

## 杂化钙钛矿( $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3$ ) $_2\text{CuCl}_4$ 的制备与表征

杨志胜<sup>1</sup>, 柯蔚芳<sup>2</sup>, 王艳香<sup>1</sup>, 黄丽群<sup>1</sup>, 郭平春<sup>1</sup>, 朱 华<sup>3</sup>

(景德镇陶瓷大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 陶瓷美术学院; 3. 机电学院, 景德镇 333403)

**摘 要:** 采用低温溶液法合成了新型层状有序的含有羟基的有机/无机杂化钙钛矿材料( $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3$ ) $_2\text{CuCl}_4$ , 采用元素分析、红外光谱、紫外-可见光吸收光谱、X 射线衍射和 X 射线吸收精细结构等手段对其结构与性能进行了表征。结果表明:该材料通过无机框架诱导有机组分有序排列, 形成了规则的层状结构, 有序性高。该杂化钙钛矿材料的分解温度为 212℃, 电阻率为  $2.86 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ , 比不含羟基杂化钙钛矿的电阻率低两个数量级。紫外-可见光吸收光谱显示 285 nm 左右有一归因于电子从  $\text{Cl}(3p)$  价带顶跃迁到  $\text{Cu}(4s)$  导带底而产生的吸收峰。X 射线吸收精细结构谱图表明:二维层状杂化钙钛矿晶体中的  $\text{Cu}^{2+}$  与 6 个  $\text{Cl}^-$  形成八面体配位,  $\text{Cu}-\text{Cl}$  键长为 0.191 nm, 层间距为 1.099 nm。

**关 键 词:** 有机/无机杂化; 钙钛矿; 晶体结构

中图分类号: O614

文献标识码: A

## Preparation and Characterization of a Novel Hybrid Perovskite ( $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3$ ) $_2\text{CuCl}_4$

YANG Zhi-Sheng<sup>1</sup>, KE Wei-Fang<sup>2</sup>, WANG Yan-Xiang<sup>1</sup>, HUANG Li-Qun<sup>1</sup>, GUO Ping-Chun<sup>1</sup>, ZHU Hua<sup>3</sup>

(1. Department of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, China; 2. Department of Ceramic Art, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, China; 3. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, China)

**Abstract:** A novel organic-inorganic hybrid material containing hydroxyl, ( $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3$ ) $_2\text{CuCl}_4$  with perovskite structure, was synthesized by low-temperature solution method. The structure and properties of the hybrid material were characterized by elemental analysis, IR, UV-Vis absorption spectrum, X-ray diffraction, and X-ray absorption fine structure techniques. The result reveals that the hybrid material ( $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3$ ) $_2\text{CuCl}_4$  is well-ordered and in two-dimensional layered frame, and the organic component is in orderly arrangement induced by inorganic framework. The decomposition temperature of the hybrid material is about 212℃, and the resistance of the hybrid material is about  $2.86 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ , which is two orders of magnitude less than hybrid perovskite without hydroxyl. UV-Vis spectra shows that the crystal has a new absorption peak at about 285 nm which is attributed to the electronic transitions from the top of the valence band of  $\text{Cl}(3p)$  to the bottom of the conduction band of  $\text{Cu}(4s)$ . XAFS result shows that  $\text{Cu}^{2+}$  with six  $\text{Cl}^-$  forms octahedral coordination in the hybrid layered crystal with layer spacing of 1.099 nm, and the  $\text{Cu}-\text{Cl}$  bond length is about 0.191 nm.

**Key words:** organic-inorganic hybrid; perovskite; crystal structure

收稿日期: 2016-12-27; 收到修改稿日期: 2017-02-14

基金项目: 国家自然科学基金(51403090, 51462015); 江西省教育厅青年自然科学基金(GJJ150897); 景德镇陶瓷大学博士科研启动项目(2010); 江西省高等学校大学生创新创业计划项目(2017)  
National Natural Science Foundation of China(51403090, 51462015); Youth Natural Science Foundation of Education Department of Jiangxi Province (GJJ150897); Doctoral Research Project of Jingdezhen Ceramic Institute(2010); Innovation and Entrepreneurship Program of College Students in Jiangxi Province (2017)

作者简介: 杨志胜(1981-), 男, 博士, 讲师. E-mail: 85694626@qq.com

二维层状有机/无机杂化钙钛矿将有机和无机半导体材料的优点结合在一个分子复合物内,可以结合二者的优势,弥补各自的不足,其光、电、磁和热力学等性质引起了广泛关注<sup>[1-3]</sup>。杂化钙钛矿具有优异的半导体性质,在电致发光器件、场效应晶体管 and 太阳电池器件上的研究成为当前杂化钙钛矿材料研究的主要方向<sup>[4-6]</sup>。通过选择不同的有机和无机组分,可以改变钙钛矿的晶体结构,从而调节其禁带宽度<sup>[7-8]</sup>。但基于二维层状结构的杂化钙钛矿材料的电阻率较大,又限制了其在光电领域的应用。为了降低二维层状杂化钙钛矿的电阻率,本工作选用含有羟基的乙醇胺盐酸盐与氯化铜合成了  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ , 采用元素分析、X 射线衍射和红外光谱等多种测试手段,表征产物的组成和结构,并初步研究了其性质。

## 1 实验方法

### 1.1 化学试剂

实验所用的乙醇胺、盐酸、无水乙醇、 $\text{CuCl}_2$ 、乙醚等化学试剂均购自阿拉丁试剂有限公司。

### 1.2 样品的制备

在冰水浴下,向乙醇胺的无水乙醇溶液中缓慢滴加适量的浓盐酸,充分搅拌后加热制备铵盐使物质的量之比为 1:2 的  $\text{CuCl}_2$  的无水乙醇溶液与  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}$  的无水乙醇溶液混合,  $80^\circ\text{C}$  下加热冷凝回流 1 h 缓慢降温至室温析出晶体,反应产物经过滤、乙醚反复冲洗数次,得到滤饼,滤饼在乙醇中重结晶,得到产物  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  晶体,置于  $60^\circ\text{C}$  真空烘箱中干燥 24 h,保存在干燥器中。产物元素分析(Perkin-Elmer 240C 元素分析仪,美国)结果为(括号内为理论值): C 14.26% (14.58%), N 8.23% (8.50%), H 4.94% (4.89%)。

将  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  晶体配成 40 mg/mL 的无水乙醇溶液,用台式匀胶机(KW-4A 型,中国科学院微电子研究室)以 2000 r/min 的速率旋转涂覆 30 s,在石英衬底上得到较为平整的薄膜。

### 1.3 结构表征

在德国 Bruker 公司 VII 型傅里叶变换红外光谱测试仪上测试样品的红外光谱(FT-IR),采用 KBr 压片。在美国 PE 公司生产的 Lambda20 紫外-可见光谱仪上测试样品的紫外-可见吸收光谱。采用日本理学公司 D/max-r 型衍射仪测试样品的 X 射线衍射图谱(XRD)。采用 Van der Pauw 法在美国 BIO-Rad microscience HL5500 Hall System 测量样品的电阻率。采用美国 SDT 公司 Q600 型热分析仪进行热分

析(TGA)。采用 Huber 多圆衍射仪进行 X 射线吸收精细结构(XAFS)分析,样品前狭缝为  $1\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ ,两个后狭缝垂直方向分别为 2 mm 和 1 mm, X 射线波长为 0.129 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱(FT-IR)分析

从  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  的红外光谱图(图 1)中可以看出,  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  在  $3123\text{ cm}^{-1}$  出现一个新的宽峰。此频率值比相应的乙醇胺的  $\nu(\text{NH})$  低,而又比相应的乙醇胺盐酸盐的  $\nu(\text{NH})$  高,说明  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  中形成了较强的  $\text{N}-\text{H}\cdots\cdots\text{Cl}$  氢键,并且此氢键的强度比相应的烷基胺盐的要弱。在  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  中,每一个  $\text{NH}_3^+$  基团与三个  $\text{Cl}^-$  形成氢键,而  $\text{Cl}^-$  与无机层中的  $\text{Cu}^{2+}$  形成配位键<sup>[9]</sup>。

### 2.2 紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis)分析

从石英基底上的  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  旋涂薄膜的紫外-可见光吸收光谱图(图 2)中可以看到, 285 nm 处有一吸收峰,单纯的有机组分和无机组分都没有紫外吸收,这说明在有机和无机组分之间形成了新的杂化钙钛矿结构。在二维无机层中的光生激子产生了吸收峰, 285 nm 左右的吸收峰归因于电子从  $\text{Cl}(3\text{p})$  价带顶跃迁到  $\text{Cu}(4\text{s})$  导带底<sup>[10]</sup>。

### 2.3 X 射线衍射分析

图 3 为  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  粉末的 XRD 图谱,从图中可以看出,粉末衍射峰非常强,主要为等间距的垂直于 c 轴的  $(00l, l=2, 4, 6, 8\cdots)$  面的衍射峰,说明产物结晶性能很好,并且产物具有二维层状结构。根据布拉格公式:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

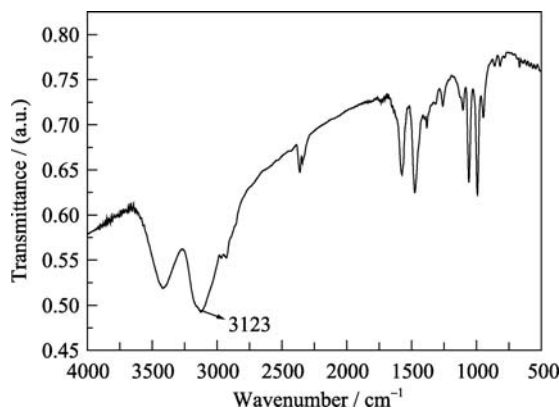


图 1  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectrum of  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$

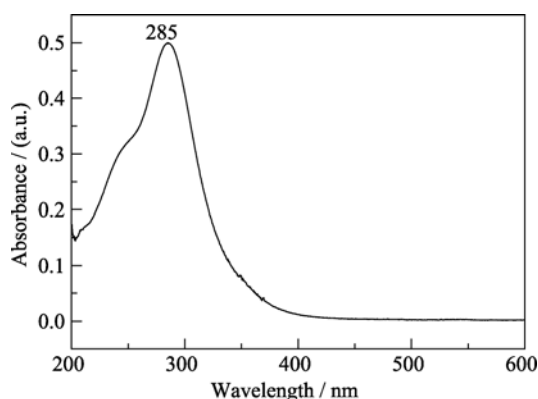


图 2  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  的紫外-可见光光谱图  
Fig. 2 UV-Vis spectrum of  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$

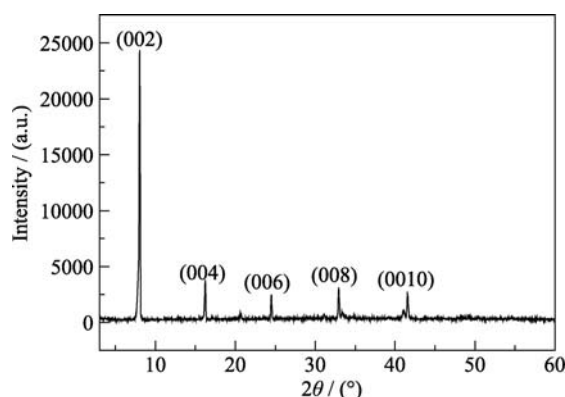


图 3  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  粉末的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD pattern of  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  powder

采用单色  $\text{CuK}\alpha$  辐射,  $\lambda$  为 0.1540562 nm, 当  $n$  等于 1 时, 从 XRD 在小角范围内的 (002) 面上的第一级衍射峰 ( $2\theta=8.04^\circ$ ) 可以计算出层间距  $d$  值为 1.099 nm。

根据文献报道, 在直链烷基化合物中, 烷基铵链采取全反式构象, 而且与无机层并不是垂直排列, 所有的有机链几乎具有同样的倾斜角<sup>[11]</sup>。由此得到, 层状钙钛矿 $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  中有机链的结构和取向示意图见图 4 所示。

采用粉末压片法对 $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  进行制样, 然后测试其霍尔电阻率, 测得电阻率为  $2.86 \times$

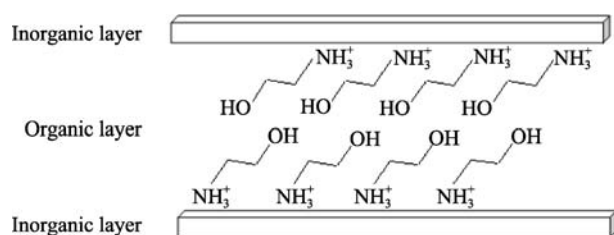


图 4 层状 $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  中有机链的结构和取向示意图  
Fig. 4 Schematic illustration of the structure and orientation in the layered  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  hybrid

$10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ , 比文献报道的不含羟基的单铵盐  $\text{CuCl}_2$  基钙钛矿的数值低两个数量级<sup>[12]</sup>。这是由于在单铵盐钙钛矿中, 为了能适应无机层的空间, 有机胺链段必须采取较大的扭曲, 因而除了存在氢键外, 有机分子层间还存在较弱的范德华力, 导致有序性不高。而在 $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  中, 由于羟基的存在, 在两层有机分子层间主要存在的是较强的氢键, 排列的有序性更高, 因而电阻率较小<sup>[2]</sup>, 这有利于其在光电材料领域的应用。

## 2.4 X 射线吸收精细结构(XAFS)分析

图 5 是杂化钙钛矿 $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  中 Cu 的 K 边 XANES 谱。图 6 是 $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  的 Cu 边傅里叶变换的 EXAFS 谱, 从图中可以看出, 在 0.191 nm 处有一个源于 Cu-Cl 的较强峰, 归属于 $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  晶体第一近邻配位壳层中 Cl<sup>-</sup> 的散射。通过一个 Cu-Cl 八面体结构拟合发现, 拟合参数可以与实验谱吻合得很好<sup>[13-14]</sup>, 拟合参数如表 1 所示。从表 1 中可以看出,  $\text{Cu}^{2+}$  和 Cl<sup>-</sup> 形成 6 配

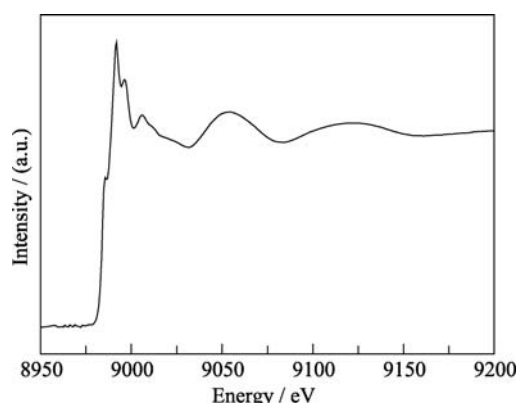


图 5  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  的 Cu 的 K 边 XANES 谱  
Fig. 5 XANES spectrum of Cu K-edge in  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$

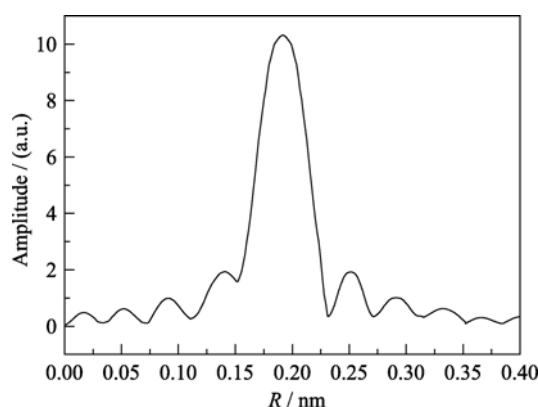


图 6  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  的 Cu 边傅里叶变换的 EXAFS 谱  
Fig. 6 Fourier transforms of EXAFS spectrum of Cu edge in  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$

表 1  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  的 EXAFS 拟合参数Table 1 EXAFS fitting parameters of  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 

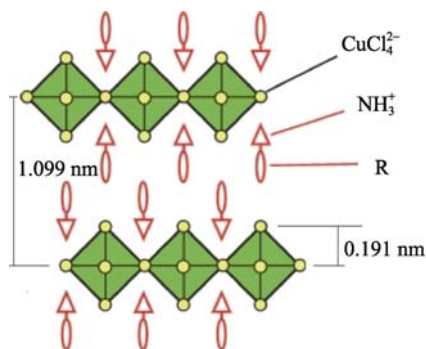
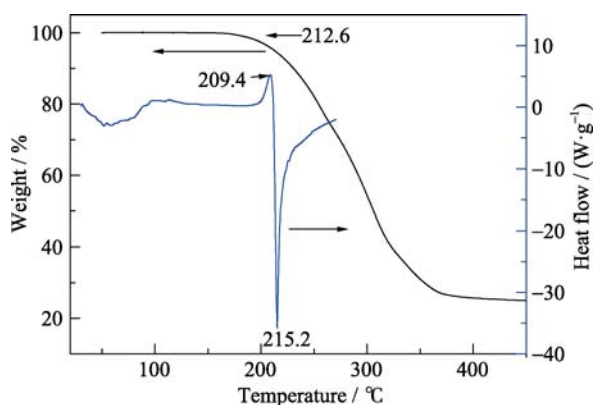
Sample	Bond	N	R/nm	$\sigma^2/\text{nm}^2$
$(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$	Cu-Cl	6.0±0.5	0.191±0.001	4.8×10 <sup>-5</sup>

位的八面体结构;  $\sigma^2$  为无序度因子, 包括结构无序和热无序, 该材料的无序度较小, 说明其内部排列规整, 有序度较高。根据  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  的层间距和 Cu-Cl 八面体结构参数, 得到层状钙钛矿的结构示意图如图 7 所示。

## 2.5 热分析

样品  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  的 TGA 曲线如图 8 所示 (温度范围: 20~600℃,  $\text{N}_2$  保护, 10℃/min 的升温速率), 从 TGA 曲线可以看出, 样品的分解温度为 212.6℃。这是由于在有机分子中含有羟基, 出现了可逆的热力学结构转变<sup>[14]</sup>。从 DSC 曲线上可以看出, 样品在 100℃ 以下有一个较宽的吸热峰, 对应于样品的固-固相转变, 这可能与晶体中引入羟基形成的分子间氢键的破坏相关。

热重分析说明在较宽的温度范围内材料一直都保持结晶有序结构, 稳定性较好, 用于制备器件时

图 7  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  晶体(100)面示意图Fig. 7 Schematic representation of single-layer (100)-oriented  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  perovskites图 8  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  的 TGA 和 DSC 曲线Fig. 8 TGA and DSC curves of  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ 

有望在较广的使用范围获得高载流子迁移率。

## 3 结论

使用简单、低成本的溶液法成功获得具有二维层状钙钛矿结构的有机/无机杂化晶体材料  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ , 该材料具有规则的层状结构, 层间距为 1.099 nm, 分解温度达到 212℃。通过 X 射线吸收精细结构分析证实了  $(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  钙钛矿材料中  $\text{Cu}^{2+}$  与 6 个 Cl<sup>-</sup> 形成键长为 0.191 nm 的配位。该材料在 285 nm 左右出现新的吸收峰, 显示了其在紫外探测上广阔的应用前景。羟基的引入使得钙钛矿晶体中有机分子层间主要存在的是较强的氢键, 排列的有序性更高, 从而具有较低的电阻率和较高的稳定性。研究结果为今后钙钛矿材料的设计提供了新的依据和方向。

**致谢:** 感谢中国科技大学同步辐射实验室提供 X 射线吸收精细结构(XAFS)的测试与分析。

## 参考文献:

- [1] MITZI D B. Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic perovskites and related materials. *Progress in Inorganic Chemistry*, 1999, **48**: 1-121.
- [2] MITZI D B, CHONDROUDIS K, KAGAN C R. Organic-inorganic electronics. *IBM Journal of Research and Development*, 2001, **45**(1): 29-45.
- [3] KAGAN C R, MITZI D B, DIMITRAKOPOULOS C D. Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors. *Science*, 1999, **286**(5441): 945-947.
- [4] WANG YAN-XIANG, LUO JUN, GUO PING-CHUN, *et al.* Application and development of hybrid perovskite materials in the field of solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(7): 673-682.
- [5] SALIBA M, MATSUI T, DOMANSKI K, *et al.* Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance. *Science*, 2016, **354**(6309): 206-209.
- [6] XU Z T, MITZI D B, DIMITRAKOPOULOS C D, *et al.* Semiconducting perovskites  $(2\text{-XCH}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$  (X=F, Cl, Br): steric interaction between the organic and inorganic layers. *Inorganic Chemistry*, 2003, **42**(6): 2031-2039.
- [7] MITZI D B, DIMITRAKOPOULOS C D, KOSBAR L L. Structurally tailored organic-inorganic perovskites: optical properties and solution-processed channel materials for thin-film transistors. *Chemistry of Materials*, 2001, **13**(10): 3728-3740.
- [8] BI D Q, TRESS W G, DAR M I, *et al.* Efficient luminescent solar cells based on tailored mixed-cation perovskites. *Sci. Adv.*, 2016, **2**:

- 1–7.
- [9] CHENG Z Y, GAO B X, PANG M L, *et al.* Preparation and characterization of a novel layered perovskite-type organic-inorganic hybrid material containing silica networks. *Chem. Mater.*, 2003, **15**(25): 4705–4708.
- [10] WANG W, CHEN X, EFRIMA S. Fabrication of semiconductor nanoparticles in a three-dimensional organic-layered solid crystal. *Chem. Mater.*, 1999, **11**(7): 1883–1889.
- [11] VENKATARAMAN N V, BARMA S, VASUDEVAN S, *et al.* Structural analysis of alkyl chain conformation in the layered organic-inorganic hybrids  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  ( $n=12, 16, 18$ ) by IR spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **358**(1): 139–143.
- [12] MITZI D B. Synthesis, crystal structure, and optical and thermal properties of  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{MI}_4$  ( $\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ). *Chem. Mater.*, 1996, **8**(3): 791–800.
- [13] DAI B, WANG Q, MA J Y. XAFS study of  $\text{Cu}^{2+}$  in aqueous solution of  $\text{CuBr}_2$ . *Nuclear Science and Techniques*, 2012, **23**(3): 129–133.
- [14] XIAO Z L, CHEN H Z, SHI M M, *et al.* Preparation and characterization of organic-inorganic hybrid perovskite  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ . *Materials Science and Engineering B*, 2005, **117**: 313–316.