

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МНОГОСЛОЙНЫХ ХЛОРИДОВ СВИНЦА-МЕТИЛАММОНИЯ-БУТИЛАММОНИЯ

За последние два десятилетия органо-неорганические металлогалогенидные перовскитные солнечные элементы превратились в одну из самых актуальных тем химического материаловедения. Наиболее перспективные для фотовольтаики соединения – галогениды свинца-метиламмония с общей формулой $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) – с одной стороны, обладают совокупностью уникальных фотоэлектрических характеристик, а с другой – являются соединениями, малоустойчивыми к различным факторам окружающей среды (кислороду и влаге воздуха, нагреванию, излучению и т. д.). Последнее обстоятельство в наибольшей степени затрудняет развитие и препятствует внедрению технологий перовскитных солнечных элементов в реальную практику.

Известно, что проблемы с устойчивостью выражены в значительно меньшей степени для различных тетрагалогенидов свинца с общей формулой A_2PbX_4 (A – объемный катион органического аммония), имеющих слоистую перовскитоподобную структуру; однако соединения данного ряда не обладают необходимыми физическими (оптическими и электрическими) свойствами из-за особенностей структуры и, следовательно, не подходят в качестве фоточувствительных материалов для солнечных элементов. В качестве одного из путей решения данной проблемы было предложено использовать так называемые многослойные перовскитоподобные галогениды (также часто именуемые галогенидами «смешанной размерности») состава $\text{A}_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{X}_{3n+1}$ ($n > 1$), структура которых одновременно сочетает в себе черты как классического

перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (сочленяющиеся вершинами массивы октаэдров $[\text{PbX}_6]$), так и слоистых перовскитоподобных галогенидов A_2PbX_4 (монослои октаэдров $[\text{PbX}_6]$, чередующиеся с двойными слоями органических катионов A^+).

Поскольку наибольший интерес в соединениях данного ряда представляют закономерности изменения их устойчивости, возникает необходимость количественного описания стабильности и изучения термодинамических характеристик данных соединений. Последние, однако, представлены в литературе только для ограниченного круга соединений, например $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$, в то время как для аналогичных хлоридов отсутствуют не только термохимические данные, но даже структурные параметры данных соединений. Поскольку в дальнейшем нами планируется систематическое исследование термодинамики образования хлоридов свинца-метиламмония-бутиламмония состава $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{Cl}_{3n+1}$, целью данного этапа работы явилось исследование структуры соединений данного ряда.

Синтез первых двух членов ряда с $n = 2$ и 3 – $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{Cl}_7$ и $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$ – проводили твердофазным методом путем отжига шихты бинарных хлоридов свинца, метиламмония и бутиламмония при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$ в запаянных вакуумированных ампулах. Фазовый состав и кристаллическую структуру рассматриваемых соединений исследовали рентгенографически (дифрактометр Inel Equinox 3000, излучение $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$). Дифрактограммы синтезированных соединений были проиндексированы в пространственной группе $Pnmm$ для $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{Cl}_7$ и в пространственной группе $C2cb$ для $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$. Получены и уточнены бесструктурным методом Ле Бейла параметры элементарной ячейки $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{Cl}_7$ ($a = 39,7099(12)$, $b = 8,0378(4)$, $c = 7,8767(6)$, $Z = 4$, $V = 2514,10(22)$) и $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$ ($a = 51,1409(29)$, $b = 8,0030(5)$, $c = 7,8874(6)$, $Z = 4$, $V = 3228,2(5)$). Проанализированы инфракрасные спектры данных соединений.

Все структурные данные в целом согласуются с аналогичными, полученными ранее для тетрабромидов и тетрайодидов подобного состава.