

СИНТЕЗ И ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ДИИОДИДА ОЛОВА

© 2019 г. М. Н. Бреховских^{1, *}, М. В. Мاستрюков¹, П. В. Корнев²,
А. А. Гасанов², А. Э. Коваленко³, В. А. Федоров¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

²АО “Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности
“Гиредмет”, ул. Электродная, 2, Москва, 111524 Россия

³Научный центр “Малотоннажная химия”, ул. Краснобогатыйская, 42, Москва, 107564 Россия

*e-mail: mbrekh@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 11.02.2019 г.

После доработки 20.03.2019 г.

Принята к публикации 12.04.2019 г.

Изложены результаты исследований по разработке физико-химических основ синтеза и глубокой очистки диодида олова SnI₂ высокотемпературной ректификацией. Образцы SnI₂, синтезированные по различным методикам: в растворах, из элементов при атмосферном давлении и в вакууме, затем подвергались очистке ректификацией на тарельчатой колонне. Экспериментально определены коэффициенты разделения в системе жидкость–пар на основе SnI₂ для трудноотделимых примесей. Получены и охарактеризованы образцы особо чистого SnI₂ с содержанием микропримесей 10⁻³ мас. %.

Ключевые слова: ректификация, синтез, иодид олова, примесь, глубокая очистка

DOI: 10.1134/S0002337X1909001X

ВВЕДЕНИЕ

Диодид олова является перспективным материалом для различных областей электроники [1–6] и оптики [7–9]. В последнее время требуется SnI₂ особой чистоты, однако технологические методы синтеза и глубокой очистки практически отсутствуют. Так, в [9] описан синтез диодида олова взаимодействием KI с SnCl₂. Процесс занимает длительное время, малоэффективен и имеет малый выход по конечному продукту. В [10] предпринята попытка получения SnI₂ из элементов, однако нет достоверной информации как по составу полученной смеси иодидов SnI₂ + SnI₄, так и по их разделению и очистке. Наибольший интерес представляет синтез SnI₂ в трехсекционной ампуле при температуре 600°C в течение 12 ч в статическом вакууме [11]. Важно подчеркнуть, что цитируемые работы относятся к раннему периоду исследований различных способов синтеза SnI₂ и иллюстрируют принципиальный подход к получению высокочистого SnI₂. Изложенные результаты трудно оценить и сопоставить из-за отсутствия конкретной информации по качеству получаемого SnI₂, так как данные по получению SnI₂ ограничены.

Целью работы является разработка физико-химических основ синтеза и глубокой очистки SnI₂ от примесей методом высокотемпературной

ректификации с получением образцов чистотой 99.999 мас. % (марки 5N).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов были использованы Sn (“ос. ч.”, Lanhit Ltd.), HI (“х. ч.”, Lanhit Ltd.) и I₂ (“ос. ч.”, Lanhit Ltd.). Изучены три метода синтеза SnI₂: взаимодействие олова с иодоводородной кислотой с осаждением водой и последующей сушкой; синтез при атмосферном давлении из элементов



синтез в статическом вакууме в трехсекционной ампуле (рис. 1). Полученные образцы SnI₂ были очищены методом высокотемпературной ректификации на тарельчатой колонне из “ос. ч.” кварца (рис. 2). Ректификационная колонна цельнопаянная; скорость отбора регулируется с помощью игольчатого вентиля. Отбор проб проводился в сухом боксе в атмосфере N₂, пробы подвергались дальнейшему анализу.

Рентгенограммы образцов были получены при комнатной температуре с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение, Ni-фильтр и детектор LYNXEYE). Данные

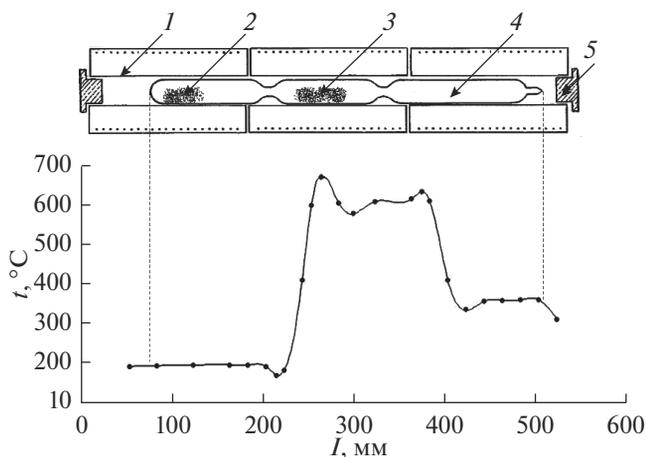


Рис. 1. Трехсекционная ампула для синтеза SnI_2 и ее температурный профиль: 1 – печь сопротивления, 2 – иод, 3 – олово, 4 – зона сублимации, 5 – теплоизоляция.

дифракции были собраны в диапазоне 2θ от 12° до 72° с шагом 0.01° , время накопления 0.3 с/шаг.

Примесный состав определяли атомно-эмиссионным методом на спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo).

Загрузку в куб и отбор проб осуществляли в условиях, исключающих контакт продукта с окружающей атмосферой. Температура в кубе поддерживалась 800°C , в колонне – $720\text{--}740^\circ\text{C}$. Скорость отбора проб составляла 1 мл/мин. Отбор каждой фракции ~ 100 г.

Коэффициенты разделения для системы жидкость–пар на основе SnI_2 определяли методом равновесной перегонки в ампуле по методике [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение экспериментальных результатов по способам синтеза SnI_2 показывает, что наиболее пригодным для получения конечного продукта является синтез в трехсекционной ампуле в статическом вакууме. Получаемый SnI_2 имеет наименьшее количество примесей. Установлено, что из конструкционного материала (“ос. ч.” кварца) примеси не поступают в синтезируемый продукт. На рис. 1 приведен температурный профиль ампулы, продолжительность процесса 12 ч. Синтез проводился в “стерильных” условиях.

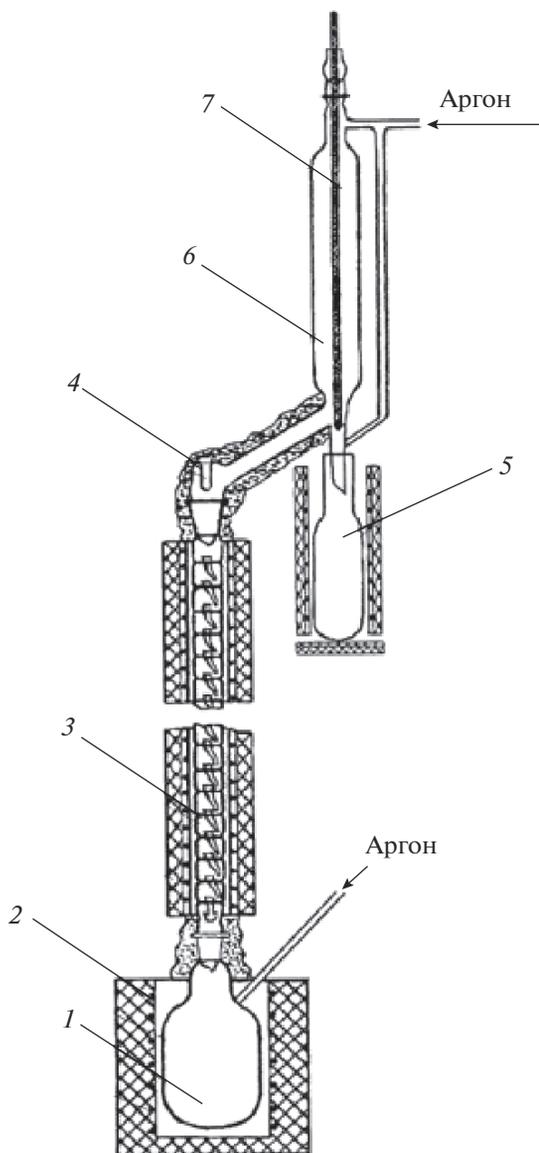


Рис. 2. Схема установки для ректификации SnI_2 : 1 – куб, 2 – нагреватель, 3 – колонна, 4 – карман для термопар, 5 – приемник, 6 – дефлегматор, 7 – игольчатый вентиль.

Можно ожидать, что все примеси металлов присутствуют в виде иодидов, селективность в иодировании примесей маловероятна.

С целью оценки эффективности ректификационной очистки были рассчитаны идеальные коэффициенты разделения α для некоторых

Таблица 1. Коэффициенты равновесного разделения жидкость–пар растворов на основе SnI_2

Примесь	AlI_3	PbI_2	CuI	FeI_2
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	188.3	412	605	592
Концентрация, мас. %	0.15	0.20	0.15	0.10
$\alpha_{\text{экср}}$	0.34 ± 0.01	0.68 ± 0.01	0.76 ± 0.01	0.2 ± 0.01

Таблица 2. Содержание примесей в синтезированном SnI₂ и после ректификационной очистки

Примесь	C × 10 ⁴ , мас. %			
	исходный	головная фракция	основная фракция	кубовый остаток
Al	19.0	12.0	<1.0	6.0
B	<3.0	<2.0	<1.0	<2.0
Ba	<1.0	<0.4	<0.4	<0.4
Ca	4.0	8.0	<1.0	3.4
Cd	0.5	0.8	<0.2	<0.2
Co	<0.4	2.1	<0.4	<0.4
Cr	<0.5	2,1	<0.5	<0.5
Cu	18.0	3.0	<0.5	13.0
Fe	5.1	4.6	<1.0	<1.0
K	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8
Li	0.2	<0.1	<0.1	<0.1
Mg	3.8	1.5	<0.3	2.4
Mn	<0.1	0.6	<0.1	<0.1
Na	4.6	1.1	<0.7	1.7
Ni	5.0	3.0	<0.5	2.0
Pb	13.0	<4.0	<2.0	9.0
Si	<1.3	<1.3	<1.3	<1.3
Sr	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ti	0.9	0.5	<0.3	<0.3
V	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
Zn	1.5	<1.0	<0.3	0.6

трудноудаляемых примесей: Al, Pb, Cu, Fe. Для них был экспериментально определен коэффициент разделения α (табл. 1).

Содержание примесей в исходном SnI₂ и после ректификационной очистки представлено в табл. 2.

Как и следовало ожидать, в процессе ректификации происходит достаточно эффективная очистка от большинства примесей. Трудноотделимыми являются Al, Pb, Cu, Fe. Труднолетучие примеси элементов концентрируются в кубовом остатке.

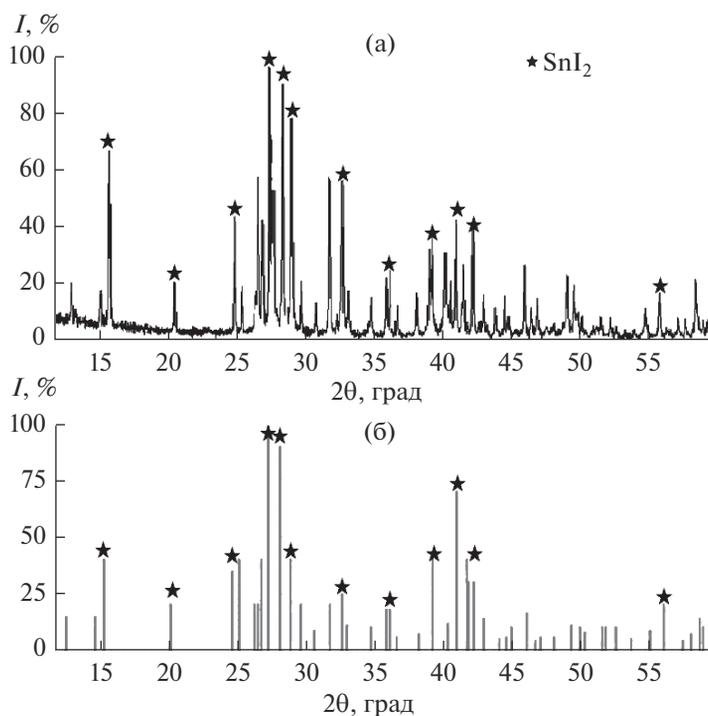


Рис. 3. Рентгенограмма полученного образца SnI₂ после ректификации: а – эксперимент, б – расчет.

Таким образом, образцы отвечают квалификации 99.999 мас. %. Переход примесей из конструкционного материала отсутствует. Ректификационная колонна работает в адиабатическом режиме. Практическая реализация процесса ректификации близка в теоретическому. Содержание примесей в очищенном продукте, по существу, находится ниже предела обнаружения масс-спектрометрического метода. Дальнейшее повышение чистоты может быть достигнуто повторной ректификацией.

Полученные образцы были изучены методом РФА. Рентгенограмма соответствует дифракционной картине SnI_2 . Рассчитанные параметры ромбической ячейки равны: $a = 14.15 \text{ \AA}$, $b = 4.531 \text{ \AA}$, $c = 10.85 \text{ \AA}$ и $\beta = 92.0^\circ$ (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны физико-химические основы синтеза SnI_2 в трехсекционной ампуле и проведена его глубокая очистка методом высокотемпературной ректификации с получением образцов марки 5N (99.999 мас. %). Экспериментально изучена система жидкость–пар на основе SnI_2 для удаления трудноотделяемых примесей. Определены режимы ректификации на тарельчатой колонне из особо чистого кварца. По данным РФА, фазовый состав соответствует SnI_2 .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen Z., Yu C., Shum K., Wang J.J., Pfenninger W., Vockic N., Midgley J., Kenney J.T.* Photoluminescence Study of Polycrystalline CsSnI_3 Thin Films: Determination of Exciton Binding Energy // *J. Luminescence*. 2012. V. 132. № 2. P. 345–349. doi: 10.1016/j.jlumin.2011.09.006
2. *Zhou Y., Garces H.F., Senturk B.S., Ortiz A.L., Padture N.P.* Room Temperature “One-Pot” Solution Synthesis of Nanoscale CsSnI_3 Orthorhombic Perovskite Thin Films and Particles // *Mater. Lett.* 2013. V. 110. P. 127–129. doi:10.1016/j.matlet.2013.08.011
3. *Wang N., Zhou Y., Ju M.G., Garces H.F., Ding T., Pang S., Zeng X.C., Padture N.P., Sun W.X.* Heterojunction-Depleted Lead-Free Perovskite Solar Cells with Coarse-Grained $\text{B-}\gamma\text{-CsSnI}_3$ Thin Films // *Adv. Energy Mater.* 2016. V. 6. № 24. P. 1601130. doi: 10.1002/aenm.201601130
4. *Shum K., Chen Z., Qureshi J., Yu C., Wang J.J., Pfenninger W., Vockic N., Midgley J., Kenney J.T.* Synthesis and Characterization of CsSnI_3 Thin Films // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. № 22. P. 221903. doi: 10.1063/1.3442511
5. *Shi Z., Guo J., Chen Y., Li Q., Pan Y., Zhang H., Xia Y., Huang W.* Lead-Free Organic–Inorganic Hybrid Perovskites for Photovoltaic Applications: Recent Advances and Perspectives // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. № 16. P. 1605005. doi: 10.1002/adma.201605005
6. *Ishibashi H., Katayama M., Tanaka S., Kaji T.* Hybrid Perovskite Solar Cells Fabricated from Guanidine Hydroiodide and Tin Iodide // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. № 1. P. 4969. doi: 10.1038/s41598-017-05317-w
7. *Gorban I.S., Gorchev V.F., Sushkevich T.N.* SnI_2 Optical Properties // *Fizika Tverdogo Tela*. 1976. V. 18. № 7. P. 2095–2097.
8. *Kostyshin M.T., Kostko V.S., Indutnyi I.Z., Kosarev V.M.* Optical Constants of Tin Diiodide at the Fundamental Absorption Edge // *Opt. Spectroscopy*. 1982. V. 52. P. 108–110.
9. *Desai C.C., Rai J.L., Vyas A.D.* Microwave Measurements of Dielectric Constants of SnI_2 and SnI_4 // *J. Mater. Sci.* 1982. V. 17. № 11. P. 3249–3252. doi: 10.1007/BF01203491
10. *Moser W., Trevena I.C.* The Crystal Structure of Tin (II) Iodide // *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.* 1969. № 1. P. 25–26. doi: 10.1039/C29690000025
11. *Hirayama C., Kleinosky R.L.* Mass Spectra of SnI_2 // *Thermochim. Acta*. 1981. V. 47. № 3. P. 355–358. doi: 10.1016/0040-6031(81)80113-X
12. *Нисельсон Л.А.* Межфазовые коэффициенты распределения. М.: Наука, 1992. 396 с.