

综合创新实验：碳基钙钛矿太阳能电池的制备与性能表征

高怡璇, 咎灵兴, 张文林, 魏清渤*

延安大学化学与化工学院, 陕西 延安 716000

摘要: 实验教学对于化学专业学生的创新能力培养至关重要。通过综合实验教学, 培养化学专业学生发现问题和解决问题的能力, 增强学生对太阳能光伏器件的研究兴趣, 树立科研信心, 培养学生的创新能力。采用表面工程提高可刮涂的碳基钙钛矿电池的性能, 促进界面层间的空穴传输和钙钛矿/碳界面接触, 提高电池器件的转换效率。该实验可操作性强, 安全性高, 可以直观感受光能与电能之间的转化, 深入理解光伏器件的工作原理。

关键词: 钙钛矿; 太阳能电池; 表面工程; 碳电极

中图分类号: G64: O6

Comprehensive Innovation Experiment: Preparation and Characterization of Carbon-based Perovskite Solar Cells

Yixuan Gao, Lingxing Zan, Wenlin Zhang, Qingbo Wei *

College of Chemistry & Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, Shaanxi Province, China.

Abstract: Experimental teaching is crucial for fostering the innovative capabilities of chemistry students. Through comprehensive experimental training, students can develop their problem-solving skills and cultivate a strong interest in researching photovoltaic devices, thereby instilling confidence in scientific research and nurturing their innovative abilities. The utilization of surface engineering enhances the performance of easily applicable carbon-based perovskite solar cells, facilitating interlayer hole transport and promoting contact between the perovskite and carbon interfaces, ultimately improving the efficiency of the devices. This experiment is highly practical and safe, allowing students to directly experience the conversion of light energy into electrical energy and gain a profound understanding of the operational principles of photovoltaic devices.

Key Words: Perovskite; Solar cell; Surface engineering; Carbon electrodes

普通高校化学专业是培养在化学及其相关领域从事教育、科研等工作的高级专门人才, 在大学阶段培养学生的创新精神和创新实践能力, 使其成为具有创新精神和实践能力的人才。传统教育模式重理论轻实践, 学生注重基础知识的学习, 而创新能力不足。因此, 注重实验教学对于学生创新能力的培养至关重要。综合性创新实验可以使学生掌握材料制备和表征分析的基本方法与技能, 培养学生具有扎实的学科理论知识, 通过综合实验教学过程, 可激发学生对科学研究的兴趣, 积极探索学生创新能力的培养。

有机-无机杂化的钙钛矿太阳能电池(PSCs)被认为是最有潜力的光伏材料之一。钙钛矿材料具有高吸收系数、可调节带隙和长载流子寿命等诸多优点。近年来, 钙钛矿电池转换效率从3.8%迅速达

到了被认证的26.1%^[1-3]，但一般采用金或银作为对电极，有机聚合物作为空穴传输层^[4]，由于这些材料成本高、制造工艺复杂且稳定性差^[5,6]等原因，阻碍了钙钛矿太阳能电池的商业化应用。碳是一种低成本的稳定材料，由于其合适的功函数、耐湿性和高电导率而成为金属电极的替代品^[7,8]。例如，韩宏伟等人研究了基于碳电极的钙钛矿电池，其转化效率达到6.64%^[9]，并对钙钛矿电池的稳定性进行了研究。孟等人在钙钛矿薄膜上压上预先形成的碳薄膜，以此避免钙钛矿薄膜的溶解，实现了13.53%的转化效率^[10]。碳基钙钛矿太阳能电池转化效率仍然普遍较低，主要原因是碳电极和钙钛矿层之间接触、空穴提取较差，碳电极与钙钛矿薄膜的低质量接触，导致严重的非辐射复合，进而引起严重的器件性能损失^[11-13]。因此，通过优化钙钛矿/碳的界面来抑制电荷复合和提高器件性能是必不可少的。

1 实验目的与原理概述

1.1 实验目的

- (1) 熟悉钙钛矿太阳能电池的制备原理和方法。
- (2) 熟悉扫描电子显微镜、X射线衍射仪和紫外-可见吸收光谱等仪器的操作和数据处理方法。

1.2 实验原理概述

钙钛矿太阳能电池具有优异的光伏性能，当光源照射器件时，吸收层产生电子-空穴对，电子经过电子传输层输运到导电玻璃衬底，空穴经过空穴传输层到达背电极，最后通过外部电路连接导电玻璃衬底和背电极，从而产生电流。钙钛矿太阳能电池的常见器件结构的分类为：按照光的入射方向可分n-i-p结构和p-i-n结构，其中n指n型半导体，i指钙钛矿层，p指p型半导体。钙钛矿太阳能电池由五部分组成，分别为导电玻璃衬底、电子传输层、钙钛矿光吸收层、空穴传输层和背电极。本研究主要是构筑的无空穴碳基钙钛矿电池结构，如图1所示。

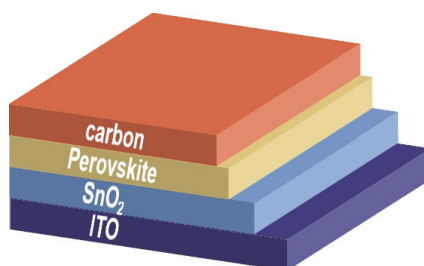


图1 碳基钙钛矿太阳能电池结构示意图

2 实验部分

2.1 试剂与材料

掺锡氧化锡导电玻璃衬底(ITO)、碘化铅(PbI₂, 99.99%)、甲基碘化铵(MAI, 99.99%)、碳浆均购于辽宁优选科技；五水四氯化锡(SnCl₄·5H₂O), 98%, Sigma-Aldrich；异丙醇, 99.5%, 罗恩试剂；N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 99.5%, 天力化学试剂；二甲基亚砜(DMSO), AR, Macklin Biochemical；乙酸乙酯(EA), AR, 科密欧化学试剂；多壁碳纳米管(MWCNTs)、氧化石墨烯(GO)和乙炔黑(ACET)购于深圳市穗恒科技有限公司。

2.2 实验仪器

紫外臭氧清洗机(BZS250GF-TC, 汇沃科技有限公司)；旋涂仪(TB-616, 沈阳司乐机器制造厂)；加热台(C-MAG HP4, IKA)；扫描电子显微镜(JSM-7610F, 日本电子)；X射线衍射仪(DX-2700, 丹东浩元仪器有限公司)；紫外-可见分光光度计(Lambda 950, 美国)。

2.3 实验步骤

使用去离子水和无水乙醇超声清洗ITO玻璃，用氮气吹干，在紫外-臭氧环境中处理15 min。称

取0.1753 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于10 mL异丙醇中，室温搅拌30 min，取溶液旋涂在ITO衬底上，转速和时间分别为 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 和30 s， 100°C 退火10 min， 180°C 退火1 h，获得电子传输层。将0.461 g PbI_2 和0.159 g MAI溶于900 μL DMF和100 μL 的DMSO的混合溶液中。把预先制备的电子层放在紫外-臭氧环境中处理15 min， $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、34 s工艺条件下，旋涂钙钛矿前驱液，第25 s时，滴加300 μL 乙酸乙酯，分别加入MWCNTs、GO和ACET浓度为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ， 100°C 退火10 min，获得钙钛矿薄膜。使用刮涂法，刮涂碳电极，构筑有效面积为 0.07 cm^2 的碳基钙钛矿太阳能电池器件。碳基钙钛矿太阳能电池制备流程如图2所示。

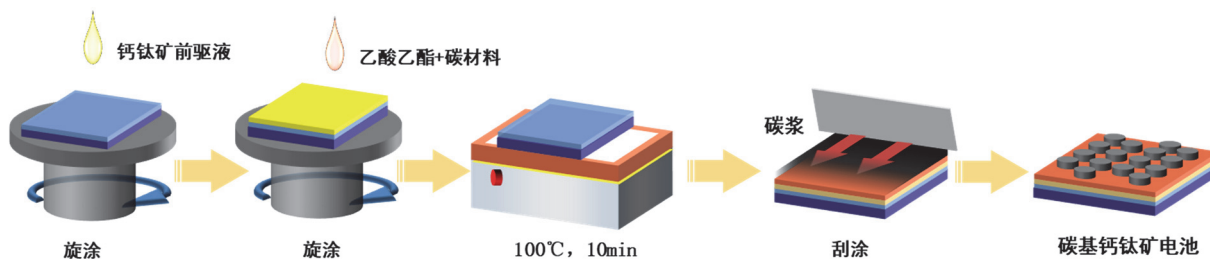


图2 碳基钙钛矿太阳能电池制备流程示意图

3 结果与讨论

图3(a-c)显示了MWCNTs、GO和ACET的扫描电镜照片，MWCNTs呈现出细长的丝状结构；氧化石墨烯由片层状结构组成；ACET则是紧密堆积的均匀纳米颗粒结构。通过扫描电子显微镜观察了不同碳材料在钙钛矿薄膜表面的分布情况。如图3(d-f)所示，对照钙钛矿薄膜样品显示出清晰光滑的表面，采用碳材料表面处理后，部分MWCNTs插入钙钛矿薄膜晶界处，可以促进空穴提取和传输，提高电荷载流子迁移率。但是由于MWCNTs之间较大的范德华引力，在含量较高时，MWCNTs发生团聚现象。GO也能分散在钙钛矿薄膜表面，GO在反溶剂过程中不容易嵌入到钙钛矿层中，导致界面接触较差。采用乙酸乙酯作为反溶剂对此类材料具有良好的分散特性，ACET纳米颗粒能均匀分布在薄膜表面。这些碳材料可以插入钙钛矿晶界处或覆盖在钙钛矿薄膜表面，具有类似于空穴传输层的作用，形成有效的电荷分离和转移通道，有效提取空穴。

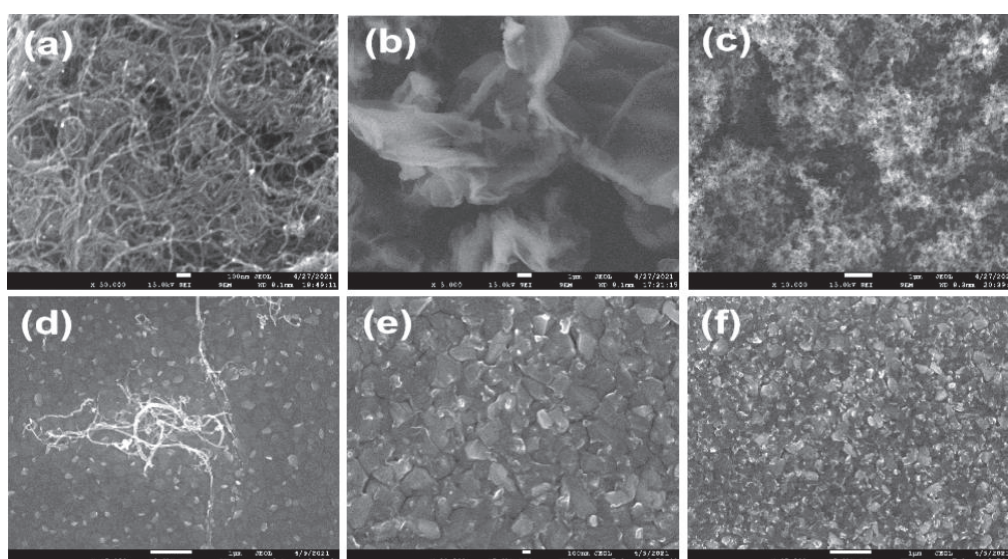


图3 (a-c)分别是MWCNTs、GO和ACET的粉扫描电镜照片；
(d-f) 分别是采用MWCNTs、GO和ACET表面处理的钙钛矿薄膜照片

利用X射线衍射仪研究不同碳材料处理后钙钛矿薄膜结晶性变化,如图4(a)钙钛矿薄膜衍射峰位于 13.5° 、 28.0° 和 31.47° ,分别对应(110)、(200)和(220)钙钛矿的晶面^[14]。不同样品的X射线衍射强度相当,表面处理对钙钛矿薄膜的结晶性没有影响。此外,位于 12.3° 衍射峰这表明钙钛矿薄膜中存在 PbI_2 衍射峰,由于前驱体中引入了过量的铅源。过量 PbI_2 容易在钙钛矿薄膜晶粒处形成载流子捕获中心,导致严重载流子复合^[15,16]。图4(b)显示了钙钛矿薄膜的UV-Vis吸收光谱,吸收光谱中没有表现出较高的吸光强度,表明采用MWCNTs和ACET表面处理,并没有影响钙钛矿薄膜的吸收强度,通过GO钝化的薄膜显示了降低的吸收强度,在构筑的钙钛矿电池中表现出较差的光电转换效率。

通过稳态光致发光谱(PL)和时间分辨光致发光谱(TRPL)光谱表征了钙钛矿薄膜表面载流子的复合情况。如图4(c)所示,在薄膜中均可以观察到强烈的猝灭效应,这表明碳材料的引入显著地增强了钙钛矿层中的载流子提取。尤其是ACET显示出较弱载流子复合。如图4(d)所示,从图中发现钙钛矿薄膜载流子寿命降低归因于钙钛矿薄膜中电子空穴的复合增强^[17]。

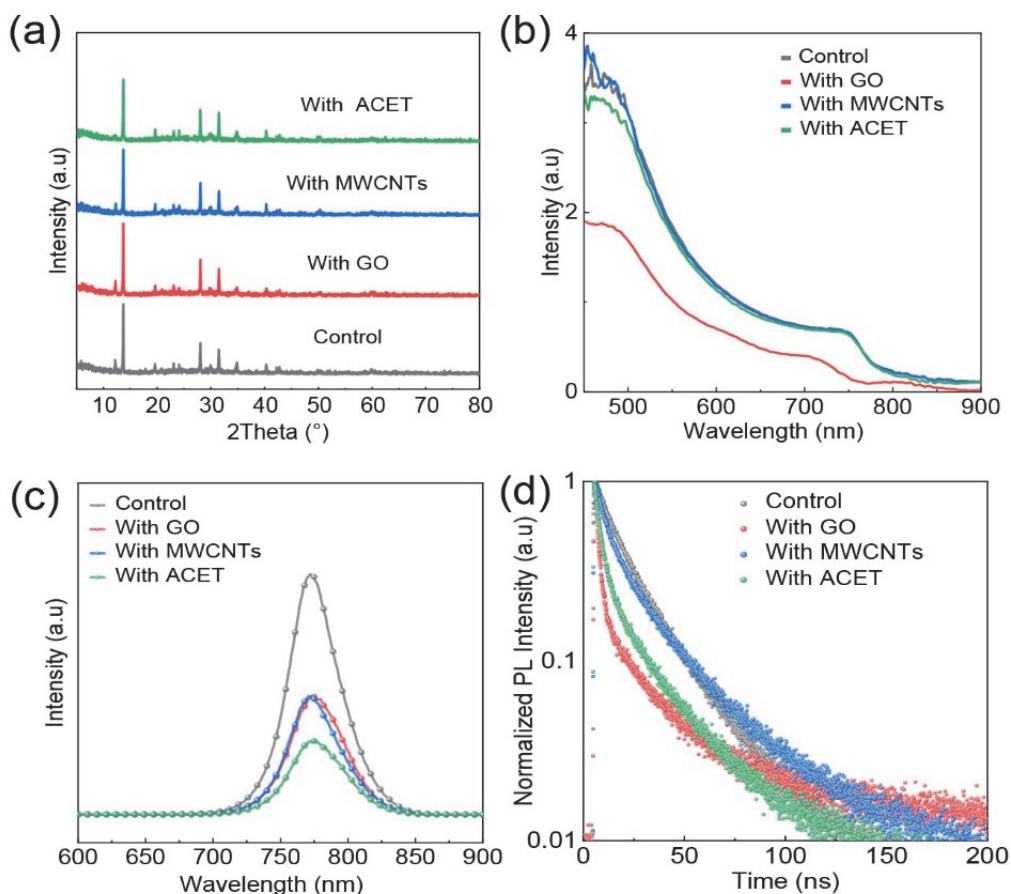


图4 (a) 钙钛矿薄膜XRD衍射图; (b) UV-Vis谱图; (c) PL谱图; (d) TRPL谱图

电子版为彩图, 后同

图5(a)和表1是不同电池的 $J-V$ 曲线和光伏参数。钙钛矿电池对照器件的短路电流(J_{SC})为 $19.47 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 开路电压(V_{OC})为 1.05 V , 填充因子(FF)为 55.06% , 光电转换效率(PCE)为 11.29% 。基于MWCNTs表面处理的PSCs具有较好的性能, 其 J_{SC} 值为 $22.56 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, V_{OC} 为 1.08 V , FF为 57.06% , PCE为 13.96% 。基于氧化石墨烯表面处理的器件, 其 J_{SC} 是 $20.19 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, V_{OC} 为 1.053 V , FF为 45.26% , PCE为 9.62% 。采用ACET修饰的PSCs的 J_{SC} 是 $19.64 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, V_{OC} 为 1.10 V , FF为 59.23% , PCE为

12.81%。这种改善主要归因于激子分离和载流子传输的增强,以及碳纳米管带来的优异的导电性^[18]。另外,为了进一步研究载流子的传输性能,对器件进行了阻抗测试,如图5(b)所示,通过表面工程引入MWCNTs的器件的阻抗图谱呈现出较小的半径,说明器件的传输电阻(R_{ct})降低了,对照器件表现出较大的半圆半径,说明钙钛矿/碳界面处不易提取电荷,更易于复合。电池器件各层界面间的接触电阻材料本身的载流子迁移率会影响 R_{ct} 值,半圆的半径越大表明各层间的接触越差,电子的迁移率越差^[19]。因此,采用MWCNTs表面处理的钙钛矿器件其 R_{ct} 值最小,这是提高钙钛矿电池器件性能的因素之一。

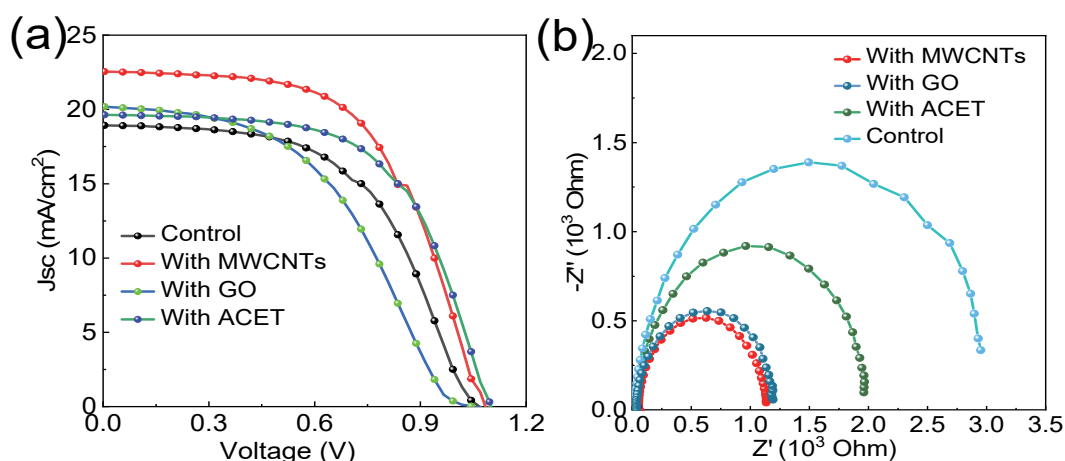


图5 (a) 四种不同器件的 J - V 特性曲线; (b) 不同器件的阻抗曲线

表1 钙钛矿电池器件的光伏参数

Sample	V_{oc} (V)	J_{sc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	PCE (%)
Control	1.05	19.47	55.06	11.29
MWCNTs	1.08	22.56	57.06	13.96
GO	1.05	20.19	42.26	9.62
ACET	1.10	19.64	59.23	12.81

4 教学组织与实施

该实验结合了材料科学和无机化学学科知识,建议将本实验纳入化学专业本科生的化学综合实验教学中,该综合实验设计环节丰富,需要时间较长,另外,需要全程穿好实验服,戴口罩,橡胶手套,注意安全防护。可适当向大三和大四学生开放,每班15组学生,课堂教学时长安排8 h,分三次课程完成。

第一次,实验所需4小时,构筑钙钛矿电池器件,每一小组制备1-2片 $2.5\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$ 钙钛矿太阳能电池器件;

第二次,实验所需2小时,钙钛矿太阳能电池器件 I - V 测试、正反扫描测试和不同电压条件下测试;

第三次,实验所需2小时,扫描电子显微镜、X射线衍射仪和紫外-可见吸收光谱仪等大型仪器的操作。

为了加深学生对太阳能电池光伏发电理论知识的理解,培养学生的创新思维和创新能力,综合实验设置了如下思考题:

(1) 太阳能电池发电的基本原理?

- (2) 太阳能电池的分类和发展现状如何?
- (3) 钙钛矿太阳能电池基本结构类型和工作原理?
- (4) 迟滞效应产生的原因是什么?
- (5) 影响钙钛矿太阳能电池转化效率的因素有哪些?

通过综合实验的开展,期望达到的以下两点教学效果:① 综合实验充满挑战性充分调动学生积极性,通过实验过程中钙钛矿光伏器件的构筑,激发学生的学习兴趣;② 通过详细介绍和操作使用扫描电子显微镜、X射线衍射仪和紫外-可见吸收光谱仪等大型仪器,锻炼学生的仪器操作技能,消除学生对科研的陌生感,增强学生对基础科学的研究兴趣,树立未来深造从事科研的信心,培养学生的创新思维 and 创新能力。

5 结语

基于教学和科研相融合的教育理念,利用普通化学实验室条件,将碳基钙钛矿太阳能电池的制备与设计作为化学教学实验。该实验涉及碳基钙钛矿电池的制备流程,涵盖了材料科学理论知识,让学生系统学习了钙钛矿电池的结构、设计理念和测试方法,加深学生对材料科学等相关理论知识理解的同时,激发学生的学习兴趣,启发学生的工程设计思路,树立学生的绿色化学理念,培养学生的创新实践能力。

参 考 文 献

- [1] 许利刚,李明光,陈润锋. *大学化学*, **2023**, *38* (11), 180.
- [2] Yin, W.-J.; Shi, T.; Yan, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104* (6), 063903.
- [3] Bi, H.; Liu, J.; Zhang, Z.; Wang, L.; Kapil, G.; Wei, Y.; Kumar Baranwal, A.; Razey Sahamir, S.; Sanchira, Y.; Wang, D. *Adv. Sci.* **2023**, *10* (35), 2304790.
- [4] Mei, A.; Li, X.; Liu, L.; Ku, Z.; Liu, T.; Rong, Y.; Xu, M.; Hu, M.; Chen, J.; Yang, Y. *Science* **2014**, *345* (6194), 295.
- [5] 郭旭东,牛广达,王立锋. *化学学报*, **2015**, *73* (3), 211.
- [6] 张丹霏,郑灵灵,马英壮,王树峰,卞祖强,黄春辉,龚旗煌,肖立新. *物理学报*, **2015**, *64* (3), 038404.
- [7] Wu, G.; Zhou, J.; Meng, R.; Xue, B.; Zhou, H.; Tang, Z.; Zhang, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (6), 3106.
- [8] 尹淑慧,袁颖奇,刘文超,郭明星. *大连海事大学学报*, **2021**, *47* (2), 105.
- [9] Ku, Z.; Rong, Y.; Xu, M.; Liu, T.; Han, H. *Sci. rep.* **2013**, *3* (1), 3132.
- [10] Meng, R.; Wu, G.; Zhou, J.; Zhou, H.; Fang, H.; Loi, M. A.; Zhang, Y. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25* (21), 5480.
- [11] Zhou, H.; Chen, Q.; Li, G.; Luo, S.; Song, T.-b.; Duan, H.-S.; Hong, Z.; You, J.; Liu, Y.; Yang, Y. *Science* **2014**, *345* (6196), 542.
- [12] 唐森林,高欢,彭颖,李明光,陈润锋,黄维颖. *化学进展*, **2022**, *34* (8), 1706.
- [13] Kim, M.; Jeong, J.; Lu, H.; Lee, T. K.; Eickemeyer, F. T.; Liu, Y.; Choi, I. W.; Choi, S. J.; Jo, Y.; Kim, H.-B.; *et al.* *Science* **2022**, *375* (6578), 302.
- [14] Grancini, G.; Roldan-Carmona, C.; Zimmermann, I.; Mosconi, E.; Lee, X.; Martineau, D.; Nabey, S.; Oswald, F.; De Angelis, F.; Graetzel, M.; *et al.* *Nat. commun.* **2017**, *8* (1), 15684.
- [15] Bai, S.; Da, P.; Li, C.; Wang, Z.; Yuan, Z.; Fu, F.; Kaweckki, M.; Liu, X.; Sakai, N.; Wang, J. T.-W.; *et al.* *Nature* **2019**, *571* (7764), 245.
- [16] Lim, K.-S.; Lee, D.-K.; Lee, J.-W.; Park, N.-G. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (18), 9345.
- [17] Kang, Y.-J.; Kwon, S.-N.; Cho, S.-P.; Seo, Y.-H.; Choi, M.-J.; Kim, S.-S.; Na, S.-I. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (8), 2535.
- [18] Im, J.-H.; Lee, C.-R.; Lee, J.-W.; Park, S.-W.; Park, N.-G. *Nanoscale* **2011**, *3* (10), 4088.
- [19] Habisreutinger, S. N.; Leijtens, T.; Eperon, G. E.; Stranks, S. D.; Nicholas, R. J.; Snaith, H. J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (23), 4207.