

综述

具有自组装特性的有机小分子材料研究进展

王桂霞, 王佳伟, 王彩钥, 张新宇, 周超, 孔翔飞*

(桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 具有自组装特性的有机小分子结构一般由三部分构成: 分子一端为锚定基团, 另一端为调控性能的尾部基团, 中间通过主链相连。此类分子通常采用硅烷类、硫醇类、酸类等作为锚定基团; 尾部基团一般由吸电子基团或供电子基团构成; 主链一般由不同长度的烷基链或芳香环组成。该文综述了近年来具有自组装特性的有机小分子结构的特点和性质, 并介绍其在生物医学、传感及防腐领域中的应用。通过比较此类分子自组装成膜改性器件的优缺点, 总结其构效关系, 并对未来自组装特性有机小分子的结构提出一定的设想。

关键词: 自组装; 锚定基团; 链长; 尾部基团; 构效关系

中图分类号: O641.3; TB383.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 11-2334-11

Research progress on organic small molecule materials with self-assembly characteristics

WANG Guixia, WANG Jiawei, WANG Caiyao, ZHANG Xinyu,
ZHOU Chao, KONG Xiangfei*

(College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: The structure of organic small molecules with self-assembly characteristics is generally composed of three parts: anchor group in one end, the tail group at the other end regulating the performance, and a middle backbone connecting the two ends. The anchor group is generally composed of molecules such as silanes, thiols, acids, etc., with the tail group of an electron-withdrawing or an electron-donor group, and the backbone of alkyl or aromatic chains with different lengths. Herein, the structure characteristics and properties of these self-assembling molecular architectures in recent year were reviewed, while their applications in biomedical science, sensing, and corrosion prevention domains were introduced. By comparing the advantages and disadvantages of such molecular self-assembly film-forming modified devices, the structure-activity relationship was summarized, and some assumptions were discussed for the structure of self-assembled organic small molecules in future.

Key words: self-assembly; anchor groups; chain length; tail groups; structure-activity relationship

1946 年, BIGELOW 等^[1]报道了在金属表面制备自组装单分子膜。20 世纪 80 年代, SAGIV 和 NETZER^[2-3]发现, 硅烷类、硫醇类小分子能够在硅 (Si)、金 (Au)、银 (Ag) 等基底表面自组装形成单分子膜, 这一发现推动了自组装单分子膜的发展。进入 21 世纪以来, 人们对自组装体系的研究更为深入, 发现更多种类的有机分子, 如膦酸、羧酸及硼

酸有机小分子能够在氧化铟锡 (ITO) 等金属氧化物基底表面自组装形成单分子膜, 使自组装单分子膜得到更广泛的应用。具有自组装特性的有机小分子结构通常一端为锚定基团, 另一端为调控性能的尾部基团, 中间由不同长度的主链连接, 其自组装成膜的过程示意图如图 1 所示^[4]。

将预处理过的基底浸泡在含表面活性物质的溶

收稿日期: 2023-11-14; 定用日期: 2024-01-22; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230973

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目 (22168015); 广西自然科学基金面上项目 (2020GXNSFAA297046)

作者简介: 王桂霞 (1976—), 女, 博士, 教授, E-mail: 2010033@glut.edu.cn。联系人: 孔翔飞 (1975—), 男, 博士, 教授, E-mail: xiangfei.kong@glut.edu.cn。

液中一段时间后, 可形成紧密排列的二维有序单分子膜^[5], 其中成膜的驱动力主要包括溶剂分子与基底表面形成的化学键及分子间作用力, 锚定基团以共价键、离子键等形式在基底表面自组装。有序单分子膜的形成通常可分为 2 个阶段: 第 1 阶段的吸附和第 2 阶段的重组^[6]。吸附阶段主要受溶液浓度、温度等因素的影响, 但都能在极短时间内完成; 而对于重组阶段, 将无序的分子排列成有序的结构是一个较为复杂的过程。与一般的薄膜制备方法相比, 自组装成膜需要更长的时间, 但优点如下^[7]: (1) 有机小分子的自组装具有表面选择性, 是由锚定基团与基底表面的相互作用决定的; (2) 由于形成的膜为单一分子膜, 使得膜的厚度完全可控; (3) 由于有机小分子尾部基团的多样性、可变性使自组装单分子膜具有不同的功能性, 如光电、抗菌等性能。因此, 该类有机小分子材料在光电器件^[8-9]、传感器^[10-11]、医疗^[12-13]等领域具有广泛的应用。随着对分子构效关系研究的深入, 此类有机小分子材料的设计、合成及应用^[14]受到越来越广泛的关注。

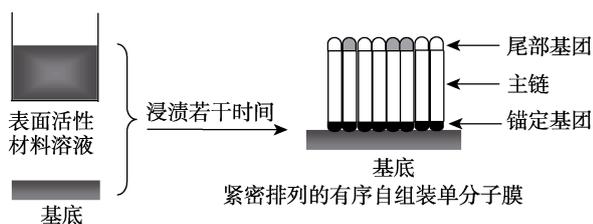


图 1 有机小分子自组装成膜过程示意图^[4]

Fig. 1 Schematic diagram of self-assembly film formation process^[4]

本文将综述近年来具有自组装特性的有机小分子结构特点、性质以及应用, 并根据锚定基团的不同归纳为三氯硅烷类、氧硅烷类、硫醇类、酸类及其他类。通过比较不同有机小分子自组装特性的优缺点, 总结其构效关系; 阐述链长和尾部基团对太阳能电池等光电器件性能的影响; 并对自组装特性有机小分子的结构提出一定的设想。

1 具有自组装特性的有机小分子

一般来讲, 具有自组装特性的有机小分子根据锚定基团的不同可分为三氯硅烷类、氧硅烷类、硫醇类、酸类(磷酸、羧酸和硼酸)及其他类。

1.1 三氯硅烷类有机小分子

以三氯硅烷作为锚定基团的有机小分子, 通常具有较强的反应活性, 能够与多种基底发生化学反应, 实现自组装有序排列。此有序结构广泛应用于电子器件、光电材料等领域^[15-16]。

HOU 等^[17]报道了具有不同烷基链长的三氯硅

烷分子(图 2 中, $n=1, 3, 5$ 和 7)可有序排列在 ITO 基底上。该类三氯硅烷分子制备的电子器件在烷基链较长的情况下展现出较为优越的存储性能。PADMA 等^[18]报道了具有不同烷基链长的三氯硅烷分子(图 2 中, $n=7, 11$ 和 17)能够自组装有序排列在二氧化硅(SiO_2)基底上。JIN 等^[19]又发现, 此类三氯硅烷分子(图 2 中, $n=7, 9, 11$ 和 17)能够在金属钛(Ti)表面有序排列并形成单分子膜, 然后将金属铂(Pt)沉积在此薄膜表面, 形成 Ti-氯硅烷-Pt 的夹层结构, 此结构广泛应用于电子器件等领域。研究发现, 随着烷基链的增加, 器件的光电性能得到改善, 且夹层结构为器件提供较好的稳定性。

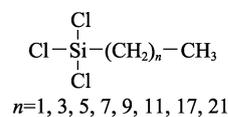


图 2 不同链长的三氯硅烷分子结构^[17-21]

Fig. 2 Molecular structure of trichlorosilane with different chain lengths^[17-21]

SEO 等^[20]报道了结构相似的三氯硅烷分子(图 2 中, $n=7, 17$)能够在钢镓锌氧化物(IGZO)基底上自组装有序排列。研究发现, 较长的烷基链($n=17$)可以诱导分子产生较大的偶极矩, 有效地提高载流子的迁移率。PARK 等^[21]报道了烷基链长相差较大的三氯硅烷分子(图 2 中, $n=9, 21$)均能在 SiO_2 基底上自组装有序排列, 并应用于有机场效应晶体管(OFET)。相比于短链烷基分子($n=9$), 长烷基链($n=21$)有助于增加 OFET 的场效应迁移率, 从而使 OFET 获得更优越的性能。

综上所述, 具有不同烷基主链结构的三氯硅烷类有机小分子能够在多种基底表面有序排列形成单分子膜, 且烷基链长度对器件的稳定性、光电性均产生一定的影响。由于基底不同, 分子在排列过程中的有序性存在一定的差异。通常情况, 氧化物基底(ITO 等)微观表面较为平整, 分子在排列时更容易形成有序的结构; 而金属基底表面存在一定缺陷^[22], 使分子的有序性受到影响, 从而降低了单分子膜的稳定性。

1.2 氧硅烷类有机小分子

氧硅烷类有机小分子通常以三甲氧基硅烷或三乙氧基硅烷^[23]作为锚定基团, 在 ITO 基底上自组装有序排列, 尾部基团的多元化更有利于分子材料功能的多样性, 从而更好地应用于光电器件、太阳能电池等领域^[24-26]。

SINGH 等^[27]报道了锚定基团为三乙氧基硅烷的有机小分子(图 3 中 A_1), 其能够在 ITO 基底上自

组装有序排列成单分子膜。该单分子膜与 SnO₂ 纳米晶体 (NCs) 通过共价键相互作用, 形成 SnO₂ 纳米晶体活性层, 作为电子传输层 (ETLs) 应用于钙钛矿太阳能电池 (PSCs)。此类有机小分子的有序排列一定程度上降低了钙钛矿层与 ETLs 之间的缺陷, 提高了载流子的传输, 使 PSCs 的光电转换效率 (PCE) 显著提升。

BATDELGER 等^[8]报道了锚定基团为三甲氧硅烷的有机小分子 (图 3 中 A₂、A₃) 同样能够在 ITO 基底上有序排列并形成单分子膜, 用于制备光电器件。当分子的尾部基团为吸电子基团三氟甲基 (-CF₃) 时, 由其改性的 ITO 表面具有较高的功函数。与尾部基团为供电子基团氨基 (-NH₂) 相比, 以 -CF₃ 作为尾部基团改性的器件光亮强度和电流密度均大幅度提升。因此, 合理设计分子尾部基团, 能够有效改善光电器件性能, 为新型光电器件的开发提供理论支持和实验指导, 推动光电器件领域的进一步发展。

综上所述, 尾部基团为供电子基团的氧硅烷类有机小分子更有利于提高光电器件的效率和稳定性。虽然对于氧硅烷类有机小分子的研究报道略少于三氯硅烷类有机小分子, 但对其分子结构与性质间关系的研究仍在不断深入, 未来该类分子在光电器件等领域的应用会更广阔。

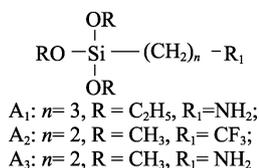


图 3 A₁、A₂ 和 A₃ 分子结构^[8,27]
Fig. 3 Molecular structures of A₁, A₂ and A₃^[8,27]

1.3 硫醇类有机小分子

硫醇类有机小分子以硫醇作为锚定基团, 能够在多种金属表面有序排列, 形成自组装单分子膜。随着对基底研究的深入, 硫醇类有机小分子对基底的选择也从贵金属逐步转向廉价金属, 在降低成本的同时为基底提供了更多的选择。RAMOS 等^[28]报道了硫醇类有机小分子在 Au、Pt 和 Cu 基底上的电化学稳定性, 其中还原稳定性遵循 Au < Pt < Cu 的趋势, 氧化稳定性遵循 Cu < Pt < Au 的趋势。

烷基硫醇类有机小分子在自组装过程中受外界因素的影响较大, 为优化其成膜条件, DEVILLERS 等^[29]从溶剂、浸泡时间、浓度等方面进行研究。研究发现, B₁ 分子 (图 4) 在极性溶剂 (无水乙醇) 中、浓度为 0.01~0.10 mol/L 时, 能够在 Co 表面自组装形成完整度较高的单分子膜。研究对比了极性溶剂与非极性溶剂对单分子膜形成的影响。非极性

溶剂甲苯由于其较低的介电常数, 无法有效分散和稳定电荷, 从而降低成膜效果; 四氢呋喃作为一种弱极性溶剂, 能够有效地分散和稳定电荷, 但会在 Co 表面形成配合物, 影响单分子膜排列的有序性。因此, 选用极性溶剂无水乙醇能够有效提高单分子膜的完整度, 而浸泡时间的长短对形成完整度较好的单分子膜没有明显的影响。CAI 等^[30]报道了 B₁ 分子 (图 4) 在温度为 60~80 °C 时, 能够在 Ge 基底表面自组装形成较好的单分子膜。研究发现, 在较低温度下, 单分子膜的形成较为缓慢, 且在 Ge 基底上的排列多为一种无序状态。随着温度的升高, 分子发生重排, 有序程度缓慢增加, 在 60~80 °C, Ge 基底被分子完全覆盖且有序程度较高, 而进一步升温会导致副反应发生, 影响成膜效果。

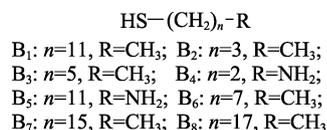


图 4 B₁~B₈ 分子结构^[29-33]
Fig. 4 Molecular structures of B₁~B₈^[29-33]

通过对外界因素的优化, 使该类分子的成膜条件达到最优并保持此条件, 比较烷基链长对单分子膜的影响。FLORIDIA ADDATO 等^[31]报道了具有不同烷基长度的有机硫醇小分子 (图 4 中 B₁、B₂ 和 B₃), 其能够在 Pt 基底上有序排列并自组装形成单分子膜。其中, 具有较长烷基链的分子 (B₁) 能够形成较为稳定的单分子膜, 且表面覆盖率优于短链的硫醇分子 (B₂、B₃)。在此研究基础上, BEDFORD 等^[32]将具有相似结构的硫醇分子 (图 4 中 B₄、B₅) 在 Au 基底上自组装有序排列成单分子膜, 同样证实了长链分子 (B₅) 比短链分子 (B₄) 具有更高的稳定性和覆盖率。根据构效关系, 分析其原因可能为: 当链长较短时刚性较大, 硫醇分子在基底表面容易呈现一种无序堆叠的状态, 不利于分子的有序排列; 但对于长链柔性分子而言, 更利于在基底表面进行有序的自组装, 进而形成单分子膜。THIAGARAJAN 等^[33]进一步研究此类硫醇分子 (图 4 中 B₁、B₆ 和 B₇), 发现该类分子能够在廉价金属 Fe 基底上自组装有序排列成单分子膜, 并进一步证实, 链长的增加有利于形成较为稳定的单分子膜。此研究结果从另一角度证实了用廉价金属代替贵金属作为基底的可能性。

含氟有机功能分子材料由于其独特的物理、化学性质受到青睐^[34-36]。研究发现, 在具有自组装功能的芳香类有机硫醇小分子中引入氟原子, 能够有效提高分子的有序性和热稳定性, 为设计新型有机硫醇小分子提供了思路。KANG 等^[37]发现, 含氟硫

醇小分子(图 5 中 C_1 和 C_2)能够在 Au 基底上自组装排列形成单分子膜, 并研究了氟原子数量对分子有序性的影响。结果表明, 随着氟原子数量的增加, 多氟取代的硫醇小分子(C_2)在 Au 基底上的有序性优于少氟取代硫醇小分子(C_1), 并表现出较强的热稳定性, 使该类分子能够更好地应用于高温器件。

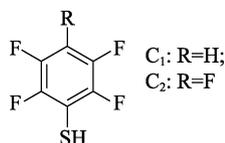


图 5 C_1 和 C_2 分子结构^[37]
Fig. 5 Molecular structures of C_1 and C_2 ^[37]

LIU 等^[38]报道了芳香环数逐渐增加的硫醇小分子(图 6), 其同样能够在 Au 基底上自组装排列成单分子膜。随着芳香环数的增加, 硫醇小分子在基底上排列的有序性逐渐增加。另外, 还研究了尾部基团对此类硫醇分子自组装性能的影响。当尾部基团为吸电子基团— CF_3 、— SF_5 ^[39]时, 硫醇小分子自组装排列的有序性增强。由其制备的器件拥有较高的载流子迁移率, 从而在电子器件、光伏器件等领域具有广阔的应用前景。

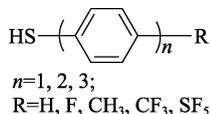


图 6 不同类有机硫醇分子结构^[38-39]
Fig. 6 Molecular structures of different organothiols^[38-39]

综上所述, 以硫醇作为锚定基团时, 烷烃或芳香环作为主链均能在基底表面自组装形成单分子膜。当烷烃作为主链时, 烷基链长度的变化在一定程度上会影响分子自组装排列的有序性, 较长的烷基链能够有效提高分子在基底表面的有序性及覆盖率; 而对于氟代芳香类分子而言, 氟原子数量的增加能够有效提高分子排列的有序性, 并改善器件稳定性。

1.4 酸类有机小分子

具有自组装特性的酸类有机小分子, 一般以磷酸、羧酸及硼酸作为锚定基团, 通过主链连接不同的尾部基团, 并自组装有序排列在不同基底上形成单分子膜。结果表明, 改变分子尾部基团的结构, 能够有效提高太阳能电池的 PCE^[40-42]。

1.4.1 磷酸类有机小分子

ACHARYA 等^[43]报道了不同链长的氟烷基磷酸分子(图 7 中 $n=3, 4, 7, 9$ 和 11), 其能够在 Al_2O_3 基底上有序自组装排列成单分子膜, 并用于制备有机薄膜晶体管(OTFT)。当烷基链具有中等长度($n=7$)时, 分子的排列更为有序且器件性能较优。

其原因可能是, 随着烷基链长的增长, 分子自组装排列的有序性增加, 但当烷基链较长时, 烷基柔性链的扭曲使其在基底表面的倾斜角度增大, 从而在一定程度上影响其有序性。

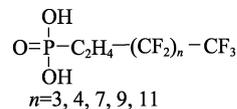


图 7 不同链长的磷酸分子结构^[43]
Fig. 7 Molecular structures of phosphonic acids with different chain lengths^[43]

近年来, 随着对尾部基团的深入研究, 关于此类有机小分子的报道也越来越多。SINGH 等^[44]报道了一系列对位取代的苯基磷酸分子(图 8 中 $D_1 \sim D_5$), 其能够在 ITO 基底上有序排列并自组装成单分子膜, 用于改性倒置型 PSCs, 改性器件的具体参数见表 1。

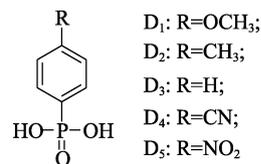


图 8 $D_1 \sim D_5$ 分子结构^[44]
Fig. 8 Molecular structures of $D_1 \sim D_5$ ^[44]

表 1 器件的参数数据
Table 1 Parameter data of devices

器件	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA/cm^2)$	FF/%	PCE/%
D_0	1.03	13.46	65	9.02
D_1	0.68	16.84	51	5.92
D_2	0.79	16.67	57	7.57
D_3	0.94	16.18	57	8.81
D_4	1.06	16.08	68	11.65
D_5	1.07	18.84	70	13.94

注: D_0 为未引入单分子膜的器件; V_{oc} 为开路电压; J_{sc} 为短路电流; FF 为填充因子, 下同。

由表 1 可知, D_4 和 D_5 分子的引入使器件 PCE 有较大幅度的提高, 而 D_1 、 D_2 和 D_3 分子的引入降低了器件的 PCE。可能是因为, D_1 分子中的甲氧基($-OCH_3$)和 D_2 分子中的甲基($-CH_3$)均为供电子基团, 而 D_4 分子中的氰基($-CN$)和 D_5 分子中的硝基($-NO_2$)均为吸电子基团。由此可以推断, 含有吸电子基团的磷酸自组装单分子膜更有利于器件 PCE 的增加。

WANG 等^[45]报道了一类以磷酸为锚定基团的有机小分子(图 9 中 G_1 、 G_2 和 G_3), 其能够在 ITO 基底上有序自组装排列成单分子膜。由于受到偶极矩和倾斜角度的共同影响, G_3 分子改性的 ITO 具有

较大的功函数，从而进一步提高了空穴注入能力，使其在光电领域具有较大的应用前景。

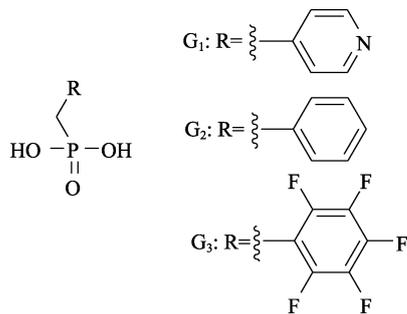


图 9 G₁、G₂ 和 G₃ 分子结构^[45]
Fig. 9 Molecular structures of G₁, G₂ and G₃^[45]

ULLAH 等^[46]报道了以膦酸作为锚定基团，杂原子共轭环作为尾部基团的有机小分子（图 10 中 E₁、E₂ 和 E₃），其能够在含氟氧化锡（FTO）基底上自组装有序排列形成单分子膜，并研究该类单分子膜对太阳能电池性能的影响。研究发现，该类分子膜的引入，能够有效降低钙钛矿层界面的缺陷密度，延长电荷载流子寿命，进一步提高 PCE 及其稳定性。PCE 随核心杂原子极化率的增大而增大（极化率从小到大的顺序为：O < S < Se）。上述结果为设计制造高性能太阳能电池材料提供有价值的参考。

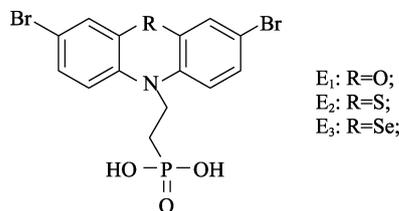


图 10 E₁、E₂ 和 E₃ 分子结构^[46]
Fig. 10 Molecular structures of E₁, E₂ and E₃^[46]

JIANG 等^[47]设计并合成了尾部基团为咪唑的膦酸分子（图 11 中 F₁、F₂），其能够在 ITO 基底上有序地自组装形成单分子膜，并作为空穴选择层（HSL）应用于倒置 PSCs，以提高器件 PCE 及稳定性。相较于 F₁ 分子而言，F₂ 分子改性的器件拥有更高的 PCE，这可能是由于，F₂ 分子中的对称结构使其有序性增加，从而提高电荷传输性能，获得更高的 PCE。WANG 等^[48]在 F₂ 分子基础上，引入 2 个对称的吸电子基团 Br，得到结构相似的有机小分子（图 11 中 F₃）。该分子同样能够在 ITO 基底上有序地自组装形成单分子膜，并作为空穴传输层（HTL）应用于有机太阳能电池（OSCs）。研究发现，吸电子基团 Br 的引入，不仅增强了活性层对光子的吸收能力，还进一步减小了非辐射复合损耗，改善了电荷传输，提高了 PCE。此外，该分子具有较好的通

用性，当活性层选用 PM6:BTP-eC9、PM6:Y6 和 PM6:PC₆₁BM 时（结构式如图 12 所示），PCE 均有所提高。当活性层为 PM6:BTP-eC9 时，器件 PCE 最高为 18.16%，且优于传统的聚(3,4-乙烯二氧噻吩)：聚(苯乙烯磺酸盐)体系。

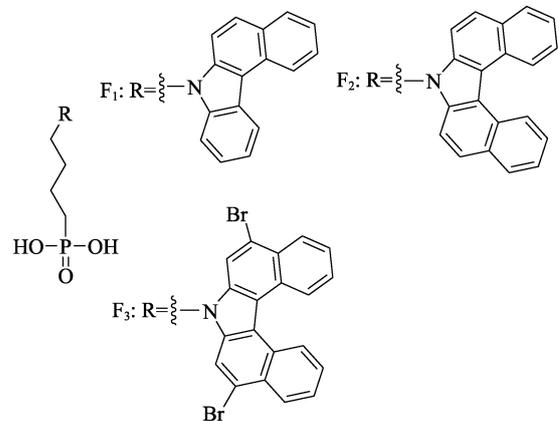
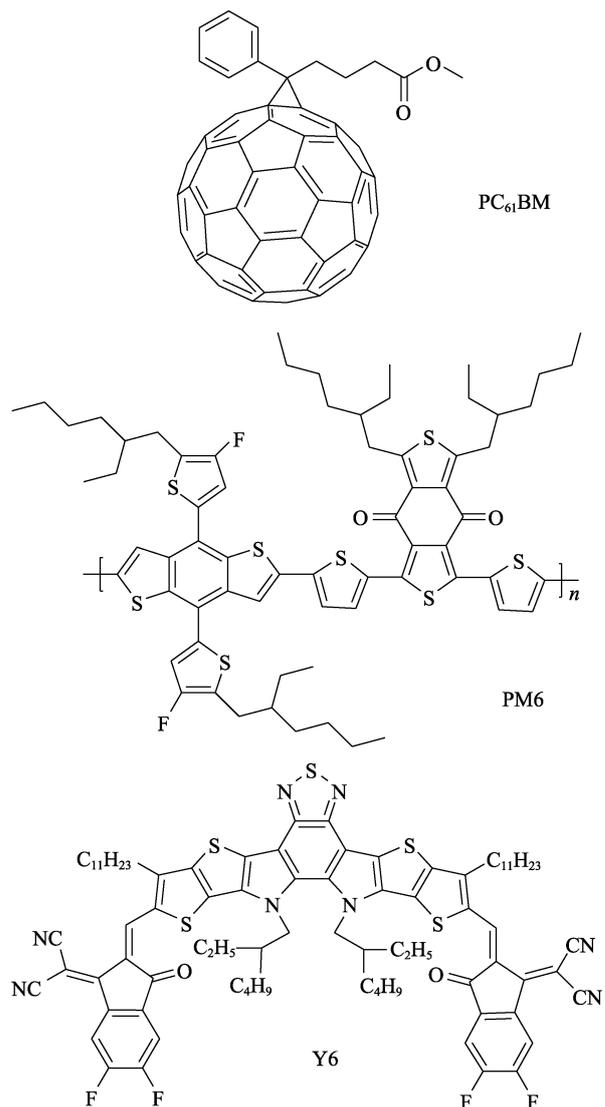


图 11 F₁、F₂ 和 F₃ 分子结构^[47-48]
Fig. 11 Molecular structures of F₁, F₂ and F₃^[47-48]



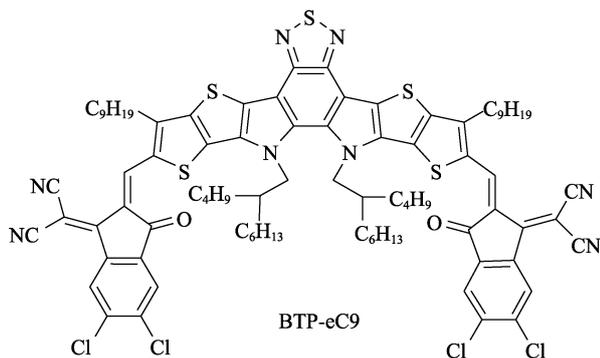


图 12 PM6、BTP-eC9、Y6 和 PC₆₁BM 分子结构^[48]
Fig. 12 Molecular structures of PM6, BTP-eC9, Y6 and PC₆₁BM^[48]

1.4.2 羧酸类有机小分子

AN 等^[49]报道了一类以羧酸为锚定基团, 不同环状分子为尾部基团的有机小分子(图 13 中 H₁~H₅) 在 ITO 基底表面自组装形成单分子膜, 并应用于有机发光二极管(OLEDs)。研究发现, 随着尾部共轭环数量的增加, 分子偶极矩增加, 有利于提高载流子注入效率, 从而改善器件的光电性能。由于 H₅ 分子在此类分子中拥有较多的共轭环, 因此, 由该分子改性的器件可获得较好的光亮强度。

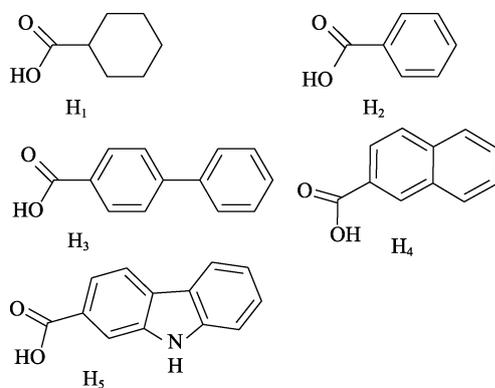


图 13 H₁~H₅ 分子结构^[49]
Fig. 13 Molecular structures of H₁~H₅^[49]

ARKAN 等^[50]设计并合成了一类以羧酸为锚定基团, 不同刚性结构为尾部基团的分子(图 14 中 I₁、I₂ 和 I₃), 其能够在 ITO 基底上有序自组装排列成单分子膜, 并应用于倒置型 PSCs。该类分子的引入能有效增加 ITO 的功函数, 使 ITO 与钙钛矿之间的能量势垒发生改变, 促进电荷的转移, 进而提高器件光电性能。通过对刚性尾部基团的调控, 实现分子结构对器件性能的优化, 其中 I₂ 分子中的—OCH₃ 能够有效减小钙钛矿层中的陷阱态^[51], 改善钙钛矿层的光电特性, 从而获得更高的 PCE。

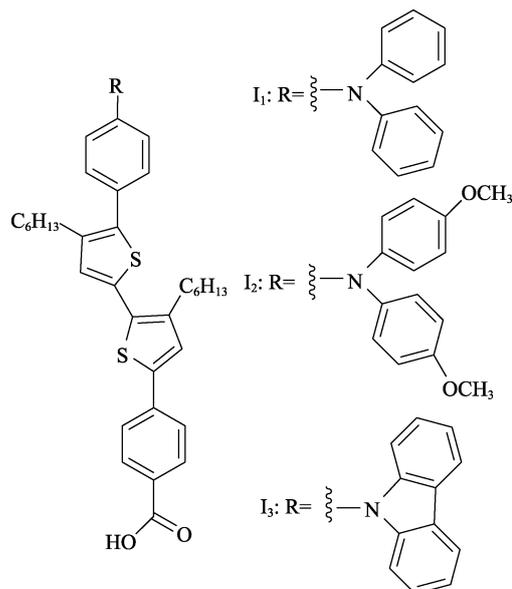


图 14 I₁、I₂ 和 I₃ 分子结构^[50]
Fig. 14 Molecular structures of I₁, I₂ and I₃^[50]

1.4.3 硼酸类有机小分子

KIRBIYIK 等^[52]报道了具有不同烷基链长的硼酸小分子(图 15 中 n=7、9 和 11)。此类分子以硼酸作为锚定基团在 ITO 基底上有序排列并自组装形成单分子膜, 用于 OSCs。研究发现, 该类分子的引入改善了 ITO 表面的形貌及电学特性, 增强了电荷运输性能, 并随着烷基链长的增长, PCE 提高, 具体参数见表 2。由表 2 可知, 仅在 n=7 时, 器件的光伏性能下降, 这可能是由于近表面的错位缺陷导致分子在 ITO 表面的有序性降低, 影响电荷传输, 从而导致 PCE 降低。

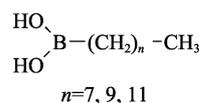


图 15 不同链长的硼酸分子结构^[52]
Fig. 15 Molecular structures of boric acids with different chain lengths^[52]

表 2 器件的参数数据

Table 2 Parameter data for each device

器件	V _{oc} /V	J _{sc} /(mA/cm ²)	FF/%	PCE/%
n=0	0.596	8.342	52.12	3.239±0.222
n=7	0.589	8.237	50.59	3.068±0.085
n=9	0.594	9.070	50.22	3.382±0.063
n=11	0.591	8.858	52.48	3.434±0.089

注: n=0 为未引入单分子膜的器件。

KURUKAVAK 等^[53]报道了一系列对位取代的苯基硼酸分子(图 16 中 J₁~J₄)。该类分子以硼酸作为锚定基团、苯基为主链, 连接不同的吸电子基团, 其能够在 ITO 基底上自组装有序排列成单分子膜,

并用于 OSCs 提升 PCE。研究发现, 苯基对位吸电子基团的引入能有效改善电荷传输, 进一步提高器件光电性能, 具体改性参数见表 3。由表 3 可见, J_4 分子制备的器件表现出较好的光电性能, 可能是由于 $-\text{NO}_2$ 具有较强的吸电子能力, 增强了光电转换过程中电子的转移, 从而使 PCE 有较大幅度的提升。对比文献^[52]可知, 改变烷基链长, PCE 在原有器件基础上提高约 0.2%, 而苯基对位基团的改变, PCE 提高约 1%。

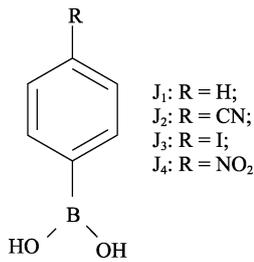


图 16 $J_1 \sim J_4$ 分子结构^[53]

Fig. 16 Molecular structures of $J_1 \sim J_4$ ^[53]

表 3 器件的参数数据

Table 3 Parameter data of devices

器件	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	FF/%	PCE/%
J_0	0.587 ± 0.006	7.693 ± 0.424	38.57 ± 0.026	2.178 ± 0.087
J_1	0.543 ± 0.017	7.471 ± 0.583	43.22 ± 0.019	2.191 ± 0.163
J_2	0.563 ± 0.020	8.145 ± 0.585	40.26 ± 0.028	2.306 ± 0.097
J_3	0.564 ± 0.020	8.260 ± 0.498	44.04 ± 0.014	2.568 ± 0.157
J_4	0.583 ± 0.019	9.836 ± 0.232	44.27 ± 0.027	3.173 ± 0.105

注: J_0 为未引入单分子膜的器件。

综上所述, 硼酸、羧酸、磷酸类有机小分子作为一类具有自组装特性的分子, 能够在基底表面有序排列形成单分子膜, 用来改善器件性能 (比如: 提高太阳能电池 PCE 等)。相较于主链的改变, 尾部基团的调控会给器件性能带来更大的优势。因此, 对于尾部基团构效关系的研究, 是进一步优化分子材料性能的策略之一。

1.5 其他类型有机小分子

随着人们对锚定基团研究的深入, 锚定基团与基底间的作用机理也得到了进一步的完善。在此研究基础上, 一些含有特殊锚定基团的自组装有机小分子也被陆续报道^[54]。特殊锚定基团的引入能够促使自组装有机分子形成有效可控、稳定的单分子膜, 从而拓宽分子的多样性。

N-杂环卡宾 (NHCs) 分子作为一类具有自组装特性的有机小分子, 能够在金属^[55-56]、金属氧化物^[57-58]、半金属^[59]、非金属^[60]表面形成单分子膜。FRANZ 等^[60]报道了 2 种 NHCs (图 17 中 K_1 和 K_2) 均能够在 Si 和 Au 基底上自组装有序排列并形成单分子膜。

研究发现, 当分子中存在较大的侧基时 (K_1), 更容易在 Au 基底上自组装有序排列; 而当基底为 Si 时, 不同侧基均能够形成有序的单分子膜。这可能是由于, 该类分子在 Si 基底表面具有更强的结合力, 从而受侧基的影响较小。

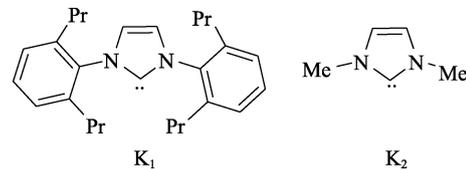


图 17 K_1 和 K_2 分子结构^[60]

Fig. 17 Molecular structures of K_1 and K_2 ^[60]

LONDHE 等^[61]报道了六甲基二硅氮烷 (HMDS, 图 18) 以 $-\text{NH}-$ 作为锚定基团, 在 SiO_2 基底上有序排列并自组装成膜, 用于改性有机场效应晶体管。为研究自组装单分子膜对器件的影响, 同时选用十八烷基三氯硅烷 (图 2 中 $n=17$)^[19]、五氟苯硫醇 (图 5 中 C_2)^[38] 进行对比实验。结果表明, 加入 HMDS 单分子膜能促使 OFET 产生高迁移率、低阈值电压和低接触电阻, 且改性效果明显优于十八烷基三氯硅烷和五氟苯硫醇。

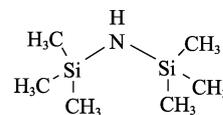


图 18 HMDS 分子结构^[61]

Fig. 18 Molecular structure of HMDS^[61]

富勒烯分子^[62]的高度对称笼状结构使其具有较高的稳定性, 三维 π 电子共轭体系使其具有较强的电子吸收能力和较高的电子亲和能力, 且电子传输性能较好, 因此, 其被广泛应用于太阳能电池的制备。SIN 等^[63]设计并合成了具有自组装特性的富勒烯有机分子 (图 19)。该分子以羟基作为锚定基团, 在氧化锌 (ZnO) 基底上自组装形成单分子膜, 并应用于 OSCs。该单分子膜的引入改善了活性层电子的转移, 减少了器件运行过程中载流子的损耗, 进一步提高了 PCE。

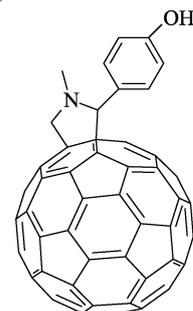
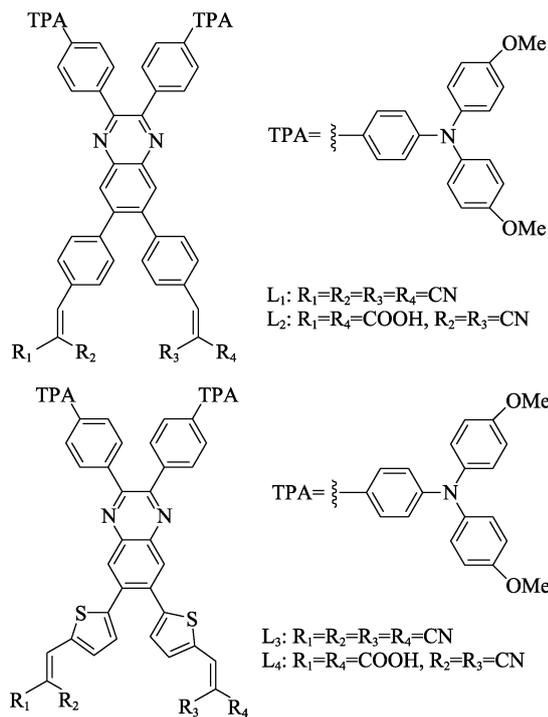


图 19 富勒烯的有机分子结构^[63]

Fig. 19 Structure of organic fullerene molecular^[63]

AFRAJ 等^[64]报道了 4 种 X 型喹诺啉基分子 L₁~L₄ (图 20), 能够在 ITO 基底上有序自组装形成单分子膜, 并用于锡基钙钛矿太阳能电池 (TPSCs)。与含有单一锚定基团分子 (L₁ 和 L₃) 相比, 含有一 CN 和羧基 2 种锚定基团的有机分子 (L₂ 和 L₄) 能够在 ITO 基底上更加有序地排列。同时, 鉴于锚定基团和噻吩单元的综合影响, 由 L₄ 分子改性的器件具有较好的电荷传输性能, 提高了 PCE。此研究结果为设计性能优越的 TPSCs 提供了理论指导。

图 20 L₁~L₄ 分子结构^[64]Fig. 20 Molecular structures of L₁~L₄^[64]

2 具有自组装特性有机小分子的拓展应用

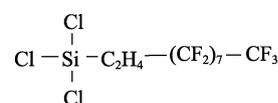
具有自组装特性的有机小分子在特定条件下能够形成稳定且有序的结构, 有效地提高了电荷传输性能, 使其在太阳能电池等光电领域得到较好的应用。但随着对此类有机小分子构效关系的深入研究, 拓展了硅烷类、硫醇类、酸类等有机小分子在生物学、传感及防腐领域的应用。自组装有机小分子的快速发展为越来越多领域的技术创新提供了新的思路 and 方向, 为人类社会的进步做出巨大的贡献。

2.1 在生物学领域的应用

自组装有机小分子由于其独特的结构, 可实现对药物的有效包载和可控释放。研究表明^[65], 利用自组装技术制备纳米粒子作为药物载体, 可有效提高药物对肿瘤细胞和正常细胞的选择性。此外, 通过自组装技术制备的单分子膜对水溶液中的药物分子具有较好的包载效果。通过自组装单分子膜可有

效提高药物控释效率, 延长药物在体内的释放时间, 从而实现高效低毒给药。

BONG 等^[66]报道了部分氟取代的氯硅烷分子 (HDF-S, 图 21) 能够在石墨烯表面自组装形成单分子膜。为研究该单分子膜的抗菌效果, 将石墨烯和由单分子改性后的石墨烯分别放在含有大肠杆菌、金黄色葡萄球菌及铜绿假单胞菌的培养液中, 结果发现, 3 种不同类型的细菌在石墨烯表面进行繁殖, 而在改性后的石墨烯表面未观察到细菌。因此, 该单分子膜的引入能够有效阻止细菌繁殖, 具有一定的抑菌效果。考虑到硅烷处理后的石墨烯在不同环境下的安全性和可靠性, 未来该分子膜在生物医学领域的应用将会更加广泛。

图 21 HDF-S 分子结构^[66]Fig. 21 Molecular structure of HDF-S^[66]

CICHOMSKI 等^[67]报道了癸基膦酸 (DPA) 和部分氟取代的膦酸分子 (图 7 中 $n=7$) 在掺钛类金刚石 (Ti-DLC) 表面自组装形成单分子膜。研究发现, 膦酸分子的引入对部分细菌具有较好的抑制效果, 其中氟取代的膦酸分子对金黄色葡萄球菌的抑制率高达 95%, 显著提高了 Ti-DLC 的抗菌性能; 而对于大肠杆菌的抗菌效果较弱, 抑制率约为 40%, 这可能是由于, 大肠杆菌对膦酸类分子具有良好的耐受性。研究表明, 在 Ti-DLC 表面引入膦酸单分子膜, 在生物医学领域具有潜在的应用价值。

2.2 在传感领域的应用

自组装有机小分子在受到外界刺激时, 能够产生独特的响应, 为制备传感器提供了可能。以自组装有机小分子为识别单元, 可有效降低传感器的制备成本, 缩短制备时间, 同时基于其特殊的性质, 有助于新型传感器的构建。

LI 等^[68]报道了 M₁ 分子 (图 22) 能够紧密有序排列在 SiO₂ 基底上并形成单分子膜。研究发现, M₁ 分子在氧气、紫外线的条件下会氧化成无荧光但具有配位活性的 M₂ 分子, 而当 M₂ 分子在含有甲醛的条件下会形成 M₃ 分子, 从而诱导荧光蓝移。因此, 利用该机理制备了一种可逆性可靠、灵敏度好、选择性高的甲醛传感器, 并在甲醛含量相差较大的商场、实验室、储藏室等地进行测试, 且测试结果较为可靠。该研究为开发廉价、高效、灵活的甲醛检测传感器提供了实验基础。

YANG 等^[69]报道了 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (图 3 中 A₁) 在 Au 表面完成自组装, 并构建了一种高

灵敏度、高稳定性的 DNA 电化学生物传感器,用于检测人乳头瘤病毒 (HPV)。研究发现,该单分子膜的引入一定程度上提高了传感器信号检测的灵敏度,并能够在复杂的血清环境中减小外界对其干扰,从而在传感领域得到实际应用。未来,传感器将会朝着更敏感、更便携、更低成本的方向发展。

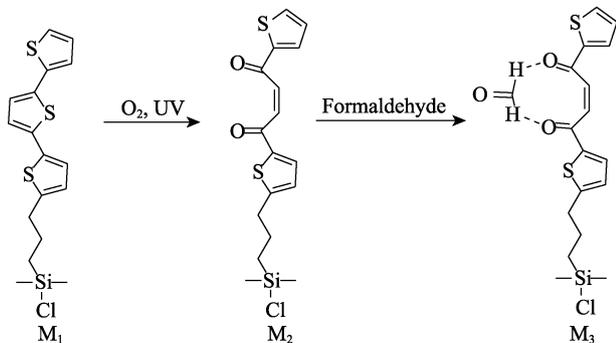


图 22 M₁、M₂ 和 M₃ 分子结构^[68]

Fig. 22 Molecular structures of M₁, M₂ and M₃^[68]

2.3 在防腐领域的应用

自组装有机小分子能够在金属表面形成致密的保护膜,从而有效阻止腐蚀介质对基底的侵蚀,降低金属腐蚀速度,延长使用寿命。此外,自组装有机小分子在自然环境中易降解,减小了对环境的污染。因此,自组装有机小分子在防腐材料领域具有广泛的应用前景。

陈步荣等^[70]在 Ag 基底表面自组装,形成了不同烷基链长(图 4 中 B₁、B₇、B₈)的单分子膜。随着烷基链长的增加,分子排列更加紧密且有序性增加,能够有效提高基底 Ag 的抗腐蚀性能;然而,过长的烷基链使自组装单分子膜的致密性下降,降低其抗腐蚀性能。结果证实,由 B₇ 分子在 Ag 表面形成的单分子膜具有较好的抗腐蚀性能。在此研究基础上,袁园等^[71]进一步研究此类硫醇分子(图 4 中 B₇、B₈),发现在 Ag 基底上形成的硫醇单分子膜使其在 Na₂S、HCl、NaOH、NaCl 等介质中的抗腐蚀性能均有所提高。其中, B₇ 分子在 Ag 基底表面形成的单分子膜使其在盐溶液中具有较好的抗腐蚀作用,而 B₈ 分子在 Ag 基底表面形成的单分子膜使其在酸、碱性溶液中的抗腐蚀性能较为突出。由此可以看出,自组装有机小分子作为防腐材料保护贵金属具有一定的可行性。

3 结束语与展望

经过长久的发展,自组装有机小分子的研究取得了一些进展。根据锚定基团的不同,可将该类分子分为硅烷类、硫醇类和酸类等。其中,硅烷类有

机小分子在成膜过程中,由于与基底表面的相互作用较弱,该类分子在基底表面的有序性较低,并且由于硅烷类有机小分子对水比较敏感^[31],增加了其成膜难度;硫醇类有机小分子在贵金属表面具有较强的结合力,其自组装有序排列特性较好,较强的结合力使其能够更好地保护基底,在防腐领域中具有一定的优势;对于酸类有机小分子,以羧酸作为锚定基团,在基底表面多呈现出较低稳定性;而以磷酸、硼酸作为锚定基团时,能够拥有更高的单分子层覆盖率和稳定性,使其在生物医学、材料科学等领域具有潜在价值。

近年来,自组装有机小分子在许多领域展现出巨大的应用潜力,但要充分发挥其优势并克服现有挑战,仍需从以下几个方面进行深入的研究和发展:

(1) 目前,对自组装有机小分子基底的研究主要集中在 Au、Ag 等贵金属基底上,而对 Cu、Fe 等廉价金属基底的应用研究相对较少。随着对金属基底应用的多样化需求,未来应加强对廉价金属基底的研究,深入探索其与自组装有机小分子之间的关系,以降低成本并扩大应用范围。

(2) 针对目前自组装有机小分子锚定基团相对较少的问题,应积极开发、寻找新型锚定基团,从而获得结构不同、功能各异的自组装单分子膜,以满足不同领域的需求。

(3) 尾部基团对自组装膜的稳定性、光电性能等均有一定影响。相较于供电子基团而言,尾部吸电子基团(例如:—NO₂、—CF₃和—CN 等)在成膜效果等方面具有一定的优势。因此,未来应系统地不同种吸电子尾部基团进行研究,深入了解其作用机制,并探索如何通过调控尾部基团实现光电等性能的优化。

(4) 自组装成膜通常需要较长时间,提高成膜效率是现阶段面临的问题。因此,未来应着手于如何实现快速、高效的自组装成膜,缩短制备时间的问题。

参考文献:

- [1] BIGELOW W C, PICKETT D L, ZISMAN W A. Oleophobic monolayers: I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids[J]. *Journal of Colloid Science*, 1946, 1(6): 513-538.
- [2] SAGIV J. Organized monolayers by adsorption. I. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1980, 102(1): 92-98.
- [3] NETZER L, SAGIV J. A new approach to construction of artificial monolayer assemblies[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1983, 105(3): 674-676.
- [4] ULMAN A. Formation and structure of self-assembled monolayers[J]. *Chemical Reviews*, 1996, 96(4): 1533-1554.
- [5] CASALINI S, BORTOLOTTI C A, LEONARDI F, et al. Self-assembled monolayers in organic electronics[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(1): 40-71.

- [6] WANG Y J (王亚君). Studies on preparation characterization and analytical application of mercaptan self-assembled monolayers[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology (太原理工大学), 2014.
- [7] KHAASSANOV A, STEINRUCK H G, SCHMALTZ T, *et al.* Structural investigations of self-assembled monolayers for organic electronics: Results from X ray reflectivity[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(7): 1901-1908.
- [8] BATDELGER A, LEE S G, PARK S G. The effect of terminal group of hole injection self-assembled monolayers on the performance of optoelectronic devices on ITO anodes[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 301: 127666.
- [9] FURER S O, RIETWYK K J, PULVIRENTI F, *et al.* Naphthalene-imide self-assembled monolayers as a surface modification of ITO for improved thermal stability of perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(2): 667-677.
- [10] TAN D Z, LI F, ZHOU B B. Antifouling self-assembled monolayers for designing of electrochemical biosensors[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2020, 15(9): 9446-9458.
- [11] BROTHERS M C, MOORE D, LAWRENCE M S, *et al.* Impact of self-assembled monolayer design and electrochemical factors on impedance-based biosensing[J]. *Sensors*, 2020, 20(8): 2246.
- [12] BHATTARAI J K, NEUPANE D, MARUF M H U, *et al.* Recent advances in the application of glycan-modified self-assembled monolayers[J]. *Advances in Chemistry Research*, 2020, 60: 95-119.
- [13] TAGLIETTI A, DACARRO G, BARBIERI D, *et al.* High bactericidal self-assembled nano-monolayer of silver sulfadiazine on hydroxylated material surfaces[J]. *Materials*, 2019, 12(17): 2761.
- [14] LU J H (卢建红), ZHEN C L (甄崇礼), SHEN Y (沈玉), *et al.* Research and future prospects of self-assembled monolayers[J]. *Materials Protection (材料保护)*, 2018, 51(8): 114-119.
- [15] ZHOU J D (周家栋), DONG Y H (董依慧), ZHANG S H (张帅辉), *et al.* Preparation of high-coverage fluorinated decyltrichlorosilane self-assembled monolayers[J]. *Acta Physico Chimica Sinica (物理化学学报)*, 2016, 32(5): 1221-1226.
- [16] ZHANG P, GUO Y, CAO K Y, *et al.* An organic field effect transistor memory adopting octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayer[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2021, 54(9): 095106.
- [17] HOU X, CHENG X F, ZHOU J, *et al.* Better organic ternary memory performance through self-assembled alkyltrichlorosilane monolayers on indium tin oxide (ITO) surfaces[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(64): 16393-16400.
- [18] PADMAN, KOIRY S P, SAXENA V, *et al.* Electrical characterization of self-assembled monolayers of alkyltrichlorosilanes on native oxide of silicon[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009, 9(9): 5273-5277.
- [19] JIN J D, WANG L, ZHENG Z L, *et al.* Metal-insulator-metal diodes based on alkyltrichlorosilane self-assembled monolayers[J]. *AIP Advances*, 2019, 9(6): 065017.
- [20] SEO J, YOO H. Remote doping effects of indium-gallium-zinc oxide thin-film transistors by silane-based self-assembled monolayers[J]. *Micromachines*, 2021, 12(5): 481.
- [21] PARK M, KANG C, PARK S, *et al.* Effect of variations in the alkyl chain lengths of self-assembled monolayers on the crystalline-phase-mediated electrical performance of organic field-effect transistors[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(49): 33639-33644.
- [22] LU Y X, ZHANG S Z, PENG C J, *et al.* Interplay between halogen and hydrogen bonds in 2D self-assembly on the gold surface: A first-principles investigation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(44): 24707-24720.
- [23] NICOSIA C, HUSKENS J. Reactive self-assembled monolayers: From surface functionalization to gradient formation[J]. *Materials Horizons*, 2014, 1(1): 32-45.
- [24] ZHANG Y, GAO P, YUE Q, *et al.* Rational construction of self-assembly azobenzene derivative monolayers with photoswitchable surface properties[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2018, 29(11): 1661-1665.
- [25] ZHENG H (郑浩). Self-assembled monolayer-modified ITO for efficient organic light-emitting diodes on interfacial and electroluminescent properties[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2019.
- [26] MICHAELS H, RINDERLE M, FREITAG R, *et al.* Dye-sensitized solar cells under ambient light powering machine learning: Towards autonomous smart sensors for the internet of things[J]. *Chemical Science*, 2020, 11(11): 2895-2906.
- [27] SINGH S, ABDUR R, NAM H S, *et al.* Surface functionalization of indium tin oxide electrodes by self-assembled monolayers for direct assembly of pre-synthesized SnO₂ nanocrystals as electron transport layers[J]. *Electronic Materials Letters*, 2023, 19(3): 267-277.
- [28] RAMOS N C, MEDLIN J W, HOLEWINSKI A. Electrochemical stability of thiolate self-assembled monolayers on Au, Pt, and Cu[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(11): 14470-14480.
- [29] DEVILLERS S, HENNART A, DELHALLE J, *et al.* 1-Dodecanethiol self-assembled monolayers on cobalt[J]. *Langmuir*, 2011, 27(24): 14849-14860.
- [30] CAI Q, XU B J, YE L, *et al.* 1-Dodecanethiol based highly stable self-assembled monolayers for germanium passivation[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 353: 890-901.
- [31] FLORIDIA ADDATO M A, RUBERT A A, BENITEZ G A, *et al.* Alkanethiol adsorption on platinum: Chain length effects on the quality of self-assembled monolayers[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 15(36): 17788-17798.
- [32] BEDFORD E, HUMBLLOT V, MÉTHIVIER C, *et al.* An experimental and theoretical approach to investigate the effect of chain length on aminothiols adsorption and assembly on gold[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(41): 14555-14561.
- [33] THIAGARAJAN S, PRICE E, CONNORS L, *et al.* Study of *n*-alkanethiol self-assembly behavior on iron particles: Effect of alkyl chain length and adsorption solvent on resulting iron-based magnetorheological fluids[J]. *Langmuir*, 2022, 38(44): 13506-13521.
- [34] PARK S G, MORI T. Effects of self-assembled monolayers with fluorinated alkyl chain[J]. *Ferroelectrics*, 2015, 478(1): 170-175.
- [35] ASYUDA A, WAN X L, ZHARNIKOV M. Binary aromatic self-assembled monolayers: Electrostatic properties and charge tunneling rates across the molecular framework[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(19): 10957-10967.
- [36] CHEN X P, KRETZ B, ADOAH F, *et al.* A single atom change turns insulating saturated wires into molecular conductors[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 3432.
- [37] KANG H G, SEONG S, ITO E, *et al.* Comparative study of structural order, thermal desorption behavior, and work function change of self-assembled monolayers of pentafluorobenzenethiols and tetrafluorobenzenethiols on Au (111)[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 555: 149671.
- [38] LIU Y, KATZBACH S, ASYUDA A, *et al.* Effect of substitution on the charge transport properties of oligophenylenethiolate self-assembled monolayers[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(45): 27693-27704.
- [39] LIU Y B, ZEPLICHAL M, KATZBACH S, *et al.* Aromatic self-assembled monolayers with pentafluoro- λ^6 -sulfanyl ($-\text{SF}_5$) termination: Molecular organization and charge transport properties[J]. *Nano Research*, 2023, 16(5): 7991-8002.
- [40] ARKAN E, ARKAN M Z Y, UNAL M, *et al.* Performance enhancement of inverted perovskite solar cells through interface engineering by TPD based bidentate self-assembled monolayers[J]. *Optical Materials*, 2020, 105: 109910.
- [41] LEE S H, LEE J M, LEE J H, *et al.* Area-selective atomic layer deposition of Ru thin films using phosphonic acid self-assembled monolayers for metal/dielectric selectivity[J]. *Materials Letters*, 2022, 328: 133187.

- [42] ASYUDA A, DE LA MORENA R O, SAUTER E, *et al.* Electron-induced modification of self-assembled monolayers of aromatic carboxylic acids[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(45): 25107-25120.
- [43] ACHARYA R, PENG B, CHAN P K L, *et al.* Achieving ultralow turn-on voltages in organic thin-film transistors: Investigating fluoroalkylphosphonic acid self-assembled monolayer hybrid dielectrics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(30): 27104-27111.
- [44] SINGH N, MOHAPATRA A, CHU C W, *et al.* Modulation of work function of ITO by self-assembled monolayer and its effect on device characteristics of inverted perovskite solar cells[J]. *Organic Electronics*, 2021, 98: 106297.
- [45] WANG W H, LIN Z J, GAO S Z, *et al.* Versatile self-assembled hole transport monolayer enables facile processing organic solar cells over 18% efficiency with good generality[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(41): 2303653.
- [46] 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[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(49): 2208793.
- [47] JIANG W L, LI F Z, LI M L, *et al.* π -Expanded carbazoles as hole-selective self-assembled monolayers for high-performance perovskite solar cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(51): e202213560.
- [48] WANG D D, ZHANG Y F, LUO M T, *et al.* Enhancement performance of organic light-emitting diodes through self-assembled monolayer-modified ITO anode[J]. *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 2023, 17(3): 2200418.
- [49] AN D, LIU H L, WANG S R, *et al.* Modification of ITO anodes with self-assembled monolayers for enhancing hole injection in OLEDs[J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(15): 153301.
- [50] ARKAN E, UNAL M, YALCIN E, *et al.* Influence of end groups variation of self assembled monolayers on performance of planar perovskite solar cells by interface regulation[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2021, 123: 105514.
- [51] QIAO R, ZUO L J. Self-assembly monolayers boosting organic-inorganic halide perovskite solar cell performance[J]. *Journal of Materials Research*, 2018, 33(4): 387-400.
- [52] KIRBIYIK C, ALIC T Y, KUS M. Influence of alkyl chain length of boronic acid self-assembled monolayers on indium tin oxide and their organic solar cell performance[J]. *Microelectronic Engineering*, 2020, 231: 111394.
- [53] KURUKAVAK C K, YILMAZ T, BUYUKBEKAR A, *et al.* Effect of different terminal groups of phenyl boronic acid self-assembled monolayers on the photovoltaic performance of organic solar cells[J]. *Optical Materials*, 2021, 112: 110783.
- [54] ISMAEL A, WANG X T, BENNETT T L R, *et al.* Tuning the thermoelectrical properties of anthracene-based self-assembled monolayers[J]. *Chemical Science*, 2020, 11(26): 6836-6841.
- [55] CRUDDEN C M, HORTON J H, EBRALIDZE I I, *et al.* Ultra stable self-assembled monolayers of *N*-heterocyclic carbenes on gold[J]. *Nature Chemistry*, 2014, 6(5): 409-414.
- [56] WU C Y, WOLF W J, LEVARTOVSKY Y, *et al.* High-spatial-resolution mapping of catalytic reactions on single particles[J]. *Nature*, 2017, 541(7638): 511-515.
- [57] GONZALEZ-GALVEZ D, LARA P, RIVADA-WHEELAGHAN O, *et al.* NHC-stabilized ruthenium nanoparticles as new catalysts for the hydrogenation of aromatics[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(1): 99-105.
- [58] SHAIKH M, SAHU M, GAVEL P K, *et al.* Mg-NHC complex on the surface of nanomagnesium oxide for catalytic application[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 84: 89-92.
- [59] ZHUKHOVITSKIY A V, MAVROS M G, QUEENEY K T, *et al.* Reactions of persistent carbenes with hydrogen-terminated silicon surfaces[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(27): 8639-8652.
- [60] FRANZ M, CHANDOLA S, KOY M, *et al.* Controlled growth of ordered monolayers of *N*-heterocyclic carbenes on silicon[J]. *Nature Chemistry*, 2021, 13(9): 828-835.
- [61] LONDHE P, CHAURE N B, ATHAWALE A. Interface engineering of gate dielectrics with multifunctional self-assembled monolayers in copper phthalocyanine based organic field-effect transistors[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2021, 273: 115397.
- [62] FU S (付圣), MA Y H (马艺函), ZHANG A Q (张爱清). Synthesis and photodynamics of fullerene-manganese dioxide multifunctional nanocomposites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(5): 954-959.
- [63] SIN D H, KIM S H, LEE J, *et al.* Modification of electrode interface with fullerene-based self-assembled monolayer for high-performance organic optoelectronic devices[J]. *Micromachines*, 2022, 13(10): 1613.
- [64] AFRAJ S N, KUAN C H, LIN J S, *et al.* Quinoxaline-based X-shaped sensitizers as self-assembled monolayer for tin perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(17): 2213939.
- [65] WANG J, WANG X L, YANG K, *et al.* Self-assembly of small organic molecules into luminophores for cancer theranostic applications[J]. *Biosensors*, 2022, 12(9): 683.
- [66] BONG J, KIM D H, KIM H, *et al.* Bacteria repellent properties of trichlorosilane self-assembled graphene[J]. *Applied Physics Express*, 2013, 6(12): 127003.
- [67] CICHOMSKI M, PROWIZOR M, BORKOWSKA E, *et al.* Impact of perfluoro and alkylphosphonic self-assembled monolayers on tribological and antimicrobial properties of Ti-DLC coatings[J]. *Materials*, 2019, 12(15): 2365.
- [68] LI M L, XIE K F, WANG G Z, *et al.* A formaldehyde sensor based on self-assembled monolayers of oxidized thiophene derivatives[J]. *Langmuir*, 2021, 37(19): 5916-5922.
- [69] YANG Y X, QING Y, HAO X D, *et al.* APTES-modified remote self-assembled DNA-based electrochemical biosensor for human papillomavirus DNA detection[J]. *Biosensors*, 2022, 12(7): 449.
- [70] CHEN B R (陈步荣), LU W Y (鲁文晔), CHEN D Y (陈蝶依), *et al.* Tarnish protection for silver using self-assembled monolayers of alkanethiols with different chain lengths[J]. *Corrosion and Protection (腐蚀与防腐)*, 2017, 38(6): 429-433.
- [71] YUAN Y (袁园), DOU Y W (窦艺炜), WANG S S (王莎莎), *et al.* Protective effect of self-assembled alkylthiol monolayers on electrolessly silver-plated Kevlar[®] fabrics[J]. *Electroplating and Finishing (电镀与涂饰)*, 2020, 40(5): 362-368.