引用格式：陈睿豪，刘轲鑫，杨可心，等. 基于硫基分子修饰策略的钙钛矿太阳能电池研究进展[J]. 中国材料进展，2026，45(10)：973-981.

CHEN R H, LIU K X, YANG K X, *et al*. Research Progress on Sulfur-Based Molecule Modification Strategies in Perovskite Solar Cells[J]. Materials China, 2026, 45(10): 973-981.

特约专栏

基于硫基分子修饰策略的钙钛矿太阳能电池研究进展

陈睿豪，刘轲鑫，杨可心，万书源，杨　阳，王洪强

（西北工业大学材料学院，陕西 西安 710016）

摘　要：钙钛矿太阳能电池作为新一代光伏技术的代表，实验室效率已突破 27%，但稳定性不足仍是其产业化道路上的主要障碍。效率衰减源于 4 大核心问题：缺陷诱导的非辐射复合、离子迁移、界面能级失配与化学反应以及水氧光热的环境侵蚀。这些问题的共同根源在于钙钛矿材料表面、晶界及界面处大量存在的配位不饱和位点。硫基分子凭借软路易斯碱特性、可调的分子结构和疏水性，能够与这些位点形成强相互作用，从缺陷钝化、结晶调控、水氧屏障构筑和界面能级调制 4 个层面协同修复光电转换过程。系统梳理了上述限制因素的物理化学本质，阐述了硫基分子的核心作用机制，并结合近期代表性工作进行了总结。最后，对硫基分子在钙钛矿光伏领域的未来发展方向进行了展望。

关键词：钙钛矿太阳能电池；硫基分子；缺陷钝化；稳定性；结晶调控

中图分类号：TB34；TM914.4　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1674-3962(2026)10-0973-09

Research Progress on Sulfur-Based Molecule Modification Strategies in Perovskite Solar Cells

CHEN Ruihao, LIU Kexin, YANG Kexin, WAN Shuyuan, YANG Yang, WANG Hongqiang

(School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710016, China)

Abstract: Perovskite solar cells represent a new generation of photovoltaic technology. Their laboratory efficiency has exceeded 27%. However, their poor stability remains a major obstacle to industrialization. The efficiency degradation comes from four core issues: defect-induced non-radiative recombination, ion migration, interface energy level mismatch and chemical reactions, as well as environmental erosion from moisture, oxygen, light and heat. The common root cause of these problems is the large number of coordination-unsaturated sites on the surfaces, grain boundaries and interfaces of perovskite materials. Sulfur-based molecules possess soft Lewis base characteristics, tunable molecular structures and hydrophobic properties, which can form strong interactions with these sites. Therefore, they can synergistically repair the photoelectric conversion process from four aspects: defect passivation, crystallization control, moisture-oxygen barrier construction and interface energy level modulation. This paper systematically reviews the physicochemical nature of the above limiting factors. It also elaborates on the core mechanisms of sulfur-based molecules. Recent representative works are summarized. Finally, future directions for sulfur-based molecules in perovskite photovoltaics are discussed.

Key words: perovskite solar cells; sulfur-based molecules; defect passivation; stability; crystallization control

收稿日期：2026-05-18　　**修回日期**：2026-08-24

基金项目：国家自然科学基金项目(22375163)

第一作者：陈睿豪，男，1991 年生，教授，博士生导师

通讯作者：王洪强，男，1981 年生，教授，博士生导师，Email：hongqiang. wang@ nwpu. edu. cn

DOI：10.7502/j. issn. 1674-3962. 202605016

1　前　言

当今时代，人类社会高度依赖能源，而支撑现代文明的化石能源正以肉眼可见的速度走向枯竭。能源转型已不再是遥远的议题，而是迫在眉睫的现实。太阳能光

伏资源总量无限，分布广泛，技术迭代迅速，在能源结构转型中扮演着关键角色。自 2009 年 Miyasaka 团队[1]首次将钙钛矿引入光伏器件以来，单结钙钛矿电池在短短十几年间实现了跨越式发展，如图 1 所示[2]：美国国家可再生能源实验室统计的实验室认证电池效率于 2016~2019 年间相继超越 CdTe、CIGS 等溶液法制备的薄膜体系[3]；2019 年 Seok 课题组[4]报道的电池效率达到 25.7%，首次将钙钛矿单结电池效率推入 25%档，并与早期晶硅基准电池效率(~25.6%，2014 年)[5]相当；2025 年苏州大学彭军、张晓宏课题组联合新南威尔士大学及白马湖实验室[6]研发的单结反式器件经国家光伏产业计量测试中心认证效率达 27.3%(0.1065 cm^2)，足以媲美晶硅。效率表现已充分验证了钙钛矿光伏的技术潜力，但迈向商业化仍需克服如下关键挑战：钙钛矿材料表面与晶界处配位不饱和位点诱导的缺陷复合、电场驱动离子迁移、界面处能级失配与化学侵蚀，以及水氧光热等环境应力的持续作用，这些因素相互耦合、互为因果，共同制约着器件的效率极限与运行寿命。

近年来，硫基分子因其独特的化学性质和多功能潜力，逐渐成为解决上述问题的研究焦点。从硫醚、硫醇到硫脲、硫鎓盐，各类含硫分子在缺陷钝化、结晶调控和界面修饰中展现出独特优势(图 2)，为提升有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的性能提供了富有前景的解决路径。

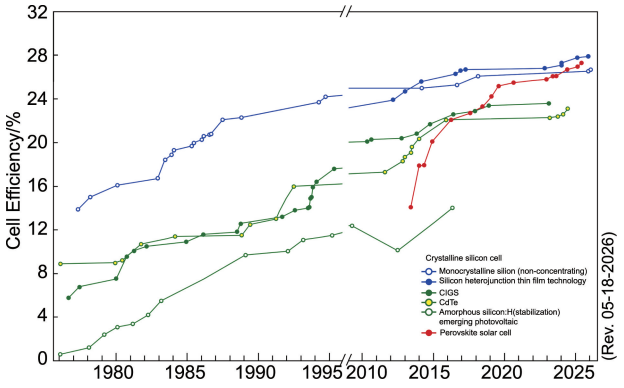


图 1 国家可再生能源实验室统计的实验室最高电池效率记录(2026-1)[2]

Fig. 1 Best research-cell efficiencies recorded by the National Laboratory of the Rockies (2026-1)[2]

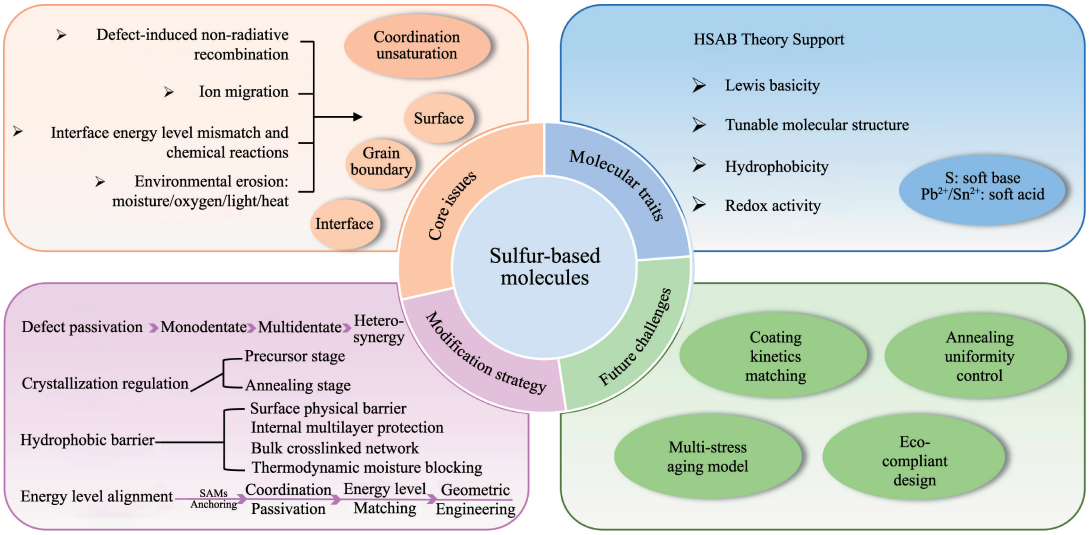


图 2 硫基分子修饰策略机理综述框架图

Fig. 2 Conceptual framework of sulfur-based molecule modification strategies

2 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池概述

2.1 钙钛矿材料的晶体结构

钙钛矿材料的化学式通式为 ABX_3。当前，钙钛矿太阳能电池中所使用的吸光层材料，正是具有这一晶体结构的有机-无机杂化钙钛矿化合物。在理想的立方相结构中，如图 3 所示[7]，A 位点通常由半径较大的有机阳离子占据，如甲铵阳离子(MA^+)与甲脒阳离子(FA^+)；B 位点则为半径较小的金属阳离子，如 Pb^{2+} 或 Sn^{2+}；X 位点是卤素阴离子，通常为 I^- 或 Br^-。B 位阳离子与 X 位阴离子构成$[BX_6]^{4-}$八面体，通过共享顶角在三维空间内无限延伸，形成稳固的无机骨架[8]。这种共顶点连接的网络结构遵循鲍林规则，是一种能量上有利的稳定排列方式，同时在无机骨架中形成了尺寸较大的三维结构空隙，对填入其中的 A 位离子表现出一定的尺寸“容忍度”[9]。为了定量评估离子尺寸的匹配关系并预测晶体结构的稳定性，学界通常采用 Goldschmidt 容差因子与八面体因子 2 个关键几何参数作为判据。容差因子值在 0.8~1.0 范围内可形

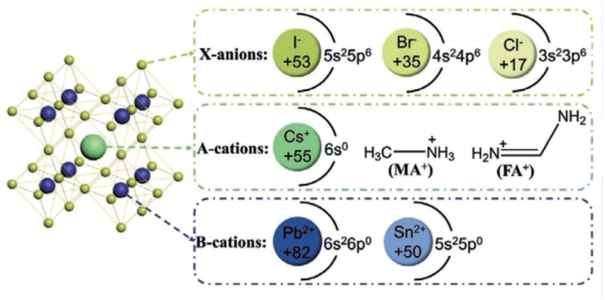


图 3　理想立方钙钛矿结构和卤化物钙钛矿中常用离子示意图[7]

Fig. 3　Schematic diagram of ideal cubic perovskite structure and the ions commonly used in halide perovskites[7]

成钙钛矿结构，但只有当容差因子接近 1.0 时，晶格才处于能量最有利的无畸变状态[8]。

2.2　钙钛矿材料的光电性质

钙钛矿材料具有极高的光吸收系数，在可见光范围内可达 10^5 cm^{-1} 量级，这意味着仅需约 500 nm 厚的钙钛矿薄膜即可充分吸收太阳光。其直接带隙可通过调节卤素组分在 1.5～3.2 eV 内连续调控，与太阳光谱匹配良好。带隙宽度约为 1.5 eV 的钙钛矿材料在全日照下能产生很高的开路电压，且基本能量损失仅为 0.4 eV 左右，远低于其他多数光伏材料。

钙钛矿中电子和空穴的迁移率均较高(>10 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)且数值接近，这种平衡的双极性传输是设计简单 p-i-n 或 n-i-p 器件结构的基础。但这种平衡传输对界面质量要求较高，能级错配或缺陷富集都会破坏电荷的顺畅输运，导致电荷积累和复合加剧。载流子在复合前可扩散超过 1 μm，远大于薄膜的厚度，使得光生载流子可在复合前几乎无损耗地扩散至电极，理论上电荷收集效率可接近 100%。但是实现这一优势有一个前提：扩散路径上不能存在有效的复合中心。研究表明，未钝化的钙钛矿薄膜表面和晶界处存在高密度的陷阱态，这些陷阱态会截断长扩散长度，将载流子寿命从微秒量级降至纳秒量级。此外，钙钛矿具有独特的“缺陷容忍”特性，它主要的本征点缺陷(如空位、间隙原子)在禁带中形成的缺陷能级较浅，或位于带边，不易成为强复合中心，使得该材料对一定程度的缺陷并不敏感。

2.3　有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的工作原理

有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的工作原理基于光伏效应中的光能-电能转换过程，其核心工作流程可概括为光子吸收、载流子分离、电荷传输和电流输出 4 个环节[1, 10]。当太阳光照射到电池器件时，钙钛矿吸光层凭借其极高的光吸收系数(>10^4 cm^{-1})，在亚微米厚度内即可实现全光谱光子的高效捕获[10]。光子激发使材料内部的基态电子跃迁至激发态，形成库伦束缚的光生电子-空穴对，即激子。钙钛矿材料的激子束缚能极低(～2 meV，远低于室温热能的数倍)，因此光生激子在室温下可解离为自由移动的电子和空穴[11, 12]。随后，在电池内建电场或化学势驱动下，自由载流子发生定向输运。电子经导带传输至电子传输层并被阴极收集，而空穴则经价带传输至空穴传输层被阳极收集[1]。电子与空穴分别在两极积累形成光生电动势。当电池与外部电路连通时，电子经由外电路从阴极流向阳极，与空穴复合，从而形成闭合回路，产生可供负载使用的光电流，最终实现从太阳能到电能的转换[10, 13]。

3　钙钛矿太阳能电池性能的核心限制因素

3.1　缺陷引发的非辐射复合

溶液法制备的钙钛矿薄膜中存在大量本征点缺陷，如 Pb 空位、I 空位、间隙离子、反位缺陷等。根据能级位置不同，点缺陷可分为浅能级缺陷和深能级缺陷。多数本征点缺陷表现为浅能级，对载流子捕获能力弱；但深能级缺陷不同，如某些反位缺陷、铅簇等，是高效的非辐射复合中心，对器件性能危害极大。除点缺陷外，晶界和外表面属于二维扩展缺陷，其结构疏松、原子配位不饱和，是悬挂键和深能级缺陷的富集区、水氧入侵和离子迁移的快速通道。相比体相，异质界面处的缺陷对非辐射复合的贡献更为显著。异质界面处由于晶格终止、晶格失配和外延应力，倾向于形成更高密度的深能级缺陷，且其载流子捕获截面远大于浅能级缺陷，因此界面非辐射复合是总体复合损失的主要来源，直接导致开路电压和填充因子的显著下降[14]。

3.2　离子迁移

在电场、光照或者加热作用下，钙钛矿晶格中的卤素阴离子(特别是 I^-)和 A 位有机阳离子易发生迁移。空位缺陷是迁移通道，缺陷密度越高，迁移速率越快；结构疏松的晶界处离子迁移速率远高于晶格内部。离子迁移一旦启动，将在多个层面损害器件性能[15]。迁移离子在界面或晶界处积累，引入新的缺陷态，会加剧非辐射复合；离子重新分布会改变内建电场，导致电流密度-电压滞回；迁移到界面的卤素离子会与电荷传输层或金属电极发生化学反应，例如 I^- 与 Ag 反应生成 AgI 层，导致电极腐蚀；在混合卤素体系中，卤素离子的选择性迁移还会引发相分离，形成富碘/富溴区，破坏带隙均一性并放大局部复合。

3.3　界面能级失配与化学反应

理想的能级排列要求钙钛矿层与电子传输层之间形成有利于载流子提取的能级梯度。能级倒置会形成电荷提取势垒，迫使光生载流子在界面处积累，增加非辐射

复合概率。此外，界面处的缺陷态和吸附分子还会引起能带弯曲，进一步影响输运动力学。界面处的化学反应是导致器件性能衰减的更深层原因，可分为 3 类[16]：一是金属电极与迁移卤素离子的反应，Ag，Au，Al 等电极易被腐蚀生成绝缘产物；二是电子传输层/空穴传输层自身的副反应，如 NiO_x 中 Ni^{3+} 缺陷既可作路易斯酸氧化 I^-，又可作路易斯碱使 MA^+ 去质子化，2,2′,7,7′-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9′-螺二芴(Spiro-OMeTAD)中双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂的吸湿性则加剧水分入侵；三是环境因素催化的界面降解。硫基分子可通过配位钝化活性位点、抑制离子迁移或构筑保护层，缓解上述界面化学反应。

3.4 环境稳定性

钙钛矿材料的本征稳定性由容差因子决定，容差因子值偏离 1.0 时，晶格处于亚稳态，易发生相变或分解。这种本征结构的不稳定性为环境应力的侵蚀提供可乘之机，使材料在水氧光热等环境应力的协同作用下更易发生降解。以 $MAPbI_3$ 体系为例[17]，如图 4 所示，水的侵蚀具有阶段性特征：低湿度条件下，水分子插入晶格形成单水合物(可逆)；湿度升高或伴随光照时，水合物进一步分解为 PbI_2 并释放气体。光本身会诱导材料降解，光生电子可使 MA^+ 去质子化，光生空穴将 I^- 氧化成 I_2 分子，尤其在高湿度空气中，水分也会促进 I^- 的氧化，加剧电荷阱和卤素缺陷的产生。光与氧的协同作用破坏力更强，光生电子可将吸附的氧气还原为超氧根离子(O_2^-)，O_2^- 既可夺取有机阳离子的质子，也可直接氧化无机骨架。热应力会加速上述所有反应的动力学过程，并可能诱发相变和组分挥发。

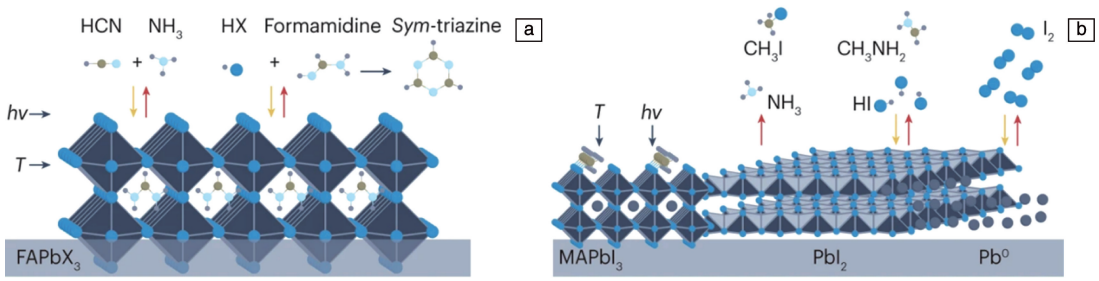


图 4 在光照和热应力作用下 $FAPbX_3$(X=Br，I 或混合卤化物)的降解过程(a)，在光照或热应力作用下 $MAPbI_3$ 钙钛矿的降解过程(b)[17]

Fig. 4 $FAPbX_3$ (X=Br, I or mixed halide) degradation processes under illumination and thermal stress (a), $MAPbI_3$ degradation processes under illumination or thermal stress (b)[17]

4 基于硫基分子提高钙钛矿太阳能电池性能的研究进展

4.1 基于软碱配位的缺陷钝化

根据软硬酸碱理论，钙钛矿材料中 Pb^{2+}、Sn^{2+} 等 B 位金属离子及 Pb^0 缺陷因具有较大的离子半径和较低的电荷密度，表现为软或交界软路易斯酸。而硫原子电子云松散，极化率高，外层电子受核束缚弱，且可利用 3d 空轨道参与反馈配位，是典型的软路易斯碱。软酸与软碱之间的相互作用在热力学上显著优于软酸与硬碱，该趋势已被实验证实：2020 年，Hamill 等[18]测得含硫分子与 Pb^{2+} 的配位平衡常数比含氧分子高出 1 个数量级以上，且原位扩展 X 射线吸收精细结构表征表明，在 N,N-二甲基甲酰胺/N,N-二甲基硫代甲酰胺混合溶剂体系中，谱图随硫基溶剂比例增加逐渐向纯 N,N-二甲基硫代甲酰胺偏移，直接证明 Pb^{2+} 优先配位于硫原子而非氧原子。后续研究进一步将这一原理应用于界面钝化层设计。2023 年，Sadhu 等[19]在 NiO/钙钛矿异质结界面引入三苯基氧化膦和三苯基硫化膦进行对比，发现三苯基硫化膦器件的载流子寿命更长，缺陷态密度更低。2024 年，Tan 等[20]将这一策略从吸光层拓展至空穴传输材料，合成了 2 种有机空穴传输分子 FN-S(含 C═S)和 FN-O(含 C═O)。结果表明，FN-S 与 Pb^{2+} 的配位更强，基于 FN-S 的器件效率达到 23.25%，显著高于基于 FN-O 的 21.40%。

噻吩作为最简单的含硫芳香分子，早在 2014 年便被证实可通过 S 原子与表面 Pb^{2+} 配位显著钝化缺陷[21]。然而单齿配位结合力有限，研究者继而发展了多齿配位策略以增强螯合强度。Wang 等[22]设计的 π-共轭的双巯基配体 1,4-苯硫醇通过双 S 原子同时配位 Pb^{2+}，使反式器件效率突破 21%。2025 年，Wang 等[23]利用 1,4-二(噻唑-2-基)苯分子噻唑环上的 S 和 N 原子与 Pb^{2+} 形成双重配位，其吸附能(−0.93 eV)显著高于单配位类似物 1,4-二(噻吩-2-基)苯，器件效率达到 25.85%，开路电压达 1.178 V。

单一配位基团的功能局限促使研究者引入异质辅助官能团以实现协同钝化。2023 年，Zhang 等[24]设计的噻吩-2-乙酰胺(TAA)利用 S 原子锚定 Pb^0 缺陷的同时，以

羰基和氨基分别钝化 Pb^{2+} 和 I 空位，将载流子寿命延长至 154.4 ns，器件效率提升至 20.62%。Liu 等[25]则采用硫改性甲硫基分子，通过 S—Pb 强配位和氢键协同钝化表面缺陷，并引入二铵分子产生场效应以排斥少数载流子，使反式器件的准稳态效率达到了 25.1%。2025 年，Chen 等[26]利用 N-苯甲酰硫脲(N-BzTu)的 C═S 配位 Pb^{2+}、NH/NH_2 与 I^- 形成氢键，实现双功能协同钝化，使器件效率达到 24.05%，未封装器件暗态储存(25~30 ℃、20%~25% RH)1540 h 后仍保持 80%以上初始效率。同期，Jia 等[27]将 MeS-TPA-Cbz-HAI 分子的甲硫基(—MeS)钝化单元和胺基(—HAI)能级调控单元相结合，在钝化缺陷的同时优化能级排列(图 5)，使器件效率达到 25.83%，在 30%~65% RH 空气下运行 1000 h 后仍保持 94%初始效率。2015 年，Li 等[28]进一步将该策略从表面钝化拓展至界面异质结工程，利用二甲基硫醚(DMS)的软酸-软碱相互作用调控低维/三维异质结形成动力学，显著提升低维覆盖层的保形性，使认证效率达 26.48%，并在 2000 h 最大功率点追踪后保持 94%初始效率。

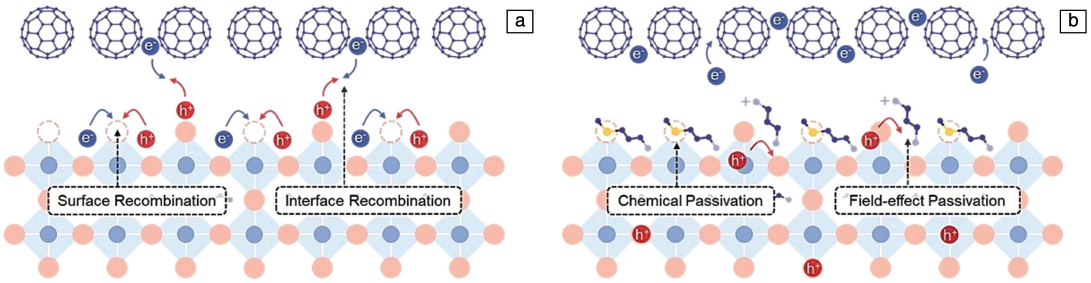


图 5　硫基分子双机制钝化策略[27]：(a)未钝化表面的复合路径，(b)化学钝化与场效应钝化协同抑制非辐射复合

Fig. 5　Dual-mechanism passivation strategy by sulfur-based molecules[27]: (a) recombination pathways at the unpassivated surface, (b) synergistic chemical and field-effect passivation suppressing non-radiative recombination

4.2　结晶动力学调控

结晶速率是调控钙钛矿薄膜质量的核心参数，过快成核易导致晶粒细碎、晶界密集；过快生长则难以获得致密有序的形貌。硫基添加剂凭借它与 Pb^{2+}/Sn^{2+} 的强配位能力，被广泛应用于钙钛矿结晶过程的调控。然而其作用机制常被简化为“延缓成核”，这与近年原位表征结果并不完全吻合[29, 30]。实际上，硫基添加剂的作用窗口并非固定不变，而是在前驱体阶段与退火阶段之间动态摆动，其具体落点由添加剂的分子结构自由度、B 位离子路易斯软硬度以及体系的结晶动力学窗口(受溶剂挥发速率与本征相变速率共同决定[31])等共同制约。

当添加剂具备多齿配位能力且所处体系的结晶动力学窗口较长时，硫基分子主要在前驱体阶段与金属卤化物形成稳定的中间相或螯合网络，从源头优化结晶行为，调控后续结晶过程。以季戊四醇四(2-巯基乙酸酯)(PTAC-SH)为例，其“硫基-羰基”钳形结构在湿膜期与 Pb^{2+} 形成五元环螯合物，原位掠入射广角 X 射线散射表征显示，该螯合作用使 PbI_2 结晶速率斜率由 3074 降至 1854，延缓成核进程并诱导多孔支架形成[32]。在 Sn-Pb 混合窄带隙体系中，Pb^{2+}/Sn^{2+} 的结晶速率失配客观上延长了成核阶段的结晶动力学窗口[33]。多巯环糊精(MCD)衍生物借此窗口构建多齿动态配位网络，调控 B 位离子释放速率，同步抑制 Sn^{2+} 偏析与无序成核，显著优化了预结晶质量[34]。类似地，己烷-1,6-二硫醇可通过与 Pb^{2+} 形成螯合中间体降低结晶自由能，引导高纯度 α 相生成并增大晶粒尺寸，同时抑制非活性 PbI_2 和六方 δ_H 相，将载流子寿命延长至 7.6 μs，使小面积器件效率达 23.5%[35]。

反之，当体系结晶动力学窗口极短(如旋涂法制备 Pb 基钙钛矿)时，溶剂挥发极快导致成核迅速完成，单齿硫基添加剂往往来不及建立有效的配位网络，其作用窗口后移至退火阶段。Riedl 和 Brinkmann 团队[30]通过原位掠入射广角 X 射线散射、固态 ^{207}Pb 核磁共振波谱法表征证实，在旋涂-气淬的成膜早期，硫脲分子几乎不参与前驱体溶液的配位化学；直到退火阶段，它才真正介入结晶动力学。此时，硫脲虽大量富集于晶界，但仅呈动态可逆配位，通过降低卤素离子跨晶界输运的势垒，可有效驱动晶粒粗化，该结论对尿素、甲基氯化铵(MACl)同样成立。

值得注意的是，上述 2 种机制之间存在着广泛的双效协同区。当工艺条件延长了结晶动力学窗口，如刮涂法的慢挥发特性或真空闪蒸的受控溶剂去除，即使单齿硫脲类分子也能参与前驱体阶段调控。2025 年，Ma 等[36]在刮涂甲脒基钙钛矿中发现，湿膜末端采取气淬或真空淬会显著改变膜的固化顺序，进而决定添加剂的纵向分布；据此设计的 1,3-双(4-甲氧基苯基)硫脲(BM-TU)在成膜过程中富集于埋底界面，延缓局部结晶并抑制孔洞，退火后留存界面发挥桥连钝化作用，刮涂制备的钙钛矿电池认证效率为 23.75%。在 Sn 基体系中，由

于 Sn^{2+}的强软酸特性，硫脲衍生物(如 N,N′-二甲基亚乙基硫脲)即便在快速成膜的条件下，也能在前驱体阶段与 Sn^{2+}形成稳定中间相，退火后未完全释放的分子滞留晶界持续钝化。Zhu 等[37]和 Thakur 等[38]分别在 $FASnI_3$ 和 $MASnI_3$ 体系中证实该双阶段连续调控行为。此外，Sun 等[39]提出“竞争结晶”策略，前驱体期硫脲占据钙钛矿 A 位延缓结晶，退火期被 FA^+替换并富集于 SnO_2 界面形成缓冲层，使器件效率超过 24%。

4.3 疏水性防护

在 3.4 节所述的环境压力中，水分是钙钛矿材料最主要的侵蚀源。赋予钙钛矿层自身疏水能力，从源头抑制水分吸附与渗透，是提升器件环境稳定性的根本策略。依据硫基添加剂在器件结构中的空间作用位置，可将其防护机制划分为多个层次。

表面物理屏障通过在钙钛矿顶表面(钙钛矿层/空穴传输层界面侧)构筑低表面能分子层实现疏水防护。此类硫基分子借助—SH 与未配位的 Pb^{2+}形成 Pb—S 键锚定，疏水尾链(烷基链、芳环或氟代基团等)向空穴传输层一侧伸展，在器件前端构筑内部封装式疏水防线。Zhang 等[40]通过气相自组装将全氟癸硫醇(PFDT)锚定于钙钛矿表面，形成致密疏水单层，水接触角达 120.1°，实现 21.79%效率的同时显著抑制铅泄露。Yuan 等[41]通过反溶剂法将 2-氟苯硫酚(FTP)引入钙钛矿，将水接触角从 76.2°提升至 100.1°，器件在空气中老化 80 d 后仍保持 90%的初始效率。对于非氟体系，Liu 等[42]在退火前滴加十二烷基硫醇(DDT)溶液处理钙钛矿，使它形成长烷基疏水“雨衣”，器件在(80±5)%RH 暗态下储存 1000 h 后效率衰减小于 10%。Zhang 等[43]开发的 3,5-双(三氟甲基)苯硫酚(35BBT)通过 S/F 双位点锚定，在钙钛矿表面富集形成疏水壳层，使 Ag 基反式器件效率达 23.86%，未封装器件在空气中(25 ℃，20% ~ 30% RH)暗态储存 2000 h 后仍维持 89.1%的初始效率。

硫基添加剂亦可深入器件内部，在顶界面、埋底界面及晶界等处构建纵深疏水体系。在顶界面与晶界封装方面，2024 年 Suo 等[44]首次将二甲基苯乙基碘化硫鎓(DMPESI)用于钙钛矿的低维相界面封装。在退火过程中 DMPESI 与 PbI_2 反应生成一维(DMPES)PbI_3 链状相；受芳基位阻限制，$DMPES^+$无法进入三维钙钛矿晶格，被偏析至顶界面与晶界形成疏水封装层，如图 6 所示。该策略随后被拓展至叠层器件，Luo 等[45]将 DMPESI 引入钙钛矿/硅叠层电池的空气退火工艺，使叠层器件在 85 ℃/85% RH 条件下 723 h 后仍保留 80%初始效率。Yang 等[46]将二烯丙基二硫醚(DAD)引入前驱体，退火时 S—S 键均断裂产生烯丙基硫自由基，在晶界及表面铺展为连续油性疏水屏障，使器件效率达 26.08%，未封装器件在 45 ℃条件下连续一个太阳光照运行 2200 h 后保持 91.6%初始效率。埋底界面修饰则需在沉积钙钛矿前预先处理传输层衬底，阻断水汽沿衬底方向的侧向渗透。典型代表如采用甲苯硫酚修饰 SnO_2/PVK 埋底界面，其通过—SH 双端配位 SnO_2 氧空位与 Pb^{2+}，苯环疏水骨架在电子传输层侧形成阻隔层，有效抑制了水氧沿 FTO/SnO_2 界面渗透，使器件效率达 25.53%[47]。

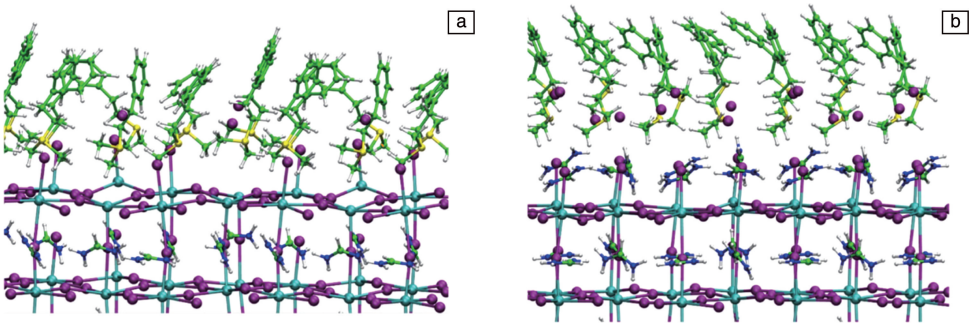


图 6 DMPESI/$FAPbI_3$ 钙钛矿全覆盖界面的密度泛函理论模型[44]：(a)PbI_2 终止面，(b)FAI 终止面

Fig. 6 DMPESI/$FAPbI_3$ perovskite full-coverage interface density functional theory models at PbI_2- (a) and FAI- (b) terminated surfaces[44]

基于硫基添加剂的体相交联网络，利用 S 元素丰富的配位化学与动态成键特性(如 S—S 键交换、C—S 骨架聚合)，在钙钛矿晶粒与晶界处原位生长出连续的三维网络结构，实现从“界面封装”到“体相封装”的跨越。Chen 等[48]开发的 TA-NI 单体基于动态二硫键(S—S)在钙钛矿晶界处原位交联，形成由弹性体和一维钙钛矿组成的“韧带”结构，构建出三维疏水屏障，在 30% RH 的环境下储存超过 3000 h 后仍保持 90%以上的初始效率。单体 2-甲基丙烯酰氧基乙基硫辛酸酯(MTA)则通过五元 S—S 环热致开环与 C═C 聚合协同，在晶界原位生长连续聚硫网络，借助 S—S 键的可逆开/闭环特性适配昼夜热应变，实现体相级动态封装，在昼夜循环最大功率点追踪 1800 h 后保持 95.7%初始效率，器件效率达 26.5%[49]。

此外，热力学层面的化学阻湿提供了另一种非屏障型

防护范式。Bassani 等[50]开发的硫杂铵-脒双端盐(ISO-I/ISO-Br)，通过显著提升表面水吸附活化能，并精细调控卤尾(I^-/Br^-)比例优化晶格匹配，实现纳米级湿度管理，而非单纯依赖接触角提升。该体系在维持优异电荷传输特性的前提下，实现了 25.14%的效率，并使未封装器件在空气中室温储存 1000 h 后保持 99.6%的初始效率。可见，硫基添加剂兼具物理屏障阻水与界面化学调控双重功能，为兼顾高效率与本征稳定性的器件设计提供了新思路。为便于比较，表 1 从硫官能团类型、防护方式、优势与局限性等维度系统总结了上述硫基添加剂的疏水防护机制。

表 1　各类硫基添加剂疏水防护机制的特点与优劣对比

Table 1　Hydrophobic protection mechanisms and trade-offs of sulfur-based additives

Type of S-molecule	Core S-group	Protection mechanism	Advantages	Limitations	Representative molecules
Thiols/aryl thiophenols	—SH	Interfacial chemisorption of a monomolecular hydrophobic layer	Excellent process compatibility, high contact angle	Limited to interfacial protection, slight charge extraction hindrance from long alkyl chains	PFDT[40], FTP[41], p-toluenethiol[47]
Disulfides	S—S	*In-situ* formation of a grain boundary oil barrier	Deep grain boundary coverage, excellent hygrothermal stability	High sensitivity of radical reactions to annealing, difficulty in controlling oil-phase thickness	DAD[46]
Organic sulfonium salts	R_3S^+	Surface-segregated 1D encapsulation layer	Passivates defects, blocks halide migration	Narrow processing window, risk of high-resistance interface from excess additive	DMPESI[44]
Dynamically cross-linkable monomers	S—S	*In-situ* polymerization into a 3D cross-linked network	Bulk full encapsulation, self-healing	Challenging monomer design and synthesis, requirement for precise cross-linking density control	TA-NI[48], MTA[49]
S-hybrid functional salts	—S—$C(NH_2)_2^+$	Reduced water adsorption+lattice reinforcement	No loss in absorption/charge transport, simultaneous improvement in efficiency and stability	Preferential distribution in small grains, high sensitivity to doping amount and halide tail	ISO-I/ISO-Br[50]

4.4　传输层界面调控

自组装单分子层(self-assembled monolayers，SAMs)由锚定基团、连接体和末端官能团 3 部分构成，可在金属氧化物基底(如 ITO、NiO_x)表面自发形成有序单分子膜，通过界面偶极调控优化能级匹配，已成为反式钙钛矿太阳能电池中空穴传输层的核心材料[51, 52]。然而，基底表面化学态的不均匀性与埋底界面缺陷的钝化不足是制约钙钛矿太阳能电池性能的关键瓶颈[17, 53]。针对上述挑战，硫基分子凭借其独特的氧化还原活性与软路易斯碱配位特性，提供了多维度的解决方案。

传统膦酸 SAMs 锚定依赖与表面金属离子的配位作用，但 NiO_x 中 Ni^{3+}/Ni^{2+} 分布不均造成局部配位环境差异：Ni^{3+}区域因氧化活性高、配位饱和度大，与膦酸的亲和力弱于 Ni^{2+}区域，导致分子吸附不均并形成覆盖空隙[54]。Meng 等[55]设计了含巯基(—SH)的 SAMs 分子 MeOF-4SHCz，该分子利用巯基的还原性将高活性 Ni^{3+}还原为 Ni^{2+}，同时自身氧化为磺酸基(—SO_3H)。新生的—SO_3H 与 NiO_x 形成强 S—O—Ni 键，有效填补 Ni^{3+}富集区域的覆盖空隙，降低表面氧化活性，使 SAMs 的均匀性显著提升，基于该策略的器件光电转换效率达 26.28%，封装器件在连续一个太阳光照下最大功率点追踪 1000 h 后仍能保持 90%初始效率。

上述策略改善了 SAMs 在基底表面的锚定质量，但埋底界面处钙钛矿薄膜的未配位 Pb^{2+}缺陷仍是非辐射复合的重要来源。S 原子作为软路易斯碱，可通过与 Pb^{2+}(软酸)形成强配位键来钝化此类缺陷，同时其较大原子半径还能增强分子间相互作用，促进致密堆积。Liu 等[56]利用苯并噻吩骨架中 S 原子同步实现分子有序堆积与缺陷钝化，使器件效率达 24.53%，65 ℃老化 1000 h 后仍保持约 95%的初始效率。Jen 团队[57]在非对称 SAMs(CbzBT)中引入路易斯碱性硫杂原子，通过增强分子堆积与界面钝化，实现 24.0%的效率及 84.41%的填充因子。然而，硫基团与 Pb^{2+}的配位活性需精确调控以避免过度反应。Jiang 等[58]通过对比实验揭示了 S 原子空间暴露度的关键影响：环状二硫化物(Cbz2S)因 S 原子过度暴露导致 PbI_2 过量生成，而甲硫基(Cbz2SMe)通过甲基的空间屏蔽效应优化了反应活性，在钝化埋底界面缺陷的同时避免过度腐蚀，实现了钝化与空穴选择的协同，使器件效率达 24.42%。

除了配位钝化，S 原子相较于 O 原子具有更低的电负性与更大的原子半径，既能形成更强的 Pb—S 配位，又因其较弱的给电子能力避免最高占据分子轨道能级过度上移，从而实现了与钙钛矿价带顶的精准匹配。Chen 等[59]系统对比了甲硫基、甲氧基及无取代基 SAMs，证

实甲硫基在增强 Pb^{2+} 配位的同时优化了最高占据分子轨道能级排列，基于这一策略构建的器件获得了 26.01%的光电转换效率，且在连续运行 1000 h 后仍保持 93.3%的初始效率。

研究者进一步通过分子构型工程调控硫基官能团的空间取向，以优化 SAMs 性能。Ai 等[60]开发了 β 位噻吩取代的 SAMs(β-Th-2PACz)，其“向外”硫取向减少了分子自聚集，增强了界面相互作用，降低了缺陷密度。基于 β-Th-2PACz 的器件效率达 24.34%，显著优于对照分子 2PACz(22.79%)和 α-Th-2PACz(20.97%)，未封装器件在空气环境下暗态储存 1200 h 后仍保持 88%的初始效率。此外，含硫螺环结构的 Spiro-S SAMs 通过 S 原子与 Pb^{2+} 的强配位作用及螺环的空间刚性，实现了 25.19%的认证效率，未封装器件在 25 ℃、60% RH 下储存 1200 h 后仍保持 92%初始效率[61]，展示了含硫 SAMs 在界面工程中应用的广阔前景。

5 结 语

硫基分子作为钙钛矿太阳能电池的多功能调控工具，已从早期的简单缺陷钝化发展为涵盖结晶动力学调控、疏水屏障构筑和界面能级工程的系统策略。软硬酸碱理论为其与 Pb^{2+}/Sn^{2+} 的强配位提供热力学依据，而分子结构的精确设计则为实现功能定向优化提供途径。当前，硫基分子已助力实验室小面积器件效率突破 26%，稳定性达数千小时级别。

然而，将它从实验室推向产业化生产，能否规模化制备与长期稳定服役仍是必须跨越的两道现实关卡。在规模化制备层面，在刮涂、狭缝涂布等慢挥发环境下，易诱发硫醇自组装单分子层自聚集，借助多齿锚定策略重构界面层，是适配大面积模组的有效路径；二硫化物等依赖动态 S—S 交联的体相/晶界型分子对热场分布极为敏感，大面积制备时需严格管控退火均匀性，以避免结晶质量波动。在长期运行层面，S—S 键的光热交换速率、硫族化合物的缓慢氧化以及湿氧耦合下的界面降解路径，均未被现行非硫体系国际标准化组织(ISOS)协议覆盖，沿用现有标准外推寿命存在高估风险。同时，含硫易挥发有机物质排放与 Pb-S 体系下的铅泄漏防控，也需并入模组封装与回收设计标准。

因此，硫基分子设计需从追求单一性能极致转向兼顾涂布工艺适应性。分子极性、热稳定性与加工特性应匹配狭缝涂布窗口，并尽可能集埋底锚定、晶界交联与表面疏水功能于一身，从而减少多组分调控的复杂性，使工艺窗口得以拓宽，降低对工艺精度的依赖。只有将涂布动力学匹配、多应力老化模型与环保合规设计协同考虑，硫基分子才能从高效添加剂策略落地为可规模化的界面工程方案。

参考文献 References

[1] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al*. Journal of the American Chemical Society[J], 2009, 131(17): 6050-6051.

[2] National Laboratory of the Rockies. Interactive Best Research-Cell Efficiency Chart[EB/OL]. (2026-01-08)[2026-05-08]. https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency.html.

[3] NAM-GYU P. ACS Energy Letters[J], 2019, 4(12): 2983-2985.

[4] JUNG E H, JEONG M, PARK B, *et al*. Nature[J], 2019, 567(7749): 511-515.

[5] GREEN M A, EMERY K, HISHIKAWA Y, *et al*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications[J], 2015, 23(1): 1-9.

[6] GREEN M A, GREEN M A, YOSHITA M, *et al*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications[J], 2025, 33(7): 795-810.

[7] GAO Q J, QI J H, CHEN K, *et al*. Advanced Materials[J], 2022, 34(52): 2200720.

[8] METCALF I, SIDHIK S, ZHANG H, *et al*. Chemical Reviews[J], 2023, 123(15): 9565-9652.

[9] 魏静, 赵清, 李恒, 等. 中国科学: 技术科学[J], 2014, 44(8): 801-821.
WEI J, ZHAO Q, LI H, *et al*. SCIENTIA SINICA Technologica[J], 2014, 44(8): 801-821.

[10] GREEN M A, HO-BAILLIE A, SNAITH H J. Nature Photonics[J], 2014, 8: 506-514.

[11] MIYATA A, MITIOGLU A, PLOCHOCKA P, *et al*. Nature Physics[J], 2015, 11: 582-587.

[12] STRANKS S D, SNAITH H J. Nature Nanotechnology[J], 2015, 10: 391-402.

[13] PARK N G. Materials Today[J], 2015, 18(2): 65-72.

[14] HASSAN A, WANG Z, AHN Y H, *et al*. Nano Energy[J], 2022, 101: 107579.

[15] THIESBRUMMEL J, EHRLER B, MILIĆ J V. Nature Reviews Chemistry[J], 2026, 10: 179-195.

[16] ZHUANG J, WANG J Z, YAN F. Nano-Micro Letters[J], 2023, 15: 84.

[17] ZHU H, TEALE S, LINTANGPRADIPTO M N, *et al*. Nature Reviews Materials[J], 2023, 8(51): 569-586.

[18] HAMILL J J C, ROMILUYI O, THOMAS S A, *et al*. The Journal of Physical Chemistry C[J], 2020, 124(27): 14496-14502.

[19] SADHU A, GUO Y, SALIM T, *et al*. Advanced Materials[J], 2023, 33(51): 2305215.

[20] TAN J H, TANG R, WANG R Q, *et al*. Small[J], 2024, 20(43): 2402760.

[21] NOEL N K, ABATE A, STRANKS S D, *et al*. ACS Nano[J], 2014, 8(10): 9815-9821.

[22] WANG S J, HE Z W, YANG J B, *et al*. Journal of Energy Chemistry[J], 2021, 60: 169-177.

[23] WANG D, LI Y C, LI W J, *et al*. Angewandte Chemie International Edition[J], 2025, 137(39): e202509529.
[24] ZHANG W H, YUAN M, HAN L, *et al*. ACS Applied Energy Materials[J], 2023, 6(13): 7003-7013.
[25] LIU C, YANG Y, CHEN H, *et al*. Science[J], 2023, 382(6672): 810-815.
[26] CHEN S L, HUANG Y, HU P, *et al*. Journal of Colloid and Interface Science[J], 2025, 690: 137321.
[27] JIA W, SUN R M, QIAO J Y, *et al*. Angewandte Chemie International Edition[J], 2025, 64(51): e202513869.
[28] LI B, GAO D P, VANIN F, *et al*. Nature Communications[J], 2025, 16: 9500.
[29] LIU Z H, ONO L K, QI Y B Q. Journal of Energy Chemistry[J], 2020, 46(7): 215-228.
[30] MASCHWITZ T, MERTEN L, ÜNLÜ F, *et al*. Nature Communications[J], 2025, 16: 9894.
[31] HU H L, SINGH M, WAN X J, *et al*. Journal of Materials Chemistry A[J], 2020, 8(4): 15781603.
[32] ZHOU T, LI Y Q, ZHAO W T, *et al*. Angewandte Chemie International Edition[J], 2026, 65(25): e3088935.
[33] YANG X K, MA T J, HU H J, *et al*. Nature Photonics[J], 2025, 19: 426-433.
[34] HE Q C, LIU P, LI H B, *et al*. Advanced Energy Materials[J], 2025, 15(34): 2502835.
[35] HU M, GAO B, WANG Y L, *et al*. Materials Today Energy[J], 2023, 37: 101392.
[36] MA M G, ZHANG C L, MA Y J, *et al*. Nano-Micro Letters[J], 2025, 17: 39.
[37] ZHU Z H, MI Q X. Cell Reports Physical Science[J], 2022, 3(1): 100690.
[38] THAKUR D, THAKUR D, SEVILLA R, *et al*. The Journal of Physical Chemistry C[J], 2023, 127(30): 14914-14923.
[39] SUN Q H, TUO B Y, REN Z Q, *et al*. Advanced Functional Materials[J], 2022, 33(51): 2208885.
[40] ZHANG H, LI K, SUN M, *et al*. Advanced Energy Materials[J], 2021, 11(41): 2102281.
[41] YUAN S H, ZHANG T, CHEN H, *et al*. Chemical Engineering Journal[J], 2022, 433(2): 133227.
[42] LIU X, GREEN M, HAO X J, *et al*. Nature Photonics[J], 2023, 17: 96-105.
[43] ZHANG W Q, LI Y, SONG X F, *et al*. ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2025, 17(12): 18441-18449.
[44] SUO J J, YANG B W, MOSCONI E, *et al*. Nature Energy[J], 2024, 9(2): 172-183.
[45] LUO H W, HAN X R, TAN H R, *et al*. ACS Energy Letter[J], 2025, 10(7): 3325-3334.
[46] YANG Y, WANG H Q, CHEN R H, *et al*. Energy & Environmental Science[J], 2025, 18(10): 4962-4970.
[47] HUA Y K, SONG X Y, LI N, *et al*. Journal of Materials Chemistry A[J], 2025, 13(32): 26320-26326.
[48] CHEN Z Y, CHENG Q R, LI Y W, *et al*. Advanced Materials[J], 2023, 35(18): 2300513.
[49] LI W, FENG B, CUI Z B, *et al*. Nature Communications[J], 2026, 17: 4049.
[50] BASSANI D M, KAZIM S, HUANG J, *et al*. Advanced Energy Materials[J], 2024, 15(13): 2403248.
[51] LI L L, SHI J Q, XIANG H M, *et al*. Nano-Micro Letters[J], 2026, 18: 241.
[52] 陈胜海, 张晓利, 刘慧, 等. 中国材料进展[J], 2026, 45(7): 674-679.
CHEN S H, ZHANG X L, LIU H, *et al*. Materials China[J], 2026, 45(7): 674-679.
[53] CHEN N Y, ZHOU J, YUAN Y Y, *et al*. Surfaces and Interfaces[J], 2025, 60(1): 106084.
[54] WANG Z Y, SU R, ZHANG Q R, *et al*. Advanced Functional Materials[J], 2025, 35(40): 2501561.
[55] MENG Y, WANG Y Y, LIU Z, *et al*. Nature Communications[J], 2025, 16: 11330.
[56] LIU M, LI M L, LI Y X, *et al*. Advanced Energy Materials[J], 2024, 14(12): 2303742.
[57] JIANG W L, LIU M, LI Y X, *et al*. Chemical Science[J], 2024, 15: 2778-2785.
[58] JIANG W L, HU Y J, LI F Z, *et al*. CCS Chemistry[J], 2024, 6(7): 1654-1661.
[59] CHEN C H, LIU G W, CHEN X, *et al*. Angewandte Chemie International Edition[J], 2025, 64(7): e202419375.
[60] AI X B, CHENG Q, LU Z H, *et al*. Journal of Materials Chemistry A[J], 2025, 39: 33846-33854.
[61] LI B T, LIU X P, WEI Y J, *et al*. Advanced Materials[J], 2025, 37(43): e00732.