

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Мазурина Максима Олеговича

«Синтез, структура и термодинамика органо-неорганических перовскитоподобных галогенидов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Представленная к защите диссертационная работа М.О. Мазурина посвящена экспериментальному исследованию термодинамики образования галогенидов со структурой перовскита. Вещества данного класса – как индивидуальные соединения, так и их твердые растворы – считаются перспективными материалами для создания на их основе различных фотоэлектрических устройств, в том числе недорогих и достаточно эффективных солнечных батарей нового поколения. Существующие проблемы деградации данных материалов безусловно требуют рассмотрения с позиции химической термодинамики как области физической химии, позволяющей охарактеризовать принципиальную устойчивость тех или иных веществ. Таким образом, **актуальность темы** диссертационной работы не вызывает сомнений как с точки зрения объекта исследования, так и предмета исследования.

В диссертационной работе успешно решены следующие конкретные задачи: синтезированы и аттестованы образцы галогенидов CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и твердых растворов $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($x = 0 - 1$), исследована кристаллическая структура и фазовые переходы этих твердых растворов, экспериментально определены стандартные энтальпии образования галогенидов и твердых растворов, рассчитаны их стандартные энтропии и энергии Гиббса образования, проведена термодинамическая оценка стабильности галогенидов и твердых растворов по отношению к распаду и реакциям взаимодействия с компонентами окружающей среды, предложен наиболее вероятный механизм деградации перовскитоподобных галогенидов и их твердых растворов.

Обработка и обсуждение экспериментальных и расчетных данных проведены грамотно, с учетом современных требований к физико-химическим исследованиям. Широкий спектр физических методов исследования, современная приборная база, а также серьезный анализ и сопоставлением полученных данных с имеющимся в литературе материалом, обеспечили **достоверность полученных результатов** и обоснованность выводов, сделанных на их основе.

Диссертационная работа по содержанию и структуре соответствует научно-квалификационной работе на соискание учёной степени кандидата наук. Диссертация изложена на 194 страницах, имеет классический формат и состоит из введения, трех разделов, заключения, списка литературных источников из 186 наименований и трех приложений.

В обзоре рассмотрено многообразие составов и структур перовскитоподобных галогенидов, разнообразие их физико-химических свойств и применений, в том числе в области фотовольтаики, освещены основные проблемы деградации перовскитоподобных галогенидов, ограничивающие внедрение последних в коммерческие устройства.

Второй раздел посвящен детальному описанию методологической части проведенного исследования – описанию методик синтеза, методики рентгеноструктурного анализа и оценки колебательной энтропии по его результатам, методики калориметрических и компьютерных экспериментов по молекулярно-динамическому моделированию. Все представленные методики описаны достаточно подробно и грамотно.

В третьем разделе приведены результаты проделанной работы и их обсуждение. Подробно описаны результаты рентгеноструктурного анализа твердых растворов, особое внимание уделено зависимостям структурных параметров от состава твердого раствора. Результаты определения термодинамических характеристик фазовых переходов рассмотрены не изолированно, а с позиции взаимосвязи со структурными характеристиками твердых растворов. Отдельный блок посвящен результатам экспериментального определения стандартных термодинамических функций индивидуальных перовскитоподобных галогенидов CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): энтальпий, энтропий и энергий Гиббса образования из бинарных галогенидов и простых веществ. Большое внимания уделено сравнению термодинамических величин данных соединений с аналогичными родственными органо-неорганическими галогенидами $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в разрезе обсуждения устойчивости перовскитных систем относительно бинарных галогенидов. Достаточно подробно описаны результаты экспериментального определения энтальпии смешения и оценки энтропии смешения, а также представлен сравнительный термодинамический анализ процессов образования твердых растворов. Большой блок результатов составляет термодинамический анализ устойчивости CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в разнообразных реакциях взаимодействия с компонентами атмосферы.

К наиболее научно значимым и новым результатам относятся:

- Новые кристаллохимические данные для исследованных объектов и корреляция между температурами, энтальпиями фазовых переходов и характеристиками искажений перовскитоподобной слоистой структуры.

- Значения температур Дебая и величин колебательной энтропии смешения в твёрдых растворах и подтверждение факта о доминирующем вкладе конфигурационной энтропии для твердых растворов.

- Термодинамические характеристики рассматриваемых веществ: значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса реакций образования индивидуальных галогенидов ряда CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

- Термодинамические характеристики процессов смешения в системах $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$,

- Температуры и энтальпии фазовых переходов в твердых растворах ряда $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$.

- Сравнительный анализ устойчивости соединений CsPbX_3 и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) относительно простых галогенидов.

- Анализ устойчивости твердых растворов $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ относительно чистых компонентов и промежуточных составов.

- Пути деградации изученных галогенидов с позиций рассчитанных стандартных энергий Гиббса распада, влияние парциальных давлений компонентов атмосферы на их устойчивость и анализ основных тенденций устойчивости в ряду рассматриваемых галогенидов..

Представленные результаты имеют **фундаментальную и прикладную значимость**. В целом, полученные в диссертации результаты и выводы вносят вклад в создание фундаментальных представлений о взаимосвязи между составом, структурой, термодинамическими свойствами сложных галогенидов. Возможность применения полученных результатов на практике также достаточно очевидна, поскольку приведенные термодинамические характеристики могут быть использованы для термодинамического анализа и оценки устойчивости материалов на основе изученных соединений, перспективных прежде всего для фотовольтаики.

Диссертация написана хорошим научным языком, иллюстративный материал информативен. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. Результаты прошли хорошую апробацию: 5 статей в ведущих профильных изданиях, доложены на конференциях.

По тексту работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. В разделе 3.2 акцентируется внимание на экстремальном характере зависимостей температур фазовых переходов в ряду $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$. Имеется ли у автора какая-либо интерпретация наблюдаемой экстремальности?

2. В разделе 3.3.3 автор заключает, что в реакции образования сложных галогенидов из бинарных «энтропийный фактор становится доминирующим для соединений метиламмонийного ряда». Как можно интерпретировать большой вклад энтропии в случае соединений с органическим катионом?

3. Некоторые из рассмотренных реакций деградации с участием паров воды содержат в качестве продуктов кристаллические галогениды цезия или гидроксид цезия. Эти вещества являются довольно гигроскопичными, и их нахождение во влажной атмосфере должно приводить к смещению равновесия в сторону образования насыщенных растворов продуктов деградации. Не является ли, тогда, свободная энергия данных процессов недооцененной?

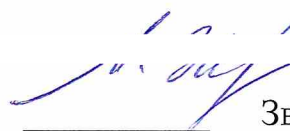
4. Оценка энергии Гиббса смешения для твердых растворов при температурах выше комнатной основывается на предположении независимости энтальпии и энтропии смешения от температуры, что справедливо только в случае нулевой или пренебрежимо малой величины избыточной теплоемкости. Однако существование избыточной теплоемкости приводит и к существованию избыточной энтропии, хотя в работе автор утверждает существование избыточной энтропии, имеющей колебательную природу. Нет ли противоречия в пренебрежении избыточной теплоемкостью?

Приведенные замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Задачи работы, круг объектов, способы решения и полученные результаты свидетельствуют о том, что диссертация М.О.Мазурина является результатом сложного, целенаправленного исследования и представляет собой научно-квалификационную работу, выполненную на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Полученные результаты вносят заметный вклад в актуальное направление современных исследований в области физической химии материалов. Содержание работы однозначно соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия.

Таким образом, представленная диссертационная работа «Синтез, структура и термодинамика органо-неорганических перовскитоподобных галогенидов» по своей актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов соответствует п.9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», а ее автор, Мазурин Максим Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент,
доктор химических наук,
профессор,
профессор кафедры химической
термодинамики и кинетики
ФГБОУ ВО «Санкт-
Петербургский государственный
университет»



Зверева Ирина Алексеевна

10.06.2024

Почтовый адрес:
190034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9.
Тел.: +7-904-330-50-19,
эл. почта: irina.zvereva@spbu.ru



И.И. Константинова
заверяю
И.О. начальника отдела кадров №3
И.И. Константинова
10.06.2024



Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей

Текст документа размещен
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>