

钙钛矿太阳能电池中锚定组装型空穴传输材料研究进展

章乐源, 李依蓉, 蔡虹, 占礼庆, 吴永真*

华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237

* 联系人, E-mail: wu.yongzhen@ecust.edu.cn

2025-06-27 收稿, 2025-09-28 修回, 2025-09-29 接受, 2025-09-30 网络版发表

国家自然科学基金(22425502, T2488302, 22179037)、上海市基础研究试点项目(22TQ14001001)、上海市科技重大专项(24DX1400200)和中央高校基本科研业务费专项资金资助

摘要 反式钙钛矿太阳能电池制备工艺简单、性能优异, 并且可与其他光伏电池制备高效率叠层器件, 已成为极具商业化前景的新型光伏技术. 近年来, 锚定组装型空穴传输材料已经成为反式钙钛矿太阳能电池中的研究热点. 这类材料可在透明导电氧化物电极上形成均匀的薄膜, 最大程度减少电荷传输损耗和光学损失, 从而同时提高钙钛矿太阳能电池的开路电压、填充因子和短路电流, 显著提升光电转化效率. 此外, 锚定组装型空穴传输材料具有分子自组装特性, 可精准调控界面性质, 优化与钙钛矿层的能级匹配, 降低电荷复合, 同时改善薄膜的均匀性与稳定性. 本文从锚定组装型空穴传输分子的末端基团、连接基团和锚定基团三个部分系统讨论了分子结构与应用性能之间的关系, 综述了反式结构钙钛矿太阳能电池中锚定组装型空穴传输材料的研究进展与应用挑战.

关键词 钙钛矿太阳能电池, 空穴传输材料, 锚定组装, 末端基团, 连接基团, 锚定基团

有机-无机杂化金属卤素钙钛矿因其出色的吸光性能、长载流子扩散距离以及带隙可调的性质近年来备受瞩目. 钙钛矿化学结构可以表示成 ABX_3 , 其中A位为一价的阳离子, 如甲脒(FA^+)、甲铵(MA^+)和铯离子(Cs^+)等, B位为二价的阳离子如铅(Pb^{2+})、锡(Sn^{2+}), X位是卤素离子, 如碘离子(I^-)、溴离子(Br^-)、氯离子(Cl^-), 如图1(a). 钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PSCs)器件结构包括钙钛矿吸光层、空穴传输层(hole-transporting layers, HTLs)、电子传输层(electron-transporting layers, ETLs)、透明导电电极(transparent conductive oxide electrode, TCO)以及金属背电极. 得益于钙钛矿材料的双极性载流子传输特性, 能够制备反式(p-i-n)和正式(n-i-p)两种结构的电池, 其核心区别在于电子传输层(ETL)和空穴传输层(HTL)的位置是相反的, 如图1(b)和(c). 反式结构器件太阳光从HTL一侧入射, 而正式结构器件太阳光从ETL一侧入射. 反式构型

可以避免正式结构中空穴传输层的化学掺杂, 同时还有低的迟滞效应、高的运行稳定性和可与其他光伏系统制备叠层电池等优势^[1,2].

在反式结构钙钛矿太阳能电池器件中, 空穴传输层扮演着重要作用. 由于钙钛矿层沉积于空穴传输层之上, 在钙钛矿层的制备过程中, 前驱体溶液的浸润性、钙钛矿埋底界面的形貌、表面缺陷的形成等都和空穴传输材料有紧密联系. 反式器件中常用的空穴传输材料包括p型无机半导体 NiO_x 、已经商业化的导电聚合物聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)和p型有机半导体聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA)(图1(d))等. 锚定组装型(也称为自组装单分子层, self-assembled monolayers, SAMs)空穴传输材料是一类新兴的小分子空穴传输材料, 其特点是通过分子的锚定组装行为, 与基底上的透明导电氧化物以化学键的方式结合, 形成超薄致密均匀的空穴传输层.

引用格式: 章乐源, 李依蓉, 蔡虹, 等. 钙钛矿太阳能电池中锚定组装型空穴传输材料研究进展. 科学通报, 2026, 71: 78–92

Zhang L, Li Y, Cai H, et al. Advances in anchoring-based self-assembly hole-transporting materials for perovskite solar cells (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 78–92, doi: [10.1360/CSB-2025-5154](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5154)

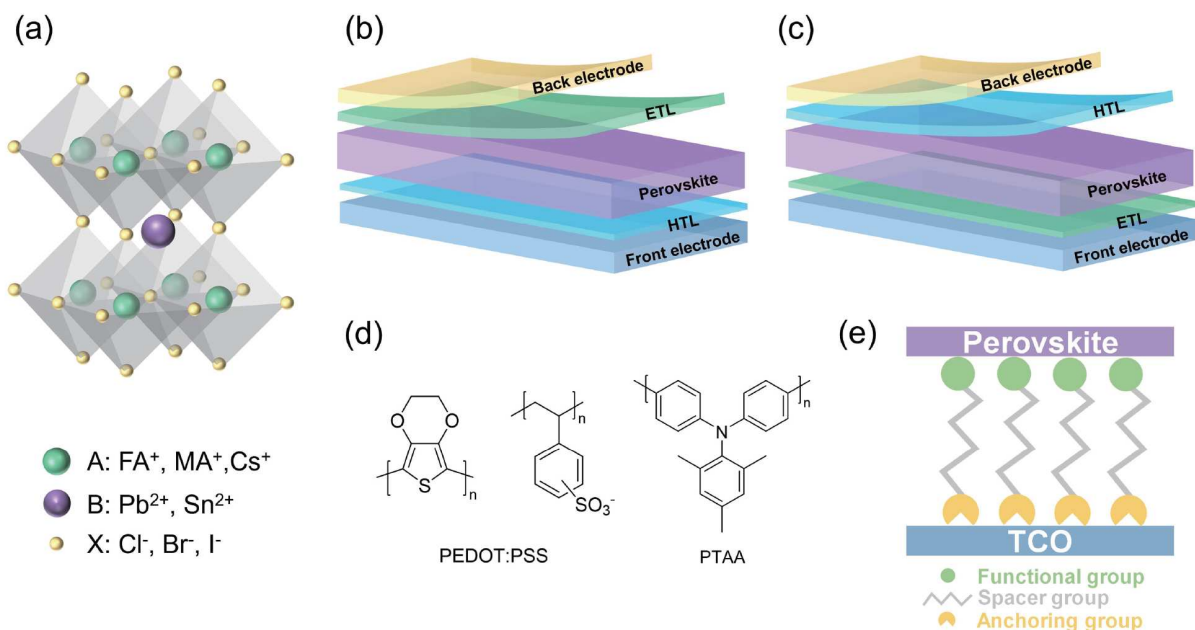


图 1 (网络版彩色)(a) 钙钛矿的晶体结构; (b) 反式结构钙钛矿太阳能电池的结构示意图; (c) 正式结构钙钛矿太阳能电池的结构示意图; (d) PEDOT:PSS和PTAA的分子结构; (e) SAMs的分子结构示意图

Figure 1 (Color online) (a) The crystal structure of a perovskite absorber. (b) Schematic illustration of the architecture of inverted PSCs. (c) Schematic illustration of the architecture of regular PSCs. (d) Chemical structure of PEDOT:PSS and PTAA. (e) Schematic diagram for the molecular structure of SAMs

Getautis等人^[3]于2018年报道了首例应用于钙钛矿太阳能电池的锚定组装型空穴传输材料V1036, 该类空穴传输材料的分子结构通常分为三个部分, 包括以咪唑为核心的末端基团、以烷基链组成的连接基团, 以及能够对金属氧化物表面进行化学吸附的锚定基团(图1(e)).

SAMs加工常采用旋涂法、浸泡法、共沉积法等工艺. 旋涂法成膜均匀性突出, 可形成致密且厚度精准可控的薄膜, 界面结合强度较高. 但该方法材料消耗量大, 且对基底平整度要求严苛, 常用于实验室制备高效率器件. 浸泡法操作简便, 无需复杂设备, 材料利用率高. 借助SAMs分子与基底的自发化学键合, 不仅能充分浸润基底所有区域, 还为SAMs与基底化学基团的反应提供了充足时间, 因此界面结合强度高、修饰均匀性好, 尤其适合不平整基底的修饰. 但其成膜速度较慢, 厚度精确调控难度较大, 更适用于复杂结构基底的处理. 共沉积法通过将SAMs材料与钙钛矿前驱体混合, 在钙钛矿层制备过程中一步沉积成膜, SAMs分子会自发迁移至埋底界面并完成组装. 该方法可实现SAMs与钙钛矿层的协同生长, 显著降低制备难度与时间成本, 且具备工艺简单、材料利用率高的优势, 适合大规模生产, 但因难以控制SAMs的自组装过程, 其成膜均匀

性仍低于旋涂法与浸泡法.

Stolterfoht等人^[4]提出, 减小空穴传输材料的厚度可以提高器件的填充因子(fill factor, FF). 但是传统空穴传输材料厚度减薄会降低薄膜致密性, 导致钙钛矿层与氧化铟锡(indium tin oxide, ITO)基底直接接触, 造成界面非辐射复合的加剧. 锚定组装型空穴传输材料具有覆盖均匀完整、厚度极小的特点, 可以解决降低厚度与高覆盖率之间的矛盾. 除此之外, 锚定组装型空穴传输分子合成步骤简单、成本低廉, 如常用的2PACz价格($\$385.24 \text{ g}^{-1}$)远低于商用的聚合物PTAA价格($\$4746.3 \text{ g}^{-1}$)^[5]. 利用SAM分子结构可精细调控的特性, 可以实现对分子性能的优化与定制, 满足不同器件对于空穴传输层性能的多样化要求. 理想的SAM型空穴传输材料需要理性分子设计, 使其最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)能级与钙钛矿价带顶之间匹配, 同时拥有良好的表面润湿性以实现均匀的钙钛矿沉积, 且具有高光学透明度以减少寄生吸收, 还要具有出色的本征稳定性. 本文从末端单元、连接单元、锚定单元三方面系统综述了反式结构钙钛矿太阳能电池中自组装单分子层空穴传输材料的研究进展, 重点探讨了SAMs的分子结构设计策略及其

对器件性能的影响.

1 末端基团

SAM型空穴传输材料的末端基团直接与钙钛矿层接触, 在空穴提取和传输上起到决定性的作用. 此外, 末端基团还会显著影响钙钛矿层的晶体生长、底界面形貌和缺陷、界面偶极. 目前SAMs的末端基团主要有咪唑、三苯胺、吩噻嗪等, 其中咪唑及其衍生物被最广泛地研究, 能够极大地提升器件的光电转化效率.

1.1 咪唑类末端基团

咪唑及其衍生物是SAM中应用最广泛的末端基团. 咪唑的中心氮原子采用 sp^2 杂化形式, 与相邻两个碳原子形成C-N键, 键长约为1.38 Å, C-N-C键角为108.4°. 整个分子呈刚性三环结构, 具有高度共轭的平面骨架, 但两个苯环的平面之间形成约1.63°的二面角, 这使得该分子呈现出一种略微的“船”形. Getautis等人^[3]首次报道了以二甲氧基二苯胺取代的咪唑为末端基团的SAM型空穴传输材料V1036, 如图2(a). 从紫外可见吸收光谱可以看出, 与PTAA相比, V1036在可见光

范围内的吸收较弱, 而且V1036对ITO的吸收影响可忽略不计($< 1\%$), 因此不会产生寄生吸收, 这有利于获得比基于PTAA的器件更高的短路电流(short circuit current density, J_{sc})(图2(b)). 通过与丁基膦酸C4进行共组装(SAM分子和较小的膦酸分子的混合溶液制备HTL), 改变钙钛矿薄膜的形貌和电离势, 使得反式器件光电转换效率(power conversion efficiency, PCE)达到17.8%. 随后, 他们^[6,7]在此工作上只保留咪唑作为空穴传输单元, 设计了2PACz、MeO-2PACz、Me-4PACz等分子(图2(c)). 相比于PTAA和V1036, 2PACz和MeO-2PACz的HOMO能级与钙钛矿价带更为匹配, 具有更优异的空穴提取能力(图2(d)). 由MeO-2PACz和2PACz制备得到的钙钛矿太阳能电池的效率都超过了基于传统聚合物PTAA的器件效率. 而甲基取代的Me-4PACz能够进一步增强界面空穴传输并抑制钙钛矿-基底界面的载流子复合损耗, 在钙钛矿/硅叠层太阳能电池中实现了29.15%的效率.

鉴于咪唑基SAMs表现出的卓越性能, 近年来学界对其展开了更为深入的系统性研究. 金属卤化物钙钛矿与空穴传输层之间存在能级不匹配, 从而形成较大

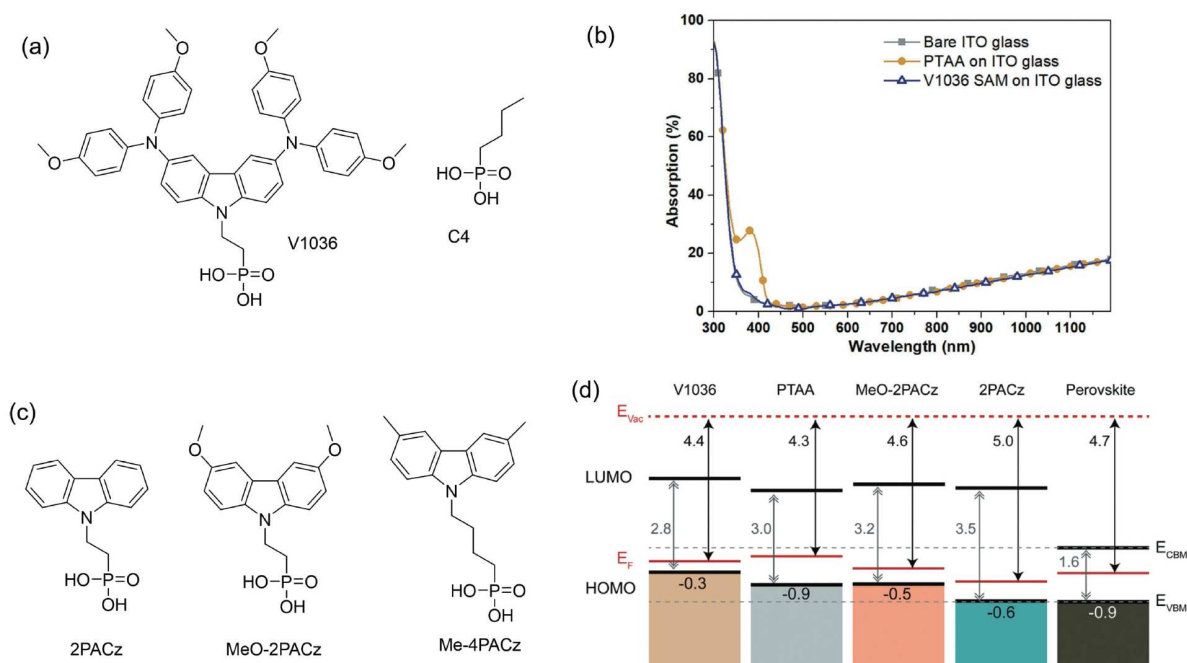


图 2 (网络版彩色)(a) V1036和C4的分子结构; (b) ITO基底、PTAA修饰的ITO和100% V1036 SAM修饰的ITO的紫外-可见吸收光谱^[3]; (c) 2PACz、MeO-2PACz、Me-4PACz的分子结构; (d) HTM能级排布示意图^[6]
Figure 2 (Color online) (a) Molecular structures of V1036 and C4. (b) UV-Vis absorption spectra of bare ITO, PTAA-modified ITO, and ITO modified with 100% V1036 SAM^[3]. (c) Molecular structures of 2PACz, MeO-2PACz, and Me-4PACz. (d) Schematic energy level alignment of the HTMs^[6]

的能垒,抑制空穴的有效传输。为此,研究者尝试通过对咔唑结构进行末端修饰,精准调控分子的电子结构和界面能级匹配。通过调节甲氧基在咔唑骨架上的取代位点,可影响其电子给体能力,同时调控分子的能级排列和偶极矩。Jen等人^[8]通过调整MeO-2PACz的甲氧基单元在咔唑上取代位置,合成了DC-PA,得到合适的界面能级排布和有利的偶极矩,并将其与5-氨基己酸碘酸盐(IAHA)进行共组装,钙钛矿单结器件的效率达到23.59%(图3(a))。此外,卤素原子具有较强的吸电子特性,使得分子的偶极矩显著增加,HOMO能级加深,降低界面能垒,有利于空穴的注入与传输。卤素原子还可在界面钝化缺陷位点,降低非辐射复合损失,提高器件效率与稳定性。Loi等人^[9]报道了Br取代的咔唑单元作为末端基团的Br-2PACz(图3(b))替代PEDOT:PSS,可形成自组装单分子层,降低寄生吸收,从而提高钙钛矿的结晶质量和晶粒尺寸,同时增强电荷传输速率。在锡铅混合的钙钛矿器件中效率达到了19.51%,同时器件寿命和运行稳定性也得到了提升。Dai等人^[10]设计合成了I取代的咔唑基团I-2PACz(图3(c)),相较于2PACz,

I-2PACz的引入不仅改善了浸润性,同时形成了更有利于空穴提取的界面偶极矩,并使基底与钙钛矿层间的界面机械强度提升了2.6倍(图3(e))。

为进一步提升空穴提取效率与界面质量,研究者们在咔唑骨架的基础上引入 π 扩展共轭结构,显著增强了分子偶极矩、薄膜质量。Zhao等人^[2]通过在4PACz上引入双苯环构建二苯并咔唑刚性单元,设计合成分子4PADCB。这一结构通过空间位阻效应抑制分子聚集,提高薄膜覆盖率和表面浸润性,同时,扩展的共轭体系与平行基底的分子取向增强电荷传输能力(图3(f)),有效地抑制宽带隙钙钛矿的非辐射复合, 1.044 cm^2 的1.77 eV宽带隙钙钛矿太阳能电池实现了高达1.31 V的开路电压(open circuit voltage, V_{OC})。随后,Zhu等人^[11]通过在苯并咔唑上引入甲氧基设计合成了MeO-4PADBC(图3(d)),该分子相较于MeO-2PACz具有更大的偶极矩,更有利于空穴的提取。进一步将其与 NiO_x 纳米颗粒结合, NiO_x /钙钛矿界面稳定性提升,器件的热稳定性得到了提升。除扩展咔唑骨架共轭体系外,引入其他扩展共轭系统同样可通过促进电子离域来增强空穴提取并

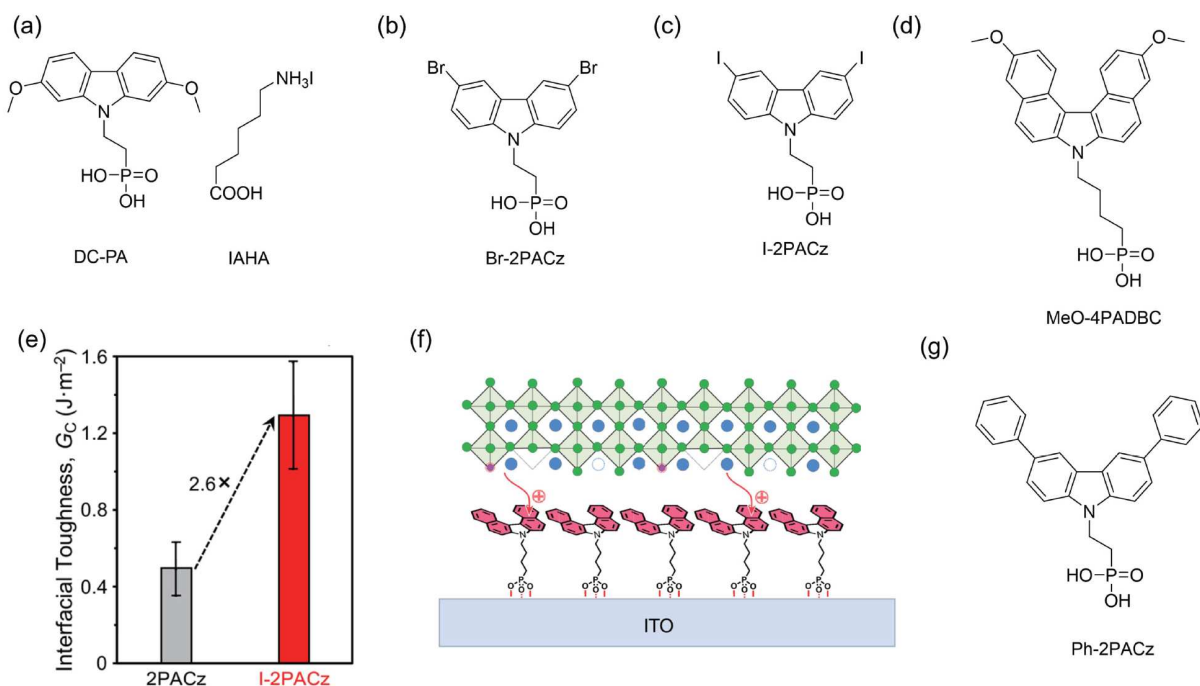


图3 (网络版彩色)(a) DC-PA和IAHA的分子结构; (b) Br-2PACz的分子结构; (c) I-2PACz的分子结构; (d) MeO-4PADBC的分子结构; (e) 采用2PACz或I-2PACz修饰的ITO/钙钛矿界面的 G_C ^[10]; (f) 4PADCB的共轭结构降低咔唑的平面性的示意图^[2]; (g) Ph-2PACz的分子结构

Figure 3 (Color online) (a) Molecular structures of DC-PA and IAHA. (b) Molecular structure of Br-2PACz. (c) Molecular structure of I-2PACz. (d) Molecular structure of MeO-4PADBC. (e) Interfacial adhesion toughness G_C of ITO/perovskite interfaces modified with 2PACz or I-2PACz^[10]. (f) Schematic illustration showing how the conjugated structure of 4PADCB reduces the planarity of the carbazole unit^[2]. (g) Molecular structure of Ph-2PACz

抑制非辐射复合. Ho-Baillie等人^[12]在2PACz的基础上引入双苯环结构, 开发出Ph-2PACz(图3(g)), Ph-2PACz的扭曲构象减弱了 π - π 分子间相互作用, 抑制分子聚集, 有利于形成更均匀的自组装单层, 实现更好的空穴提取, 抑制非辐射复合.

1.2 三苯胺类末端基团

三苯胺的中心氮原子通过 sp^2 杂化与三个碳原子结合, 其C-N键长为1.42 Å, C-N-C键角为120°, 三个苯基团呈螺旋桨状结构, 相对于三个C-N键定义的平面, 扭转角为41.78°^[13,14]. 这种非平面分子构型有利于抑制分子间聚集, 形成无定形物质. 非晶态材料可以形成均匀光滑的薄膜, 具有稳定的形貌和各向同性且均匀的特性. 三苯胺的电离势为6.80 eV, 低于许多无机和有机材料, 有利于空穴的注入和提取. Li等人^[15]开发了一种由三苯胺和氰基乙酸基团组成的自组装给体-受体二联体分子

LS1(图4(a)), 通过化学钝化 NiO_x 表面的羟基悬挂键, 将其修饰在 NiO_x 表面. 这一界面处理能够阻断 NiO_x 中高价 Ni^{3+} 与钙钛矿中的碘化铵之间的氧化还原反应. Wu等人^[16]通过修饰三苯胺单元上的取代基, 设计合成了三种SAM分子: 甲氧基取代的MPA-CPA、甲基取代的MePA-CPA以及未取代的TPA-CPA(图4(b)). 研究发现, 相较于MPA-CPA和TPA-CPA, MePA-CPA的HOMO能级与宽带隙钙钛矿的价带匹配更佳(图4(c)). 这一特性使基于MePA-CPA的WBG器件有效抑制了非辐射复合, 在AM 1.5G光照条件下获得了1.29 V的 V_{oc} , 其电压损失(< 0.40 V)创下了当时1.68 eV带隙的钙钛矿电池的最低纪录. 此外, Chen等人^[17]设计并合成了以甲氧基取代三苯胺为空穴传输核心、羧酸为锚定基的SAM分子TBT-BA(图4(d)). TBT-BA因其结构简单而在 NiO_x 表面形成最致密有序的单分子层, 有效钝化 NiO_x 与钙钛矿之间的界面缺陷, 抑制载流子复合与化学降解.

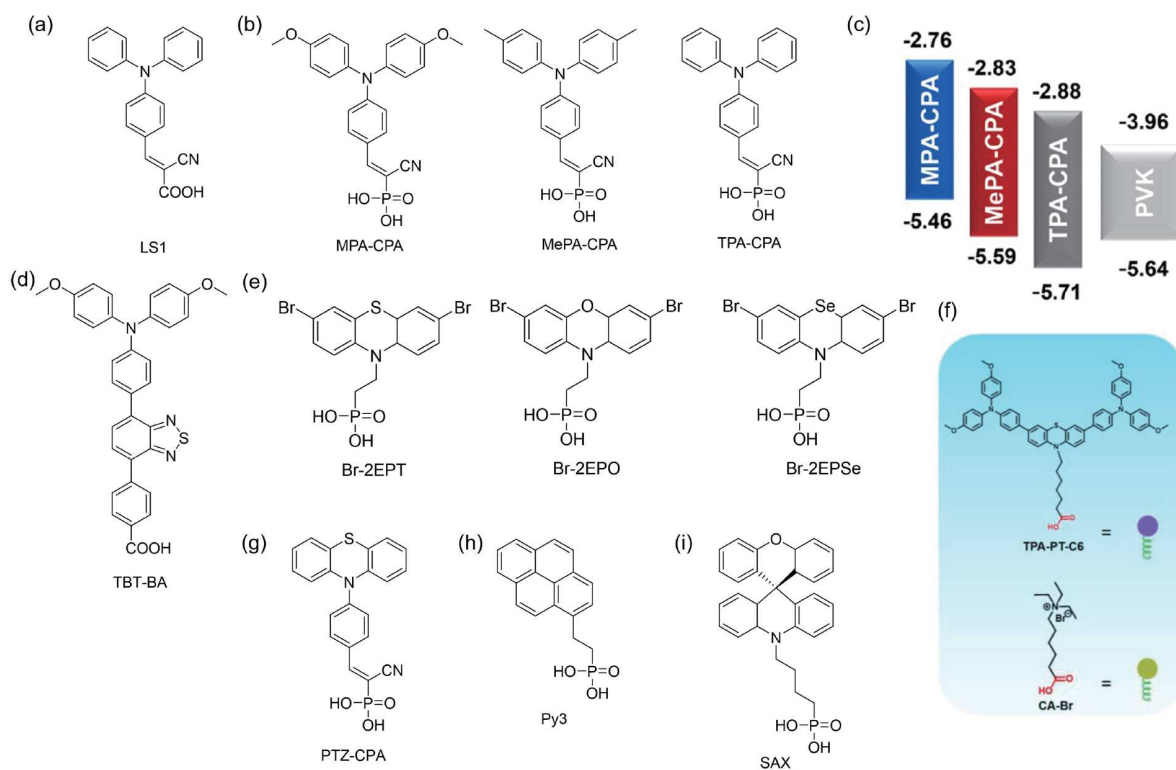


图4 (网络版彩色)(a) LS1的分子结构; (b) MPA-CPA、MePA-CPA和TPA-CPA的分子结构; (c) MPA-CPA、MePA-CPA和TPA-CPA与宽带隙钙钛矿的能级排布^[16]; (d) TBT-BA的分子结构; (e) Br-2EPT、Br-2EPO、Br-2EPSe的分子结构; (f) TPA-PT-C6和CA-Br的分子结构^[18]; (g) PTZ-CPA的分子结构; (h) Py3的分子结构; (i) SAX的分子结构

Figure 4 (Color online) (a) Molecular structure of LS1. (b) Molecular structures of MPA-CPA, MePA-CPA, and TPA-CPA. (c) Energy level alignment of MPA-CPA, MePA-CPA, and TPA-CPA with wide-bandgap perovskites^[16]. (d) Molecular structure of TBT-BA. (e) Molecular structures of Br-2EPT, Br-2EPO, and Br-2EPSe. (f) Molecular structures of TPA-PT-C6 and CA-Br^[18]. (g) Molecular structure of PTZ-CPA. (h) Molecular structure of Py3. (i) Molecular structure of SAX.

1.3 吩噻嗪类末端基团

吩噻嗪由两个苯环通过一个含氮与硫的六元杂环桥接而成, 中心氮原子呈 sp^2 杂化状态, 硫原子则通过其3p轨道与分子 π 体系参与共轭, 表现出蝴蝶形非平面结构, 两个苯环平面之间的二面角为 158.87° 。吩噻嗪电离势为6.2 eV, 能够很好地匹配常见阳极材料的功函数, 便于空穴注入与输运。Wu等人^[18]使用吩噻嗪作为末端基团设计了TPA-PT-C6, 与亲水性共吸附剂CA-Br进行分子共组装(图4(f)), 在面积为 36 cm^2 的器件中实现了12.67%的PCE, 这也是SAM型空穴传输材料应用在大面积钙钛矿电池模组中的首例。2022年, Hong等人^[19]报道了以溴代吩噻嗪为末端基团的分子Br-2EPT, Br的吸电子能力可以降低分子HOMO能级, 与钙钛矿能级排列匹配, 减少界面处的非辐射复合损失, 提高电荷的提取和传输。随后, 他们^[20]研究了吩噻嗪末端O、S或Se杂原子的影响, 报道了Br-2EPO、Br-2EPT、Br-2EPSe三种SAM(图4(e)), 其中含Se的Br-2EPSe与钙钛矿之间的相互作用最强, 降低了界面缺陷密度, 从而延长了载流子寿命。Wu等人^[21]进一步开发了基于吩噻嗪的两亲性自组装单分子膜材料PTZ-CPA(图4(g)), 并将其应用于FAPbI₃基的反式钙钛矿太阳能电池。PTZ-CPA具有更大的分子偶极矩, 其HOMO能级与FAPbI₃价带更匹配, 显著提升了空穴提取效率, 同时分子中的硫原子可与 Pb^{2+} 产生强相互作用, 增加钝化位点, 最终实现超过25%的光电转化效率。

1.4 其他末端基团

目前最成功的SAMs末端基团是咪唑和三芳胺(及其衍生物), 具有N取代的杂环结构。虽然杂原子取代通常会增强电子性质, 但它通常会损害结构稳定性。氮原子取代导致的化学键极化通常会引入反应活性位点, 导致潜在的结构不稳定性, 特别是在偏压和光照条件下。因此, Xue等人^[22]创新性地开发了非杂原子取代的多环芳烃骨架材料以萘为空穴传输单元的SAM分子Py3(图4(h))。相较于传统杂原子掺杂骨架, Py3具有更强的 π - π 堆叠作用和更高的分子本征稳定性, 能显著提升器件的载流子传输效率和热/光稳定性。这种分子设计构建了化学稳定且构象刚性的分子接触界面, 使钙钛矿太阳能电池的光伏性能和运行稳定性均获得显著提升。最优器件实现了26.1%的PCE, 并表现出卓越的工作稳定性, 在3000小时热老化后仍保持95%以上的初

始效率, 在3300小时持续光照下效率衰减不足2%。这种性能优势使其成为目前报道中稳定性最突出的空穴传输材料之一。此外, Xue等人^[23]提出通过引入正交 π 骨架诱导非晶态结构, 设计并合成了具有螺旋型正交 π 骨架的分子SAX(图4(i))。该分子的核心结构由两个近似垂直的 π 共轭单元构成, 打破了传统共轭分子的平面性, 有效抑制了分子间的有序堆积。通过X射线衍射和偏振拉曼光谱表征发现, SAX分子薄膜呈现无衍射峰特征, 且拉曼信号与偏振角度无关, 证实其非晶态特性。老化测试表明, 退火后4PACz的结晶度降低, 分子堆积变差, 而SAX保持非晶态, 结构稳定。这种正交 π 共轭分子结构设计能显著提高钙钛矿光伏器件的运行寿命。

末端基团与钙钛矿层直接作用, 一方面, 通过化学相互作用(如氢键、配位键等)抑制界面缺陷(如铅离子空位、碘离子空位等), 另一方面, 通过能级调控(如末端基团决定分子的HOMO/LUMO与钙钛矿匹配)促进电荷提取。目前认为, 与三苯胺非平面结构相比, 咪唑分子的平面结构可以促进分子间更强的 π - π 堆叠作用, 使得SAM层形成更加致密的排列, 这在一定程度上可以提升界面的电荷传输效率^[24]。

2 连接基团

连接集团的核心功能在于连接空穴传输单元与锚定基团, 并通过调节分子内、分子间以及分子与溶剂之间的相互作用来优化SAM分子与器件性能。目前常用的SAM分子中, 常见的连接基团主要包括烷基链和芳香共轭基团两大类。连接基团可以调节空穴传输基团和锚定基团之间的分子内相互作用、分子间相互作用(如范德华力)以及与溶剂的相互作用(影响溶解度)^[25]。改变烷基链的长度和数量可以影响SAM分子的排列, 同时影响其钝化效果和空穴提取效率。相较而言, 共轭芳香基团可以实现电子/电荷的离域、有助于器件稳定性的提高。通过优化连接基团的结构与排列方式, 可显著提升钙钛矿太阳能电池的光电转换效率和长期运行稳定性。

2.1 烷基链连接基团

烷基链类连接基团具有柔软、易调控的特点, 因此多数已报道的SAM分子都以烷基链为连接基团。烷基链的长度和取向不仅能够调节空穴传输单元与锚定基之间的相互作用强度, 还能为分子构象的优化提供

更多自由度^[26]. Al-Ashouri等人^[7]合成SAM分子Me-4PACz, 通过测试对比了无甲基取代(nPACz)和有甲基取代(Me-nPACz)的咪唑基SAMs中脂肪链长度($n=2, 4, 6$)对PSCs性能的影响, 发现 $n=2$ 时nPACz的FF最佳, $n=4$ 时Me-nPACz的FF最佳. 当 $n=6$ 时, 两种SAM均会引起电流-电压迟滞, 从而导致器件FF的降低. 他们发现链长对钝化和电荷转移动力学有很大的影响. 烷基链可以为载流子传输提供隧道势垒, 而隧道势垒的宽度由烷基链长度决定. 因此, 连接基团中烷基链的链长会影响SAM钝化和电荷转移动力学^[27].

此外, 烷基链的数量对于SAM分子也有一定的调控作用. Truong等人^[28]设计合成了一系列膦酸(phosphonic acid, PA)功能化的三并咪唑(triazatruxene, TAT)衍生物SAM分子, 分子结构如图5(a)所示, 即 x PATAT-C y (x 为锚定数, $x=1, 2$ 或 3 , y 为间隔基中的碳原子数, $y=3$ 或 4). 研究发现, 相较于单锚定基团SAM在金属氧化物表面的垂直排列(edge-on)取向, 多锚定基团SAM在金属氧化物表面倾向于平行排列(face-on)取向(如图5(b)所示), 改善了空穴提取效率, 减少了界面电荷复合. 其中, 三连接-锚定基团的3PATAT-C3分子的覆盖率明显高于单连接-锚定基团和双连接-锚定基团衍生物, 也高于具有较长烷基连接基团的3PATAT-C4. 密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算结果表明, 平行

排列的3PATAT-C3在ITO表面的有效覆盖率为垂直排列的MeO-2PACz的1.6倍. 以三连接-锚定基团3PATAT-C3为HTL的反式器件实现了23.0%的PCE, 且操作稳定性优于单连接-锚定基团和双连接-锚定基团的PATAT衍生物. 后续, Truong等人^[29]将锚定基团由膦酸换成了羧酸, 合成了新的SAM分子3CATAT-C3(图5(c)). 与以膦酸为锚定基团的3PATAT-C3相比, 以羧酸为锚定基团的3CATAT-C3在溶液中具有更大的扩散系数和更高的表面能, 可以直接作为钙钛矿前体溶液的一部分添加, 既满足了亲水要求, 也实现了SAM分子平行排列的优势. 采用一步共沉积方法(示意图如图5(d))制备的3CATAT-C3器件性能优异, 最大功率转换效率超过23%, 且表现出较好的稳定性.

2.2 共轭连接基团

将绝缘的烷基链替换成共轭芳香性连接基团, 通过有效的电子/电荷离域, 提高了SAM的光照稳定性. Zhang等人^[30]采用苯环和乙烯基为共轭连接单元, 连接空穴传输单元和锚定单元, 构建了一系列以乙烯基苯为共轭连接体的氰基乙酸SAM分子(图6(a)). 通过苯环共轭有效地实现了电子/电荷的离域和能级调节, 共轭长度的增加降低了分子的最低未占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能级和最高占据

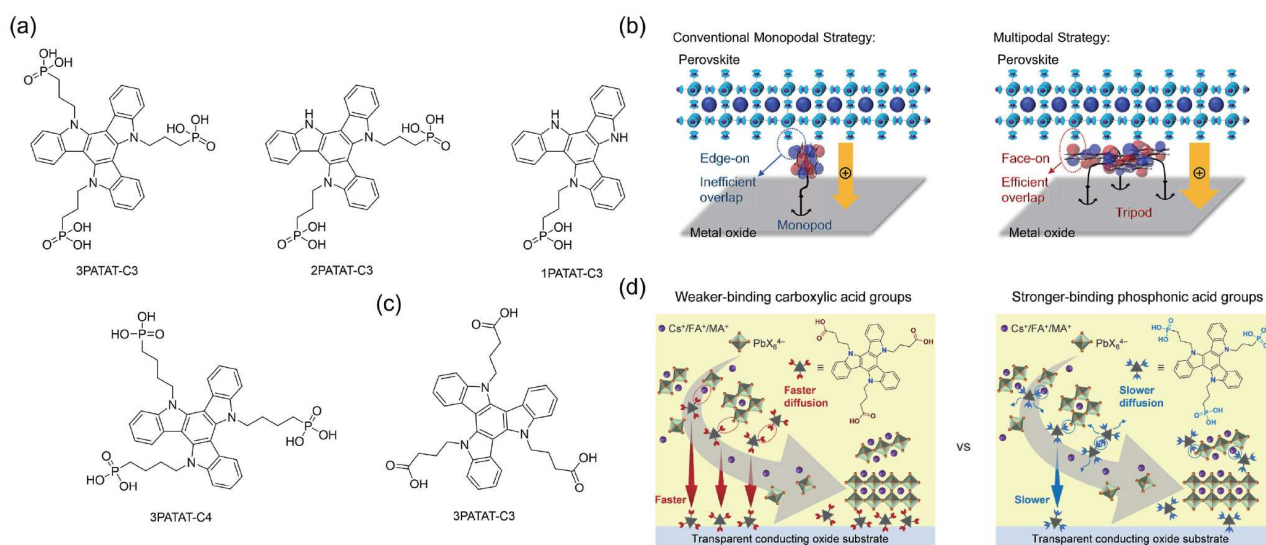


图5 (网络版彩色)(a) x PATAT-C y 系列分子结构; (b) 常规单锚定基团和多锚定基团的SAM的分子排列取向示意图^[28]; (c) 3PATAT-C3分子结构; (d) 3CATAT-C3和3PATAT-C3的共沉积机理示意图^[29]

Figure 5 (Color online) (a) x PATAT-C y series molecular structure; (b) schematic diagram of the molecular arrangement orientation of conventional single anchoring group and multiple anchoring group SAMs^[28]; (c) 3PATAT-C3 molecular structure; (d) schematic diagram of the co-deposition mechanism of 3CATAT-C3 and 3PATAT-C3^[29]

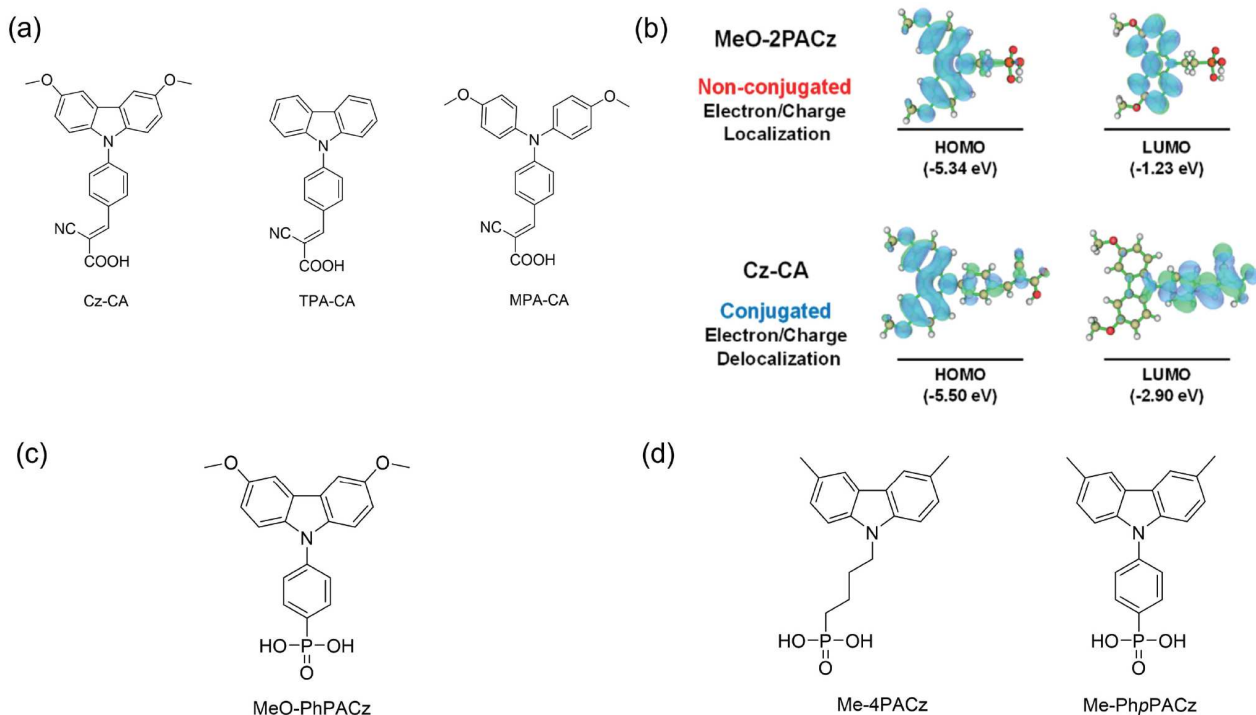


图6 (网络版彩色)(a) Cz-CA、TPA-CA、MPA-CA分子结构; (b) MeO-2PACz和Cz-CA的DFT计算结果对比图^[30]; (c) MeO-PhPACz的分子结构; (d) Me-4PACz和Me-PhpPACz的分子结构

Figure 6 (Color online) (a) Molecular structures of Cz-CA, TPA-CA, and MPA-CA; (b) comparison of DFT calculation results for MeO-2PACz and Cz-CA^[30]; (c) molecular structure of MeO-PhPACz; (d) molecular structures of Me-4PACz and Me-PhpPACz

分子轨道(HOMO)能级(如图6(b)所示), 但是并没有减小分子的光学带隙, 能有效提高空穴提取能力, 阻挡电子传输. 通过光老化实验对比发现, 共轭SAM溶液的颜色和吸收光谱在持续光照后均没有产生明显的变化, 说明苯环共轭连接单元可以较好地提升SAM的稳定性. 在器件性能方面, 延长共轭单元的长度也能有效地提升器件性能: 合成的共轭SAMs的器件性能大多实现了超过20%的PCE. 其中, 基于MPA-Ph-CA的器件表现出优异的长期运行稳定性, 显著优于基于MeO-2PACz的器件.

Li等人^[31]用苯环替代烷基链构建了全芳香族SAM分子MeO-PhPACz(图6(c)), 应用于宽带隙(1.68 eV)PSCs中的HTL. DFT计算结果表明, 由于芳香环提供了足够的轨道重叠诱导共轭, MeO-PhPACz的苯基连接臂带较高的负电荷, 且具有相较于MeO-2PACz(1.31 D)更大的分子偶极矩(2.89 D). 同时, MeO-PhPACz具有增强的空穴提取动力学和改善的空穴传输特性, 减少了界面非辐射复合. 此外, MeO-PhPACz具有固有的抗紫外线能力和增强的紫外线吸收能力, 提高了器件的抗紫

外性能. Qu等人^[32]用共轭苯连接基团取代商用SAM Me-4PACz中的柔性烷基连接基团, 开发了一种新型SAM分子Me-PhpPACz(结构如图6(d)). 与以丁基链为连接基团的Me-4PACz相比, Me-PhpPACz分子表现出更高的光电稳定性, 刚性共轭骨架, 减少了分子扭曲, 增强了分子间相互作用, 在分子自组装过程中不易发生弯曲和折叠, 这有利于形成高密度、有序性良好的SAM膜, 改善薄膜的覆盖率. 同时, 共轭连接基团的引入增强了电荷分布, 带有苯环连接体的Me-PhpPACz分子在HTL与钙钛矿表面之间表现出连续的电荷分布. 超快光谱实验表明, 基于Me-PhpPACz的钙钛矿太阳能电池表现出更兼容的能级排列、增强的器件空穴提取和传输效率, 有效地减少了界面载流子非辐射复合, 实现了26.17%的PCE、86.79%的填充因子以及优异的长期稳定性. 上述SAM分子用刚性、共轭的苯基连接体取代了柔性的烷基链, 从而大幅提升了分子的偶极矩、空穴提取动力学及空穴传输能力, 提升了器件的性能和稳定性.

连接基团的核心功能源于其电子效应: 共轭体系

通过 π 轨道的有效重叠构建电子传输通道. 此外, 电子离域对稳定性也有所提升. 而饱和烷基链等非共轭片段则调控末端基团与锚定基团之间的相互作用, 通过范德华力介导分子堆积状态, 进而精确调控末端基团的空间取向.

3 锚定基团

锚定基团是实现SAM类空穴传输分子与基底锚定的重要单元. 锚定基团往往含有羟基(-OH)、羰基(=O)等官能团, 与ITO透明电极上未完全配位的金属原子通过形成共价键或非共价相互作用(如氢键等), 进而实现牢固的化学锚定^[33,34]. 以磷酸锚定基团(-PO₃H₂)为例, ITO表面存在大量未配位的金属原子M, 以及配位的M-OH键. -PO₃H₂中的两个-OH首先与M-OH脱水缩合, 形成两个P-O-M键; 而-PO₃H₂中的=O可以与M形成配位键, 或与M-OH形成氢键, 从而化学吸附在ITO表面(图7(a)).

3.1 锚定基团的筛选与优化

自从Getautis等人^[3]首次在钙钛矿太阳能电池中引入SAM类空穴传输分子V1036(图2(a)), 磷酸基团便成为最常见的锚定基团, 至今, 科研工作者在设计SAM类空穴传输分子时往往都把磷酸作为锚定基团的首选. 得益于磷酸基团与ITO较强的化学结合能力, 对V1036修饰的ITO基底(0.1 mol/L vs 1 mmol/L浓度)进行傅里叶变换红外(Fourier transform infrared, FTIR)分析, 在峰位和相对振幅上都显示出相同的振动特征, 证实了其单层沉积, 而没有多层形成.

除了磷酸基团之外, 早在染料敏化太阳能电池(dye sensitized solar cells, DSSCs)的探索工作中, 羧酸基团(-COOH)已被证实是一种稳定可靠的锚定基团^[35]. Wu等人^[18]提出了一种基于锚定的共组装策略(anchor-based coassembly strategy, ACA), 将7-(3,7-双(4-(双(4-甲氧基苯基)氨基)苯基)-10H-吩噻嗪-10-基)庚酸(TPA-PT-C6)与6-羧基-N,N,N-三乙基-1-己胺溴盐(CA-Br)组

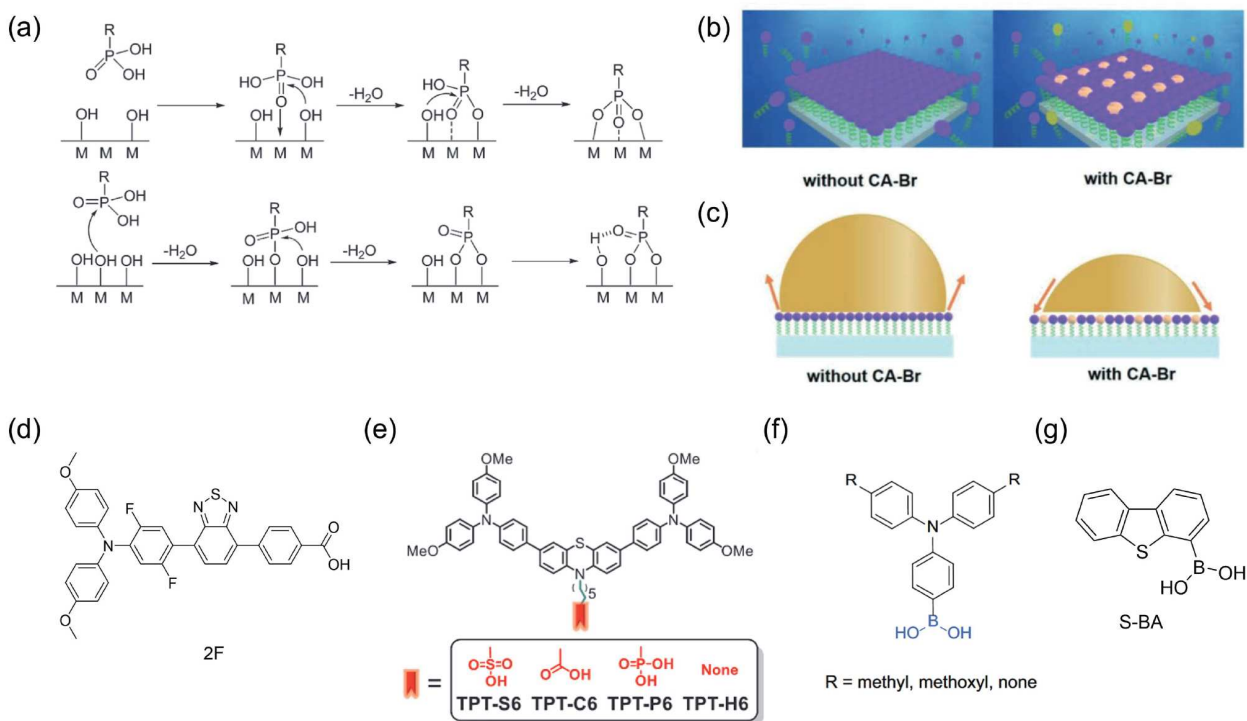


图 7 (网络版彩色)(a) 磷酸与金属氧化物透明电极的吸附机理^[34]; (b) 有/没有共吸附剂SAM沉积的示意图; (c) 通过CA-Br共吸附改善钙钛矿前驱体在HTLs上的浸润性^[18]; (d) 2F的化学结构; (e) 基于吩噻嗪的HTMs TPT-S6、TPT-C6、TPT-P6、TPT-H6的化学结构^[36]; (f) 硼酸SAMs(R=甲基(MTPA-BA))的结构示意图^[37]; (g) S-BA的化学结构

Figure 7 (Color online) (a) Mechanism of phosphonic acid attachment to transparent conductive oxide electrode^[34]. (b) Process schematic of SAM deposition with/without coadsorbent. (c) Improved perovskite precursor wettability on HTLs through CA-Br coadsorption^[18]. (d) Chemical structure of 2F. (e) Molecular structures of phenothiazine-derived HTMs: TPT-S6, TPT-C6, TPT-P6, TPT-H6^[36]. (f) Structural schematic of boric acid SAMs (R = methyl (MTPA-BA))^[37]. (g) Chemical structure of S-BA

合,以羧酸作为锚定基团,在实现了超薄空穴传输层的同时解决了大面积钙钛矿太阳能电池薄膜制备的浸润性问题(图7(b)和(c))。

受限于能级匹配和分子本征稳定性等因素,自组装型空穴传输分子目前主要应用于常规带隙(~ 1.55 eV)钙钛矿太阳能电池体系。相较而言,针对宽带隙和窄带隙钙钛矿太阳能电池设计的自组装型空穴传输材料的研究报道仍较为有限。Zhao等人^[38]设计了一种基于羧酸锚定基团的D-A型(donor-acceptor-type)自组装型空穴传输分子4-[7-(4-{双(4-甲氧基苯基)氨基}-2,5-二氟苯基)苯并[c][1,2,5]噻二唑-4-基]苯甲酸(2F)(图7(d)),该材料同时适用于全钙钛矿叠层太阳能电池中宽带隙和窄带隙的子电池。该分子除了可以钝化埋底界面的缺陷外,同时由于与 Sn^{2+} 有较强的相互作用,可以减缓钙钛矿晶体的生长,抑制 Sn^{2+} 的氧化,从而减少能量损失。

除了膦酸基团和羧酸基团之外,磺酸基团($-\text{SO}_3\text{H}$)也是锚定基团的选择之一。尽管诸多锚定基团不断涌现,鲜有对这些锚定基团的化学结构-性能关系的深入研究。为了厘清各种锚定基团结构的化学构效关系,Wu等人^[36]以吩噻嗪衍生物基团作为空穴传输单元,分别利用膦酸基团、磺酸基团、羧酸基团作为锚定基团,设计了TPT-S6、TPT-P以及TPT-C6(图7(e)),发现键合强度更高的锚定基团有利于提高锚定自组装(anchoring-based self-assembly, ASA)单层的组装速率、密度和致密性,进而有助于增强电荷传输并抑制界面复合。相较于TPT-S6和TPT-C6,基于 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 的TPT-P6可以在ITO上形成更有序、致密和稳定的空穴传输层。

尽管 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 锚定基团已被证明可以形成更致密和更均匀的自组装单分子层,但其强酸性一定程度上会导致ITO基底的腐蚀,从而引起埋底界面的降解^[39]。硼酸基团的酸性相较于膦酸基团较弱,在保证锚定强度的同时,可以提升埋底界面的稳定性,从而实现太阳能电池器件稳定性的大幅提升。Wu等人^[37]设计了4-(二对甲苯基氨基)苯硼酸(MTPA-BA)(图7(f)),硼原子具有低电负性且没有 p - π 共轭($-\text{SO}_3\text{H}$ 和 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 中存在),可以有效降低-OH基团周围的电子密度,抑制质子解离。与基于膦酸锚定基团的SAMs相比,MTPA-BA器件的稳定性提升了5倍以上。在空气中暴露60天后,2PACz修饰的ITO方块电阻明显增加($13.86\sim 16.93\ \Omega\ \text{sq}^{-1}$),而MTPA-BA处理的ITO保持稳定($13.44\sim 14.02\ \Omega\ \text{sq}^{-1}$),与初始的ITO接近。

在无机空穴传输材料氧化镍(NiO_x)上制备SAMs可

以减少 NiO_x 表面的缺陷,抑制界面的非辐射复合。但是, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 锚定基团同样会对 NiO_x 造成腐蚀,影响器件稳定性。Ge等人^[40]引入硼酸基团作为温和的锚定基团,设计了S-BA-SAM分子(图7(g)),该分子通过 $-\text{BO}_2$ -Ni配位键化学吸附在 NiO_x 上。基于S-BA-SAM的全钙钛矿叠层器件经最大功率点跟踪在1个太阳光强下工作500小时后仍能保持初始90%的初始效率。

3.2 锚定基团的功能拓展

在反式结构钙钛矿太阳能电池器件中,由于钙钛矿层沉积在空穴传输层之上,位于钙钛矿层下方的SAM类空穴传输分子往往会对钙钛矿前驱体溶液的浸润性、钙钛矿晶体生长以及界面的形貌等方面有重要影响。在设计和优化SAM类空穴传输分子时,需要科研工作者从分子工程的角度,考虑微观分子结构与浸润性提升、抑制界面缺陷形成、改善界面形貌等宏观特性之间的关系。

由于钙钛矿前驱体溶液中包括溶解性显著差异的无机金属卤化物和有机卤化胺盐,常常使用两亲性的有机溶剂DMSO(二甲基亚砜)、DMF(N,N -二甲基甲酰胺)。鉴于此,利用“相似相溶”的原理,Wu等人^[41]设计了双亲性的SAM类空穴传输分子MPA-CPA(图8(a))。MPA-CPA中巧妙设计了乙烯基氰基膦酸作为亲水部分,甲氧基三苯胺作为疏水部分,锚定基团中与膦酸基团相邻的氰基具有强极性和吸电子诱导效应,增强了分子的亲水性,从而赋予MPA-CPA优异的两亲性,可以兼容多种极性与非极性溶剂体系,实现了宽广的溶剂加工窗口。

在玻璃/ITO基底上旋涂MPA-CPA溶液后,自发形成双层膜结构,其中下层为锚定自组装的有序单层膜,上层为非锚定、无序的覆盖层(图8(b))。下层化学锚定的单分子层作为超薄空穴传输层,而上层无序覆盖的分子与钙钛矿前驱体溶液直接接触,其双亲性特性使得钙钛矿前驱体溶液表现出超浸润特性。接触角测试证实,与常见空穴传输材料2PACz和PTAA相比,MPA-CPA对钙钛矿前驱体溶液表现出优异的润湿性。此外,上层无序层中氰基-膦酸锚定基团可以有效地钝化埋底界面缺陷,密度泛函理论计算表明,膦酸基团的氧原子和氰基的氮原子与未配位的 Pb^{2+} 形成稳定的 $\text{Pb}-\text{O}$ 以及 $\text{Pb}-\text{N}$ 配位键,重建了铅离子的八面体配位环境,从而钝化了铅间隙缺陷(Pb_i)和铅-碘反位缺陷(Pb_j)等深能级缺陷(图8(c), (d))。

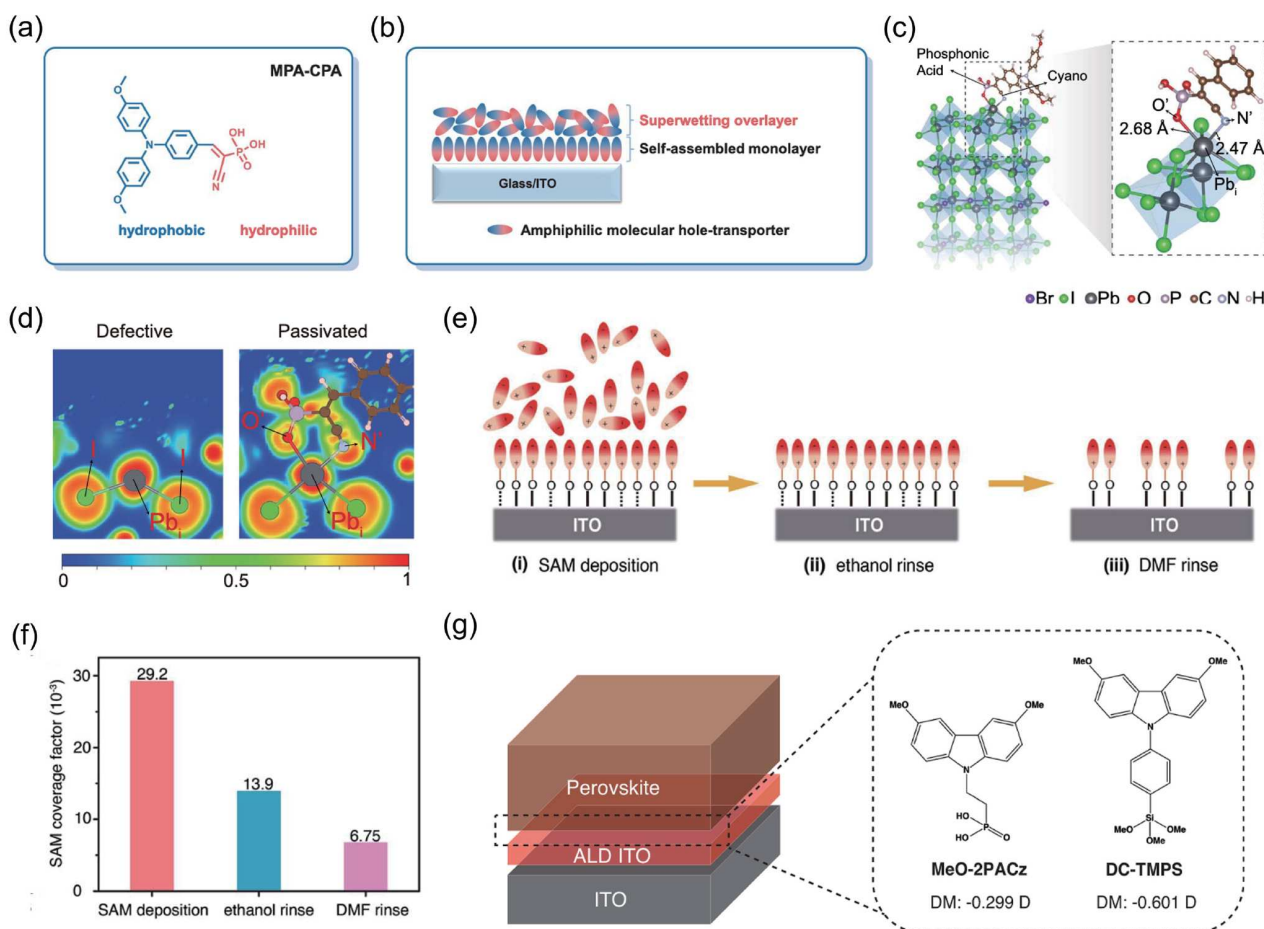


图 8 (网络版彩色)(a) 两亲性MPA-CPA分子的分子结构; (b) MPA-CPA分子在ITO玻璃衬底上的双层堆叠示意图; (c) 优化的钝化表面的结构; (d) 计算得到的缺陷分子构型和钝化分子构型区域的电子局域化函数图像^[41]; (e) 乙醇和DMF依次清洗的ITO表面连接羟基上SAM的沉积和脱附示意图, 点线代表弱氢键; (f) 用乙醇和DMF先后清洗后, SAM (2PACz)在ITO上的覆盖度; (g) 使用MeO-2PACz和DC-TMPS的PSCs中钙钛矿/SAM/ALD ITO/ITO的构型示意图^[42]

Figure 8 (Color online) (a) Molecular structure of the amphiphilic MPA-CPA molecule. (b) Schematic depiction of the bilayer stack of MPA-CPA molecules on an ITO-glass substrate. (c) Optimized structure of the passivated surface. (d) The calculated electron localization function in the region of the defective molecular configuration and the passivated molecular configuration^[41]. (e) Schematic depiction of deposition and desorption of SAM on ITO surface-connected hydroxyls rinsed sequentially by ethanol, then DMF. The dotted line represents a weak hydrogen bond. (f) The coverage factor of SAM (2PACz) on ITO after rinsing with ethanol and DMF successively. (g) Configuration schematic of perovskite/SAM/ALD ITO/ITO in PSCs using MeO-2PACz and DC-TMPS^[42]

在器件的制备过程中, SAM类空穴传输分子与钙钛矿层之间的影响是双向的。一方面, SAMs的化学特性会显著调控钙钛矿薄膜的结晶动力学、缺陷态分布以及表面形貌; 另一方面, 钙钛矿前驱体溶液中的极性溶剂可能部分溶解或冲洗已沉积的空穴传输层。

Han等人^[42]发现, 使用乙醇(SAMs溶剂)以及DMF(钙钛矿前驱液溶剂)冲洗ITO基底后, ITO上通过氢键结合的羟基发生了解吸附(图8(e)). 而使用DMF冲洗吸附有2PACz的ITO基底后, 部分2PACz分子会被DMF洗去(图8(f)). 他们指出SAMs在DMF溶剂中的脱附与ITO

表面通过氢键吸附的-OH密切相关。基于SAMs在ITO基底表面吸附不稳定的问题, 针对性地设计了三甲氧基硅烷锚定基团以增强与基底的锚定, 开发了DC-TMPS, 同时原子层沉积(atomic layer deposition, ALD) ITO基底以增加ITO表面化学吸附的-OH, 辅助SAMs的锚定(图8(g)). 三甲氧基硅烷经解离生成的硅醇基团, 与ITO基底表面的羟基发生脱水缩合反应, 形成仅含有共价键的三齿锚定结构。这种锚定方式相较于羧酸或磷酸通过配位键和共价键共同形成的锚定, 具有更优异的稳定性和牢固性。得益于SAMs在ITO基底吸附的增

强,由DC-TMPS制备的钙钛矿太阳能电池器件稳定性得到大幅提升,封装器件在85°C,最大功率点追踪下经过1200小时仍能保持98.2%的初始效率。

锚定基团作为SAMs与基底连接的“桥梁”,通过共价键或配位键的化学结合为连接基团和末端基团提供结构支撑。同时,锚定基团与基底的化学性质(如与ITO基底上羟基的反应)直接影响分子组装的有序性,进而决定连接基团的排列密度与共轭连续性。

4 总结和展望

基于对空穴传输单元、连接单元及锚定单元与器件性能之间构效关系的深入理解,科研工作者们设计了多种具有创新结构和优异性能的锚定组装型空穴传输材料。然而,目前锚定组装型空穴传输材料主要应用于小面积的钙钛矿太阳能电池器件,在大面积器件甚至钙钛矿太阳能电池模组中的应用鲜有报道^[43]。其原因主要是大规模器件生产中主要采用具有成本优势的氟掺杂氧化锡(fluorine-doped tin oxide, FTO)作为基底,并采取刮涂等制备方式。FTO表面粗糙度高于ITO,因此实现均匀和致密的SAMs层仍有较大挑战。

此外,在实际应用场景中,SAMs仍面临着本征稳定性的挑战。如何精准调控分子结构,使SAMs在保持高载流子迁移率的同时,兼具优异的热稳定性与化学稳定性,以抵抗光照、热力和电场的协同作用,是材料设计的关键^[44]。在高温高湿的严苛环境下,SAMs不仅

需要维持自身结构稳定,还需在分子层面构建与钙钛矿活性层的稳定界面,确保器件在最大功率点跟踪过程中,始终保持高效的电荷提取与传输能力,避免因材料性能衰减引发的迟滞效应与效率骤降。

在太阳能电池领域,不同类型的电池研究成果丰硕,为整个光伏领域的持续创新发展注入强大动力,也为深入探究锚定组装型空穴传输材料在钙钛矿太阳能电池中的应用提供了多元化的研究思路^[45-49]。在作用机制方面,关于锚定组装型空穴传输材料实现高效空穴选择性的具体作用机理,目前尚未达成共识。传统观点认为,自组装单分子层通过调控界面偶极的取向来调节透明导电氧化物的功函数,进而优化电荷选择性提取效率。然而,当前多数研究更倾向于聚焦其最高占据分子轨道能级与钙钛矿层的能级匹配,而非传统意义上的功函数绝对变化值,这与SAMs常形成多层结构、偶极取向随机性的实际情况密切相关。此外,量子隧穿效应(即电荷可通过量子隧穿跨越分子势垒实现传输)等其他作用机理也常被研究者提及,成为传统偶极调控机制的重要补充。在分子层面,自组装过程中的分子取向和堆积方式受到温度、溶剂等多重因素影响,而这些动态组装过程难以通过常规表征手段进行表征,现有的表征技术尚不能做到原位且非破坏地表征厚底极小的SAMs层。理论计算与实验观测的尺度差异也导致机理阐释困难。相信这些研究瓶颈的突破将推动新一代锚定组装型空穴传输材料的理性分子设计。

参考文献

- Chin X Y, Turkay D, Steele J A, et al. Interface passivation for 31.25%-efficient perovskite/silicon tandem solar cells. *Science*, 2023, 381: 59–63
- He R, Wang W, Yi Z, et al. Improving interface quality for 1-cm² all-perovskite tandem solar cells. *Nature*, 2023, 618: 80–86
- Magomedov A, Al-Ashouri A, Kasparavičius E, et al. Self-assembled hole transporting monolayer for highly efficient perovskite solar cells. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1801892
- Stolterfoht M, Wolff C M, Amir Y, et al. Approaching the fill factor Shockley–Queisser limit in stable, dopant-free triple cation perovskite solar cells. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 1530–1539
- Zhang C, Mariotti S, Ono L K, et al. A hole injection monolayer enables cost-effective perovskite light-emitting diodes. *J Mater Chem C*, 2023, 11: 2851–2862
- Al-Ashouri A, Magomedov A, Roß M, et al. Conformal monolayer contacts with lossless interfaces for perovskite single junction and monolithic tandem solar cells. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 3356–3369
- Al-Ashouri A, Köhnen E, Li B, et al. Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction. *Science*, 2020, 370: 1300–1309
- Deng X, Qi F, Li F, et al. Co-assembled monolayers as hole-selective contact for high-performance inverted perovskite solar cells with optimized recombination loss and long-term stability. *Angew Chem*, 2022, 134: e202203088
- Pitaro M, Alonso J S, Di Mario L, et al. A carbazole-based self-assembled monolayer as the hole transport layer for efficient and stable Cs_{0.25}FA_{0.75}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I₃ solar cells. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 11755–11766
- Dai Z, You S, Chakraborty D, et al. Connecting interfacial mechanical adhesion, efficiency, and operational stability in high performance inverted

- perovskite solar cells. *ACS Energy Lett*, 2024, 9: 1880–1887
- 11 Li Z, Sun X, Zheng X, et al. Stabilized hole-selective layer for high-performance inverted p-i-n perovskite solar cells. *Science*, 2023, 382: 284–289
 - 12 Wang G, Zheng J, Duan W, et al. Molecular engineering of hole-selective layer for high band gap perovskites for highly efficient and stable perovskite-silicon tandem solar cells. *Joule*, 2023, 7: 2583–2594
 - 13 Sobolev A N, Belsky V K, Romm I P, et al. Structural investigation of the triaryl derivatives of the group V elements. IX. Structure of triphenylamine, C₁₈H₁₅N₅N. *Acta Crystlogr C Cryst Struct Commun*, 1985, 41: 967–971
 - 14 Malagoli M, Brédas J L. Density functional theory study of the geometric structure and energetics of triphenylamine-based hole-transporting molecules. *Chem Phys Lett*, 2000, 327: 13–17
 - 15 Liu H, Yan K, Rao J, et al. Self-assembled donor–acceptor dyad molecules stabilize the heterojunction of inverted perovskite solar cells and modules. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 6794–6800
 - 16 Ji X, Zhang S, Yu F, et al. Efficient wide-bandgap perovskite solar cells with open-circuit voltage deficit below 0.4 V via hole-selective interface engineering. *Sci China Chem*, 2024, 67: 2102–2110
 - 17 Zhou Y, Huang X, Zhang J, et al. Interfacial modification of NiO_x for highly efficient and stable inverted perovskite solar cells. *Adv Energy Mater*, 2024, 14: 2400616
 - 18 Li E, Bi E, Wu Y, et al. Synergistic coassembly of highly wettable and uniform hole-extraction monolayers for scaling-up perovskite solar cells. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1909509
 - 19 Ullah A, Park K H, Nguyen H D, et al. Novel phenothiazine-based self-assembled monolayer as a hole selective contact for highly efficient and stable p-i-n perovskite solar cells. *Adv Energy Mater*, 2022, 12: 2103175
 - 20 Ullah A, Park K H, Lee Y W, et al. Versatile hole selective molecules containing a series of heteroatoms as self-assembled monolayers for efficient p-i-n perovskite and organic solar cells. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2208793
 - 21 Zhang H, Zhang S, Ji X, et al. Formamidinium lead iodide-based inverted perovskite solar cells with efficiency over 25% enabled by an amphiphilic molecular hole-transporter. *Angew Chem*, 2024, 136: e202401260
 - 22 Zhao K, Liu Q, Yao L, et al. peri-Fused polyaromatic molecular contacts for perovskite solar cells. *Nature*, 2024, 632: 301–306
 - 23 Zhou J, Luo Y, Li R, et al. Molecular contacts with an orthogonal π -skeleton induce amorphization to enhance perovskite solar cell performance. *Nat Chem*, 2025, 17: 564–570
 - 24 Du J, Chen J, Ouyang B, et al. Face-on oriented self-assembled molecules with enhanced π – π stacking for highly efficient inverted perovskite solar cells on rough FTO substrates. *Energy Environ Sci*, 2025, 18: 3196–3210
 - 25 Li M, Liu M, Qi F, et al. Self-assembled monolayers for interfacial engineering in solution-processed thin-film electronic devices: design, fabrication, and applications. *Chem Rev*, 2024, 124: 2138–2204
 - 26 Fu W, Soliman A I A, Zheng Y, et al. Self-assembled monolayers for perovskite solar cells. *Rev Mater Res*, 2025, 1: 100017
 - 27 Levine I, Al-Ashouri A, Musiienko A, et al. Charge transfer rates and electron trapping at buried interfaces of perovskite solar cells. *Joule*, 2021, 5: 2915–2933
 - 28 Truong M A, Funasaki T, Ueberricke L, et al. Tripodal triazatruxene derivative as a face-on oriented hole-collecting monolayer for efficient and stable inverted perovskite solar cells. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 7528–7539
 - 29 Truong M A, Funasaki T, Adachi Y, et al. Molecular design of hole-collecting materials for co-deposition processed perovskite solar cells: a tripodal triazatruxene derivative with carboxylic acid groups. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 2797–2808
 - 30 Zhang S, Wu R, Mu C, et al. Conjugated self-assembled monolayer as stable hole-selective contact for inverted perovskite solar cells. *ACS Mater Lett*, 2022, 4: 1976–1983
 - 31 Li C, Zhang Z, Zhang H, et al. Fully aromatic self-assembled hole-selective layer toward efficient inverted wide-bandgap perovskite solar cells with ultraviolet resistance. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202315281
 - 32 Qu G, Cai S, Qiao Y, et al. Conjugated linker-boosted self-assembled monolayer molecule for inverted perovskite solar cells. *Joule*, 2024, 8: 2123–2134
 - 33 Bardecker J A, Ma H, Kim T, et al. Self-assembled electroactive phosphonic acids on ITO: maximizing hole-injection in polymer light-emitting diodes. *Adv Funct Mater*, 2008, 18: 3964–3971
 - 34 Hotchkiss P J, Jones S C, Paniagua S A, et al. The modification of indium tin oxide with phosphonic acids: mechanism of binding, tuning of surface properties, and potential for use in organic electronic applications. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 337–346
 - 35 Zhang L, Cole J M. Anchoring groups for dye-sensitized solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 3427–3455
 - 36 Li E, Liu C, Lin H, et al. Bonding strength regulates anchoring-based self-assembly monolayers for efficient and stable perovskite solar cells. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2103847
 - 37 Guo H, Liu C, Hu H, et al. Neglected acidity pitfall: boric acid-anchoring hole-selective contact for perovskite solar cells. *Natl Sci Rev*, 2023, 10: nwad057

- 38 Zhu J, Luo Y, He R, et al. A donor-acceptor-type hole-selective contact reducing non-radiative recombination losses in both subcells towards efficient all-perovskite tandems. *Nat Energy*, 2023, 8: 714–724
- 39 Fu S, Sun N, Xian Y, et al. Suppressed deprotonation enables a durable buried interface in tin-lead perovskite for all-perovskite tandem solar cells. *Joule*, 2024, 8: 2220–2237
- 40 Wang J, Jiao B, Tian R, et al. Less-acidic boric acid-functionalized self-assembled monolayer for mitigating NiO_x corrosion for efficient all-perovskite tandem solar cells. *Nat Commun*, 2025, 16: 4148
- 41 Zhang S, Ye F, Wang X, et al. Minimizing buried interfacial defects for efficient inverted perovskite solar cells. *Science*, 2023, 380: 404–409
- 42 Tang H, Shen Z, Shen Y, et al. Reinforcing self-assembly of hole transport molecules for stable inverted perovskite solar cells. *Science*, 2024, 383: 1236–1240
- 43 Pininti A R, Subbiah A S, Deger C, et al. Resolving scaling issues in self-assembled monolayer-based perovskite solar modules via additive engineering. *Adv Energy Mater*, 2024, 15: 2403530
- 44 Yu X, Sun X, Zhu Z, et al. Stabilization strategies of buried interface for efficient SAM-based inverted perovskite solar cells. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202419608
- 45 Zhao Y H, Chen S, Su Z H, et al. Research progress of kesterite solar cells (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 4662–4673 [赵云海, 陈烁, 苏正华, 等. 铜锌锡硫基薄膜太阳能电池研究进展. 科学通报, 2023, 68: 4662–4673]
- 46 Lu K, Zhu L Y, Sun X N, et al. Research progress of high open circuit voltages and low energy loss organic solar cells (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 4261–4280 [吕琨, 朱凌云, 孙向南, 等. 高开路电压与低能量损失有机太阳能电池研究进展. 科学通报, 2023, 68: 4261–4280]
- 47 Zhao Y, Li J, Xiao X. Progress on defects of antimony chalcogenide thin film solar cells (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 4135–4151 [赵宇琪, 李建民, 肖旭东. 锑基硫族薄膜太阳能电池缺陷研究进展. 科学通报, 2023, 68: 4135–4151]
- 48 Yang Y, Chen Y, Zhou R, et al. Enhancing the performance of inverted perovskite solar cells by optimizing PEDOT:PSS with lysine additive (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 3466–3478 [杨元林, 陈玉梅, 周睿, 等. 利用赖氨酸掺杂优化PEDOT:PSS以提升倒置钙钛矿太阳能电池的性能. 科学通报, 2024, 69: 3466–3478]
- 49 Liang K, Zhang Y, Wang C, et al. Effects of DMSO vapor-assisted annealing on the performance of CsPbBr_3 perovskite solar cells (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 1689–1698 [梁凯博, 张羊羊, 汪琛皓, 等. DMSO蒸气辅助退火对 CsPbBr_3 钙钛矿太阳能电池性能的影响. 科学通报, 2023, 68: 1689–1698]

Summary for “钙钛矿太阳能电池中锚定组装型空穴传输材料研究进展”

Advances in anchoring-based self-assembly hole-transporting materials for perovskite solar cells

Leyuan Zhang, Yirong Li, Hong Cai, Liqing Zhan & Yongzhen Wu*

School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

* Corresponding author, E-mail: wu.yongzhen@ecust.edu.cn

Inverted perovskite solar cells (PSCs), owing to their simple preparation process, excellent performance, and the advantage of being able to prepare tandem devices with other photovoltaic cells, have gained significant attention as a next-generation photovoltaic technology. In recent years, the development and application of anchored self-assembled hole-transporting materials, also known as self-assembled monolayers (SAMs), have emerged as a focal point of research in inverted PSCs. Depositing such materials on transparent conducting oxide electrodes (TCO) can form a uniform thin layer, which minimizes charge transport loss and optical loss, thereby simultaneously improving the open-circuit voltage, fill factor, and short-circuit current of perovskite solar cells, significantly enhancing the power conversion efficiency. Beyond their electrical advantages, anchored self-assembled hole-transporting materials possess unique molecular self-assembly capabilities that allow for precise regulation of interfacial energetics and morphology. By tuning the alignment of energy levels between the hole-transporting layers (HTLs) and the perovskite layer, suppressing charge recombination, and improving the uniformity and stability of the interface, these materials contribute to both efficiency and durability improvements. Starting from the terminal groups, spacer groups, and anchoring groups of the anchored assembled hole-transporting molecules, this paper focuses on the structure-performance relationship and reviews the research progress and challenges of anchored assembled hole-transporting materials in inverted perovskite solar cells. The terminal group, typically consisting of carbazole, triphenylamine, or phenothiazine derivatives, plays a critical role in energy level alignment, hole extraction efficiency, and interfacial passivation. π -conjugated and functionalized terminal units have been shown to enhance the wettability, dipole moment, and film-forming properties of anchored assembled hole-transporting materials, contributing to improved device stability and reduced non-radiative recombination. Spacer units, including alkyl chains and aromatic bridges, modulate the molecular conformation, interfacial coverage, and charge tunneling dynamics. Notably, the transition from flexible alkyl chains to rigid conjugated linkers enhances molecular packing, dipole orientation, and operational stability. Anchoring groups such as phosphonic acid, carboxylic acid, sulfonic acid, and boric acid govern the chemical binding to metal oxide substrates like ITO and NiO_x , impacting film robustness and interfacial stability. This review highlights the critical interplay between molecular design and device-level performance, providing comparative analyses of key anchored assembled hole-transporting molecules, and aims to offer valuable insights into the key design principles. Future research should address scalability, long-term stability, and the elucidation of dynamic self-assembly mechanisms through *in situ* and non-destructive characterization techniques. Such advancements are expected to accelerate the rational design of next-generation interfacial materials for high-efficiency, stable, and commercially viable perovskite solar technologies.

perovskite solar cells, hole-transporting materials, anchoring-based assembly, terminal groups, spacer groups, anchoring groups

doi: [10.1360/CSB-2025-5154](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5154)