

УДК 547-38+546.87

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ГАЛОВИСМУТАТОВ ПИРИДИНИЯ

© 2024 г. П. А. Буйкин^{a, b, *}, А. С. Жаворонков^b, А. Б. Илюхин^b, В. Ю. Котов^{a, b}^aНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: peterzz@mail.ru

Поступила в редакцию 04.08.2023 г.

После доработки 23.09.2023 г.

Принята к публикации 06.10.2023 г.

Выделены из водных растворов и структурно охарактеризованы твердые растворы бром-иодовисмутатов пиридиния. Установлено, что состав образующихся твердых растворов $[\text{HPy}]\text{BiX}_4$ и $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) зависит от соотношений органический катион/висмут и бром/иод в исходном растворе. Показано существование в системе пяти полиморфных модификаций для составов $[\text{HPy}]\text{BiX}_4$, две из которых относятся к иодовисмутату $[\text{HPy}]\text{BiI}_4$.

Ключевые слова: кристаллическая структура, твердые растворы, галовисмутаты, пиридиний

DOI: 10.31857/S0044457X24020046 **EDN:** ZIGTLG

ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных гибридных галовисмутатов (~1200 структур по данным CSD [1]) одними из наиболее изученных являются галовисмутаты однозарядных катионов производных пиридиния (~400 структур по данным CSD) [2–7]. В кристаллической структуре некоторых из этих полупроводниковых соединений имеются 1D-цепи анионов $[\text{BiX}_4]_n^{n-}$ [8–10] или $[\text{BiX}_5]_n^{2n-}$ [2, 11, 12] ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), наличие которых обуславливает низкие значения оптической ширины запрещенной зоны (E_g). По-видимому, именно это побудило авторов [5] к созданию бессвинцовой перовскитной солнечной ячейки, в которой светопоглощающим веществом являлся иодовисмутат пиридиния $[\text{HPy}]\text{BiI}_4$. Однако эффективность полученной солнечной ячейки на основе иодовисмутата пиридиния (0.9%) оказалась существенно ниже эффективности свинцовых перовскитных солнечных ячеек. В литературе в основном изучены кристаллическая структура и свойства индивидуальных галовисмутатов и производных пиридиния. Так, для пиридиния известны бинарные хлоровисмутаты $[\text{HPy}]\text{BiCl}_4$ [13], $[\text{HPy}]_3\text{BiCl}_6$ [14], $[\text{HPy}]_6\text{Bi}_4\text{Cl}_{18}$ [15] и $[\text{HPy}]_2\text{BiCl}_5\text{Py}$ [16], бромовисмутаты $[\text{HPy}]\text{BiBr}_4$ [17] и $[\text{HPy}]_6\text{Bi}_4\text{Br}_{18}$ [18], а также иодовисмутаты $[\text{HPy}]\text{BiI}_4$ [5] и $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ [19]. В настоящей работе получены различные твердые растворы бром-иодовисмутатов пиридиния, изучены их кристаллическое строение и оптические свойства, показано влияние замещения Br на I в твердых рас-

творях на значения E_g полупроводниковых продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез галовисмутатов пиридиния p0–p8. К 26 мл 0.5 М раствора нитрата пиридиния, содержащего 0.3 моль азотной кислоты, добавляли 10 мл водного раствора, содержащего 0.1 моль $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 2 моль галогенидов калия ($\text{KBr} + \text{KI}$, p0 — 0 мол. % KI, p1 — 2.5 мол. % KI, p2 — 5 мол. % KI, p3 — 7.5 мол. % KI, p4 — 10 мол. % KI, p5 — 12.5 мол. % KI, p6 — 30 мол. % KI, p7 — 60 мол. % KI, p8 — 100 мол. % KI). Выпавшие осадки отфильтровывали под вакуумом, промывали этиловым спиртом и высушивали на воздухе. Продукт синтеза p2 содержал более крупные оранжево-красные (p2a) и более мелкие оранжевые кристаллы (p2b). Разделение проводили путем декантации взвеси мелких кристаллов. По данным РФА (рис. S2), выделенные продукты p0, p3–p8 являются однофазными. При этом $[\text{HPy}]\text{BiBr}_4$ (p0) кристаллизуется в пр. гр. $I2/a$, $[\text{HPy}]\text{BiX}_4$ (p1 и p2a) состоят из двух фаз, которые кристаллизуются в пр. гр. $P2_1/c$ и $Pbca$, а $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{X}_9$ (p2b, p3–p8) — в пр. гр. $Pnma$. Выход однофазных продуктов составил: 60% (p0), 51% (p3), 65% (p4), 67% (p5), 87% (p6), 89% (p7), 86% (p8).

Синтез галовисмутатов пиридиния p9–p13. К 0.5 мл 0.5 М раствора нитрата пиридиния, содержащего 0.3 моль азотной кислоты, добавляли 10 мл водного раствора, содержащего 0.1 моль $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и

2 моль галогенидов калия (KBr + KI, **p9** — 12.5 мол. % KI, **p10** — 15 мол. % KI, **p11** — 30 мол. % KI, **p12** — 60 мол. % KI, **p13** — 100 мол. % KI). Выпавшие осадки отфильтровывали под вакуумом, промывали этиловым спиртом и высушивали на воздухе. По данным РФА (рис. S2), выделенные продукты [HPy]BiX₄ (**p11–p13**) являются однофазными и кристаллизуются в пр. гр. *Pbcn*. Выход составил: 48% (**p11**), 51% (**p12**), 80% (**p13**). При содержании иодида калия в смеси галогенидов <12.5% осадки галовисмутатов не образуются.

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Экспериментальные данные для соединений **I–V** собраны на дифрактометре Bruker D8 Venture ($\lambda(\text{MoK}\alpha)$, графитовый монохроматор) [20]. Поглощение учтено полумпирическим методом по эквивалентам в программе SADABS [21] или TWINABS [22]. Структуры определены комбинацией прямого метода и синтезов Фурье. Величины заселенностей разупорядоченных атомов галогена получены при анизотропном уточнении структур с фиксированными тепловыми параметрами разупорядоченных атомов. Структуры уточнены полноматричным анизотропным МНК. Атомы водорода рассчитаны из геометрических соображений. Все расчеты выполнены по программам SHELXS и SHELXL [23]. Длины связей Bi–X (X = Br, I) приведены в табл. S2.

Поскольку матрица 0 0 0.5/1 0 0/0 1 0 переводит ячейку III в IV, мы обработали массив IV в удвоенной ячейке (табл. S3), статистика интенсивностей рефлексов однозначно указала на правильность выбора ячейки соединения IV.

Экспериментальные данные для структур **I–V** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2280117–2280122, 2296769); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK α , позиционно-чувствительный 1D-детектор LynxEye, геометрия на отражение) при комнатной температуре. Диапазон измерений $2\theta = 5^\circ\text{--}50^\circ$ с шагом 0.02° . Полнопрофильный анализ порошков выполняли с помощью программы TOPAS 4.2 [24].

Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре Ocean Optics QE65000 в диапазоне частот $11\,000\text{--}50\,000\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. Спектры были перестроены в координатах зависимости функции Кубелка–Мунка [25] от энергии света согласно уравнению:

$$(F(R_d) \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g),$$

где коэффициент γ равен 1 (выбран как среднее значение между величинами данного коэффициента для прямозонных и непрямозонных полупроводников, поскольку неизвестен тип проводимости). Функция Кубелки–Мунка была получена с использованием уравнения:

$$F(R_d) = \frac{(1 - R_d)^2}{2R_d},$$

где $F(R_d)$ — абсолютное отражение слоя образца. Оптическую ширину запрещенной зоны (E_g) оценивали экстраполяцией линейной части, соответствующей кривой на $F(R_d) = 0$.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX). Спектры EDX для соединений **p0–p13** были получены на электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 с детектором Oxford Instruments X-Max (80 мм²) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Данные EDX были получены с области образца (0.5×0.6 мкм) для получения усредненного состава. По данным EDX образцов **p0, p1, p2a, p9–p13**, отношение Bi : X (сумма галогенов) составляет $1 : 4.00 \pm 0.05$, для образцов **p3–p8** — $1 : 4.46 \pm 0.07$. Ошибка определения весовой доли атомов галогенов ~1%. Мольную долю иода среди галогенов в выделяемых продуктах, по данным EDX, определяли из соотношения сигналов галогенов:

$$I_{\text{EDX}} = \frac{I, \%}{I, \% + \text{Br}, \%}.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все выделенные галовисмутаты пиридиния были получены в результате смешения водного раствора, содержащего нитрат висмута и смесь галогенидов калия, и подкисленного раствора нитрата пиридиния. Для получения бромовисмутата пиридиния [HPy]BiBr₄ [14] использовали соотношение $[\text{HPy}]^+ : \text{Bi}^{3+} = 13 : 1$, так как соотношения от 1 : 4 до 4 : 1 не привели к получению нужной фазы. Детали уточнения дифрактограммы выделенного [HPy]BiBr₄ (**p0**): пр. гр. *I2/a*, $a = 7.4518(7)$, $b = 13.5162(6)$, $c = 11.8004(5)$ Å, $\beta = 96.744(6)^\circ$, $V = 1180.32(13)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 0.553\%$, $R_{\text{exp}} = 3.62\%$, $R_{\text{wp}} = 8.27\%$, $R_p = 6.13\%$, $\text{GOF} = 2.29$. При соотношении концентраций $[\text{HPy}]^+ : \text{Bi}^{3+} = 13 : 1$ и доле иода в исходном растворе 2.5 и 5 мол. % были выделены кристаллические порошки тетрагаловисмутатов пиридиния [HPy]BiBr_{2.87}I_{1.13} (**p1**) и [HPy]BiBr_{2.63}I_{1.37} (**p2a**) соответственно. Из полученных образцов были отобраны отдельные кристаллы для установления кристаллической структуры этих соединений. По данным рентгеноструктурного анализа была установлена

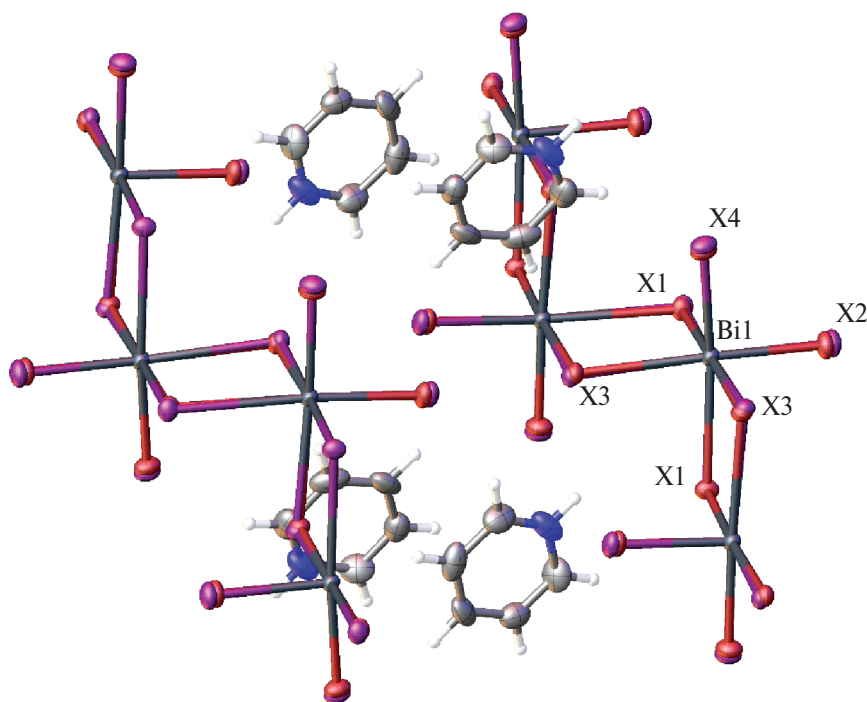


Рис. 1. Фрагмент структуры I.

структура кристалла $[\text{HPy}]\text{BiBr}_{3.376}\text{I}_{0.624}$ (**I**), взятого из порошка **p1**, а также структуры $[\text{HPy}]\text{BiBr}_{2.838}\text{I}_{1.162}$ (**IIa**, $P2_1/c$) и $[\text{HPy}]\text{BiBr}_{3.052}\text{I}_{0.948}$ (**IIb**, $Pbca$) из порошка **p2a**. Детали уточнения дифрактограмм:

p1: (фаза I, 91.5%) пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.4976(9)$, $b = 13.3702(16)$, $c = 7.5469(10)$ Å, $\beta = 107.024(10)^\circ$, $V = 1205.8(2)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 0.686\%$, (фаза IIb, 8.5%) пр. гр. $Pbca$, $a = 13.5122(12)$, $b = 7.5156(12)$, $c = 23.903(3)$ Å, $V = 2427.4(6)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 1.037\%$, $R_{\text{exp}} = 7.47\%$, $R_{\text{wp}} = 10.68\%$, $R_p = 6.04\%$, $\text{GOF} = 1.43$;

p2a: (фаза IIa, 27.6%) пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.660(3)$, $b = 13.648(4)$, $c = 7.560(5)$ Å, $\beta = 107.36(3)^\circ$, $V = 1246.7(9)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 2.931\%$, (фаза IIb, 72.4%) пр. гр. $Pbca$, $a = 13.420(3)$, $b = 7.587(3)$, $c = 24.166(6)$ Å, $V = 2460.5(13)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 6.719\%$, $R_{\text{exp}} = 5.57\%$, $R_{\text{wp}} = 13.13\%$, $R_p = 9.87\%$, $\text{GOF} = 2.36$.

Образование твердых растворов в результате добавления ионов иода приводит к понижению симметрии структуры с $I2/a$ на $P2_1/c$. Кристаллы I, IIa и IIb не претерпевают фазовых переходов при охлаждении до 100 К. Атомы иода преимущественно заполняют мостиковые позиции в структуре (20% по сравнению с 11% для I, 42% по сравнению с 19% для IIa и 27% по сравнению с 21% для IIb). При этом позиция X1 в IIa (рис. 1) заселена атомами иода на 53% при содержании иода в маточном растворе всего 5%. Похожую ситуацию ранее наблюдали для твердых растворов галовисмутатов бис-4-пиколиноэтана [26], а также для ряда других соединений, например

в [27, 28]. Стоит отметить, что внедрение атомов иода в структуру приводит к увеличению расстояний между соседними цепями $[\text{BiX}_4]_n^{n-}$. В результате галогенные взаимодействия между двумя цепями ослабевают.

При доле иода в исходном растворе ≥ 5 мол. % выделяются твердые растворы со структурой $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ [19], а при доле $> 7.5\%$ они являются основным продуктом взаимодействия: $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{Br}_{4.44}\text{I}_{4.56}$ (**p3**), $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{Br}_{3.52}\text{I}_{5.48}$ (**p4**), $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{Br}_{2.54}\text{I}_{6.46}$ (**p5**), $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{Br}_{0.36}\text{I}_{8.64}$ (**p6**), $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{Br}_{0.09}\text{I}_{8.91}$ (**p7**) и $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{Br}_{0.04}\text{I}_{8.96}$ (**p8**). Детали уточнения **p3**: пр. гр. $Pnma$, $a = 18.1631(11)$, $b = 22.7520(9)$, $c = 8.2232(5)$ Å, $V = 3398.2(3)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 0.437\%$, $R_{\text{exp}} = 3.73\%$, $R_{\text{wp}} = 6.46\%$, $R_p = 4.63\%$, $\text{GOF} = 1.73$; **p4**: пр. гр. $Pnma$, $a = 18.1933(16)$, $b = 22.7400(16)$, $c = 8.3018(6)$ Å, $V = 3434.6(5)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 0.484\%$, $R_{\text{exp}} = 8.01\%$, $R_{\text{wp}} = 9.20\%$, $R_p = 7.26\%$, $\text{GOF} = 1.15$; **p5**: пр. гр. $Pnma$, $a = 18.2140(14)$, $b = 22.7870(16)$, $c = 8.3888(6)$ Å, $V = 3481.7(5)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 0.491\%$, $R_{\text{exp}} = 8.28\%$, $R_{\text{wp}} = 9.35\%$, $R_p = 7.30\%$, $\text{GOF} = 1.13$; **p6**: пр. гр. $Pnma$, $a = 14.7859(10)$, $b = 23.7410(11)$, $c = 10.0856(7)$ Å, $V = 3540.4(4)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 0.514\%$, $R_{\text{exp}} = 9.25\%$, $R_{\text{wp}} = 10.77\%$, $R_p = 8.39\%$, $\text{GOF} = 1.16$; **p7**: пр. гр. $Pnma$, $a = 14.8071(6)$, $b = 23.8047(8)$, $c = 10.1026(4)$ Å, $V = 3561.0(2)$ Å³, $R\text{-Bragg} = 0.463\%$, $R_{\text{exp}} = 6.48\%$, $R_{\text{wp}} = 7.94\%$, $R_p = 6.12\%$, $\text{GOF} = 1.23$; **p8**: пр. гр. $Pnma$, $a = 14.8080(5)$, $b = 23.8081(5)$, $c =$

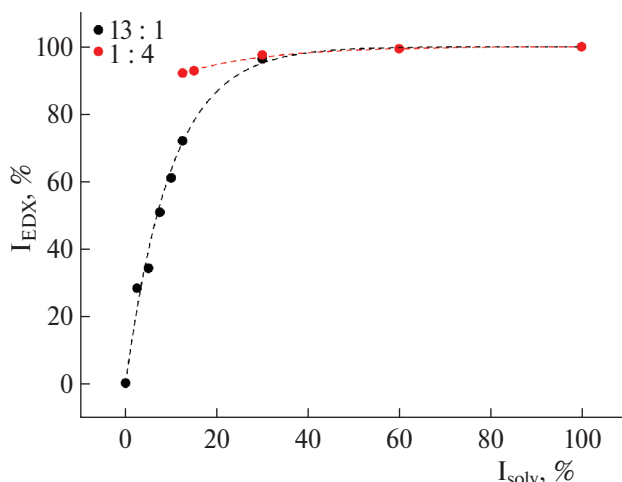


Рис. 2. Зависимость доли иода в твердых растворах (I_{EDX}) от содержания иода в маточном растворе (I_{solv}) с различным соотношением $[\text{HPy}]^+ : \text{Bi}^{3+}$.

$= 10.0996(3) \text{ \AA}$, $V = 3560.60(18) \text{ \AA}^3$, $R\text{-Bragg} = 0.383\%$, $R_{\text{exp}} = 4.09\%$, $R_{\text{wp}} = 6.00\%$, $R_p = 4.56\%$, $\text{GOF} = 1.47$. Все выделенные порошки **p3–p8** не содержали достаточно крупных монокристаллов для уточнения их кристаллической структуры. Однако, по данным РФА, при доле иода в исходном растворе 5 мол. % в **p2b** были обнаружены мелкие оранжевые кристаллы **Пс**, соответствующие кристаллической ячейке **p3–p5**. Детали уточнения **p2b**: (фаза **Пс**) пр. гр. $Pnma$, $a = 18.142(3)$, $b = 22.690(3)$, $c = 8.2353(12) \text{ \AA}$, $V = 3389.9(8) \text{ \AA}^3$, $R\text{-Bragg} = 0.928\%$, (фаза **IIa**) пр. гр. $P2_1/c$, $a = 12.6438(11)$, $b = 13.4369(17)$, $c = 7.6532(9) \text{ \AA}$, $\beta = 106.959(7)^\circ$, $V = 1243.7(2) \text{ \AA}^3$, $R\text{-Bragg} = 0.491\%$, $R_{\text{exp}} = 7.48\%$, $R_{\text{wp}} = 8.98\%$, $R_p = 6.90\%$, $\text{GOF} = 1.20$. При охлаждении кристаллов **Пс** до 100 К наблюдается фазовый переход $Pnma \rightarrow P\bar{1}$. К сожалению, кристаллы **Пс** имеют слишком маленький размер и отражают до $2\theta = 30^\circ$. В связи с этим качество полученной структуры позволяет судить лишь о структурной формуле соединения и приблизительном составе выбранного кристалла твердого раствора — $[\text{HPy}]\text{Bi}_2\text{Br}_{7.7}\text{I}_{1.3}$.

Изменение соотношения концентраций $[\text{HPy}]^+ : \text{Bi}^{3+}$ на 1:4 в исходном растворе привело к образованию галовисмутатов $[\text{HPy}]\text{BiX}_4$. Из систем с долей иода в исходном растворе 12.5, 15, 30, 60 и 100 мол. % были выделены кристаллические порошки тетрагаловисмутатов пиридиния $[\text{HPy}]\text{BiBr}_{0.33}\text{I}_{3.67}$ (**p9**), $[\text{HPy}]\text{BiBr}_{0.30}\text{I}_{3.70}$ (**p10**), $[\text{HPy}]\text{BiBr}_{0.11}\text{I}_{3.89}$ (**p11**), $[\text{HPy}]\text{BiBr}_{0.04}\text{I}_{3.96}$ (**p12**) и $[\text{HPy}]\text{BiBr}_{0.02}\text{I}_{3.98}$ (**p13**) соответственно. Детали уточнения **p9**: пр. гр. $Pbcn$, $a = 12.5220(8)$, $b = 14.1534(16)$, $c = 7.7312(10) \text{ \AA}$, $V = 1370.2(2) \text{ \AA}^3$, $R\text{-Bragg} = 0.736\%$, $R_{\text{exp}} = 4.20\%$, $R_{\text{wp}} = 8.84\%$, $R_p = 6.49\%$, $\text{GOF} = 2.10$; **p10**: пр. гр. $Pbcn$, $a = 12.5690(9)$, $b = 14.1847(9)$, $c = 7.7445(8) \text{ \AA}$, $V =$

$= 1380.7(2) \text{ \AA}^3$, $R\text{-Bragg} = 1.293\%$, $R_{\text{exp}} = 2.95\%$, $R_{\text{wp}} = 12.96\%$, $R_p = 9.53\%$, $\text{GOF} = 4.40$; **p11**: пр. гр. $Pbcn$, $a = 12.7562(6)$, $b = 14.2169(10)$, $c = 7.7597(6) \text{ \AA}$, $V = 1407.26(16) \text{ \AA}^3$, $R\text{-Bragg} = 1.460\%$, $R_{\text{exp}} = 7.63\%$, $R_{\text{wp}} = 13.75\%$, $R_p = 10.44\%$, $\text{GOF} = 1.80$; **p12**: пр. гр. $Pbcn$, $a = 12.7767(9)$, $b = 14.2428(11)$, $c = 7.7620(7) \text{ \AA}$, $V = 1412.49(19) \text{ \AA}^3$, $R\text{-Bragg} = 1.169\%$, $R_{\text{exp}} = 9.50\%$, $R_{\text{wp}} = 12.96\%$, $R_p = 10.01\%$, $\text{GOF} = 1.36$; **p13**: пр. гр. $Pbcn$, $a = 12.7798(6)$, $b = 14.2545(10)$, $c = 7.7609(6) \text{ \AA}$, $V = 1413.80(17) \text{ \AA}^3$, $R\text{-Bragg} = 0.754\%$, $R_{\text{exp}} = 4.18\%$, $R_{\text{wp}} = 9.69\%$, $R_p = 7.10\%$, $\text{GOF} = 2.32$. Доля иода среди галогенов в выделяемых продуктах (I_{EDX}) существенно больше, чем в исходном растворе, при этом I_{EDX} для систем с соотношением концентраций $[\text{HPy}]^+ : \text{Bi}^{3+} = 1:4$ существенно превышает I_{EDX} для систем с соотношением концентраций 13:1 (рис. 2).

Кристаллы иодовисмутата пиридиния $[\text{HPy}]\text{BiI}_4$, отобранные из **p12**, претерпевают обратимый фазовый переход $Pbcn$ (**V**) $\rightarrow P2_1/c$ при охлаждении $< 250 \text{ K}$, подтверждая данные [5]. Тем не менее кристаллы твердого раствора $[\text{HPy}]\text{BiBr}_{0.601}\text{I}_{3.399}$ (**III**), отобранные из образца **p10**, при температуре 100 К кристаллизуются в пр. гр. $Pbca$ с удвоенным параметром ячейки. Отметим еще раз, что высокотемпературные фазы для **III–V** изоструктурны. Полиморф **V** имеет похожую упаковку, как и у низкотемпературной фазы $[\text{HPy}]\text{BiI}_4$ [5]. При этом короткие контакты $\text{I} \cdots \text{I}$ остаются в том же диапазоне ($3.90 \text{ \AA}$), что и в низкотемпературном полиморфе ($3.82\text{–}3.97 \text{ \AA}$). В структурах **III** и **IV** сохраняется тенденция преимущественного заполнения мостиковых позиций галогенов, как это было отмечено для структур **I** и **IIa**. Однако из-за высокого содержания иода разница в заселенностях мостиковых и терминальных положений атомами иода не столь существенная (79% по сравнению с 91% для **III** и 90% по сравнению с 96% для **IV**).

Оптические свойства полученных твердых растворов определяются типом кристаллической структуры и содержанием иода в гибридных галовисмутатах. Для $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{X}_9$, имеющего изолированные анионы, величина E_g практически линейно (рис. 3) зависит от содержания иода в анионе, снижаясь от 2.28 эВ для $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{Br}_{4.44}\text{I}_{4.56}$ до 2.11 эВ для $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{Br}_{0.04}\text{I}_{8.96}$. Для соединений состава $[\text{HPy}]\text{BiX}_4$ характерно изменение E_g от 2.79 эВ для $[\text{HPy}]\text{BiBr}_4$ до 1.98 эВ для $[\text{HPy}]\text{BiBr}_{0.02}\text{I}_{3.98}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из водных растворов, содержащих галовисмутат-анионы и катионы пиридиния, при стоянии выделяются галовисмутаты $[\text{HPy}]\text{BiX}_4$ и $[\text{HPy}]_3\text{Bi}_2\text{X}_9$. При

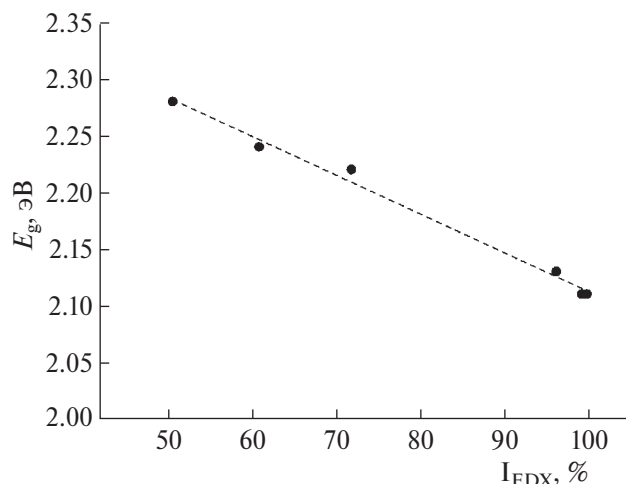


Рис. 3. Зависимость значений оптической ширины запрещенной зоны (E_g) от доли иода в твердых растворах $p3-p8$ (I_{EDX}). По оси у E_g , эВ.

комнатной температуре соединения $[Hpy]BiX_4$ кристаллизуются в четырех полиморфных модификациях: $I2/a$, $P2_1/c$, $Pbcn$ и $Pbca$. Иодовисмутат $[Hpy]BiI_4$ при охлаждении претерпевает обратимый фазовый переход $Pbcn \rightarrow P2_1/c$. Ранее в работе [5] данные РФА светопоглощающей пленки $[Hpy]BiI_4$ были сопоставлены с расчетной дифрактограммой этого вещества при низкой температуре для доказательства нанесения этой фазы на подложку. Ввиду наличия фазового перехода можно предположить, что идентификация $[Hpy]BiI_4$ в составе солнечного элемента и соотнесение рефлексов по данным РФА были выполнены в этой работе некорректно. Кроме того, величина E_g светопоглощающей пленки в [5] составляет 2.19 эВ, что значительно превосходит величину E_g для кристаллического $[Hpy]BiI_4$ (1.98 эВ) и близка к значениям, присущим иодовисмутатам с островными анионами. По-видимому, авторам [5] не удалось нанести $[Hpy]BiI_4$ на подложку в процессе сборки солнечного элемента. В этом случае для окончательного вывода об эффективности солнечных элементов на основе $[Hpy]BiI_4$ следует найти другую методику его нанесения на подложку, возможно, используя для этого сольваты иодовисмутатов пиридиния. Нами также обнаружено, что для твердых растворов $[Hpy]_3Bi_2X_9$, в отличие от ранее изученных твердых растворов [26], зависимость E_g от I_{EDX} имеет линейный характер. Изучение причин подобного различия является предметом дальнейшего исследования.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны Центру коллективного пользования Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова за предоставленную возмож-

ность проведения рентгеноструктурного и рентгенофазового экспериментов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X24020046>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P. et al. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 2016. V. 72. № 2. P. 171. <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>
- Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S. et al. // Chem. — A Eur. J. 2017. V. 23. № 62. P. 15612. <https://doi.org/10.1002/chem.201703747>
- Kotov V.Y., Ilyukhin A.B., Buikin P.A. et al. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. № 5. P. 537. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.020>
- Robertson B.K., McPherson W.G., Meyers E.A. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 11. P. 3531. https://doi.org/10.1021/J100870A028/ASSET/J100870A028.FP.PNG_V03
- Li T., Hu Y., Morrison C.A. et al. // Sustain. Energy Fuels. 2017. V. 1. № 2. P. 308. <https://doi.org/10.1039/c6se00061d>
- Balabanova S.P., Buikin P.A., Ilyukhin A.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 7. P. 1018. <https://doi.org/10.1134/S0036023622070038>
- Usolt'sev A.N., Shentseva I.A., Shayapov V.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 10. P. 1482. <https://doi.org/10.1134/S0036023621100193>
- Buikin P.A., Ilyukhin A.B., Baranchikov A.E. et al. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. № 5. P. 490. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.09.012>
- Li A., Wu M., Zhang J. et al. // Dalton Trans. 2023. V. 52. № 16. P. 5065. <https://doi.org/10.1039/D3DT00210A>
- Hu X., Wang J., Mao W. et al. // ChemistrySelect. 2021. V. 6. № 5. P. 1099. <https://doi.org/10.1002/SLCT.202004010>
- Kotov V.Y., Ilyukhin A.B., Korlyukov A.A. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. № 8. P. 6354. <https://doi.org/10.1039/c7nj04948j>
- Chen Y., Yang Z., Guo C.X. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. № 33. P. 5326. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000755>

13. Józko J., Medycki W., Zaleski J. *et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. № 15. P. 3222.
<https://doi.org/10.1039/B102697F>
14. Tarasiewicz J., Jakubas R., Bator G. *et al.* // *J. Mol. Struct.* 2009. V. 932. № 1–3. P. 6.
<https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2009.05.034>
15. Aurivillius B., Stålhandske C., Eriksen T.E. *et al.* // *Acta Chem. Scand.* 1978. V. 32a. P. 715. <https://doi.org/10.3891/ACTA.CHEM.SCAND.32A-0715>
16. James S.C., Lawson Y.G., Norman N.C. *et al.* // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2000. V. 56. № 4. P. 427. <https://doi.org/10.1107/S0108270100000263/AV1032IISUP3.HKL>
17. Adonin S.A., Gorokh I.D., Novikov A.S. *et al.* // *Polyhedron.* 2018. V. 139. P. 282.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.11.002>
18. Li S.G., Chen L., Xiang Y. // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1130. P. 617.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.11.025>
19. Möbs J., Gerhard M., Heine J. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. № 41. P. 14397.
<https://doi.org/10.1039/D0DT03427D>
20. Bruker // APEX3 2016. Madison.
21. Sheldrick G.M. // *Programs Scaling Absorpt. Correct. Area Detect. Data*, 1997.
22. Sheldrick G.M. // *TWINABS* 2012/1, Bruker, Madison, Wisconsin, USA, 2012.
23. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
24. Coelho A. // Bruker AXS GmbH 2009.
25. Kubelka P., Munk F. // *Z. Tech. Phys.* 1931. V. 12. № 1930. P. 593.
<http://www.graphics.cornell.edu/~westin/pubs/kubelka.pdf>
26. Kotov V.Y., Lunkov I.S., Buikin P.A. *et al.* // *New J. Chem.* 2023. V. 47. № 5. P. 2666.
<https://doi.org/10.1039/D2NJ05184B>
27. Leblanc N., Mercier N., Allain M. *et al.* // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 195. P. 140.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.020>
28. Hu Y.Q., Hui H.Y., Lin W.Q. *et al.* // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. № 24. P. 16346.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01439>

SOLID SOLUTIONS OF PYRIDINIUM HALOBISMUTHATES

P. A. Buikin^{a, b, *}, A. S. Zhavoronkov^b, A. B. Ilyukhin^b, V. Yu. Kotov^{a, b}

^aHSE University, 101000, Moscow, Russian Federation

^bKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russian Federation

*e-mail: peterzz@mail.ru

Solid solutions of pyridinium bromo-iodobismuthates were isolated from aqueous solutions and structurally characterized. The composition of the resulting solid solutions [HPy]BiX₄ and [HPy]₃Bi₂X₉ (X = Br, I) was found to depend on the ratios of pyridinium/bismuth and bromine/iodine in the initial solution. The existence of five polymorphic modifications in the system for [HPy]BiX₄ compounds was shown. Two different polymorphs were found for iodobismuthate [HPy]BiI₄.

Keywords: crystal structure, solid solutions, halobismuthates, pyridinium