

文章编号:1674-2869(2009)03-0066-04

有机/无机杂合物 $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbX_4$ 的表征

史昆玉¹, 刘韩星²

(1. 武汉工程大学机电工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要:合成了具有层状钙钛矿结构的有机/无机杂合物 $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbX_4$ (其中 $X=Cl, Br, I; n=2, 4, 6, 8, 10$), 采用 X 射线衍射对产物的结构进行了表征, 结果表明, 层间距 d 值随着有机组元中碳链长度的增加而增加, 而卤素阴离子的半径大小对层间距的影响较小. 采用红外光谱对产物 $(C_6H_{13}NH_3)_2PbI_4$ 的结构进行表征, 结果表明在产物中已经引入了有机组分正己胺, 但可能由于胺基质子化的影响, 使其结构与自由的 $C_6H_{13}NH_2$ 相比具有不同的特征.

关键词:有机/无机杂合物; 钙钛矿; 层间距

中图分类号: **文献标识码:** A

0 引言

类钙钛矿结构有机/无机杂合物是指由有机分子和无机分子组元在分子水平上组装形成的结构独特的材料^[1,2], 在该类材料中, 有机阳离子一般为直链的烷基基或芳香烷基胺、染料分子以及聚合物等; 金属阳离子通常是二阶或三阶的过渡金属离子. 有机和无机组元的选择范围较大, 组元变化会对杂合物的结构产生影响, 结构变化必然会影响分子内部结合状态、能带结构等的变化, 从而对材料的热稳定性、光学性能及电学性能等产生影响. 因此, 通过变换不同的有机和无机组元, 可以获得具有不同电子学(光学、电学、磁学等)性能的材料. 正是由于结构的多变性以及独特的电子学特性, 使其成为最具有广泛研究前景的材料之一^[1-4].

类钙钛矿结构有机/无机杂合物不仅使有机、无机材料的优势性能在分子尺度上的结合成为可能, 还为深入研究材料的结构形成规律、结构与性能的关系提供了前所未有的机会. 材料的结构是性能的决定因素之一, 因此系统地研究层状类钙钛矿杂合物的结构及形成规律, 对获得该类材料的结构与性能的关系, 获得其结构设计原则和实现性能控制有重要的理论意义与实际意义. 本文合成了系列有机/无机杂合物晶体 $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbX_4$ (其中 $X=Cl, Br, I; n=2, 4, 6, 8, 10$), 并利用 XRD 和红外光谱对其结构进行了研究.

1 实验

1.1 样品的制备

将物质的量之比为 2:1 的 $C_nH_{2n+1}NH_2 \cdot HX$ 盐与 PbX_2 , 加入到浓 HX 酸中, 发生剧烈反应并有沉淀生成, 然后置入 90 °C 恒温水浴充分反应 2~4 h, (对于不同的体系, 反应所需时间有所不同), 取出后自然冷却到室温, 将生成的沉淀抽滤后放入真空干燥箱干燥, 然后保存于干燥器里.

1.2 仪器及测试

X 射线衍射 (XRD) 采用日本理学公司 D/MAX-RB 型衍射仪; 红外光谱测试设备为美国 NICOLET 公司的 Nexus 型傅立叶变换红外光谱仪, 分辨率为 4 cm^{-1} .

2 结果与讨论

2.1 产物的晶体结构分析

当有机组元为 CH_3NH_2 , 无机组元为 PbI_2 时所得产物的 XRD 图谱如图 1(a) 所示.

显然, 晶体结构不具有取向性, 未形成层状类钙钛矿结构, 该材料应为立方类钙钛矿结构, 这可以从理论计算得到证实.

一个理想的立方类钙钛矿有机/无机杂合物材料 AMX_3 的结构如图 2 所示^[2], X 位为卤素阴离子 (Cl^- , Br^- , I^-), 金属阳离子 M^{2+} 位于卤素八面体的体心, 形成无机金属卤化物八面体 MX_6 , 八面体之间通过共顶的方式连接, 并在三维空间方

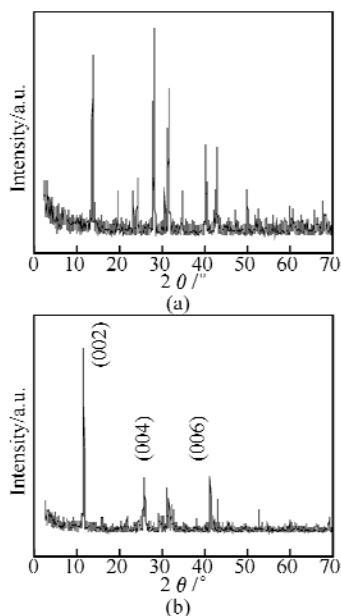


图1 $CH_3NH_3PbI_3$ (a)和 $(C_2H_5NH_3)_2PbI_4$ (b)粉末XRD图谱
Fig. 1 XRD profiles for powders of (a) $CH_3NH_3PbI_3$ and (b) $(C_2H_5NH_3)_2PbI_4$

向上无限延伸形成框架结构,有机阳离子A填充在八面体共顶连接形成的空隙内.显然要形成这种三维立方类钙钛矿结构,有机阳离子A的大小要受到八面体共顶连接形成的空隙大小的限制,从几何关系可以知道,A、M和X三种离子的半径 R_A 、 R_M 和 R_X 之间应该满足^[1]:

$$(R_A + R_X) = t\sqrt{2}(R_M + R_X) \quad (1)$$

其中 t 为容限因子,一般为 $0.8 \leq t \leq 0.9$.这里取 $t=1$ 进行理论计算.

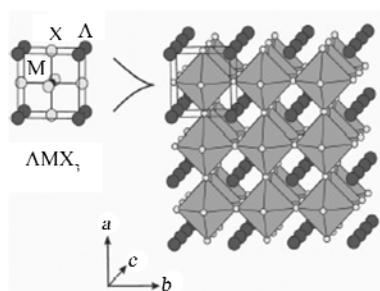


图2 立方类钙钛矿有机-无机杂合物 AMX_3 结构示意图

Fig. 2 Schematic representation of cubic perovskite-type organic-inorganic hybrids AMX_3

由式(1)得:

$$\begin{aligned} R_A &= t\sqrt{2}(R_M + R_X) - R_X \\ &= \sqrt{2}(R_M + R_X) - R_X \end{aligned} \quad (2)$$

将 $R_M = R_{Pb} = 1.19 \text{ \AA}$, $R_X = R_I = 2.2 \text{ \AA}$ 代入式(2)得: $R_A = 2.6 \text{ \AA}$,而 $CH_3NH_3^+$ 离子链长约为 2.158 \AA ,显然可以容纳甲胺离子.因此,当有机组元为 CH_3NH_2 ,无机组元为 PbI_2 时,所得材料应为

立方类钙钛矿结构,其分子式为 $CH_3NH_3PbI_3$.而当有机阳离子链长大于 2.6 \AA ,如 $C_2H_5NH_3^+$ 离子链长约为 4.658 \AA ,即当有机组元为 $C_nH_{2n+1}NH_2$ ($n \geq 2$)时,就可能形成分子式为 $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbI_4$ 的层状类钙钛矿结构.在这种结构中,金属卤化物八面体 PbI_6^{2-} 以共顶的方式连接,在二维方向上延伸形成层状模板结构,层间插入有机阳离子双分子层 $C_nH_{2n+1}NH_3^+$.

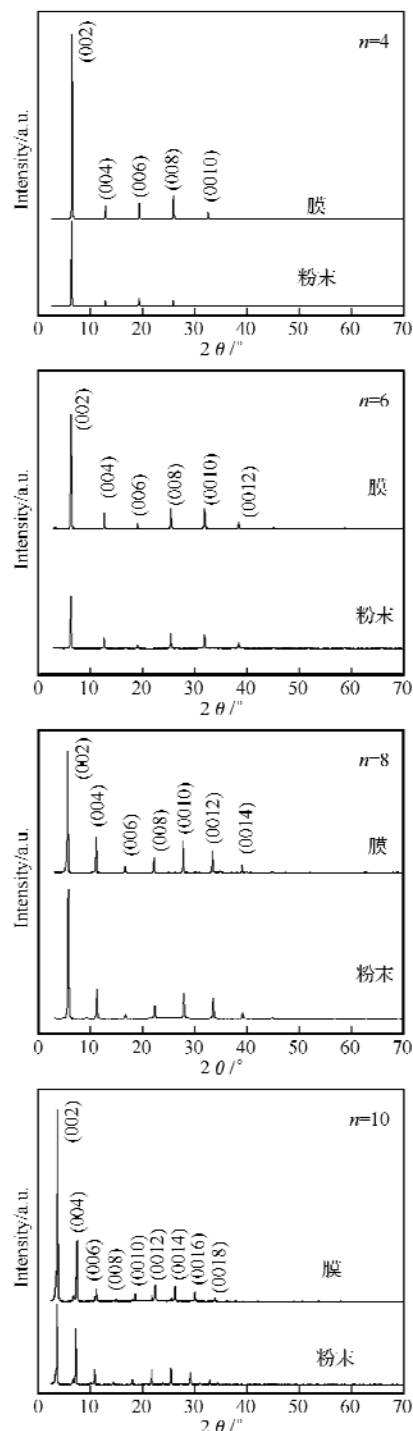


图3 $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbI_4$ ($n=4, 6, 8, 10$)粉末和薄膜XRD图谱

Fig. 3 XRD profiles for powders and films of $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbI_4$ ($n=4, 6, 8, 10$)

图 3 给出了 $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 PbI_4$ ($n=4, 6, 8, 10$) 粉末和相应薄膜的 XRD 衍射图谱, 可以看出, 无论是粉末还是薄膜, 主要强衍射峰为等间距的垂直于 c 轴的 $(002l, l=1, 2, 3, 4, \dots)$ 面的衍射峰, 其它晶面的衍射强度不大, 几乎可忽略不计, 晶体结构具有高度取向性, 说明产物形成了层状类钙钛矿结构。

图 1(b) 为 $n=2$, 即 $(C_2 H_5 NH_3)_2 PbI_4$ 粉末的 XRD 衍射图谱, 除了 $(002l)$ 晶面, 还出现了其它晶面的衍射峰, 与 $n=4, 6, 8, 10$ 的体系相比, 晶体结构的取向性相对较差, 层状特征不够明显。

晶面间距 d 值可以通过 X 射线衍射图谱得到, 结果如表 1 所示。可以看出, 随着反应物中有机组元的碳链长度的增加, 晶体的 d 值增加, 说明无机层间距受到有机脂肪链长的控制。按每增加一个碳原子链长增加 2.5 \AA ^[3] 计算, 碳链在无机层间是部分叠置或倾斜的。

表 1 $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 PbI_4$ ($n=2, 4, 6, 8, 10$) 体系的层间距 d (\AA)

Table 1 d -spacing value (\AA) of $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 PbI_4$ ($n=2, 4, 6, 8, 10$) samples

n	2	4	6	8	10
$d/\text{\AA}$	7.583 1	13.867 2	16.421 9	18.906 0	24.391 3

对于不同的卤素阴离子, 例如 $(C_4 H_9 NH_3)_2 PbX_4$ 体系的晶面间距如表 2 所示, 显然 d 值比较接近, 表明卤素阴离子的半径大小对组装材料的层间距影响较小。因此, 层间距的主要影响因素是有机分子链的长度。

表 2 不同卤素阴离子体系层间距 d (\AA)

Table 2 d -spacing value (\AA) of different halogen anion systems

$(C_4 H_9 NH_3)_2 PbX_4$	Cl^-	Br^-	I^-
$d/\text{\AA}$	14.003 7	13.702 3	13.867 2

2.2 红外光谱(FT-IR)分析

图 4(a) 所示为反应物正己胺的红外光谱图, 3367 cm^{-1} 和 3290 cm^{-1} 是 $N-H$ 键的伸缩振动峰, 又称伯胺耦合双峰^[5]。图 4(b) 所示为合成产物 $(C_6 H_{13} NH_3)_2 PbI_4$ 粉末的红外光谱, 与正己胺的红外光谱相比, 其特征峰的形状和强度均有一些明显的变化, 在 3448 cm^{-1} 处出现了羟基的特征峰, 可能是由于产物易吸收水分造成的。 3014 cm^{-1} 是 $N-H$ 的伸缩振动, 与正己胺的相比, 此频率值降低, 且吸收带增宽, 强度增大, 可能是由于胺基质子化后, 与无机层中的碘离子形成氢键造成的。 2952 cm^{-1} 、 2924 cm^{-1} 、 2857 cm^{-1} 是典型的饱和 $C-H$ 伸缩振动峰, 1471 cm^{-1} 为 $C-H$ 弯曲振动, 比较反应前后基本没有变化, 表明

有机分子链在反应前后基本没有变化; 1568 cm^{-1} 为 $N-H$ 面内弯曲振动, 强度明显增大; 图 4(a) 中在 $910 \sim 770 \text{ cm}^{-1}$ 处出现的较宽的振动带为 $N-H$ 的面外摇摆振动, 但生成产物 $(C_6 H_{13} NH_3)_2 PbI_4$ 后, 振动带变为几个窄而小的振动峰。上述结果表明在产物中已经引入了有机组分正己胺, 由于组装成为层状钙钛矿结构后, 有机组分受到无机层的影响, 化学环境发生变化, 使其结构与自由 $C_6 H_{13} NH_2$ 相比具有不同的特征。

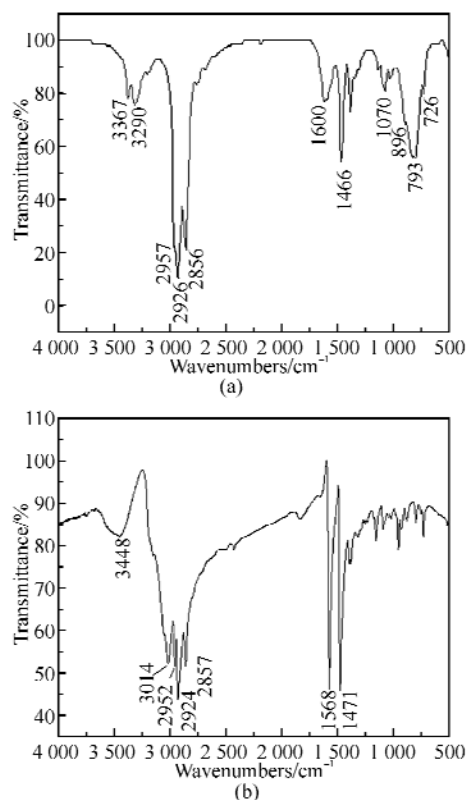


图 4 $C_6 H_{13} NH_2$ (a) 和 $(C_6 H_{13} NH_3)_2 PbI_4$ (b) 的红外光谱
Fig. 4 FT-IR spectra of $C_6 H_{13} NH_2$ (a) and $(C_6 H_{13} NH_3)_2 PbI_4$ (b)

3 结 语

合成了有机/无机杂合物 $(C_n H_{2n+1} NH_3)_2 PbX_4$ (其中 $X=Cl, Br, I; n=2, 4, 6, 8, 10$), XRD 结果表明, 当无机组元为 PbI_2 , 有机组元为 $CH_3 NH_2$ 时, 所得产物为立方类钙钛矿结构; 而当有机组元为 $C_n H_{2n+1} NH_2$ ($n=2, 4, 6, 8, 10$) 时, 所得产物为层状类钙钛矿结构, 且层间距 d 值随着有机组元中碳链长度的增加而增加, 而卤素阴离子的半径大小对层间距的影响较小。 $(C_6 H_{13} NH_3)_2 PbI_4$ 的红外光谱表明, 在产物中已经引入了有机组分正己胺, 但由于化学环境的变化, 使其结构与自由的 $C_6 H_{13} NH_2$ 相比具有不同的特征。

参考文献:

- [1] Kagan C R, Mitzi D B, Dimitrakopoulos C D. Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors [J]. SCIENCE, 1999, 286(10): 945-947.
- [2] David B Mitzi. Templating and structural engineering in organic-inorganic perovskites [J]. Chem Soc Dalton Trans, 2001: 25: 1-12.
- [3] Tabuchi Y, Asai K, Rikukawa M, et al. Preparation and Characterization of Natural Lower Dimensional Layered Perovskite-type Compounds [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2000, 61: 837-845.
- [4] 史昆玉, 刘韩星. $(C_8H_{17}NH_3)_2PbI_4$ 薄膜的制备和发光特性研究[J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(3): 94-96.
- [5] 谢晶曦. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 79-164.

Characterization of organic-inorganic hybrids $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbX_4$

SHI Kun-yu¹, LIU Han-xing²

(1. School of Mechanical Electrical Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis & Processing,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Organic-inorganic layered perovskite-type hybrids $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbX_4$ ($X=Cl, Br, I; n=2, 4, 6, 8, 10$) were synthesized. The results of XRD showed that d spacing value increased with the increasing of the alkyl chain length in organic layers, and d-spacing value hardly changed for different element X ($X=Cl, Br, I$) in inorganic layers. FT-IR technique was used to characterize $(C_6H_{13}NH_3)_2PbI_4$, which have contained organic component $C_6H_{13}NH_2$ whose structure was different from the free $C_6H_{13}NH_2$, presumably because of protonation.

Key words: organic-inorganic hybrid compounds; layered perovskite; d-spacing value

本文编辑: 陈晓革



(上接第 65 页)

- [3] 刘小生, 张世良. 基于 Oracle 数据库存储过程与触发器的应用[J]. 江西有色金属, 2007, 21(3): 41-43.
- [4] 袁福庆. Oracle 数据库管理与维护手册[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2006: 310-311.
- [5] 刘晓华. 企业数据字典标准化管理平台解决方案探讨[J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(1): 101-103.

Application of stored procedure data based replication in a police system

LI Yuan-yuan, DAI Ji-neng

(School of Science, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: In a police comprehensive system, when there is any change which occurs in the local database, it is needed to transmit the change to city-level database in the replication system. This article discusses the design of applying stored procedure in the replication of data in Oracle database, it introduces the method, and compares it to the existing ones. The findings suggest that for similar amount of data replication in databases, it is faster and more economical to use stored procedure rather than advanced replication.

Key words: data replication; stored procedure; police comprehensive system

本文编辑: 陈晓革