

有机-无机 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 材料的合成及表征

于 嫚 程睿璞

(西安航空学院材料工程学院, 西安 710077)

摘 要 采用配体辅助再沉淀法来制备钙钛矿材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), 通过优化调控添加剂油胺的量, 由产率进行比较分析, 确定了 3 种钙钛矿材料的最佳制备条件。对合成的每种钙钛矿材料, 利用扫描电子显微镜 (SEM) 对其进行组织形貌分析。X 射线衍射仪 (XRD) 发现钙钛矿材料在 (110) 和 (220) 晶面存在明显的衍射峰。吸收光谱和荧光光谱的表征结果发现随着 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 中 X 原子序数的增大, 吸收带边红移和荧光发射峰均呈现红移, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 特征荧光发射峰分别在 446nm、478nm 和 774nm 附近。

关键词 钙钛矿材料, 合成, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), 光谱性能

Synthesis and characterization of organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ material

Yu Man Cheng Ruipu

(School of Materials Engineering, Xi'an Institute of Aeronautics, Xi'an 710077)

Abstract The perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{x}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) was prepared by the ligand-assisted reprecipitation method. The optimum preparation conditions of three perovskite materials were determined by optimizing the amount of additive oleamine and comparing the yield. The microstructure of each synthesized perovskite materials was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). X-ray diffractometer (XRD) found that the material had obvious diffraction peaks on the (110) and (220) crystal faces. The characterization of absorption and fluorescence spectra showed that with the increase of X atomic number in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, the red shift of the absorption band and the fluorescence emission peak showed red shift. The characteristic fluorescence emission peaks of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ were at 446nm, 478nm and 774nm, respectively.

Key words perovskite material, synthesis, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), spectral property

有机/无机杂化金属卤化物钙钛矿凭借其良好的捕光能力以及独特的载流子双极输运等优异的光电性质^[1-4], 迅速成为构筑太阳能电池光学活性层的最佳选择之一, 并成为光伏研究领域的热点和前沿。在光伏领域中, 以其为活性层的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率从最初的 3.8%^[5] 飞速突破了现在的 25%^[6]。

通常来说, 钙钛矿材料的分子通式表达为 ABX_3 , 其中 A 为一价无机或有机阳离子, 如 Cs^+ 、 CH_3NH_3^+ 和 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$; B 为二价金属离子, 如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} ; X 为卤素离子 Cl^- 、 Br^- 、 I^- ^[7-9]。金属离子 B 与卤素离子 X 采用六配位方式形成 BX_6 八面体构型, A 离子则穿插在八面体构型排列所形成的间隙中, 且其晶型受组分尺寸大小影响^[10-11]。自 2009 年第一次将有机-无机金属杂化钙钛矿量子点成功地应用在固体染料敏化太阳能电池上, 人们就对其所展现出的优异性能表现了极大的兴趣, 被认

为是在未来最具有发展潜力的廉价光电材料^[12-13]。而 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 作为最经典的钙钛矿材料, 在钙钛矿量子点发光^[14]、半导体^[15-16] 及光伏电池^[17-18] 领域都有广泛的应用。因此探究一种简单成熟的制备工艺, 是当前亟需解决的问题之一。

本研究在对实验条件要求极简易的条件下, 采用配体辅助再沉淀法制备出 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 这 3 种材料, 并探究了卤素元素对其组织形貌、结构和光谱性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

甲胺碘 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)、甲胺溴 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$)、甲胺氯 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$)、碘化铅 (PbI_2 , 99.99%)、溴化铅 (PbBr_2)、氯化铅 (PbCl_2 , 99.99%), 西安宝莱特光电科技有限公司; N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, 分析纯)、油酸 (分析纯), 天津市富宇精细化工有限公司;

基金项目: 国家青年科学基金 (21903062)

作者简介: 于嫚 (1989-), 女, 博士, 讲师, 主要从事光电功能材料与器件中的光电转换过程研究。

油胺(分析纯),上海麦克林生化科技有限公司;正己烷(分析纯),天津市天力化学试剂有限公司;丙酮(分析纯),河南省利得源化工有限公司。

1.2 实验方法

有机-无机 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$) 钙钛矿材料是按照配体辅助再沉淀技术(LARP)合成的^[19]。在进行有机-无机 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 钙钛矿材料的合成过程中,首先,称量反应摩尔配比为 1:1 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ 和 PbX_2 粉末,将其迅速放置于棕色试剂瓶中。随后,向盛有药剂的棕色试剂瓶中滴加 5mL DMF 溶液,搅拌使其充分溶解后依次加入 0.5mL 油酸和不同量的油胺充分混合以形成前驱液。在保持其他反应条件不变的条件下,调控油胺用量,分别设置为 0.1mL、0.2mL、0.3mL、0.4mL 和 0.5mL 以得到不同的材料溶液,分别标记为 1#、2#、3#、4# 和 5# 样品。进行多组对比实验确定最佳制备工艺。在反应充分之后,量取 0.2mL 前驱体溶液,将其滴入到在 50℃ 下剧烈搅拌的 10mL 正己烷中,从而将前体的受控结晶转化为胶体纳米颗粒。一定温度下烘干,并用丙酮进行清洗,从而得到相对应的固体粉末^[18]。

1.3 样品的性能测试与表征

采用钨灯丝(JSM-6510A)在 20kV 加速电压下对合成的钙钛矿材料进行形貌表征;采用 X 射线衍射仪(XRD, XRD-7000 型, Shimadzu 公司)对试样进行分析,衍射角 $2\theta=10\sim90^\circ$,管电流 7.5mA,电压 40kV;使用光谱仪(UV-3600 型, Shimadzu 公司)进行紫外可见光吸收测量;采用稳态荧光光谱仪(PL, FLS980 型, Edinburgh 公司)用 400nm 激发进行测量,在 400~800nm 范围内检测。

2 结果与讨论

2.1 油胺滴加量对有机-无机 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 材料产率的影响

油胺滴加量对有机-无机 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 材料产率的影响见图 1。

由图可见,在同等的实验条件下,油胺对不同卤素配体的钙钛矿材料产率的影响存在明显的差异:对于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$, 3# 样品是本实验条件下的最优产量配比,即所添加的油胺含量为 0.3mL; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 在本次实验环境条件下 4# 样品为最优配比组;当油酸滴加量为 0.1mL 时, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 产量最高,为本组的 1# 样品。整体

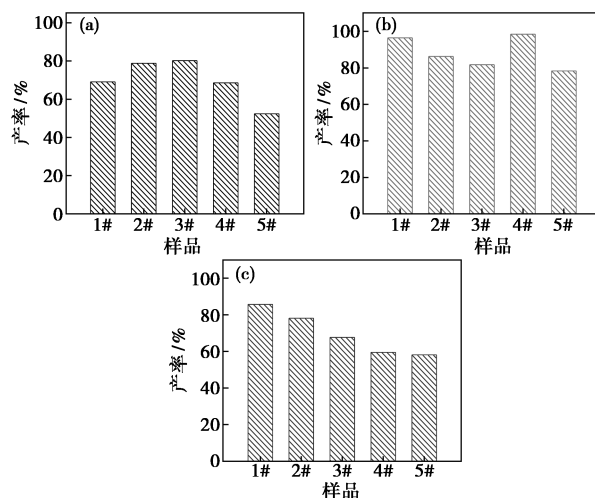


图 1 油胺滴加量对有机-无机 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 材料产率的影响

[(a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$; (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$; (c) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$]

分析发现, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的产率明显高于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 造成此现象的主要原因是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 的制备方法相对困难且不稳定, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 在室温下的稳定性相对较差, 故而出现 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的产率明显较高。下面对基于探索所得的最佳条件下获得的相应 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 进行表征。

2.2 SEM 分析

图 2 为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 钙钛矿的 SEM 图。

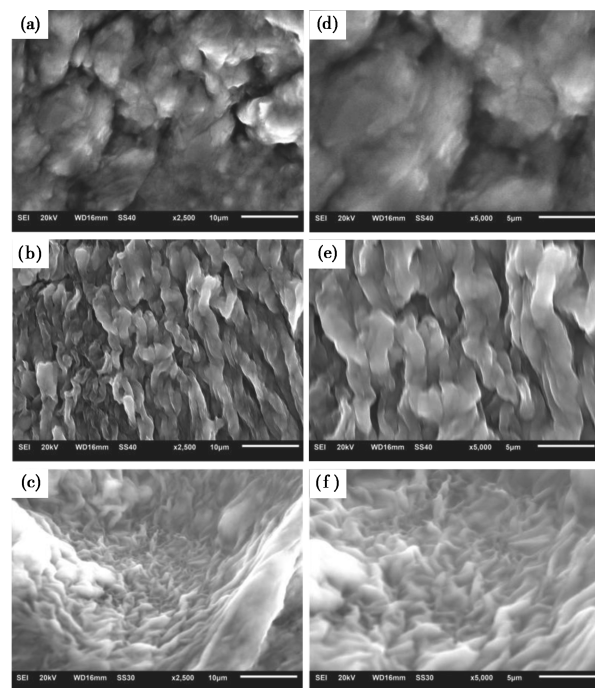


图 2 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 钙钛矿的 SEM 图

[(a) 和 (d) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$; (b) 和 (e) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$;

(c) 和 (f) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; (a—c) $\times 2500$; (d—f) $\times 5000$]

由图可见,3种钙钛矿材料的微观形貌均存在明显的差异。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 是由尺寸不均匀边界模糊的颗粒堆积而成。而类似长薄片堆叠而成的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 晶粒尺寸相对均一。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的圆条状三维立体结构明显,颗粒间的界面也开始变得清晰。这也间接地说明了随着卤素原子序数的增大, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 的结晶程度在提高,这也解释了为什么 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 是钙钛矿光伏电池中备受青睐的材料。

2.3 XRD 分析

图3为钙钛矿材料的XRD谱图。由图可见,三者呈现了两组强峰,分别位于 14.9° 和 26.8° 处。另有些许杂峰,可能是残余的 PbX_2 。对比文献中^[20]每种钙钛矿材料的衍射峰,两组峰尖锐,衍射强度高,说明所合成的样品结晶质量很好。通过半峰宽比较发现, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 结晶度高于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$,而 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 的结晶度相对较低。

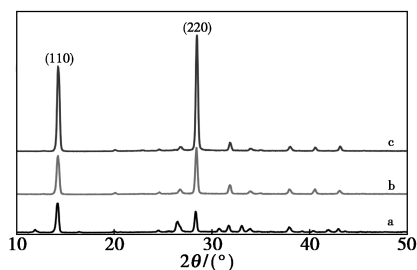


图3 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ (a)、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (b) 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (c) 的XRD谱图

2.4 光谱分析

图4为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的紫外吸收光谱图。

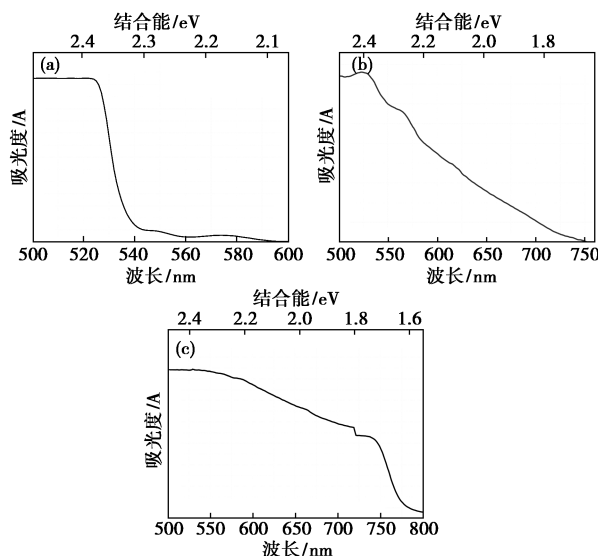


图4 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ (a)、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (b) 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (c) 的紫外吸收光谱图

由图可见, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 的吸收范围在520~600nm之间。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的吸收红移到750nm,且吸收图谱形状明显不同于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 。随着钙钛矿材料中卤素原子序数的继续增大, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 在500~800nm之间有很强的吸收,在500nm和750nm处有钙钛矿的两个特征吸收峰,这与之之前 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为钙钛矿电池活性层的吸收一致。

图5为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的稳态荧光光谱图。

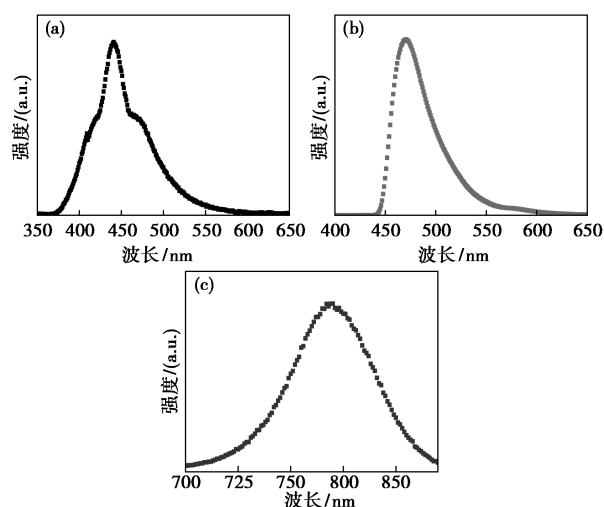


图5 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ (a)、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (b) 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (c) 的稳态荧光光谱图

由图可见, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 特征荧光发射峰在446nm附近,高斯峰有点变形,可能是由于合成杂质参与发光。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的荧光发射峰位于478nm处,右侧高斯峰有点吞舌状。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的荧光发射谱呈正态的高斯分布,发射峰大约在774nm处,结合相应的SEM和XRD可以判断,合成的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 结晶质量和纯度最高,这与前面的吸收光谱分析结果一致。除此以外也可以明显地发现,随着卤素原子序数的增大, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 的荧光发射谱呈红移,这与紫外吸收光谱结果相吻合。

3 结论

选择甲氨基卤化物为有机元,卤化铅化合物为无机元,采用配体辅助再沉淀法合成了有机-无机 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 材料。通过对添加剂油胺的调控,探索最佳产率的合成工艺。并通过对所合成产物的表征分析,对其组织形貌、晶体结构和光学性能进行了研究,主要结论如下。

(1) 配体辅助再沉淀法合成的有机-无机

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 材料具有操作简单、产率相对较高、对实验设备要求低等优点。

(2) 本次实验的最佳配比以及实验条件为: PbX_2 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X} = 1:1$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 对添加剂油胺溶液的最佳需求量依次为 0.3mL、0.4mL 和 0.1mL。

(3) 对于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 材料, 随着 X 卤素元素原子序数的增大, 材料的结晶度提高, 吸收光谱和荧光光谱也呈现出红移现象。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 的特征荧光发射峰在 446nm 处, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的荧光发射峰在 478nm 处, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的荧光发射峰在 774nm 附近。

参考文献

- [1] Kim H S, Im S H, Park N G. Organolead halide perovskite: new horizons in solar cell research[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(11): 5615-5625.
- [2] Correa-Baena J P, Anaya M, Lozano G, et al. Unbroken perovskite: interplay of morphology, electro-optical properties, and ionic movement[J]. Advanced Materials, 2016, 28(25): 5031-5037.
- [3] Manser J S, Christians J A, Kamat P V. Intriguing optoelectronic properties of metal halide perovskites[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(21): 12956-13008.
- [4] Srimath Kandada A R, Petrozza A. Photophysics of hybrid lead halide perovskites: the role of microstructure[J]. Account of Chemical Research, 2016, 49(3): 536-544.
- [5] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. Journal of American Chemical Society, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [6] Grancini G, Nazeeruddin M K. Dimensional tailoring of hybrid perovskites for photovoltaics[J]. Nature Reviews Materials, 2019, 4(1): 4-22.
- [7] Zhou J, Chu Y, Huang J. Photodetectors based on two-dimensional layer-structured hybrid lead iodide perovskite semiconductors[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2016, 8(39): 25660-25666.
- [8] Brenner T M, Egger D A, Kronik L, et al. Hybrid organic-inorganic perovskites: low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties[J]. Nature Reviews Materials, 2016, 1: 15007.
- [9] Lin Q, Armin A, Burn P L, et al. Organohalide perovskites for solar energy conversion[J]. Account of Chemical Research, 2016, 49(3): 545-553.
- [10] Zhao Y, Zhu K. Organic-inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(3): 655-689.
- [11] Herz L M. Charge-carrier dynamics in organic-inorganic metal halide perovskites[J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2016, 67: 65-89.
- [12] Bliss M, Smith A, Betts T R, et al. Spectral response measurements of perovskite solar cells[J]. IEEE Journal of Photovoltaics, 2019, 9(1): 220-226.
- [13] Liu M, Chen Z, Chen Z, et al. A cascade-type electron extraction design for efficient low-bandgap perovskite solar cells based on a conventional structure with suppressed open-circuit voltage loss[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2019, 3(3): 496-504.
- [14] Xing J, Yan F, Zhao Y, et al. High-efficiency light-emitting diodes of organometal halide perovskite amorphous nanoparticles[J]. ACS Nano, 2016, 10(7): 6623-6630.
- [15] Jaramillo-Quintero O A, Sanchez R S, Rincon M, et al. Bright visible-infrared light emitting diodes based on hybrid halide perovskite with spiro-OMeTAD as a hole-injecting layer[J]. Journal of Physical Chemistry Letter, 2015, 6(10): 1883-1890.
- [16] Sadhanala A, Ahmad S, Zhao B, et al. Blue-green color tunable solution processable organolead chloride-bromide mixed halide perovskites for optoelectronic applications[J]. Nano Letter, 2015, 15(9): 6095-6101.
- [17] Kumawat N K, Dey A, Kumar A, et al. Band gap tuning of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_3$ hybrid perovskite for blue electroluminescence[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2015, 7(24): 13119-13124.
- [18] Li W, Wang Z, Deschler F, et al. Chemically diverse and multifunctional hybrid organic-inorganic perovskites[J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2(3): 16099.
- [19] Zhang F, Zhong H, Chen C, et al. Brightly luminescent and color-tunable colloidal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Br, I, Cl) quantum dots: potential alternatives for display technology[J]. ACS Nano, 2015, 9(4): 4533-4542.
- [20] Li C, Lu X, Ding W, et al. Formability of ABX_3 (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites[J]. Acta Crystallogr B, 2008, 64(6): 702-707.

收稿日期: 2019-10-29

修稿日期: 2019-12-11

欢迎登陆《化工新材料》投稿系统, www.hgxx.org