中北大学学报(自然科学版)
JOURNAL OF NORTH UNIVERSITY OF CHINA(NATURAL SCIENCE EDITION)
2026年 第47卷 第5期(总第229期)
Vol. 47 No. 5 2026(Sum No. 229)

文章编号：1673-3193(2026)05-0707-09 J. North Univ. China, Nat. Sci. Ed., 2026, 47(5): 707-715.

基于咔唑端基的联芳胺类线型空穴传输材料的设计与性能研究

刘 楠[1]，张昭阳[2]，郭玉婷[1]，成 娟[1]

(1. 中北大学 化学与化工学院，山西太原 030051；2. 山西大学 分子科学研究所，山西太原 030006)

摘 要： 针对传统空穴传输材料在钙钛矿太阳能电池中外加掺杂剂依赖性强、长期稳定性易受影响等问题，本文以联苯胺为主导共轭骨架，引入N-正丁基咔唑单元，设计并合成了一种线型D-π-D型小分子空穴传输材料N,N′-二苯基-N,N′-二(N-正丁基咔唑)-4,4′-联苯二胺(HTM-Bu)。通过核磁共振波谱确认目标产物及中间体结构，并采用紫外-可见吸收光谱、荧光发射光谱、热重分析、循环伏安法和理论计算研究其光物理性质、热稳定性、电化学能级及前线分子轨道分布。结果表明，HTM-Bu在约305 nm和355 nm处出现主要吸收峰，光学带隙为3.06 eV；荧光发射峰位于431～451 nm范围内，并随溶剂极性变化呈现一定红移，表现出一定激发态电荷转移特征。热重分析表明主体分子骨架具有较高热稳定性，10%失重温度为444 ℃。循环伏安测试得到最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)能级分别为－5.26 eV和－2.20 eV，与钙钛矿吸光层价带能级较为匹配，有利于空穴提取并抑制电子回传。理论计算显示，HTM-Bu具有扩展的π共轭结构，分子呈线型但非完全共平面，HOMO主要沿联苯胺主链离域分布，LUMO更多分布于咔唑相关区域，在空间上形成一定的电荷分离特征。上述结果表明，HTM-Bu在能级匹配、热稳定性和理论电子结构调控方面具有较为协调的特征，具备作为无掺杂空穴传输材料进一步研究的潜在价值。

关键词： 空穴传输材料；咔唑；联苯胺；线型结构；烷基取代；三芳胺

中图分类号： TM914.4；O621.2 **文献标识码：** A **doi:** 10.62756/jnuc.issn.1673-3193.2026.05.0004

引用格式： 刘楠，张昭阳，郭玉婷，等. 基于咔唑端基的联芳胺类线型空穴传输材料的设计与性能研究[J]. 中北大学学报(自然科学版)，2026，47(5)：707-715.

Liu Nan, Zhang Zhaoyang, Guo Yuting, et al. Design and performance of a carbazole-terminated arylamine-based linear hole transport material[J]. Journal of North University of China(Natural Science Edition), 2026, 47(5): 707-715.

Design and Performance of a Carbazole-Terminated Arylamine-Based Linear Hole Transport Material

Liu Nan[1], Zhang Zhaoyang[2], Guo Yuting[1], Cheng Juan[1]

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;
2. Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: To address the strong dependence of conventional hole transport material (HTM) on external dopants and their susceptibility to compromised long-term stability in perovskite solar cells, a linear D-π-D-type small-molecule hole transport material, N,N′-diphenyl-N,N′-bis(N-n-butylcarbazolyl)-4,4′-biphenyldiamine (HTM-

收稿日期： 2026-05-07

基金项目： 山西省基础研究计划资助项目(20210302124637)

作者简介： 刘 楠(1988－)，女，讲师，博士，主要从事有机功能材料的合成及应用的研究。E-mail: liunan10@nuc.edu.cn。

Bu), was designed and synthesized by using biphenyldiamine as the dominant conjugated backbone and introducing N-butylcarbazole units. The structures of HTM-Bu and intermediates were confirmed by nuclear magnetic resonance spectroscopy. The photophysical properties, thermal stability, electrochemical energy levels, and frontier molecular orbital distributions were investigated by ultraviolet-visible absorption spectroscopy, fluorescence emission spectroscopy, thermogravimetric analysis, cyclic voltammetry, and theoretical calculations. The results show that HTM-Bu exhibits main absorption peaks at approximately 305 nm and 355 nm, with an optical band gap of 3.06 eV. Its fluorescence emission peaks are located in the range from 431 to 451 nm and show a slight red shift with increasing solvent polarity, indicating a certain excited-state charge-transfer character. Thermogravimetric analysis demonstrates that the main molecular framework has high thermal stability, with a 10% weight-loss temperature of 444 ℃. Cyclic voltammetry gives highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy levels of −5.26 eV and −2.20 eV, respectively. These energy levels are well matched with the valence band of the perovskite absorber, which is favorable for hole extraction and suppression of electron back transfer. Theoretical calculations indicate that HTM-Bu possesses an extended π-conjugated structure with a linear but non-fully coplanar molecular configuration. The HOMO is mainly delocalized along the biphenyldiamine backbone, whereas the LUMO is more distributed over the carbazole-related regions, resulting in a certain spatial charge-separation feature. These results suggest that HTM-Bu exhibits coordinated characteristics in terms of energy-level alignment, thermal stability, and theoretical electronic-structure regulation, showing potential value for further study as a dopant-free hole transport material.

Key words: hole transport material; carbazole derivative; benzidine; linear structure; alkyl substitution; triarylamine

0 引 言

钙钛矿太阳能电池(Perovskite Solar Cells, PSCs)具有吸光系数高、载流子扩散距离长以及溶液加工成本较低等特点，近几年表现出较强的应用潜力[1-3]。空穴传输材料(Hole Transport Materials, HTMs)位于钙钛矿层与电极之间，对空穴提取、界面能级匹配以及器件稳定性均有明显影响，其结构设计直接影响器件的性能[4]。目前应用最广泛的有机空穴传输材料之一是2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(spiro-OMeTAD)，其较好的成膜性和能级匹配特征使相关PSC效率已超过26%[5-6]。但是，这类螺环空穴传输材料本征空穴迁移率偏低，通常需要引入双(三氟甲磺酰)亚胺锂(Li-TFSI)等添加剂来提升导电能力，繁琐的合成路线也限制了其规模化应用[7-10]。线型或准线型共轭结构相比传统三维螺环骨架更容易形成连续的π电子离域通道，有助于提升材料的本征传输性能，其平面程度及离域程度是影响电荷传输过程、成膜性及形貌稳定性的重要因素[11-14]。

结构单元的构建与连接是协调线型HTM共轭延伸、分子堆积与能级匹配之间的平衡关系的重要手段。三苯胺(Triphenylamine, TPA)具有较强电子给体能力和成熟的结构修饰基础，不对称三苯胺结构的衍生设计能够实现空穴传输材料的协同调控，构建高效率钙钛矿太阳能电池[15-16]。在三苯胺类等空穴传输材料中引入具有良好平面刚性和热稳定性的咔唑(Carbazole)片段可强化分子骨架的性能表现，可在提升结构稳定性的同时加强电荷传输过程的连续性[17-19]。咔唑与TPA骨架的协同构建能够进一步扩大π共轭范围，增强电荷离域能力，分子中的杂原子还可与钙钛矿表面发生相互作用钝化界面缺陷，降低载流子的复合损失[20-22]。大部分咔唑与三苯胺片段作为核心单元制备的空穴传输材料通过咔唑N-原子连接的方式来构造[23-24]，以融合咔唑与TPA骨架的结构单元为端基的研究实例还比较少，通过调节连接片段及端基取代改善溶解性、传输能力等性质方面还需要进一步研究。

基于上述设计理念，本文以咔唑-三苯胺为核心给体单元，构建具有联苯π桥的线型D-π-D结构N,N′-二苯基-N,N′-二(N-正丁基咔唑)-4,4'-联苯二胺(HTM-Bu)。该类分子在结构上兼

具线型共轭骨架与适度空间位阻，有望在无需外源掺杂的条件下改善空穴传输相关基础性质，为进一步开发高效低成本有机HTM、构建钙钛矿太阳能电池提供可能。

1　实验部分

1.1　试剂与材料

本实验所用试剂均购自商业来源，纯度为分析纯或化学纯，未进行进一步处理直接使用。咔唑、N-溴代丁二酰亚胺与四正丁基高氯酸铵购自上海萨恩化学技术有限公司；二氯甲烷和N,N-二甲基甲酰胺由天津光复科技发展有限公司提供；丙酮购自国药集团化学试剂有限公司；四丁基溴化铵、氢氧化钠、溴丁烷等其他试剂购自安耐吉化学有限公司。

1.2　仪器与设备

化合物结构由核磁共振波谱仪（IHD 600 MHz，瑞士布鲁克公司）表征。紫外-可见吸收光谱由UV-2800A型分光光度计（上海尤尼克有限公司）测定，测试浓度为1×10^{-5} mol·L^{-1}。荧光发射光谱由F-2700型荧光光谱仪测定，测试浓度为1×10^{-5} mol·L^{-1}，条件为激发波长350 nm、狭缝宽度10/10、电压350 V。化合物的热稳定性使用热重分析仪（TGA-Q50，美国TA仪器）测试，测试前于80 ℃真空烘箱中干燥2 h，测试条件为：N_2气氛，升温速率为10 ℃·min^{-1}，温度范围为40～800 ℃。

电化学性能测试在电化学工作站（法国比奥罗公司）完成，测试方法按照以下参数设定：以四正丁基高氯酸铵为电解质，配置电解质浓度为0.1 mol·L^{-1}、HTM-Bu浓度为1×10^{-3} mol·L^{-1}的二氯甲烷待测溶液，待测试系统稳定后进行测试。测试过程采用三电极体系，工作电极、参比电极和辅助电极分别为Pt电极、饱和甘汞电极和碳棒，电压扫描范围和扫描速率分别为0～2 V、10 mV·s^{-1}。HOMO和LUMO能级根据电化学测试结果按照式（1）～式（3）计算[25]。

$$E_{HOMO}(eV)=-(eE^{ox}_{onset}+4.74eV), \quad (1)$$

$$E^{opt}_{g}=1241/\lambda_{onset}, \quad (2)$$

$$E_{LUMO}=E_{HOMO}+E^{opt}_{g}, \quad (3)$$

式中：E_{HOMO}、E^{ox}_{onset}、E^{opt}_{g}、λ_{onset}和E_{LUMO}分别为化合物的HOMO能级、起始氧化电位、光学能隙、紫外吸收带边波长和LUMO能级。

理论计算采用Gaussian软件进行，在B3LYP/6-31G（d）水平下进行几何优化和频率计算，优化后的稳定构型用于前线分子轨道分析[26]。分子静电势经由Multiwfn程序计算获得，可视化处理结合VMD软件进行[27-29]，用于分析分子轨道离域程度、电荷分布特征及其与空穴传输行为之间的关系。

1.3　材料合成

空穴传输材料的合成参照文献方法进行[30]，合成路线如图1所示。具体步骤如下：

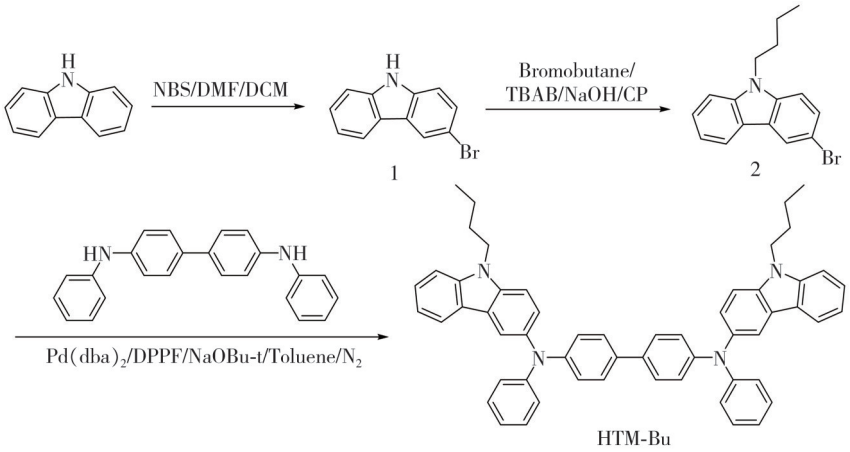
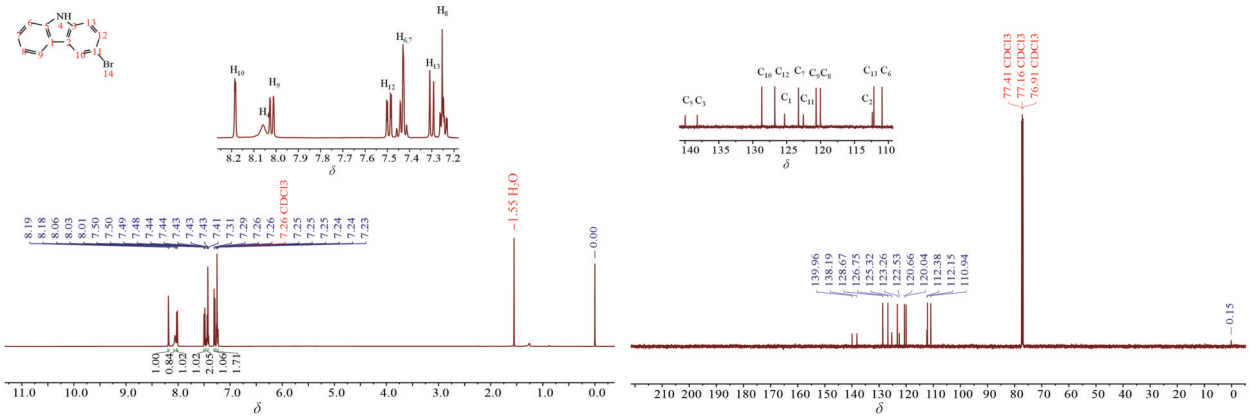


图1　化合物HTM-Bu的合成路线

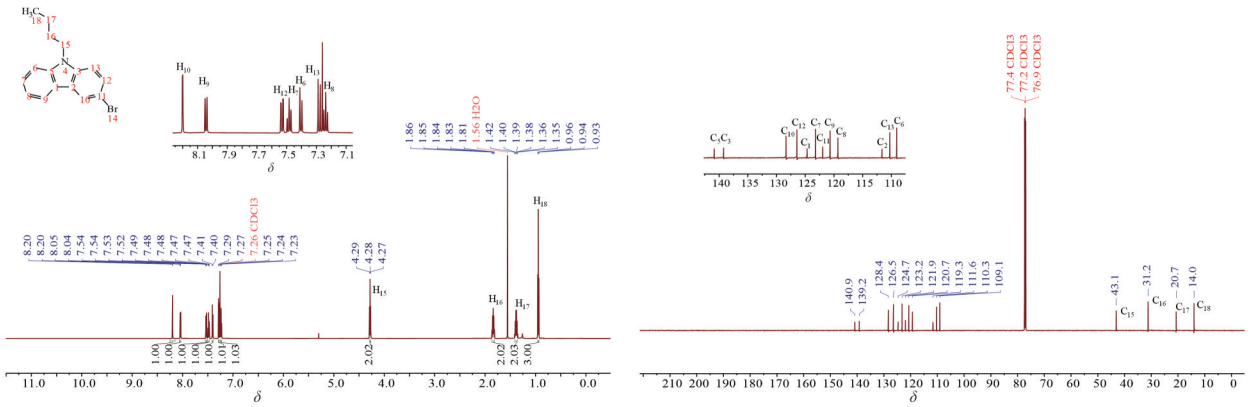
Fig. 1　Synthesis of compound HTM-Bu

将咔唑（4.00 g，23.9 mmol）加入二氯甲烷（75 mL）中，在室温条件下搅拌溶解。将N-溴代丁二酰亚胺（4.48 g，23.9 mmol）溶于N,N-二甲基甲酰胺（DMF，8 mL）中，以10～20 s/滴的速度缓慢滴加至反应体系。滴加结束加入蒸馏水淬灭反应。反应体系用蒸馏水洗涤后萃取，有机相经减压旋转蒸发除去溶剂，所得粗产物通过柱层析纯化（石油醚/乙酸乙酯=8∶1），得到白色固体3-

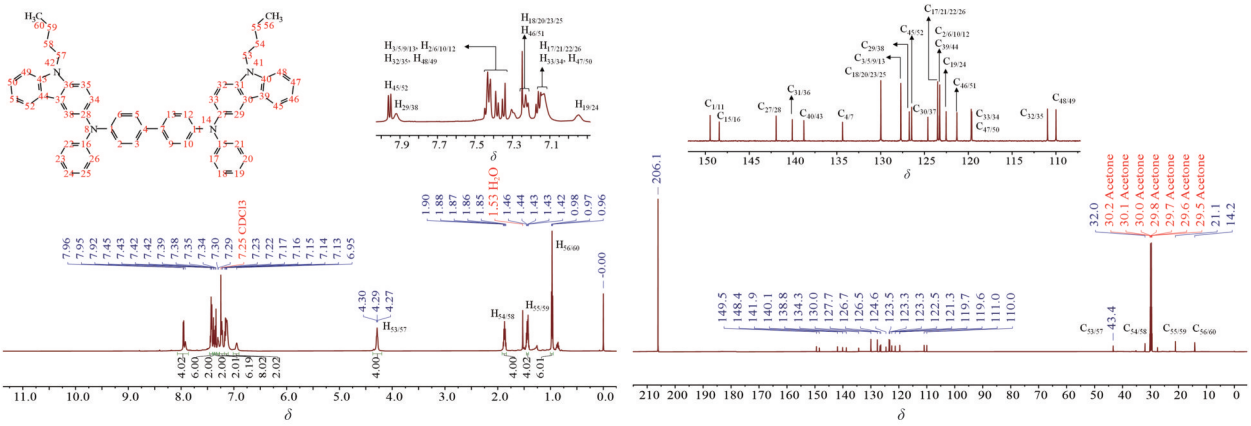
溴咔唑(化合物**1**，5.35 g，收率91%)。该化合物^{1}H NMR和^{13}C NMR谱图如图2(a)所示，具体数据如下：^{1}H NMR (500 MHz，$CDCl_3$) δ 8.18 (d，J=1.9 Hz，1H)，8.06 (s，1H)，8.02 (d，J=8.0 Hz，1H)，7.49 (dd，J=8.5，2.0 Hz，1H)，7.46～7.41 (m，2H)，7.30 (d，J=8.5 Hz，1H)，7.27～7.22 (m，1H)。^{13}C NMR (126 MHz，$CDCl_3$) δ 140.0，138.2，128.7，126.7，125.3，123.3，122.5，120.7，120.0，112.4，112.1，110.9。



(a) 中间产物**1**(3-溴咔唑)的核磁共振谱图及峰归属



(b) 中间产物**2**(N-丁基-3-溴咔唑)的核磁共振谱图及峰归属



(c) 化合物HTM-Bu的核磁共振谱图及峰归属

图2　中间产物1、2及化合物HTM-Bu的核磁共振谱图

Fig. 2　NMR spectra of intermediates 1, 2 and compound HTM-Bu

将3-溴咔唑(0.4922 g，2 mmol)溶于丙酮(6.7 mL)中，在回流状态下依次加入溴丁烷(0.465 9 g，0.365 mL，3.4 mmol)、四丁基溴化铵(0.036 1 g，0.112 mmol)和氢氧化钠(0.127 9 g，

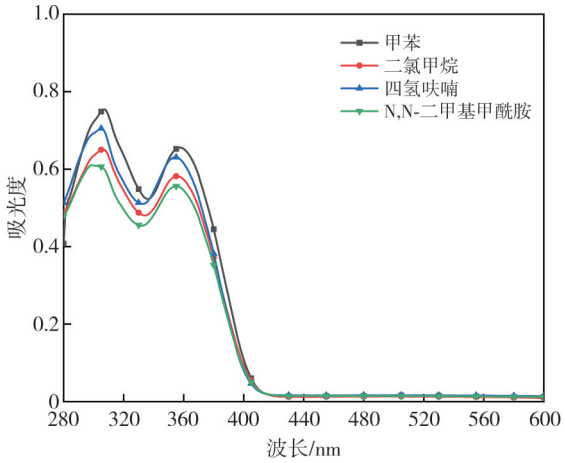
3.2 mmol），继续回流反应约4 h。反应结束后将反应体系冷却至室温，抽滤除去体系中的不溶物，滤液通过旋转蒸发浓缩。所得粗产物经快速柱层析纯化（石油醚），得到白色固体N-丁基-3-溴咔唑（化合物2，0.5651 g，收率93.5%）。该化合物^{1}H NMR和^{13}C NMR谱图如图2（b）所示，具体数据如下：^{1}H NMR（600 MHz，$CDCl_3$）δ 8.20（d，J=1.9 Hz，1H），8.04（d，J=7.8 Hz，1H），7.53（dd，J=8.6，1.9 Hz，1H），7.48（ddd，J=8.2，6.9，1.2 Hz，1H），7.40（d，J=8.2 Hz，1H），7.28（d，J=8.7 Hz，1H），7.24（t，J=7.4 Hz，1H），4.28（t，J=7.2 Hz，2H），1.87～1.82（m，2H），1.41～1.36（m，2H），0.94（t，J=7.4 Hz，3H）。^{13}C NMR（151 MHz，$CDCl_3$）δ 140.9，139.2，128.4，126.5，124.7，123.2，121.9，120.7，119.3，111.6，110.3，109.1，43.1，31.2，20.7，14.0。

在氮气氛围保护下，分别将N,N-二苯基联苯二胺（0.336 4 g，1 mmol）、N-丁基-3-溴咔唑（0.906 6 g，3 mmol）、双（二亚苄基丙酮）钯（0.057 5 g，0.1 mmol）、双（二苯基膦）二茂铁（0.027 7 g，0.05 mmol）和叔丁醇钠（0.288 3 g，3 mmol）溶于甲苯（5 mL）中，在120 ℃条件下反应36 h。反应结束后将反应体系冷却至室温，过滤除去体系中的不溶物，滤液经旋转蒸发浓缩后，经梯度洗脱柱层析纯化，得到淡黄色固体N,N′-二苯基-N,N′-二（N-丁基咔唑）-4,4′-联苯二胺（0.360 g，收率46.2%）。最终产物结构经由核磁共振波谱确认，谱图如图2（c）所示，具体^{1}H NMR和^{13}C NMR数据如下：^{1}H NMR（600 MHz，$CDCl_3$）δ 8.07～7.86（m，4H），7.46～7.40（m，6H），7.38（d，J=8.2 Hz，2H），7.35（d，J=8.6 Hz，2H），7.30（d，J=7.4 Hz，2H），7.26～7.20（m，6H），7.19～7.09（m，8H），6.95（br，2H），4.29（t，J=6.8 Hz，4H），1.90～1.85（m，4H），1.46～1.42（m，4H），0.97（t，J=7.4 Hz，6H）。^{13}C NMR（150 MHz，Acetone）δ 149.5，148.4，141.9，140.1，138.8，134.3，130.0，127.7，126.7，126.5，124.6，123.5，123.3，123.3，122.5，121.3，119.7，119.6，111.0，110.0，43.4，32.0，21.1，14.2。

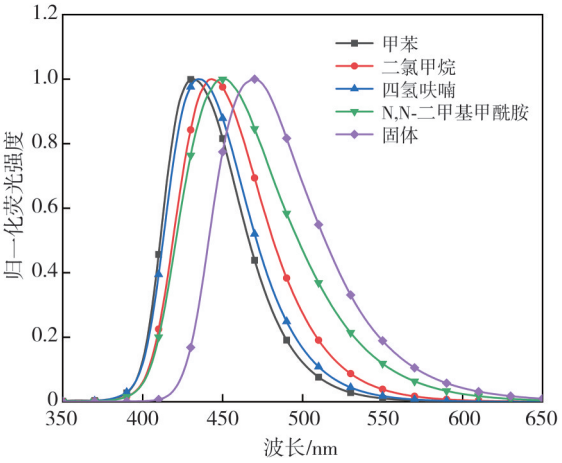
2　结果与讨论

2.1　光物理性质

为深入理解HTM-Bu的电子结构特征及其与电荷传输行为之间的关系，对该化合物光物理性质进行了系统研究（见图3）。



（a）化合物HTM-Bu在不同溶剂中的紫外-可见吸收光谱



（b）化合物HTM-Bu在不同溶剂中的荧光发射光谱

图3　化合物HTM-Bu在不同溶剂中的光物理性质

Fig. 3　Photophysical properties of compound HTM-Bu in different solvents

HTM-Bu的主要吸收区域在200～400 nm范围内，这与钙钛矿材料的主要吸收区域不重合。305 nm和355 nm处呈现出两个吸收带，其中，355 nm吸收峰对应于分子共轭骨架内的π-π*跃迁，305 nm处吸收峰与三芳胺氮原子孤对电子跃迁有关。分子骨架的相对刚性导致溶剂极性对材料基态电子结构的影响较小，不同溶剂中吸收峰位置变化不明显。分子间相互作用和局部介电环境对材料激发态稳定性产生一定影响，荧光光谱表现出较为明显的溶剂效应，发射峰在431～451 nm范围内随溶剂极性增强逐步红移，说明该化合物在激发态下表现出一定的分子内电荷转移行为。固态下未观察到明显的荧光淬灭现象，发射峰进一步红移至471 nm。

与文献报道的传统TPB（N,N,N′,N′-四苯基-4,4’-联苯二胺）类分子相比[31]，HTM-Bu的发

射峰整体向长波方向移动，这一变化可归因于咔唑单元的引入对分子电子结构的调节作用，使有效共轭范围得到扩展并改变了电子分布状态。该结构特征有利于电荷在分子中的离域分布，并可能在一定程度上促进空穴在共轭骨架中的分散。

2.2 热稳定性

空穴传输材料的热稳定性对器件制备过程及长期运行阶段的结构稳定性具有重要影响。采用热重分析对该联芳胺化合物进行测试，结果见图4。热重分析结果表明，该化合物在约70 ℃附近出现轻微失重，可能与样品转移或测试过程中微量吸附组分的脱除有关[32]；当温度升至约444 ℃时，失重达到10%，对应其热分解温度(t_d=444 ℃)。除低温区的微小变化外，样品在较宽温度范围内基本保持稳定，未见明显分解过程。丁基的引入促使该化合物具有相对于其他大部分咔唑类空穴传输材料更高的热分解温度[17]，满足钙钛矿太阳能电池制备过程中热处理条件的要求，为构筑稳定的空穴传输层提供了基础。

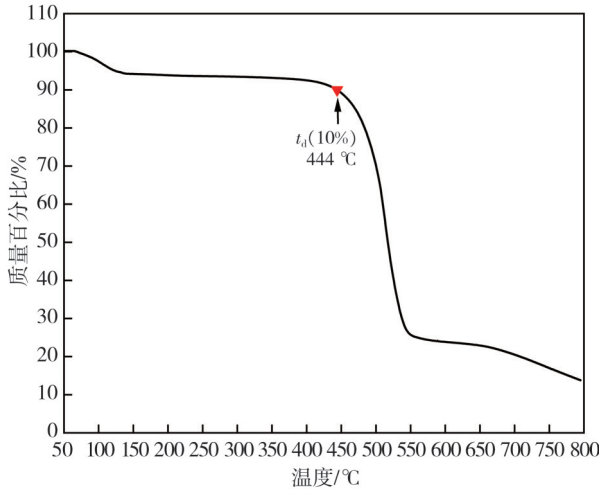


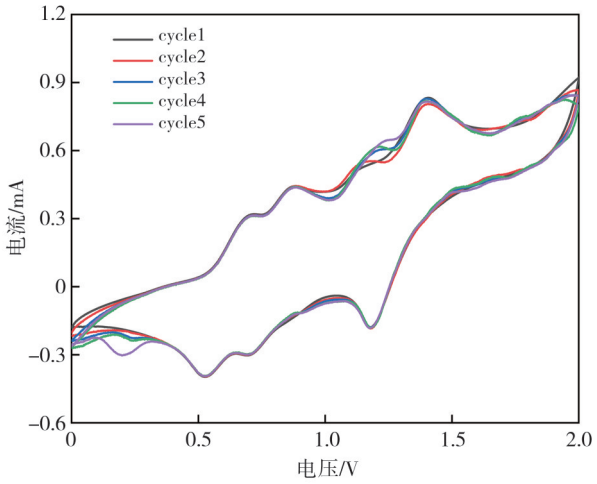
图4 化合物HTM-Bu的热重(TGA)曲线

Fig. 4 Thermogravimetric analysis (TGA) curve of compound HTM-Bu

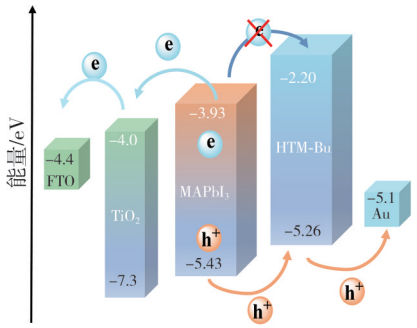
2.3 电化学性质

采用循环伏安法(CV)对化合物HTM-Bu的电化学性质进行测试，对循环伏安曲线氧化波上升段进行线性拟合并外推，获得化合物HTM-Bu的起始氧化电位为0.53 V。由紫外-可见吸收光谱可知，该化合物的吸收边际波长为405 nm，光学带隙为3.06 eV。根据饱和甘汞电极的标定关系，该化合物HOMO和LUMO分别为−5.26 eV和−2.20 eV。

为进一步考察HTM-Bu在连续电化学氧化还原过程中的稳定性，进行连续5圈循环伏安扫描。如图5(a)所示，循环伏安曲线整体重合度较高，主要氧化/还原峰位置未发生明显偏移。以第1圈曲线为基准，第5圈主要氧化峰电流保持率为98%，氧化峰电位偏移量约为1 mV；连续扫描过程中主要氧化峰电流保持率均保持在96%以上，且未观察到新的明显副反应峰。该结果表明，HTM-Bu在0~2.0 V测试电位范围内具有一定的电化学循环稳定性。



(a) 化合物HTM-Bu的循环伏安(CV)曲线



(b) 化合物HTM-Bu作为潜在空穴传输材料的PSC能级匹配示意图

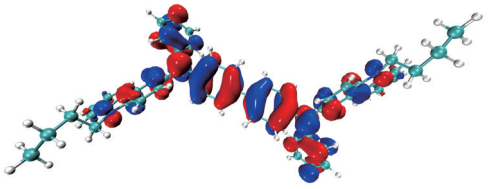
图5 化合物HTM-Bu的电化学性质及能级匹配示意图

Fig. 5 Electrochemical properties and energy-level alignment diagram of compound HTM-Bu

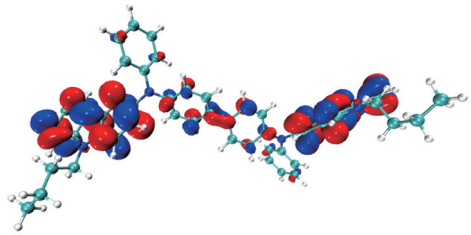
相对于文献报道的三芳胺类线型空穴传输材料[13]，该化合物同样具有较深的HOMO能级，有利于提高材料的抗氧化稳定性；该能级能够与钙钛矿材料(例如$MAPbI_3$)价带实现有效匹配，促进空穴提取与传输。该化合物的LUMO能级高于钙钛矿材料导带，有利于抑制电子回传，降低界面复合损失。结合光学性质分析结果，化合物HTM-Bu在能级结构与空穴传输方面表现出良好的匹配特征，具备作为无掺杂空穴传输材料应用于钙钛矿太阳能电池的可能。

2.4　理论计算

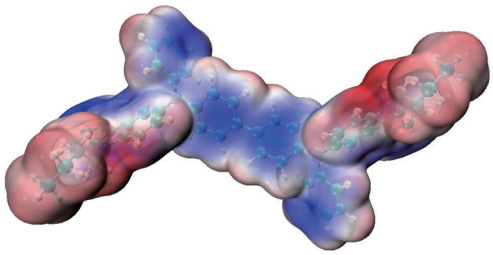
采用Gaussian软件获得化合物HTM-Bu的分子构型和轨道电子云分布，从分子层面考查该化合物成为空穴传输材料的可能性。HTM-Bu的前线分子轨道与静电势结果呈现出一致的电荷分布特征（见图 6）。



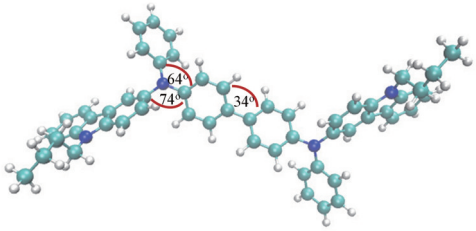
（a）化合物HTM-Bu的HOMO轨道



（b）化合物HTM-Bu的LUMO轨道



（c）化合物HTM-Bu的静电势分布



（d）化合物HTM-Bu的分子结构

图 6　HTM-Bu的电子结构与分子构型分析

Fig. 6　Electronic structure and molecular configuration analysis of HTM-Bu

HOMO主要离域于联苯胺骨架并沿分子主轴连续延展，构成空穴迁移的主要通道，而咔唑仅在局部提供有限贡献；LUMO则主要集中于咔唑单元，在联苯桥区域仅呈零散分布，体现出明显的空间不对称性。对应的静电势由联苯胺骨架向咔唑端逐渐升高，与轨道分布趋势相呼应，表明电荷迁移沿π共轭主链进行并在侧基处受到调制。该分子呈线型但非完全共平面构型，其中联苯片段两个苯环、联苯片段苯环和三芳胺苯环、联苯片段苯环和咔唑环的二面角分别是34°、64°和74°，促使分子保持共轭连续性的同时避免过强π-π堆积。由HOMO和LUMO的电子云分布可见：丁基侧链未参与分子共轭，对空穴传输性能影响有限；主要作用体现在提高材料溶解性并有利于非晶态成膜，这与该化合物在二氯甲烷等溶剂中表现出的良好溶解性相一致。整体上，联苯胺主导的HOMO离域与LUMO向咔唑侧的偏移共同形成电荷选择性分布，使体系呈现以空穴为主导的传输特征。

为进一步直观展示HTM-Bu的能级结构，将实验测试结果与DFT计算结果进行了对比，结果如表 1 所示。由于研究环境不同，理论计算值与实验值在绝对数值上存在一定差异：DFT计算针对孤立分子基态结构，而实验能级受溶剂环境、电极界面、分子聚集状态和能级换算方法等因素影响。尽管如此，二者均表明HTM-Bu具有较深的HOMO能级和较宽的能隙特征。结合前线轨道分布结果（见图 6）可知，主要沿联苯胺主链离域分布的HOMO和更多分布于咔唑相关区域的LUMO有助于调控分子内电荷转移和能级匹配关系，与其较宽能隙特征相一致。

表 1　化合物HTM-Bu的实验与理论计算能级对比

Tab. 1　Experimental and calculated energy levels of HTM-Bu

方法	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV	能隙/eV
实验	−5.26	−2.20	3.06
DFT	−4.43	−0.76	3.66

3　结　论

本文以联苯胺为主导传输骨架并引入N-正丁基咔唑单元，构筑潜在空穴传输材料HTM-Bu，在光学、电化学及理论计算层面呈现出一致的结构-性能关联。分子具有稳定的π共轭体系及一定激发态电荷转移特征，其中主要沿联苯胺主链离域分布的HOMO有利于空穴在共轭骨架上的离域传输，偏向咔唑单元分布并呈非贯通特征的LUMO，从空间上体现出空穴选择性；分子整体呈线型非完全共平面构型，在保持共轭连续性的同时减弱π-π堆积，有利于溶解与成膜。热分析显示材料具备较高热稳定性；电化学测试得到的HOMO与钙钛矿价带良好匹配，有利于空穴提取，而相对较高的LUMO有助于抑制电子回传。

整体来看，该分子在能级匹配、结构稳定性与理论电荷传输之间实现了较为合理的协同。

本文主要围绕HTM-Bu的分子结构、光物理性质、热稳定性、电化学能级以及理论计算等方面展开，对其作为无掺杂小分子空穴传输材料的基础特性进行了分析。后续将进一步构筑空穴单载流子器件，采用空间电荷限制电流法等评价其空穴迁移率和电导率，并结合钙钛矿太阳能电池器件实验考察其实际应用表现，为无掺杂小分子空穴传输材料的分子设计及应用提供参考。

利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors declare no relevant conflict of interests.

参考文献：

[1] Ding B, Ding Y, Peng J, et al. Dopant-additive synergism enhances perovskite solar modules[J]. Nature, 2024, 628(8007): 299-305.

[2] Han J Y, Park K, Tan S, et al. Perovskite solar cells[J]. Nature Reviews Methods Primers, 2025, 5: 3.

[3] Wang M Y, Mao P, Zhang P J, et al. Lab-to-fab: advances and challenges in bifacial perovskite solar cells and modules[J]. Advanced Functional Materials, 2026, 36(45): e24082.

[4] Afraj S N, Velusamy A, Sharma S, et al. Recent progress in molecularly tailored organic hole transporting materials for highly efficient perovskite solar cells[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2025, 13(30): 15234-15289.

[5] Wan Z Q, Wang Y X, Ma Y, et al. Bipyridine - thiosumanene isomeric lewis bases for synergistic defect passivation and hole extraction enables over 26% efficient perovskite solar cells[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(37): e202510255.

[6] Zhao W H, Lin D Y, Guo P F, et al. Omnibearing molecular-locking of perovskite lattice enables high-performance perovskite solar cells with efficiency over 26%[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(15): 2423096.

[7] Zhu G J, Yang L, Zhang C P, et al. Unveiling the critical role of oxidants and additives in doped spiro-OMeTAD toward stable and efficient perovskite solar cells[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(3): 3595-3604.

[8] Hawash Z, Ono L K, Qi Y B. Moisture and oxygen enhance conductivity of LiTFSI-doped spiro-MeOTAD hole transport layer in perovskite solar cells[J]. Advanced Materials Interfaces, 2016, 3(13): 1600117.

[9] Ouedraogo N A N, Odunmbaku G O, Guo B, et al. Oxidation of spiro-OMeTAD in high-efficiency perovskite solar cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(30): 34303-34327.

[10] Jeong M, Choi I W, Go E M, et al. Stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 24.8% and 0.3-V voltage loss[J]. Science, 2020, 369(6511): 1615-1620.

[11] 张松林，李巍，冯文慧，等. 一种新型三苯胺类空穴传输材料的合成与性能研究[J]. 化学工业与工程，2020，37(3)：23-30.
Zhang Songlin, Li Wei, Feng Wenhui, et al. Synthesis and properties of a novel triphenylamine hole transport material[J]. Chemical Industry and Engineering, 2020, 37(3): 23-30. (in Chinese)

[12] Zhou J J, Li H, Tan L G, et al. Tuning hole transport properties via pyrrole derivation for high-performance perovskite solar cells[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(15): e202300314.

[13] Zhang P, Chen K X, Gao X, et al. Thieno[3,2-b]thiophene-based linear dopant-free hole transport materials for efficient perovskite solar cells[J]. Dyes and Pigments, 2023, 220: 111693.

[14] Zeng J, Liu Z X, Wang D, et al. Small-molecule hole transport materials for >26% efficient inverted perovskite solar cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, 147(1): 725-733.

[15] Tingare Y S, Lin W Z, Liu L Y, et al. Terthiophene-based dopant-free hole-transporting materials for inverted perovskite solar cells[J]. ChemSusChem, 2025, 18(13): e202500266.

[16] Zhang H, Wu B X, Wu Q P, et al. Arm modulation of triarylamines to fine-tune the properties of linear D-π-D HTMs for robust higher performance perovskite solar cells[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2021, 5(12): 4604-4614.

[17] Chetri R, Ahipa T N. Minireview and outlook of carbazole and phenothiazine-modified triphenylamines as hole transporting materials for enhancing perovskite solar cells[J]. Energy & Fuels, 2025, 39(20): 9232-9261.

[18] Wang X R, Wu J H, Zhang G S, et al. Rigid-flexible coupling: exquisite modulation of asymmetrical spiro-type hole-transporting materials toward efficient and stable perovskite solar cells[J]. Chemical Science, 2025, 16(48): 23077-23087.

[19] Lin L J, Yang Z Y, Li M Y, et al. Multifunctional pyrene-carbazole integration as flexible-skeletonized hole contact for stable inverted perovskite solar cells [J]. Advanced Functional Materials, 2026, 36(44): e75159.

[20] Sun Z Z, Zhi L, Zhang L, et al. Multiple methoxy groups in carbazole-based hole transporting layers for efficient perovskite solar cells: a computational and experimental investigation [J]. Dyes and Pigments, 2026, 249: 113626.

[21] Zhao X Z, Lin X B, An T C, et al. Molecular engineering in donor-acceptor-conjugated hole-transporting materials for high-performance perovskite solar cells [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2026, 14(15): 7229-7238.

[22] Zhang D L, Wei X C, Yu B, et al. Dopant-free hole-transporting material with passivation effect based on Benzo [1, 2-b: 4, 3-b′] dithiophene for inverted perovskite solar cells [J]. Journal of Power Sources, 2025, 631: 236283.

[23] 刘博, 童鹏, 丁宇. D-π-D型咔唑类空穴传输材料的设计及其在钙钛矿太阳能电池中的应用[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2021, 45(4): 362-369.
Liu Bo, Tong Peng, Ding Yu. Design of D-π-D carbazole hole transport materials and their application in perovskite solar cells [J]. Journal of Hebei Normal University (Natural Science), 2021, 45(4): 362-369. (in Chinese)

[24] Costa J C S, Lima M A L, Mendes A, et al. The impact of phenyl-phenyl linkage on the thermodynamic, optical and morphological behavior of carbazol derivatives [J]. RSC Advances, 2020, 10 (20): 11766-11776.

[25] Connelly N G, Geiger W E. Chemical redox agents for organometallic chemistry [J]. Chemical Reviews, 1996, 96(2): 877-910.

[26] Shafiq A, Hussain M, Hussain R, et al. Impact of molecular side-chain modifications on triphenylamine-based materials as donors for organic and as hole transporting materials for perovskite solar cells [J]. Energy Technology, 2026, 14(1): e202501285.

[27] Lu T, Chen F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580-592.

[28] Lu T. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn [J]. The Journal of Chemical Physics, 2024, 161(8): 082503.

[29] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: visual molecular dynamics [J]. Journal of Molecular Graphics, 1996, 14(1): 33-38.

[30] 刘楠, 杜斌, 喻文轩, 等. 具有AIEE效应的新型蓝光材料的合成及性质研究[J]. 化学研究, 2025, 36(1): 49-56.
Liu Nan, Du Bin, Yu Wenxuan, et al. Synthesis and photophysical properties of a new blue-light emitting material with AIEE effect [J]. Chemical Research, 2025, 36(1): 49-56. (in Chinese)

[31] Bae Y, Li L, Yang K, et al. Fluorination of an N,N,N′, N′-tetraphenylbenzidine derivative as a dopant-free hole-transporting material for moisture-resistant perovskite solar cells [J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4 (10): 10459-10467.

[32] Naguib A, Elseman A M, Ishak E A, et al. Novel hole transport materials of pyrogallol-sulfonamide hybrid: synthesis, optical, electrochemical properties and molecular modelling for perovskite solar cells [J]. Materials for Renewable and Sustainable Energy, 2025, 14: 3.