acros制) 及N,N-二甲基甲酰胺 (DMF、acros制) 的混合物。该溶液中的DMSO及DMF的混合比以体积比计为1:4。通过将该溶液旋涂于电子输送层7上,在100℃的热板上进行45分钟退火,形成光电转换层3。

[0142] 接着,准备包含 $C_2H_5NH_3Br$  (1mg) (Greatcell Solar制) 的IPA (1mL) (Acros Organics制) 溶液。通过将该溶液旋涂于光电转换层3上,形成中间层4。

[0143] 接着,准备1mL包含PTAA (10mg) 及TPFPB (1.8mg) 的甲苯 (acros制) 溶液。通过将该溶液旋涂于中间层4上,形成空穴输送层5。

[0144] 最后,在空穴输送层5上蒸镀金 (厚度80nm),形成第2电极6。

[0145] 这样操作,得到实施例1的太阳能电池。

[0146] 上述的全部的工序在具有-40℃以下的露点的干燥室中进行。

[0147] <实施例2>

[0148] 除了将用于制作中间层4的溶液的溶质设定为 $C_3H_7NH_3Br$  (Greatcell Solar制) 以外,与实施例1同样地操作,得到实施例2的太阳能电池。

[0149] <实施例3>

[0150] 除了将用于制作中间层4的溶液的溶质设定为 $C_4H_9NH_3Br$  (Greatcell Solar制) 以外,与实施例1同样地操作,得到实施例3的太阳能电池。

[0151] <实施例4>

[0152] 除了将用于制作中间层4的溶液的溶质设定为 $C_8H_{17}NH_3Br$  (Greatcell Solar制) 以外,与实施例1同样地操作,得到实施例4的太阳能电池。

[0153] <比较例1>

[0154] 除了未形成中间层4、并且在空穴输送层5中不添加TPFPB以外,与实施例1同样地操作,得到比较例1的太阳能电池。

[0155] <比较例2>

[0156] 未形成中间层4,并且如以下那样操作来制作空穴输送层5。准备将包含PTAA (10mg) 的甲苯 (acros公司制) 溶液 (1mL)、tBP (6 $\mu$ L)、及以1.8M的浓度溶解有LiTFSI的乙腈溶液 (4.8 $\mu$ L) 混合而得到的溶液。通过将该溶液旋涂于中间层4上,形成空穴输送层5。

[0157] 除了上述的事项以外,与实施例1同样地操作,得到比较例2的太阳能电池。

[0158] <比较例3>

[0159] 除了未形成中间层4以外,与实施例1同样地操作,得到比较例3的太阳能电池。

[0160] <比较例4>

[0161] 如以下那样操作来制作空穴输送层5。准备将包含PTAA (10mg) 的甲苯 (acros公司制) 溶液 (1mL)、tBP (6 $\mu$ L) 及以1.8M的浓度溶解有LiTFSI的乙腈溶液 (4.8 $\mu$ L) 混合而得到的溶液。通过将该溶液旋涂于中间层4上,形成空穴输送层5。

[0162] 除了上述的事项以外,与实施例3同样地操作,得到比较例4的太阳能电池。

[0163] <比较例5>

[0164] 除了将用于制作中间层4的溶液的溶质设定为 $C_4H_9NH_3I$  (Greatcell Solar制) 以外,与实施例1同样地操作,得到比较例5的太阳能电池。

[0165] [太阳能电池特性的评价]

[0166] 实施例1~4及比较例1~5的太阳能电池的特性是将太阳光模拟器(ALS440B、BAS制)设定为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的输出功率,在疑似太阳光下评价。使相对于施加电压的输出电流值从1.2V变化至0V并进行记录,算出转换效率。将实施例1~4及比较例1~5的太阳能电池的初始效率示于表2中。

[0167] [效率的变化率]

[0168] 对实施例1~4及比较例1~5的太阳能电池进行光照射试验。在 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的疑似太阳光下,按照太阳能电池器件在最佳动作点附近进行动作的方式连接电阻,用数据记录器记录输出功率。每单位时间的光电转换效率的变化率通过(光照射试验后的光电转换效率-光照射试验前的光电转换效率)/光照射试验前的光电转换效率/试验时间 $\times 100$ (%/小时)来算出。将实施例1~4及比较例1~5的太阳能电池的光电转换效率的变化率示于表2中。

[0169] 表2

	中间层	添加剂	初始效率 (%)	效率的变化率 (%/小时)
实施例1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Br}$	TPFPB	16.9	-0.15
实施例2	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3\text{Br}$	TPFPB	16.7	-0.07
实施例3	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{Br}$	TPFPB	15.9	+0.075
[0170] 实施例4	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3\text{Br}$	TPFPB	15.1	+0.116
比较例1	无	无	11.4	-5.42
比较例2	无	LiTFSI+tBP	17.2	-5.05
比较例3	无	TPFPB	16.8	-1.40
比较例4	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{Br}$	LiTFSI+tBP	17.6	-0.35
比较例5	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{I}$	TPFPB	16.1	-0.49

[0171] 认为对于太阳能电池的稳定动作,效率的变化率优选为2%以内。虽然根据太阳能电池的种类,以工业标准求出的稳定时间不同,但作为目标,太阳能电池的1天的最大驱动时间大约为10小时。因此,每1小时的效率的变化率优选为0.2%/小时以内、即通过求出上述的每单位时间的光电转换效率的变化率的式子算出的值为-0.2%/小时~0.2%/小时。获知实施例1~4的太阳能电池与比较例1~5的太阳能电池相比,每单位时间的光电转换效率的降低被抑制到0.2%/小时以内。因此,具备包含选自由溴化物、氯化物及氟化物组成的组中的至少一者的中间层和包含氟硼系化合物作为添加剂的空穴输送层的太阳能电池具有优异的光耐久性。如由实施例3及4的太阳能电池的结果获知的那样,在中间层中所含的溴化物的碳数为4以上的情况下,未确认到每单位时间的光电转换效率的降低。因此,在中间层中所含的溴化物的碳数为4以上的情况下,太阳能电池具有进一步优异的光耐久性。

[0172] [碘阴离子的变化率的评价]

[0173] 实施例3及比较例3的太阳能电池的光照射试验前后的碘阴离子的变化率使用硬X射线光电子光谱(HAXPES)来测定。

[0174] 测定除去第2电极6的太阳能电池的表面附近处的零价的碘的峰积分强度( $I^0$ )及1价的碘(即,碘阴离子)的峰积分强度( $I^-$ )。

[0175] 零价的碘的比例通过 $I^0/(I^0+I^-) \times 100$ 来算出。

[0176] 碘阴离子的变化率通过(光照射试验后的零价的碘的比例-光照射试验前的零价的碘的比例)/光照射试验前的零价的碘的比例 $\times 100$ (%)来算出。

[0177] 实施例3的太阳能电池的碘阴离子的变化率为-1.9%。比较例3的太阳能电池的碘阴离子的变化率为+9.6%。因此,获知就具备包含溴化物的中间层及包含氟硼系化合物作为添加剂的空穴输送层的太阳能电池而言,与具备包含氟硼系化合物作为添加剂的空穴输送层但不具备中间层的太阳能电池相比,碘阴离子向零价的碘的变化量少。由以上的结果认为,就具备包含溴化物的中间层及包含氟硼系化合物作为添加剂的空穴输送层的太阳能电池而言,抑制了由碘阴离子引起的空穴输送材料的还原。确认到像这样操作,通过空穴输送层内的氧化还原反应如设计那样进行动作而光耐久性提高。

[0178] 产业上的可利用性

[0179] 本公开的太阳能电池可以用于包含以往的太阳能电池的用途的各种用途。

[0180] 符号的说明

[0181] 1 基板

[0182] 2 第1电极

[0183] 3 光电转换层

[0184] 4 中间层

[0185] 5 空穴输送层

[0186] 6 第2电极

[0187] 7 电子输送层

[0188] 8 多孔质层

[0189] 100、200、300 太阳能电池

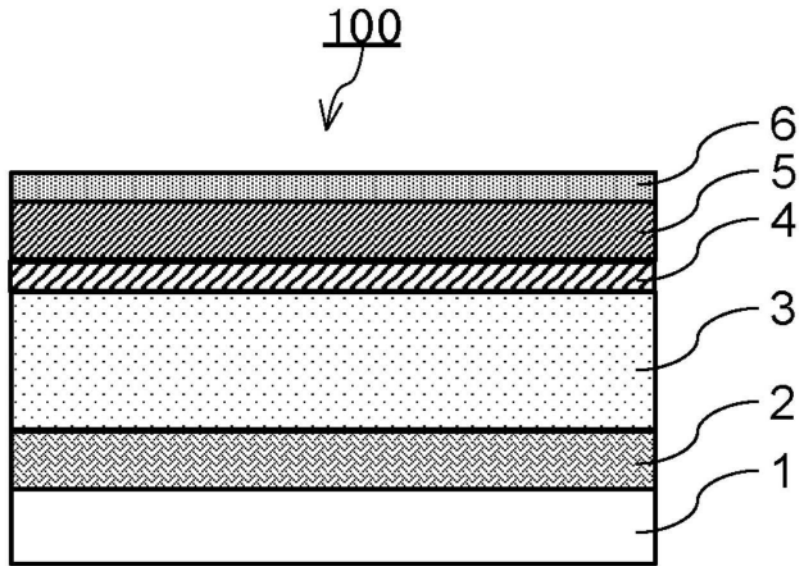


图1

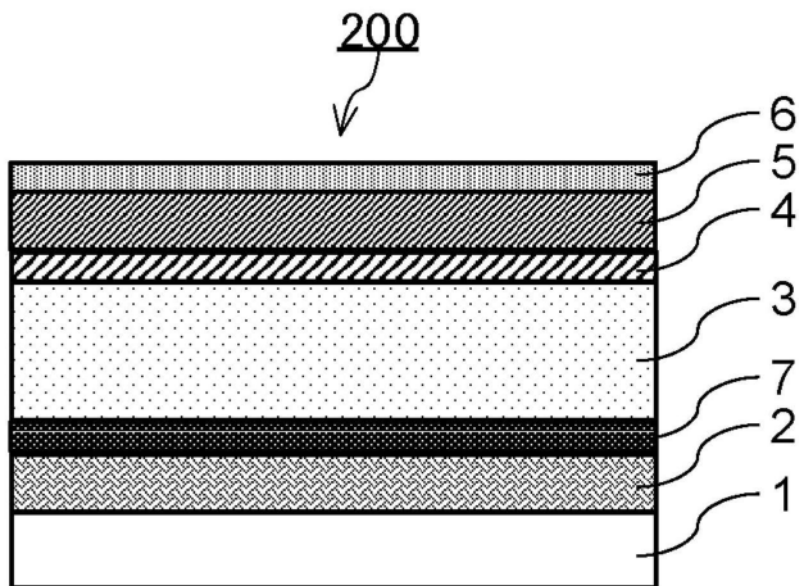


图2

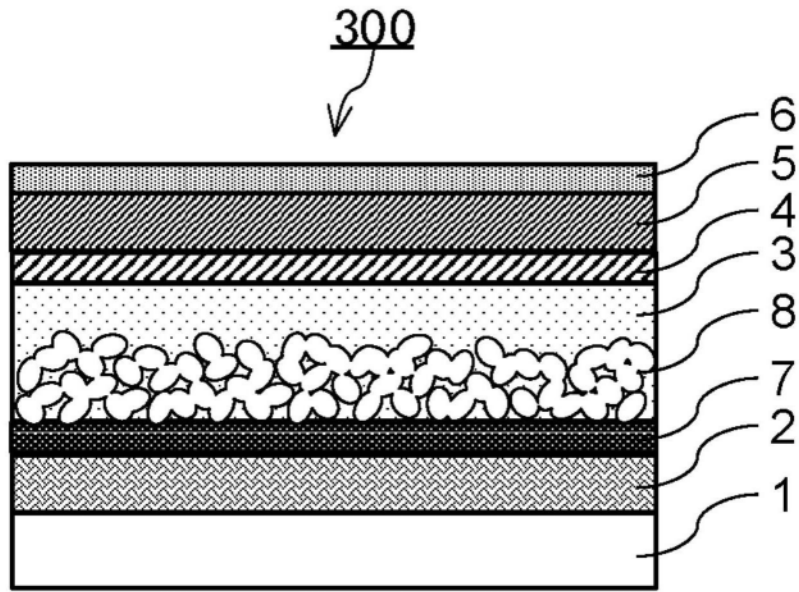


图3