

УДК 54.056

ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТОГО ИОДИДА ЦЕЗИЯ

© 2020 г. М. В. Мاستрюков¹, М. Н. Бреховских¹, *, В. М. Климова²,
П. В. Корнев², 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”, Электродная ул., 2, стр. 1, Москва, 111524 Россия

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

Поступила в редакцию 12.03.2020 г.

После доработки 08.05.2020 г.

Принята к публикации 18.05.2020 г.

В работе изложены результаты физико-химических исследований процесса получения особо чистого CsI квалификации 99.998 мас. % из технического продукта, синтезируемого взаимодействием карбоната цезия и иодистоводородной кислоты. Синтезированный CsI подвергается двухстадийной очистке, включающей вакуумную сушку и высокотемпературную дистилляцию. Рассчитаны кинетические константы и определена зависимость влагосодержания от температуры. Финишной стадией очистки CsI от лимитируемых примесей является высокотемпературная дистилляция. Полученные образцы охарактеризованы по содержанию примесей металлов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и РФА. Результаты представлены впервые.

Ключевые слова: иодид цезия, очистка, дистилляция, сушка, синтез

DOI: 10.31857/S0002337X20100103

ВВЕДЕНИЕ

Иодид цезия используется для выращивания скнтилляционных монокристаллов CsI:Na, CsI:Tl [1–3], а также для изготовления стекол, прозрачных в ИК-диапазоне [4, 5]. Основным методом получения монокристаллов на основе иодида цезия является метод Киропулоса [6], позволяющий получить цилиндрические слитки массой в несколько десятков килограммов. Качество скнтилляционных детекторов, полученных из такого материала, существенно зависит от примесного состава исходного компонента. Требования, предъявляемые к чистоте CsI, обусловлены областью его применения.

Другой перспективной областью применения поликристаллического иодида цезия являются перовскитовые солнечные элементы состава CsPbI₃ [7, 8] и CsSnI₃ [9, 10], охарактеризованные (до 23%) [11] коэффициентом полезного действия и достаточно низкой стоимостью фотоэлементов. Неорганические галогенидные перовскиты, которые поглощают свет в солнечных элементах, обладают улучшенными оптоэлектрическими свойствами, такими как высокий коэффициент поглощения, низкая энергия связи, высокая длина пробега и подвижность носителей заряда, а также требуемый размер запрещенной зоны.

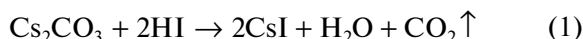
Требования, предъявляемые к чистоте CsI, обусловлены областью его применения. Следует отметить, что при получении особо чистых веществ на финишных стадиях глубокой очистки, как правило, используются физико-химические методы, позволяющие удалить лимитируемые примеси элементов, близкие по свойствам к основному веществу. Для водорастворимых веществ с сильной зависимостью растворимости от температуры на завершающих операциях, как правило, используют высокотемпературную дистилляцию или ректификацию [12]. Ионы Na⁺ и K⁺ изоморфны ионам Cs⁺, поэтому для окончательной очистки иодида цезия двукратная высокотемпературная дистилляция оказывается перспективной.

Промежуточной стадией подготовки материалов для глубокой очистки высокотемпературными методами является вакуумная сушка [13]. Однако процесс сушки иодида цезия недостаточно описан в литературе.

Целью работы является исследование возможности получения особо чистого иодида цезия по схеме: синтез технического продукта с последующей вакуумной сушкой и вакуумной дистилляцией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез иодида цезия. Технический CsI получали растворением карбоната цезия в иодистоводородной кислоте по реакции



при комнатной температуре в сосуде из ниобия, который инертен к взаимодействию с иодидом цезия при повышенной температуре. Использовали Cs₂CO₃ квалификации “х. ч.” и HI “ч.”. Для полного растворения карбоната цезия раствор нагревали, кипения, рН 3, поскольку сосуд из ниобия не устойчив в кислой среде. Горячий раствор фильтровали, упаривали при температуре около 393 К, подвергали кристаллизации, затем проводили вакуумную сушку в кварцевой ампуле.

Процесс сушки изучали термогравиметрическим методом в температурном интервале 293–493 К при скорости нагревания 2 К/мин. В изотермических условиях процесс сушки изучали путем выдержки порошков при различных температурах до постоянной массы.

Получение особо чистого иодида цезия. После вакуумной сушки иодид цезия помещали в кварцевую ампулу для высокотемпературной дистилляции в вакууме. Процесс перегонки осуществляли в условиях равновесия системы жидкость–пар. Температура горячей зоны составляла 1073 К, холодной зоны – 895 К, давление в ампуле поддерживалось ~10⁻³ Торр. Загрузку в ампулу проводили в условиях, исключающих контакт продукта с окружающей атмосферой.

Методы исследования. Рентгенограммы образцов были получены при комнатной температуре с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение, Ni-фильтр и детектор LYNXEYE). Данные дифракции были собраны в диапазоне 2θ от 25° до 75° с шагом 0.01°. Идентификацию фазового состава образцов осуществляли с использованием программы Diffrac.eva и банка дифракционных данных картотеки ICDD-PDF 2.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки кинетических параметров сушки использовалось дифференциальное уравнение с обобщенным коэффициентом диффузии

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = D_r \left(\frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial x}{\partial r} \right) \quad (1)$$

с заданными граничными условиями

$x_{(r=R)} = x_p$; $\partial x / \partial r_{(r=0)} = 0$; $x_{(r=0)} = x_0$, где x , x_0 и x_p – текущее, начальное и равновесное влагосодержание соответственно; r – текущая координата по радиусу; R – радиус частицы; τ – время; D – обобщенный коэффициент диффузии воды в порах [14].

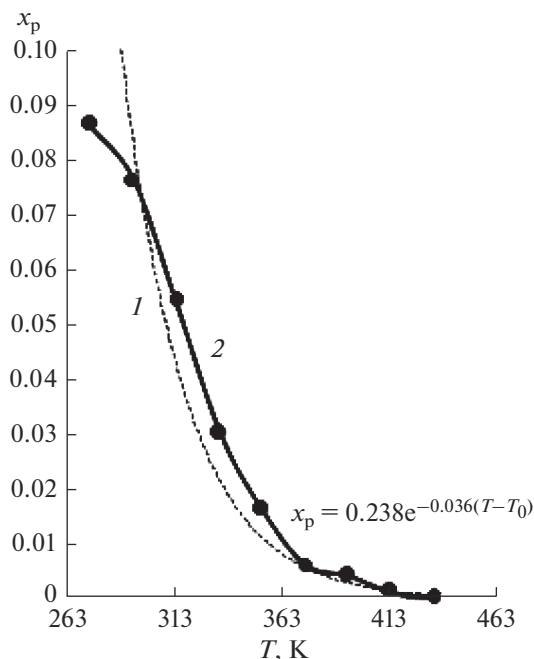


Рис. 1. Зависимости равновесного влагосодержания от температуры иодида цезия: 1 – расчет, 2 – эксперимент.

Предполагалось, что влага сосредоточена на внутренней поверхности закрытых пор. Принимали, что в момент времени $\tau = \tau_{кр}$ при равномерном увлажнении частиц влагосодержание $x = x_{кр}$.

Аналитическое решение уравнения для среднего по радиусу влагосодержания имеет вид

$$x = x_p + (x_p - x_0) \times \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \text{Si}(\pi n) \exp\left(-\frac{D_r \pi^2}{R^2} n^2 \tau\right) \quad (2)$$

Приведенный коэффициент диффузии D воды в порах выражается через обобщенный коэффициент диффузии

$$D = \frac{D_r \pi^2}{R^2} = D_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (3)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель, ΔH – теплота десорбции. Зависимость равновесного влагосодержания от температуры (рис. 1) описывается уравнением

$$x_p = x_p^0 e^{-k_p(T-T_0)}, \quad (4)$$

где x_p^0 – равновесное влагосодержание при нормальной температуре $T_0 = 273$ К, k_p – константа температурной зависимости (К⁻¹).

В результате обработки экспериментальных данных была построена зависимость равновесного влагосодержания от температуры иодида цезия, полученная в процессе его вакуумной сушки. Показано, что при линейном повышении темпера-

Таблица 1. Кинетические константы и длительность процесса сушки иодида цезия при различных температурах

T, K	$D, \text{m}^2/\text{c}$	τ, c
343	2.18×10^{-3}	2580
363	5.21×10^{-3}	1140
373	8.82×10^{-3}	840
443	3.93×10^{-2}	180

туры кривая влагосодержания описывается экспоненциальной зависимостью. С помощью уравнения (4) по методу наименьших квадратов были получены параметры равновесного влагосодержания x_p и константа k_p . Таким образом, теоретическое уравнение, описывающее зависимость равновесного влагосодержания иодида цезия от температуры описывается уравнением (5) (рис. 1, кривая 1).

$$x_p = 0.238e^{0.036(T-T_0)} \quad (5)$$

Экспериментальные данные приведены на кривой 2. Стандартное отклонение расчетных и экспериментальных данных $S_x = 0.02$. С учетом дисперсии воспроизводимости по критерию Фишера для интервала значимости 0.05 установлено соответствие расчетов эксперименту.

На основании математических уравнений, описывающих процесс вакуумной сушки иодида цезия, были рассчитаны значения кинетических констант и продолжительность процесса сушки для различных температур. Данные представлены в табл. 1. Экспоненциальная зависимость D от температуры является выражением того, что диффузия происходит вследствие термически активированного движения атомов, которое всегда описыва-

ется экспонентой: $e^{-\frac{q}{kT}}$, где q – энергия активации элементарного акта перемещения атома. Энергию активации можно оценить по наклону линии, описывающей зависимость в координатах $\ln D$ от T^{-1} . Рассчитанный коэффициент диффузии позволяет масштабировать и прогнозировать условия для промышленного производства иодида цезия.

После вакуумной сушки иодида цезия была проведена высокотемпературная дистилляция в условиях равновесия системы жидкость–пар при температурах горячей зоны 1073 К и холодной зоны 895 К, давление в ампуле поддерживалось $\sim 10^{-3}$ Торр. Данный метод очистки позволяет избавиться от большинства основных примесей, в том числе щелочных металлов, которые могут переходить в основную фракцию в виде летучих иодидов.

Полученные образцы CsI охарактеризованы методом РФА (рис. 2), результаты которого под-

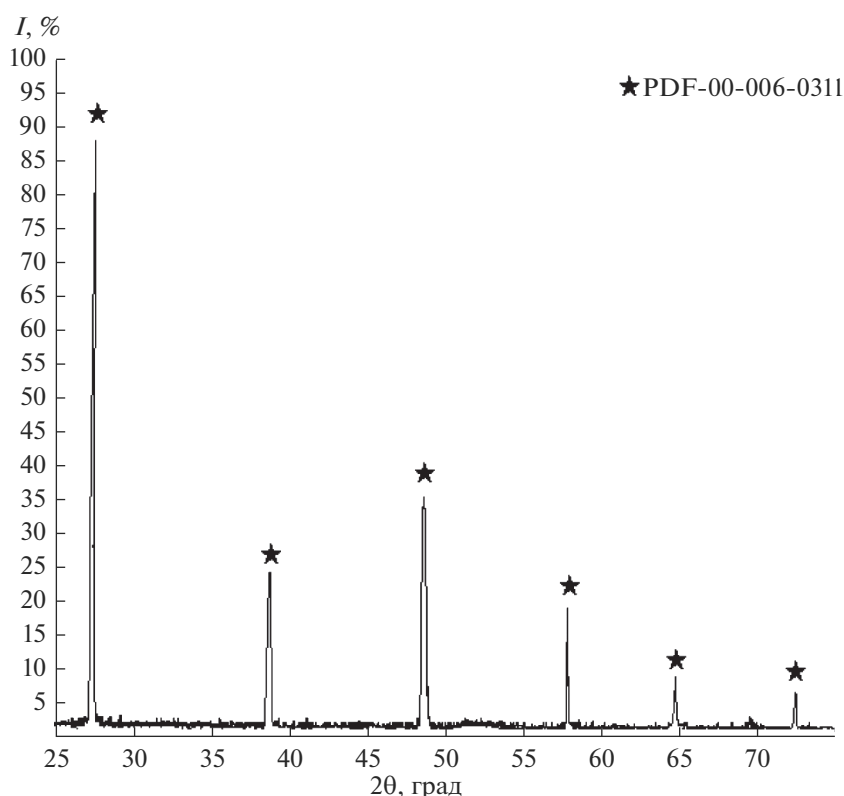
**Рис. 2.** Рентгенограмма особо чистого CsI, полученного дистилляционным методом.

Таблица 2. Результаты определения примесного состава образцов иодида цезия

Примесь	Содержание примесей в Cs ₂ CO ₃ , ppm	Содержание примесей в CsI после дистилляции, ppm
Al	8	0.1
Cl	10	3
Br	12	0.1
Ca	15	<0.01
F	10	<0.01
Fe	1	0.07
K	100	10
Li	90	0.01
Mg	5	0.1
Na	20	4
Pb	1	<0.2
Rb	1000	0.8
Ti	20	0.6
Sr	10	0.4

тверждает химическую чистоту полученного образца CsI.

После очистки образцы иодида цезия были проанализированы на спектрометре с индуктивно связанной плазмой. В табл. 2 приведены данные по содержанию основных примесей в исходном карбонате цезия и в полученном иодиде цезия после комплексной очистки вакуумной сушкой и высокотемпературной дистилляцией. Трудноудаляемые примеси, которые находятся в форме оксидов или иодидов металлов, концентрируются в кубовом остатке в дистилляционной ампуле. Таким образом, полученные образцы отвечают квалификации “ос. ч.” с содержанием основного компонента 99.998 мас. %. Переход примесей из конструкционного материала не наблюдался.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс получения иодида цезия квалификации “ос. ч.” (99.998 мас. % основного компонента) и оптимизированы режимы его синтеза. Рассчитаны кинетические константы вакуумной сушки, с помощью которых построена зависимость влагосодержания от температуры, что позволило скорректировать режимы вакуумной сушки и очистки методом высокотемпературной дистилляции. Полученные образцы охарактеризованы методом масс-спектрометрии с

индуктивно связанной плазмой и РФА. Показано, что комбинация вакуумной сушки и высокотемпературной дистилляции позволяет получить иодид цезия высокой чистоты с содержанием примесей металлов <10⁻³%.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90217.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schotanus P., Kamermans R.* Scintillation Characteristics of Pure and Tl-Doped CsI Crystals // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1990. V. 37. № 2. P. 177–182. <https://doi.org/10.1109/23.106614>
2. *Mengesha W., Taulbee T.D., Rooney B.D., Valentine J.D.* Light Yield Nonproportionality of CsI (Tl), CsI (Na), and YAP // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1998. V. 45. № 3. P. 456–461. <https://doi.org/10.1109/23.682426>
3. *Collar J.I., Fields N.E., Hai M., Hossbach T.W., Orrell J.L., Overman C.T., Perumpilly G., Scholz B.* Coherent Neutrino-Nucleus Scattering Detection with a CsI [Na] Scintillator at the SNS Spallation Source // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* 2015. V. 773. P. 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2014.11.037>
4. *Yang Z., Lucas P.* Tellurium-Based Far-Infrared Transmitting Glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. № 12. P. 2920–2923. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03323.x>
5. *Xu Y., Yang G., Wang W., Zeng H., Zhang X., Chen G.* Formation and Properties of the Novel GeSe₂–In₂Se₃–CsI Chalcogenide Glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. № 3. P. 902–905. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02194.x>
6. *Zaslavsky B.G.* Distinctive Features of Automated Pulling of Large Scintillation Alkali Iodides Single Crystals without Oxygen-Containing Impurities // *J. Cryst. Growth.* 2000. V. 218. № 2–4. P. 277–281. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00525-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00525-X)
7. *Luo P., Xia W., Zhou S., Sun L., Cheng J., Xu C., Lu Y.* Solvent Engineering for Ambient-Air-Processed, Phase-Stable CsPbI₃ in Perovskite Solar Cells // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. № 18. P. 3603–3608. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b01576>
8. *Ahmad W., Khan J., Niu G., Tang J.* Inorganic CsPbI₃ Perovskite-Based Solar Cells: A Choice for a Tandem Device // *Solar RRL.* 2017. V. 1. № 7. P. 1700048. <https://doi.org/10.1002/solr.201700048>
9. *Chen Z., Wang J.J., Ren Y., Yu C., Shum K.* Schottky solar cells based on CsSnI₃ thin-films // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. № 9. P. 093901. <https://doi.org/10.1063/1.4748888>

10. *Shum K., Chen Z., Qureshi J., Yu C., Wang J. J., Pfenniger W., Vockic N., Midgley J., Kenney J.T.* Synthesis and Characterization of CsSnI₃ Thin Films // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. № 22. P. 221903. <https://doi.org/10.1063/1.3442511>
11. *Wu B., Zhou Y., Xing G., Xu Q., Garces H.F., Solanki A., Goh W.T., Padture N.P., Sun T.C.* Long Minority-Carrier Diffusion Length and Low Surface-Recombination Velocity in Inorganic Lead-Free CsSnI₃ Perovskite Crystal for Solar Cells // *Adv. Funct. Mater.* V. 27. № 7. P. 1604818. <https://doi.org/10.1002/adfm.201604818>
12. *Бреховских М.Н., Мاستрюков М.В., Корнев П.В., Гасанов А.А., Коваленко А.Э., Федоров В.А.* Синтез и глубокая очистка диiodида олова // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 9. С. 1029–1032. <https://doi.org/10.1134/S0002337X1909001X>
13. *Семенов Г.В., Буданцев Е.В., Меламед Л.Э., Тропкина К.И.* Математическое моделирование и экспериментальное исследование совмещенных циклов вакуумной сушки термолабильных материалов // *Вестн. Междунар. академии холода.* 2011. № 4. С. 5–11.
14. *Попов П.В.* Диффузия: учебно-методическое пособие по курсу Общая физика. М.: МФТИ, 2016. 94 с.