

Отзыв

на автореферат диссертации Мазурина Максима Олеговича

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

Интерес к перовскитоподобным галогенидам связан с их уникальными оптическими и фотоэлектрическими свойствами, позволяющими использовать их в качестве светопоглощающих материалов. Для оценки возможности использования этих соединений при создании солнечных батарей нового поколения необходим термодинамический анализ процессов их образования и эксплуатации в реальных условиях работы фотоэлементов, проведение которого затруднительно в виду отсутствия экспериментальных термодинамических данных.

Целью работы Мазурина М.О. является систематическое экспериментальное исследование термодинамики образования перовскитоподобных галогенидов состава CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), твёрдых растворов замещения составов $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, а также установление композиционных зависимостей их структурных и термодинамических характеристик.

В ходе исследования автор синтезировал серию образцов CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($x = 0,1-0,9$) путем кристаллизации из растворов и твердофазными методами; выполнил их аттестацию с использованием комплекса физико-химических методов. Мазурин М.О. использовал методы полнопрофильного анализа ле Бейля и Ритвельда для установления кристаллической структуры; метод дифференциальной сканирующей калориметрии для установления температур и энтальпий фазовых переходов; метод калориметрии растворения для определения стандартных энтальпий образования; метод молекулярной динамики для компьютерной симуляции твердых растворов.

Автор исследования впервые определил температуры и тепловые эффекты фазовых переходов в твёрдых растворах $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ и показал нелинейность их изменения от состава твёрдого раствора во всём диапазоне x ($x = 0-1$ с шагом $\Delta x =$

0,1), установил согласованность этих изменений с основными тенденциями в эволюции ромбических искажений и углов взаимного поворота октаэдров в кристаллических решетках перовскитов. Мазурин М.О. экспериментально определил стандартные энтальпии образования и энтропии тройных галогенидов CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), энтальпии смешения в рядах твердых растворов $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ при 298,15 К, рассчитал стандартные энергии Гиббса образования из бинарных галогенидов и простых веществ и энергии Гиббса смешения твердых растворов, провел подробный анализ полученных величин и закономерностей их изменения. В работе впервые проанализирована термодинамика взаимодействия твердых растворов $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ с компонентами атмосферы. Автором установлено, что влияние природы и состава продуктов реакций деградации на термодинамические характеристики данных реакций значительно превышает стабилизирующее влияние избыточной энергии Гиббса смешения твердых растворов и в целом определяет зависимость свободной энергии реакций деградации твердых растворов перовскитоподобных галогенидов от их состава.

Несомненными достоинствами работы являются использование комплекса физико-химических методов для характеристики объектов исследования; детальный анализ структурных особенностей перовскитов и установление связи между структурными и энергетическими характеристиками веществ и твердых растворов на их основе; а также расчет термодинамики взаимодействия твердых растворов $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ с компонентами атмосферы, что является актуальным для их практического применения в фотовольтаике.

Вместе с тем, у рецензента имеется ряд замечаний к тексту автореферата:

1. как можно объяснить немонотонную зависимость (наличие нескольких максимумов и минимумов) экспериментально определенной энтальпии смешения $\Delta_{\text{см}}H^\circ_x$ от состава твердого раствора в системе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ (Рисунок 9(б) на стр.18).

2. На стр.5 автореферата указано, что синтез некоторых объектов исследования проходил путем кристаллизации из насыщенных растворов. Учитывалось ли каким-то образом содержание воды в образцах?

Отмеченные замечания не носят принципиального характера и не влияют на положительную оценку диссертации Мазурина М.О. Содержание работы полностью соответствует специальности 1.4.4 – физическая химия. Полученные результаты исследования, выполненного соискателем, вносят существенный вклад в термодинамику перовскитов, имеют как фундаментальный справочный характер, так и могут быть использованы для дальнейших практических термодинамических расчетов.

На основании вышеизложенного считаю, что представленная диссертационная работа по своей актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней в УрФУ», а ее автор, Мазурин Максим Олегович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Корытцева Анастасия Константиновна
кандидат химических наук
специальность 02.00.04 – физическая химия
ученое звание доцент,
доцент кафедры химии твердого тела
химического факультета Федерального государственного
автономного образовательного учреждения
высшего образования "Национальный
исследовательский Нижегородский
государственный университет
им. Н.И. Лобачевского"

11/10
А.К.Корытцева
«17» июня 2024 г.

Адрес: 603022, Нижний Новгород,
пр. Гагарина, д.23, корп.2
Тел. 8(831)462-32-34,
e-mail: koak@chem.unn.ru

