

引用格式: 王杰, 展晓元, 丁建旭, 等. 有机无机杂化钙钛矿  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  晶体的合成及气敏性测试[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2018, 37(2):88-92.

WANG Jie, ZHAN Xiaoyuan, DING Jianxu, et al. Synthesis of organic-inorganic hybrid perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  crystal and tests of its gas sensitivity[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2018, 37(2):88-92.

# 有机无机杂化钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 晶体的合成及气敏性测试

王 杰<sup>1,2</sup>, 展晓元<sup>1,2</sup>, 丁建旭<sup>1</sup>, 赵 迎<sup>1</sup>, 蒋宇静<sup>2</sup>

(1. 山东科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590;

2. 山东科技大学 矿山灾害预防控制省部共建国家重点实验室培育基地, 山东 青岛 266590)

**摘要:** 将  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  与  $\text{PbI}_2$  同时溶于丁内酯溶液形成黄色透明溶液, 并将溶液涂覆在陶瓷管上, 在 90℃ 条件下制备钙钛矿结构的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 。用 X-射线衍射仪(XRD)和扫描电镜(SEM)对合成的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  晶体结构和表面形貌进行表征, 并用气敏元件测试仪测试其气敏性。实验结果表明, 陶瓷管上制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  晶体结构是四方相, 晶粒尺寸 1~4  $\mu\text{m}$ , 在室温条件下对  $\text{NH}_3$  具有高的选择性和灵敏度。

**关键词:** 甲胺铅碘; 钙钛矿; 气敏性; 氨气

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1672-3767(2018)02-0088-05

DOI: 10.16452/j.cnki.sdkjzk.2018.02.013

## Synthesis of Organic-inorganic Hybrid Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Crystal and Tests of Its Gas Sensitivity

WANG Jie<sup>1</sup>, ZHAN Xiaoyuan<sup>1,2</sup>, DING Jianxu<sup>1</sup>, ZHAO Ying<sup>1</sup>, JIANG Yujing<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China; 2. State Key Laboratory of Mining Disaster Prevention and Control Co-founded by Shandong Province and the Ministry of Science and Technology, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

**Abstract:** The  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  and  $\text{PbI}_2$  were dissolved in the butyrolactone solution to form a yellow transparent solution and then the solution was coated on a ceramic tube to prepare a perovskite structure of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  at a temperature of 90°C. The crystal structure and surface morphology of the synthesized  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The gas sensitivity tests were performed on a gas sensitivity measurement system. Results showed that the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  crystal structure belonged to the tetragonal phase with the crystal grain size in the range of 1-4  $\mu\text{m}$ , and the synthesized  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  was highly sensitive and selective to  $\text{NH}_3$  at room temperature.

**Key words:**  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ; perovskite; gas sensitivity;  $\text{NH}_3$

收稿日期: 2017-03-29

作者简介: 王 杰(1991—), 男, 山东枣庄人, 博士, 从事气敏材料方面的研究。

展晓元(1979—), 男, 山东青岛人, 讲师, 博士, 从事气敏材料、薄膜材料、陶瓷复合材料等方面的研究, 本文通信作者。Email: zkzxy@sdu.edu.cn

气体传感器是通过气体敏感材料识别待测气体并将其转变为数字信号的器件,是近年来传感器领域的一个重要方向。气体传感器主要由气体敏感材料和数字电路两部分构成,其中气体敏感材料是气敏传感器的关键部分,决定了传感器的种类和性能。气体敏感材料种类繁多,目前,金属氧化物半导体作为气敏材料的传感器,具有对待测气体的灵敏度较高和测试结束后响应恢复迅速的优点,实现商品化了的气敏传感器采用的气体敏感材料主要有  $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$  及其掺杂的氧化物<sup>[1-5]</sup>,半导体氧化物气体敏感材料主要对乙醇等还原性气体具有高的灵敏度,但是制备的传感器对气体的选择性和稳定性都较差。为了提高金属氧化物半导体的气敏性能,对其结构与气敏性的内在联系进行研究,进而通过控制制备金属氧化物半导体的条件,得到不同形貌和择优取向生长的金属氧化物半导体晶体,提高金属氧化物半导体的气敏性<sup>[6-8]</sup>。此外,  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿结构的氧化物气敏材料的灵敏度、对气体的选择性都比  $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$  类的氧化物要好,是一类很有前途的气体敏感材料,通过对占据空间结构 A 位、B 位或 A、B 位的原子进行改性和掺杂、制造缺陷或通过适当的制备工艺可以提高其气敏性能<sup>[9-12]</sup>。如果沿着其钙钛矿结构的某个原子面,如  $<010>$  或  $<001>$  进行“切割”,钙钛矿结构的两个相邻原子层之间的共顶连接被切断,断裂处原有的原子 A 所占据的空间变得更大,可以用较大的阳离子或其他结构单元进行替代,从而得到衍生或类钙钛矿的结构,使制备的材料通常会产生一些新的物理化学现象和性能,如气敏性、铁电性、光敏性等<sup>[13-14]</sup>。有机/无机杂化钙钛矿结构的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  用作光伏器件的敏化材料具有较高的光电转化率<sup>[15-16]</sup>,对其是否具有气敏性的研究未见报导。为进一步开发这类新材料的应用潜力,对在陶瓷管上原位生长的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  多晶薄膜进行气敏性测试,发现其作为气敏材料,在室温测试条件下对  $\text{NH}_3$  具有灵敏度高、选择性好的优点。

## 1 实验材料与设备

### 1.1 实验设备及材料

实验中使用仪器主要包括:扫描电子显微镜(JSM-5610LV),日本电子;X射线衍射仪(D8 Advanced X),德国 BRUX 公司;气敏元件测试仪(WS-30A),郑州炜盛电子科技有限公司。

所用试剂主要包括:甲胺水溶液、碘化铅、氢碘酸溶液(质量分数 55%~58%)、 $\gamma$ -丁内酯、蒸馏水。

### 1.2 实验方法

将甲胺水溶液和氢碘酸等摩尔比混合均匀,在 0 ℃搅拌 2 h,干燥得到  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  白色粉末; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  与  $\text{PbI}_2$  在 90 ℃同时溶于丁内酯溶液形成黄色透明溶液,溶液冷却至 60 ℃涂覆于经酸洗后的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷管上,在 90 ℃鼓风干燥箱中干燥 12 h,然后通过 X-射线衍射仪、扫描电子显微镜测试制备样品的结构和观察样品的形貌,使用气敏元件测试仪测试样品的气敏性。

## 2 实验结果和数据分析

### 2.1 XRD 结果

图 1 是实验所合成的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的 XRD 衍射图谱。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  是近几年国内外所研究的钙钛矿结构材料的热点,在 JCPDS 卡片数据库中还没有其 XRD 卡片数据,根据文献[16],用理论计算的方法得出  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  有立方相和四方相两种晶体结构。本实验样品测得的衍射峰为典型四方相结构的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ,由于  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  是涂覆于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷管上原位生长,在进行 XRD 检测时  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷管的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衍射峰同时存在。

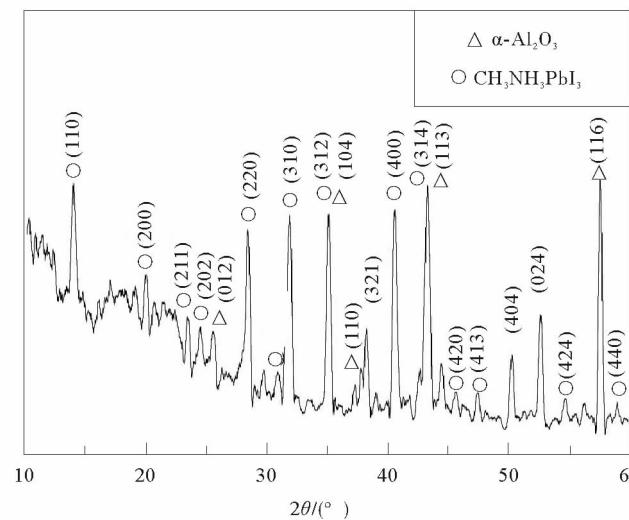


图 1 样品的 XRD 衍射谱

Fig. 1 The XRD diffraction spectrum of the sample

## 2.2 气敏性测试

采用静态配气方法,利用 WS-30A 气敏元件测试仪测试试样对甲烷、丙酮、乙醇和氨气的气敏性。测试电压为 5 V,测试温度为 15 ℃,湿度 60%RH。

采用电阻比( $S_r$ )来表示气敏材料的灵敏度<sup>[17]</sup>。 $S_r = R_{\text{air}} / R_{\text{gas}}$ ( $R_{\text{air}}$ 表示气敏材料在空气气氛中的电阻, $R_{\text{gas}}$ 表示气敏材料在待测气氛中的电阻)。

### 2.2.1 气体的选择性

图 2 为样品在室温条件下对测试气体的动态响应图。可以看出,试样在室温条件下对 NH<sub>3</sub> 有明显的响应,随着测试气体浓度的提高,样品的电阻变化明显;CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 在与乙醇气体接触后发生分解,所以试样对乙醇没有响应,得到水平的数据曲线;试样对 CH<sub>4</sub> 和 CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> 有一定的响应,但是在气体的不同测试浓度下,响应比较弱。

图 3 为样品对测试气体的动态灵敏度曲线,图 4 为样品对不同测试气体不同浓度下的灵敏度对比图。由图 3~4 可见,在室温条件下对 NH<sub>3</sub> 的灵敏度随着测试气体浓度的增加而增大,接近于线性变化;对 CH<sub>4</sub> 和 CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> 气体的灵敏度在不同测试气体浓度下变化不大,而且在不同浓度下样品对 NH<sub>3</sub> 的灵敏度都明显大于其他测试气体,说明 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 在室温条件下对 NH<sub>3</sub> 有较好的选择性。

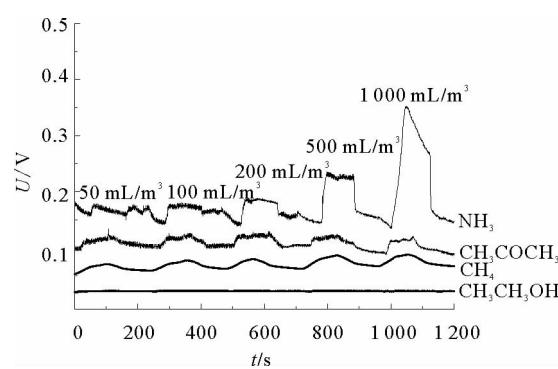


图 2 样品对测试气体的动态响应图

Fig. 2 The dynamic response of the sample to test gas

### 2.2.2 表面形貌对气敏性的影响

#### 1) 样品的表面形貌

不同浓度 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I 与 PbI<sub>2</sub> 的丁内酯溶液涂覆到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷管上原位生长的 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 薄膜的 SEM 图像见图 5。

当溶液的浓度为 1.2 mol/L 时,样品的表面形貌如图 5(a)所示,在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷管生长的 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 晶体薄膜形成直径约 20 μm 的圆盘,圆盘内 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 晶体尺寸大小 1~4 μm,然后圆盘互相连接形成 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 涂层。丁内酯为有机溶剂,在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷管表面的涂覆层升温时蒸发,涂覆层变薄收缩,在表面张力的作用下形成液滴,溶解的 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I 与 PbI<sub>2</sub> 在液滴中析出生成 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 晶体,这种晶体的生长方式是以丁内酯乳液液体为反应容器,类似于乳液聚合反应,所以在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷管生成的 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 晶体呈现出图 5(a)的形貌。

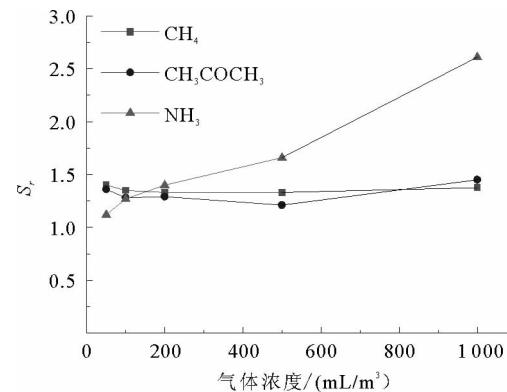


图 3 样品对测试气体的动态灵敏度曲线

Fig. 3 Dynamic sensitivity curve of sample to the test gas

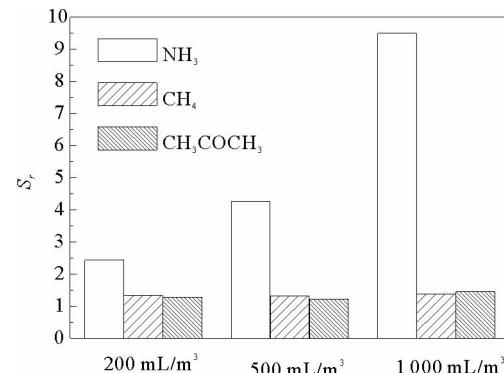


图 4 样品对不同浓度不同气体的灵敏度对比

Fig. 4 Comparison of sensitivity of sample to different gases at different concentrations

当溶液的浓度为1.5 mol/L时,样品的表面形貌如图5(b)所示。溶液中溶解的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 与 $\text{PbI}_2$ 浓度高,丁内酯蒸发的同时, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 与 $\text{PbI}_2$ 迅速生成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 在连续的丁内酯乳液膜中析晶并长大,连接在一起,而丁内酯蒸发,留下了大量的不规则的空洞。生成的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 晶体尺寸大小1~4  $\mu\text{m}$ ,这与溶液浓度为1.2 mol/L的试样中生成的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 晶体尺寸相差不大。

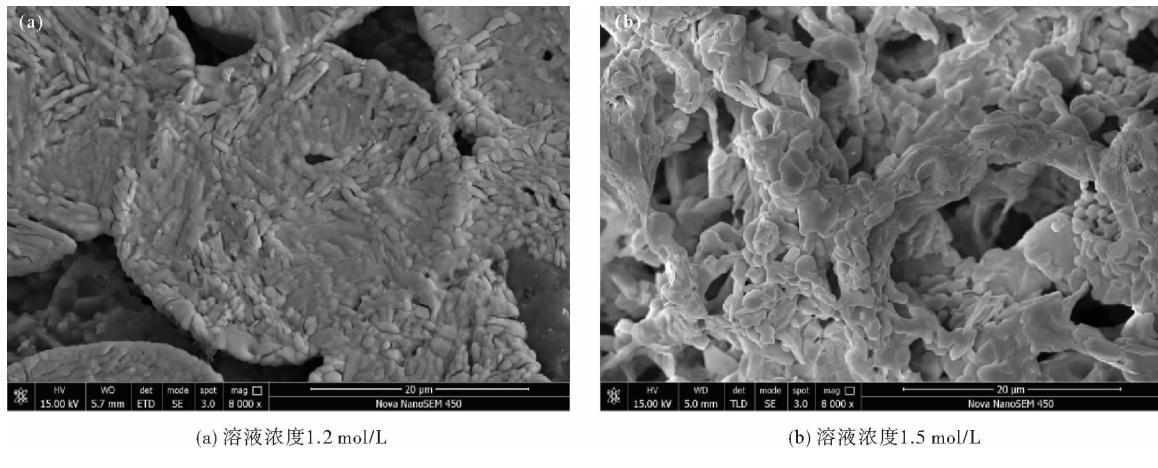


图5  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  试样的SEM照片

Fig. 5 SEM pictures of surface morphology of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

## 2) 样品的气敏性

图6为样品在室温条件下对测试气体 $\text{NH}_3$ 的动态响应图,可以看出,试样在室温条件下对 $\text{NH}_3$ 有明显的响应,随着测试气体浓度的提高,样品的电阻变化明显。图7为样品对测试气体的动态灵敏度曲线,可见,在室温条件下对 $\text{NH}_3$ 的灵敏度随着测试气体浓度的增加而增大,接近于线性变化;1.5 mol/L溶液浓度的试样对 $\text{NH}_3$ 的响应明显弱于1.2 mol/L溶液浓度的试样。

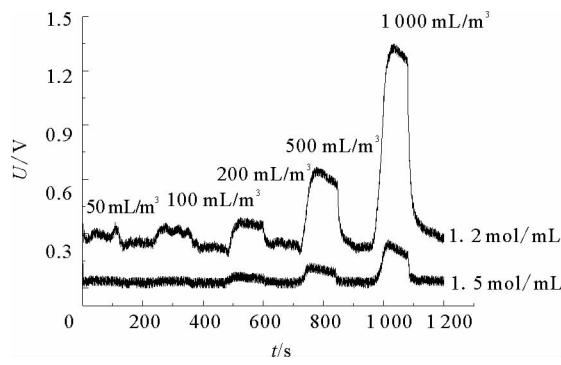


图6 样品对 $\text{NH}_3$ 气体的动态响应图

Fig. 6 The dynamic response of the sample to  $\text{NH}_3$

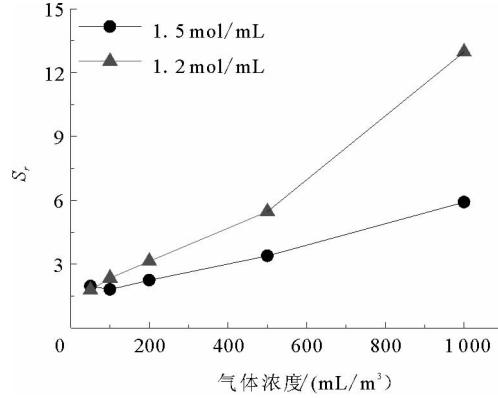


图7 样品对 $\text{NH}_3$ 气体的动态灵敏度曲线

Fig. 7 Dynamic sensitivty curve of  $\text{NH}_3$

## 3) 样品的气敏性机理

由样品的表面形貌(图5)可知,两种不同溶液浓度生成的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 晶体尺寸相差不大。1.5 mol/L溶液浓度的样品由于具有较多的空洞,其比表面积应该比1.2 mol/L溶液浓度的样品的比表面积更大,但是其对 $\text{NH}_3$ 气体气敏性反而低,说明其气敏机理符合晶体结构缺陷模型<sup>[18]</sup>,这种理论模型主要用来分析钙钛矿结构气敏材料的气敏性。钙钛矿结构的气敏材料对测试气体的吸附,以及因此引起的气敏材料物理性能的变化,多与钙钛矿结构的缺陷有关,也与结构中离子的价态改变有关。 $\text{ABO}_3$ 型钙钛矿的结构缺陷主要包括A和B的阳离子空位和氧空位,对于甲胺铅碘这类有机无机杂化的钙钛矿结构的晶体材料, $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$ 离子的尺寸较大,在晶体生长过程中进入钙钛矿结构的A位难度较大,很容易造成A位阳离子空位。在气

敏性能测试过程中,甲胺铅碘对  $\text{NH}_3$  的响应来源于晶体中甲胺阳离子的缺失,  $\text{NH}_3$  进入到甲胺铅碘晶体中甲胺阳离子所在钙钛矿结构的 A 位,使晶体的载流子浓度增加,体电阻减低,表现出气敏性。

### 3 结论

实验合成了  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  晶体,用 XRD、SEM 对合成的材料进行了表征,用 WS-30A 气敏元件测试仪进行了气敏性能测试,得到以下结论:

- 1)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  在室温条件下对  $\text{NH}_3$  具有良好的气敏性和选择性。
- 2)  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  对  $\text{NH}_3$  的气敏性是典型的晶体结构缺陷模型理论。

3) 通过控制  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  与  $\text{PbI}_2$  溶解于丁内酯所形成溶液的浓度可以在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷管生长不同形貌的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  多晶的薄膜,有利于改善制备元件的气敏性。本实验中,溶液浓度 1.2 mol/L 时对  $\text{NH}_3$  的灵敏度最大为 12.5。

### 参考文献:

- [1] YU J H, CHOI G M. Selective CO gas detection of CuO- and ZnO-doped  $\text{SnO}_2$  gas sensor[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2001, 75(1/2): 56-61.
- [2] MOON W J, JI H Y, CHOI G M. Selective CO gas detection of  $\text{SnO}_2\text{-Zn}_2\text{SnO}_4$  composite gas sensor[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2001, 80(1): 21-27.
- [3] LALANDE J, OLLITRAULT-FICHET R, BOCH P. Sintering behaviour of CuO-doped  $\text{SnO}_2$ [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20(14/15): 2415-2420.
- [4] CHOI J D, CHOI G M. Electrical and CO gas sensing properties of layered ZnO-CuO sensor[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2000, 69(1): 120-126.
- [5] ZENG Y, LOU Z, WANG L, et al. Enhanced ammonia sensing performances of Pd-sensitized flowerlike ZnO nanostructure [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2011, 156(1): 395-400.
- [6] DEEPA S, PRASANNA KUMARI K, THOMAS B. Contribution of oxygen-vacancy defect-types in enhanced  $\text{CO}_2$  sensing of nanoparticulate Zn-doped  $\text{SnO}_2$  films[J]. Ceramics International, 2017, 43: 17128-17141.
- [7] MATAWEE P, ANURAT W, CHAKRIT S, et al. Roles of cobalt doping on ethanol-sensing mechanisms of flame-spray-made  $\text{SnO}_2$  nanoparticles-electrolytically exfoliated graphene interfaces[J]. Applied Surface Science, 2017, 425: 351-366.
- [8] PAUL C, CRISTIAN H, SUSANA M, et al. Nanostructured  $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$  composite gas sensors for selective detection of carbon monoxide[J]. Journal of Nanotechnology, 2016, 7(1): 2045-2056.
- [9] NITADORI T, MISONO M. Catalytic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{FeO}_3$  ( $\text{A}'=\text{Sr}, \text{Ce}$ ) and  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ [J]. Journal of Catalysis, 1985, 93(2): 459-466.
- [10] ITAGAKI Y, MORI M, HOSOYA Y, et al.  $\text{O}_3$  and  $\text{NO}_2$  sensing properties of  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  perovskite oxides[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2007, 122(1): 315-320.
- [11] UEDA A, YAMADA Y, KATSUKI M, et al. Perovskite catalyst  $(\text{La}, \text{Ba})(\text{Fe}, \text{Nb}, \text{Pd})\text{O}_3$  applicable to  $\text{NO}_x$  storage and reduction system[J]. Catalysis Communications, 2010, 11(1): 34-37.
- [12] CHENG Z, LIN J. Layered organic-inorganic hybrid perovskites: Structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering[J]. CrystEngComm, 2010, 12(10): 2646-2662.
- [13] SHA W E I, REN X, CHEN L, et al. The efficiency limit of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells[J]. Applied Physics Letters, 2015, 106(22): 506-514.
- [14] BHALLA A S, GUO R, ROY R. The perovskite structure: A review of its role in ceramic science and technology[J]. Materials Research Innovations, 2000, 4(1): 3-26.
- [15] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(17): 6050.
- [16] BAIKIE T, FANG Y, KADRO J, et al. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$  for solid-state sensitised solar cell applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(18): 5628-5641.
- [17] 刘伶俐. 稀土氧化物掺杂  $\text{SnO}_2$  材料的制备及对 TMA 气敏性的研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2008.
- [18] 杨芬. 钙钛矿型材料的气敏性质研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2004.