

原位烷基化调控无机-有机杂化类钙钛矿材料的结构及其性能^{*}

梁广玲^{a,b,c} 叶晓亮^{b,c} 王观娥^{*,a,b,c} 徐刚^{b,c}

(^a 福建师范大学化学与材料学院 福州 350007)

(^b 中国科学院福建物质结构研究所 结构化学国家重点实验室 福州 350002)

(^c 中国科学院大学 北京 100049)

摘要 无机-有机杂化类钙钛矿材料由于结构可调和独特的光电特性而引起了人们的广泛关注。通过选用不同的烷基化溶剂,一步水热法原位合成了两种新型的无机-有机杂化材料——二维(2D)结构的[(Me₃)ODA(Me₃)₃Pb₅I₁₆] (1)和一维(1D)结构的[H(Et₂)ODA(Et₂)H]Pb₂I₆·H₂O (2) (ODA=4,4'-二氨基二苯醚)。化合物1由2D的无机类钙钛矿层[Pb₅I₁₆]⁶⁻和有机阳离子[(Me₃)ODA(Me₃)₃]²⁺组成,化合物2由1D无机类钙钛矿链[Pb₂I₆]²⁻、有机阳离子[(Et₂)ODA(Et₂)H]²⁺和水分子组成。实验表明,两种不同维度的化合物虽然都具有典型的半导体性能,但却表现出不同的化学稳定性以及光、电等物理特性。其中,化合物1对波长为400~700 nm的光呈现出明显的光电响应,而化合物2在对水和有机溶剂表现出良好稳定性的同时,还表现出优异的湿敏响应性能。

关键词 无机-有机杂化; 结构调控; 光电响应; 湿度传感

In situ Alkylation Regulation of the Structure and Properties of Inorganic–Organic Hybrid Perovskite–Like Materials^{*}

Liang, Guang-ling^{a,b,c} Ye, Xiao-liang^{b,c} Wang, Guan-E^{*,a,b,c} Xu, Gang^{b,c}

(^a College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

(^b State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002)

(^c University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Inorganic-organic hybrid perovskite-like materials have attracted widespread attention due to their tunable structure and unique optoelectronic properties. By simply changing the size of the organic cations, the structural dimensions of inorganic-organic hybrid perovskite-like materials can be adjusted. However, most of the research were carried out by selecting different types of organic cationic ligands, which is not conducive to the study of structure-activity relationship. Herein, by choosing different alkylation solvents, the control of dimensions and performance of inorganic-organic hybrid perovskite-like materials was realized when the reaction precursors were consistent. Two new inorganic-organic hybrid materials were synthesized *in situ* by a simple one-step hydrothermal method, that were two-dimensional (2D) [(Me₃)ODA(Me₃)₃Pb₅I₁₆] (1) and one-dimensional (1D) [H(Et₂)ODA(Et₂)H]Pb₂I₆·H₂O (2) (ODA=4,4'-diaminodiphenyl ether). Compound 1 is consisted by 2D inorganic perovskite-like network layers and [(Me₃)ODA(Me₃)₃]²⁺ organic dications, while compound 2 is composed by 1D inorganic perovskite-like chains, [H(Et₂)ODA(Et₂)H]²⁺ and water molecules. Compound 1 and 2 showed different structures and exhibited different stability, optoelectronics, and humidity sensitivity. The methylated compound 1 showed an obvious photoelectric response under visible light illumination (400~790 nm), and the ethylated compound 2 exhibited no photoelectric response. Compound 2 presented better stability to water and organic solvents compared to compound 1, which can be as an ideal candidate in fabricating smart and efficient sensors for humidity detection. The chemiresistive humidity sensor based on compound 2 showed an investigated response in the wide relative humidity (RH) (10%~100%) at room temperature. The sensor showed a high sensitivity in the range of 10%~100% RH and good cycle stability. It displayed 10⁵-fold increase toward 100% RH. The sensing mechanism of the compound 2 based humidity sensor was further studied by direct current (DC) instantaneous reverse polarity method, which proved that the moisture responsiveness was dominated by electronic conduction, and the free transmission of electrons dominated the change of material's conductivity.

Keywords inorganic-organic hybrid; structure control; photoelectric response; humidity sensing

^{*} Dedicated to the 10th anniversary of the Youth Innovation Promotion Association, CAS.

^{*} E-mail: gewang@fjirsm.ac.cn

Received December 22, 2021; published February 14, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 91961115, 21975254, 21905280) and the Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences (No. 2018342).

^{*} 庆祝中国科学院青年创新促进会十年华诞。

项目受国家自然科学基金(Nos. 91961115, 21975254, 21905280)和中国科学院青年创新促进会(No. 2018342)资助。

1 引言

无机-有机杂化材料因其可调的多样化结构和优异的发光、电学性能在光学^[1-6]、铁电^[7-8]和传感^[9-10]等领域吸引了人们的广泛关注. 这类材料不仅可以达到发挥无机材料和有机材料各自性能优点的“杂交优势”的效果, 而且有机组分可以通过化学键与无机组分发生协同作用, 使杂化材料呈现单一组分不具有的新颖功能^[11-13]. 研究表明, 结构的无机部分主要决定材料的电荷迁移率和光学带隙^[14], 有机阳离子部分影响材料的发光性能^[15]. 此外, 有机阳离子还影响了无机部分的维度^[15-20]. 由于结构和维度的不同, 这些杂化类钙钛矿材料的光电性能和稳定性会存在着巨大的差异^[2,9]. 3D 的类钙钛矿材料可以作为太阳能电池器件的高效光吸收材料^[21]; 2D 结构的类钙钛矿材料可以认为是沿 3D 结构材料特定的晶体方向切割而成, 其中的金属卤化物被有机阳离子层隔开而形成具有有限域效应的量子阱结构, 这种量子约束效应和增强的介电约束可以形成具有大结合能的稳定激子, 因而在层内导电, 并显示出良好的光电等物理性能^[22]; 1D 的类钙钛矿材料可能得益于结构中的无机链被有机阳离子分开, 能有效地阻止水分子和其它溶剂分子的进入, 因而表现出相比于 3D 结构类钙钛矿材料更好的耐湿性和环境稳定性^[9-10]. 因此, 通过改变有机阳离子模板剂, 就能够实现无机-有机杂化类钙钛矿材料性能的有效调控. Kamminga 等^[2]通过调控苯基烷基铵阳离子上烷基链的长度, 获得了不同维度的无机结构, 并且发现无机结构维度的不同会导致其发光中心位移. 然而, 到目前为止, 大部分研究都是通过改变有机阳离子配体的种类来调控无机-有机杂化类钙钛矿材料的结构和性能^[23-31]. 这类方法带来的一个问题是不同种类的有机阳离子, 其变化因素较多, 对结构的影响因素就会增多, 不利于分析材料的构效关系. 因此, 在不改变反应体系情况下, 通过简单的改变烷基化溶剂, 探究有机阳离子烷基化与结构、性能之间的关系是一项有意义和价值的研究.

本工作中, 我们使用不同的烷基化溶剂, 得到了具有不同空间位阻的有机阳离子, 从而获得了两种不同结构类型的新型无机-有机杂化类钙钛矿材料, $[(\text{Me}_3)\text{ODA}(\text{Me}_3)]_3\text{Pb}_5\text{I}_{16}$ (**1**) 和 $[\text{H}(\text{Et}_2)\text{ODA}(\text{Et}_2)\text{H}]\text{Pb}_2\text{I}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**). 对于化合物 **1**, 其结构中的无机部分呈现出 2D 层状结构, 该材料对 400~700 nm 波长的可见光表现出较好的光电效应. 而对于化合物 **2**, 其结构中的无机部分为一维无机链, 该材料在水溶液和各种极性溶剂中表现出优异的稳定性. 同时, 由化合物 **2** 制成的化学电阻型传感器对湿度呈现出良好的响应, 表明其是一种潜在的新型湿度传感材料.

2 结果与讨论

2.1 化合物 1 和化合物 2 的组成与结构分析

为了研究无机-有机杂化类钙钛矿材料的结构、性能与烷基化试剂之间的关系, 我们采用了甲醇和乙醇两种溶剂, 两者可分别提供具有不同链长度的甲基和乙基单元. 化合物 $[(\text{Me}_3)\text{ODA}(\text{Me}_3)]_3\text{Pb}_5\text{I}_{16}$ (**1**) 和化合物 $[\text{H}(\text{Et}_2)\text{ODA}(\text{Et}_2)\text{H}]\text{Pb}_2\text{I}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) 可通过传统的溶剂热方法进行合成. 将甲醇溶剂和氢碘酸加入到碘化铅和 4,4-二氨基二苯醚中, 于反应釜中恒温反应 2 d 后缓慢冷却至室温, 可得到黄色的棒状晶体化合物 **1**. 将甲醇溶剂替换成乙醇溶剂, 在相同的反应条件下, 可以得到淡黄色的棒状晶体化合物 **2**.

单晶 X 射线衍射结果表明这两种晶体分别结晶于 $P2_1/n$ 和 $P2_1/c$ 空间群. 如图 1 所示, 化合物 **1** 由二维(2D)的 $[\text{Pb}_5\text{I}_{16}]^{6-}$ 无机层状网络和 $[(\text{Me}_3)\text{ODA}(\text{Me}_3)]^{2+}$ 阳离子组成. 其最小不对称单元 $\text{Pb}_5\text{I}_{16}^{6-}$ 由一个铅碘八面体和两个铅碘四方锥通过共边连接构成(图 1a). 结构中的 Pb—I 键长和 I—Pb—I 键角都在正常的范围值之内(表 S1, S2)^[18]. 不对称单元再通过与下一个单元共边连接形

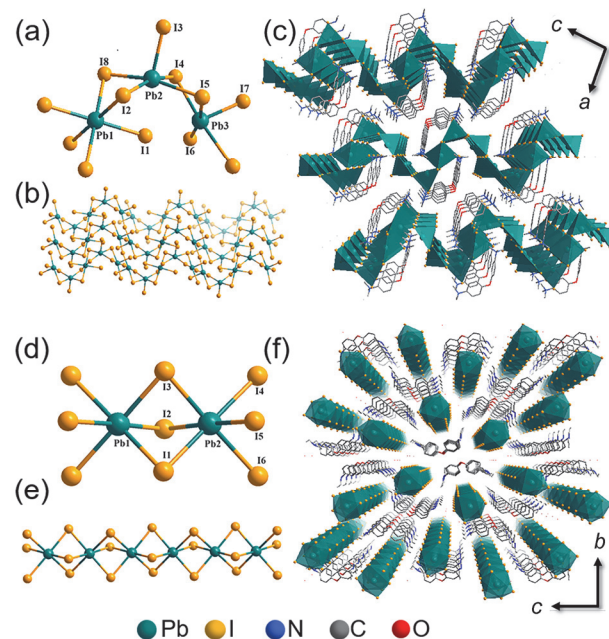


图 1 (a) $\text{Pb}_5\text{I}_{16}^{6-}$ 最小不对称单元的配位模式、(b) 由 $\text{Pb}_5\text{I}_{16}^{6-}$ 组成的二维层状结构、(c) $[(\text{Me}_3)\text{ODA}(\text{Me}_3)]_3\text{Pb}_5\text{I}_{16}$ 的三维堆积、(d) $\text{Pb}_2\text{I}_6^{2-}$ 最小不对称单元的配位模式、(e) 由 $\text{Pb}_2\text{I}_6^{2-}$ 组成的一维链状结构及(f) $[\text{H}(\text{Et}_2)\text{ODA}(\text{Et}_2)\text{H}]\text{Pb}_2\text{I}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的三维堆积(为清楚起见, 省略了 H 原子)

Figure 1 (a) Coordination mode of the smallest asymmetric unit of $\text{Pb}_5\text{I}_{16}^{6-}$, (b) 2D layered structure consisted of $\text{Pb}_5\text{I}_{16}^{6-}$, (c) 3D stacking of $[(\text{Me}_3)\text{ODA}(\text{Me}_3)]_3\text{Pb}_5\text{I}_{16}$, (d) coordination mode of the smallest asymmetric unit of $\text{Pb}_2\text{I}_6^{2-}$, (e) 1D chain structure comprised of $\text{Pb}_2\text{I}_6^{2-}$ and (f) 3D stacking of $[\text{H}(\text{Et}_2)\text{ODA}(\text{Et}_2)\text{H}]\text{Pb}_2\text{I}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (for clarity, the H atom is omitted)

成 Z 字形二维层状结构(图 1b). 有机部分 N 原子上的 H 原子被三个甲基取代, 形成空间位阻相对较小的阳离子型 $[(\text{Me}_3)\text{ODA}(\text{Me}_3)]^{2+}$, 堆积在无机层的空隙里(图 1c). 无机层被有机阳离子分割, 形成交替堆叠的三维结构. 对于化合物 **2**, 其由 1D 的无限延伸 $\text{Pb}_2\text{I}_6^{2-}$ 链、 $[\text{H}(\text{Et}_2)\text{ODA}(\text{Et}_2)\text{H}]^{2+}$ 和水分子组成. 每个铅原子与六个碘原子配位形成八面体构型(图 1d), 八面体之间通过共面的连接方式形成类钙钛矿阴离子链(图 1e). Pb—I 的键长和 I—Pb—I 键角都在正常的范围值之内(表 S3, S4)^[18]. 阴离子链沿着 *a* 轴方向无限延伸, 并在 *bc* 面上交替堆叠. 有机部分 N 原子上的其中两个 H 原子被乙基取代, 形成空间位阻相对较大的阳离子 $[\text{H}(\text{Et}_2)\text{ODA}(\text{Et}_2)\text{H}]^{2+}$, 其沿着 *a* 轴方向无限延伸, 阴离子链被 $[\text{H}(\text{Et}_2)\text{ODA}(\text{Et}_2)\text{H}]^{2+}$ 包围(图 1f). H_2O 分子填充在结构的间隙中, 最近的 $\text{I}\cdots\text{O}$ 距离为 0.38527(10) nm, 表明 $\text{Pb}_2\text{I}_6^{2-}$ 链和水分子之间不存在卤素键相互作用.

粉末 X 射线衍射(PXRD)图谱表明所得的化合物 **1** 和化合物 **2** 都是纯相的(图 2). 两种晶体的 PXRD 图谱都能够与其相应的模拟图谱很好地匹配对应, 且没有观察到其它的杂质相. 通过红外谱图分析(图 S1b), 配体 (ODA)、化合物 **1** 和化合物 **2** 均在 $3100\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 和 $1600\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现苯环的特征峰, ODA 在 3347 和 3386 cm^{-1} 位置出现 N—H 的对称和反对称伸缩振动双峰, 而化合物 **1** 和化合物 **2** 在相同位置没有峰出现, 说明 N 的配位方式发生了变化. 其中化合物 **1** 无 N—H 伸缩振动峰, 在 954 cm^{-1} 出现季铵盐的特征吸收峰, 说明化合物 **1** 中的 N 上没有 H 连接. 化合物 **2** 在 $2750\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ 出现叔胺盐的宽吸收峰, 说明化合物 **2** 的 N 原子上还有一个 H 与之相连, 与结构中有有机阳离子的组成相印证. 为了测试这两种化合物的化学稳定性, 我们将这两种晶体浸泡于水和各种常见的有机溶剂中,

并在 2 h 后对它们进行 PXRD 测试. 结果表明, 化合物 **1** 除了能够在甲醇中保持结构不变之外, 在其他溶剂中的稳定性都较差(图 2a), 而化合物 **2** 在这些溶剂中都能够保持很好的结构稳定性(图 2b). 化合物 **2** 良好的化学稳定性可能是源于由乙基化的有机阳离子所形成的环状通道能够将溶剂分子阻挡在外^[9]. 此外, 为了研究这两种晶体的热稳定性, 我们还对其进行了热重测试. 在 N_2 气流下, 化合物 **1** 和 **2** 在 $235\text{ }^\circ\text{C}$ 前保持稳定(图 S1c), 这表明化合物 **1** 和 **2** 有着良好的热稳定性.

采用粉末压片二电极法对这两种化合物进行了电导率测试. 图 3a, 3b 所示的分别是化合物 **1** 和 **2** 温度依赖的 *I-V* 曲线. 当温度从 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $130\text{ }^\circ\text{C}$, 化合物 **1** 的电导率由 $3.75\times 10^{-11}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 提高到 $1.27\times 10^{-8}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 化合物 **2** 的电导率由 $4.04\times 10^{-11}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 提高到 $1.66\times 10^{-8}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 电导率随温度升高而增大的现象进一步表明, 这两种化合物表现出半导体特性. 将不同温度下的电导率的对数($\ln \sigma$)和温度倒数($1000/T$)进行作图(图 3c), 并根据阿伦尼乌斯方程(支撑信息)计算可得, 化合物 **1** 和 **2** 的活化能(E_a)分别为 0.648 和 0.644 eV. 为了进一步研究化合物 **1** 和 **2** 的半导体特性, 通过紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)来研究化合物 **1** 和 **2** 的光学带隙(E_g). 从图 3d 中可以看到, 化合物 **1** 和 **2** 的 E_g 分别为 2.61 和 2.71 eV.

2.2 化合物 1 和化合物 2 的光电导性能分析

卤化铅钙钛矿杂化材料是一种具有良好电学和光学性能的半导体材料^[32-35]. 因此, 我们推测化合物 **1** 和 **2** 也可能具有类似的光电特性, 为此我们对这两种化合物进行了光电导性能的研究.

图 4a 呈现了化合物 **1** 和 **2** 对不同波长光($400\sim 700\text{ nm}$)的光电流响应. 在 5 V 偏压和相同光强的条件下,

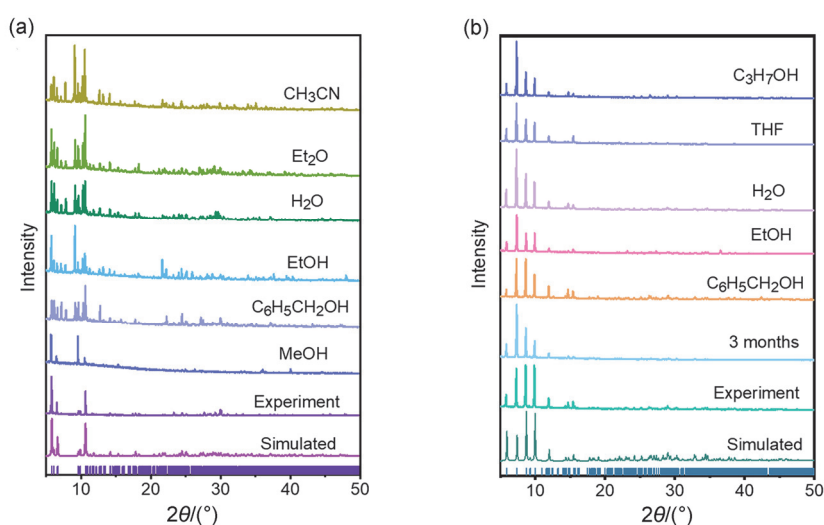


图 2 (a)化合物 **1** 和(b)化合物 **2** 的模拟和实验 PXRD 图谱以及它们在室温下于不同溶剂中浸泡 2 h 后的 PXRD 图谱

Figure 2 Simulated and experimental PXRD patterns of (a) compound **1** and (b) compound **2**, and their PXRD patterns after immersing in different solvents at room temperature for 2 h

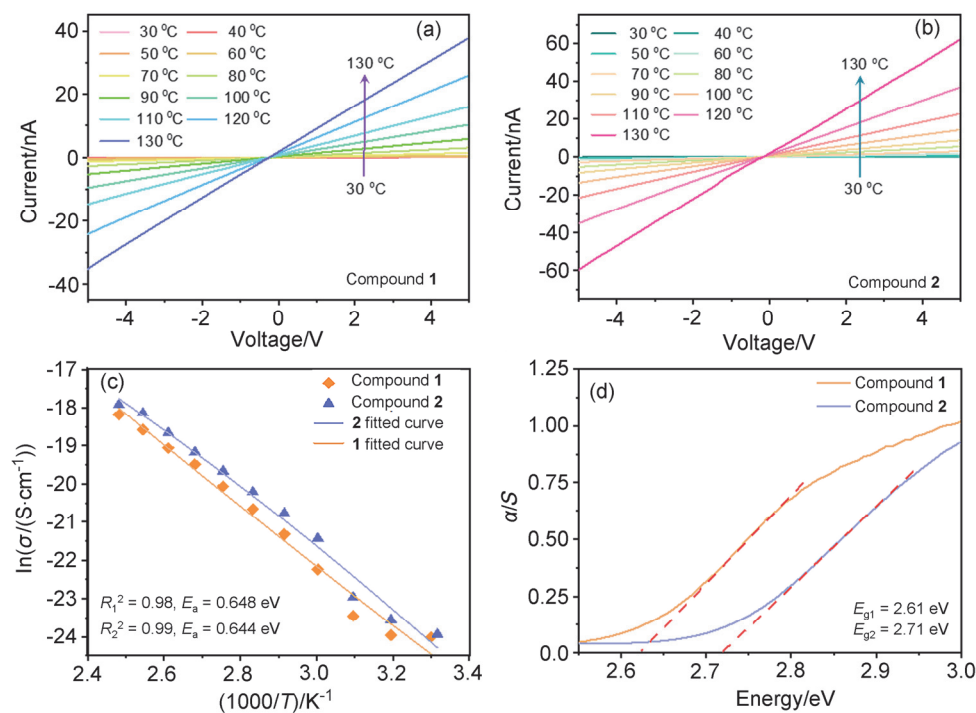


图3 (a)化合物1和(b)化合物2在30~130 °C范围内的 I - V 曲线、(c)化合物1和化合物2温度依赖的电导率图($\ln \sigma$ - $1000/T$)和(d)化合物1和化合物2的光学带隙

Figure 3 I - V Curves of (a) compound 1 and (b) compound 2 in the range of 30~130 °C, (c) temperature-dependent conductivity results of compound 1 and compound 2 ($\ln \sigma$ - $1000/T$) and (d) the optical band gap of compound 1 and compound 2

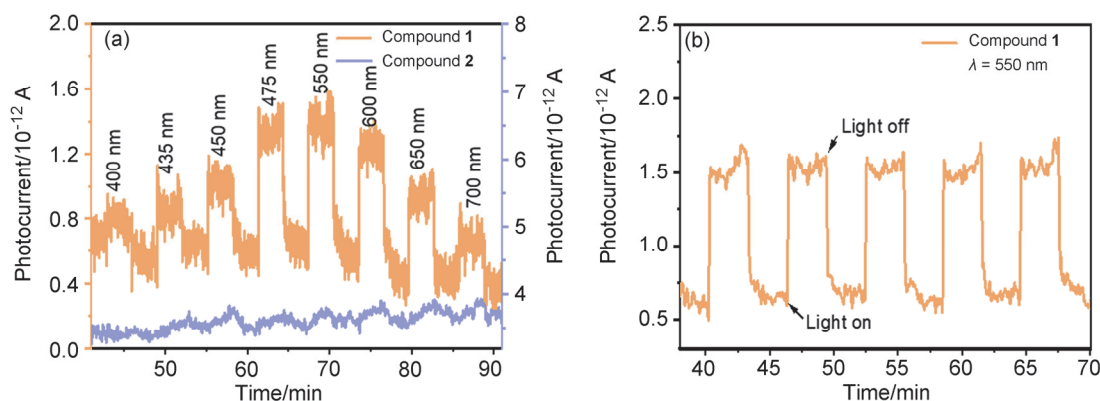


图4 (a)化合物1和化合物2对不同波长光(400~700 nm)的光电流响应及(b)化合物1在550 nm波长下的光电流循环稳定性

Figure 4 (a) Photocurrent response of compound 1 and compound 2 to light with different wavelengths (400~700 nm) and (b) cyclic stability of the photocurrent of compound 1 at 550 nm

化合物1表现出明显的光波长依赖的光电响应, 在波长为475~550 nm之间时光电流最大, 而化合物2对不同波长的光都没有表现出可探测的光电响应. 与化合物2相比, 化合物1具有明显的光电响应, 这可能是由于化合物1的无机半导体层被有机阳离子层间隔开, 形成了具有限域效应的2D结构, 促进激子在给-受体界面上解离的同时还增强了载流子的输运, 从而呈现出独特的光电特性^[23]. 另外, 我们对化合物1在550 nm波长下的光电响应进行了循环稳定性测试. 从图4b中可以看到, 在氙灯照射下, 化合物1的光电流迅速增加到暗电流的

2.5倍, 响应和恢复时间分别为0.20和0.25 s, 并在5个开/关周期中呈现出稳定且可重复的光电流响应.

2.3 化合物2的湿度传感性能分析

由于化合物2具有优异的化学稳定性, 因此, 我们研究了化合物2的湿度传感性能. 在10%~100% RH范围内, 化合物2表现出优良的湿度传感性能.

室温下, 基于化合物2的化学电阻型湿度传感器在10%~100%的宽相对湿度(RH)范围内的典型实时动态响应曲线如图5a所示. 可以看到, 在宽湿度范围内, 该

传感器表现出良好的响应-恢复特性. 在湿度环境下, 传感器的电流迅速增大, 然后逐渐趋于稳定. 当传感器再次暴露在干燥空气中, 电流会立即减小并恢复至初始位置. 传感器对湿度的响应值定义为传感器在干燥气体中的电阻与在湿气中的电阻差值与湿度空气中电阻值之比:

$$\text{Response} = R_{\text{dry}}/R_{\text{humidity}} - 1 = I_{\text{humidity}}/I_{\text{dry}} - 1 \quad (1)$$

图 5b 呈现的是基于化合物 **2** 的传感器在不同湿度下的响应值. 从图中可以看出, 该材料不仅在 100% RH 下有着高达 5 个数量级的响应, 而且在 10% 的低相对湿度下也有着 10 倍的响应值, 这表明化合物 **2** 具有良好的湿敏响应能力. 此外, 从图 5a, 5b 中还可以看出, 传感器的响应值随着湿度的增加而逐渐增大, 然后趋于饱和, 这可能与材料的结构有关. 由于化合物 **2** 的无孔结构, 湿气中的水分子的吸附和脱附仅能发生在表面, 使其更容易转移, 恢复速度快. 在一定的流速下(600 mL/min), 材料的恢复时间(49 s, 响应恢复到其响应值的 10%所需的时间)显著短于响应时间(3.8 min, 响应达到其响应值的 90%所需的时间)的现象也可能与这有关(图 S1d). 由于 H₂O 分子的吸附/解吸行为发生在化合物 **2** 的表面, 因而在干燥空气流下其很容易从化合物 **2** 的表面被去除, 从而实现更快速的恢复^[9,37]. 图 5c 是 70% RH 下四个连续循环的响应-恢复曲线, 其响应值的变

异系数(CV)值为 6.3%, 表明该传感器具有良好的循环稳定性.

为了研究化合物 **2** 的湿度响应机制, 我们对该传感器进行了瞬时极性反转测试, 以确定湿气引起的电导率变化的原因^[36-38]. 当直流电路的极性发生改变时, 主要的导电离子转移到相反的极, 并在它们到达另一个电极时会促使形成电流峰. 电流峰的数量对应于各个相对湿度条件下的导电物质的种类. 传感器在 40%~100% RH 下的电流-时间曲线如图 5d 所示. 每条曲线的总电流由两部分组成: 初始阶段的离子传导电流和稳定阶段的电子传导电流. 可以看到, 在 40%~100% RH 下都没有出现电流峰, 表明基于化合物 **2** 的化学电阻型湿度传感器的湿敏响应以电子传导为主, 电子的自由传输主导了电导率的变化. 由于水分子吸附于传感材料表面、晶界和电极表面之间的界面上, 降低了材料的活化能和势垒, 从而导致电阻的减小^[9,39-40].

3 结论

报道了对无机-有机杂化类钙钛矿材料的维度调控和性能研究. 利用不同烷基化试剂制备了两种新型的无机-有机杂化类钙钛矿材料. 当使用甲醇为烷基化试剂时, 形成了 2D 层状结构, 当使用乙醇作为烷基化试剂时, 形成了 1D 链状结构. 这种维度的变化导致材料性

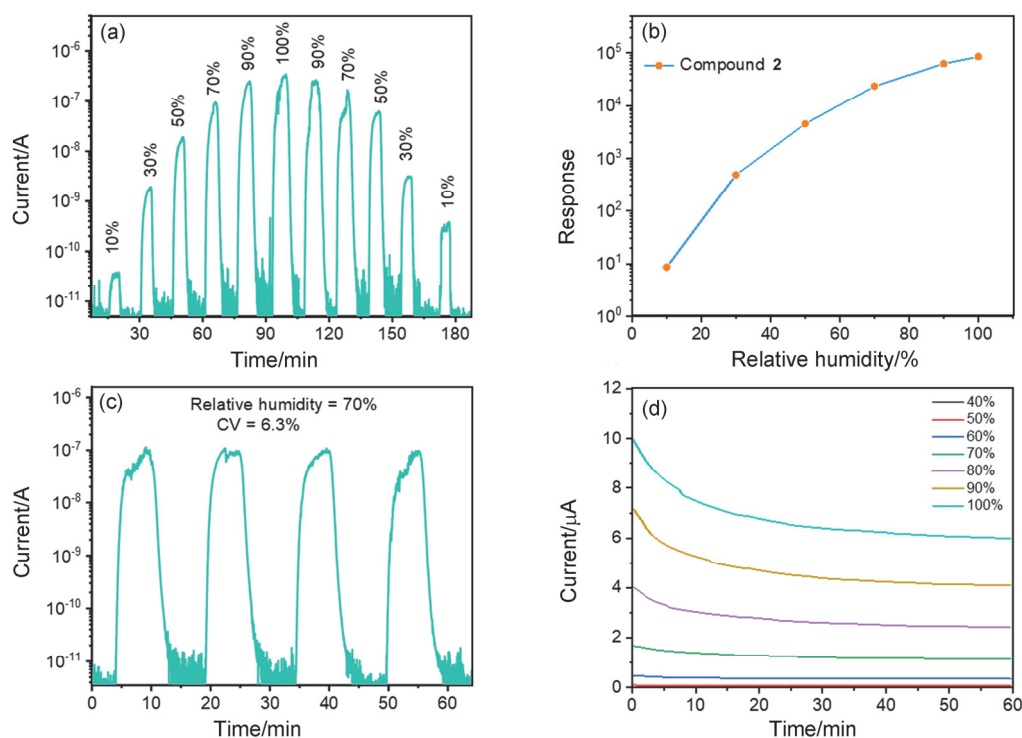


图 5 室温下, 基于化合物 **2** 的传感器的湿度响应特性

(a) 10%~100% RH 下的响应-恢复曲线; (b) 响应值-RH%曲线图; (c) 70% RH 下连续 4 个循环的响应-恢复曲线; (d) 使用直流瞬时极性反转获得的传感器在 40%~100% RH 下的电流-时间曲线

Figure 5 Humidity response characteristics of the sensor based on compound **2** at room temperature

(a) response-recovery curve at 10%~100% RH; (b) response-RH% plot; (c) response-recovery curve for four consecutive cycles at 70% RH; (d) current-time curves of the sensor at 40%~100% RH obtained by using DC instantaneous reverse polarity experiments

能的显著差异. 2D 的材料在可见光范围内表现出良好的光电响应. 1D 材料在水等溶剂中具有优异的稳定性并表现出优异的湿度传感特性. 结果表明烷基化试剂可以调控无机-有机杂化类钙钛矿材料的无机部分的结构, 并最终调控材料的性能, 该工作为通过简单的溶剂调控无机-有机杂化类钙钛矿材料的结构和性能提供参考.

4 实验部分

4.1 试剂与仪器

所有试剂均为商业采购, 碘化铅(PbI_2)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA)和氢碘酸(HI)购自 Adamas- β , 硫酸钡(BaSO_4)、溴化钾(KBr)、甲醇(MeOH)和乙醇(EtOH)购自国药集团化学试剂有限公司, 使用时未进一步纯化.

在 Rigaku Oxford (Cu $K\alpha$, $\lambda=0.154056$ nm)衍射仪上记录化合物 1 和化合物 2 的粉末 X 射线衍射(PXRD)数据, 并用 Mercury 4.1.0 软件计算拟合; 使用 NETZSCHSTA449C 热分析仪, 在 $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 N_2 气流下进行热重测试; 以硫酸钡作为空白背景, 在 Lambda 950 (PerkinElmer, USA)紫外-可见-近红外分光光度计上测试样品的紫外-可见吸收光谱; 在 Vertex70 红外光谱仪, 以溴化钾为空白背景测试配体和化合物的红外光谱; 在 Keithley 4200 SCS 半导体表征系统上测试压片样品的 I - V 曲线; 单晶结构数据在 Synergy Custom (Liquid MetalJetD2+) 单晶衍射仪上收集, 所用波长为 Ga $K\alpha$ ($\lambda=0.13405$ nm), 温度为 293 K. 采用 ShelXT 程序通过直接法求解结构, 并使用植入 OlexSys Olex2 软件包(版本 1.2.10)中的 ShelXL 程序通过全矩阵最小二乘法对结构进行精修. 所有的非氢原子都进行了各向异性精修, 并采用理论加氢方法进行加氢. 两个晶体的晶体学数据已经上传到剑桥晶体学数据中心, CCDC 号分别为 2126897 和 2126898. 详细的晶体数据呈现在表 S1~S5.

4.2 原位烷基化结构调控合成

4.2.1 $[(\text{Me}_3\text{ODA}(\text{Me}_3))_3\text{Pb}_5\text{I}_{16}]$ (1) 的制备与组成

将 PbI_2 (0.165 g, 0.358 mmol) 和 4,4'-二氨基二苯醚 (0.050 g, 0.212 mmol) 与甲醇 (5 mL) 混合, 并加入 HI (1 mL, $w=45\%$), 将其密闭, 超声 30 min, 然后将混合物封装于 25 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 并在 150°C 下加热 2 d, 缓慢冷却至室温后, 出现黄色透明棒状晶体 1, 产率为 87.68% (基于 PbI_2). 经单晶 X 射线衍射确证晶体 1 分子式为 $[(\text{Me}_3\text{ODA}(\text{Me}_3))_3\text{Pb}_5\text{I}_{16}]$ (1). Anal. calcd. for $\text{C}_{54}\text{H}_{78}\text{I}_{16}\text{N}_6\text{O}_3\text{Pb}_5$: C 16.50, H 1.98, N 2.13; found C 15.9, H 1.96, N 1.99.

4.2.2 $[\text{H}(\text{Et}_2\text{ODA}(\text{Et}_2)\text{H})\text{Pb}_2\text{I}_6\cdot\text{H}_2\text{O}]$ (2) 的制备与组成

将 PbI_2 (0.165 g, 0.358 mmol) 和 4,4'-二氨基二苯醚 (0.050 g, 0.212 mmol) 与乙醇 (5 mL) 混合, 并加入 HI (1 mL, $w=45\%$), 将其密闭, 超声 30 min, 然后将混合物封装于 25 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 并在 150°C

下加热 2 d, 缓慢冷却至室温后, 出现淡黄色透明棒状晶体 2, 产率为 94.07% (基于 PbI_2). 经单晶 X 射线衍射确证晶体 2 分子式为 $[\text{H}(\text{Et}_2\text{ODA}(\text{Et}_2)\text{H})\text{Pb}_2\text{I}_6\cdot\text{H}_2\text{O}]$ (2). Anal. calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{I}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Pb}_2$: C 15.91, H 2.12, N 1.86; found C 16.15, H 2.1, N 1.85.

4.3 光电导测试及湿度传感测试

在自制的传感测试装置系统上进行光电导测试 (5 V) 和湿度传感测试 (1 V). 将化合物 1 和 2 分别用研钵磨碎, 用甲醇和乙醇溶液分别分散, 用滴涂法将其滴在 Ag-Pd 叉指电极上制备器件. 将器件置于具有稳定干燥空气气流 (600 mL/min) 的石英管中进行光电测试, 或在干燥空气和湿度空气之间切换进行传感器测试, 并使用 Keithley 2602B 源表记录电流变化. 每个相对湿度浓度需要 10 min 的鼓泡才能达到饱和水蒸气, 因此干湿空气切换时间分别为 10 min/5 min.

References

- [1] Usoltsev, A. N.; Elshobaki, M.; Adonin, S. A.; Frolova, L. A.; Derzhavskaya, T.; Abramov, P. A.; Anokhin, D. V.; Korolkov, I. V.; Luchkin, S. Y.; Dremova, N. N. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 5957.
- [2] Kamminga, M. E.; Fang, H. H.; Filip, M. R.; Giustino, F.; Baas, J.; Blake, G. R.; Loi, M. A.; Palstra, T. T. M. *J. Chem. Mater.* **2016**, 28, 4554.
- [3] Van Gompel, W. T. M.; Herckens, R.; Denis, P.-H.; Mertens, M.; Gélvez-Rueda, M. C.; Van Heck, K.; Rutters, B.; D'Haen, J.; Grozema, F. C.; Lutsen, L. *J. Mater. Chem. C* **2020**, 8, 7181.
- [4] Glushkova, A.; Arakcheeva, A.; Pattison, P.; Kollár, M.; Andričević, P.; Náfrádi, B.; Forró, L.; Horváth, E. *CrystEngComm* **2018**, 20, 3543.
- [5] Liu, S. Z.; Chen, Y. Q.; Peng, H. Q.; Ji, Q.; Wang, X. X.; Wei, L. J.; Zhong, Q. Y.; Chen, W. T. *J. Solid State Chem.* **2021**, 299, 12270.
- [6] Zhang, J. D.; Guo, S. S.; Zhu, M. Q.; Li, C.; Chen, J. G.; Liu, L. Z.; Xiang, S. C.; Zhang, Z. *J. Chem. Eng. J.* **2020**, 127328.
- [7] Sun, P.; Ma, F.; Liu, S. X. *Chin. Sci. Bull.* **2011**, 56, 908 (in Chinese). (孙萍, 马凤吉, 刘术侠, 科学通报, **2011**, 56, 908.)
- [8] Książczyńska, M.; Gągor, A.; Piecha-Bisiorek, A.; Ciżman, A.; Medycki, W.; Jakubas, R. *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7, 10360.
- [9] Huang, G.; Zhou, H.; Wang, C.; Kashi, C.; Ye, X.; Li, W.; Wang, G. E.; Xu, G. *Inorg. Chem. Commun.* **2021**, 128, 108581.
- [10] Cai, M.; Wang, G. E.; Yao, M.; Wu, G.; Li, Y.; Xu, G. *Inorg. Chem. Commun.* **2018**, 93, 42.
- [11] Song, Z.; Zhao, J.; Liu, Q. *Inorg. Chem. Front.* **2019**, 6, 2969.
- [12] Liu, G. N.; Zhao, R. Y.; Xu, B.; Sun, Y. Q.; Jiang, X. M.; Hu, X.; Li, C. C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 54694.
- [13] Ye, S. Y.; Liu, Z. W.; Bian, Z. Q.; Huang, C. H. *Acta Chim. Sinica* **2015**, 73, 193 (in Chinese). (叶森云, 刘志伟, 卞祖强, 黄春辉, 化学学报, **2015**, 73, 193.)
- [14] Mitzi, D. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1, 12.
- [15] Borriello, I.; Cantele, G.; Ninno, D. *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 235214.
- [16] Mitzi, D. B.; Wang, S.; Field, C. A.; Chess, C. A.; Guloy, A. *Science* **1995**, 267, 1473.
- [17] Wang, S.; Mitzi, D. B.; Field, C. A.; Guloy, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5297.
- [18] Weber, O. J.; Marshall, K. L.; Dyson, L. M.; Weller, M. T. *Acta Cryst. B* **2015**, 71, 668.
- [19] Eperon, G. E.; Stranks, S. D.; Menelaou, C.; Johnston, M. B.; Herz, L. M.; Snaith, H. J. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 822.
- [20] Liu, G.; Liu, J.; Sun, Z.; Zhang, Z.; Chang, L.; Wang, J.; Tao, X.; Zhang, Q. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 8025.
- [21] Yang, D.; Zhang, X.; Hou, Y.; Wang, K.; Ye, T.; Yoon, J.; Wu, C.; Sanghadasa, M.; Liu, S.; Priya, S. *Nano Energy* **2021**, 84, 105934.
- [22] Takeoka, Y.; Fukasawa, M.; Matsui, T.; Kikuchi, K.; Rikukawa, M.; Sanui, K. *Chem. Commun.* **2005**, 378.
- [23] Li, C.; Wan, J.; Zheng, Y.; Dong, W. *Mater. Lett.* **2012**, 76, 187.
- [24] Bu, Q.; Wang, G. E.; Xu, G.; Long, X.; Xia, Y. *Inorg. Chem. Com-*

- mun.* **2020**, 116.
- [25] Zhang, L.; Li, Z. J.; Lin, Q. P.; Qin, Y. Y.; Zhang, J.; Yin, P. X.; Cheng, J. K.; Yao, Y. G. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6517.
- [26] Que, C. J.; Mo, C. J.; Li, Z. Q.; Zhang, G. L.; Zhu, Q. Y.; Dai, J. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2467.
- [27] Wei, Z.; Zhao, Y.; Jiang, J.; Yan, W.; Feng, Y.; Ma, J. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 3055.
- [28] Sun, J.; Wu, J.; Tong, X.; Lin, F.; Wang, Y.; Wang, Z. M. *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1700780.
- [29] Lv, J. N.; Zeng, L. R.; Ma, J. Q.; Yue, C. Y. *Inorg. Chem. Commun.* **2020**, *117*, 107973.
- [30] Wang, B.; Chen, H.; Guo, W.; Liu, Y.; Han, S.; Hua, L.; Tang, L.; Luo, J.; Sun, Z. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *48*, 17349.
- [31] McGrath, F.; Ghopade, U.; Ryan, K. M. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 174702.
- [32] Zhou, J.; Huang, J. *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1700256.
- [33] Haque, M. A.; Li, J. L.; Abdelhady, A. L.; Saidaminov, M. I.; Baran, D.; Bakr, O. M.; Wei, S. H.; Wu, T. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1900865.
- [34] Duan, H. B.; Yu, S. S.; Liu, S. X.; Zhang, H. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 2220.
- [35] Tablero Crespo, C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2019**, *195*, 269.
- [36] Lin, Y.; Jiang, H. J.; Liang, G. L.; Deng, W. H.; Li, Q. H.; Li, W. H.; Xu, G. *CrystEngComm* **2021**, *23*, 3549.
- [37] Wang, L.; He, Y.; Hu, J.; Qi, Q.; Zhang, T. *Sens. Actuators, B* **2011**, *153*, 460.
- [38] Yeh, Y. C.; Tseng, T. Y. *J. Mater. Sci.* **1989**, *24*, 2739.
- [39] Zhang, T.; He, Y.; Wang, R.; Geng, W.; Wang, L.; Niu, L.; Li, X. *Sens. Actuators, B* **2008**, *131*, 687.
- [40] Wang, C. P.; Kashi, C.; Ye, X. L.; Li, W. H.; Wang, G. E.; Xu, G.; *Chin. J. Struct. Chem.* **2021**, *40*, 1138.

(Zhao, C.)