

## ОТЗЫВ

официального оппонента Хван Александры Вячеславовны 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.

Диссертационная работа М.О. Мазурина посвящена анализу термодинамических свойств твердых растворов перовскитоподобных галогенидов, а также установлению композиционных зависимостей структурных и термодинамических характеристик. Вопрос о природе стабилизации твердых растворов перовскитоподобных галогенидов является важным как для разработки, так и для прогнозирования эксплуатационных характеристик этих материалов. Таким образом, данная работа является **актуальной**, как с точки зрения фундаментальных, так и прикладных вопросов физической химии.

Диссертационная работа состоит из введения, трёх разделов, заключения, списка литературы и трёх приложений. Текст работы изложен на 194 страницах машинописного текста, включая 29 таблиц и 38 рисунков. Список литературы содержит 186 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность тематики, сформулированы основные цели, задачи и научная новизна исследования, приведены положения, выносимые автором на защиту работы и сведения об апробации работы.

**В первой главе** проведен анализ последних структурных исследований перовскитоподобных галогенидов, областей их применения, проблем их деградации. Особое внимание уделено структурным особенностям, устойчивости и фотодеградациии перовскитоподобных галогенидов на основе твердых растворов. На основании литературного обзора была обоснована цель исследования и поставлены задачи. В качестве цели работы выбрано систематическое экспериментальное исследование термодинамики образования перовскитоподобных галогенидов состава  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), твёрдых растворов замещения состава  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  и  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ , а также установление композиционных зависимостей структурных и термодинамических характеристик.

**Во второй главе** подробно описаны исходные материалы, методики проведения экспериментов и молекулярно-динамического моделирования.

**В третьей главе** приведены результаты работы. Представлено подробное описание синтеза и структурного анализа соединений. Представлены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов. В частности установлено нелинейное изменение величины ромбических искажений и наличие составов с выраженным отличием в характерах этих изменений в ряду твердых растворов  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)$ . Приведены результаты определения термодинамических свойств исследуемых веществ (тригалогенблумбатов и рядов твердых растворов

$APb(Cl_{1-x}Br_x)_3$ , ( $A=CH_3NH_3^+, Cs^+$ )), в частности стандартных энтальпий образования, стандартных энтропий и представлен анализ изменения стандартных энергий Гиббса.

В заключительной части работы представлены выводы по проведенному исследованию.

**Научная новизна работы заключается в следующем:**

1. впервые проведён подробный структурный анализ (в том числе эволюции ромбических искажений) твёрдых растворов  $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3$  и  $CH_3NH_3Pb(Cl_{1-x}Br_x)_3$  с шагом замещения  $\Delta x = 0,1$ ;
2. впервые получены экспериментальные значения стандартных энтальпий образования для всего ряда тернарных галогенидов  $CsPbX_3$  ( $X = Cl, Br, I$ ), проведено сравнение термодинамики образования данных соединений и соединений ряда  $CH_3NH_3PbX_3$  ( $X = Cl, Br, I$ ), проведён термодинамический анализ стабильности данных соединений относительно внешних агентов и предложены наиболее вероятные пути деградации рассматриваемых материалов с термодинамической точки зрения;
3. впервые получены и проанализированы температуры и энтальпии фазовых переходов в твёрдых растворах  $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3$  в широком диапазоне составов, проанализирована их взаимосвязь со структурными параметрами данных твёрдых растворов, показан сложный немонотонный характер их изменения в ряду данных твёрдых растворов;
4. впервые получены экспериментальные значения энтальпий смешения твёрдых растворов состава  $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3$  и  $CH_3NH_3Pb(Cl_{1-x}Br_x)_3$ , продемонстрирован сложный немонотонный характер их изменения в ряду;
5. впервые дана экспериментальная оценка колебательной энтропии смешения твёрдых растворов состава  $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3$  и  $CH_3NH_3Pb(Cl_{1-x}Br_x)_3$ , продемонстрировано её значительное влияние на термодинамическую стабильность твёрдых растворов ряда  $CH_3NH_3Pb(Cl_{1-x}Br_x)_3$ ; впервые дана экспериментальная оценка свободной энергии Гиббса смешения обозначенных твёрдых растворов, проанализировано влияние образования твёрдого раствора на термодинамические характеристики реакций деградации перовскитоподобных галогенидов.

**Теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем:**

1. полученные в работе термодинамические характеристики тернарных галогенидов  $CsPbX_3$  ( $X = Cl, Br, I$ ) и твёрдых растворов состава  $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3$  и  $CH_3NH_3Pb(Cl_{1-x}Br_x)_3$ , а также характеристики фазовых переходов в данных системах носят фундаментальный справочный характер и могут быть использованы в дальнейшем для проведения различного рода термодинамических расчётов, оценок границ термодинамической устойчивости обозначенных материалов в специфических условиях и оценок принципиальной возможности взаимодействия данных веществ с другими материалами, используемыми в различных потенциальных устройствах на их основе;
2. полученные экспериментальные термодинамические характеристики могут быть использованы исследователями, использующими методы вычислительной химии в приложении к проблемам перовскитоподобных галогенидов и их твёрдых растворов, для



верификации проводимых расчётов, а также для поиска путей улучшения качественных характеристик последних;

3. полученные закономерности изменения структурных и термодинамических величин в рядах рассматриваемых твёрдых растворах замещения имеют фундаментальное значение и могут быть полезны для развития и расширения существующих теорий твёрдых растворов.

Полученные в диссертационной работе **результаты и выводы соответствуют поставленным целям и задачам** и не вызывают сомнения в их достоверности и надежности. Защищаемые положения обоснованы. Материалы диссертации опубликованы в рецензируемых научных журналах и прошли апробацию на международных и российских конференциях. Текст автореферата отражает содержание диссертации.

Представленная исследовательская работа, выполненная М.О. Мазуриным, обладает новизной и имеет определенное теоретическое и практическое значение. Продолжение работ в данном направлении может служить основой для создания новых материалов. Результаты исследований могут быть включены в содержание лекций и практических занятий по курсам физической химии.

При ознакомлении с диссертацией возникли **следующие вопросы и замечания**:

1. В процессе синтеза образцов использовался вакуум, однако в тексте диссертации не указан его уровень.
2. Автор подробно указал чистоты исходных веществ, однако в тексте отсутствуют данные о чистоте вспомогательных веществ (в частности этанола)
3. В тексте диссертации указано, что основным методом аттестации образцов служил рентгеновский фазовый анализ, однако непонятно каким образом контролировался химический состав образцов.
4. В описании калориметрических экспериментов не указана атмосфера, в которой проводился эксперимент. В части ДСК экспериментов было бы неплохо указать чистоту используемого азота.
5. В работе используется аппроксимация функции энергии Гиббса смешения полиномом Редлих-Кистера, однако не представлены используемые параметры.

## **Заключение**

Несмотря на высказанные замечания, диссертационная работа Мазурина Максима Олеговича «Синтез, структура и термодинамика органо-неорганических перовскитоподобных галогенидов» представляет собой законченное научное исследование. Разделы работы взаимосвязаны, а выводы находятся в соответствии с полученными автором результатами. Результаты работы опубликованы в 5 статьях в рецензируемых научных журналах и изданиях, определённых ВАК и Аттестационным советом УрФУ, представлены на 1 российской конференции. Содержание автореферата отражает материал и выводы диссертации. Диссертационная работа соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия и соответствует требованиям п.9. «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», то есть представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена важная для развития физической химии

научная проблема. Полагаю, что Мазурин Максим Олегович заслуживает присуждения ему степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:



Хван А.В.

Сведения об официальном оппоненте:

Хван Александра Вячеславовна,

доктор химических наук,

главный научный сотрудник лаборатории химической термодинамики

Химического факультета

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова»

Почтовый адрес: 119991, Москва,

Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1,

МГУ, химический факультет

Телефон: 7 (495) 939 22 80

Эл. почта: [khvanav@my.msu.ru](mailto:khvanav@my.msu.ru)

“ 7 “ июня 2024 года

