

低维钙钛矿太阳能电池的制备与光电性能研究 ——推荐一个综合化学实验

张家浩¹, 李鹏伟¹, 李恺¹, 张懿强^{1,*}, 宋延林²

¹ 郑州大学化学学院, 郑州 450001

² 中国科学院化学研究所, 北京 100190

摘要: 低维钙钛矿太阳能电池(Low-Dimensional Perovskite Solar Cells, LD PSCs)是一种稳定性好、疏水性强的新型钙钛矿光伏器件, 在新能源领域受到了广泛的关注。本实验以领域内的前沿进展为出发点, 提供丁胺(Butylammonium, BA)离子、半胱氨酸(2-氨基-3-巯基丙酸, Cysteine, Cys)离子作为有机间隔阳离子, 合成了低维钙钛矿晶体并制备出以 $(\text{BA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 或 $(\text{Cys})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ 为活性层的钙钛矿太阳能电池, 并通过X射线衍射检测、紫外-可见吸收检测等手段对产品进行表征, 之后测定了钙钛矿器件的能量转换效率。本实验难度适中, 涉及光伏器件的制备与表征, 旨在激励本科生对前沿光电研究产生兴趣、培养其科研能力。

关键词: 低维钙钛矿; 钙钛矿太阳能电池; 综合化学实验; 光电性能

中图分类号: G64; O6; TM914.4

Study on the Fabrication and Photoelectronic Properties of Low-Dimensional Perovskite Solar Cells: A Recommended Comprehensive Chemistry Experiment

Jiahao Zhang¹, Pengwei Li¹, Kai Li¹, Yiqiang Zhang^{1,*}, Yanlin Song²

¹ College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China.

² Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China.

Abstract: Low-dimensional perovskite solar cells (LD PSCs) are a new type of stable and hydrophobic perovskite photovoltaic device, which have attracted broad interest in the field of renewable energy. In this experiment, focusing on the advanced development of LD PSCs, butylammonium and cysteamine (2-Amino-3-mercaptopropionic acid, Cys) are employed as organic spacer cations to synthesize LD perovskite crystals, and $(\text{BA})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ or $(\text{Cys})_2(\text{MA})_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ is used as the active layer to fabricate PSCs. Detections of X-ray diffraction and UV-Vis absorption spectroscopy are employed to characterize the morphology and optical properties of the perovskite film. Finally, the power conversion efficiency of the LD PSCs is measured. The difficulty of this experiment is moderate, involving in the fabrication and characterization of photovoltaic devices. This designed experiment aims for stimulating undergraduates' interest on the cutting-edge optoelectronic research and cultivate their scientific research ability.

Key Words: Low-dimensional perovskite; Perovskite solar cells; Comprehensive chemical experiment; Optoelectronic properties

能源是人类赖以生存的重要基础和保障。随着化石能源消耗殆尽, 以及由化石能源燃烧所导致

收稿: 2023-06-01; 录用: 2023-08-07; 网络发表: 2023-08-24

*通讯作者, Email: yqzhang@zzu.edu.cn

基金资助: 国家级大学生创新创业训练计划(202210459173); 河南省研究生教育改革与质量提升工程项目(YJS2022ZX06)

的环境问题日益加剧，我国政府勇担责任、率先制定了“2030年实现碳达峰、2060年实现碳中和”的“双碳”战略布局。从20世纪晶硅太阳能电池被开发以来，太阳能作为一种取之不尽、用之不竭的清洁能源而备受关注。

钙钛矿太阳能电池(Perovskite Solar Cells, PSCs)在近二十年间已从最初3.8%的能量转换效率(PCE)飞速提升到25.8%^[1]，成为新一代薄膜太阳能技术的杰出代表。虽然钙钛矿材料发展迅速，前景广阔，但目前在其产业化进程中最大的阻碍是钙钛矿材料的稳定性^[2]。外部环境因素容易引发三维钙钛矿晶体结构的解离，例如光热效应、水氧侵蚀以及紫外辐射等，会导致碘离子的迁移和铅原子的形成，严重削弱了钙钛矿太阳能电池的使用寿命^[3]。针对如何有效提高钙钛矿材料的稳定性这一科学问题，研究人员提出诸如添加剂工程^[4]、溶剂工程^[5]和界面工程^[6]等一系列方案，然而，传统的三维钙钛矿底层结构在本质上并没有改变，其有机组分(甲胺离子MA⁺或甲脒离子FA⁺)在水氧和强光照情况下，仍旧会导致钙钛矿晶体结构的解离，丧失原有的光电转换能力。由于低维钙钛矿太阳能电池使用的是尺寸较大的有机间隔阳离子，其具有较大的形成能，可以增强晶体结构的完整性，低维钙钛矿结构可以大幅提升钙钛矿材料和器件的稳定性，因此发展低维钙钛矿有望从根本上提升钙钛矿薄膜和器件的稳定性^[7]。

高素质化学人才的培养不要求学生拥有完备的理论体系和精湛的实验技术，更加需要突出学生拥有关于前沿领域的广阔视野、创新思维以及独立思考能力。钙钛矿光电化学作为清洁能源领域的一大热点，曾被“世界经济论坛”评选为十大最有前景的技术之一。虽然已有部分文章将钙钛矿太阳能电池的制备推荐为化学实验，但是据前文所述，就目前研究最深入的、而且在提升稳定性方面最有前景的低维钙钛矿太阳能电池而言，学生有必要但从未认识和学习到。因此将低维钙钛矿太阳能电池的制备与光电性能的研究引入本科生实验教学中，通过文献查找与阅读、实验设计与思考、表征手段的应用等科研基本功的演练，有助于学生理论联系实际，能够较好地培养其科研能力。

1 实验目的

- 1) 了解钙钛矿太阳能电池的研发与应用进展；
- 2) 掌握低维钙钛矿太阳能电池的制备方法；
- 3) 掌握X射线衍射仪和紫外-可见分光光度计的使用方法；
- 4) 熟悉太阳能电池能量转换效率的测量设备与方法。

2 实验原理

2.1 低维钙钛矿太阳能电池的合成

传统的三维有机无机杂化卤化物钙钛矿材料可以用结构式ABX₃来描述，其中A位离子可以是甲胺离子、甲脒离子等，B位离子可以是铅离子、亚锡离子等，X代表卤族元素，以上所述可以为单一元素也可以是多种元素掺杂，所以有很多种组合结果。

所谓低维材料即在原有三维晶格中引入体积较大的有机间隔阳离子，形成有机层和无机层交替叠加的结构，并通过范德华力或氢键的作用保持晶体结构的稳定，根据有机间隔阳离子和卤化铅八面体之间的键连关系可分为RP型(分子某一端可连接)、DJ型(分子两端均可连接)以及ACI型(分子可多位点进行连接)，如图1所示。二维钙钛矿的结构式一般写作(A')_m(A)_{n-1}B_nX_{3n+1}，其中A'表示所引入的大体积有机间隔离子。欲判断一种新的有机离子的引入是否会导致降维，可以计算该结构容忍因子、八面体因子等参数，其中容忍因子的公式如下^[8]：

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

其中 r_A 、 r_B 、 r_X 分别代表A位阳离子、B位阳离子以及卤素阴离子的离子半径， t 代表容忍因子。

钙钛矿薄膜可通过一步旋涂法、两步旋涂法以及真空沉积法制得。所谓一步旋涂法主要是将金

属卤化物和有机卤化物一起加入到适当的溶剂中, 形成前驱体溶液, 然后通过溶液旋涂、退火成膜; 而两步旋涂法是先行制备出层状的金属卤化物(如 PbI_2), 然后再沉积有机卤化物(如MAI), 通过原位二次反应生成钙钛矿薄膜。真空沉积法则采用真空热蒸发系统将有机源和无机源一同加热蒸发, 沉积在基板上从而得到钙钛矿薄膜。

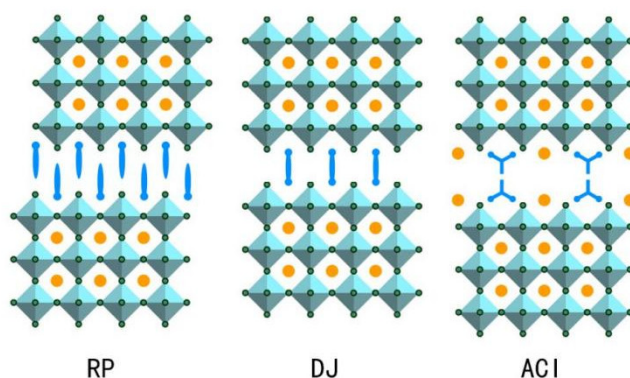


图1 各类低维钙钛矿晶体结构示意图

本文采用一步旋涂法制备低维钙钛矿薄膜, 从而制备出低维钙钛矿太阳能电池。具体而言, 首先合成出钙钛矿单晶, 然后再选择适宜的溶剂将单晶溶解获得钙钛矿前驱体溶液, 最后, 通过一步溶液旋涂法制备钙钛矿薄膜。单晶回溶工艺可以有效减少晶粒边界和表面缺陷, 从而改善载流子迁移率、寿命和扩散长度等。

2.2 太阳能电池能量转换效率的测量

为使太阳能电池特性测试标准化且不受环境、气候等因素的影响, 实验室一般采用太阳光模拟器来提供日照环境。而众所周知太阳光辐射在传输过程中会有一些的损耗, 并非等强度、全波长地照射到地表, 因此人们采用大气质量(Air Mass, AM)来量化太阳辐射, 且将太阳光入射光线与地面法线之间的夹角为 48.2° 时称为AM 1.5G, 即为晴朗天气时地面所接收的太阳光辐射, 所对应的AM 1.5G光谱被称为太阳能转换系统标准测试的参考光谱^[9], 并规定其辐照度为 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

在光化学实验中, 通常用氙灯光源搭配AM 1.5G滤光片作为太阳光的模拟光源, 以获取AM 1.5G标准太阳光谱, 使用此光源照射钙钛矿太阳能电池得到的输出功率与太阳光的入射功率之比即为能量转换效率(PCE)。

从理论模型角度而言, 能量转换效率(PCE)可以用下述公式表达:

$$\text{PCE} = \frac{V_{\text{oc}} \times J_{\text{sc}} \times \text{FF}}{P_{\text{in}}}$$

其中 V_{oc} 为开路电压, J_{sc} 为短路电流, 二者可以在 $J-V$ 曲线上很直观地读出; FF为填充因子, P_{in} 代表太阳光的入射功率。

3 主要试剂与仪器

3.1 实验仪器

紫外臭氧清洗机、超纯水机、电子天平、圆底烧瓶、旋蒸仪、抽滤装置、旋涂仪、热台、真空蒸镀机; Enli SS-X50型AM 1.5G太阳光模拟器测试系统(光焱科技股份有限公司, 中国台湾)、Enli QE-R型量子效率测试仪(光焱科技股份有限公司, 中国台湾); XRD-6000型X射线衍射仪(岛津仪器有限公司, 日本)、Carry 600i型紫外-可见分光光度计(安捷伦科技有限公司, 美国)。

3.2 实验试剂

所需实验试剂见表1。

表1 实验试剂信息与供应商列表

药品	CAS编号	纯度	生产厂家
掺杂氟的SnO ₂ 透明导电玻璃(FTO)	无	无	西安宝莱特光电科技有限公司
丙酮	67-64-1	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
乙醇	64-17-5	99.5%	国药集团化学试剂有限公司
异丙醇	67-63-0	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
SnO ₂	18282-10-5	7.5% in water	西安宝莱特光电科技有限公司
N,N-二甲基甲酰胺(DMF)	68-12-2	分析纯	西安宝莱特光电科技有限公司
二甲基亚砜(DMSO)	67-68-5	分析纯	西安宝莱特光电科技有限公司
PbI ₂	10294-70-9	分析纯	西安宝莱特光电科技有限公司
碘化甲脒	879643-71-7	99.99%	国药集团化学试剂有限公司
丁胺	109-73-9	99%	国药集团化学试剂有限公司
半胱氨酸	52-90-4	99%	国药集团化学试剂有限公司
HI	10034-85-2	57%	国药集团化学试剂有限公司
乙醚	60-29-7	99.5%	国药集团化学试剂有限公司
2,2,7,7-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9-螺二茚(Spiro-MeOTAD)	207739-72-8	无	西安宝莱特光电科技有限公司
双三氟甲磺酰亚胺锂	90076-65-6	无	西安宝莱特光电科技有限公司
Ag	7440-22-4	分析纯	中诺新材料科技有限公司

4 实验步骤

4.1 有机间隔阳离子的碘化

准确称量30 mL氢碘酸(57%)和15 g半胱氨酸,将二者混合并在冰浴条件下搅拌30 min,得到淡黄色澄清溶液。将上述溶液置于旋蒸仪并旋转蒸发1 h。旋蒸过程中首先会把水与主体溶液分离,水会进入左侧冷凝瓶;旋蒸中后期主体溶液沸腾是正常现象。第一次蒸干后,向溶液中加入乙醇再进行1次的旋蒸直至得到沉淀物为止,从而进一步纯化产物。

将产物使用乙醚进行抽滤洗涤1-2次,可以得到更为纯净的白色粉末初级产物。因为乙醚可以在不溶解半胱氨酸碘化物的条件下溶解未反应的氢碘酸等杂质。

取一小烧杯置于120 °C的热台上,依次加入白色粉末初级产物和无水乙醇,直至溶液变澄清,即形成半胱氨酸碘化物的乙醇饱和溶液。加入乙醇的量不足的情况下是浑浊液,直到加入足量的乙醇,才会形成清澈透明的过饱和溶液。此时向该溶液中缓慢滴加约100 mL乙醚,可以看到有初步的雪花状晶体析出。放入冰箱冷藏2 h,使其析出晶体,最后用足量的乙醚对析出晶体进行抽滤,得到纯净的半胱氨酸碘化物(CysI)。

同理可将30 mL氢碘酸(57%)与9 g丁胺进行反应,按如上操作合成丁胺碘化物(BAI)。

4.2 钙钛矿单晶的合成

将2.99 g半胱氨酸碘化物、6.44 g甲脒碘化物(MAI)和5.53 g碘化铅合并转移至60 mL的小瓶中,向其中加入10.0 mL的二甲基亚砜(DMSO)作为溶剂,配制成浓度为1.2 mol·L⁻¹的(Cys)₂(MA)₃Pb₄I₁₃钙钛矿前驱体溶液。使用恒温在120 °C的油浴锅对前驱体溶液加热1.5 h,可以观察到(Cys)₂(MA)₃Pb₄I₁₃单晶的产生。单晶生长完成后过滤,用乙腈洗涤2-3次后,真空干燥30 min。

同理可将2.41 g碘化丁胺、6.44 g甲脒碘化物(MAI)和5.53 g碘化铅进行反应,同样使用10.0 mL的DMSO作为溶剂,配制成浓度为1.2 mol·L⁻¹的或(BA)₂(MA)₃Pb₄I₁₃钙钛矿前驱体溶液并合成(BA)₂(MA)₃Pb₄I₁₃型单晶。

4.3 钙钛矿太阳能电池器件的制备

(1) FTO导电玻璃的准备。

将FTO导电玻璃在去离子水、丙酮、乙醇和异丙醇中连续超声洗涤15 min, 然后在氮气条件下干燥, 用紫外/臭氧处理20–30 min。

(2) 电子传输层的制备。

使用移液枪将质量分数为7.5%的SnO₂溶液均匀铺展在FTO导电玻璃上方, 然后以500 r·min⁻¹的转速旋转10 s, 再以4000 r·min⁻¹的转速旋转60 s, 然后将涂有SnO₂的FTO导电玻璃在150 °C下加热退火30 min, 得到SnO₂电子传输层。

(3) 钙钛矿层的制备。

在室温下使用DMF : DMSO = 4 : 1 (体积比)的混合溶剂溶解(Cys)₂(MA)₃Pb₄I₁₃钙钛矿单晶或(BA)₂(MA)₃Pb₄I₁₃钙钛矿单晶, 得到钙钛矿前驱体溶液。本实验溶剂采用4:1的体积配比, 原因是溶剂的极性和溶解性都会影响最终薄膜的形貌, 在经过大量论文实验的实践后总结出本配比可以有效溶解反应物并较少地残留在钙钛矿薄膜中。在惰性气体氛围中, 使用0.45 μm的聚四氟乙烯(PTFE)过滤器对钙钛矿前驱体溶液进行过滤, 然后以5000 r·min⁻¹的转速将其旋涂在空穴传输层上方, 旋涂时间设置为90 s; 除此之外, 在大约55–60 s时向薄膜滴加120 μL氯苯溶液作为抗溶剂; 最后将钙钛矿薄膜置于65 °C的热台上加热退火20 min。旋涂的转速、时间以及退火的温度、时间都会影响晶核的生成和薄膜的生长, 例如热台温度过高则会使钙钛矿晶体裂解、过低则达不到热力学的稳定相。

(4) 空穴传输层的制备。

称量520 mg双三氟甲磺酰亚胺锂, 用1 mL乙腈溶解, 制得双三氟甲磺酰亚胺锂溶液; 取72.3 mg的Spiro-MeOTAD固体溶解于1 mL的氯苯中, 向其中加入17.5 μL双三氟甲磺酰亚胺锂溶液作为添加剂; 利用移液枪吸取75 μL上述混合溶液铺展在钙钛矿层上, 以3000 r·min⁻¹的转速旋涂30 s, 得到Spiro-MeOTAD空穴传输层;

(5) 电极的制备。

采用真空热蒸镀的方法, 在真空度为3 × 10⁻⁴ Pa的条件下, 将旋涂好钙钛矿薄膜的半成品器件放置在掩模版中, 然后一并放入真空蒸镀机内。在蒸镀样品池内放入金属银(Ag), 经程序升温后控制温度在90–100 °C范围内, 开始蒸镀。根据所需电极厚度控制蒸镀的时间(一般银电极的厚度为90–110 nm, 金电极的厚度为80–90 nm)即可得到致密且均匀的薄膜电极。

4.4 钙钛矿太阳能电池的表征

(1) X射线衍射表征。

X射线衍射是一种使用X射线与原子相碰撞, 原子中的电子从而吸收电磁波的能量技术。吸收能量的电子会被激发到一种介于稳定和逸散之间的状态, 会将吸收的能量以X射线的形式再次发射出去。吸收再发射的过程遵守布拉格方程:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

其中 n , λ , d , θ 分别表示衍射级数、入射光的波长、衍射晶体晶面间的距离以及入射光束与晶面的夹角。

XRD图谱相当于一种材料的指纹, 可用于定性分析某种材料, 除此之外单晶X射线衍射仪(SC-XRD)还可以解析晶体结构、计算晶格间距等。具体操作为首先使用酒精棉清洗X射线衍射仪样品台和盖玻片并风干, 将覆有钙钛矿薄膜的样品片置于样品台的凹槽中, 可加垫镂空玻璃片调整高度使其与样品台相持平。将样品使用盖玻片进行压片后放入X射线衍射仪的凹槽或夹层中, 安放好后关闭仪器外盖, 进行计算机操作。修改样品名称为raw、样品格式为txt后, 单击开始即可得到XRD图谱。注意将使用过的样品进行回收或销毁处理, 以免污染环境。具体情况应视实际使用的硬件与软件进行相应调整, 除此之外还可以进行调平基线的操作使谱线更加平滑。

(2) 紫外-可见吸收光谱表征。

紫外-可见吸收光谱所研究的范围包括100–200 nm的远紫外光区(真空紫外光区)、200–400 nm的近紫外光区以及400–800 nm的可见光区,但由于空气中氮、氧、水蒸气对远紫外光区影响较严重,所以紫外-可见吸收光谱主要利用近紫外光区和可见光区。紫外-可见吸收光谱是一种电子光谱,因其产生于分子中价电子的能级跃迁。紫外-可见吸收光谱的测量原理与可见光吸收光谱原理一致,均为测定给定波长下浓度与吸收强度之间的关系,吸收定律可参考朗伯-比尔定律:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon bc$$

其中 A 为Abs简写,表示吸光度; ε 表示摩尔吸光系数, c 为溶液浓度。

使用时首先需要打开仪器并预热15–20 min,同时准备好同第一步的样品。打开软硬件并选择保存路径,输入样品数量,然后放入空白比色皿用于测空白,最后更换测量样品即可。

4.5 钙钛矿太阳能电池 $J-V$ 曲线的绘制

$J-V$ 曲线全称为电流-电压曲线,被认为是评价光伏器件光电转换能力的最直接标准。在获取数据方面,首先开启AM 1.5G太阳光模拟器,获得一个标准太阳光,用于标准化检测能量转换效率。然后打开量子效率测试仪(Enli QE-R)以及电脑软件,将制备好的钙钛矿太阳能电池置于光线范围中间,并将电极接入检测器。单击开始检测,即可获得填充因子(FF)、开路电压(V_{oc})、短路电流(J_{sc})等数据参数。

将得到的数据输入到Origin软件中,以 V_{oc} 为 X 轴、 J_{sc} 的负值为 Y 轴,绘制点线图,同理得到正扫和反扫的双线图。对比正扫和反扫数据,会发现钙钛矿太阳能电池存在明显的磁滞效应。Park等人证明钙钛矿太阳能电池的磁滞效应主要受薄膜质量、晶粒尺寸等因素的影响^[10]。

4.6 钙钛矿太阳能电池的趣味性应用

为增强实验的趣味性,激发学生的科研兴趣,在完成制备和相关检测后,学生可以将自己动手制备的钙钛矿太阳能电池进行简单的焊锡和接线处理。

将处理好的太阳能电池使用导线连接到LED小灯或灯带上,检查无误后将太阳能电池置于充足光照下,如制备效果较佳可直接观察到LED灯被点亮(如果充足光照条件下仍未观察到时,可使用氙灯提供强光源)。

5 结果与讨论

X射线衍射光谱在本实验中用于对材料的定性分析,以下通过 n 值不同的钙钛矿材料的X射线衍射光谱图进行对比,由图2可知,(Cys)₂(MA)₃Pb₄I₁₃钙钛矿薄膜的钙钛矿衍射峰强度远高于其他类型钙钛矿,说明(Cys)₂(MA)₃Pb₄I₁₃钙钛矿前驱体结晶更完全,薄膜质量更高。

紫外-可见吸收光谱仪属于仪器分析实验的教学仪器之一,因此在综合实验过程中学生可以自主地进行检测,并且描述所制备的二维钙钛矿薄膜在各个区域的吸收情况。从图3中可以看出,样品较强的吸收范围始于200 nm,到770 nm处基本结束,并在380 nm左右处有一处很明显的吸收峰,是表现出色的吸光材料。如整体吸收较弱或无吸收峰,则需要重新合成和溶解单晶。

在原理部分对低维钙钛矿结构介绍的基础上,基于各种表征手段的检测可以对半胱氨酸基钙钛矿的结构进行进一步推测。由于半胱氨酸的特殊结构属性,半胱氨酸基钙钛矿属RP型钙钛矿的一种,通过羧基的强键连作用将原三维钙钛矿分隔为有机层与无机层的交替叠加,从而表现出比三维钙钛矿更好的环境稳定性,图像化表示见图4。

不止于此,本实验进一步测量了两种结构为FTO/SnO₂/Perovskite/Spiro-OMeTAD/Au低维钙钛矿太阳能电池的能量转换效率。从图5中可以看出的是:整体而言,基于半胱氨酸的钙钛矿太阳能电池的能量转换效率均优于基于丁胺的钙钛矿太阳能电池。从实验结果可以得到,冠军器件的能量转换效率可达14.2%,我们认为(Cys)₂(MA)₃Pb₄I₁₃钙钛矿太阳能电池性能表现优异的原因是半胱氨酸优化了钙钛矿的晶格结构,降低了Pb²⁺离子的深能级缺陷。

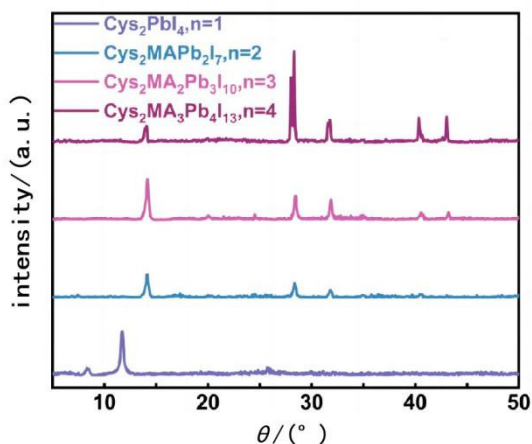


图2 钙钛矿薄膜的X射线衍射光谱测试结果

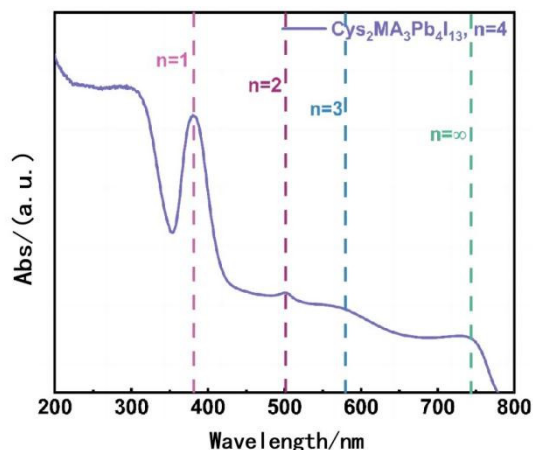


图3 钙钛矿薄膜的紫外-可见吸收光谱测试结果

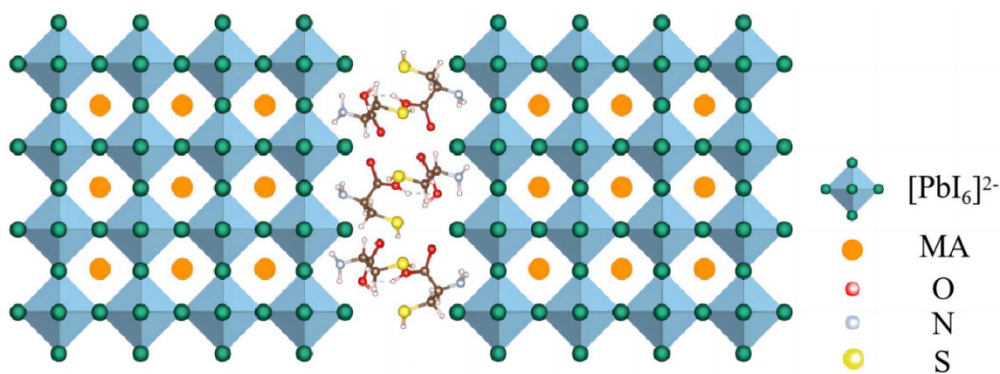
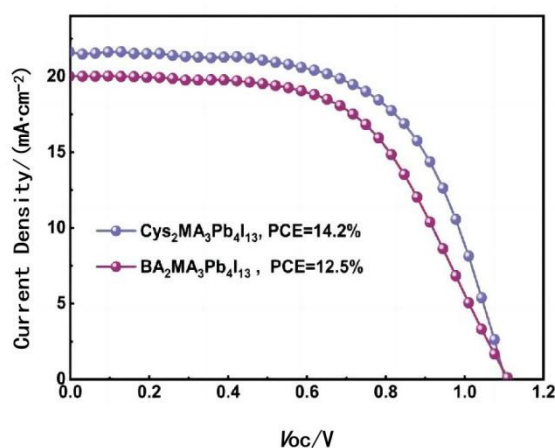


图4 半胱氨酸基钙钛矿材料的微观结构示意图


 图5 钙钛矿太阳能电池的 J - V 曲线以及能量转换效率的测量结果

6 实验安排与教学建议

本综合实验的设计定位于高年级本科生，推荐教师将学生分为两组进行实验操作，其中第一组合成并制备有机阳离子为丁胺离子的钙钛矿太阳能电池，而第二组采用半胱氨酸离子作为有机间隔阳离子。据上述结果讨论可知，由于A位有机间隔离子的差异会引起钙钛矿薄膜吸光性能的改变，从而对钙钛矿的光电转换效率产生影响。除安排18学时的实验操作内容外，本综合实验还包括课前的

预习准备以及课后的小论文报告。在此基础上, 感兴趣的同学还可以选择以低维钙钛矿太阳能电池的发展为题进行小型综述论文的撰写训练。详细的分节课时可按表2的建议进行安排。

6.1 课前预习任务的发布

教师应在实验课上课一周前将预习任务发布给学生, 预习任务包括光电化学的基础知识、钙钛矿太阳能电池的发展状况和痛点问题, 大型仪器的使用如紫外-可见吸收光谱仪、AM 1.5G太阳光模拟器测试系统(Enli SS-X50), 以及本次实验的设计方案。除此之外, 要求学生利用多种渠道独立完成预习报告, 并在课前上交给教师, 教师应评估学生的预习报告尤其是设计方案部分, 讨论其可行性以及与本实验室设施的出入, 最后得到合理的实验方案。

6.2 课程中的实验安排

表2 本实验课程内容、相关成果以及时间安排之间的关系

课程内容		成果简介	时间安排	
前期预习准备		提交包括基础知识、大型仪器和实验方案的预习报告	提前一周进行	
确定实验方案		形成合理的、可操作的具体实验方案	实验操作前完成	
课上实验	有机碘化物(CysI或BAI)的合成	合成有机间隔阳离子的碘化物并纯化	4.0课时	推荐安排在第一次实验, 计6.0学时
	钙钛矿单晶的合成	合成钙钛矿单晶并进行干燥	2.0课时	
	钙钛矿太阳能电池器件的制备	依次制备电子传输层、钙钛矿层、空穴传输层和电极, 得到太阳能电池	6.0课时	推荐安排在第二次实验, 计6.0学时
	钙钛矿太阳能电池的表征	得到二维钙钛矿的XRD图谱和紫外-可见吸收光谱	4.0课时	推荐安排在第三次实验, 计6.0学时
	钙钛矿太阳能电池能量转换效率的测量	得到二维钙钛矿太阳能电池的 $J-V$ 曲线和效率数据	2.0课时	
课后实验报告及小论文的撰写		要求提交实验数据与思考的报告, 选择性进行小型综述论文的撰写训练	课后时间进行	

6.3 课后实验效果的反馈

教师针对学生实验报告的共性问题进行解答, 引导学生下载、阅读更多钙钛矿太阳能电池的前沿文献, 使学生对钙钛矿相关知识的学习更加深入且能保持科研兴趣。对于学有余力的同学, 可以推荐并指导其进行综述论文的撰写, 进一步训练科研能力。

7 结语

低维钙钛矿太阳能电池作为新兴的钙钛矿材料, 近年来效率不断取得突破。本实验取材于教师的科学研究项目, 其新颖性、前沿性对于激励本科生瞄准化学前沿课题有很大的帮助。本实验涵盖了太阳能电池制备和表征的全过程, 而且制备出的太阳能电池在氙灯照射下能够点亮LED灯或为小型设备供电, 具有极强的可操作性, 适合引入大学本科教学实验中。

参 考 文 献

- [1] National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiencies. [2023-05-15]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [2] Duan, L. P.; Uddin, A. *Mater. Chem. Front.*, 2022, 6 (4), 400.
- [3] 王成麟, 张左林, 朱云飞, 赵雪帆, 宋宏伟, 陈聪. *物理学报*, 2022, 71 (16), 301.

- [4] Cao, J. P.; Tai, Q. D.; You, P.; Tang, G. Q.; Wang, T. Y.; Wang, N. X.; Yan, F. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7* (46): 26580.
- [5] Yun, H. S.; Kwon, H. W.; Paik, M. J.; Hong, S.; Kim, J.; Noh, E.; Park, J.; Lee, Y.; Seok, S. *Nat. Energy*, **2022**, *7* (9), 828.
- [6] Wang, B.; Ma, J. J.; Li, Z. H.; Chen, G. S.; Gu, Q.; Chen, S. Y.; Zhang, Y. Q.; Song, Y. L.; Chen, J. B.; Pi, X. D.; *et al. Nano Res.*, **2022**, *15*, 1069.
- [7] Zhu, H.; Ma, J. J.; Li, P. W.; Zang, S. Q.; Zhang, Y. Q.; Song, Y. L. *Chem* **2022**, *11* (8), 2939.
- [8] 陈义旺, 胡婷, 谈利承. 钙钛矿太阳能电池. 北京: 科学出版社, 2020: 5-6.
- [9] ASTM G173 - 03(2012) Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface. [2023-05-15]. <https://webstore.ansi.org/standards/astm/astmg173032012>
- [10] Kang, D. H.; Park, N, G. *Adv. Mater.*, **2019**, *31* (34), 1805214.