

· 研究论文 ·

## 高透光率咔唑类聚合物空穴传输材料用于反式钙钛矿太阳能电池

何瑾<sup>1</sup> 张春雷<sup>2</sup> 孙祥浪<sup>1,3</sup> 朱宗龙<sup>2</sup> 李楠<sup>3\*</sup> 李忠安<sup>1,4\*</sup>

(<sup>1</sup>华中科技大学化学与化工学院 武汉 430074)

(香港城市大学 <sup>2</sup>化学系 <sup>3</sup>材料科学与工程系 香港 999077)

(<sup>4</sup>深圳华中科技大学研究院 深圳 518063)

**摘要** 针对反式钙钛矿太阳能电池中聚合物空穴传输层存在的寄生吸收问题,以咔唑与3,3'-苯并[e]环戊[b]吡啶取代的对三联苯为共聚单元,设计并合成了一类新型高透光率聚合物空穴传输材料(HTMs),即PBN-3,6-Cz和PBN-2,7-Cz. 2种聚合物HTMs均具有合适的能级水平和空穴迁移率,且在350~450 nm范围内的平均透过率超过94%,显著高于对比材料PTAA (82.3%),有效降低了界面寄生吸收引起的光损失.此外,通过调控咔唑的连接位点,实现了对聚合物电荷传输性能及钙钛矿薄膜结晶行为的调控.基于PBN-2,7-Cz的反式钙钛矿电池实现了18.21%的能量转换效率和24.33 mA·cm<sup>-2</sup>的短路电流密度,均优于对比PTAA的器件(18.07%, 24.03 mA·cm<sup>-2</sup>).

**关键词** 钙钛矿太阳能电池; 空穴传输材料; 共轭聚合物; 咔唑; 透光率

**引用:** 何瑾, 张春雷, 孙祥浪, 朱宗龙, 李楠, 李忠安. 高透光率咔唑类聚合物空穴传输材料用于反式钙钛矿太阳能电池. 高分子学报, 2026, 57(4), 889-901.

**Citation:** He, J.; Zhang, C. L.; Sun, X. L.; Zhu, Z. L.; Li, N.; Li, Z. A. Highly transparent carbazole-based polymer hole transporting materials for inverted perovskite solar cells. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(4), 889-901.

过去十余年来,有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PVSCs)的能量转换效率(power conversion efficiency, PCE)得到了快速发展,充分体现了其作为新一代光伏技术的巨大应用潜力<sup>[1,2]</sup>.在多种器件结构中,反式平面(p-i-n)器件因具有滞后效应小、制备温度低、工艺兼容性好且适用于柔性器件加工等优点,成为当前PVSCs领域的研究重点<sup>[3-5]</sup>.自2013年Guo等首次报道反式结构器件以来,随着成膜工艺、界面调控及结构设计等方面的持续优化,其经认证的最高PCE已提升至27.2%<sup>[6-8]</sup>.

在反式平面结构PVSCs中,空穴传输层位于底电极与钙钛矿光吸收层之间,兼具空穴提取与传输功能,并对钙钛矿薄膜的成核、生长及光学性质发挥关键调控作用<sup>[9-11]</sup>.因此,空穴传输层的能级匹配、表面化学特性以及光学透光率对器件的整体性能具有重要影响<sup>[12,13]</sup>.目前,应用最广泛的空穴传输材料(hole transporting materials, HTMs)包括poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)、poly(bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine) (PTAA)以及自组装单分子层(self-assembled monolayer, SAM)等<sup>[14-22]</sup>.

2025-11-10收稿, 2025-12-18录用, 2026-01-21网络出版.

基金项目: 国家重点研发计划(项目号 2023YFE0210900); 深圳市科技计划基础研究项目(项目号 JCYJ20230807143608019, JCYJ20230807115000002); 国家自然科学基金(基金号 52403249)和湖北省自然科学基金创新群体项目(项目号 2024AFA012).

\* 通信联系人, E-mail: nanli75@cityu.edu.hk; lizha@hust.edu.cn

本文附有电子支持信息,与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org).

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25299; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7544

凭借材料用量低、界面能量损失小及能级匹配优异等特性, SAM材料显著改善了反式PVSCs的界面电荷传输效率, 使器件经认证的PCE已突破27%<sup>[23]</sup>. 然而, SAM的厚度极薄, 成膜均一性与机械稳定性较差, 且对基底性质依赖性较强, 在一定程度上限制了其在大面积及柔性PVSCs中的应用<sup>[24]</sup>. 与之相比, 聚合物HTMs具有优异的成膜性、柔韧性及界面调控能力, 在提升器件运行稳定性和实现规模化制备方面具有明显优势<sup>[19,25~28]</sup>.

对于有机半导体而言, 要想实现高效载流子传输, 其结构设计通常需要引入较大的 $\pi$ -共轭体系. 然而, 增强分子共轭程度往往伴随可见光区吸收的增加, 因此HTMs在反式PVSCs中通常会引发底界面的寄生吸收效应, 从而降低钙钛矿层的有效光吸收<sup>[9,29]</sup>. 在分子设计过程中如何合理平衡空穴传输能力与光学透过率是目前HTMs研究中的关键问题之一. 咪唑基HTMs因其优异的空穴传输能力和化学稳定性而广泛应用于PVSCs中, 归因于其刚性平面稠环结构有利于高效电荷传输, 以及适中的共轭尺寸和优异的结构可修饰性<sup>[30~33]</sup>. 本研究设计并合成了2种基于咪唑与3,3'-苯并[e]环戊[b]吡啶取代三联苯主链的新型聚合物HTMs, 即PBN-3,6-Cz和PBN-2,7-Cz. 通过构筑扭曲的聚合物主链构型, 有效提升了材料的光学透明性, 2种聚合物在350~450 nm范围内的平均透过率超过94%, 显著高于PTAA的82.3%. 进一步地, 通过改变咪唑单元的连接位点, 有效调控了其空穴传输性能, 并促进了钙钛矿薄膜的结晶生长. 基于PBN-2,7-Cz的反式器件实现18.21%的PCE, 优于基于PTAA的参比器件(18.07%), 同时表现出更高的短路电流密度与运行稳定性. 研究表明, 通过合理设计聚合物主链结构可实现光学透明性与电学性能的协同优化, 为高性能、高透光性HTMs的开发提供了新的分子设计策略.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

本实验过程中使用的干燥甲苯通过金属钠干燥得到, 干燥二氯甲烷通过氢化钙干燥得到. 原料1-溴-3-碘-5-甲氧基苯(化合物1)与9-(1-辛基萘基)咪唑-2,7-双(硼酸频哪醇酯)从上海泰坦科技股份有限公司购得. 7,7a,8,9,10,10a-六氢苯并[e]环戊

并[b]吡啶(化合物2)按文献方法合成<sup>[34]</sup>. CsI、甲脒碘化物(FAI)和甲基溴化铵(MABr)购自Dysol(澳大利亚), PbI<sub>2</sub>和PbBr<sub>2</sub>购自TCI. PTAA、C<sub>60</sub>和浴铜灵(BCP)购自西安宝莱特科技公司. 其他试剂均是从上海泰坦科技股份有限公司、萨恩化学技术(上海)有限公司、百灵威科技有限公司等公司购买.

### 1.2 合成方法

#### 1.2.1 化合物3的合成

在氮气保护下, 将化合物1 (1-溴-3-碘-5-甲氧基苯; 4.00 g, 12.8 mmol)和化合物2 (7,7a,8,9,10,10a-六氢苯并[e]环戊并[b]吡啶; 2.68 g, 12.8 mmol)加入200 mL Schlenk瓶中, 随后向瓶中加入碘化亚铜(CuI, 0.24 g, 1.28 mmol)、氢氧化钾(KOH, 3.59 g, 63.9 mmol)和1,10-菲罗啉(0.23 g, 1.28 mmol). 向混合体系注入40 mL干燥甲苯, 于120 °C加热反应48 h. 冷却至室温后加水淬灭反应, 经二氯甲烷(DCM)萃取, 无水硫酸钠干燥, 旋蒸除去有机层溶剂, 最终通过硅胶柱层析纯化(洗脱剂: 石油醚(PE)/DCM = 4/1, V/V), 获得灰色黏稠油状产物(3.03 g, 产率60%), 即化合物3. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, Chloroform-d,  $\delta$ ): 7.76 (d,  $J$ =7.8 Hz, 1H, ArH), 7.69 (d,  $J$ =8.4 Hz, 1H, ArH), 7.63 (d,  $J$ =8.8 Hz, 1H, ArH), 7.43 (t,  $J$ =7.4 Hz, 1H, ArH), 7.38 (d,  $J$ =8.8 Hz, 1H, ArH), 7.26~7.22 (m, 1H, ArH), 7.06 (s, 1H, ArH), 6.79 (s, 1H, ArH), 6.69 (s, 1H, ArH), 4.89~4.80 (m, 1H, -CH-), 4.22~4.17 (m, -CH-), 3.80 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 2.28~2.20 (m, 1H, -CH<sub>2</sub>-), 2.05~1.96 (m, 3H, -CH<sub>2</sub>-), 1.73~1.64 (m, 1H, -CH<sub>2</sub>-), 1.62~1.58 (m, 1H, -CH<sub>2</sub>-).

#### 1.2.2 化合物4的合成

在氮气保护下, 将1,4-苯二硼酸(0.50 g, 3.02 mmol)和化合物3 (2.44 g, 6.18 mmol)加入200 mL Schlenk瓶中, 向体系注入18 mL脱气四氢呋喃(THF)和9 mL脱气去离子水. 随后在氮气氛下加入四(三苯基膦)钯(Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 0.14 g, 0.12 mmol)和碳酸钾(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1.25 g, 9.05 mmol). 将反应体系于85 °C加热48 h, 冷却至室温后经DCM萃取, 无水硫酸钠干燥, 旋蒸除去有机相溶剂, 最后通过硅胶柱层析纯化(洗脱剂: PE/DCM = 2/1, V/V), 得到黄色固体(1.32 g, 产率62%), 即化合物4. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, chloroform-d,  $\delta$ ): 7.76 (d,  $J$ =8.2 Hz, 2H, ArH), 7.73~7.67 (m, 6H,

ArH), 7.64 (d,  $J=8.8$  Hz, 2H, ArH), 7.51~7.37 (m, 4H, ArH), 7.23 (t,  $J=7.4$  Hz, 2H, ArH), 7.19 (s, 2H, ArH), 6.89 (s, 2H, ArH), 6.83 (s, 2H, ArH), 5.00~4.95 (m, 2H, -CH-), 4.32~4.19 (m, 2H, -CH-), 3.90 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>), 2.32~2.22 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 2.12~1.99 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-), 1.75~1.68 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.68~1.60 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-).

### 1.2.3 化合物5的合成

在氮气保护下, 将化合物4 (1.00 g, 1.42 mmol) 与 30 mL 干燥DCM加入 200 mL Schlenk 瓶中. 体系冷却至-78 °C后, 用注射器缓慢滴加三溴化硼(BBr<sub>3</sub>)的DCM溶液(1 mol/L, 1.78 mL). 混合液升温至室温并搅拌 48 h, 随后用冰水谨慎淬灭反应, 以乙酸乙酯(EA)萃取. 收集有机相经饱和食盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 旋蒸除去有机层溶剂, 粗产物通过硅胶柱层析纯化(洗脱剂: PE/EA = 4/1,  $V/V$ ), 获得黄色固体(0.78 g, 产率 81%), 即化合物5. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, chloroform-d,  $\delta$ ): 7.75 (d,  $J=8.2$  Hz, 2H, ArH), 7.69 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H, ArH), 7.63 (d,  $J=7.4$  Hz, 6H, ArH), 7.43 (t,  $J=8.2$  Hz, 4H, ArH), 7.23 (t,  $J=7.4$  Hz, 2H, ArH), 7.15 (s, 2H, ArH), 6.86~6.82 (m, 2H, ArH), 6.74 (s, 2H, ArH), 4.98~4.88 (m, 2H, -CH-), 4.27~4.19 (m, 2H, -CH-), 2.33~2.21 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 2.10~2.07 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 2.03~1.98 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 1.74~1.65 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-). HR-MS:  $m/z$  calculated for C<sub>48</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 677.3168 [M+H<sup>+</sup>], found 677.3158 [M+H<sup>+</sup>].

### 1.2.4 化合物BN的合成

在氮气保护下, 将化合物5 (0.70 g, 1.03 mmol)、*N*-乙基二异丙胺(DIPEA, 0.53 g, 4.14 mmol)与 30 mL 干燥DCM加入 200 mL Schlenk 反应瓶中. 体系冷却至 0 °C (冰水浴)后, 用注射器缓慢滴加三氟甲基磺酸酐(Tf<sub>2</sub>O, 1.46 g, 5.17 mmol). 混合液升温至室温搅拌 4 h, 随后用冰水谨慎淬灭反应, EA 萃取. 收集有机相经饱和食盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 旋蒸除去有机层溶剂, 粗产物通过硅胶柱层析纯化(洗脱剂: PE/EA=5/1,  $V/V$ ), 获得黄色固体(0.73 g, 产率 75%), 即化合物BN. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, chloroform-d,  $\delta$ ): 7.80 (d,  $J=8.2$  Hz, 2H, ArH), 7.74~7.68 (m, 8H, ArH), 7.56 (s, 2H, ArH), 7.49~7.45 (m, 4H, ArH), 7.30 (s, 2H, ArH), 7.20 (s, 2H,

ArH), 7.08 (s, 2H, ArH), 5.00~4.89 (m, 2H, -CH-), 4.36~4.23 (m, 2H, -CH-), 2.36~2.25 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 2.18~2.00 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-), 1.77~1.61 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-). <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, chloroform-d,  $\delta$ ): 150.80, 145.93, 143.41, 142.79, 139.56, 130.75, 129.53, 128.84, 128.39, 127.79, 126.79, 126.75, 122.86, 122.53, 116.31, 111.97, 111.75, 109.73, 70.31, 44.96, 34.86, 33.90, 29.71, 24.96. HR-MS:  $m/z$  calculated for C<sub>50</sub>H<sub>38</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>: 941.2154 [M+H<sup>+</sup>], found 941.2123 [M+H<sup>+</sup>].

### 1.2.5 聚合物PBN-3,6-Cz的合成

将化合物BN (100 mg, 0.11 mmol)与 9-(1-辛基壬基)咔唑-3,6-双(硼酸频哪醇酯) (化合物6, 70 mg, 0.11 mmol)加入 100 mL Schlenk 反应瓶中, 氩气置换三次. 在氩气保护下注入脱气甲苯/水混合溶剂(8/3,  $V/V$ ), 随后加入四(三苯基膦)钯 (12 mg, 0.011 mmol)、碳酸钾(118 mg, 0.85 mmol)和四丁基硫酸氢铵(72 mg, 0.21 mmol). 氩气氛围中 110 °C回流反应 72 h, 依次加入苯硼酸与溴苯进行聚合物封端. 冷却至室温后, 将反应液滴入甲醇中沉降, 收集沉淀物. 粗产物依次经甲醇、丙酮、正己烷和氯仿索氏提取纯化, 收集氯仿相溶液旋蒸浓缩, 再经氯仿-甲醇体系反复重沉淀, 最终获得灰色粉末状聚合物(45 mg, 收率 40%). 凝胶渗透色谱(THF 为流动相):  $M_n=6.35$  kDa,  $M_w=9.08$  kDa,  $D=1.43$ . <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, chloroform-d,  $\delta$ ): 8.54~8.12 (m, ArH), 7.96~7.38 (m, ArH), 7.37~6.91 (m, ArH), 5.18~4.86 (m, -CH-), 4.71~4.53 (m, -CH-), 4.35~4.16 (m, -CH-), 2.41~1.88 (m, -CH<sub>2</sub>-), 1.75~1.50 (m, -CH<sub>2</sub>-), 1.34~1.04 (m, -CH<sub>2</sub>-), 0.92~0.74 (m, -CH<sub>3</sub>).

### 1.2.6 聚合物PBN-2,7-Cz的合成

将化合物BN (80 mg, 0.090 mmol)与 9-(1-辛基壬基)咔唑-2,7-双(硼酸频哪醇酯) (化合物7, 56 mg, 0.090 mmol)加入 100 mL Schlenk 反应瓶中, 氩气置换 3 次. 在氩气保护下注入脱气甲苯/水混合溶剂(8/3,  $V/V$ ), 随后加入四(三苯基膦)钯(9.8 mg, 9.0  $\mu$ mol)、碳酸钾(94 mg, 0.68 mmol)和四丁基硫酸氢铵(58 mg, 0.17 mmol). 氩气氛围中 110 °C回流反应 72 h, 依次加入苯硼酸与溴苯进行聚合物封端. 冷却至室温后, 将反应液滴入甲醇中沉降, 收集沉淀物. 粗产物依次经甲醇、

丙酮、正己烷和氯仿索氏提取纯化, 收集氯仿相溶液旋蒸浓缩, 再经氯仿-甲醇体系反复重沉淀, 最终获得灰色粉末状聚合物(70 mg, 收率76%). 凝胶渗透色谱(THF为流动相):  $M_n=6.48$  kDa,  $M_w=10.2$  kDa,  $D=1.58$ .  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, chloroform-d,  $\delta$ ): 8.33~8.12 (m, ArH), 8.06~7.38 (m, ArH), 7.34~7.15 (m, ArH), 5.15~4.97 (m, -CH-), 4.80~4.60 (m, -CH-), 4.39~4.20 (m, -CH-), 2.83~2.59 (m, -CH<sub>2</sub>-), 2.51~1.90 (m, -CH<sub>2</sub>-), 1.88~1.49 (m, -CH<sub>2</sub>-), 1.44~0.92 (m, -CH<sub>2</sub>-), 0.87~0.54 (m, -CH<sub>3</sub>).

### 1.3 钙钛矿太阳能电池器件与单空穴器件制备

以聚合物PTAA、PBN-3,6-Cz和PBN-2,7-Cz分别作为非掺杂HTMs应用于反式平面PVSCs的制备, 器件结构为ITO/HTM/perovskite/C<sub>60</sub>/BCP/Ag, 其中钙钛矿光活性层为Cs<sub>0.05</sub>(FA<sub>0.95</sub>MA<sub>0.05</sub>)<sub>0.95</sub>Pb(I<sub>0.95</sub>Br<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub> (FA: NH=CHNH<sub>3</sub><sup>+</sup>; MA: CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>). 具体包括以下步骤.

(1)玻璃/ITO基底(15  $\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$ )依次经过洗涤剂、去离子水、丙酮和乙醇超声清洗20 min. 然后, 将玻璃/ITO基底移入烘箱在100  $^\circ\text{C}$ 下烘干, 接着用臭氧等离子体处理10 min后, 转移至氮气氛围手套箱内.

(2)在ITO基底上, 以PTAA、PBN-3,6-Cz和PBN-2,7-Cz为原料, 分别配置成浓度为2.0、1.5和1.0  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的氯仿溶液, 以5000  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速旋涂到ITO基底上, 旋涂时间为30 s, 随后在90  $^\circ\text{C}$ 下退火10 min, 得到ITO/HTM样品.

(3)将CsI、FAI、MABr、PbI<sub>2</sub>和PbBr<sub>2</sub>按一定比例溶于DMF和DMSO(体积比为4:1)混合溶剂中, 配制成化学组成为Cs<sub>0.05</sub>(FA<sub>0.95</sub>MA<sub>0.05</sub>)<sub>0.95</sub>Pb(I<sub>0.95</sub>Br<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub>的钙钛矿前驱体溶液(浓度为1.48  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 然后向前驱体溶液中加入15 mol%的MACl以优化结晶过程. 钙钛矿溶液以5000  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度旋涂在ITO/HTM基底上30 s, 旋涂过程均在室温下进行. 在旋涂过程结束前12 s, 缓慢滴加150  $\mu\text{L}$ 氯苯到薄膜中心. 所得钙钛矿薄膜先在65  $^\circ\text{C}$ 下退火5 min, 随后在100  $^\circ\text{C}$ 下退火15 min, 得到3个ITO/HTL/perovskite样品.

(4)在高真空( $<5.33\times 10^{-4}$  Pa)条件下, 在ITO/HTL/perovskite样品上依次沉积C<sub>60</sub>(20 nm)、BCP(6 nm)和Ag电极(100 nm), 并通过金属掩膜限定器件面积为0.105  $\text{cm}^2$ , 最终得到3个ITO/

HTL/perovskite/C<sub>60</sub>/BCP/Ag器件.

单空穴器件结构为ITO/PEDOT:PSS/HTM/MoO<sub>3</sub>/Ag, 器件制备操作如下: 首先采用洗涤剂、去离子水、正己烷、丙酮和乙醇对ITO玻璃基底进行超声清洗(各步骤均为20 min); 随后将基底用氮气吹干, 并经氧等离子体处理10 min. 将PEDOT:PSS(Heraeus Clevis P VP A 4083)以3000  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速在ITO基片上旋转涂覆40 s, 140  $^\circ\text{C}$ 加热15 min后转移至氮气保护的手套箱中. 配制浓度为10  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的PBN-3,6-Cz和PBN-2,7-Cz氯仿溶液, 分别制备HTM层, 溶液在充满氮气的手套箱中以1500  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速旋涂至衬底上, 最后在高真空( $6.77\times 10^{-4}$  Pa)下依次蒸镀沉积MoO<sub>3</sub>层与Ag电极, 完成单空穴器件制备.

### 1.4 材料表征与器件测试

核磁共振氢谱( $^1\text{H-NMR}$ )和碳谱( $^{13}\text{C-NMR}$ )在Bruker Avance 400 MHz或600 MHz仪器上进行测定; 高分辨质谱(HR-MS): 在Bruker Daltonics Solari X 7.0T 高分辨傅里叶变换质谱仪上测得, 离子化方式为大气压化学电离(APCI); 聚合物的分子量及多分散指数( $D$ )由Agilent PL-GPC 220 凝胶渗透色谱仪(GPC)在室温下测得, 以四氢呋喃为洗脱液, 采用聚苯乙烯标准曲线校准. 热重分析(TGA)由SDT Q600仪器测得, 在氮气氛围中以10  $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速度测试, 测试范围为30~500  $^\circ\text{C}$ . 示差扫描量热法(DSC)由Diamond DSC2500仪器测得, 在氮气氛围中以10  $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速度测试. 紫外-可见吸收光谱和透射光谱在PerkinElmer Lamda 750s 光谱仪上进行测定. 紫外-可见吸收光谱的薄膜样品通过将其氯仿溶液(10  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 40  $\mu\text{L}$ )滴至洁净的1.5  $\text{cm}\times 1.5$   $\text{cm}$ 的载玻片上, 以1000  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速持续60 s旋涂成膜. 透射光谱的薄膜样品通过将其氯仿溶液(2  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 40  $\mu\text{L}$ )滴至洁净的1.5  $\text{cm}\times 1.5$   $\text{cm}$ 的ITO基底上, 以5000  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速持续60 s旋涂成膜, 随后在90  $^\circ\text{C}$ 下退火10 min. 循环伏安(CV)曲线在脱气的乙腈中, 以四丁基铵六氟磷酸盐( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , 0.1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )作为电解质, 在CHI600E 电化学分析仪(上海辰华仪器有限公司)上进行测定. 采用三电极体系, 分别以铂圆盘、铂丝和银/氯化银作为工作电极、对电极和参比电极. 接触角由Dataphysics OCA 15EC仪器测得. 钙钛矿薄膜

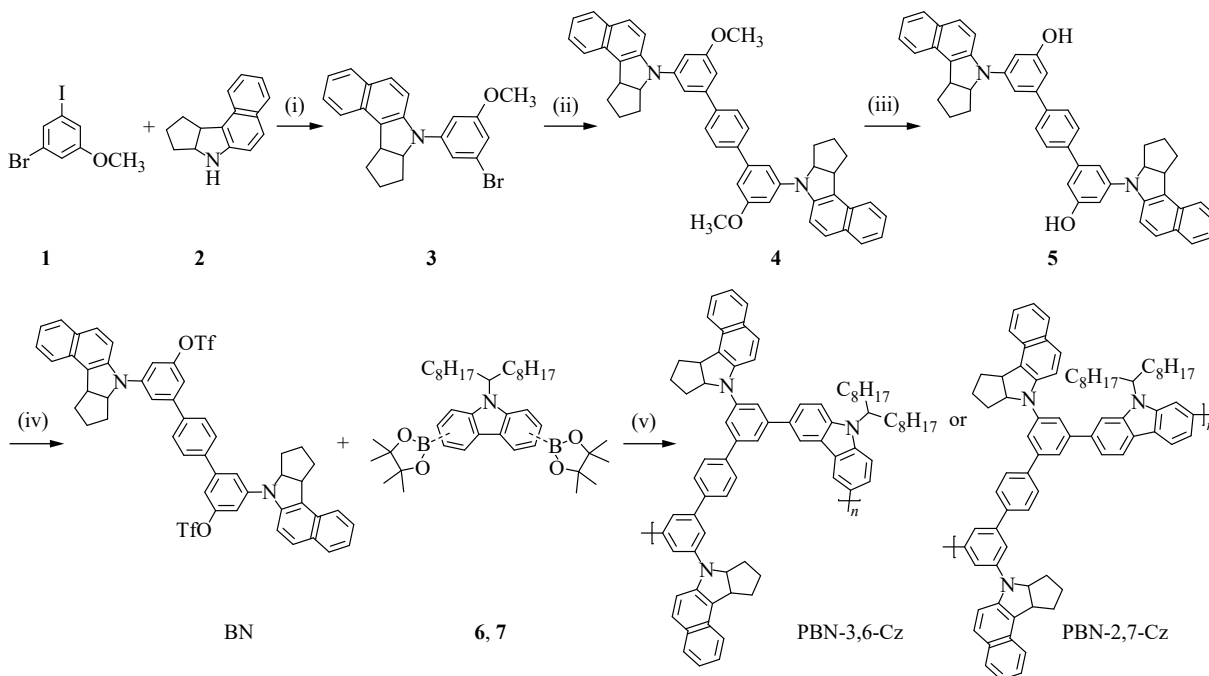
形貌通过扫描电子显微镜(SEM, GeminiSEM300, 卡尔蔡司公司)测得.

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物合成与理论计算

咔唑是一种由吡咯与双苯环构成的三元稠环, 因其良好空穴传输能力, 常作为分子砌块用于有机光电功能材料的构建当中<sup>[35-38]</sup>. 在本工作中, 我们引入咔唑单元(Cz)与具有三维扭曲特性的3,3'-苯并[e]环戊[b]吡咯取代对三联苯(BN)作为共聚单元, 旨在构建具有高透光性的非掺杂HTMs. 扭曲的聚合物主链结构可有效抑制分子链间的紧密 $\pi$ - $\pi$ 堆积, 从而提升材料在可见光区的透过率, 减少寄生吸收. 然而, 扭曲构型通常会降低空穴迁移率<sup>[39]</sup>, 因此在BN单元的侧链中引入了平面性好、富电子的苯并[e]环戊[b]吡咯基团, 以辅助实现高效的电荷传输, 并通过调节咔唑单元上的反应位点, 成功设计合成了2种新型聚合物HTMs, 即3,6-位桥连的PBN-3,6-Cz和

2,7-位桥连的PBN-2,7-Cz. PBN-3,6-Cz和PBN-2,7-Cz的合成路线如图1所示. 以1-溴-3-碘-5-甲氧基苯(**1**)与7,7a,8,9,10,10a-六氢苯并[e]环戊并[b]吡咯(**2**)为起始原料, 经Ullmann偶联反应得到中间体**3**. 继而, 化合物**3**与1,4-苯二硼酸通过Suzuki偶联反应生成化合物**4**, 其后在三溴化硼作用下发生脱甲基反应, 得到化合物**5**. 在碱性条件下, 化合物**5**的羟基与三氟甲磺酸酐(Tf<sub>2</sub>O)反应生成双官能团单体BN, 产率约为75%. 以BN为共聚单元, 分别与9-(1-辛基壬基)咔唑-3,6-双(硼酸频哪醇酯)(化合物**6**)和9-(1-辛基壬基)咔唑-2,7-双(硼酸频哪醇酯)(化合物**7**)进行Suzuki偶联聚合反应, 获得聚合物产物PBN-3,6-Cz和PBN-2,7-Cz, 产率分别为40%和76%. 以四氢呋喃为流动相, 通过凝胶渗透色谱(GPC)测得2种聚合物的数均分子量( $M_n$ )分别为6.35 kDa和6.48 kDa, 重均分子量( $M_w$ )分别为9.08和10.2 kDa, 对应的多分散指数( $D$ )为1.43和1.58, 2种聚合物表现出相近的分子量及分子量分布.



**Fig. 1** Synthetic route to PBN-3,6-Cz and PBN-2,7-Cz. Reagents and conditions: (i) CuI, 1,10-phenanthroline, KOH, toluene, reflux; (ii) 1,4-phenylenediboric acid, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF/H<sub>2</sub>O, 70 °C; (iii) BBr<sub>3</sub>, DCM, -78 °C to room temperature; (iv) Tf<sub>2</sub>O, DIPEA, DCM, 0 °C to room temperature; (v) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF/H<sub>2</sub>O, 70 °C.

为了探究聚合物主链的分子构型, 采用密度泛函理论(DFT)在B3LYP/6-31G(d,p)基组下对PBN-3,6-Cz与PBN-2,7-Cz的重复单元进行了理论计算. 如图2(a)和2(b)所示, 2种聚合物的主链

均呈现明显的扭转构型, 其中BN片段与咔唑单元之间的二面角均约为37.4°. 此外, 侧链苯并[e]环戊[b]吡咯片亦表现出非平面取向, 其与苯环间的二面角超过40°. 这种分子内扭转可有效

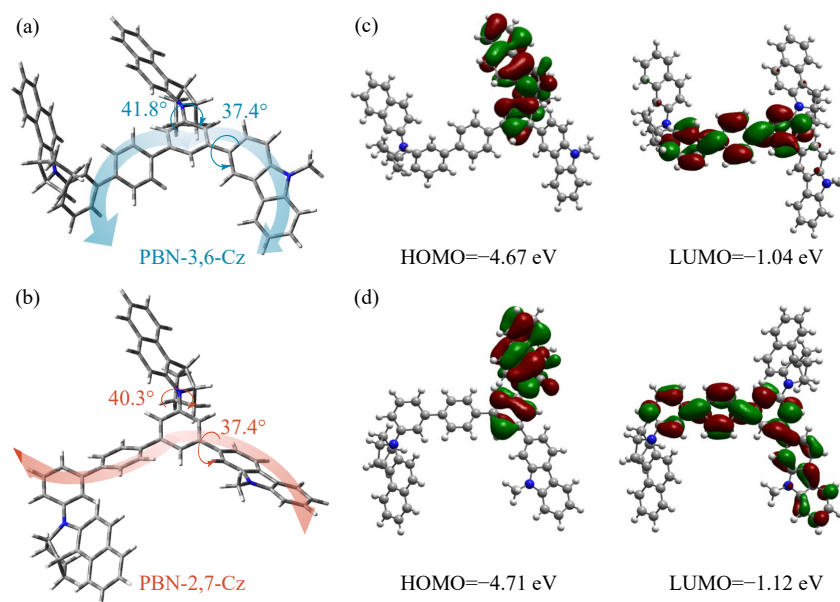


Fig. 2 DFT calculated molecular conformations and HOMO-LUMO of fragments of (a, c) PBN-3,6-Cz and (b, d) PBN-2,7-Cz.

抑制分子的过度 $\pi$ - $\pi$ 堆积,有助于提高空穴传输材料的溶液加工性能.进一步的构型分析表明,咪唑取代位点的改变显著影响了BN片段在主链中的排列取向(电子支持信息图S1).PBN-3,6-Cz主链呈较为缠结的扭转构型,而PBN-2,7-Cz则表现出相对伸展的分子骨架结构.这一构型差异可能导致两者在堆积方式及载流子传输路径上的差异.进一步地,计算了不同片段的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)能级(图2(c)和2(d)).两者的HOMO主要分布在侧链单元上,而LUMO主要分布在聚合物主链上,HOMO/LUMO能级分别为-4.67/-1.04 eV和-4.71/-1.12 eV.其中,归因于3,6-取代的咪唑单元具有更强的给电子能力,PBN-3,6-Cz表现出比PBN-2,7-Cz更浅的HOMO能级,但其相对扭曲的主链结构则缩短了有效共轭长度,因此表现出更宽的能级差.

## 2.2 聚合物的光学、电化学及热学性质

为了探究聚合物的光学特性,测定了PBN-

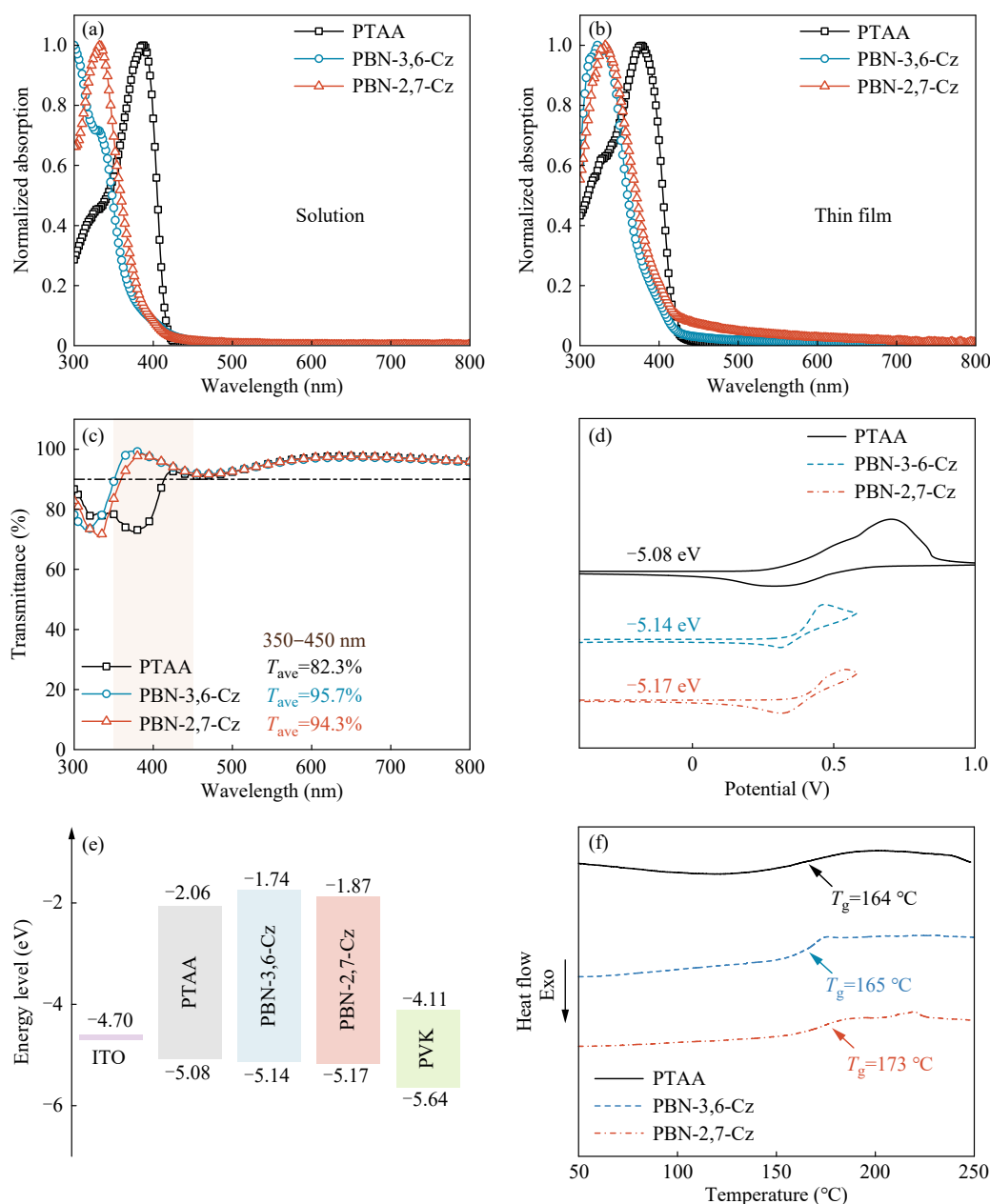
3,6-Cz和PBN-2,7-Cz在氯仿溶液和薄膜状态下的紫外-可见吸收光谱(图3(a)和3(b)),相关数据见表1,并以常用空穴传输材料PTAA作为参比.在氯仿溶液中,PBN-3,6-Cz和PBN-2,7-Cz则表现出比PTAA更加蓝移的吸收峰(图3(a)),具有更宽的光学带隙.这一趋势在薄膜吸收光谱中同样得到验证(图3(b)),PBN-3,6-Cz和PBN-2,7-Cz最大吸收峰分别位于323和333 nm,较PTAA薄膜最大吸收峰(377 nm)分别蓝移了54和44 nm.依据Tauc图(电子支持信息图S2)拟合,二者的光学带隙( $E_g^{\text{opt}}$ )分别为3.40和3.30 eV,均明显大于PTAA(3.02 eV).HTM薄膜的透射光谱如图3(c)所示,PBN-3,6-Cz和PBN-2,7-Cz在350~450 nm区间的平均透过率( $T_{\text{ave}}$ )超过94%,远高于PTAA(82.3%).这种高透过特性有助于降低反式PVSCs中空穴传输层的寄生吸收,从而提升器件的光吸收效率.

随后,采用循环伏安(CV)测试对聚合物的电化学能级进一步分析,测试结果如图3(d)所

Table 1 Thermal, optical, and electrochemical properties of polymers.

Polymer	$\lambda_{\text{max}}^{\text{sol a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{film b}}$ (nm)	$E_g^{\text{opt c}}$ (eV)	$E_{\text{HOMO}}^{\text{d}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}^{\text{e}}$ (eV)	$T_d$ (°C)	$T_g$ (°C)
PTAA	387	377	3.02	-5.08	-2.06	504	164
PBN-3,6-Cz	-	323	3.40	-5.14	-1.74	401	165
PBN-2,7-Cz	333	333	3.30	-5.17	-1.87	361	173

<sup>a</sup> The solution sample was dissolved in chloroform solution (0.01 mg·mL<sup>-1</sup>); <sup>b</sup> The film sample was formed on glass by spin-casting a chloroform solution (10 mg·mL<sup>-1</sup>); <sup>c</sup> Obtained from the Tauc plot of the polymer films; <sup>d</sup> Estimated based on the onset oxidation potentials in CV,  $E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}} - E_{\text{Fc/Fc}^+} + 4.80)$ ; <sup>e</sup> Estimated based on the equation of  $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_g^{\text{opt}}$ .



**Fig. 3** UV absorption spectra of PTAA, PBN-3,6-Cz and PBN-2,7-Cz (a) in chloroform solution (0.01 mg·mL<sup>-1</sup>) and (b) thin films; (c) Transparent spectra of PTAA, PBN-3,6-Cz and PBN-2,7-Cz thin films in ITO substrate; (d) The CV curves of PBN-3,6-Cz and PBN-2,7-Cz film versus Fc<sup>+</sup>/Fc measured in 0.1 mol·L<sup>-1</sup> [nBu<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> acetonitrile solutions; (e) Energy diagrams of PBN-3,6-Cz and PBN-2,7-Cz; (f) DSC curves of PBN-3,6-Cz and PBN-2,7-Cz with a heating rate of 10 °C·min<sup>-1</sup>.

示. 以二茂铁(Fc)电势  $E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+}$  为参照, 根据 CV 测得聚合物氧化电势  $E_{\text{ox}}$ , 可利用公式  $E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}} - E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+} + 4.80)$  计算得到 PTAA、PBN-3,6-Cz 和 PBN-2,7-Cz 的 HOMO 能级分别为 -5.08、-5.14 和 -5.17 eV. 其中, PBN-3,6-Cz 和 PBN-2,7-Cz 均表现出比 PTAA 略低的 HOMO 能级, 这主要归因于 PTAA 主链中三苯胺单元更强的给电子能力<sup>[27]</sup>. 结合  $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$  推算, 其 LUMO 能级分别为 -2.06、-1.74 和 -1.87 eV. 如图 3(e) 所示, PBN-3,6-Cz 和 PBN-

2,7-Cz 均与钙钛矿价带能级匹配良好, 这有助于高效的空穴提取和传输; 同时, 其较高的 LUMO 能级可有效阻挡电子传输, 减少界面复合<sup>[40]</sup>.

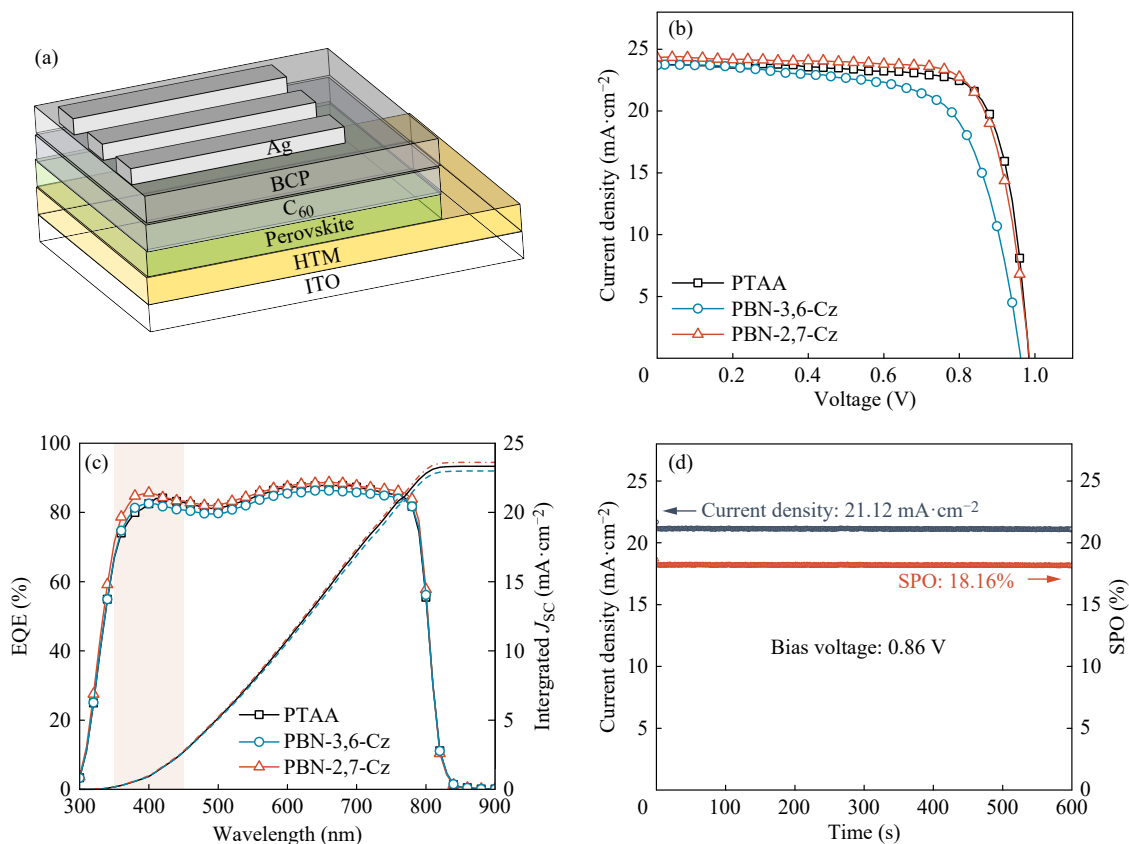
通过热重分析(TGA)和示差扫描量热(DSC)对所得两种聚合物的热学性能进行了评估. 以材料 5% 质量损失对应的温度作为热分解温度( $T_d$ ), 获得 PBN-3,6-Cz 和 PBN-2,7-Cz 的  $T_d$  分别为 401 和 361 °C (电子支持信息图 S3), 说明两者均具有优异的热稳定性. DSC 测试结果(图 3(f))则表明,

PBN-3,6-Cz和PBN-2,7-Cz的玻璃化转变温度( $T_g$ )分别达到165和173 °C, 可以和PTAA的 $T_g$ 相媲美(164 °C). 对于HTMs而言, 较高的 $T_g$ 将有助于材料在电池长时间运行过程中维持薄膜形貌及界面状态的稳定性<sup>[41]</sup>.

### 2.3 钙钛矿太阳能电池光伏性能

以PBN-3,6-Cz和PBN-2,7-Cz作为HTMs通过溶液旋涂加工制备了器件结构为ITO/HTM/

Perovskite/C<sub>60</sub>/BCP/Ag(图4(a))的PVSCs器件, 其中钙钛矿光活性层组分为Cs<sub>0.05</sub>(FA<sub>0.95</sub>MA<sub>0.05</sub>)<sub>0.95</sub>Pb-(I<sub>0.95</sub>Br<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub>, 并通过调控HTMs溶液浓度优化器件性能(电子支持信息表S1). 同时, 以常用的聚合物PTAA为空穴传输层制备了对照器件. 需要说明的是, 为了更加清晰地对比底界面透过性对器件性能的影响, 本研究并未采用常规的上界面钝化方法对钙钛矿薄膜进行优化.



**Fig. 4** (a) Device structure of the PVSCs devices; (b)  $J$ - $V$  curves and (c) EQE spectra with the integrated  $J_{SC}$  for champion devices based on dopant-free PTAA, PBN-3,6-Cz and PBN-2,7-Cz; (d) Stable output curves of PBN-2,7-Cz-based devices under a constant bias of 0.86 V.

在标准 AM 1.5 G 光照( $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ )条件下, 所得PVSCs器件的电流密度-电压( $J$ - $V$ )特性曲线如图4(b)所示, 相关性能参数列于表2. 基于PBN-2,7-Cz器件实现了最高的PCE (18.21%), 其开路电压( $V_{OC}$ )、短路电流( $J_{SC}$ )和填充因子(FF)分别为0.986 V、 $24.33 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和76.21%, 均优于PTAA和PBN-3,6-Cz器件. 3种器件的外量子效率(external quantum efficiency, EQE)光谱如图4(c)所示. 在300~800 nm的波长范围内, PBN-2,7-Cz器件的EQE值整体高于对照组, 表明其光电响应能力更为优异. 值得注意的是, PBN-2,7-Cz

**Table 2** Photovoltaic parameters of Cs<sub>0.05</sub>(FA<sub>0.95</sub>MA<sub>0.05</sub>)<sub>0.95</sub>Pb-(I<sub>0.95</sub>Br<sub>0.05</sub>)<sub>3</sub>-based dopant-free PVSCs using PTAA, PBN-3,6-Cz and PBN-2,7-Cz as HTMs.

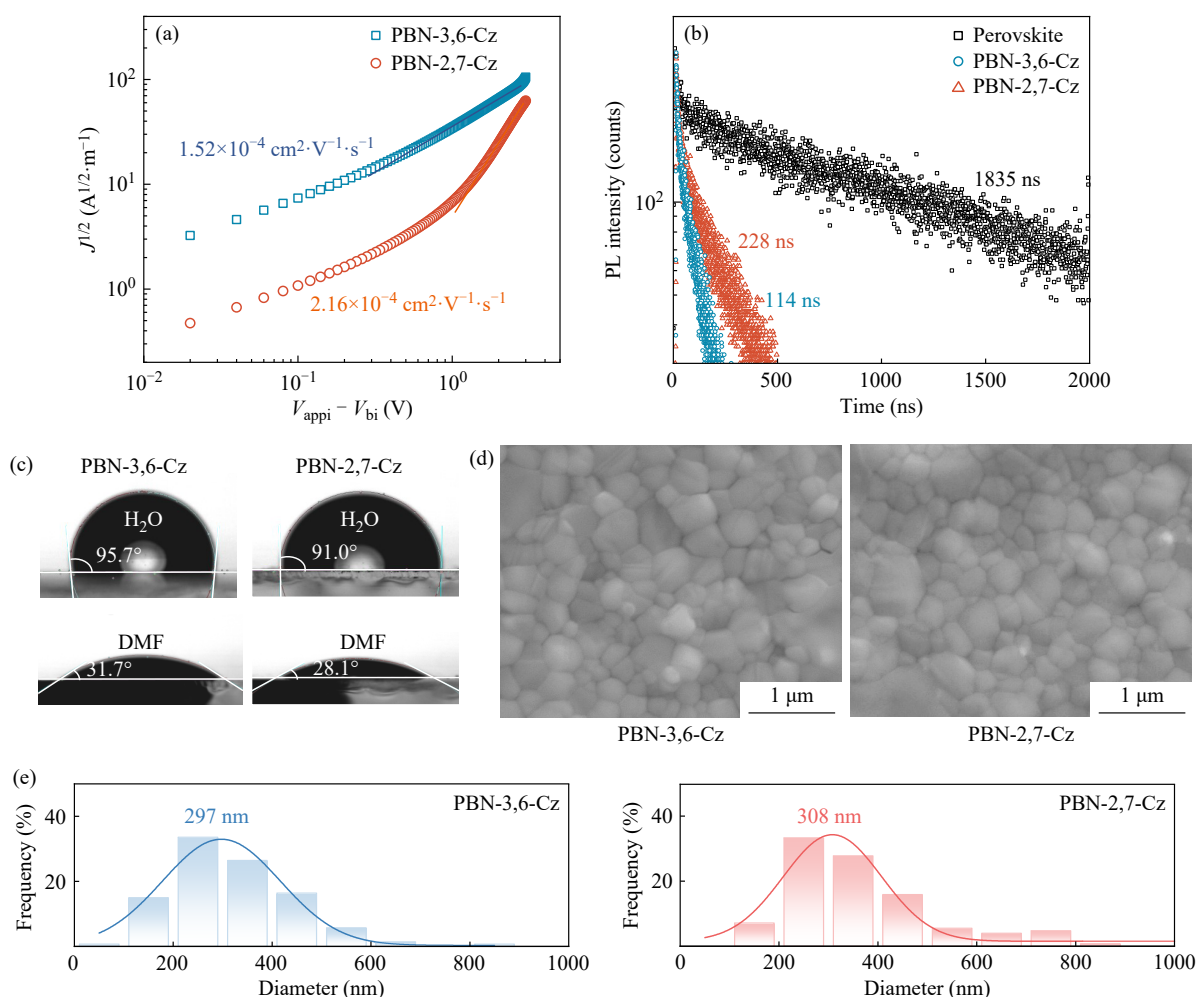
HTMs	$V_{OC}$ (V)	$J_{SC}$ ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	FF (%)	PCE (%)
PTAA	0.984	24.03	76.75	18.07
PBN-3,6-Cz	0.963	23.70	68.30	15.52
PBN-2,7-Cz	0.986	24.33	76.21	18.21

器件在350~450 nm范围内的EQE明显好于PTAA, 说明高透过率HTL降低了在此波段的光损耗. 基于EQE积分得出的 $J_{SC}$ 值分别为23.34、23.00和

23.62 mA·cm<sup>-2</sup>, 与实际  $J-V$  测试结果高度一致, 验证了  $J-V$  数据的可靠性. 在最大功率点附近 (0.86 V 恒定偏压下) 对 PBN-2,7-Cz 器件进行 600 s 持续光照测试 (图 4(d)), 结果显示其仍能保持 18.16% 的 PCE 及 21.12 mA·cm<sup>-2</sup> 的稳定电流输出, 证明该器件具备优异的器件运行稳定性.

为了深入理解 PBN-3,6-Cz 和 PBN-2,7-Cz 器件性能差异的物理机制, 我们对器件的载流子动力学进行了系统研究. 首先采用空间电荷限制电流 (SCLC) 法测试了其单空穴器件的  $J-V$  特性曲线 (图 5(a)). 根据 Mott-Gurney 定律计算得出, PBN-3,6-Cz 和 PBN-2,7-Cz 薄膜的空穴迁移率分别为  $1.52 \times 10^{-4}$  和  $2.16 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>, 均高于 PTAA ( $4.38 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>)<sup>[42]</sup>. 其中, PBN-2,7-Cz 具有更高的空穴迁移率, 体现出其分子构型更有利

于空穴传输. 进一步对 PVK 和 HTM/PVK 复合薄膜进行时间分辨光致发光 (TRPL) 表征 (图 5(b)). 通过对 TRPL 光谱的衰减曲线的拟合, 得到 PBN-3,6-Cz/PVK 和 PBN-2,7-Cz/PVK 薄膜的平均寿命 ( $\tau$ ) 分别为 114 和 228 ns, 均显著低于钙钛矿本征薄膜的 1835 ns, 表明 2 种聚合物材料均能有效促进空穴的提取和传输. 值得注意的是, 尽管 PBN-2,7-Cz 表现出更高的空穴迁移率, 其对应符合薄膜却具有更长的平均光致发光寿命, 这可能源于其上生长的钙钛矿薄膜具有更高的结晶质量. 为探究 HTM 界面对钙钛矿薄膜生长的影响, 通过接触角测试研究了 HTMs 薄膜的表面浸润性. 如图 5(c) 所示, PBN-3,6-Cz 和 PBN-2,7-Cz 薄膜的水接触角均超过 90°, 表明 2 种薄膜均较为疏水, 有助于减少钙钛矿在 HTM 薄膜表面结晶



**Fig. 5** (a)  $J-V$  curves of hole-only devices based on PBN-3,6-Cz and PBN-2,7-Cz; (b) TRPL spectra of perovskite films atop ITO, PBN-3,6-Cz and PBN-2,7-Cz substrates; (c) Contact angles of PBN-3,6-Cz and PBN-2,7-Cz films with respect to water and DMF drop; (d) SEM images of perovskite films atop PBN-3,6-Cz and PBN-2,7-Cz substrates; (e) Grain size distributions of perovskite films on PBN-3,6-Cz and PBN-2,7-Cz based substrates extracted from SEM images.

生长时的晶核数目<sup>[43]</sup>. 同时, 2种薄膜对DMF均表现出良好的浸润性, 其中PBN-2,7-Cz薄膜与DMF的接触角(28.1°)小于PBN-3,6-Cz薄膜(31.7°), 表明PBN-2,7-Cz对钙钛矿前驱液的表面浸润性更好, 有利于钙钛矿薄膜的均匀涂覆<sup>[44]</sup>. 为验证上述推测, 利用SEM对不同基底上生长的钙钛矿薄膜形貌进行表征, 并对SEM图像中的晶粒尺寸进行统计分析. 如图5(d)和5(e)所示, 与PBN-3,6-Cz相比, 在PBN-2,7-Cz基底上生长的钙钛矿膜表面更为平整, 且晶粒平均尺寸相对较大(308 nm). 上述结果表明空穴传输层的结构变化对其电荷传输性能及钙钛矿薄膜的成膜质量有着重要影响<sup>[45,46]</sup>.

从分子设计角度看, 通过在聚合物主链中引入具有强共轭与高扭曲度的BN-Cz结构单元, 实现了高透光率与高空穴迁移率之间的平衡. 一方面, 主链扭曲构型有效抑制了分子间 $\pi$ - $\pi$ 堆积, 从而保持较高的薄膜光学透明性; 另一方面, BN与Cz之间良好的共轭相互作用可获得较为优异的空穴传输效率, 促进界面电荷提取. 由此, PBN-2,7-Cz兼具高透光性和高空穴迁移率, 其器件也因此实现了优于PTAA的EQE和PCE.

此外, 通过调控咪唑的取代位点可有效改变聚合物主链构型, 影响其与钙钛矿前驱液之间的相互作用.

### 3 结论

以咪唑和苯并咪唑为砌块, 构筑了2个具有扭曲主链构型的聚合物HTMs, 并探究了其在反式PVSCs中的应用. 研究表明, 该类聚合物主链的扭曲构型有效降低了空穴传输层对入射光的寄生吸收, 提升了器件的光子利用效率. 通过调控咪唑连接位点, 可精细调节分子共轭结构与空间排列, 在维持高透光率的同时提升空穴迁移率, 并改善钙钛矿薄膜的结晶质量与均匀性, 最终实现界面电荷的高效提取与传输. 基于该类非掺杂聚合物HTMs构筑的反式PVSCs器件表现出较高的 $J_{sc}$ 与PCE, 优于传统PTAA参比器件, 展示出良好的应用潜力. 综上, 本研究通过分子骨架工程与位点调控策略, 在兼顾光学透明性与电荷迁移性能之间实现了协同优化, 揭示了聚合物主链构型在界面特性调控方面的关键作用, 为开发高性能、高透光性、高稳定性的非掺杂聚合物HTMs提供了设计新思路.

### REFERENCES

- 1 Docampo, P.; Ball, J. M.; Darwich, M.; Eperon, G. E.; Snaith, H. J.. Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates. *Nat. Commun.*, **2013**, *4*, 2761.
- 2 Chen, X. Z.; Luo, Q.; Ma, C. Q. Inkjet-printed organic solar cells and perovskite solar cells: progress, challenges, and prospect. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2023**, *41*(8), 1169–1197.
- 3 Bush, K. A.; Palmstrom, A. F.; Yu, Z. J.; Boccard, M.; Cheacharoen, R.; Mailoa, J. P.; McMeekin, D. P.; Hoye, R. L. Z.; Bailie, C. D.; Leijtens, T.; Peters, I. M.; Minichetti, M. C.; Rolston, N.; Prasanna, R.; Sofia, S.; Harwood, D.; Ma, W.; Moghadam, F.; Snaith, H. J.; Buonassisi, T.; Holman, Z. C.; Bent, S. F.; McGehee, M. D. 23.6%-Efficient monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with improved stability. *Nat. Energy*, **2017**, *2*, 17009.
- 4 Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*(17), 6050–6051.
- 5 Li, Z.; Li, B.; Wu, X.; Sheppard, S. A.; Zhang, S. F.; Gao, D. P.; Long, N. J.; Zhu, Z. L. Organometallic-functionalized interfaces for highly efficient inverted perovskite solar cells. *Science*, **2022**, *376*(6591), 416–420.
- 6 National Renewable Energy Laboratory, Best research-cell efficiencies chart. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency>.
- 7 Luo, D. Y.; Yang, W. Q.; Wang, Z. P.; Sadhanala, A.; Hu, Q.; Su, R.; Shivanna, R.; Trindade, G. F.; Watts, J. F.; Xu, Z. J.; Liu, T. H.; Chen, K.; Ye, F. J.; Wu, P.; Zhao, L. C.; Wu, J.; Tu, Y. G.; Zhang, Y. F.; Yang, X. Y.; Zhang, W.; Friend, R. H.; Gong, Q. H.; Snaith, H. J.; Zhu, R. Enhanced photovoltage for inverted planar heterojunction perovskite solar cells. *Science*, **2018**, *360*(6396), 1442–1446.
- 8 Lin, X. S.; Cui, D. Y.; Luo, X. H.; Zhang, C. Y.; Han, Q. F.; Wang, Y. B.; Han, L. Y. Efficiency progress of inverted perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, **2020**, *13*(11), 3823–3847.
- 9 Sun, X. L.; Deng, X.; Li, Z.; Xiong, B. J.; Zhong, C.; Zhu, Z. L.; Li, Z. A.; Jen, A. K. Y. Dopant-free crossconjugated hole-transporting polymers for highly efficient perovskite solar cells. *Adv. Sci.*, **2020**, *7*(13), 1903331.

- 10 Yang, Y. J.; Zhai, M. D.; Wang, H. X.; Chen, C.; Xia, Z. Y.; Liu, C. Y.; Tian, Y.; Cheng, M. Molecular engineering of dibenzo-heterocyclic core based hole-transporting materials for perovskite solar cells. *Chin. Chem. Lett.*, **2025**, 36(5), 110700.
- 11 Yu, X. Y.; Gao, D. P.; Li, Z.; Sun, X. L.; Li, B.; Zhu, Z. L.; Li, Z. A. Green-solvent processable dopant-free hole transporting materials for inverted perovskite solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(11), e202218752.
- 12 Stolterfoht, M.; Caprioglio, P.; Wolff, C. M.; Márquez, J. A.; Nordmann, J.; Zhang, S. S.; Rothhardt, D.; Hörmann, U.; Amir, Y.; Redinger, A.; Kegelmann, L.; Zu, F. S.; Albrecht, S.; Koch, N.; Kirchartz, T.; Saliba, M.; Unold, T.; Neher, D. The impact of energy alignment and interfacial recombination on the internal and external open-circuit voltage of perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, **2019**, 12(9), 2778–2788.
- 13 Sun, X. L.; Yu, X. Y.; Li, Z. A. Recent advances of dopant-free polymer hole-transporting materials for perovskite solar cells. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2020**, 3(11), 10282–10302.
- 14 Sun, X. L.; Zhu, Z. L.; Li, Z. A. Recent advances in developing high-performance organic hole transporting materials for inverted perovskite solar cells. *Front. Optoelectron.*, **2022**, 15(1), 46.
- 15 Li, Z.; Sun, X. L.; Zheng, X. P.; Li, B.; Gao, D. P.; Zhang, S. F.; Wu, X.; Li, S.; Gong, J. Q.; Luther, J. M.; Li, Z. A.; Zhu, Z. L. Stabilized hole-selective layer for high-performance inverted p-i-n perovskite solar cells. *Science*, **2023**, 382(6668), 284–289.
- 16 Gao, D. P.; Li, B.; Sun, X. L.; Liu, Q.; Zhang, C. L.; Qian, L. C.; Yu, Z. X.; Li, X. T.; Wu, X.; Liu, B. Z.; Wang, N.; Vanin, F.; Xia, X. X.; Gong, J.; Li, N.; Zeng, X. C.; Li, Z. A.; Zhu, Z. L. High-efficiency perovskite solar cells enabled by suppressing intermolecular aggregation in hole-selective contacts. *Nat. Photonics*, **2025**, 19(10), 1070–1077.
- 17 Liu, S. W.; Li, J. B.; Xiao, W. S.; Chen, R.; Sun, Z. X.; Zhang, Y.; Lei, X.; Hu, S. F.; Kober-Czerny, M.; Wang, J. N.; Ren, F. M.; Zhou, Q. S.; Raza, H.; Gao, Y.; Ji, Y. T.; Li, S. B.; Li, H.; Qiu, L. B.; Huang, W. C.; Zhao, Y.; Xu, B. M.; Liu, Z. H.; Snaith, H. J.; Park, N. G.; Chen, W. Buried interface molecular hybrid for inverted perovskite solar cells. *Nature*, **2024**, 632(8025), 536–542.
- 18 Li, M. L.; Liu, M.; Qi, F.; Lin, F. R.; Jen, A. K. Self-assembled monolayers for interfacial engineering in solution-processed thin-film electronic devices: design, fabrication, and applications. *Chem. Rev.*, **2024**, 124(5), 2138–2204.
- 19 Yao, Y. G.; Cheng, C. D.; Zhang, C. Y.; Hu, H. L.; Wang, K.; De Wolf, S. Organic hole-transport layers for efficient, stable, and scalable inverted perovskite solar cells. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(44), 2203794.
- 20 Tang, H. C.; Shen, Z. C.; Shen, Y. Z.; Yan, G.; Wang, Y. B.; Han, Q. F.; Han, L. Y. Reinforcing self-assembly of hole transport molecules for stable inverted perovskite solar cells. *Science*, **2024**, 383(6688), 1236–1240.
- 21 Zhang, S.; Ye, F. Y.; Wang, X. Y.; Chen, R.; Zhang, H. D.; Zhan, L. Q.; Jiang, X. Y.; Li, Y. W.; Ji, X. Y.; Liu, S. J.; Yu, M. J.; Yu, F. R.; Zhang, Y. L.; Wu, R. H.; Liu, Z. H.; Ning, Z. J.; Neher, D.; Han, L. Y.; Lin, Y. Z.; Tian, H.; Chen, W.; Stolterfoht, M.; Zhang, L. J.; Zhu, W. H.; Wu, Y. Z. Minimizing buried interfacial defects for efficient inverted perovskite solar cells. *Science*, **2023**, 380(6643), 404–409.
- 22 Zhao, R. M.; Du, Y. C.; Wu, N.; Li, X. Y.; Yuan, W. B.; Ge, S. F.; Xu, Z. W.; Shen, X. Y.; Ma, S. M.; Wang, R. H.; Yang, T. H.; Wang, D. K.; Ren, X. D.; Chen, J. Z.; Zhao, K.; Zhang, W. H. Design of multifunctional phosphonic acid molecule for highly efficient, stable inverted perovskite solar cells. *Sci. China Mater.*, **2025**, 68(12), 4555–4565.
- 23 Xiong, Z.; Zhang, Q.; Cai, K.; Zhou, H. T.; Song, Q.; Han, Z. Y.; Kang, S. Q.; Li, Y. W.; Jiang, Q.; Zhang, X. W.; You, J. B. Homogenized chlorine distribution for >27% power conversion efficiency in perovskite solar cells. *Science*, **2025**, 390(6773), 638–642.
- 24 Tong, X. Y.; Xie, L. S.; Li, J.; Pu, Z. W.; Du, S. Y.; Yang, M. J.; Gao, Y. Y.; He, M. Z.; Wu, S. H.; Mai, Y. H.; Ge, Z. Y. Large orientation angle buried substrate enables efficient flexible perovskite solar cells and modules. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(38), 2407032.
- 25 Ganesan, P.; Nazeeruddin, M. K.; Gao, P. Perovskite solar cells: challenges facing polymeric hole selective materials in p-i-n configuration. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(1), 2409939.
- 26 Zhan, L. Q.; Zhang, S.; Li, Z. H.; Li, W. Z.; Zhang, H. D.; He, J. W.; Ji, X. Y.; Liu, S. J.; Yu, F. R.; Wang, S. R.; Ning, Z. J.; Li, Z.; Stolterfoht, M.; Han, L. Y.; Zhu, W. H.; Xu, Y. S.; Wu, Y. Z. Anchorable polymers enabling ultra-thin and robust hole-transporting layers for high-efficiency inverted perovskite solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(12), e202422571.
- 27 Yin, S.; Luo, X. A.; Tang, F. S.; Xiong, Z. H.; Lin, Y. R.; Yang, W. Y.; Shu, Y. Y.; Wang, Y.; Ying, L. A green-solvent-processable polymer hole transport material for achieving 26.31% efficiency in inverted perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, **2025**, 18(9), 4153–4161.

- 28 Luo, X. A.; Yin, S.; Xiong, Z. H.; Tang, F. S.; Lin, Y. R.; Li, N.; Ying, L. Tuning polymer dipole moment of hole transport materials with a glycol ethyl substituted strategy for inverted perovskite solar cells. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(32), 2426037.
- 29 Tsai, C. H.; Li, N.; Lee, C. C.; Wu, H. C.; Zhu, Z. L.; Wang, L. D.; Chen, W. C.; Yan, H.; Chueh, C. C. Efficient and UV-stable perovskite solar cells enabled by side chain-engineered polymeric hole-transporting layers. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6(27), 12999–13004.
- 30 Guo, Y. X.; He, L. L.; Guo, J. X.; Guo, Y.; Zhang, F. G.; Wang, L. Q.; Yang, H.; Xiao, C. H.; Liu, Y.; Chen, Y. S.; Yao, Z. Y.; Sun, L. C. A phenanthrocarbazole-based dopant-free hole-transport polymer with noncovalent conformational locking for efficient perovskite solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(6), e202114341.
- 31 You, G. F.; Li, L. H.; Wang, S. Q.; Cao, J. B.; Yao, L.; Cai, W. Z.; Zhou, Z. G.; Li, K.; Lin, Z. H.; Zhen, H. Y.; Ling, Q. D. Donor-acceptor type polymer bearing carbazole side chain for efficient dopant-free perovskite solar cells. *Adv. Energy Mater.*, **2022**, 12(2), 2102697.
- 32 Kim, D. W.; Choi, K. H.; Hong, S. H.; Kang, H. S.; Kwon, J. E.; Park, S.; An, B. K.; Park, S. Y. Indoloindole-based hole transporting material for efficient and stable perovskite solar cells exceeding 24% power conversion efficiency. *Adv. Energy Mater.*, **2023**, 13(26), 2300219.
- 33 Wang, X. L.; He, Z. C.; Chen, H. T.; Yao, L.; Li, C. Y.; Lin, X.; Zhou, Z. G.; Li, K.; Wang, W.; Cai, W. Z.; Ling, Q. D.; Zhen, H. Y. Hole-transporting polymers bearing fine-tuning side chains *via* ternary copolymerization strategy for high-performance perovskite solar cells. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(50), 2308435.
- 34 Chen, Y.; Wang, G.; Yang, L.; Wu, J. L.; Melkonyan, F. S.; Huang, Y.; Lu, Z. Y.; Marks, T. J.; Facchetti, A. Novel unsymmetrical squaraine-based small molecules for organic solar cells. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6(4), 847–854.
- 35 Al-Ashouri, A.; Magomedov, A.; Roß, M.; Jošt, M.; Talaikis, M.; Chistiakova, G.; Bertram, T.; Márquez, J. A.; Köhnen, E.; Kasparavičius, E.; Levenco, S.; Gil-Escrig, L.; Hages, C. J.; Schlatmann, R.; Rech, B.; Malinauskas, T.; Unold, T.; Kaufmann, C. A.; Korte, L.; Niaura, G.; Getautis, V.; Albrecht, S. Conformal monolayer contacts with lossless interfaces for perovskite single junction and monolithic tandem solar cells. *Energy Environ. Sci.*, **2019**, 12(11), 3356–3369.
- 36 Radhakrishna, K.; Manjunath, S. B.; Devadiga, D.; Chetri, R.; Nagaraja, A. T. Review on carbazole-based hole transporting materials for perovskite solar cell. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2023**, 6(7), 3635–3664.
- 37 Gratia, P.; Magomedov, A.; Malinauskas, T.; Daskeviciene, M.; Abate, A.; Ahmad, S.; Grätzel, M.; Getautis, V.; Nazeeruddin, M. K. A methoxydiphenylamine-substituted carbazole twin derivative: an efficient hole-transporting material for perovskite solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(39), 11409–11413.
- 38 Jin, C. E.; Zhu, H. M.; Wang, L.; Wang, F.; Zhu, Y. P.; Deng, S. F.; Qi, H. M.; Du, L. Preparation and characterization of cyano-silicon-containing arylacetylene resins and their composites: dual enhancement strategy involving physical interfacial interactions and chemical crosslinking. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2024**, 42(11), 1719–1729.
- 39 Xie, Y. Y.; Wang, X. X.; Chen, Q.; Liu, S. Z.; Yun, Y. K.; Liu, Y.; Chen, C.; Wang, J. G.; Cao, Y. Z.; Wang, F. F.; Qin, T. S.; Huang, W. Dopant-free hole-transporting polycarbazoles with tailored backbones for efficient inverted perovskite solar cells. *Macromolecules*, **2019**, 52(12), 4757–4764.
- 40 Calió, L.; Kazim, S.; Grätzel, M.; Ahmad, S. Hole-transport materials for perovskite solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(47), 14522–14545.
- 41 Jeon, N. J.; Na, H.; Jung, E. H.; Yang, T. Y.; Lee, Y. G.; Kim, G.; Shin, H. W.; Seok, S. I.; Lee, J.; Seo, J. A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells. *Nat. Energy*, **2018**, 3(8), 682–689.
- 42 Kim, Y.; Kim, G.; Jeon, N. J.; Lim, C.; Seo, J.; Kim, B. J. Methoxy-functionalized triarylamine-based hole-transporting polymers for highly efficient and stable perovskite solar cells. *ACS Energy Lett.*, **2020**, 5(10), 3304–3313.
- 43 Bi, C.; Wang, Q.; Shao, Y. C.; Yuan, Y. B.; Xiao, Z. G.; Huang, J. S. Non-wetting surface-driven high-aspect-ratio crystalline grain growth for efficient hybrid perovskite solar cells. *Nat. Commun.*, **2015**, 6, 7747.
- 44 Azmi, R.; Zhumagali, S.; Bristow, H.; Zhang, S. S.; Yazmaciyan, A.; Pininti, A. R.; Utomo, D. S.; Subbiah, A. S.; De Wolf, S. Moisture-resilient perovskite solar cells for enhanced stability. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(12), 2211317.
- 45 Yuan, L. G.; Zhu, W. Y.; Zhang, Y. H.; Li, Y.; Chan, C. C. S.; Qin, M. C.; Qiu, J. H.; Zhang, K. C.; Huang, J. X.; Wang, J. R.; Luo, H. M.; Zhang, Z.; Chen, R. P.; Liang, W. X.; Wei, Q.; Wong, K. S.; Lu, X. H.; Li, N.; Brabec, C. J.; Ding, L. M.; Yan, K. Y. A conformally bonded molecular interface retarded iodine migration for durable perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, **2023**, 16(4), 1597–1609.
- 46 Yu, X. Y.; Wu, F.; Sun, X. L.; Zhu, L. N.; Xia, B. Y.; Li, Z. A. Low-cost dopant-free fluoranthene-based branched hole transporting materials for efficient and stable n-i-p perovskite solar cells. *Chin. Chem. Lett.*, **2024**, 35(10), 109821.

## Research Article

## Highly Transparent Carbazole-based Polymer Hole Transporting Materials for Inverted Perovskite Solar Cells

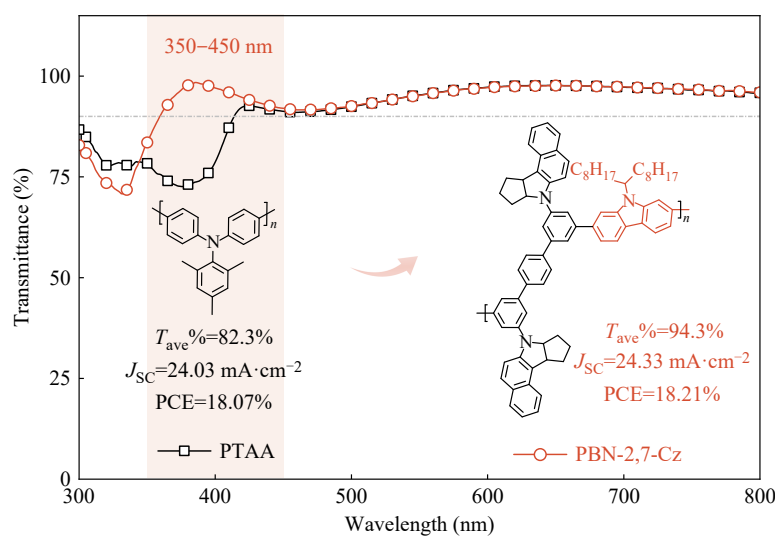
Jin He<sup>1</sup>, Chun-lei Zhang<sup>2</sup>, Xiang-lang Sun<sup>1,3</sup>, Zong-long Zhu<sup>2</sup>, Nan Li<sup>3\*</sup>, Zhong-an Li<sup>1,4\*</sup>

<sup>1</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

<sup>2</sup>Department of Chemistry, <sup>3</sup>Department of Materials Science & Engineering, City University of Hong Kong, Hong Kong 999077)

<sup>4</sup>Research Institute of Huazhong University of Science and Technology in Shenzhen, Shenzhen 518063)

**Abstract** In this study, a new class of highly transparent hole transporting materials (HTMs), namely PBN-3,6-Cz and PBN-2,7-Cz, were designed and synthesized by copolymerizing carbazole with 3,3''-benzo[*e*]-cyclopenta[*b*]indole-substituted *p*-terphenyl units. This molecular design aimed to mitigate parasitic absorption in the hole transport layer of inverted perovskite solar cells (PSCs). Both polymer HTMs exhibited appropriate energy levels and high hole mobility, while achieving optical average transmittance values exceeding 94% in the 350–450 nm range, significantly higher than that of the reference PTAA (82.3%). This high transparency effectively minimized the optical losses from interfacial parasitic absorption. By tailoring the substitution sites of the carbazole units, we further regulated the charge transport properties of the polymers and the crystallization behavior of the perovskite films. As a result, the inverted PSCs based on PBN-2,7-Cz achieved a power conversion efficiency of 18.21% and a short-circuit current density of 24.33 mA·cm<sup>-2</sup>, surpassing the performance of the reference PTAA-based devices (18.07% and 24.03 mA·cm<sup>-2</sup>).



**Keywords** Perovskite solar cells; Hole transporting materials; Conjugated polymers; Carbazole; Transmittance

\* Corresponding authors: Nan Li, E-mail: nanli75@cityu.edu.hk

Zhong-an Li, E-mail: lizha@hust.edu.cn