

ОТЗЫВ официального оппонента
о диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук Петрова Андрея Андреевича
на тему: «Кристаллизация гибридных перовскитов $APbX_3$ ($A = CH_3NH_3^+$, $HC(NH_2)_2^+$; $X = I, Br^-$) из апротонных растворителей»
по специальности 02.00.21 – «Химия твёрдого тела»

Гибридные перовскиты – это один из интересных и относительно новых классов веществ, и перспективы их применения уже охватывают различные и широкие области науки и технологии. Поэтому исследования процессов получения плёнок на основе гибридных перовскитов включают комплекс фундаментальных задач, имеющих и прикладное значение. Цели диссертации А.А. Петрова прямо связаны с получением и изучением новых фотоактивных материалов, анализом совокупности факторов, определяющих их свойства и методы получения. Диссертация является очередным этапом развития исследований в области материалов фотовольтаики и оптоэлектроники, проводимых на Факультете Наук о материалах, Лаборатории новых материалов для солнечной энергетики. Как правило, работы, выполненные на факультете Наук о материалах МГУ, включают в себя принципиально важные и новые научные идеи и практические разработки. Это относится и к рецензируемой работе А.А. Петрова.

Актуальность темы диссертации и полученных результатов определяется уже указанными выше направлениями работы, в первую очередь, задачами направленного получения фотоактивных соединений, новых светопоглощающих материалов, научно-обоснованных походов к исследованию процессов получения материалов солнечной энергетики. Перспективные цели исследования А.А. Петрова направлены на развитие растворных методов, имеющих безусловное практическое значение в отношении получения материалов на основе гибридных перовскитов.

Рекомендации и выводы, следующие из содержания диссертации, безусловно, имеют научную и практическую значимость, основные **положения обоснованы**. Объем работы достаточно велик, более 200 страниц, но это, в свою очередь, связано с обширными исследованиями, проведенными автором: содержание работ, описание и обсуждение результатов представлены во вполне лаконичной и концентрированной форме. Четко поставлены цели работы, их обоснование. Структура работы – традиционная: 4 основных раздела – введение, литературный обзор (около 55 стр.), экспериментальная часть, результаты и обсуждение, а также 3 дополнительных раздела (выводы, благодарности, список литературы) и два Приложения (установленные составы насыщенных растворов и дифрактограммы образцов).

Достоверность экспериментальных результатов, полученных с применением современной приборной базы, теоретических и эмпирических выводов, основанных на указанных данных, не вызывают сомнений. Результаты опубликованы в четырех статьях в высокорейтинговых международных журналах, апробированы в докладах на 14 конференциях различного уровня (в автореферате представлены избранные тезисы).

Новизна исследования и его результатов определяется как объектами работы, так и выводами, направленными на развитие теории и методов, как получения, так и анализа процессов синтеза фотоактивных материалов. Можно согласиться с автором, что отсутствие комплекса данных о возможных продуктах кристаллизации и способах контроля процессов, применяемых в растворных методах получения гибридных перовскитов, является определенным препятствием для развития практических методов синтеза соответствующих гибридных материалов. Решение этих проблем составляло цели работы. Вместе с тем, следует подчеркнуть, что содержание работы носит выраженный фундаментальный характер. Например, выводы о формировании промежуточных фаз (кристаллосольватов), их кристаллохимическое исследование, детальный анализ и систематизация

структур. Также можно указать на детальное и аргументированное обсуждение и выводы, касающиеся роли комплекса факторов и параметров в контроле фазового состава, морфологии и функциональных характеристик материалов на основе гибридных перовскитов. Можно выделить один из важных и интересных выводов, касающихся «наследования» морфологии промежуточно образующихся кристаллосольватов при использовании растворных методов получения целевых материалов – гибридных перовскитов.

В целом, работа включает значительно б'ольший объем фундаментальных результатов, выполнена на высоком уровне, производит исключительно благоприятное впечатление. Очевидно, что автор критически относился ко всем своим (и не только) экспериментальным результатам, все теоретические выводы продуманы и аргументированы.

Основные замечания и вопросы по содержанию диссертации:

1. Что можно сказать о механической устойчивости получаемых пленок? Этот вопрос важен, особенно с учетом практических аспектов их использования.

2. Стр. 86. Автор пишет о «более высокой термодинамической стабильности перовскита MAPbBr_3 в сравнении с перовскитом MAPbI_3 ». Что имеется в виду при таком сравнении (термодинамической стабильности)? Более широкий диапазон термодинамических параметров существования того или иного перовскита? Следует пояснить, почему именно это приводит к «кристаллизации, а не формированию фаз кристаллосольватов».

3. Обсуждению растворимости уделена значительная часть работы, В то же время, возникает вопрос, не предпринимались ли попытки рассмотреть или проанализировать параметры, диаграммы растворимости на основе хотя бы относительно известных термодинамических моделей (модели Питцера или более простых приближений)? Возможно, для объектов диссертации эти известные методы неприменимы? В любом случае, этому следовало уделить

внимание. Кроме того, автор указывает: «Для каждого состава растворимость определяли по двум экспериментам. В случае расхождения полученных значений более, чем на 5%, проводилось дополнительное измерение». То есть были получены количественные данные. Но почему же они не табулированы?

4. Вызывает некоторое возражение формулировка пункта 4 выводов, а именно: «основными факторами экспериментального контроля ... являются катионный и анионный состав прекурсорного раствора, природа растворителя и температура...». Это чрезмерно общий вывод (отчасти это относится и к пункту 3). Может быть, надо тогда указать, что несущественно для направленного получения гибридных перовскитов, в частности, при создании солнечных батарей с определенными функциональными свойствами.

5. Замечание, связанное с текстом диссертации. Автор несколько злоупотребляет аббревиатурами. Насколько целесообразны подобные сокращения в таком исходном разделе, как Оглавление работы? Например, слова «метиламмоний» (вместо MA^+) и другие подобные термины не привели бы к увеличению объема текста, но дали бы более конкретное представление о содержании диссертации.

Вместе с тем, указанные замечания не снижают значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.21 – «Химия твёрдого тела» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель, Андрей Андреевич Петров, безусловно, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «Химия твёрдого тела».

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики Института
химии Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»

 / Тойкка Александр Матвеевич/

15.11.2021