中国科学: 化学 2026 年 第 56 卷 第 6 期: 1944 ~ 1954
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文 中国科学院化学研究所70周年所庆专刊

缺陷锚定空间限域策略抑制电极腐蚀、提升反式钙钛矿太阳能电池稳定性

郭豪丹[1], 汪洋[1,2*], 张堃[1,2], 张希文[1,2], 文金旭[1,2], 李亚宁[1,2], 宋延林[1,2*]

1. 中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家研究中心, 绿色印刷实验室, 北京 100190
2. 中国科学院大学, 北京 100049
*通讯作者, E-mail: wangyang@iccas.ac.cn; ylsong@iccas.ac.cn

收稿日期: 2026-01-27; 接受日期: 2026-02-24; 网络版发表日期: 2026-05-21
中国博士后科学基金会国家资助博士后创新人才支持计划(编号: GZC20232727)、国家自然科学基金(编号: 52503257, 22279149, T2394484, 52321006, T2394480, 51961145102)、中国科学院青年创新促进会(编号: 2022034)和北京分子科学国家研究中心(编号: BNLMS-CXXM-202005)资助项目

摘要 反式钙钛矿太阳能电池(PSCs)中金属电极腐蚀是导致器件本征稳定性衰减的关键诱因, 现有物理阻挡层与化学缓蚀剂等策略虽能抑制电极腐蚀, 却难以兼顾钙钛矿活性层的稳定性. 本研究提出"缺陷锚定式空间限域"策略, 以二乙基二硫代氨基甲酸锌(ZETC)为反溶剂添加剂, 在钙钛矿/电子传输层界面构建$Pb(ETC)_2$界面层. 该界面层通过给电子官能团($-NCS_2$)锚定钙钛矿表面未配位的Pb缺陷, 同时作为阻挡层限制碘(I)相关物质扩散, 实现缺陷锚定与物质空间限域的双重作用. 实验结果表明, ZETC改性的器件光电转换效率达26.91%, 在1个太阳光照下连续运行1000 h (ISOS-L-1)和65 °C光照下运行800 h (ISOS-L-2)后, 仍分别保持初始效率的90%, 为提升PSCs稳定性提供了兼顾界面优化与电极防腐的新方案.

关键词 钙钛矿太阳能电池, 电极腐蚀, 金属有机化合物, 缺陷锚定, 空间限域

1 引言

钙钛矿太阳能电池(PSCs)的认证效率已从2009年的3.8%[1]飙升至反式结构器件的27%以上[2], 在短短数十年间, 便完成了晶硅材料耗时半个世纪的发展跨越. 为响应国家新能源建设的需求, 进一步推动钙钛矿光伏技术的产业化应用, 器件的长期稳定性已成为未来该领域的核心研究方向. PSCs的性能降解主要源于三大核心路径: 钙钛矿活性层的晶体结构坍塌、载流子传输层的分解失效以及金属电极的破损退化[3]. 研究表明, 金属迁移和电极腐蚀等不可逆过程对器件长期运行稳定性的破坏作用远超钙钛矿材料本身的内在退化[4].

具体而言, 在光照、热应力等实际工作条件下, 具有软晶格特性的钙钛矿材料, 因自身显著的离子动态性易发生离子迁移, 迁移的离子(I^-)穿透电荷传输层, 会与银(Ag)、铜(Cu)等常用金属电极发生不可逆化学反应[5]. 根据化学反应平衡原理, 该类反应会进一步加

引用格式: Guo H, Wang Y, Zhang K, Zhang X, Wen J, Li Y, Song Y. Defect-anchoring and spatial confinement strategy suppresses electrode corrosion to improve stability of inverted perovskite solar cells. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 1944–1954, doi: 10.1360/SSC-2026-0020

© 2026 《中国科学》杂志社

速钙钛矿材料的分解[6]，最终导致器件性能衰减速度远超钙钛矿活性层自身的分解速率. 另一方面，金属电极中的金属离子也会向钙钛矿活性层扩散渗透，在钙钛矿界面或体相中形成绝缘性金属卤化物杂质或缺陷态, 进一步恶化器件光电性能[7]. 在反式PSCs中，电子传输层(ETL)位于金属电极与钙钛矿层之间, 理论上可发挥一定阻隔作用, 但钙钛矿中I相关物种或电极中的金属离子仍能穿透ETL，引发电极的不可逆损伤[8]. 因此，解决金属电极的稳定性问题，是突破PSCs长期运行瓶颈、实现其产业化的关键前提.

通常，可在电荷传输层与电极的界面处设置惰性物理屏障，如石墨烯[9]、铬或铋中间层[10,11]以及非晶态阻挡膜[12]等材料来抑制离子或金属扩散. 另一种方法是采用化学防腐蚀技术，即离子液体[13]、苯并三氮唑(BTA)[4]或杯四吡咯(C[4]P)[14] 等可与金属形成配位键的材料, 在电极表面构筑致密化学缓蚀层, 抑制金属电极与钙钛矿体系之间的化学反应，从而减缓腐蚀进程. 尽管这些策略能有效抑制金属电极腐蚀并延长器件稳定性，但它不能有效兼顾钙钛矿活性层的稳定性问题.

近年来, PbS、$PbSO_4$、PbC_2O_4和$CaWO_4$等金属化合物已被广泛用作钙钛矿界面修饰层，提升器件光电性能[15~18]. 这类金属化合物界面修饰策略具有以下优势: (1) 可钝化钙钛矿表面的不饱和配位位点(如Pb^{2+}悬挂键、I^-空位), 降低非辐射复合损失; (2) 可在钙钛矿表面形成致密保护层，阻断水分、氧气及离子迁移, 延缓钙钛矿材料的降解过程; (3) 可调控钙钛矿界面电势分布, 优化界面能级匹配, 实现高效电荷传输.

与传统无机金属化合物相比，金属有机化合物具有更优异的界面修饰潜力. 传统无机金属化合物主要依靠单一键结合，而金属有机化合物的有机配体可通过螯合作用，与钙钛矿表面的不饱和配位位点形成多重配位键，这种多位点配位结合方式不仅能更彻底地钝化界面缺陷，且配位键比其分子间相互作用有更高的稳定性. 此外，传统无机金属化合物多依赖离子键或共价键形成刚性结构，易因晶界存在、颗粒团聚或晶格失配产生局部缺陷，进而导致修饰层出现薄弱区域；相比之下，以Pb等为金属中心、与有机配体螯合形成的金属有机化合物，兼具无机核心的稳定性与C–H键有机链的柔性，可通过分子间作用力自适应钙钛矿表面的微观凹凸结构及缺陷位点，最终形成无孔洞、无晶界的连续致密修饰层. 因此，将金属有机化合物致密层用作钙钛矿/ETL界面修饰层，可在抑制离子迁移引发的电极腐蚀的同时，实现界面缺陷钝化，为实现器件的长期稳定性提供了新的思路与解决方案.

基于此，本研究提出“缺陷锚定式空间限域”策略，以二乙基二硫代氨基甲酸锌(ZETC)为功能分子，在钙钛矿/ETL界面构筑功能修饰层. ZETC分子具备给电子官能团(–CNS_2), 可特异性锚定钙钛矿表面的未配位Pb缺陷；更重要的是，该分子在发挥缺陷钝化作用的同时，可以在界面形成$Pb(ETC)_2$修饰层，该修饰层可作为物理阻挡层，有效限制I相关物种的扩散. 为此，本研究系统探索了ZETC分子在钙钛矿/ETL界面所发挥的缺陷锚定与空间限域双重作用. 实验结果表明，$Pb(ETC)_2$界面修饰层可有效阻隔I相关物种，显著抑制金属电极腐蚀; 同时, 得益于界面缺陷的有效钝化, 界面载流子传输与提取效率得到明显提升. 最终，经ZETC改性的PSCs获得26.91%的光电转换效率(PCE); 在1个太阳光照下连续运行1000 h (ISOS-L-1)后，器件仍能保持其初始PCE的90%，在65 °C光照条件下连续运行800 h (ISOS-L-2)后, 仍可维持初始PCE的90%.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

异丙醇购自康科德(中国). 甲脒氢碘酸盐(FAI)和甲胺盐酸盐(MACl)购自Greatcell Solar. 碘化铯(CsI)、(4-(7*H*-二苯并[*c*,*g*]咔唑-7-基)丁基)膦酸(4PADCB)、1,3-丙二胺二氢碘化物($PDAI_2$)、富勒烯(C_{60})和浴铜素(BCP)购自西安宝莱特光电科技有限公司(中国). Hellmanex™ III、乙醇(EtOH)、*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、异丙醇(IPA)和氯苯(CB)购买自Sigma Aldrich (美国). 氘代二甲基亚砜(DMSO-d6)购买自Innochem (中国). 碘化铅(PbI_2)、二乙基二硫代氨基甲酸锌和醋酸铅($Pb(Ac)_2$)购买自TCI公司(日本).

2.2 器件制备

依次使用Hellmanex™ III、去离子水、异丙醇超声清洗掺氟氧化锡(FTO)导电玻璃各20 min. 随后将FTO基底置于紫外灯下处理30 min，降至室温转移进

N_2手套箱内. 将0.5 mg 4PADCB溶于1 mL EtOH中, 并旋涂在FTO基底上(0 r/min, 10 s; 4000 r/min, 30 s), 随后在100 °C下退火10 min. 将CsI、FAI、MACl、PbI_2溶于800 μL DMF和200 μL DMSO中配制1.6 M $Cs_{0.05}FA_{0.95}PbI_3$钙钛矿前驱体溶液, 搅拌至溶解. 配制0.2、0.3和0.4 mg/mL ZETC的CB溶液, 用作钙钛矿反溶剂. 以4000 r/min转速将钙钛矿前驱体溶液涂覆在基底上, 在旋涂结束前10 s快速滴加200 μL空白CB或不同浓度的ZETC溶液, 随后在100 °C下退火30 min得到立方相钙钛矿薄膜. 以4000 r/min旋涂0.5 mg/mL $PDAI_2$溶液(IPA)至钙钛矿层作为钝化层, 100 °C退火5 min后, 转移至真空蒸镀箱内, 在真空下热蒸发20 nm C_{60}、8 nm BCP和100 nm Cu, 所得器件面积为0.089 cm^2.

2.3 材料与器件表征

$Pb(ETC)_2$的制备: 将1 M ZETC和0.6 M $Pb(Ac)_2$分散在20 mL去离子水中, 搅拌2 h, 白色悬浊液转变为淡黄色, 随后通过抽滤分离产物, 并在70 °C下烘干3 h得到$Pb(ETC)_2$粉末. 将50 mg $Pb(ETC)_2$热溶解在1 mL DMSO中, 降至室温静置, 待晶体析出, 在Rigaku Synergy-R单晶X射线衍射仪(XtaLAB Synergy-R, 日本)上测试其晶体结构. 材料元素化学环境采用X射线光电子能谱仪(XPS, Nexsa, 美国)测定. 拉曼光谱采用HORIBA显微共聚焦拉曼光谱仪(LabRAM HR Evolution, 法国)测定. 傅立叶红外光谱(FTIR)采用VERTEX 70v真空显微傅立叶红外光谱仪(VERTEX 70v, 德国)测试. 溶液的核磁共振碳谱(^{13}C-NMR)采用核磁共振波谱仪(Bruker Avance 400, 瑞士)测试. 薄膜的表面形貌采用场发射扫描电子显微镜(SEM, S-4800, 日本)测定. 薄膜的晶体结构采用多晶X射线衍射仪P4 (XRD, SmartLab, 日本)测试. 薄膜的荧光成像测试采用Leica白激光共聚焦成像系统(Stellaris 8, 德国)测定. 瞬态吸收光谱(TAS)采用超快瞬态吸收/双光子光谱系统(Vitara-Legend Elite-Helios, 美国)测试. 循环伏安测试(CV)和塔菲尔测试(Tafel)采用电化学工作站(Zahner, 德国)测试, 使用Ag/AgCl为参比电极, Pt电极为对电极, Cu电极为工作电极. 电池性能使用太阳光模拟系统测试(AM 1.5, 100 mW/cm^2, 光焱科技, 中国), 使用计量院认证的硅太阳能电池校准光强(KG5滤光片), 配备Keithley 2400源表. 器件稳定性使用光热稳定性测试设备(九曜光电, 中国)测试.

3 结果与讨论

3.1 $Pb(ETC)_2$的化学结构表征及阻碍I扩散效能

图1a展示了$Pb(ETC)_2$晶体的立体结构, 基于该晶体结构计算得到的X射线衍射(XRD)图谱, 可与$Pb(ETC)_2$样品的2θ角度特征峰实现良好的峰位对应(图1b), 这表明ZETC分子能够与Pb^{2+}发生配位作用, 形成稳定的$Pb(ETC)_2$复合物[19]. 为深入分析Pb与ZETC分子的结合作用机制, 采用X射线光电子能谱(XPS)技术, 系统测试了ZETC、$Pb(Ac)_2$及产物$Pb(ETC)_2$中Pb原子和S原子的结合能变化(图1c). $Pb(Ac)_2$分子中Pb 4f轨道的结合能分别位于143.30和138.40 eV, 而形成$Pb(ETC)_2$后, Pb 4f结合能向低结合能方向偏移至142.56和137.72 eV. 这一偏移现象表明, 由于S原子的电负性较弱, 其会向Pb^{2+}提供电子密度, 从而增加Pb原子周围的电子云密度; 同时, ZETC中S 2p原子的结合能为162.13 eV, 而$Pb(ETC)_2$中S 2p结合能降至161.73 eV, 表明Pb–S的共价性使得电子对在Pb与S之间的离域程度增大, 导致$Pb(ETC)_2$中S 2p结合能降低. 拉曼光谱测试结果进一步证实(图1d), $Pb(ETC)_2$在133 cm^{-1}波数处出现明显的特征拉曼峰, 该特征峰对应于Pb–S键的振动模式, 明确表明$Pb(ETC)_2$中存在稳定的Pb–S键[20].

综合以上表征结果可知, ZETC分子在Pb^{2+}存在的条件下可转化为$Pb(ETC)_2$; 因此, 推测当钙钛矿表面存在未配位的Pb缺陷时, ZETC分子可通过与Pb^{2+}配位结合形成$Pb(ETC)_2$, 实现对钙钛矿界面缺陷的有效钝化. 同时, 形成的$Pb(ETC)_2$可在钙钛矿表面构筑一层致密的阻隔层, 抑制钙钛矿中碘化物的迁移扩散, 为后续器件稳定性提供结构基础.

我们研究了$Pb(ETC)_2$对碘物种的阻隔作用. 首先, 采用原子力显微镜(AFM)表征了对照Cu膜与$Pb(ETC)_2$修饰Cu膜(Cu/$Pb(ETC)_2$)在FAI溶液中浸泡前后的表面形貌变化, 结果如图2a所示. 浸泡前, 对照Cu膜与Cu/$Pb(ETC)_2$膜具有相似的表面形貌特征, 均无明显缺陷或孔洞. 将两种薄膜均浸泡于FAI溶液中48 h后, 二者表面均出现不同程度的腐蚀现象(红圈是被腐蚀区域), 这主要是由于Cu与溶液中的I_3^-/I^-发生化学反应所致[21]. 对比可见, 对照Cu膜表面出现大量腐蚀孔洞, 腐蚀程度更为严重; 而Cu/$Pb(ETC)_2$膜的腐蚀现象得到显著抑制, 表面形貌相对完整. 这一差异表明, $Pb(ETC)_2$

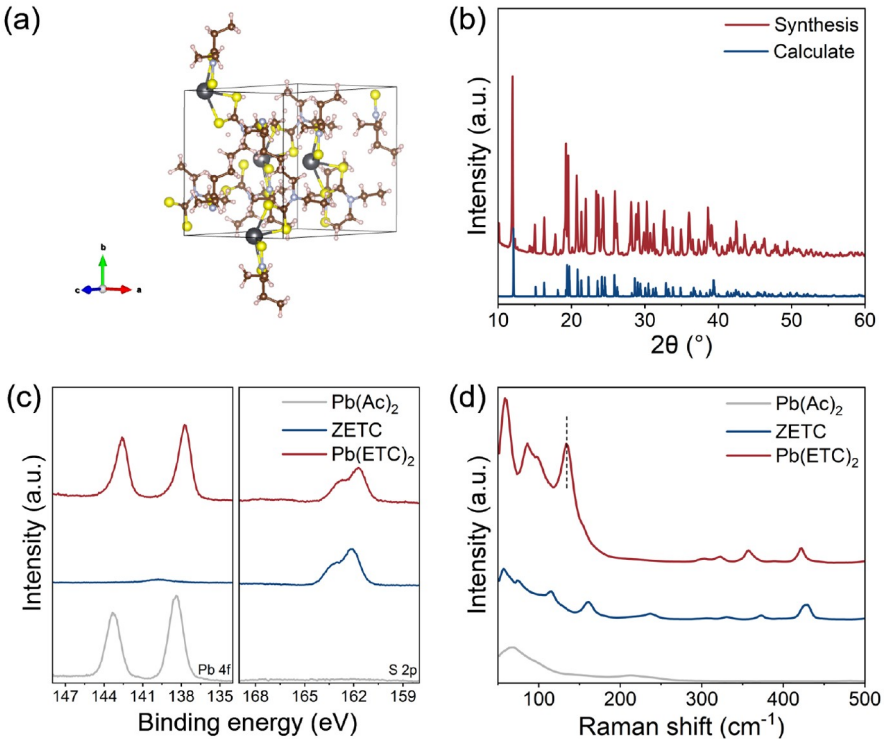


图 1　(网络版彩图) (a) $Pb(ETC)_2$晶体的3D结构. (b) 基于理论计算和合成的$Pb(ETC)_2$晶体的XRD图谱. ZETC、$Pb(Ac)_2$、$Pb(ETC)_2$的(c) XPS图谱和(d) 拉曼光谱

Figure 1　(Color online) (a) The 3D structure of $Pb(ETC)_2$ crystal. (b) XRD patterns of $Pb(ETC)_2$ from theoretical calculation and as-synthesized powder. (c) XPS spectra and (d) Raman spectra of $Pb(Ac)_2$, ZETC, $Pb(ETC)_2$.

修饰层可有效阻挡溶液中I向Cu的扩散，从而减缓Cu电极的腐蚀进程. 采用XRD技术对两种薄膜浸泡前后的物相组成进行分析(图2b). 浸泡前，对照Cu膜与Cu/$Pb(ETC)_2$膜在2θ=43.50°处均出现Cu的特征衍射峰，表明修饰层的引入未改变Cu膜的基本物相. 经FAI溶液浸泡后，对照Cu膜在2θ=25.71°处出现明显的CuI特征衍射峰，证实溶液中的碘已与Cu发生反应并生成CuI物质[4]；而Cu/$Pb(ETC)_2$膜在相同测试条件下未出现CuI的特征衍射峰, 进一步证明$Pb(ETC)_2$修饰层可有效阻隔碘物质扩散, 避免Cu与I_3^-/I^-发生腐蚀反应.

构筑$Pb(ETC)_2$界面层的核心目的，是抑制钙钛矿薄膜在实际运行过程中的卤化物扩散现象，从而提升器件长期运行稳定性. 为深入评估$Pb(ETC)_2$物理阻隔层对Cu膜电化学腐蚀性能的调控作用[22]，分别以对照Cu膜和Cu/$Pb(ETC)_2$膜作为工作电极，开展CV和Tafel测试. CV测试结果如图2c所示，对照Cu膜极易发生电化学腐蚀，即便在中性Na_2SO_4溶液环境中，也能清晰观察到Cu的阳极氧化峰与阴极还原峰，表明其电化学稳定性较差；而Cu/$Pb(ETC)_2$膜的Cu阳极氧化与阴极还原过程被显著抑制，氧化还原峰强度大幅减弱，充分体现出改性后薄膜优异的抗电化学腐蚀能力. Tafel极化曲线测试中，自腐蚀电位(E_{corr}，最小腐蚀电流对应的电位)的高低直接反映Cu膜发生腐蚀的难易程度，自腐蚀电流(I_{corr})则定量反映Cu膜的腐蚀速率[23]. 如图2d所示, 与对照Cu膜(E_{corr}=−0.24 V)相比, Cu/$Pb(ETC)_2$膜的自腐蚀电位发生明显正向偏移(E_{corr}=−0.20 V)，说明其腐蚀难度显著增加；此外，对照Cu膜的腐蚀电流在0 V电位处开始快速上升，该起始电位低于Cu/$Pb(ETC)_2$膜(0.04 V)，表明对照Cu膜的腐蚀速率更快. 根据以上测试结果可知：相较于Cu/$Pb(ETC)_2$膜，对照Cu膜不仅更易发生腐蚀，且腐蚀速率更快，充分证实了$Pb(ETC)_2$物理阻隔层对Cu电极的腐蚀抑制效果，为PSCs的长期稳定性提供了可靠的电极保护作用.

3.2　材料相互作用及薄膜光学性能分析

为了研究ZETC分子与钙钛矿材料之间的相互作

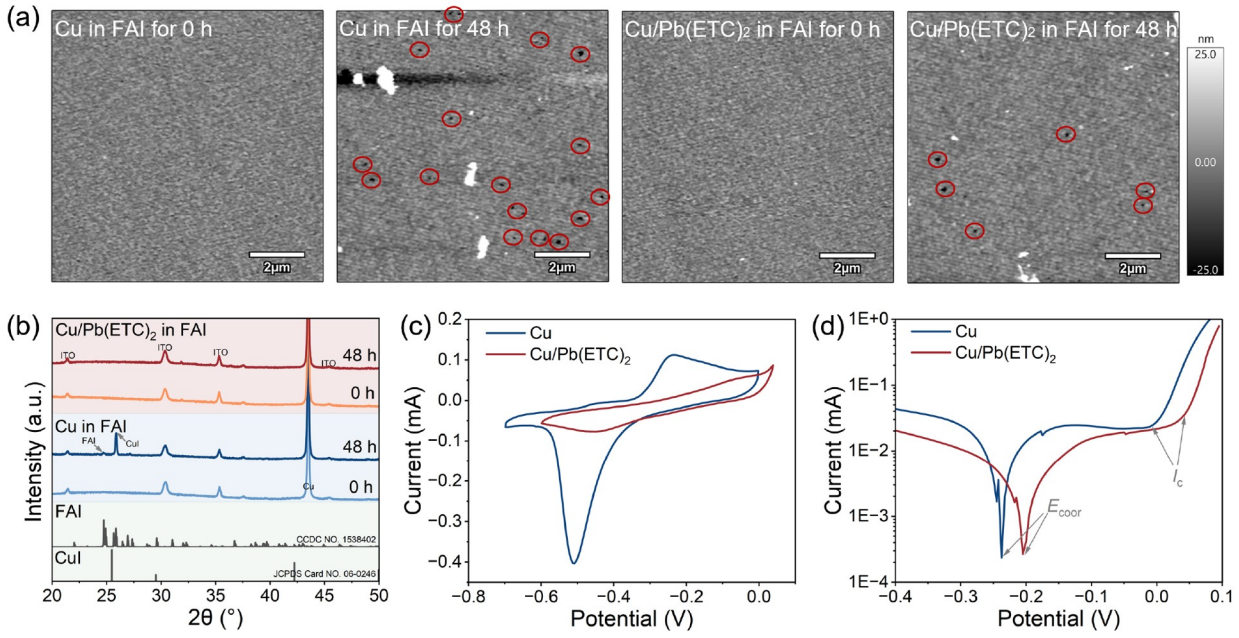


图 2 (网络版彩图) Cu膜和Cu/Pb(ETC)$_2$膜在FAI溶液中浸泡不同时间的(a) AFM图像和(b) XRD图谱. 图 2b中展示了根据理论计算得到的FAI晶体和CuI的XRD图谱. 此外, 对照Cu膜在2θ=24.68°处的衍射峰信号是未清除干净的FAI. Cu膜和Cu/Pb(ETC)$_2$膜在0.1 M Na_2SO_4溶液中的(c) CV曲线和(d) Tafel曲线. 通过将Pb(ETC)$_2$的CB溶液旋涂在Cu上制备Cu/Pb(ETC)$_2$膜

Figure 2 (Color online) (a) AFM images and (b) XRD patterns of Cu film and Cu/Pb(ETC)$_2$ film immersed in FAI solution for different periods of time. Figure 2b exhibits the standard XRD patterns of FAI crystals and CuI based on theoretical calculations. In addition, the diffraction peak of the Cu films at 2θ=24.68° is attributed to residual FAI incompletely removed from the sample surface. (c) CV curves and (d) Tafel curves of Cu film and Cu/Pb(ETC)$_2$ film in 0.1 M Na_2SO_4 solution. The Cu/Pb(ETC)$_2$ film was prepared by spin-coating the CB solution of Pb(ETC)$_2$ onto Cu.

用, 我们分析了改性前后钙钛矿薄膜和ZETC分子的傅里叶红外光谱(FTIR). 目标钙钛矿显示出与ZETC分子相似的特征吸收峰, 证明ZETC分子成功进入钙钛矿薄膜中(图3a). 其中, 800~1000和1400~1600 cm^{-1}波数区间的红外吸收峰对应分子中C–S键和C–N键的伸缩振动信号[19,24~26]. 值得注意的是, ZETC分子中C–N键(1504.3、1434.1和1272.4 cm^{-1})、C=S键(993.7和912.8 cm^{-1})及C–S键(843.1 cm^{-1})的伸缩振动信号, 在其掺杂进入钙钛矿中之后均发生红移, 分别偏移至1501.9、1431.7和1271.3 cm^{-1}, 992.7、909.1和841.1 cm^{-1}. 这一现象源于ZETC分子官能团与钙钛矿材料之间的相互作用, 引发电子云重排, 进而减弱了分子内相互作用. 对改性前后的钙钛矿薄膜进行XPS表征, 分析元素化学环境变化. 如图3b所示, 原始钙钛矿薄膜中Pb 4f轨道信号的结合能分别为143.37和138.53 eV; 而目标钙钛矿薄膜中, Pb 4f轨道对应的结合能向低结合能方向偏移至143.18和138.34 eV, 该变化趋势与Pb(Ac)$_2$转化为Pb(ETC)$_2$时的趋势一致. 这表明加入ZETC后, 其分子中的S原子与钙钛矿中的Pb发生相互作用, 使Pb 4f轨道的电子云密度增加, 与FTIR测试结果相互印证. 此外, 相较于ZETC分子, ZETC/PbI_2共混样品–NCS_2官能团中C元素的核磁共振信号(^{13}C-NMR)向高场移动了1.56 ppm, 证明了Pb可与–NCS_2基团发生特异性相互作用(图3c).

我们对不同浓度ZETC改性的钙钛矿薄膜进行了XRD测试, 结果如图3d所示. 测试结果表明, 原始钙钛矿薄膜与改性钙钛矿薄膜的衍射信号出峰位置完全一致, 未出现新的衍射峰, 说明ZETC的引入不会改变钙钛矿的晶体结构. 其中2θ=14.04°处的衍射信号对应钙钛矿的(100)晶面, 该晶面衍射强度随ZETC浓度呈现规律性变化, 在ZETC浓度为0.3 mg/mL时达到最强, 且半峰宽(FWHM)从原始薄膜的0.099°减小至0.087°, 表明适宜浓度的ZETC改性可有效提升钙钛矿薄膜的结晶质量[27]. 基于此, 本研究选取0.3 mg/mL ZETC改性的钙钛矿薄膜作为目标薄膜开展后续研究. 为了明确分子改性处理对钙钛矿薄膜表界面特性的影响, 采用SEM和AFM对制备的钙钛矿薄膜进行表征. 如图3e所示, 原始钙钛矿薄膜与目标钙钛矿薄膜的晶粒尺寸

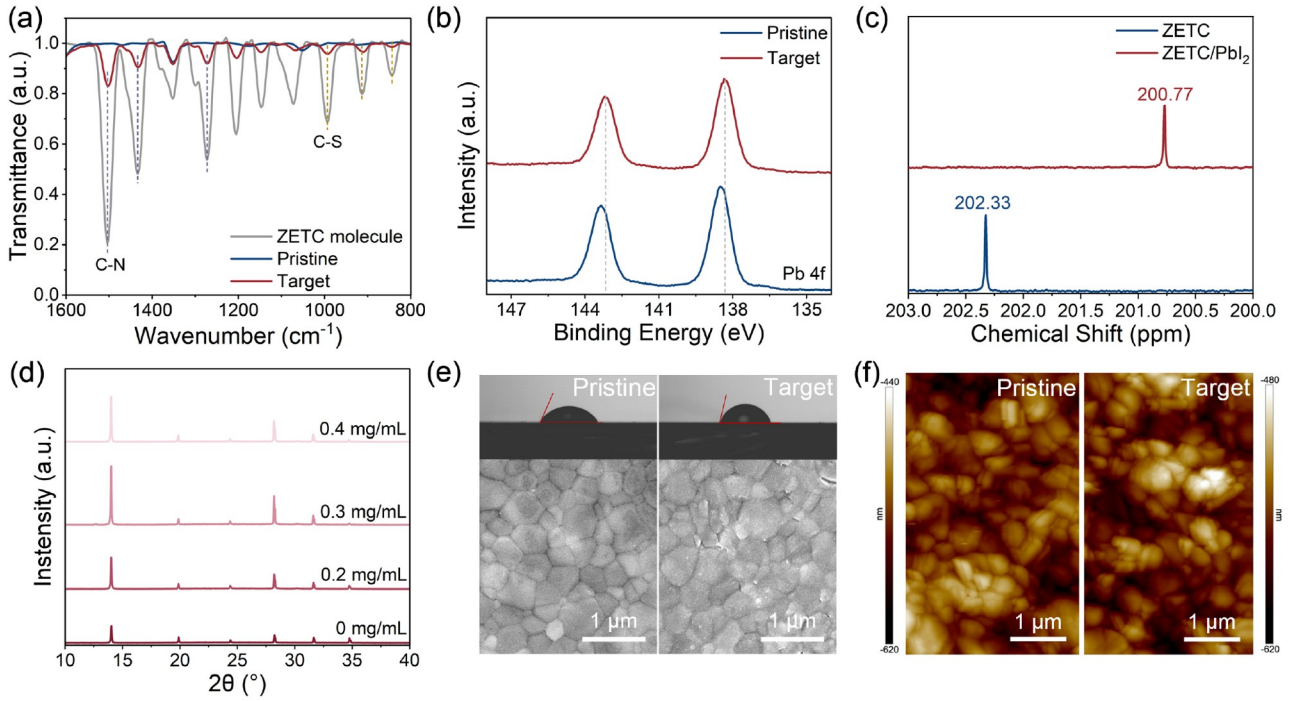


图 3　(网络版彩图) (a) ZETC分子、原始钙钛矿薄膜和目标钙钛矿薄膜的FTIR图谱. (b) 原始钙钛矿薄膜和目标钙钛矿薄膜的XPS谱图. (c) ZETC和ZETC/PbI_2的^{13}C-NMR结果. (d) 不同浓度ZETC分子改性钙钛矿薄膜的XRD图谱. (e) 原始钙钛矿薄膜和目标钙钛矿薄膜的SEM图像(下)和相应的接触角测试结果(上). (f) 原始钙钛矿薄膜和目标钙钛矿薄膜的AFM图像.

Figure 3　(Color online) (a) FTIR spectra of ZETC molecule, pristine perovskite film and target perovskite film. (b) XPS spectra of pristine perovskite film and target perovskite film. (c) ^{13}C-NMR results of ZETC and ZETC/PbI_2. (d) The XRD patterns of perovskite films with different ZETC concentrations. (e) SEM images (bottom) and the corresponding contact angle test results (top) of pristine perovskite film and target perovskite film. (f) AFM images of pristine perovskite film and target perovskite film.

基本一致, 但目标钙钛矿薄膜表面的晶界变得模糊, 这可能源自ZETC分子的覆盖或未配位Pb与ZETC结合形成的$Pb(ETC)_2$的覆盖[19]. 晶界是薄膜中缺陷的集中区域, 同时也是薄膜内挥发性物质易于逃逸的通道. 因此, 在无明显缺陷的区域, ZETC的存在也可形成阻隔层阻断I扩散路径; 存在缺陷的区域, 所生成的$Pb(ETC)_2$既能钝化缺陷, 又能进一步充当物理阻隔层, 实现双重保护作用. 图3e上方测试展示了水在钙钛矿薄膜表面的接触角. 钙钛矿薄膜的浸润性可反映分子在其表面的排列方式, 其中疏水性表面有利于减少外界水分对薄膜的侵蚀. 测试结果显示, 原始钙钛矿薄膜的表面接触角为56.6°, 而目标钙钛矿薄膜的表面接触角提升至71.8°, 表明ZETC改性有效降低了钙钛矿薄膜的表面浸润性. 这一变化的原因在于, 极性–NCS_2基团与中心Pb的锚定作用, 使分子中的–CH_2CH_3官能团裸露于钙钛矿薄膜表面, 从而增强了薄膜的表面疏水性[28]. AFM测试结果(图3f)则显示出与SEM相同的结果: 晶粒尺寸未有明显变化, 但表面粗糙度从原始薄膜的20 nm下降至目标薄膜的16 nm. 表面粗糙度的降低, 有助于钙钛矿薄膜与电子传输层形成更紧密的接触, 为电荷高效传输奠定结构基础.

为进一步探究材料间的相互作用对钙钛矿薄膜缺陷特性的影响, 我们对钙钛矿薄膜开展了荧光(PL)成像和时间分辨荧光(TRPL)成像表征[29]. 如图4a所示, 相较于ZETC改性后的目标钙钛矿薄膜, 原始钙钛矿薄膜在整个测试区域内荧光强度更弱, 表明原始薄膜表面存在更多缺陷态; 而目标钙钛矿薄膜通过与ZETC分子之间的配位作用, 有效降低了钙钛矿薄膜的缺陷态密度, 抑制了非辐射复合过程, 使荧光强度得到明显提升. 进一步结合图4b的寿命成像结果, 对载流子寿命进行了量化分析. 结果显示, 原始钙钛矿薄膜与目标钙钛矿薄膜的平均载流子寿命分别为3.72和6.71 ns, 这一差异证实ZETC分子对钙钛矿薄膜缺陷具有高效的钝化修复能力.

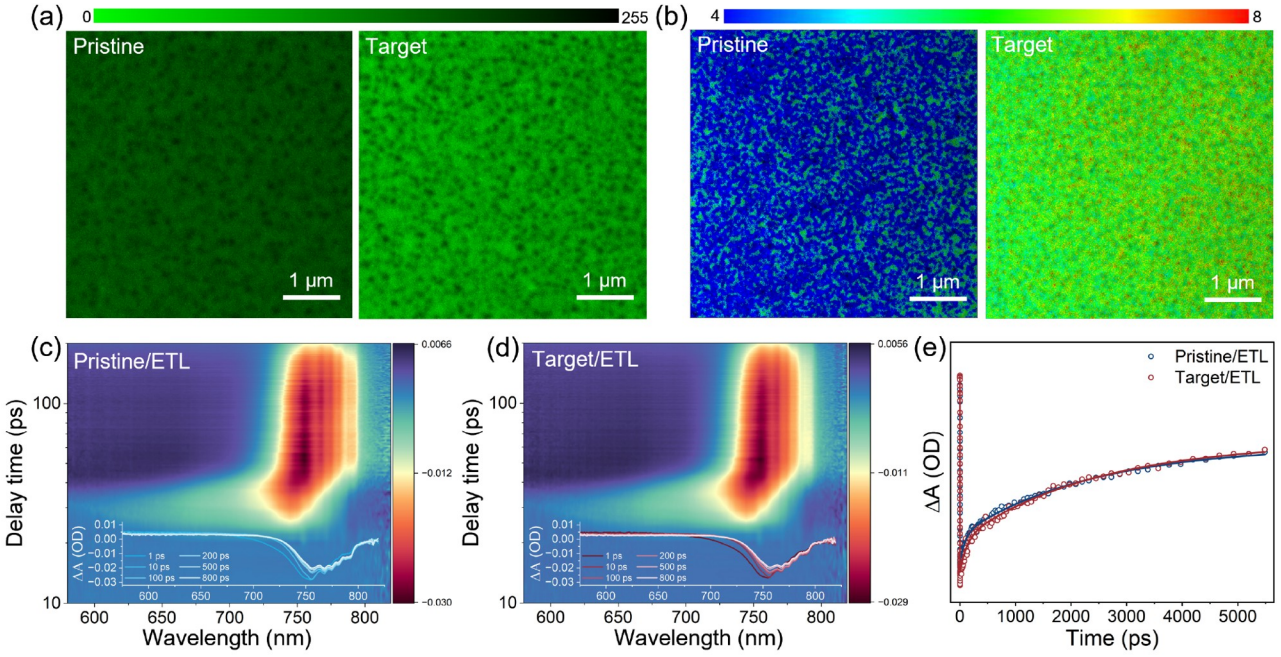


图 4 (网络版彩图)原始钙钛矿薄膜和目标钙钛矿薄膜的(a) PL成像和(b) TRPL成像图谱. (c) 原始钙钛矿/ETL薄膜和(d) 目标钙钛矿/ETL薄膜的伪彩色TAS结果, 其中插图为钙钛矿薄膜/ETL在不同延迟时间下的TA图谱. (e) 原始钙钛矿/ETL薄膜和目标钙钛矿/ETL薄膜的衰减动力学曲线

Figure 4 (Color online) (a) Photoluminescence (PL) mapping and (b) Time-resolved photoluminescence (TRPL) mapping spectra of the pristine perovskite film and the target perovskite film. (c) Pseudo-color TAS results of the pristine perovskite/ETL film and (d) the target perovskite/ETL film. The inset images show the TA spectra of the perovskite films/ETL at different delay times. (e) Decay kinetics curves of the pristine perovskite/ETL film and the target perovskite/ETL film.

采用飞秒瞬态吸收光谱(TAS)分析了ZETC改性对钙钛矿薄膜载流子传输动力学的影响(图4c, d)[30]. TAS测试过程中, 采用370 nm泵浦光激发样品, 样品中的电子吸收泵浦光能量跃迁至激发态, 导致基态电子数量减少; 由于样品在激发态的吸收强度低于基态, 因此产生负的光漂白(PB)信号[31]. 钙钛矿薄膜的二维伪彩色TAS图谱在780 nm处显示出强烈光漂白信号, 这一现象可归因于带填充效应. 此外, 目标样品PB峰的FWHM为122 meV, 窄于原始样品(128 meV), 表明ZETC改性有效降低了薄膜中的背景载流子浓度, 这一变化有利于减小器件漏电流[32]. 通过对衰减动力学曲线进行拟合(图4e), 原始样品和目标样品的激子寿命分别是116和92 ps. 激子寿命的缩短表明, ZETC分子中的功能化基团在钝化缺陷和抑制非辐射复合中起关键作用, 有利于器件光电性能的提升.

3.3 PSCs的光伏性能研究

为研究ZETC分子对钙钛矿器件光电性能的影响, 制备了器件结构为FTO/4PADCB/钙钛矿活性层/$PDAI_2$/C_{60}/BCP/Cu的反式PSCs. 由图5a所示电流密度-电压(*J*-*V*)曲线可知, 不同ZETC浓度改性器件的光伏性能变化趋势与图3d的XRD测试结果一致, 其中0.3 mg/mL ZETC改性的器件展现出最优光伏性能. 未改性的原始器件(0 mg/mL ZETC分子)最优开路电压(V_{OC})、填充因子(FF)、短路电流密度(J_{SC})和PCE分别为1.172 V、83.53%、26.50 mA/cm^{2}和25.95%; 而经0.3 mg/mL ZETC改性的目标器件最优V_{OC}、FF、J_{SC}和PCE分别提升至1.191 V、84.74%、26.66 mA/cm^{2}和26.91%, 所有器件的光电参数列于表1. 为了验证改性器件J_{SC}的准确性, 对器件的外量子效率(EQE)进行了测试. 如图5b所示, 积分电流密度为25.46 mA/cm^2, 与*J*-*V*测试结果有较好的匹配性, 证实了J_{SC}测试结果的可靠性. 进一步, 我们对20个相同条件器件的光电参数进行了统计(图5c). 结果显示, 目标器件的V_{OC}、FF和PCE参数分布均普遍高于原始器件, 表明ZETC分子的缺陷钝化作用具有良好的可重复性, 为器件的规模

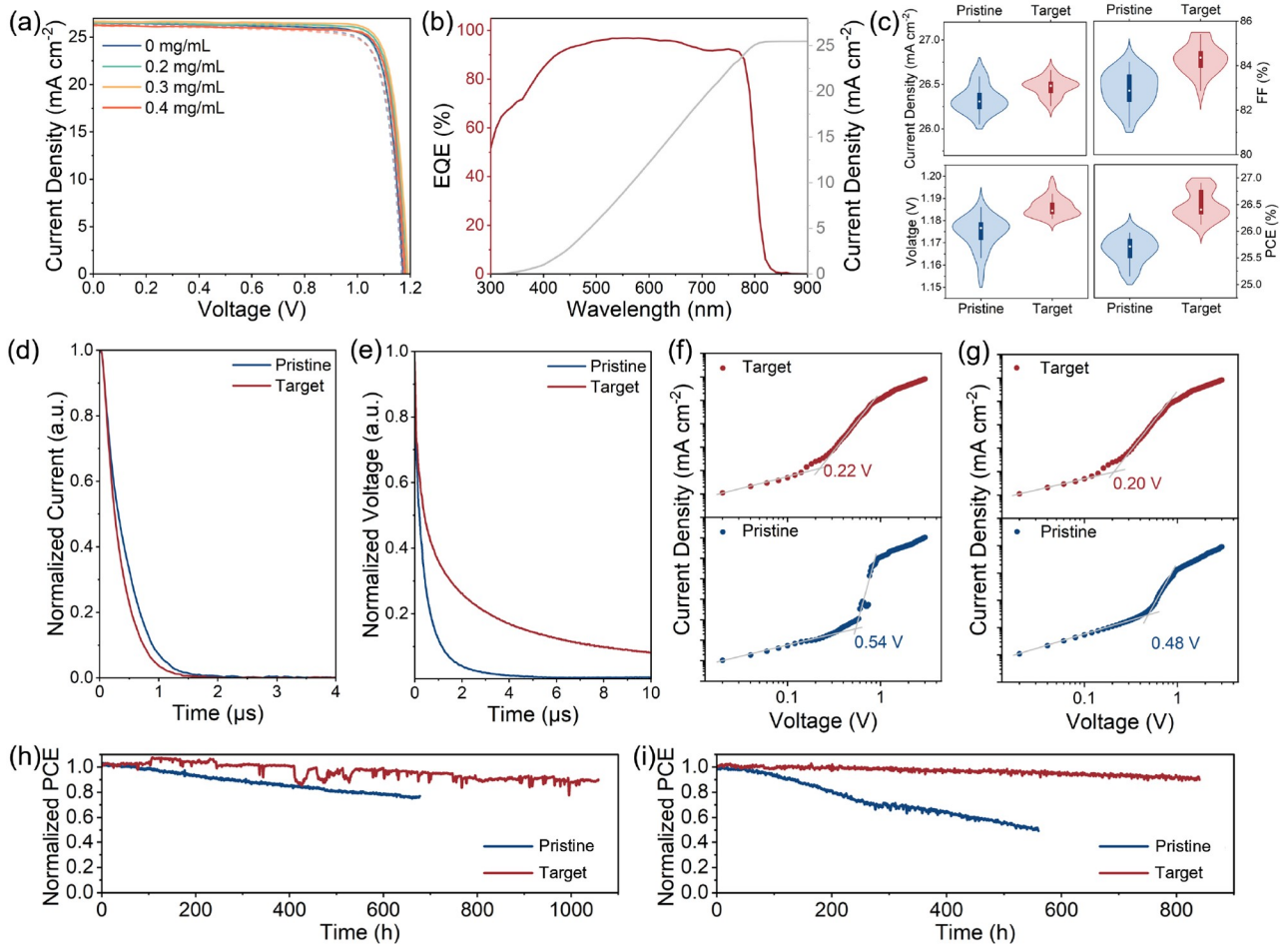


图 5　(网络版彩图) (a) 不同浓度ZETC分子改性PSCs的*J-V*曲线. (b) PSCs的EQE图谱及积分电流密度. PSCs的(c) 光伏参数统计分布、(d) TPC曲线和(e) TPV曲线. 结构为(f) FTO/4PADCB/钙钛矿薄膜/Spiro-OMeTAD/Cu和(g) FTO/SnO_2/钙钛矿薄膜/C_{60}/Cu器件的暗态*J-V*曲线. (h) 在室温1个太阳光照(AM 1.5 G, 100 mW/cm^2)下对封装的器件进行连续最大功率点(MPP)跟踪. (i) 在相同光照, 85 °C条件下对封装器件进行MPP跟踪

Figure 5　(Color online) (a) *J-V* curves of PSCs with different ZETC concentrations. (b) EQE spectra with integrated current density of PSCs. (c) Statistical distribution of photovoltaic parameters, (d) TPC curves, and (e) TPV curves for PSCs. The dark *J-V* curves of devices with the structures of (f) FTO/4PADCB/perovskite film/Spiro-OMeTAD/Cu and (g) FTO/SnO_2/perovskite film/C_{60}/Cu. (h) Continuous maximum power point (MPP) tracking of the encapsulated devices under one sun illumination (AM 1.5 G, 100 mW/cm^2) at room temperature. (i) MPP tracking of the encapsulated device under the same illumination at 85 °C.

化制备提供了基础.

器件的电学性质是影响其光电性能的核心指标, 因此本研究对改性前后的器件开展了一系列电化学表征. 通过记录短脉冲光激发后器件的J_{SC}和V_{OC}随时间的变化曲线(即瞬态光电流TPC和瞬态光电压TPV测试), 系统分析器件内部载流子的传输和复合行为[29,33]. 测试结果显示, 目标器件的载流子寿命增加表明器件内非辐射复合被有效抑制(图5d); 同时电荷提取时间缩短, 表明载流子传输和提取速率提升(图5e). 为了进一步探究器件在改性前后的缺陷特性, 采用空间电荷限制电流(SCLC)技术测量器件内的缺陷态密度(N_t)[34]. 对于单空穴器件(图5f), 原始器件和目标器件的缺陷填充限制电压(V_{TFL})分别是0.22和0.54 V; 对于单电子器件(图5g), 原始器件和目标器件的V_{TFL}分别是0.20和0.48 V. 根据SCLC测试结果计算可知, ZETC修饰后器件的N_t为2.25×10^{15} cm^{-3} (单电子)和2.05×10^{15} cm^{-3} (单空穴), 均低于原始器件的N_t (5.53×10^{15} cm^{-3}和4.91×10^{15} cm^{-3}), 进一步证实ZETC分子可有效钝化器件内部缺陷. 以上结果证明了ZETC改性有利于降低载流子的非辐射复合, 并提高界面处载流子的传输/提

表 1 PSCs的光伏性能参数

Table 1 Photovoltaic performance parameters of PSCs

Concentration (mg/mL)	V_{OC} (V)	FF (%)	J_{SC} (mA/cm^2)	PCE (%)
0	1.172	83.53	26.50	25.95
	1.168	81.54	26.38	25.12
0.2	1.185	84.50	26.52	26.55
	1.180	82.50	26.48	25.79
0.3	1.191	84.74	26.66	26.91
	1.182	83.19	26.67	26.24
0.4	1.180	84.41	26.28	26.18
	1.173	81.44	26.21	25.04

取效率, 与目标器件更高的V_{OC}和FF测试结果相匹配.

为评估ZETC改性对器件长期运行稳定性的提升效果, 遵循国际有机光伏稳定性峰会(ISOS)测试标准, 系统追踪了器件在不同工况下最大功率随时间的变化规律. 在空气环境中, 目标封装器件在一个太阳光照条件下(ISOS-L-1)连续运行1000 h后, 仍保持初始PCE的90%; 而对照器件在运行600 h后, PCE便衰减至初始PCE的80% (图5h). 热应力会进一步加速钙钛矿薄膜内的离子扩散过程. 当将器件置于65 °C光照条件下(ISOS-L-2)运行时, 对照器件在测试500 h后性能衰减了50%, 目标器件在运行800 h后, 仍可维持初始PCE的90% (图5i).

目标器件展现出优异的长期运行稳定性, 主要源于两方面作用: 一方面, ZETC分子中–NCS_2官能团与钙钛矿材料之间的强键合作用, 有效提升了钙钛矿薄膜的结晶质量, 降低了缺陷态密度; 另一方面, ZETC分子与钙钛矿表面未配位Pb结合形成的$Pb(ETC)_2$界面层, 可作为物理阻隔层减缓离子迁移, 进而抑制金属电极腐蚀. 同时, 缺陷锚定的定向配位作用使$Pb(ETC)_2$紧密贴合钙钛矿表面微观结构, 大幅减少了碘物种的扩散通道, 进一步强化了空间限域效果; 而空间限域对碘物种迁移的有效抑制, 能阻止钙钛矿发生不可逆的晶格分解, 从源头减少新缺陷的生成, 持续维持缺陷锚定的作用效果. 二者协同, 从界面优化与离子阻挡双重维度实现了器件长期稳定性的提升.

4 结论

本文针对PSCs商业化进程中面临的稳定性瓶颈, 聚焦金属电极腐蚀与钙钛矿活性层缺陷退化的核心问题, 提出了“缺陷锚定式空间限域”策略. 通过在钙钛矿/ETL界面构建多功能界面层, 不仅能通过形成$Pb(ETC)_2$阻挡层限制碘相关物质向金属电极扩散, 抑制电极与钙钛矿之间的不可逆化学反应, 缓解金属电极腐蚀问题; 还可以通过ZETC分子中–NCS_2官能团与钙钛矿表面的强键合作用, 减少界面非辐射复合并提升载流子传输与提取效率. 因此, 基于ZETC改性的冠军器件PCE达到26.91%, 且在ISOS-L-1和ISOS-L-2条件下连续运行1000和800 h后仍分别保持初始效率的90%, 实现了效率与稳定性的协同提升. 这一策略突破了传统抑制电极腐蚀的局限性, 通过“缺陷锚定”和“空间限域”的双重机制, 同时解决了钙钛矿活性层缺陷与电极腐蚀的耦合退化问题, 为高性能、高稳定PSCs的实际应用提供了兼具界面优化与离子阻挡的重要技术路径.

参考文献

1 Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 6050–6051

2 Green MA, Dunlop ED, Yoshita M, Kopidakis N, Bothe K, Siefer G, Hao X, Jiang JY. *Prog Photovoltaics*, 2025, 33: 795–810

3 Zhu H, Teale S, Lintangpradipto MN, Mahesh S, Chen B, McGehee MD, Sargent EH, Bakr OM. *Nat Rev Mater*, 2023, 8: 569–586

4 Li X, Fu S, Zhang W, Ke S, Song W, Fang J. *Sci Adv*, 2020, 6: eabd1580

5 Li G, Zhang Z, Agyei-Tuffour B, Wu L, Gries TW, Prashanthan K, Frohloff L, Musiienko A, Li J, Zhu R, Hart LJF, Wang L, Li Z, Hou B, Koch N, Saba M, Barnes PRF, Nelson J, Dyson PJ, Nazeeruddin MK, Li M, Abate A. *Nat Photon*, 2026, 20: 55–62

6 Shen Z, Han Q, Luo X, Shen Y, Wang Y, Yuan Y, Zhang Y, Yang Y, Han L. *Nat Photon*, 2024, 18: 450–457

7 Gong C, Li H, Wang H, Zhang C, Zhuang Q, Wang A, Xu Z, Cai W, Li R, Li X, Zang Z. *Nat Commun*, 2024, 15: 4922

8 Lin CH, Hu L, Guan X, Kim J, Huang CY, Huang JK, Singh S, Wu T. *Adv Mater*, 2022, 34: 2108616

9 Lin X, Su H, He S, Song Y, Wang Y, Qin Z, Wu Y, Yang X, Han Q, Fang J, Zhang Y, Segawa H, Grätzel M, Han L. *Nat Energy*, 2022, 7: 520–

527
10 Lanzetta L, Huerta Hernandez L, Vishal B, Xu H, Sharma A, De Wolf S, Baran D. *ACS Energy Lett*, 2025, 10: 2093–2095
11 Wu S, Chen R, Zhang S, Babu BH, Yue Y, Zhu H, Yang Z, Chen C, Chen W, Huang Y, Fang S, Liu T, Han L, Chen W. *Nat Commun*, 2019, 10: 1161
12 Xiao M, Yuan G, Lu Z, Xia J, Li D, Chen Y, Zhang Y, Pei F, Chen C, Bai Y, Song T, Dou J, Li Y, Chen Y, Xu Z, Yang X, Liu Z, Liu X, Zhu C, Chen Q. *Adv Mater*, 2023, 35: 2301684
13 Li Y, He X, Zhu R, Chen X, Wang T, Pu X, Chen H, Cao Q, Li X. *Adv Funct Mater*, 2025, 35: 2413245
14 Guo H, Wang X, Li C, Hu H, Zhang H, Zhang L, Zhu WH, Wu Y. *Adv Mater*, 2023, 35: 2301871
15 Chan P, Luo Y, Cheng H, Wang X, Zhao N, Wu J, Su CJ, Lin JM, Zhang H, Lu X. *Small*, 2025, 21: e06340
16 Yang S, Chen S, Mosconi E, Fang Y, Xiao X, Wang C, Zhou Y, Yu Z, Zhao J, Gao Y, De Angelis F, Huang J. *Science*, 2019, 365: 473–478
17 Chen T, Xie J, Wen B, Yin Q, Lin R, Zhu S, Gao P. *Nat Commun*, 2023, 14: 6125
18 Fan R, Song Q, Huang Z, Ma Y, Xiao M, Huang X, Zai H, Kang J, Xie H, Gao Y, Wang L, Zhang Y, Wang L, Wang F, Zhang X, Zhou W, Li N, Wang X, Bai Y, Liu G, Chen Q, Wang L, Zhou H. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202303176
19 He J, Liu J, Hou Y, Wang Y, Yang S, Yang H. *Nat Commun*, 2020, 11: 4237
20 Zhang K, Wang Y, Tao M, Guo L, Yang Y, Shao J, Zhang Y, Wang F, Song Y. *Adv Mater*, 2023, 35: 2211593
21 Tian C, Wu T, Zhou X, Xu Y, Li B, Zhang Z, Li K, Hou C, Li Y, Wang H, Zhang Q. *Adv Funct Mater*, 2026, 36: e24518
22 Liu N, Xiong J, He Z, Yuan C, Dai J, Zhang Y, Zhou C, Zhang X, Li L, Wang D, Zhang Z, Huang Y, Dai Q, Zhang J. *Adv Energy Mater*, 2023, 13: 2300025
23 Li B, Liu S, Geng Y, Mao C, Dai L, Wang L, Jun SC, Lu B, He Z, Zhou J. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2214033
24 Dai Z, Yang Y, Fang Z, Li L, Tang X, Wan S, Chao L, Liu Z, Chen R, Wang H. *Sci Adv*, 2026, 12: eadz2113
25 Wang Z, Wu G, Wang J, Xu J, Liu H, He Z, Huang D, Dmitriev IY, Chen Z, Yu WW, Wang L. *ACS Nano*, 2025, 19: 42526–42537
26 Lei H, Cai Y, Li Y, Xu D, Yi L, Li Y, Fan Z, Tan J, Lin Z, Wang B, Gong J, Wang H, Sun Y, Wang Y, Wu S, Liu Z. *Adv Mater*, 2026, 38: e12308
27 Dong Z, Hu J, Guo X, Shi Z, Chen H, Wang Y, Luo R, Steele JA, Degnan Z, Solano E, Zhou Q, Kalasariya N, Li N, Wang T, Chen J, Lee LK, Wang Y, Li J, Stolterfoht M, Sui M, Lu Y, Hou Y. *Nat Mater*, 2026, 25: 635–642
28 Gao Y, Liu H, Song Z, Chen Y, Yang L, Hu Z, Zou Y, Chen Y, Liu Y. *Nat Photon*, 2026, 20: 178–185
29 Wang Y, Lu C, Liu M, Zhu C, Zhang J, Qin S, Liu Z, Liu M, Zhao Y, Wang F, Li X, Meng L, Li Y. *Nat Photon*, 2025, 19: 985–991
30 Zhang K, Wang Y, Guo L, Tao M, Guo H, Zhang X, Song Z, Wen J, Yang Y, Shao J, Zhou H, Song Y. *Nat Synth*, 2025, 4: 1386–1395
31 Liu H, Zhang Z, Su Z, Zuo W, Tang Y, Yang F, Zhang X, Qin C, Yang J, Li Z, Li M. *Adv Sci*, 2022, 9: 2105739
32 Zhang W, Liu J, Song W, Shan J, Guan H, Zhou J, Meng Y, Tong X, Zhu J, Yang M, Ge Z. *Sci Adv*, 2025, 11: eadr2290
33 Guo H, Wang Y, Zhang K, Tao M, Guo L, Zhang X, Song Z, Wen J, Hou T, Huang Y, Song Y. *Energy Environ Sci*, 2025, 18: 7114–7123
34 Zhang X, Wang Y, Zhang K, Tao M, Guo H, Guo L, Song Z, Wen J, Yang Y, Hou Y, Song Y. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202423827

Defect-anchoring and spatial confinement strategy suppresses electrode corrosion to improve stability of inverted perovskite solar cells

Haodan Guo[1], Yang Wang[1,2*], Kun Zhang[1,2], Xiwen Zhang[1,2], Jinxu Wen[1,2], Yaning Li[1,2], Yanlin Song[1,2*]

[1] *Key Laboratory of Green Printing, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*
[2] *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*
**Corresponding authors (email: wangyang@iccas.ac.cn; ylsong@iccas.ac.cn)*

Abstract: Metal electrode corrosion triggers the intrinsic stability degradation of inverted perovskite solar cells (PSCs). Although conventional strategies, including physical barrier layers and chemical corrosion inhibitors, can suppress electrode corrosion, they fail to simultaneously safeguard the stability of the perovskite active layer. Herein, we propose a "defects anchoring spatial confinement" strategy, in which zinc diethyldithiocarbamate (ZETC) as an anti-solvent additive constructs a $Pb(ETC)_2$ interfacial layer at the perovskite/electron transport layer interface. This interfacial layer anchors the undercoordinated Pb defects on the perovskite surface via its electron-donating $–NCS_2$ functional groups, and concurrently acts as a barrier to inhibit the diffusion of iodine (I)-related species, thereby realizing the dual functions of defects anchoring and spatial confinement of I species. Thus, the ZETC-modified PSCs deliver a champion power conversion efficiency (PCE) of 26.91%. More impressively, the modified devices retain 90% of their initial PCE after continuous operation for 1000 h under 1 sun illumination (ISOS-L-1) and 800 h under illuminated conditions at 65 °C (ISOS-L-2), respectively. This work provides a novel strategy integrating interfacial optimization and electrode anti-corrosion for boosting the long-term operational stability of inverted PSCs.

Keywords: perovskite solar cells, electrode corrosion, metal-organic compounds, defects anchoring, spatial confinement

doi: 10.1360/SSC-2026-0020