

**ОТЗЫВ**  
официального оппонента о диссертационной работе  
Мастрюкова Максима Валерьевича  
**«Синтез и глубокая очистка галогенидов олова  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnI}_2$  и  
изучение влияния степени чистоты  $\text{SnI}_2$  на оптические свойства  $\text{CsSnI}_3$ »,**  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия

Диссертационная работа М.В.Мастрюкова посвящена синтезу ряда галогенидов олова и цезия ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnI}_2$ ,  $\text{CsI}$ ) и их глубокой очистке дистилляционными методами. Высокочистые галогениды олова востребованы в настоящее время в ядерной медицине и фармацевтике для получения лекарственных средств нового поколения. Эти области применения предъявляют высокие требования к степени чистоты перечисленных веществ, что определяет **актуальность** выполненного исследования и его практическую направленность.

**Наиболее значимым результатом** работы является практическая реализация методик дистилляционной очистки веществ, традиционно относимых к нелетучим или труднолетучим. Выполненные исследования полностью отвечают современному стратегическому направлению развития методов глубокой очистки веществ, состоящему в распространении опыта получения высокочистых летучих веществ на глубокую очистку труднолетучих. Это предполагает дальнейшее совершенствование техники эксперимента и применение новых материалов для создания установок.

**Научная новизна.** Новым достижением является получение автором высокочистых тетрахлорида олова (подтверждено патентом Российской Федерации), йодида цезия и дийодида олова. Исследованы оптические свойства синтезированного  $\text{CsSnI}_3$ , которые характеризуют это вещество как перспективный материал для создания солнечных элементов.

**Структура диссертации.** Диссертация скомпонована традиционным образом и содержит все необходимые разделы для научных работ этого жанра. Во **введении** соискателем ученой степени обоснована актуальность исследования, сформулированы его цель и конкретные задачи, подлежащие решению, приведены положения, отражающие научную новизну и практическую значимость работы.

В **литературном обзоре** кратко излагается основное содержание опубликованных работ, посвященных методам получения и очистки, строению и физико-химическим свойствам ряда галогенидов олова и цезия,

охарактеризованы современные и перспективные области их применения. Литературный обзор охватывает значительное число источников, но носит в основном информационный характер. Анализ содержания этих источников не всегда заканчивается формулированием сути проблемы, выявлением трудностей и противоречий, что осложнило автору демонстрацию в дальнейшем его собственных достижений и формулирование научных положений.

В экспериментальной части приводятся методики очистки и исследования свойств галогенидов олова. В экспериментальную часть оказались включенными разделы, посвященные термодинамической оценке возможности синтеза галогенидов олова и относительной летучести примесей в них. Там же приведен пример расчета эффекта разделения в ректификационной колонне. Все это могло бы быть предметом отдельного раздела. Вместе с этим методики синтеза галогенидов олова и тройного йодида цезия и олова не были включены в экспериментальную часть и оказались приведенными далее, при изложении результатов и их обсуждении.

В главе, посвященной результатам работы и их обсуждению, приводится информация о примесном составе галогенидов олова, что подтверждает достижение автором чистоты полученных веществ, превосходящей таковую для продуктов ведущих зарубежных фирм-производителей. Автором получены и испытаны пленки на основе тройного йодида цезия и олова как перспективный материал для изготовления солнечных элементов.

Диссертацию завершает список литературы, в котором приведено значительное число источников, но не представлено ни одной работы автора диссертации. При составлении библиографических описаний источников следование стандарту не всегда соблюдается.

При написании диссертации автор придерживается стиля научной речи, но допускает употребление стилистически неподходящих синонимов и случаи вольного оперирования терминами.

**Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов.** Научные положения и выводы автора основаны на представленных в диссертации экспериментальных данных. Так, утверждение автора о достижении им высокой степени чистоты галогенидов олова по химическим элементам обоснованы и достоверны, поскольку содержание примесей в очищенных веществах установлено непосредственным измерением, выполненным методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанный плазмой.

Несомненной научной ценностью обладает информация о характеристиках галогенидов олова, полученная автором с использованием современных научных приборов на образцах полученных им веществ высокой чистоты, которые ранее не были доступны.

При изучении содержания диссертационной работы и автореферата возникли следующие замечания, комментарии и вопросы.

1. Об очистке дихлорида олова ректификацией. Аналогичный результат представлен в работе Дж. Клофача (Klofáč J. Rafinace chloridů cíni // Chem. Průmysl. – 1966. – V. 16, No. 11. – P. 683 – 684), в которой сообщается о получении дихлорида олова с таким же по порядку величины, как и в диссертационной работе, содержанием примесей в кварцевой насадочной ректификационной колонне. В этой связи было бы целесообразно сформулировать, в чем заключаются достижения автора диссертации в свете этого исследования и какой новый вклад вносит рассматриваемая диссертационная работа в решение задачи получения высокочистого дихлорида олова.

2. О проведении процесса очистки ректификацией. В диссертации при описании хода очистки нескольких веществ ректификацией не отмечается существенный момент выполнения эксперимента, а именно, не сообщается, какой признак указывает на то, что головная фракция отобрана, и следует переходить к отбору основной фракции очищенного вещества. Также нет информации о том, что должно наступить в момент, когда отбор основной фракции следует закончить и кубовый остаток далее не перегонять.

3. Об обсуждении результатов очистки галогенидов олова ректификацией. В табл. 12 на с. 80, табл. 15 на с. 90 и табл. 16 на с. 97 приводится информация о примесном составе продукта синтеза, направленного на ректификацию, и о составе отдельных фракций. Анализ приведенных числовых значений выявляет нарушение материального баланса практически по всем примесям. Продукт после синтеза содержит примесей больше, чем любая из фракций. Соблюдение материального баланса означает, что если смешать все фракции между собой, то должен получиться состав, равный исходному. Но для подавляющего большинства примесей так не получится, поскольку смешивание растворов меньших концентраций не способно дать раствор более высокой концентрации, например, превосходящий наибольшую из концентраций исходных растворов. Осталось не ясным, где оказались примеси.

4. Об обсуждении результатов очистки галогенидов олова ректификацией. В табл. 12 на с. 80, табл. 15 на с. 90 и табл. 16 на с. 97 приводятся результаты, трудно объяснимые с позиций физики и химии. Для подавляющего большинства примесей оказывается, что независимо от их природы они каким-то образом избегают попадания в основную фракцию, переходя одновременно и в головную, и в кубовую. Интересно, что их концентрирование в той или другой фракции совсем не связано с их летучестью. Обратимся, к примеру, к первым строкам табл. 12. Бор в вероятной химической форме  $BCl_3$ , весьма летучего вещества с температурой кипения ниже комнатной, по какой-то причине не смог сконцентрироваться в головной фракции и остался большей частью в кубовой смеси. Напротив, барий в вероятной химической форме  $BaCl_2$ , несмотря на свою низкую летучесть по сравнению с тетрахлоридом олова, успешно преодолел массообменную секцию, и его содержание в головной фракции составляет примерно четверть от концентрации в исходном веществе. Примеру бора и бария, как следует из таблиц, последовали и другие химические элементы, нарушая наши привычные представления о летучести соответствующих химических форм и способности их концентрироваться на этом основании в головной или кубовой фракциях (см., например, формулировку автора на с. 99). Как это могло произойти?

5. Об оптических свойствах пленок  $CsSnI_3$ , критичных для использования этого вещества для изготовления солнечных элементов. Как выясняется из текста диссертации, такие пленки должны обладать достаточно высоким поглощением излучения в видимой области. Обладание пленками более высокого поглощения согласуется с уменьшением ширины запрещенной зоны от 1.36 эВ до 1.28 эВ для образцов, охарактеризованных в диссертации. Согласно заключению автора, такое снижение оптической прозрачности достигается применением йодидов олова и цезия высокой чистоты для получения пленок (с. 114 диссертации). Однако, как показывает практика, повышение степени чистоты веществ, наоборот, снижает содержание красящих примесей в веществе и, как следствие, улучшает их прозрачность и уменьшает поглощение. Как разрешить это противоречие?

В продолжение этого замечания. Если ставится цель получения пленок с высоким коэффициентом поглощения, то, может быть, исходя из общих соображений, следует отказаться от использования высокочистых веществ для получения пленок либо легировать полученный высокочистый материал подходящей красящей примесью?

**Дальнейшая научная и технологическая разработка** проблемы глубокой очистки галогенидов олова и цезия и создание материалов на их основе, являющаяся развитием диссертационного исследования, может быть продолжена в коллективах Института химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девятых РАН, Научно-исследовательского института химических реагентов и особо чистых химических веществ НИЦ «Курчатовский институт» (ИРЕА), Научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности АО «Гиредмет», Института неорганической химии им. А.В.Николаева Сибирского отделения РАН, Ведущего научно-исследовательского института химической технологии АО «ВНИИХТ».

По материалам диссертации автором **опубликовано** 5 статей в журналах, входящих в перечень, утвержденный Ученым советом ИОНХ РАН, соответствующий требованиям ВАК к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы были представлены на научных конференциях профильной тематики. Опубликованные работы достаточно полно передают основные достижения автора диссертации. Автореферат диссертации представительно отражает ее содержание.

**Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней ИОНХ РАН.** Диссертация М.В.Мастрюкова **является** научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения проблемы глубокой очистки ряда галогенидов олова и цезия, имеющие существенное значение для развития страны. Диссертация написана автором **самостоятельно**, о чем свидетельствуют отмеченные выше несовершенства работы, характерные для сочинений авторов, впервые создающих достаточно крупное научное произведение. Диссертация **содержит** сведения о практическом использовании полученных автором результатов для получения высокочистых галогенидов олова и цезия. По результатам диссертации автором опубликовано **достаточное** число работ, в которых излагаются основные научные результаты. Содержание диссертации **соответствует** паспорту научной специальности 1.4.1. Неорганическая химия (пункты 1, 2 и 5).

Основываясь на содержании диссертационной работы, принимая во внимание изложенные выше сильные стороны диссертационной работы и ее недостатки и оценивая их в совокупности, руководствуясь Положением о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном

учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 11 мая 2022 года, считаю, что

диссертационная работа Мастрюкова Максима Валерьевича «Синтез и глубокая очистка галогенидов олова  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnI}_2$  и изучение влияния степени чистоты  $\text{SnI}_2$  на оптические свойства  $\text{CsSnI}_3$ » по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости **соответствует** требованиям, изложенным в пп. 2.1 – 2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 11 мая 2022 года, и

ее автор Мастрюков Максим Валерьевич **заслуживает** присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

**Официальный оппонент**

доктор химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия, доцент, доцент кафедры неорганической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)

Сибиркин Алексей Алексеевич

Почтовый адрес: 603950, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, корп. 5, ННГУ им. Н.И.Лобачевского, химический факультет  
Телефон: +7(831) 462 3545.

Адрес электронной почты: [as641641@yandex.ru](mailto:as641641@yandex.ru)

30 сентября 2022 года



### Сведения об оппоненте

по диссертационной работе **Мастрюкова Максима Валерьевича**

на тему «Синтез и глубокая очистка галогенидов олова  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnI}_2$  и изучение влияния степени чистоты  $\text{SnI}_2$  на оптические свойства  $\text{CsSnI}_3$ » представляемой на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 — Неорганическая химия

Фамилия, имя, отчество оппонента	Сибиркин Алексей Алексеевич
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	1.4.1 – Неорганическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Доцент
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)
Занимаемая должность	Доцент кафедры неорганической химии химического факультета
Почтовый индекс, адрес	603950, г.Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, корп. 5
Телефон	+7 831 462-35-45
Адрес электронной почты	as641641@yandex.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Sibirkin A.A., Fedotova I.G., Karzanov V.V. Glass-forming region and optical properties of <math>\text{TeO}_2\text{--MoO}_3\text{--La}_2\text{O}_3</math> glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2022. – Т. 580. – Р. 121387. <a href="https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121387">https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121387</a></li><li>2. Sibirkin A.A., Gavrin S.A., Churbanov M.F., Suchkov A.I. Production of <math>\text{TeO}_2\text{--WO}_3</math> Glasses through the Batch Precipitated from Aqueous Solutions // Applied Solid State Chemistry. – 2018. – №. 2. – Р. 53 – 58. <a href="https://doi.org/10.18572/2619-0141-2018-2-3-53-58">https://doi.org/10.18572/2619-0141-2018-2-3-53-58</a></li><li>3. Сибиркин А.А. Теллуритно-молибдатные стекла // Высокочистые вещества. – 2018. – С. 964-976. ISBN: 978-5-91522-463-5</li><li>4. Чурбанов М.Ф., Сибиркин А.А., Горяев В.М., Булдакова Л.В. Получение и исследование оптических свойств стекол системы <math>\text{TeO}_2\text{--MoO}_3\text{--Pr}_2\text{O}_3</math> //Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57. – №. 6. – С. 663-669. <a href="https://doi.org/10.31857/S0002337X21060014">https://doi.org/10.31857/S0002337X21060014</a></li><li>5. Zamyatin O.A., Plekhovich A.D., Zamyatina E.V., Sibirkin A.A. Glass-forming region and physical properties of the glasses in the <math>\text{TeO}_2\text{--MoO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3</math> system //Journal of Non-Crystalline</li></ol>

- Solids. – 2016. – Т. 452. – Р. 130-135.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.08.027>
6. Замятин О.А., Чурбанов М.Ф., Замятиной Е.В., Гаврин С.А., Сибиркин А.А. Удельный коэффициент поглощения хрома в стекле  $(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$  // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – №. 12. – С. 1385-1388.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16120162>
7. Сибиркин А.А., Федотова И.Г., Гаврин С.А., Горяев В.М. Патент РФ 2684087. Применение сложного оксида лантана, молибдена и теллура – Заявл. 23.07.2018. Заявка на изобретение 2018127085. МПК C 01 F 17/00, C 01 G 39/00, C 01 B 19/00
8. Velmuzhov A.P., Sibirkin A.A., Shiryaev V.S., Churbanov M.F. et al. Preparation of glasses in the Ge–Sb–Se–I system via volatile iodides //Journal of non-crystalline solids. – 2014. – Т. 405. – Р. 100-103.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.015>
9. Сибиркин А.А. Кандидатская диссертация. Очистка тетрахлорида титана методом неадиабатической противоточной кристаллизации из расплава. – 2003.
10. Sibirkin A.A., Zamyatin O.A., Churbanov M.F., Moiseev A.N., Pimenov, V.G. Impurity composition of molybdate-tellurite glasses prepared from mixtures precipitated from hydrochloric acid solutions of tellurium and molybdenum compounds by ammonia //Inorganic Materials. – 2013. – Т. 49. – №. 2. – Р. 219-222.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168513020210>
11. Кутын А.М., Плехович А.Д., Сибиркин А.А. Кинетика кристаллизации стекол  $(\text{TeO}_2)_{1-x}(\text{MoO}_3)_x$  по данным ДСК // Неорганические материалы – 2015. – Т. 51. – №. 12. – С. 1385-1385.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X15120052>

Доктор химических наук  
 по специальности Неорганическая химия,  
 доцент, доцент кафедры неорганической химии  
 Национального исследовательского Нижегородского  
 государственного университета им. Н.И. Лобачевского

«25» июня 2022 г.



А.А.Сибиркин

