

# 通过 pH 值精细调控氧化镍纳米颗粒粒度提升反式钙钛矿太阳能电池性能\*

尉渊<sup>1)</sup> 邢若飞<sup>2)</sup> 杜慧恬<sup>1)</sup> 周倩<sup>1)</sup> 范继辉<sup>1)†</sup> 庞智勇<sup>1)</sup> 韩圣浩<sup>1)‡</sup>

1) (山东大学微电子学院, 济南 250101)

2) (山东大学物理学院, 济南 250101)

(2022 年 8 月 18 日收到; 2022 年 9 月 20 日收到修改稿)

氧化镍作为一种低成本、高稳定性的空穴传输材料, 在近些年被广泛地应用在反式钙钛矿太阳能电池中. 制备氧化镍空穴传输层最常用的方法是旋涂氧化镍纳米颗粒分散液, 因此对氧化镍颗粒粒度以及溶液加工性能提出了很高的要求. 本文通过精确控制合成过程中体系 pH 值, 实现了对氧化镍纳米颗粒粒度的调控, 进而制备了高质量的氧化镍空穴传输层. 实验表明合成体系 pH 值为 9.5—9.8 时, 可以制得平均粒径为 5—10 nm 的氧化镍纳米颗粒, 并且纳米颗粒具有良好的分散稳定性. 此外, 通过对氧化镍纳米颗粒进行结构成分分析, 发现由 pH 值调控的粒径变化并不会引起颗粒物质结构和成分的改变. 通过表面形貌分析, 由 pH 值调控获得的颗粒可制成致密且具有较小的粗糙度的薄膜, 该薄膜展现出良好的空穴抽取能力. 基于该薄膜的钙钛矿太阳能电池 (MAPbI<sub>3</sub>) 获得了 17.39% 的光电转化效率, 并且几乎没有迟滞现象. 本文的实验结果表明, 通过 pH 值精细调控氧化镍纳米颗粒粒度可以有效提升钙钛矿太阳能电池的性能. 本文的研究有望促进基于高性能氧化镍空穴传输层的钙钛矿太阳能电池研究.

**关键词:** 氧化镍, 反式钙钛矿太阳能电池, 纳米颗粒粒度

**PACS:** 81.07.Wx, 88.40.-j, 88.40.hj

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221640

## 1 引言

自 2009 年被首次报道以来<sup>[1]</sup>, 钙钛矿太阳能电池发展迅猛, 现在实验室认证的光电转化效率已经达到了 25.7%<sup>[2]</sup>, 这足以和硅基太阳能电池相媲美, 普遍认为其很可能是下一代商用太阳能电池. 这样迅速的发展速度和钙钛矿材料优异的材料性质直接相关, 有机无机杂化钙钛矿材料具有高消光系数、空穴电子双传输、长载流子迁移距离、易于加工制备等优点<sup>[3–5]</sup>, 被称为“天然的光伏材料”. 各种载流子传输材料也推动了钙钛矿太阳能电池

的发展<sup>[6,7]</sup>, 现在高性能正式结构 (n-i-p) 钙钛矿太阳能电池普遍采用 Spiro-OMeTAD 作为空穴传输层<sup>[8,9]</sup>, 但高成本和复杂的添加剂限制了其大规模商业应用. 在反式结构 (p-i-n) 钙钛矿太阳能电池中, 常用的空穴传输材料是 PTAA<sup>[10–12]</sup> 和 PEDOT:PSS<sup>[13]</sup>, 这两种有机材料也存在和 Spiro-OMeTAD 相似的问题, 复杂的合成路径和低稳定性也影响了其在太阳能电池中的应用.

氧化镍 (NiO<sub>x</sub>) 作为一种稳定的低成本无机空穴传输材料在近些年备受瞩目<sup>[14]</sup>. 氧化镍空穴传输层有多种制备方式, 包括预制备纳米颗粒、溶胶凝胶、原子层沉积、激光脉冲沉积、磁控溅射等<sup>[15]</sup>.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12274259, 11874237) 和山东省自然科学基金重大项目 (批准号: ZR2019ZD43) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [hansh@sdu.edu.cn](mailto:hansh@sdu.edu.cn)

‡ 通信作者. E-mail: [fanjihui@sdu.edu.cn](mailto:fanjihui@sdu.edu.cn)

旋涂氧化镍纳米颗粒来制备空穴传输层是最常用的制备方式, 其具有低温制备、高重复性和低成本等特点, 基于该方法的器件取得了氧化镍基钙钛矿太阳能电池的最高效率, 光电转化效率达到了 23.3%<sup>[16]</sup>. 在近年来, 有大量关于氧化镍纳米颗粒空穴传输性能的研究被报道, Yin 等<sup>[17]</sup>研究了煅烧温度对于氧化镍颗粒成分结构的影响; Jiang 等<sup>[18]</sup>研究了后退火温度对于器件光伏性能的影响; He 等<sup>[19]</sup>在合成颗粒的过程中掺入了一定比例的铜元素, 改善了氧化镍材料的空穴传输性能, 并获得了 18.66% 的光电转化效率; Ru 等<sup>[20]</sup>采用 F2HCNQ 修饰氧化镍, 有效地调整了其能级结构和导电能力, 实现 22.13% 的光电转化效率. 但是关于氧化镍纳米颗粒粒度研究却很少, 合适的粒度对于制备高性能空穴传输层是十分重要的. 并且在以往的工作中, 很少涉及反应体系中 pH 值对于颗粒合成的影响, 这些细节性的问题严重影响了氧化镍基钙钛矿太阳能电池的发展. 本文通过精确调整合成体系中 pH 值, 对氧化镍纳米颗粒的粒径进行了有效调控, 得到了粒径均一、分散稳定性高的氧化镍纳米颗粒. 在无掺杂的情况下, 基于该颗粒的钙钛矿太阳能电池获得了 17.39% 的转化效率. 本文细致地分析了体系 pH 值对于氧化镍颗粒的影响, 对将要进行氧化镍颗粒合成的科研人员有很强的借鉴意义.

## 2 实验部分

### 2.1 实验药品

六水合硝酸镍 (99%), 氢氧化钠 (99%) 购于国药试剂公司. 碘化铅 ( $\text{PbI}_2$ , 99.99%), 甲胺碘铅 (MAI, 99.5%), 6, 6-苯基 C61 丁酸甲酯 ( $\text{PC}_{61}\text{BM}$ , 99.5%), 4, 7-二苯基-1, 10-菲罗啉 (Bphen, 99%) 购于西安宝莱特公司. 仲丁醇 ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , 99%), N, N-二甲基甲酰胺 (DMF, 99.5%), 二甲基亚砜 (DMSO, 99.9%), 氯苯 (CB, 99.99%) 购于阿拉丁生化科技公司. 氧化铟锡 (ITO, 125 nm) 玻璃有效面积  $0.04 \text{ cm}^2$ . 所有药品和试剂均是直接使用, 没有做进一步纯化处理.

### 2.2 氧化镍纳米颗粒的合成

将六水合硝酸镍溶解在去离子水中, 搅拌后获得 5 mol/L 的硝酸镍溶液, 随后滴加氢氧化钠水溶

液 (2 mol/L) 直至溶液 pH 值为 9.0, 9.2, 9.5, 9.8 和 10.3, 待 pH 稳定后持续搅拌 15 min, 然后过滤得到氢氧化镍固体. 再用去离子水洗涤, 之后再次过滤, 此过程反复进行三次以清除固体中的  $\text{NaNO}_3$ . 然后将滤得物放置在烘箱中  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  烘烤 6 h, 将获得的绿色氢氧化镍固体研磨成末. 最后将干燥后的绿色粉体置于马弗炉中煅烧处理, 煅烧温度为  $270 \text{ }^\circ\text{C}$ , 保持 2 h 后自然降温至室温, 即得到黑色  $\text{NiO}_x$  纳米颗粒.

### 2.3 钙钛矿太阳能电池的制备

反式钙钛矿太阳能电池的结构是: ITO/ $\text{NiO}_x$ /MAPbI<sub>3</sub>/PC<sub>61</sub>BM/Bphen/Ag. 首先, 将 ITO 玻璃用去离子水、异丙醇、丙酮依次超声清洗 30 min, 然后放置在异丙醇中备用. 氧化镍层的制备: 将氧化镍粉末分散在去离子水中, 浓度为 20 mg/mL, 在超声波清洗机中超声 5 min 以获得均匀的分散液, 之后在 ITO 表面旋涂, 转速为 3000 r/min, 匀胶时间为 30 s, 旋涂完成后在热台上  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  加热 15 min; 钙钛矿层的制备: 采用一步反溶剂快速结晶法来制备. 首先配制 MAPbI<sub>3</sub> 前驱液, 将 318 mg 的 MAI 粉末和 922 mg 的  $\text{PbI}_2$  粉末溶解在 1 mL 的 DMF 和 DMSO 混合溶剂中, DMF 和 DMSO 的体积比为 8.8:1.2, 将配好的溶液滴加在  $\text{NiO}_x$  上, 6000 r/min 转速下匀胶 30 s, 在开始匀胶 10 s 后快速滴加仲丁醇 300  $\mu\text{L}$ , 最后在热台上  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  加热 15 min, 即获得制备好的钙钛矿层, 整个过程在手套箱中进行; PC<sub>61</sub>BM 和 Bphen 的制备: 将配制好的 PC<sub>61</sub>BM 的氯苯溶液 (20 mg/mL) 旋涂在钙钛矿层上, 转速为 3000 r/min, 匀胶时间为 30 s; 随后旋涂 Bphen, Bphen 溶于异丙醇中浓度为 0.7 mg/mL, 转速为 6000 r/min, 匀胶时间为 30 s; 银电极的制备: 将制备好的三明治结构放置在真空蒸发台上, 覆盖金属掩模来控制电极面积, 掩模的加工精度为 50  $\mu\text{m}$ . 最后在真空度为  $8.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  时蒸镀 Ag 电极, 蒸发速率为 0.1 nm/s, 最终厚度为 100 nm.

### 2.4 性能表征

采用 TEM (日本电子, JEM-1011, 日本) 对  $\text{NiO}_x$  纳米颗粒形貌进行表征; 采用纳米粒度仪 (马尔文, Nano ZS, 英国) 对  $\text{NiO}_x$  纳米颗粒的粒度、分散性进行表征; 采用 XRD (Rigaku, SmartLab 9 KW, 日本) 和 XPS (Thermo, Fisher ESCALAB,

美国)对  $\text{NiO}_x$  纳米颗粒物相结构和组成进行表征;采用纳米粒度仪(马尔文, Nano ZS, 英国)对  $\text{NiO}_x$  纳米颗粒的粒度、分散性进行表征;采用 AFM(本原, CSPM5500, 中国)对  $\text{NiO}_x$  薄膜形貌进行表征;采用荧光光谱仪(FLS920, Edinburgh, 英国)对钙钛矿薄膜的光致发光和荧光寿命进行表征;采用 SEM(FEI, Nova Nano, 美国)对钙钛矿薄膜表面形貌进行表征;采用源表(吉时利, 2400, 美国)和稳态太阳光模拟器(ABET, SUN3000, 美国)组合对电池的光电性能进行表征;采用 EQE (Enlitech, QE-R, 中国)对电池的外量子效率进行表征;溶液 pH 值由酸碱测量仪(Testo, 206, 德国)测得。

### 3 结果与讨论

图 1 为合成体系不同 pH 值合成的  $\text{NiO}_x$  颗粒的透射电子显微照片(TEM),从图中可以看到,在 pH 值范围为 9.0—10.3 之间制得的  $\text{NiO}_x$  颗粒粒径普遍在 100 nm 以下。当 pH 值为 9.0 时,得到的  $\text{NiO}_x$  颗粒粒径最大,从图 1(a)中可以看到,粒径在 40—60 nm 的  $\text{NiO}_x$  纳米片;随着 pH 值升至 9.2,  $\text{NiO}_x$  纳米颗粒粒径下降到 30 nm 左右;当 pH 值在 9.5 和 9.8 的时候,氧化镍颗粒的粒径普遍在 5—10 nm 之间,而且颗粒大小比较均一,通过对图 1(c)和图 1(d)中红色框内的颗粒粒径进行统计,平均粒径分别为 5.45 nm 和 7.34 nm,统计分布直方图见图 1(f)。我们还通过纳米粒度仪分析了  $\text{NiO}_x$  纳米颗粒的粒径,图 1(g)为  $\text{NiO}_x$  颗粒

的纳米粒度分布图,反映了  $\text{NiO}_x$  颗粒的分布趋势,其中 pH 为 10.3 的颗粒具有两个明显的分布峰 10.06 nm 和 36.05 nm,而其他组都有单一分布峰,相应的平均粒径结果在图 1(h)中显示,随着 pH 的增大平均粒径显示出先减后增的趋势,制备过程 pH 值为 9.0, 9.2, 9.5, 9.8 和 10.3 的  $\text{NiO}_x$  纳米颗粒的平均粒径分别为 158.02, 88.08, 30.69, 33.55 和 46.99 nm。从纳米粒度仪得到的平均粒径明显大于根据 TEM 图统计得到的数据,这是因为在溶液中表面带有羟基的纳米颗粒容易吸附一些离子,而且纳米颗粒之间还存在不同程度的团聚,所以导致了平均粒径偏大,但是纳米粒度仪中得到的分布趋势与 TEM 中观察到的结果一致。

$\text{NiO}_x$  纳米颗粒的合成过程是先将  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  与 NaOH 反应生成  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , 然后将  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  粉体煅烧来制得  $\text{NiO}_x$  纳米颗粒,所以产物的粒度和  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  中间体的粒度直接相关,为此我们对相应的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  粉体进行了表征。图 2 为不同 pH 值下  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  颗粒的 TEM 图,可以明显地看到当 pH 值为 9.0 时,氢氧化镍具有最大的颗粒尺寸,当 pH 值升高颗粒粒度下降, pH 值超过 9.5 时,氢氧化镍颗粒的粒径下降到 60 nm 左右,但是随着 pH 值继续升高,颗粒之间团聚现象也开始变得明显,当 pH 为 11.5 时甚至出现了图 2(f)中微米级的团聚体。反应体系中的 pH 值对  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  颗粒的粒径有着重要的影响,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  在水中溶解度很低, pH 值较低的情况下,溶液中的  $\text{Ni}^{2+}$  离子浓度较高,已成核的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  微晶更容易生长,在持续

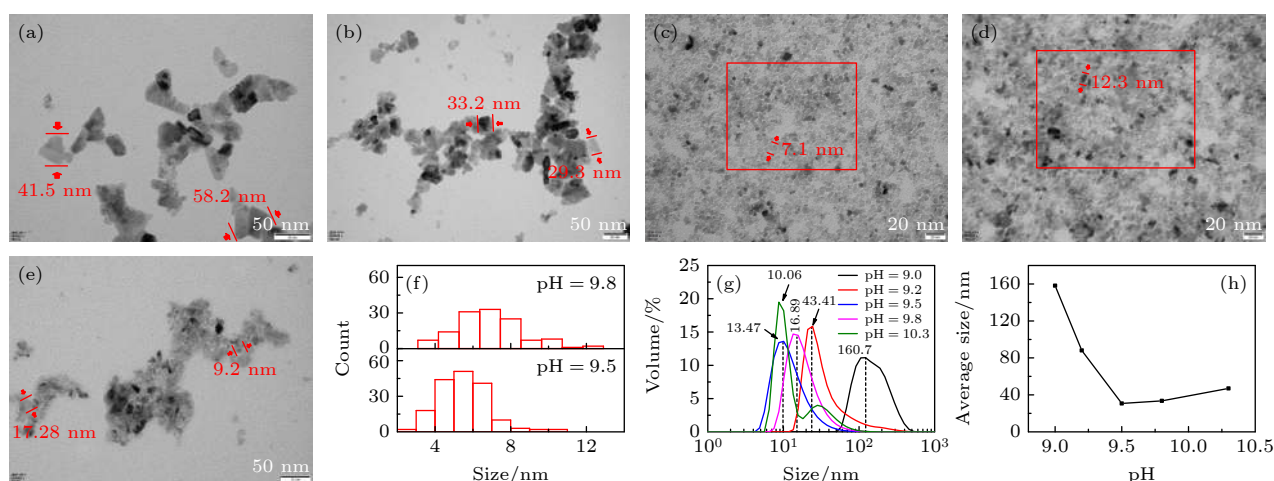


图 1 合成体系 pH 为 (a) 9.0, (b) 9.2, (c) 9.5, (d) 9.8, (e) 10.3 的  $\text{NiO}_x$  纳米颗粒的 TEM 形貌图; (f) TEM 图粒径统计; 纳米粒度仪测得的  $\text{NiO}_x$  纳米颗粒; (g) 粒径分布; (h) 平均粒径

Fig. 1. TEM images of  $\text{NiO}_x$  nanoparticles prepared at pH of (a) 9.0, (b) 9.2, (c) 9.5, (d) 9.8 and (e) 10.3; (f) particle size statistics for TEM image; (g) particle size distributions and (h) average particle size of  $\text{NiO}_x$  nanoparticles measured by nanoparticle size analyzer.

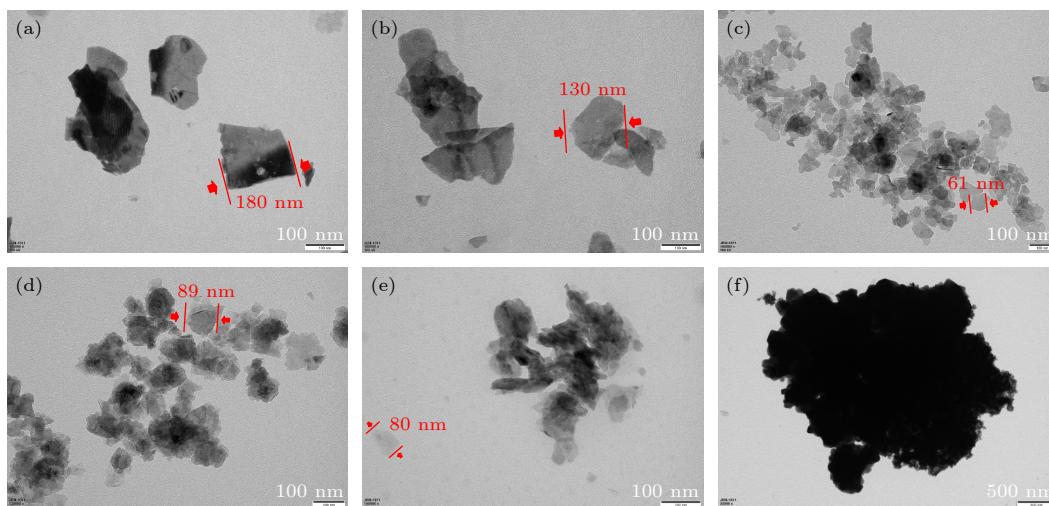


图 2 调制 pH 为 (a) 9.0, (b) 9.2, (c) 9.5, (d) 9.8, (e) 10.3, (f) 11.5 得到的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  粉体的 TEM 形貌图  
Fig. 2. TEM images of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  powders prepared at pH of (a) 9.0, (b) 9.2, (c) 9.5, (d) 9.8, (e) 10.3 and (f) 11.5.

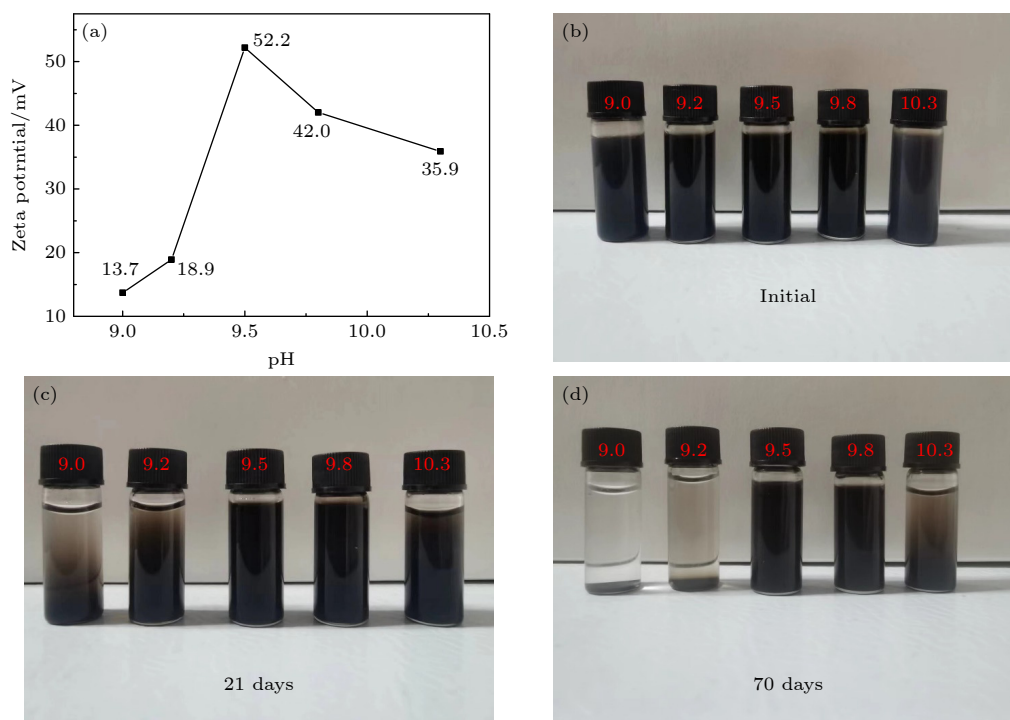


图 3 (a)  $\text{NiO}_x$  纳米颗粒的 Zeta 电位;  $\text{NiO}_x$  纳米颗粒分散液沉降照片 (b) 初始; (c) 21 天; (d) 70 天

Fig. 3. (a) Zeta potential of  $\text{NiO}_x$  nanoparticles; (b)–(d) deposition photographs of  $\text{NiO}_x$  dispersion solution at different time: (b) At beginning; (c) 21 days; (d) 70 days.

搅拌的过程中,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  颗粒持续长大, 所以得到较大的平均粒径<sup>[21]</sup>; 当 pH 值升高, 溶液中的  $\text{Ni}^{2+}$  离子浓度降低, 氢氧化镍大量析出, 此时成核速度大于晶核生长速度, 晶核不能持续生长, 所以得到的颗粒粒径较小; 随着 pH 的继续升高, 生成了大量的颗粒, 这些微粒具有很大的表面比, 大量颗粒堆积起来容易发生团聚, 形成较大的团聚体. 导致 pH 为 10.3 组  $\text{NiO}_x$  颗粒具有两个分布峰的原因很

可能是因为 pH 升高部分  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  颗粒发生严重团聚, 最终影响了  $\text{NiO}_x$  颗粒的粒径分布.

$\text{NiO}_x$  颗粒粒径直接影响其分散性, 为此对各组颗粒在水溶液中的分散性进行了研究. 图 3(a) 为不同 pH 制备的  $\text{NiO}_x$  颗粒的 Zeta 电位, Zeta 电位是胶体分散系稳定性的重要指标, Zeta 电位高表明其具有较好的稳定性. 从图 3(a) 中可以看出, Zeta 电位的趋势与  $\text{NiO}_x$  颗粒粒径的趋势相反,

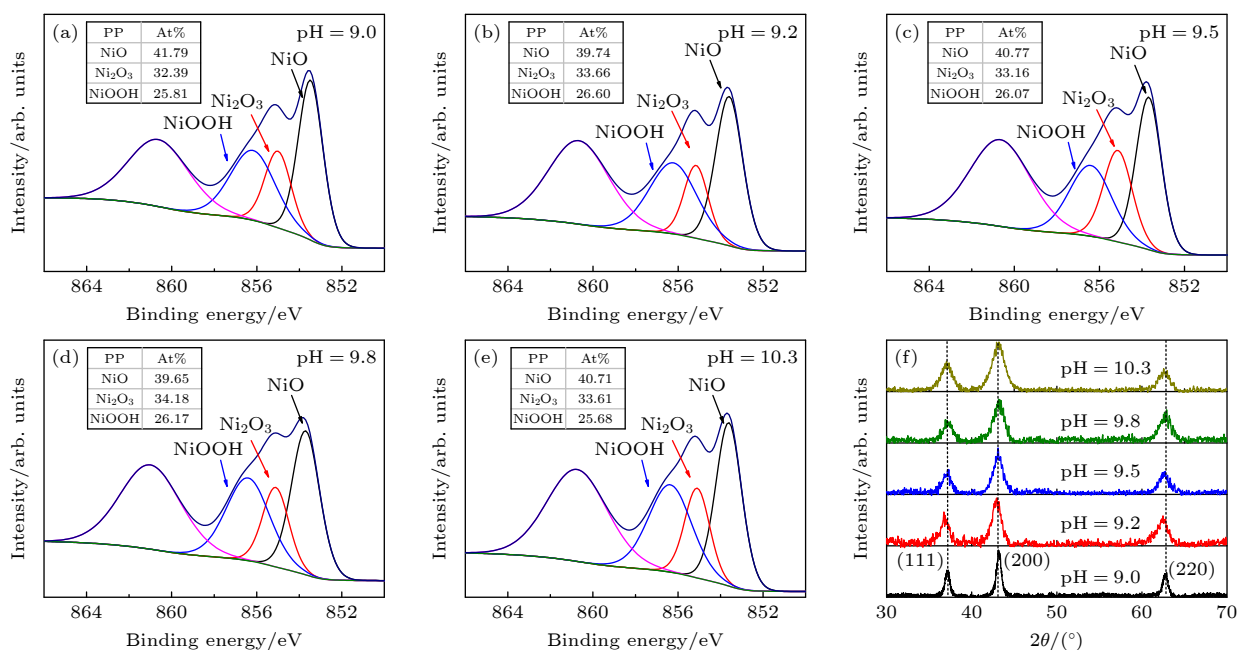

 图 4 NiO<sub>x</sub> 纳米颗粒的 (a)–(e) XPS 图; (f) XRD 图

 Fig. 4. (a)–(e) XPS images of NiO<sub>x</sub> nanoparticles; (f) XRD image of NiO<sub>x</sub> nanoparticles.

pH = 9.5 组 NiO<sub>x</sub> 颗粒具有最高 Zeta 电位 52.2 mV, 这说明小而均匀的颗粒具有更好的分散稳定性. 图 3(b)–(d) 为静置一定时间后, NiO<sub>x</sub> 水溶液的实物照片, 水溶液的浓度为 10 mg/mL, 可以看到 pH = 9.5 和 pH = 9.8 组的 NiO<sub>x</sub> 溶液在静置 70 天后依然保持着良好的分散, 而制备体系 pH 值较低的条件得到的 NiO<sub>x</sub> 颗粒在 21 天就出现了明显的沉降, 这与 Zeta 电位的分析结果相一致. 作为钙钛矿太阳能电池的空穴传输层的 NiO<sub>x</sub> 薄膜厚度通常只有 20–30 nm, 较好的分散性和较小的粒径对于旋涂平整致密的 NiO<sub>x</sub> 空穴传输层是十分有利的.

此外, 对 NiO<sub>x</sub> 纳米颗粒的结构和成分进行了表征. 图 4(a)–(e) 为 5 组 NiO<sub>x</sub> 的 X 射线光电子能谱图 (XPS), 对不同成分的分峰拟合结果在插图中显示, 可以看出所有 NiO<sub>x</sub> 颗粒都是由 NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 NiOOH 组成, 并且各成分之间的比例都相近. 图 4(f) 为氧化镍颗粒的 X 射线衍射谱图 (XRD), 不同的氧化镍颗粒的峰位和强度之间没有明显的差别, 这些都表明制备时的 pH 值以及纳米颗粒的粒径对 NiO<sub>x</sub> 颗粒的物质结构和成分没有明显的影响. 过去大量的工作表明了影响氧化镍物质成分的因素主要是煅烧温度, 研究表明 270 °C 是最佳的实验温度<sup>[17]</sup>, 本工作也采用了相同的煅烧温度.

图 5 是采用旋涂方法制备的 NiO<sub>x</sub> 薄膜, pH = 9.5 组和 pH = 9.8 组 NiO<sub>x</sub> 颗粒在旋涂后得到了平

整致密的 NiO<sub>x</sub> 薄膜, 表面粗糙度分别为 3.48 和 3.69 nm; 而 pH = 9.0 组和 pH = 9.2 组的 NiO<sub>x</sub> 颗粒制得的薄膜表面粗糙度较大, 达到了 18.9 和 13.6 nm. 图 5(a) 中红色虚线区域是暴露出的底部衬底, 这表明大的颗粒粒径对于制备致密 NiO<sub>x</sub> 薄膜是十分不利的. 图 5(f) 是 pH = 9.0 和 pH = 9.5 组 NiO<sub>x</sub> 薄膜的截面轮廓图, pH = 9.0 组 NiO<sub>x</sub> 薄膜起伏达到了 80 nm, 而 pH = 9.5 组 NiO<sub>x</sub> 薄膜起伏小于 10 nm, 平整的表面对于制备平面钙钛矿太阳能电池是十分有利的.

图 6 为基于 NiO<sub>x</sub> 薄膜的钙钛矿薄膜 (ITO/NiO<sub>x</sub>/MAPbI<sub>3</sub>) 的扫描电子显微图 (SEM), 图 6(a)–(e) 中左侧为高倍 SEM 图, 各图中具有相近的晶粒尺寸, 表明衬底对钙钛矿薄膜的结晶性没有太大的影响, 右侧图为低倍 SEM 图, 图 6(a) 和图 6(b) 中有明显的突起, 这是因为衬底较大起伏导致的. 通常钙钛矿上层的电子传输层厚度在 50 nm 左右, 这样的突起会严重影响上层电子传输层的覆盖率, 从而严重影响器件的性能. 图 6(f) 为 ITO/NiO<sub>x</sub>/MAPbI<sub>3</sub> 薄膜的荧光光谱图 (PL spectrum), 荧光强度和钙钛矿薄膜的结晶性以及传输层的抽取能力相关, pH = 9.5, pH = 9.8 和 pH = 10.3 组薄膜的荧光强度相对较弱, 在钙钛矿薄膜结晶性相近的情况下, 较低的荧光强度表明氧化镍层具有的更好的空穴抽取能力<sup>[22,23]</sup>, pH = 9.0 和 pH = 9.2 组

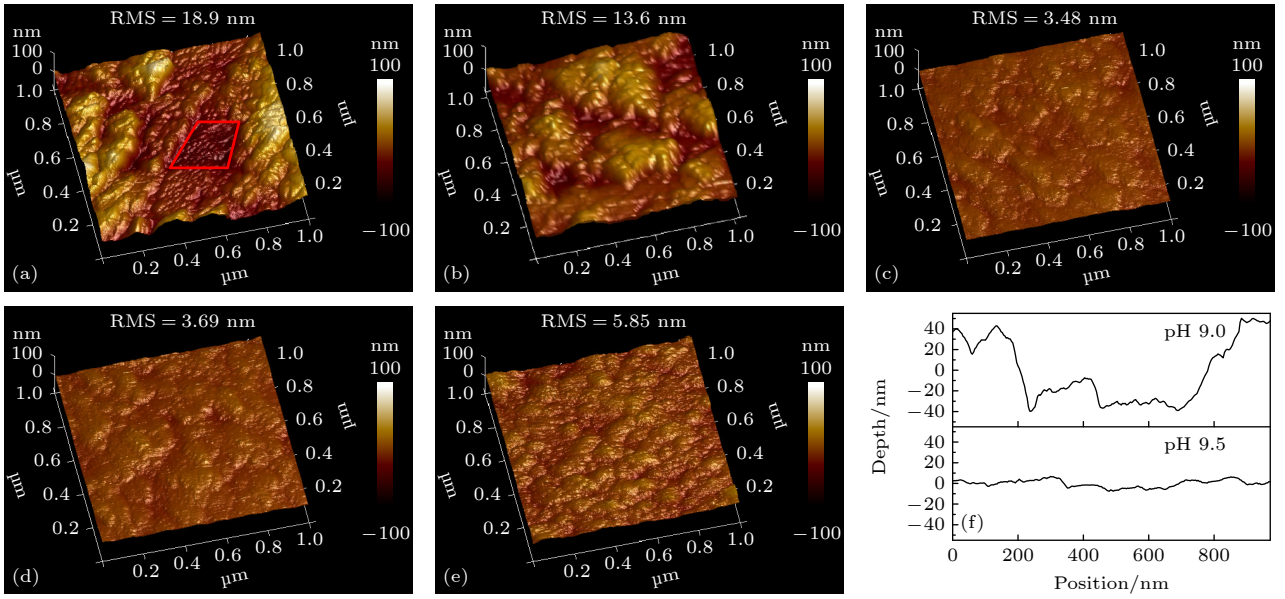


图 5 合成体系 pH 值为 (a) 9.0, (b) 9.2, (c) 9.5, (d) 9.8, (e) 10.3 的  $\text{NiO}_x$  颗粒制备的薄膜的 AFM 图; (f)  $\text{NiO}_x$  薄膜截面轮廓图  
 Fig. 5. AFM images of  $\text{NiO}_x$  films prepared from different  $\text{NiO}_x$  nanoparticles synthesized at pH (a) 9.0, (b) 9.2, (c) 9.5, (d) 9.8 and (e) 10.3; (f) cross-sectional profiles of  $\text{NiO}_x$  films.

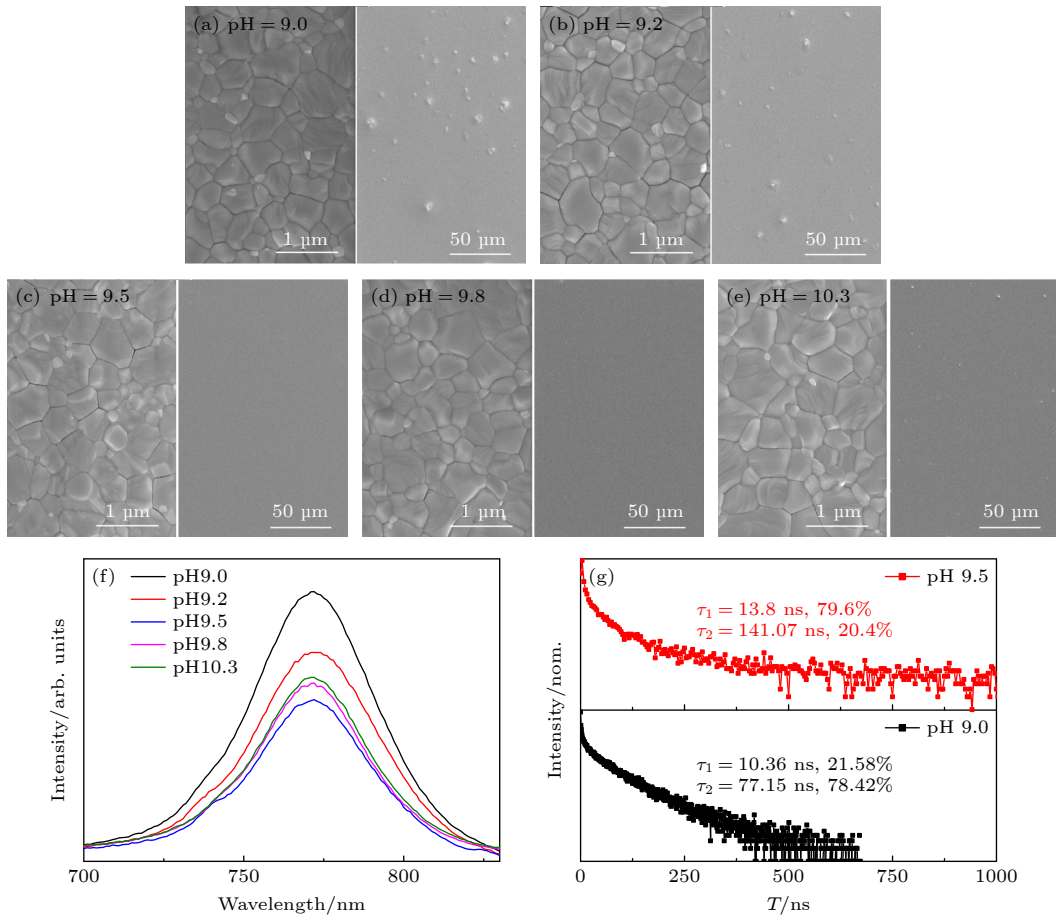


图 6 钙钛矿复合薄膜  $\text{ITO}/\text{NiO}_x/\text{MAPbI}_3$  的 (a)–(e) SEM 图, (f) PL 谱图, (g) 荧光寿命图。  
 Fig. 6. (a)–(e) SEM images, (f) PL spectra, and (g) PL decay spectra of perovskite film ( $\text{ITO}/\text{NiO}_x/\text{MAPbI}_3$ ).

薄膜的  $\text{NiO}_x$  层粗糙度大, 覆盖率低严重影响了空穴的传输. 我们对荧光强度差别最大的  $\text{pH} = 9.0$  和  $\text{pH} = 9.5$  组进行了荧光寿命的表征, 两种薄膜的衰减曲线都符合双指数衰减, 通常快衰减部分取决于载流子从钙钛矿层到传输层转移过程, 慢衰减部分则与钙钛矿层中自由载流子的辐射复合相关 [24,25]. 图 6(g) 中,  $\text{pH} = 9.5$  组的快衰减部分的占比明显高于  $\text{pH} = 9.0$  组, 这与 PL 谱中的结果一致; 并且  $\text{pH} = 9.5$  组的慢衰减部分的寿命明显长于  $\text{pH} = 9.0$  组, 这表明钙钛矿薄膜与空穴传输层之间的非辐射复合被抑制. 以上分析都表明由小粒度  $\text{NiO}_x$  颗粒制得的低粗糙度空穴传输层在制备钙钛矿太阳能电池过程中更具有优势.

最后, 在性能较好的 4 组薄膜上制备了太阳能

电池, 器件结构为  $\text{ITO}/\text{NiO}_x/\text{MAPbI}_3/\text{PC}_{61}\text{BM}/\text{Bphen}/\text{Ag}$ , 表 1 为 4 组器件的具体性能参数,  $\text{pH} = 9.5$  组和  $\text{pH} = 9.8$  组的光伏性能明显优于其他两组, 分别获得了 16.58% 和 16.48% 的平均效率, 最高效率达到了 17.39%. 得益于这两组  $\text{NiO}_x$  薄膜的优秀空穴抽取能力和界面处较低的非辐射复合概率, 电流和电压性能明显高于  $\text{pH} = 9.2$  组, 同时平均 FF 接近 80% 远高于  $\text{pH} = 9.2$  组, 这与  $\text{NiO}_x$  薄膜良好的覆盖率有关. 图 7(a)–(d) 分别为  $\text{pH}$  值 9.2, 9.5, 9.8 和 10.3 各组电池中最佳器件的  $J$ - $V$  曲线,  $\text{pH} = 9.2$  组最高效率为 13.76%, 具有明显的迟滞, 而其他组器件迟滞效应都很微弱, 导致这样的原因很可能是  $\text{NiO}_x$  层和电子传输层传输载流子的能力不匹配, 致使空穴在  $\text{NiO}_x$  和钙钛矿层

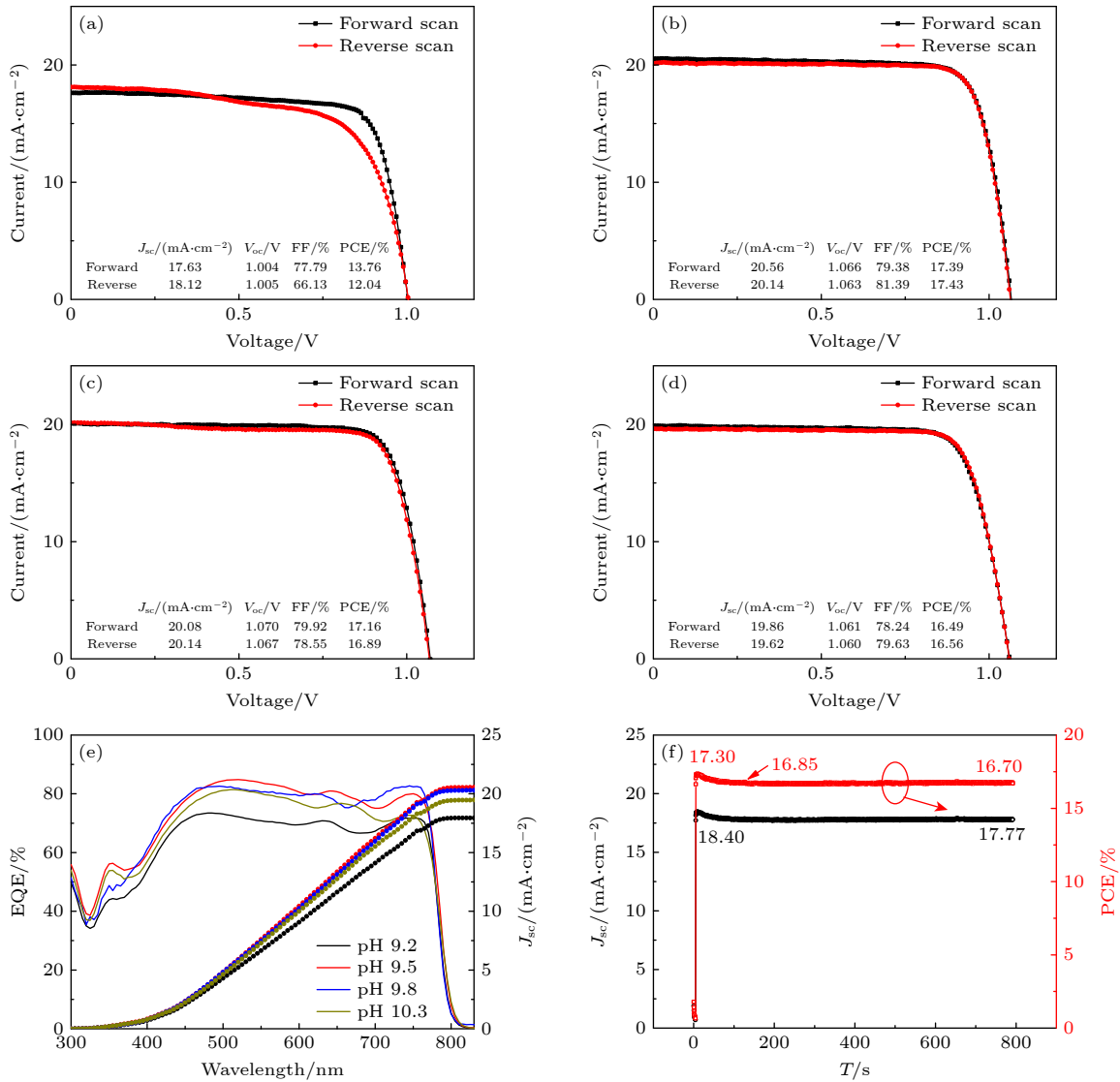


图 7 基于  $\text{NiO}_x$  传输层的钙钛矿太阳能电池的 (a)–(d)  $J$ - $V$  曲线; (e) EQE 图; (f) 最佳器件的稳态输出曲线

Fig. 7. (a)–(d)  $J$ - $V$  curves and (e) EQE spectra of  $\text{NiO}_x$  transport layer-based perovskite solar cells; (f) steady-state output curve of the best device.

表 1 基于不同 NiO<sub>x</sub> 薄膜的钙钛矿太阳能电池的光伏参数 (每组 10 个器件)  
Table 1. Photovoltaic parameters of perovskite solar cells based on different NiO<sub>x</sub> films averaged over 10 cells.

pH	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$V_{oc}/\text{V}$	FF/%	$\text{PCE}_{\text{ave}}/\%$	$\text{PCE}_{\text{max}}/\%$
9.2	17.99 ± 1.14	1.006 ± 0.024	69.89 ± 4.43	12.62 ± 0.65	13.76
9.5	19.72 ± 0.57	1.064 ± 0.006	79.02 ± 0.96	16.58 ± 0.49	17.39
9.8	19.39 ± 0.51	1.065 ± 0.005	79.86 ± 0.46	16.48 ± 0.45	17.17
10.3	19.05 ± 0.44	1.058 ± 0.004	77.56 ± 0.84	15.62 ± 0.41	16.49

界面堆积,从而使电池的电容效应显著<sup>[26]</sup>.图 7(e)为 4 组器件的外量子效率 (EQE)图, pH = 9.2, pH = 9.5, pH = 9.8 和 pH = 10.3 组器件的积分电流分别是 17.92, 20.52, 20.27 和 19.44 mA/cm<sup>2</sup>,这与  $J-V$  曲线中的电流值数据一致,验证了测试的准确性.最后,还对最优电池进行了持续输出测试,施加偏压为 0.94 V(最大功率输出点),测试间隔为 0.5 s,在测试初期输出效率出现下降,然后稳定在 16.7%—16.8%,在持续测试 800 s 后保持了初始效率的 96.5%.

## 4 结 论

本文通过精确调节氧化镍颗粒制备过程中溶液体系的 pH 值,获得了不同粒径的氧化镍纳米颗粒.实验表明当溶液 pH 值在 9.5—9.8 之间可以制得粒径为 5—10 nm 的氧化镍纳米颗粒;同时通过 XRD 和 XPS 的表征,表明一定范围内 pH 值的调节并不能改变颗粒的化学成分.粒径小而且均匀的氧化镍纳米颗粒具有良好的分散稳定性,为溶液法制备薄膜提供了便利,通过旋涂很容易获得平整致密的高质量氧化镍薄膜.这样的传输层薄膜可以改善其与钙钛矿的接触,通过荧光寿命和荧光光谱的分析,表明界面处非辐射复合概率降低,空穴的抽取能力增强.通过 pH 值精确调控氧化镍颗粒粒度,成功将钙钛矿太阳能电池的平均效率从 12.62% 提升到 16.58%.基于最优氧化镍工艺的太阳能电池器件最高效率达到了 17.39%.本项工作的研究结果表明通过精细调控氧化镍粒度可以提升基于氧化镍空穴传输层的钙钛矿太阳能电池效率,本研究有望促进氧化镍基钙钛矿太阳能电池的研发和商业应用.

## 参考文献

[1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am.*

*Chem. Soc.* **131** 6050

- [2] National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiencies <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, 2022
- [3] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, et al. 2013 *Science* **342** 341
- [4] Fei C, Li B, Zhang R, Fu H, Tian J, Cao G 2017 *Adv. Eng. Mater.* **7** 1602017
- [5] Wang M, Li H, Dai C, Tang J, Yin B, Wang H, Li J, Wu Y, Zhang C, Zhao Y S 2021 *Sci. Chin. Chem.* **64** 629
- [6] Lian J, Lu B, Niu F, Zeng P, Zhan X 2018 *Small Methods* **2** 1800082
- [7] Calió L, Kazim S, Grätzel M, Ahmad S 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 14522
- [8] Zhao Y, Ma F, Qu Z, Yu S, Shen T, Deng H X, Chu X, Peng X, Yuan Y, Zhang X, You J 2022 *Science* **377** 531
- [9] Chen J, Dong H, Zhang L, Li J, Jia F, Jiao B, Xu J, Hou X, Liu J, Wu Z 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 2644
- [10] Zhang F, Ye S, Zhang H, Zhou F, Hao Y, Cai H, Song J, Qu J 2021 *Nano Energy* **89** 106370
- [11] Yu Y, Shang M, Wang T, Zhou Q, Hao Y, Pang Z, Cui D, Lian G, Zhang X, Han S 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 15056
- [12] Wang Y, Duan L, Zhang M, Hameiri Z, Liu X, Bai Y, Hao X 2022 *Solar RRL* **6** 2200234
- [13] Zhang F, Song J, Zhang L, Niu F, Hao Y, Zeng P, Niu H, Huang J, Lian J 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 8554
- [14] Boyd C C, Shallcross R C, Moot T, Kerner R, Bertoluzzi L, Onno A, Kavadiya S, Chosy C, Wolf E J, Werner J, Raiford J A, de Paula C, Palmstrom A F, Yu Z J, Berry J J, Bent S F, Holman Z C, Luther J M, Ratcliff E L, Armstrong N R, McGehee M D 2020 *Joule* **4** 1759
- [15] Yin X T, Guo Y X, Xie H X, Que W X, Kong L B 2019 *Solar RRL* **3** 1900001
- [16] Li M J, Li H Y, Zhuang Q X, et al. 2022 *Angew. Chem. Int. Ed.* **61** e202206914
- [17] Yin X, Chen P, Que M, Xing Y, Que W, Niu C, Shao J 2016 *ACS Nano* **10** 3630
- [18] Jiang F, Choy W C H, Li X, Zhang D, Cheng J 2015 *Adv. Mater.* **27** 2930
- [19] He Q, Yao K, Wang X, Xia X, Leng S, Li F 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 41887
- [20] Ru P, Bi E, Zhang Y, et al. 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1903487
- [21] Coudun C, Grillon F, Hochepped J F 2006 *Colloids Surf., A* **280** 23
- [22] Wang Q, Chueh C C, Zhao T, Cheng J, Eslamian M, Choy W C H, Jen A K Y 2017 *ChemSusChem* **10** 3794
- [23] Wang M, Sheng C X, Zhang C, Yao J 2018 *J. Photonics Energy* **8** 032205
- [24] Zhang F, Ye S, Zhang H, Zhou F, Hao Y, Cai H, Song J, Qu J 2021 *Nano Energy* **89** 106370
- [25] Li L, Wang Y, Wang X, et al. 2022 *Nat. Energy* **7** 708
- [26] Seki K 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 033905

# Performance of trans perovskite solar cells improved by finely adjusting the particle size of nickel oxide nanoparticles through pH value\*

Yu Yuan<sup>1)</sup> Xing Ruo-Fei<sup>2)</sup> Du Hui-Tian<sup>1)</sup> Zhou Qian<sup>1)</sup>Fan Ji-Hui<sup>1)†</sup> Pang Zhi-Yong<sup>1)</sup> Han Sheng-Hao<sup>1)‡</sup><sup>1)</sup> (*School of Microelectronics, Shandong University, Jinan 250101, China*)<sup>2)</sup> (*School of Physics, Shandong University, Jinan 250101, China*)

( Received 18 August 2022; revised manuscript received 20 September 2022 )

## Abstract

As a low-cost, high stable hole transport material, nickel oxide has been widely used in inverted structure perovskite solar cells in recent years. By far, the most common method of preparing nickel oxide hole transport layers is spin-coating pre-prepared nickel oxide nanoparticles ( $\text{NiO}_x$  NPs), which puts forward high requirement for the particle sizes and solution processing capabilities of  $\text{NiO}_x$  NPs. In this work, the sizes of  $\text{NiO}_x$  NPs are precisely controlled by adjusting the pH value of the system in the synthesis process, and high-quality nickel oxide hole transport layers are then prepared. The experimental results exhibit that the  $\text{NiO}_x$  NPs with sizes of 5–10 nm are obtained at a pH value in a range of 9.5–9.8. More interestingly, the obtained  $\text{NiO}_x$  NPs have good dispersion stability and can achieve long-term dispersion in aqueous solution. Furthermore, the structural composition analysis of  $\text{NiO}_x$  NPs shows that the pH value of the synthesis system does not have a significant effect on the material structure nor composition of the  $\text{NiO}_x$  NP. Surface morphological analysis shows that the  $\text{NiO}_x$  film prepared by the pH-controlled  $\text{NiO}_x$  NPs is rather dense and particularly flat with small surface roughness. It is also found that the film exhibits good hole extraction capability. We also fabricate an inverted perovskite solar cell based on the  $\text{NiO}_x$  film. The device structure is ITO/ $\text{NiO}_x$ / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PC<sub>61</sub>BM/Bphen/Ag. It yields a good photovoltaic conversion efficiency (17.39%). In addition, the device is almost hysteresis-free. Our experimental results exhibit that the performance of perovskite solar cells can be effectively improved by precisely controlling the sizes of  $\text{NiO}_x$  NPs through pH values. Our work is expected to facilitate the development of  $\text{NiO}_x$ -based perovskite solar cells.

**Keywords:**  $\text{NiO}_x$ , inverted perovskite solar cell, nanoparticle size**PACS:** 81.07.Wx, 88.40.-j, 88.40.hj**DOI:** 10.7498/aps.72.20221640

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12274259, 11874237) and the Major Program of the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2019ZD43).

† Corresponding author. E-mail: [hansh@sdu.edu.cn](mailto:hansh@sdu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [fanjihui@sdu.edu.cn](mailto:fanjihui@sdu.edu.cn)



通过pH值精细调控氧化镍纳米颗粒粒度提升反式钙钛矿太阳能电池性能

尉渊 邢若飞 杜慧恬 周倩 范继辉 庞智勇 韩圣浩

**Performance of trans perovskite solar cells improved by finely adjusting the particle size of nickel oxide nanoparticles through pH value**

Yu Yuan Xing Ruo-Fei Du Hui-Tian Zhou Qian Fan Ji-Hui Pang Zhi-Yong Han Sheng-Hao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 018101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221640

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221640>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

氧化镍在倒置平面钙钛矿太阳能电池中的应用进展

Research progress of inverted planar perovskite solar cells based on nickel oxide as hole transport layer

物理学报. 2021, 70(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201896>

反式卤素钙钛矿太阳能电池光伏性能的理论研究

Theoretical study of photovoltaic performance for inverted halide perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200089>

溶液法制备全无机钙钛矿太阳能电池的研究进展

Research progress of solution processed all-inorganic perovskite solar cell

物理学报. 2019, 68(15): 158806 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190355>

基于双层电子传输层钙钛矿太阳能电池的物理机制

Physical mechanism of perovskite solar cell based on double electron transport layer

物理学报. 2022, 71(20): 208802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220725>

氧化锌纳米棒形貌控制及其在钙钛矿太阳能电池中作为电子传输层的应用

Morphology control of zinc oxide nanorods and its application as an electron transport layer in perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200555>

高效无空穴传输层碳基钙钛矿太阳能电池的制备与性能研究

Preparation and performance of high-efficient hole-transport-material-free carbon based perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(22): 228801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181457>