

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Мастрюков Максим Валерьевич

**Синтез и глубокая очистка галогенидов олова SnCl_4 , SnCl_2 , SnI_2 и изучение
влияния степени чистоты SnI_2 на оптические свойства CsSnI_3**

1.4.1 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Лаборатории высокочистых веществ ИОНХ РАН.

Научный руководитель:

Бреховских Мария Николаевна

доктор химических наук, заведующий лабораторией высокочистых веществ ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Официальные оппоненты:

Зломанов Владимир Павлович

доктор химических наук, профессор ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, кафедра неорганической химии

Сибиркин Алексей Алексеевич

доктор химических наук, доцент кафедры неорганической химии химического факультета ФГАОУВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук.

Защита диссертации состоится «19» октября 2022 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета 01.4.001.91 по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, в конференц-зале ИОНХ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский просп., д. 31) и на сайте ИОНХ РАН: <http://www.igic.ras.ru/>.

Автореферат разослан «13» сентября 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук



Бузанов Г. А.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Галогениды олова находят широкое применение в различных областях науки и техники [1-5]. Одной из развивающихся областей применения галогенидов олова является производство фармацевтических препаратов: например, комплексы SnCl_4 с салицилоилгидразонами бензальдегида применяются в качестве противовоспалительных препаратов и антидепрессантов, антимикробных средств [1,2], проводятся исследования по применению этиопурпурина Sn(IV) для борьбы с раком кожи [3]. Хлорид двухвалентного олова Sn(II) используется в ядерной медицине в качестве стабилизатора при приготовлении радиофармпрепаратов, меченых технецием ($^{99\text{m}}\text{Tc}$) [4]. Для фармацевтических препаратов предъявляются требования по содержанию примесей химических элементов, согласно которым содержание Co , Cd , Pb , V и Ni не должно превышать величину порядка $1 \cdot 10^{-4}$ масс. % [5]. Следует отметить, что наиболее трудноудаляемыми в галогенидах олова являются примеси Co , Pb , V , Ti , S , Ni , Ge и Cd , поэтому решение проблемы глубокой очистки галогенидов олова остается актуальной.

Развитие солнечной энергетики невозможно без создания новых материалов. В последнее время проводятся разработки солнечных элементов на основе перовскитов свинца CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I), обладающих шириной запрещенной зоны 2.24 эВ, 1.76 эВ и 1.45 эВ соответственно [6] и характеризующиеся высокой эффективностью по сравнению с кремниевыми солнечными ячейками. Однако, использование свинцовых ячеек может привести к загрязнению окружающей среды, поэтому необходима разработка бессвинцовых перовскитов [7]. Одними из доступных и безопасных исходных соединений для их получения являются галогениды олова особой чистоты. В связи с этим возрастает спрос на получение галогенидов олова высокого качества, не только в рамках лабораторных исследований, но и для промышленного производства.

Адсорбционная очистка обладает селективностью к примесям халькогенов и хлорорганических соединений. Ректификация является перспективным методом очистки от большинства примесей благодаря значительному различию состава равновесных жидкой и паровой фазы. Чаще всего данный метод очистки применяется для легколетучих соединений (SnCl_4), температура плавления и кипения которых

находится в пределах 300 °С. Высокотемпературная ректификация (при 700 и 900 °С) до настоящего времени не применялась для очистки дийодида олова. Сложность проведения высокотемпературной ректификации обусловлена химической активностью соединений SnCl_2 ($t_{\text{кип.}}=623^\circ\text{C}$) и SnI_2 ($t_{\text{кип.}}=714^\circ\text{C}$) по отношению к конструкционным материалам колонн, что делает невозможным использование классических конструкционных материалов, таких как фторопласт или стекло пирекс.

Известно, что ведущие зарубежные фирмы «Alfa-Aesar» и «Sigma-Aldrich» поставляют галогениды олова, содержащие менее 0,01% металлических примесей, однако не раскрывают информацию о методах синтеза и очистки. Разработки способов получения материалов с чистотой квалификации 99,999 масс. % соответствуют современной политике импортозамещения Российской Федерации. Также следует принять во внимание, что к настоящему моменту исследования в области получения особо чистых галогенидов олова очень ограничены. Таким образом, возрастающий спрос на галогениды олова высокой чистоты обуславливает актуальность применения известных методов синтеза и очистки для повышения эффективности методик получения высокочистых соединений олова.

Целью работы является определение условий синтеза и глубокой очистки хлоридов и йодидов олова Sn(IV) и Sn(II) с получением образцов квалификации 99,999 масс. % (5N) и определение влияния степени чистоты SnI_2 на оптические свойства пленок CsSnI_3 .

Достижение поставленной цели предполагает решение следующих **задач**:

1. Разработать методику синтеза SnCl_4 с его последующей глубокой очисткой в адиабатической ректификационной колонне, исключаяющей контакт синтезируемых веществ как во время синтеза, так и во время очистки с атмосферой воздуха. Охарактеризовать полученный тетрахлорид олова методами ИК-, КР- и ЯКР-спектроскопии и определить содержание примесей химических элементов методом масс-спектрометрии.

2. Разработать методологический подход к синтезу дихлорида олова из элементов, сконструировать установку, исключаяющую взаимодействие SnCl_2 с атмосферой для предотвращения образования кристаллогидратов, с последующей адсорбционной и

ректификационной очисткой. Идентифицировать полученный дихлорид олова методами РФА, ИК- и КР- спектроскопии.

3. Синтезировать образцы SnI_2 по различным методикам: в растворах, из элементов при атмосферном давлении и в вакууме; разработать методику высокотемпературной ректификационной глубокой очистки и рассчитать коэффициенты разделения жидкость – пар для трудноотделимых примесей в системе " SnI_2 - микропримесь".

4. Определить условия синтеза CsI особой чистоты для получения из него пленок CsSnI_3 со структурой перовскита. Рассчитать кинетические константы вакуумной сушки CsI , построить зависимость влагосодержания CsI от температуры.

5. Определить условия синтеза бессвинцовых тонких пленок CsSnI_3 со структурой перовскита и определить влияние чистоты исходных иодидов олова и цезия на оптические свойства пленок и оптическую ширину запрещенной зоны.

Научная новизна работы.

1. Разработана методика синтеза и глубокой очистки тетрахлорида олова от металлических примесей, заключающаяся в герметизации объема куба, адсорбционной и ректификационной колонны, и устранения контакта синтезируемых веществ как во время синтеза, так и во время очистки с атмосферой. Данная методика оригинальна и защищена патентом на изобретение RU 2 768 080 C1 от 23.03.2022.

2. Впервые показано, что с использованием метода адсорбции на активированном угле БАУ и высокотемпературной ректификации на колоннах из кварца ос.ч. возможно получить образцы SnCl_2 и SnI_2 высокой чистоты с содержанием примесей металлов Co, Cd, Pb, V и Ni менее 10^{-4} масс.%, что соответствует требованиям по их содержанию в фармацевтических препаратах согласно регламентам Международного совета по гармонизации технических требований к фармацевтическим препаратам для человека (ICH).

3. Впервые экспериментально установлено, что комбинация вакуумной сушки и высокотемпературной дистилляции позволяет получить иодид цезия высокой чистоты с содержанием примесей металлов менее 10^{-4} %. Впервые показано влияние чистоты исходных иодидов олова и цезия на оптические свойства перовскитных пленок CsSnI_3 , которые возможно использовать в качестве светопоглощающего слоя в солнечном элементе. Расчеты с применением модели Тауца и функции Кубелки – Мунка

позволили установить, что использование иодида олова SnI_2 чистотой 99,999 % изменяет оптическую ширину запрещенной зоны от 1,36 эВ до 1,28 эВ.

Достоверность результатов проведенных исследований и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обусловлена широким набором экспериментальных данных, полученных путем применения комплекса физико-химических методов, взаимоподтверждающих и удостоверяющих полученные сведения.

Практическая значимость работы.

Разработаны методики синтеза и глубокой очистки галогенидов олова, а также иодида цезия, с содержанием примесей менее 10^{-3} масс. %, что на порядок ниже по сравнению с их содержанием в коммерческих продуктах, поставляемых Sigma-Aldrich и Alfa-Aesar.

Описанные методики могут быть использованы для масштабного производства галогенидов олова высокой чистоты для фармацевтики, в качестве светопоглощающего слоя в солнечной энергетике и для катализа в органическом синтезе.

Синтезированные образцы галогенидов представлены на Всероссийской постоянно действующей Выставке-коллекции веществ особой чистоты по адресу г. Нижний Новгород, Бокс-75, ул. Тропинина, д. 49. ИХВВ РАН.

Положения, выносимые на защиту:

- Методики адсорбционной и ректификационной очистки хлоридов олова SnCl_4 , SnCl_2 с получением основного вещества высокой чистотой (5N) и характеристика полученных образцов методами ИК-, КР- и ЯКР спектроскопии.
- Результаты определения относительной летучести трудноотделимых примесей в тетрахлориде и дииндиде олова и методика получения высокочистого SnI_2 с содержанием металлических примесей менее 10^{-4} масс. %.
- Методика получения иодида цезия высокой чистоты с содержанием металлических примесей менее 10^{-4} масс. % и результаты характеристики полученных образцов методами РФА и ИСП-МС.

- Результаты исследования влияния степени чистоты исходного йодида олова на оптические свойства и ширину запрещенной зоны тонких перовскитных пленок CsSnI₃.

Личный вклад автора состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы, и части спектроскопических измерений, а также участии в выборе целей и постановке задач исследования, анализе и интерпретации полученных данных. Разработка общих стратегий синтеза и глубокой очистки выполнена совместно с д.х.н. Бреховских М.Н. (ИОНХ РАН) и д.х.н. Федоровым В.А. (ИОНХ РАН). Спектроскопические исследования были выполнены совместно с д.х.н. Козюхиным С.А. и к.х.н. Деминой Л.И. (ИОНХ РАН). Рентгенофазовый анализ образцов SnCl₂, SnI₂ и растровая электронная микроскопия были выполнены совместно с д.х.н. Егорышевой А.В. (ИОНХ РАН). Исследования методом ядерного квадрупольного резонанса были выполнены совместно с Кравченко Э.А. (ИОНХ РАН).

Апробация работы. Результаты работы были представлены на следующих всероссийских и международных конференциях: 1) XVI, XVII Всероссийская конференция "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение", ИХВВ РАН, Нижний Новгород, 2017, 2022; 2) VIII, IX, X, XI, XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН, Москва (2018, 2019, 2020, 2021, 2022); 3) XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург, 2019; 4) IV Байкальский материаловедческий форум, Улан-Удэ, 2022.

Публикации по теме диссертации. Основные материалы работы представлены в 5 статьях в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных к опубликованию ВАК, и 8 тезисах докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровня. Получен 1 патент РФ.

Структура и объем работы. Представленная работа содержит 138 страниц, в том числе 33 рисунка и 23 таблицы, и включает в себя введение, 3 главы, выводы и список литературных источников (222 наименования).

Основное содержание работы. Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены данные об апробации работы, представлены научная новизна проведенных исследований и их практическая значимость.

Глава I представляет собой обзор литературы, в котором приведены основные сведения о структуре, физических свойствах, методах синтеза и глубокой очистки хлоридов и иодидов олова. Целью этих исследований является создание перспективных лекарственных препаратов, катализаторов реакций полимеризации в органическом синтезе. Кроме того, подробно рассмотрено использование галогенидов олова в синтезе соединений со структурой перовскита, которые лежат в основе перовскитных тонких пленок, применяемых в качестве светопоглощающего слоя в солнечном элементе.

В экспериментальной части приведены оригинальные методики получения хлоридов и иодидов олова, а также иодида цезия, позволяющие проводить эксперименты в инертной атмосфере аргона, исключая взаимодействие с атмосферой воздуха как в процессе синтеза, так и адсорбционной и ректификационной очистки. Наш опыт и достижения других авторов свидетельствуют о том, что наиболее перспективным является именно метод очистки ректификацией. В качестве исходных веществ использовали $\text{Sn}_{(\text{мет.})}$ «ос.ч», I_2 «ч.», Cl_2 (первый сорт, 99,6%), $\text{HCl}_{(\text{г.})}$ (марка «О»), Cs_2CO_3 «ч.», HI «ч.», диметилформамид «ч.» (ДМФА). Состав продуктов реакций изучали методами РФА, колебательной спектроскопии (ИК и КР), ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), а примесный состав при помощи метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

В главе III изложены основные результаты диссертационной работы, приведены результаты исследований и их интерпретация.

Содержание работы

1. Синтез и глубокая очистка тетрахлорида олова.

Особый интерес представляют разработки комплексных схем, включающих в себя синтез исходного вещества и комбинацию процессов их очистки, т.к. применение только одного высокоэффективного метода не обеспечивает получение веществ требуемой чистоты. Реализация такого подхода дает возможность достигнуть максимальной степени очистки и высокого выхода вещества.

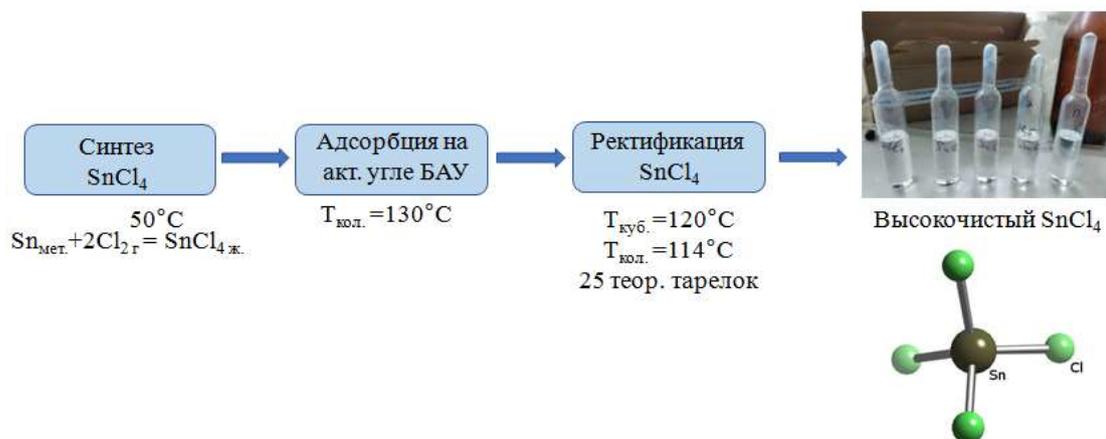


Рис.1. Схема получения высокочистого тетрахлорида олова

Для получения тетрахлорида олова высокой чистоты синтез проводили в специально сконструированной установке (рис.2а), адсорбцию на колонне с активированным углем БАУ-А, и глубокую очистку на насадочной ректификационной колонне из кварца "ос.ч." эффективностью 25 теоретических тарелок (диаметр колонны 35 мм, высота 1800 мм) (рис. 2б). Загрузку в куб и отбор проб осуществляли в условиях, исключающих контакт тетрахлорида олова с окружающей атмосферой. Температура в кубовой части поддерживалась 120°C, в колонне – 114°C.

В процессе очистки тетрахлорида олова на ректификационной колонне было отобрано 8 проб: 2 головные фракции, 4 основные фракции и 2 фракции кубового остатка. Отбор проб основывался на значениях температуры флегмы в колонне. Все пробы отличались не только по примесному составу, но и по цвету - от бесцветного до рыжего. Тетрахлорид олова при н.у. представляет собой прозрачную жидкость, $T_{пл.} = -33^\circ\text{C}$, $T_{кип.} = 114^\circ\text{C}$, ядовит, дымит при контакте с атмосферой воздуха.

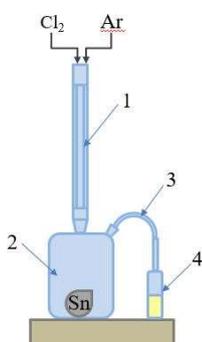


Рис.2а. Установка синтеза тетрахлорида олова.

1-дефлегматор, 2-куб, 3-кварцевый "рукав", 4-приемник

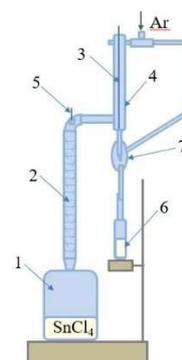


Рис.2б. Схема установки глубокой очистки тетрахлорида олова

1-куб, 2-ректификационная колонна, 3-игольчатый вентиль, 4-холодильник, 5- термометр, 6-приемник, 7 -кварцевая воронка

Таблица 2. Содержание примесей в синтезированном SnCl₄ после ректификационной очистки

Примесь	Отобранные фракции SnCl ₄			
	C × 10 ⁻⁴ , масс. %			
	После синтеза	Голов. фр-ция	Основ. фр-ция	Куб. остаток
Al	45	15	0.2	29
B	3	1	0.2	1.7
Ba	5	1.4	0.3	3.4
Bi	20	5	0.5	14
Ca	6	2.0	0.1	4
Cd	1.5	1.0	0.2	0.2
Co	1.5	0.6	0.4	0.4
Cr	5	1.0	0.5	2.5
Cu	30	4.7	0.3	25.0
Fe	60	5.0	0.2	54.0
Ge	20	18	0.5	1.5
K	1.5	0.5	0.5	0.5
Li	1.5	1.0	0.1	0.4
Mg	5.0	1.0	0.6	2.5
Mn	3.0	1.0	0.8	1.0
Na	0.5	0.5	0.5	0.5
Ni	10	3	0.3	6
Pb	120	23	0.2	95
S	5.0	2	0.3	2.5
Se	1.0	0.7	0.2	0.1
Sb	20	10	1.0	8.0
Si	<1.3	<1.3	<1.3	<1.3
Sr	1.0	0.5	0.2	0.3
Te	1.0	0.4	0.2	0.4
Ti	2.0	1.0	0.4	0.6
V	1.0	0.5	0.5	1.0
Zn	15	6	1.0	8
W	1.0	0.4	0.2	0.4
Орг. примеси	3.0	<2.0	<0.5	<0.5

Таблица 1. Значения коэффициентов разделения в системе «SnCl₄-микропримесь»

Примесь	$\alpha_{ид.}$	γ_2	α_I	α_{II}	α_{III}
FeCl ₃	64	1.08	59	73	43.8
TiCl ₄	2.5	1.08	2.30	1.76	1.80
GeCl ₄	1.96	1.05	1.86	2.11	2.29
S ₂ Cl ₂	2.04	1.04	1.95	1.81	1.85
SiCl ₄	13.8	1.14	12.1	5.1	6.58
AlCl ₃	275	1.13	242	475	155

С целью оценки эффективности ректификационной очистки были рассчитаны идеальные коэффициенты разделения α для некоторых трудноотделяемых примесей: Fe, Ti, Ge, S, Si, Al. Расчет производился по отношению давления паров SnCl₄ к микропримеси при температуре кипения SnCl₄, а также на основе теории регулярных изотермических растворов неэлектролитов, и приближенно оценены двумя соотношениями (табл. 1). В табл. 2 представлены результаты по содержанию примесей в образцах SnCl₄.

Мы полагаем, что все примеси металлов присутствуют в виде хлоридов, и селективность в хлорировании примесей маловероятна. Примесный состав определяли методом ИСП-МС, для 4 проб тетрахлорида олова, а именно: полученного после синтеза из элементов, головной фракции, основной фракции, кубового остатка; погрешность измерений составляла $\theta = \pm 0,5\%$.

На рис. 3 представлены спектры КР для образцов SnCl₄ непосредственно после синтеза (спектр 2) и после очистки ректификацией (спектр 1), которые идентичны. Тетраэдрические (T_d) пятиатомные молекулы SnCl₄ характеризуются четырьмя типами нормальных колебаний: два валентных (A₁ и F₂) и два деформационных (E и F₂). Все четыре колебания активны в спектре КР. Этим колебаниям соответствуют следующие

частоты: $\nu_1(A_1) = 368 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2(E) = 106 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3(F_2) = 403 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4(F_2) = 131 \text{ см}^{-1}$, что хорошо согласуется с литературными данными. ИК спектры регистрировали в диапазоне 250-4000 см^{-1} методом НПВО.

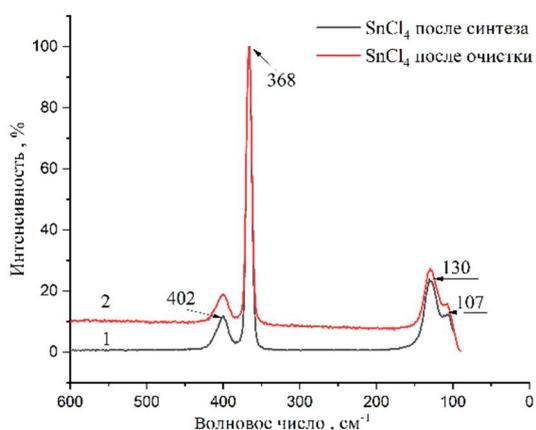


Рис.3. Спектры комбинационного рассеяния SnCl_4

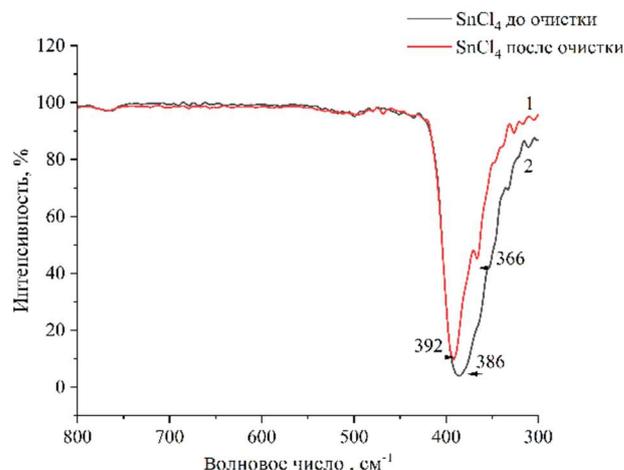


Рис.4. ИК спектры SnCl_4

Для группы симметрии T_d в ИК спектрах активны только два колебания F_2 : одно валентное и одно деформационное (ν_3 и ν_4). В исследуемый диапазон ν_4 не попадает, а ν_3 характеризуется в спектре очищенного SnCl_4 (Рис.4. спектр 1) интенсивной полосой 392 см^{-1} , соответствующей валентному колебанию $\nu_{as}(\text{Sn}-\text{Cl})$. Появление на этой полосе плеча 366 см^{-1} , характеризующего колебание $\nu_s(\text{Sn}-\text{Cl})$, может быть объяснено нарушением симметрии молекулы. Более узкая полоса в спектре очищенного образца связана с удалением неорганических примесей из исходного SnCl_4 в процессе ректификации. Отсутствие каких-либо дополнительных полос в ИК и КР спектрах обоих образцов в исследуемом диапазоне свидетельствует о том, что примеси в неочищенном образце неактивны в этой области спектра, либо их содержание лежит за пределами чувствительности данного метода.

Спектроскопия ядерного квадрупольного резонанса ^{35}Cl в SnCl_4 (ЯКР) использована для контроля сравнительной чистоты трех образцов SnCl_4 , подвергнутых последовательным стадиям глубокой очистки. Чистота основной фракции SnCl_4 составляла 99.999 масс. % (образец 1), головной фракции 99.95 масс. % (образец 2) и неочищенной фракции 99.97 масс. % (образец 3). Спектр ЯКР ^{35}Cl соединения SnCl_4 при температуре 77К (при комнатной температуре соединение находится в жидкой фазе) состоит из 4-х линий на частотах 23.72, 24.14, 24.23, 24.29 МГц,

свидетельствующих об искаженной тетраэдрической конфигурации молекулы в твердом состоянии, при котором одна из связей Sn-Cl (низкочастотная линия в спектре) заметно длиннее трех остальных (тесный высокочастотный триплет) (рис.5). Согласно результатам, полученным при 77К, образцы оказались идентичными по чистоте благодаря «вымораживанию» примесей в отдельную фракцию, не влияющую на совершенство кристаллической решетки SnCl₄.

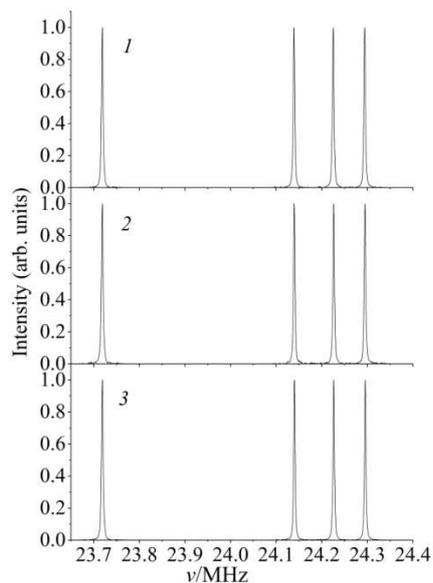


Рис. 5. Спектры ЯКР ³⁵Cl SnCl₄ при 77 К образцов 1, 2 и 3

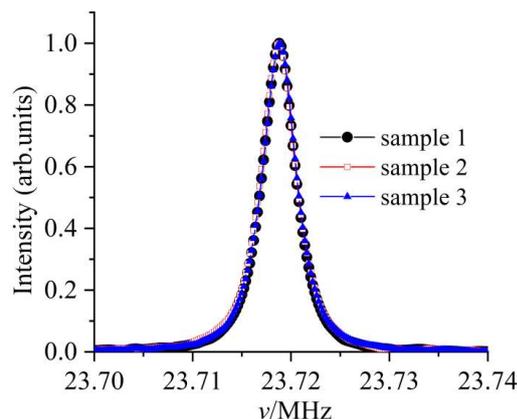


Рис. 6. Записи низкочастотной резонансной линии ³⁵Cl в спектрах ЯКР трех образцов SnCl₄ при 77 К

Все четыре линии на спектрах ЯКР чрезвычайно узкие и идентичны для трех исследованных образцов, что особенно хорошо заметно при записи низкочастотной резонансной линии, показанной на рис. 6 в увеличенном масштабе. Эти данные указывают на высокую сравнительную степень чистоты изученных соединений. Оценка ширины резонансных линий в спектрах образцов позволяет предположить ничтожный вклад каких-либо дефектов решетки или примесей в совершенство их кристаллической решетки.

Таким образом, при синтезе тетрахлорида олова из элементов показано, что с помощью разработанной методики ректификационной очистки можно получать SnCl₄ с суммарным содержанием примесей менее 10⁻³ масс. % (5N).

2. Получение высокочистого дихлорида олова

Дихлорид олова получали путем взаимодействия газообразного хлороводорода с металлическим оловом, затем проводили его очистку по схеме:

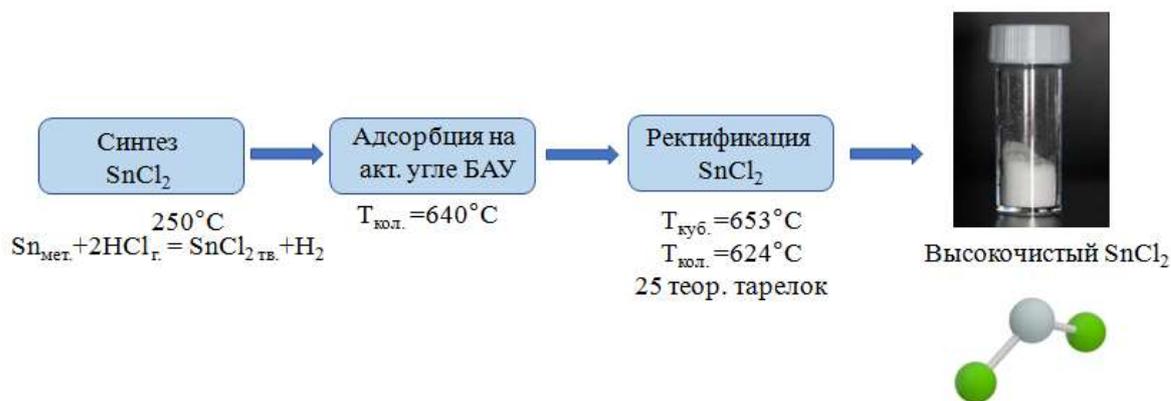


Рис.7. Схема получения высокоочищенного дихлорида олова

Полученные образцы дихлорида олова после синтеза подвергались глубокой очистке на адсорбционной колонне с активированным углем БАУ-А и ректификационной установке (Рис. 2а). Температура в кубовой части составляла 653°C , температура в колонне контролировалась и не превышала 624°C .

Можно ожидать, что при воздействии хлористого водорода на металлическое олово примеси металлов, находящиеся в нем, попадут в синтезируемый SnCl_2 в виде хлоридов, при этом селективность в процессе хлорирования примесей маловероятна. Результаты по содержанию примесей металлов в SnCl_2 после синтеза и после ректификационной очистки представлены в табл. 3. Примесный состав определялся методом ИСП-МС; погрешность измерений составляла $\theta = \pm 0,5\%$. Ректификационная очистка SnCl_2 на сконструированной установке позволяет удалить значительное количество примесей, при этом труднолетучие примеси элементов концентрируются в кубовом остатке.

Показано, что в результате ректификационной очистки содержание щелочных металлов в образце SnCl_2 уменьшилось в ~ 8 раз, Al уменьшилось в 8 раз, Cu - в 3,7 раз, Fe - в 5 раз и Pb - в 56 раз. Содержание остальных металлических примесей находится ниже пределов обнаружения (<0.1 ppm).

Поскольку SnCl_2 используются в ядерной медицине, к нему предъявляются требования по регламентам ИСН к содержанию лимитирующих примесей Cd, Pb, Co, V и Ni, концентрация которых не должна превышать порядка 1 ppm при парентеральном введении. Полученные образцы SnCl_2 соответствуют регламенту по содержанию данных примесей.

Таблица 3. Результаты определения примесного состава для образцов SnCl₂

Примесь	Содержание примесей в образцах SnCl ₂ , С×10 ⁻⁴ масс. %			
	После синтеза	Основная фракция	Головная фракция	Кубовый остаток
Al	12.1	1.5	8.4	2.2
B	3	1	1.4	1.6
Ba	2.5	0.4	0.9	1.1
Ca	5	1.1	1.5	2.5
Cd	2.5	0.4	0.6	1.5
Co	4.5	0.4	1.6	2.5
Cr	2.1	0.1	0.4	1.5
Cu	6.4	1.3	2.6	3.4
Fe	3.4	0.7	1.3	1.4
K	0.8	0.1	0.3	0.4
Li	0.7	0.1	0.2	0.5
Mg	0.6	0.2	0.2	0.2
Mn	0.3	0.1	0.1	0.1
Na	1.2	0.1	0.3	0.8
Ni	2.5	0.7	0.9	0.9
Pb	11.3	0.2	1.7	9.4
S	3	0.7	1.2	1.0
Se	2	0.5	0.6	1.0
Si	1.3	1.3	1.3	1.3
Sr	0.3	0.1	0.1	0.2
Te	1	0.2	0.5	0.3
Ti	1.2	0.1	0.4	0.7
V	1.5	0.4	0.4	0.7
W	1.0	0.2	0.5	0.3
Zn	0.6	0.1	0.2	0.3
Орг.примеси	4	<1.5	<1.0	<1.4

В исходном синтезированном хлориде олова методом РФА (Рис. 7.1.) наряду с SnCl₂ обнаружен дигидрат SnCl₂·2H₂O и полуторагидрат SnCl·(H₂O)₂·SnCl₃·H₂O. На Рис 7.2. приведена дифрактограмма образца высокочистого хлорида олова после глубокой очистки, на которой образования фаз кристаллогидратов не наблюдается. Рассчитанные параметры орторомбической ячейки *Ptmt* равны: a = 9,206(2) Å, b = 7,792(3) Å, c = 4,427(4) Å и β= 90°, что согласуется с литературными данными [8].

Интересный вывод можно сделать о поведении молекул воды в дихлориде олова из анализа ИК спектров образцов до (1) и после очистки (2) (Рис. 8). В спектре исходного образца (1) регистрируется широкая полоса с частотой 3512 см⁻¹, описывающая валентные колебания ν(OH) молекул воды.

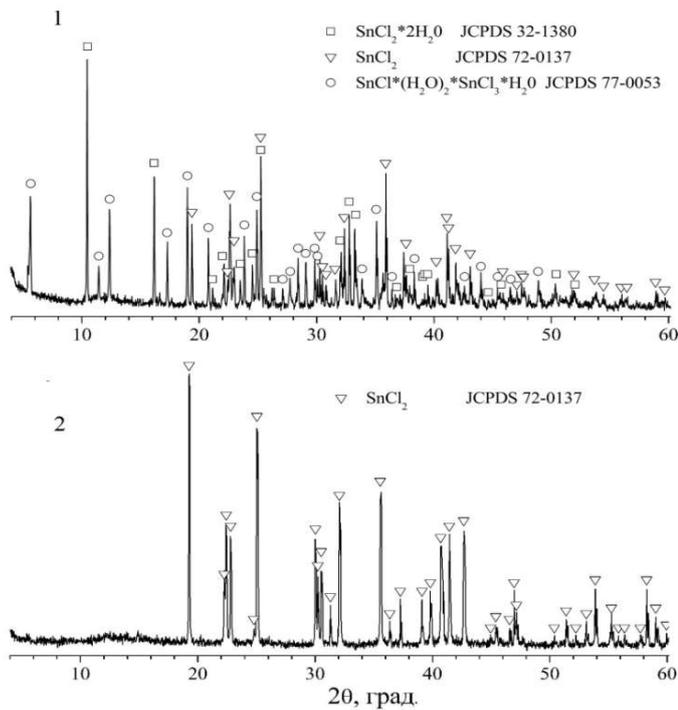


Рис. 7. Дифрактограмма образцов SnCl₂ до очистки (1) и после ректификационной очистки (2)

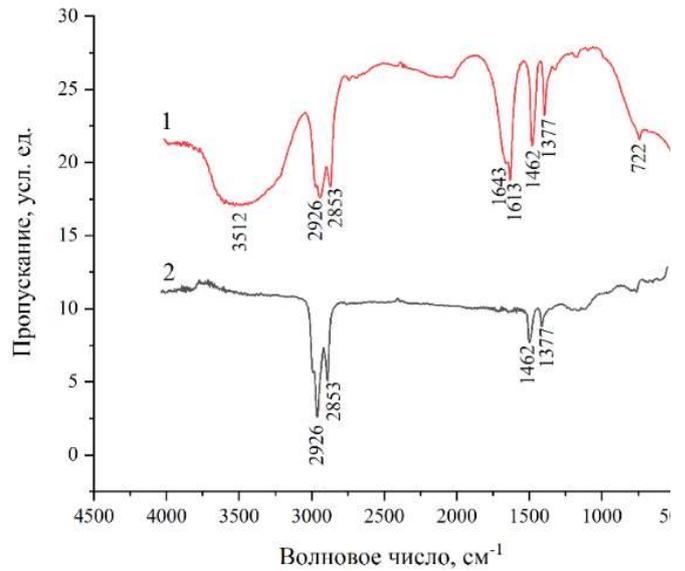


Рис.8. ИК спектры образцов SnCl₂ (суспензия в вазелиновом масле): 1- до очистки; 2 - после очистки ректификационным методом

Расщепление полосы деформационного колебания $\delta(\text{HOH})$ на 1643 см^{-1} и 1613 см^{-1} свидетельствует о неэквивалентности молекул H_2O в составе соединения. В ИК спектре очищенного образца (2) полосы, характеризующие колебания молекул воды, как координированных, так и сольватных, связанных водородными связями, отсутствуют. Фиксируются только полосы вазелинового масла: $\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CH}_3)$ $3000\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$, $\delta(\text{CH}_2)$ $1420, 1380 \text{ см}^{-1}$. О дегидратации образца свидетельствует сравнительный анализ спектров КР (Рис.9) очищенного дихлорида олова и $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На спектре неочищенного дихлорида олова широкая полоса валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ молекул воды расположена в диапазоне $3000\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$, уширенная полоса деформационного колебания $\delta(\text{HOH})$ фиксируется при 1670 см^{-1} . Полосы $\nu_{\text{as}}(\text{ClSnCl})$, $\nu_{\text{s}}(\text{ClSnCl})$ и $\delta(\text{ClSnCl})$ проявляются на фоне широкой интенсивной полосы в интервале $300\text{--}100 \text{ см}^{-1}$. Эта широкая полоса относится к либрационным колебаниям координированных и сольватных молекул воды, образующих водородные связи $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ в кристаллической решетке $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В спектре очищенного образца SnCl_2 отсутствуют полосы валентных и деформационных колебаний молекул H_2O и не наблюдается связанного с наличием воды поднятия общего фона спектра в диапазоне $300\text{-}100\text{ см}^{-1}$. Это позволяет более четко зафиксировать интенсивные полосы $196, 164, 135\text{ см}^{-1}$, характеризующие колебания $\nu_{\text{as}}(\text{Cl-Sn-Cl})$, $\nu_{\text{s}}(\text{Cl-Sn-Cl})$ и $\delta(\text{Cl-Sn-Cl})$, соответственно.

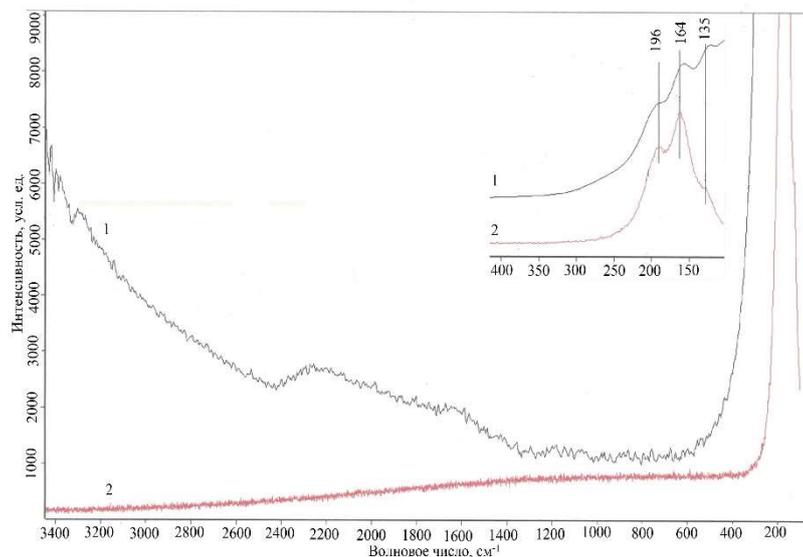


Рис. 9. КР спектры: 1 - $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 - SnCl_2 после очистки

Таким образом, по содержанию металлических примесей образцы SnCl_2 после комплексной очистки отвечают квалификации 99,999 масс. %.

3. Синтез и глубокая очистка дийодида олова

Фотовольтаические характеристики и оптические свойства перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) сильно зависят от морфологии светопоглощающего перовскитного слоя, который чувствителен к условиям во время осаждения перовскитных пленок. Однако сообщения о влиянии степени чистоты прекурсора на качество перовскитной пленки, в том числе на оптические и фотовольтаические характеристик ПСЭ, практически отсутствуют. Это явилось предпосылкой разработки синтеза и глубокой очистки дийодида олова, который в настоящее время используется для получения бессвинцовых тонких пленок CsSnI_3 , применяющихся в качестве светопоглощающего слоя в СЭ.

Изучено три метода синтеза SnI_2 : взаимодействие олова с йодоводородной кислотой, осаждением водой и последующей сушкой; синтез при атмосферном давлении из элементов и синтез в статическом вакууме в трехсекционной ампуле, схема которого представлена на рис. 10.

Полученные образцы SnI_2 были впервые очищены адсорбционным методом и методом высокотемпературной ректификации на насадочной колонне эффективностью 25 теоретических тарелок (диаметр колонны 35 мм, высота 1800 мм)

(рис. 2) из кварца ос.ч., которая была специально сконструирована нами для повышения степени чистоты иодида олова(II).

Таблица 5. Содержание примесей в синтезированном SnI_2 и после ректификационной очистки

Примесь	Фракции SnI_2 , масс. % · 10 ⁻⁴			
	После синтеза	Голов. фр-ция	Основ. фр-ция	Куб. ост.
Al	19.0	12.0	<0.1	6.0
B	4.0	2.0	<1.0	1.0
Ba	1.0	0.4	<0.4	0.4
Ca	4.0	8.0	<0.1	3.4
Cd	0.8	0.5	<0.2	<0.2
Co	3.4	2.1	<0.4	<0.4
Cr	2.1	0.6	0.5	0.9
Cu	18.0	3.0	<0.1	13.0
Fe	5.1	4.6	<0.1	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	<0.6	0.1	<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	<3.0	<0.2	9.0
S	3	<1.0	0.8	<1.0
Se	1.5	0.6	0.4	0.5
Si	<1.3	<1.3	<1.3	<1.3
Sr	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Te	1	0.3	0.2	0.5
Ti	0.9	0.5	<0.3	<0.3
V	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
W	2	0.8	0.2	1.0
Zn	1.5	<1.0	<0.3	0.6
Орг. примеси	4	<1.5	<1.0	<1.5

Таблица 4. Значения коэффициентов разделения в системе SnI_2 -микропримесь

Примесь	$\alpha_{уд.}$	γ_2	α_I	α_{II}	α_{III}
CoI_2	7.4	1.07	6.9	5.01	10.19
NiI_2	2.25	1.08	2.09	1.4	1.55
CdI_2	2.66	1.07	2.48	2.26	2.83
PbI_2	5.45	1.10	4.95	4.56	6.52
FeI_2	4.54	1.09	4.13	3.03	4.04
AlI_3	183	1.11	164	35	302

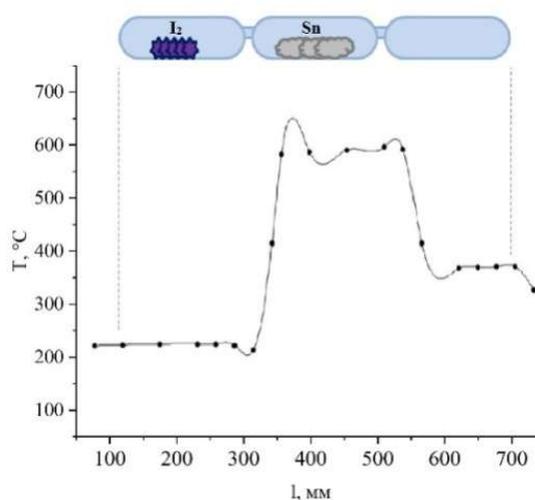


Рис.10. Трехсекционная ампула для синтеза SnI_2 и ее температурный профиль

Температура кубовой части составляла $T_{\text{куб.}}=875\text{ }^\circ\text{C}$, ректификационной колонны $T_{\text{кол.}}=740\text{ }^\circ\text{C}$. Сравнение качества полученного SnI_2 разными способами свидетельствует о том, что наиболее пригодным оказывается синтез в трехсекционной ампуле в статическом вакууме, поскольку полученный SnI_2 содержит наименьшее количество примесей (табл.5).

С целью оценки эффективности ректификационной очистки для некоторых трудноудаляемых примесей: Cd, Pb, Co, Fe были рассчитаны значения α , представленные в табл. 4. Показано, что в процессе ректификационной очистки

происходит удаление большинства металлических примесей, в том числе и трудноотделяемых Cd, Pb, Co, Fe, тогда как труднолетучие примеси элементов концентрируются в кубовом остатке и переход примесей из конструкционного материала колонны отсутствует.

Полученные образцы SnI₂ отвечают квалификации 99,999% (5N). Практическая реализация процесса ректификации близка в теоретическому. Полученные образцы SnI₂ после ректификации идентифицированы методом РФА (рис.11). Иодид олова кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. *C2/m* с параметрами ячейки: $a = 14.12(5) \text{ \AA}$, $b = 4.47(2) \text{ \AA}$, $c = 10.75(8) \text{ \AA}$ и $\beta = 92.0^\circ$. Очищенный SnI₂ не уступает

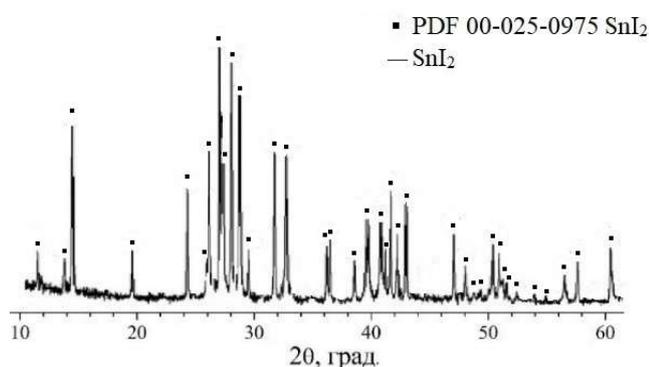


Рис.11. Дифрактограмма полученного образца SnI₂ после ректификации

мировым стандартам по чистоте, содержание большинства примесей находится на уровне 1 ppm, что говорит о перспективах его применения в качестве функционального материала в производстве перовскитных солнечных элементов на его основе.

Таким образом, нам впервые удалось оптимизировать условия синтеза и разработать подход к глубокой очистке иодида олова от лимитируемых металлических примесей с получением образцов квалификации 99,999% (5N).

4. Очистка иодида цезия вакуумной дистилляцией

Основным прекурсором для получения светопоглощающего слоя CsSnI₃ является иодид цезия, получение и глубокая очистка которого является одной из задач данного исследования.

CsI получали растворением карбоната цезия в йодистоводородной кислоте при комнатной температуре, после чего проводили вакуумную сушку в кварцевой ампуле. Затем проводили высокотемпературную дистилляцию в вакууме в условиях равновесия системы жидкость–пар. В горячей зоне поддерживалась температура 1000 °С, в холодной зоне - 622 °С, давление в ампуле поддерживалось $\sim 10^{-3}$ Па.

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

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = D_r \left(\frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial x}{\partial r} \right) \quad (4.1)$$

С заданными граничными условиями: где $x_{(r=R)}=x_p$; $\partial x/\partial r_{(r=0)}$; $x_{(r=0)}=x_0$ —текущее, начальное и равновесное влагосодержание соответственно, r – текущая координата по радиусу, R – радиус частицы; τ – время; D – обобщенный коэффициент диффузии.

Зависимость равновесного влагосодержания от температуры (рис. 12) описывается уравнением:

$$x_p = x_p^0 e^{-k_p(T-T_0)} \quad (4.2),$$

где x_0 - равновесное влагосодержание при нормальной температуре $T_0 = 0$ °C, k_p - константа температурной зависимости ($1/T$).

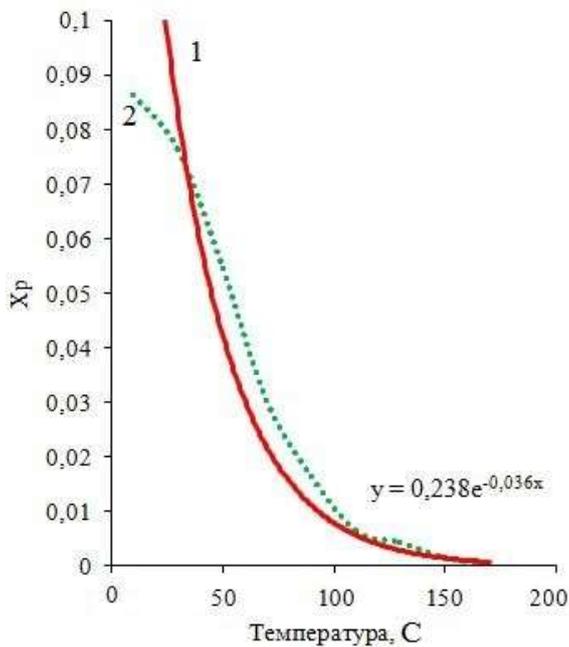


Рис. 12. Зависимость равновесного влагосодержания от температуры иодида цезия (кривая 1 – теоретич., кривая 2 – эксперим.)

С помощью уравнения (4.2) по методу наименьших квадратов были получены параметры равновесного влагосодержания x_p^0 и константа k_p . Таким образом, выведено теоретическое уравнение $x_p = 0,238e^{0,036(T-T_0)}$, описывающее зависимость равновесного влагосодержания иодида цезия от температуры, которая представлена на рис. 12 (кривая 1). На основании математических уравнений, описывающих процесс вакуумной сушки иодида цезия, были рассчитаны значения коэффициентов диффузии и продолжительность процесса сушки для различных температур (табл. 6.).

После двухкратной дистилляции образцы иодида цезия были проанализированы на спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Предполагается, что трудноудаляемые примеси находятся в форме оксидов или иодидов металлов и концентрируются в кубовом остатке в дистилляционной ампуле. Сертификаты качества, которые предоставили компании, имеют достаточно узкий элементный анализ, однако из таблицы 7 видно, что образцы, полученные нами, превосходят коммерческие по всем имеющимся для сравнения примесям.

Таблица 6. Коэффициент диффузии и длительность процесса сушки иодида цезия при различных температурах

Иодид цезия CsI	T, C	D, м ² /с	τ, с
	70	$2,18 \cdot 10^{-3}$	2580
	90	$5,21 \cdot 10^{-3}$	1140
	100	$8,82 \cdot 10^{-3}$	840
	170	$3,93 \cdot 10^{-2}$	180

Таким образом, установлено, что комбинация вакуумной сушки и высокотемпературной дистилляции позволяет получать иодид цезия высокой чистоты квалификации 99,999% (5N).

Таблица 7. Содержание примесей в особо чистом CsI, полученном в лаборатории, и в образцах крупных производителей

Примесь	ИОНХ РАН, C×10 ⁻⁴ , масс. %	Sigma-Aldrich №203033, C×10 ⁻⁴ , масс. %	Alfa-Aesar №10992, C×10 ⁻⁴ , масс. %
Al	0,5	0,8	1
Ca	1	1	1,4
Fe	0,2	0,9	0,8
Ba	0,4	0,8	0,7
Na	0,6	1,3	2,1
Rb	0,7	1,5	1,2
Zn	0,7	4	2,2
Sr	0,4	1,2	1,5
Ti	0,4	0,9	1,1
Cu	0,5	1,1	1,3

5. Синтез тонких пленок CsSnI₃ со структурой перовскита

Разработанные методики глубокой очистки иодидов олова и цезия позволили получить перовскитные тонкие пленки и определить влияние чистоты исходных компонентов на оптические свойства пленок.

Синтез CsSnI₃ осуществляли путем растворения CsI 99,999% (5N) и SnI₂ чистотой 99 % (образец II) и 99,999% (5N) (образец I) в 3 мл ДМФА (N,N-диметилформамид, 99%, "Aldrich") с использованием ультразвуковой бани мощностью 10 Вт в течение 30 мин., с получением желто-оранжевого раствора. Пленки CsSnI₃ со структурой перовскита изготавливались методом spin-coating по схеме:

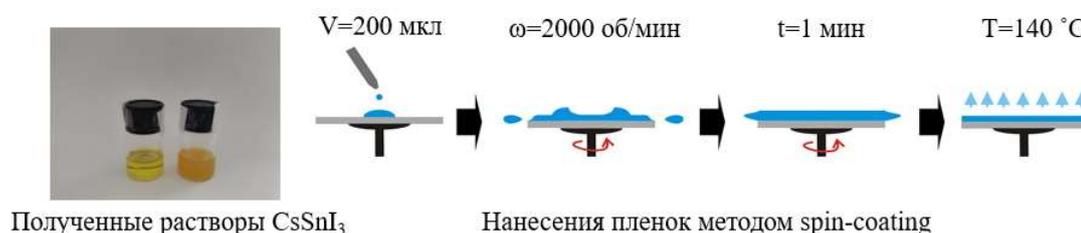


Рис.13. Схема нанесения пленок CsSnI₃ методом spin-coating

На рис. 14а представлены дифрактограммы соединений со структурой перовскита, полученных из прекурсоров разной степени очистки, и рассчитаны параметры элементарной ячейки CsSnI₃, кристаллизующегося преимущественно в орторомбической сингонии (пр. гр. *Pnmm*) $a=7.759(7)$ Å, $b=5.821(3)$ Å, $c=4.847(2)$ Å. Расщепление рефлексов может быть связано с присутствием фазы CsI,

характеризующейся максимальной интенсивностью на 27.6° , которая так же кристаллизуется в процессе формирования пленки. На основании данных РФА можно сделать вывод о том, что процесс кристаллизации пленки из раствора протекает инконгруэнтно и образуются две фазы: орторомбическая CsSnI_3 и кубическая CsI . На рис. 14б,в,г представлены микрофотографии тонких пленок CsSnI_3 , полученные в режиме РЭМ. Как видно, в обоих образцах формировались микроstructures в виде зерен с размерами 100-200 нм.

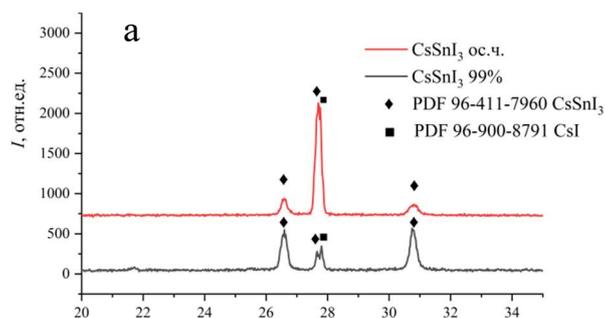


Рис.14. а - дифрактограммы полученных соединений со структурой перовскита

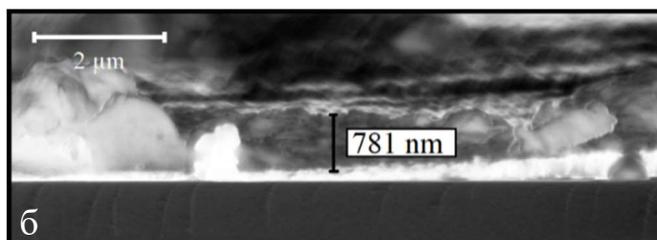


Рис.14. б - толщина синтезируемых пленок

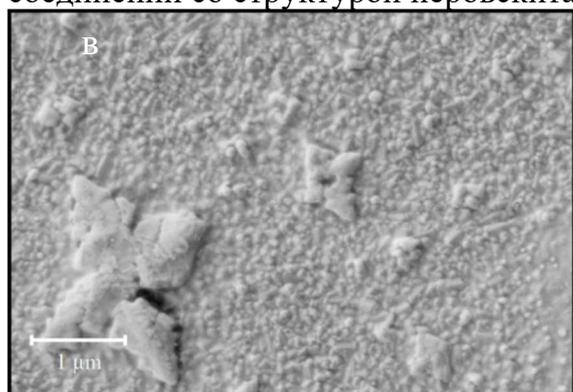


Рис.14. в - микрофотография тонкой пленки II CsSnI_3

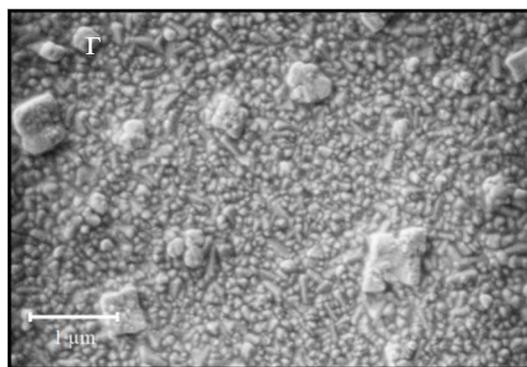


Рис.14. г - микрофотография тонкой пленки I CsSnI_3

Для образца II наблюдалось присутствие больших агломератов порядка 1 мкм, тогда как для образца I размер агломератов не превышал 500 нм. Это может быть связано с наличием примесей в исходном компоненте образца II, что существенно влияет на кристаллизацию перовскита. Была оценена толщина синтезируемых пленок, значение которой составляет 780 ± 10 нм (рис. 14б).

Результаты энергодисперсионного анализа (Рис. 15) пленки I CsSnI_3 также свидетельствуют о незначительных отклонениях содержания Cs и Sn в разных точках пленки полученного соединения (Табл. 8), которые соответствуют 0,8 ат. % для цезия и 0,7 ат. % для олова. Полученные пленки по составу $\text{Cs}_{20.5}\text{Sn}_{19.4}\text{I}_{59.9}$ близки к стехиометрическому CsSnI_3 .

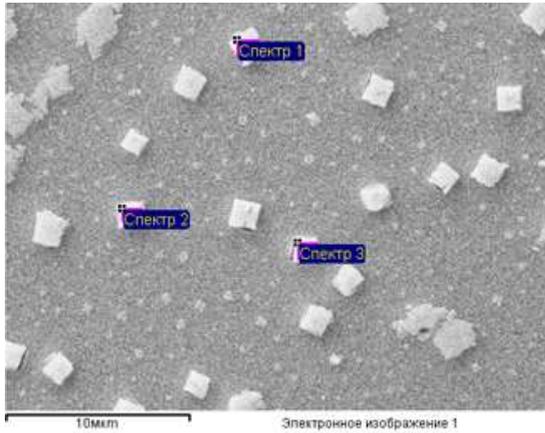


Рис. 15. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия пленки I CsSnI₃

Таблица 8. Элементный состав пленки I CsSnI₃

Спектр	Sn, ат.%	I, ат.%	Cs, ат.%
Спектр 1	19.7	59.3	21
Спектр 2	19.6	60.2	20.2
Спектр 3	19.1	60.4	20.5
Среднее	19.4±0.8	59.9±1.3	20.5±0.7
Стехиометрия	20	60	20

На рис. 16а представлена зависимость коэффициента поглощения α для тонких пленок со структурой перовскита CsSnI₃ от длины волны падающего света. Расчет коэффициента поглощения основывался на зависимости оптической плотности от толщины светопоглощающего слоя и производился по закону Ламберта-Бера: $A = \lg \frac{I_0}{I}$; $I = I_0 e^{-\alpha d}$; $\alpha = \frac{2,30258 \cdot A}{d}$. Как видно из рис. 16а, оба образца имеют высокие значения $\alpha \sim 4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, что указывает на перспективы применения SnI₂ высокой чистоты для синтеза перовскита состава CsSnI₃ в солнечной энергетике.

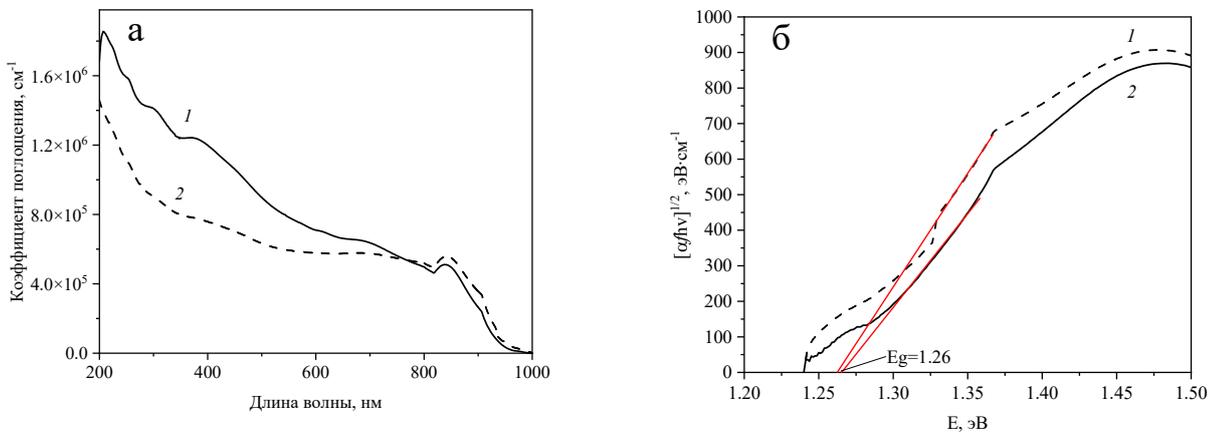


Рис.16. а – зависимость коэффициента поглощения пленок CsSnI₃ от длины волны 1 - CsSnI₃ из 99,999% SnI₂ (образец I), 2- CsSnI₃ из 99% SnI₂ (образец II); б – определение E_g пленок CsSnI₃ в координатах Тауца, 1 - CsSnI₃ из 99,999% SnI₂ (образец I), 2 - CsSnI₃ из 99% SnI₂ (образец II)

Для оценки величины ширины запрещенной зоны полупроводника E_g по экспериментальным спектрам оптического поглощения мы использовали метод Тауца [9], который описывает зависимость α прямого полупроводника от энергии фотона в виде уравнения: $\alpha hv^x = B(hv - E_g)$. Исходя из коэффициентов поглощения α для образцов I и II были построены зависимости $[\alpha hv]^{1/2}$ от энергии фотонов

(Рис. 16б). Для каждого графика определялся линейный участок, который экстраполировался до пересечения с осью абсцисс; точка пересечения, с которой соответствует значению E_g . Относительная погрешность определения линейного коэффициента поглощения составляет $\Delta\alpha/\alpha \sim \pm 3\%$. Полученное значение E_g для обоих образцов составило 1.26 ± 0.03 эВ, что коррелирует с данными [10], согласно которым для поликристаллической пленки перовскита CsSnI_3 значение E_g варьируется в пределах от 1.3 до 1.35 эВ.

Также для определения E_g были записаны спектры диффузного отражения (СДО), которые были обработаны с использованием функции Кубелки–Мунка [11] $F(R)$ (К-М) $F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$, где R – коэффициент отражения, определяемый экспериментально. Погрешность измерения СДО составляет $\Delta R \sim \pm 1\%$. Из рис. 17а видно, что в области края поглощения пленки образца II присутствуют два линейных участка $E_g = 1.24 \pm 0.01$ эВ и $E_g = 1.36 \pm 0.01$ эВ, что можно объяснить наличием плотности дефектных состояний в запрещенной зоне. На спектрах диффузного отражения пленки образца I имеется один линейный участок $E_g = 1.28 \pm 0.01$ эВ (Рис.17б).

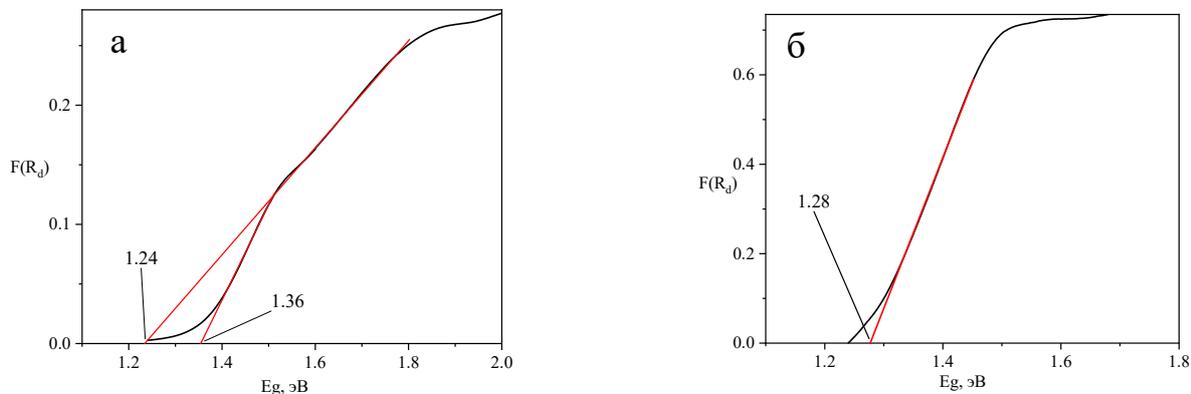


Рис.17. Определения E_g по функции Кубелки – Мунка, а – CsSnI_3 из SnI_2 99 % (образец II), б - CsSnI_3 из SnI_2 99,999 % (образец I)

Применение исходных компонентов высокой чистоты для синтеза перовскитных тонких пленок CsSnI_3 позволяет увеличить их коэффициент поглощения, что является важной характеристикой светопоглощающего слоя солнечного элемента. Показано, что оптическая ширина запрещенной зоны для полученных пленок перовскита, синтезированного из высокочистого SnI_2 , составляет 1.28 эВ и имеет меньшее количество дефектных состояний в запрещенной зоне, которая попадает в диапазон от 1.0 до 1.8 эВ, что соответствует спектральной области

солнечной радиации, на которую приходится 50% мощности излучения, и, в свою очередь, свидетельствует о перспективах использования CsSnI_3 , синтезированного из компонентов высокой чистоты, в производстве перовскитных солнечных элементов.

Выводы

1. Впервые реализованы стадии глубокой очистки безводных хлоридов олова по разработанной методике, исключающей контакт веществ как во время синтеза, так и во время очистки с атмосферой воздуха. Путем комбинации методов адсорбции активированным углем БАУ и ректификации на насадочной колонне, работающей в адиабатическом режиме, получены образцы SnCl_2 и SnCl_4 квалификации 5N с содержанием лимитирующих примесей (Cd, Pb, Co, V и Ni) порядка $1 \cdot 10^{-4}$ масс. %, что соответствует требованиям по их содержанию согласно регламентам Международного совета по гармонизации технических требований к фармацевтическим препаратам для человека (ICH).

2. Проведено комплексное физико-химическое исследование полученных образцов хлоридов олова методами ИК-, КР-, и ЯКР-спектроскопии, что позволило идентифицировать эти вещества, а также подтвердить их молекулярное и кристаллическое строение. Содержание примесей определено методами газожидкостной хроматографии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Установлено, что их суммарное содержание не превышает $1 \cdot 10^{-3}$ масс. %. Полученные образцы переданы на хранение в постоянно действующую Выставку-коллекцию веществ особой чистоты ИХВВ РАН.

3. Впервые комбинацией методов синтеза в трехсекционной ампуле, адсорбции на колонне с активированным углем БАУ и высокотемпературной ректификации на колонне насадочного типа получены образцы SnI_2 с содержанием металлических примесей менее $1 \cdot 10^{-3}$ масс. %, который может оказаться перспективным для применения в солнечной энергетике для улучшения оптических свойств светопоглощающего слоя солнечного элемента.

4. Разработана методика получения высокочистого иодида цезия. Установлено, что комбинация синтеза из раствора, вакуумной сушки и высокотемпературной дистилляции позволяет получать CsI квалификации 5N, что является лучшим

результатом по сравнению с имеющимися коммерческими аналогами фирм «Alfa-Aesar» и «Sigma-Aldrich».

5. Исследовано влияние степени чистоты исходных компонентов на оптические свойства тонких пленок CsSnI_3 на основе йодидов олова и цезия высокой чистоты. Показано, что образцы, синтезированные с использованием SnI_2 высокой чистоты, обладают наибольшим коэффициентом поглощения, а ширина запрещенной зоны изменяется от 1,36 эВ до 1,28 эВ, что говорит о перспективности использования полученных высокочистых веществ в солнечной энергетике.

Список цитируемой литературы

1. *Prokopchuk E., Aleksandrova A., Kravchenko I.* Analgesic activity of new complex compounds SnCl_4 with salicyloylhydrazones of benzaldehyde and brombenzaldehyde // *Journal of Education, Health and Sport.* – 2019. – V. 9. – №. 2. – P. 156-164.
2. *Alexandrova O.I., Kravchenko I.A., Prokopchuk O.G.* Anticonvulsant and antidepressant activity of new complexes of SnCl_4 with salicyloylhydrazones of benzaldehyde and 4-brombenzaldehyde by oral administration. // *Odes Med J.* – 2015.– V. 5. – P. 24-7.
3. *Polo L. et al.* The distribution of the tumour photosensitizers Zn(II) -phthalocyanine and Sn(IV) -etiopurpurin among rabbit plasma proteins // *Cancer Lett.* – 1992. – V. 66. – №. 3. – P. 217-223.
4. *Bernardo Filho M. et al.* Plasma proteins labelling with $^{99\text{m}}$ technetium // *Arquivos de Biologia e Tecnologia.* – 1990. – V. 33. – №. 4. – P. 811-817.
5. *Støving C. et al.* Development and validation of an ICP-OES method for quantitation of elemental impurities in tablets according to coming US pharmacopeia chapters // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2013. – V. 84. – P. 209-214.
6. *Ahmad M. et al.* Structural, electronic and optical properties of CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) for energy storage and hybrid solar cell applications // *J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 705. – P. 828-839.
7. *Lyu M. et al.* Addressing toxicity of lead: progress and applications of low-toxic metal halide perovskites and their derivatives // *Adv. Energy Mater.* – 2017. – V. 7. – №. 15. – P. 1602512.
8. *Van den Berg J. M.* The crystal structure of SnCl_2 // *Acta Crystallogr.* – 1961. – V. 14. – №. 9. – P. 1002-1003.
9. *Tauc J.* The Optical Properties of Solids // ed. F. Abeles. North Holland, Amsterdam, 1970.
10. *Chen Z., Yu C., Shum K. et al.* Photoluminescence study of polycrystalline CsSnI_3 thin films: Determination of exciton binding energy // *J. Lumin.* – 2012. – V. 132. – №. 2. – P. 345.
11. *Kiyek V.M., Birkhölzer Y.A., Smirnov Y. et al.* Single-source, solvent-free, room temperature deposition of black γ - CsSnI_3 films // *Adv. Mater. Interfaces.* – 2020. – V. 7. – №. 11. – P. 2000162.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Бреховских М. Н., **Мастрюков М. В.**, Корнев П. В. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. №. 9. С. 1029. DOI: 10.1134/S0002337X1909001X
2. **Мастрюков М. В.**, Бреховских М. Н., Климова В. М. и др. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. №. 10. С. 1107. DOI: 10.31857/S0002337X20100103
3. **Мастрюков М. В.**, Демина Л. И., Моисеева Л. В. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. №. 7. С. 57-62. DOI: 10.31857/S0044457X21070072
4. **Mastryukov M. V.**, Brekhovskikh M. N., Demina L. I., Moiseeva L. V., Fedorov V. A. // *Inorganic Materials.* – 2022. V. 58. №. 2. P. 177-182. DOI: 10.1134/S0020168522020108
5. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Tkachev A. V., **Mastryukov M. V.**, Brekhovskikh M. N. The purity of SnCl_4 as monitored by ^{35}Cl nuclear quadrupole resonance // *Mend. Comm.* 2022. V. 32. №.4. P. 567-569. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.07.044

6. **Мастрюков М.В.**, Бреховских М.Н., Гасанов А.А. Способ получения чистого тетрахлорида олова. Пат. 2768080 РФ, С1. опубл. 23.03.2022, Бюл. №9. – 11 с.: ил. (RU 2 768 080 С1)
7. **Мастрюков М.В.**, Бреховских М.Н., Корнев П.В., Гасанов А.А., Синтез и глубокая очистка иодидов олова // XVI Всероссийская конференция Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. Май 28-31 2018. Нижний Новгород, Россия, сборник тезисов, с.121
8. **Мастрюков М.В.**, Корнев П.В., Синтез иодидов олова в статическом вакууме // VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, апрель 10–13 2018, Москва, Россия, сборник тезисов, с.152-153
9. **Мастрюков М.В.**, Изучение методов синтеза и глубокой очистки SnI_2 // IX конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, апрель 9–12 2019, Москва, Россия, сборник тезисов, с.281-282
10. **Мастрюков М.В.**, Изучение кинетики процесса сушки иодида цезия // X Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, апрель 7-10 2020, Москва, Россия, сборник тезисов, с. 122-123
11. **Мастрюков М.В.**, Бреховских М.Н., Синтез и глубокая очистка тетрахлорида олова // XI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, апрель 6-9 2021, Москва, Россия, сборник тезисов, с.212-213
12. **Мастрюков М.В.**, Никонов К.С., Бреховских М.Н. Разработка методов синтеза и глубокой очистки SnI_2 // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, сентябрь 9-13 2019, Санкт-Петербург, Россия, сборник тезисов, с.341
13. **Мастрюков М.В.**, Влияние чистоты исходных веществ на эффективность солнечного элемента // XII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, апрель 4-8 2022, Москва, Россия, сборник тезисов, с.137
14. **Мастрюков М.В.**, Гасанов А.А., Бреховских М.Н. Синтез и глубокая очистка галогенидов олова (SnCl_4 , SnCl_2 , SnI_2) // XVII Всероссийская конференция Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение, июнь 7-10 2022, Нижний Новгород, Россия, сборник тезисов, с.108

Благодарности

Автор выражает признательность научному руководителю д.х.н. Бреховских М.Н., коллективу лаборатории высокочистых веществ ИОНХ РАН, д.х.н. Федорову В.А., д.х.н. Егорышевой А.В., д.х.н. Козюхину С.А., д.х.н. Кравченко Э.А., к.х.н. Деминой Л.И., к.х.н. Моисеевой Л.В., к.т.н. Гасанову А.А., к.т.н. Чувилиной Е.Л. за предоставленные возможности для работы, полезные советы и ценные комментарии.