

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

Мастрюкова Максима Валерьевича на тему

«Синтез и глубокая очистка галогенидов олова SnCl₄, SnCl₂, SnI₂ и изучение

влияния степени чистоты SnI₂ на оптические свойства CsSnI₃»

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Диссертация Мастрюкова Максима Валерьевича посвящена разработке способов синтеза и глубокой очистки галогенидов олова SnCl₄, SnCl₂, SnI₂, а также изучению влияния степени чистоты прекурсора SnI₂ на оптические свойства пленок CsSnI₃ - актуальным задачам современной неорганической химии. В ходе работы диссертантом была исследована возможность реализации стадий синтеза и глубокой очистки безводных хлоридов олова по исключающей контакт веществ как во время синтеза, так и во время очистки с атмосферой воздуха, в результате чего получены образцы SnCl₂ и SnCl₄ квалификации 5N. Полученный тетрахлорид олова был охарактеризован методами ИК-, КР- и ЯКР-спектроскопии; дихлорид олова идентифицирован методами РФА, ИК- и КР- спектроскопии; содержание примесей химических элементов определено методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Другие высокочистые вещества - CsI и SnI₂, полученные в работе, были использованы в синтезе образцов функциональных материалов - перовскитных пленок CsSnI₃.

Актуальность работы связана, с одной стороны, с развитием производства фармацевтических препаратов. Комплексные соединения тетрахлорида олова с рядом биологически активных лигандов перспективны в фармакологии в качестве противовоспалительных препаратов, антидепрессантов и антимикробных средств, а дихлорида олова - в ядерной медицине в качестве стабилизатора при приготовлении радиофармпрепаратов, меченых технецием (^{99m}Tc). Для фармацевтических препаратов необходимо соблюдать требования по содержанию примесей, согласно которым содержание трудноудаляемых примесей галогенидов Co, Cd, Pb, V и Ni не должно превышать величину порядка $1 \cdot 10^{-4}$ мас. %. С другой стороны, развитие солнечной энергетики невозможно без создания новых

материалов, в том числе отвечающим современным требованиям экологической безопасности. Так, галогениды олова особой чистоты перспективны при разработке бессвинцовых перовскитов в качестве альтернативы солнечным элементам на основе перовскитов группы $APbX_3$ ($A=MA, FA, Cs; X=Br, I$). Поскольку использование свинцовых ячеек может привести к загрязнению окружающей среды, необходима разработка бессвинцовых перовскитов для солнечных элементов. В связи с этим возрастаёт спрос на получение галогенидов олова высокой чистоты, не только в рамках лабораторных исследований, но и для промышленного производства. Поэтому решение проблемы глубокой очистки галогенидов олова остается актуальной.

Реализованные подходы и решения полезны для получения веществ высокой чистоты и других классов неорганических материалов.

Научная и практическая новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, заключаются в следующем:

1. Развит метод синтеза и глубокой очистки тетрахлорида олова, исключающий контакт синтезируемых веществ как во время синтеза, так и во время очистки с атмосферным воздухом.
2. Установлено, что при комбинации методов адсорбции и ректификации получены образцы $SnCl_2$ и $SnCl_4$ квалификации 5N с содержанием лимитирующих примесей (Cd, Pb, Co, V и Ni) порядка $1 \cdot 10^{-4}$ мас. %, что соответствует требованиям, предъявляемым к фармацевтическим препаратам согласно регламентам Международного совета по гармонизации технических требований к фармацевтическим препаратам для человека (ICH).
3. Показано, что комбинация синтеза в трехсекционной ампуле, адсорбции на колонне с активированным углем БАУ и высокотемпературной ректификации позволила получить образцы SnI_2 с содержанием металлических примесей менее $1 \cdot 10^{-3}$ мас. %, что имеет важное значение в синтезе функциональных материалов.
4. Получен высокочистый йодид цезия из раствора карбоната цезия в йодистоводородной кислоте. Установлено, что комбинация синтеза из раствора,

вакуумной сушки и высокотемпературной дистилляции позволяет получать CsI квалификации 5N, что превосходит по чистоте коммерчески доступные препараты ведущих зарубежных производителей.

5. Получены тонкие перовскитные пленки $CsSnI_3$ из синтезированных иодидов олова (II) и цезия высокой чистоты, и исследовано влияние степени чистоты исходных компонентов на оптические свойства пленок. Показано, что эти пленки перспективны для использования в виде светопоглощающего слоя солнечного элемента в солнечной энергетике.

6. Методами ИК- и КР- спектроскопии установлено отсутствие каких-либо дополнительных полос в спектрах образцов очищенных $SnCl_4$ и $SnCl_2$ в исследуемом диапазоне, что свидетельствует о том, содержание примесей лежит за пределами чувствительности данного метода.

Таким образом, учитывая вышеизложенное, представленная работа характеризуется значительной новизной.

Достоверность результатов и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обусловлена применением комплекса взаимодополняющих физико-химических методов исследования и анализа, а также достаточно высоким уровнем их интерпретации.

Практическая значимость работы связана с тем, что полученные сведения о методах синтеза и глубокой очистки галогенидов олова могут быть использованы при разработке фармпрепаратов, бессвинцовых перовскитных солнечных элементов и других новых функциональных материалов.

Структура и объем работы. Представленная работа содержит 138 страниц, в том числе 33 рисунка и 23 таблицы, и включает в себя введение, 3 главы, выводы и список литературных источников.

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены данные об апробации работы.

В обзоре литературы (**первая глава**) приводятся основные сведения о структуре, физических свойствах, методах синтеза хлоридов и иодидов олова, а также

рассмотрены ключевые положения способов глубокой очистки и основные физико-химические методы исследования галогенидов олова.

В экспериментальной части (**вторая глава**) приведены методики синтеза галогенидов олова, включая сконструированную кварцевую установку адсорбционной и ректификационной очистки, а также перовскитных пленок на их основе. Перечислены использованные в работе реактивы и оборудование, в том числе, аналитическое.

В третьей главе изложены основные результаты диссертационной работы, и их интерпретация.

Диссертационная работа обладает внутренним единством, логично построена, содержит новые научные результаты и положения, ее структура и содержание соответствует заявленным целям исследования.

Замечания по диссертационной работе.

1. Из текста диссертационной работы не совсем понятно, по какому признаку определялось начало отбора каждой из фракций в процессе ректификационной очистки.
2. В тексте диссертации не приведена чистота азотной кислоты для проведения анализа методом ИСП-МС, что имеет значение для установления уровня содержания примесей.
3. Сопоставляя результаты анализа примесного состава полученных веществ с примесным составом коммерческих образцов производителей «Alfa-Aesar» и «Sigma-Aldrich», следовало бы обратить внимание на методы синтеза и глубокой очистки, которые применяются компаниями.
4. Не проанализированы особенности фазовой диаграммы $\text{CsI}-\text{SnI}_2$ и не понятно, по какой причине не применялся метод твердофазного синтеза получения CsSnI_3 .
5. Также в работе имеются стилистические неточности и некоторые опечатки.

Следует подчеркнуть, что перечисленные недостатки касаются лишь частных вопросов, не затрагивают существа диссертации и **не влияют на ее общую положительную оценку**.

Автореферат и публикации автора в достаточной мере отражают основное содержание диссертации. Диссертационное исследование соответствует паспорту специальности 1.4.1 - «Неорганическая химия» в пунктах 1, 2, 5.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в области неорганической, координационной химии и материаловедения в профильных организациях - в Институте химии высокочистых веществ им. Г.Г Девятых РАН, Научно-исследовательском институте химических реагентов и особо чистых химических веществ НИЦ "Курчатовский институт" (ИРЕА), Научно-исследовательском и проектном институте редкометаллической промышленности «Гиредмет», Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Южно-Российском государственном политехническом университете (НПИ) им. М.И. Платова, Институте химии ДВО РАН, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева.

Публикации по теме диссертации. Основные материалы работы представлены в 5 статьях в отечественных журналах, рекомендованных к опубликованию ВАК РФ и перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных для защиты диссертаций на Диссертационных советах ИОНХ РАН, 8 тезисах докладов на специализированных научных конференциях всероссийского уровня и 1 патенте РФ. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации.

Личный вклад автора состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы, и части спектроскопических измерений, а также участии в постановке задач исследования, анализе и интерпретации полученных данных.

Заключение. Работа Маstryкова М.В. является целостной, законченной научно-квалификационной работой, в которой решен ряд таких актуальных проблем современной неорганической химии, как определение условий синтеза и глубокой очистки хлоридов и йодидов олова Sn(IV) и Sn(II) с получением образцов квалификации 5N и перовскитных пленок $CsSnI_3$ на их основе - перспективных материалов для современных технологий. Это, несомненно, вносит значимый

вклад в развитие неорганической химии, в частности, в области высокочистых веществ.

Считаю, что по актуальности, объёму выполненных исследований, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора представленная диссертация Маstryкова Максим Валерьевича «Синтез и глубокая очистка галогенидов олова SnCl_4 , SnCl_2 , SnI_2 и изучение влияния степени чистоты SnI_2 на оптические свойства CsSnI_3 » соответствует требованиям, изложенным в пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных 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 г., а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук по специальности 02.00.01 (неорганическая химия),
лауреат государственной премии СССР,
заслуженный профессор МГУ имени М.В. Ломоносова,
профессор лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных
материалов, кафедры неорганической химии
химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

В.Зломанов

Зломанов Владимир Павлович

Почтовый адрес: Ленинские горы, 1, стр.3, МГУ им. М.В. Ломоносова, химический
факультет, Москва, 119991
Телефон: 8-495-939-20-86
Электронная почта: zlomanov1@mail.ru

Подпись Зломанова В.П. заверяю
27 сентября 2022 года



Сведения об оппоненте

по диссертационной работе **Мастрюкова Максима Валерьевича**

на тему «Синтез и глубокая очистка галогенидов олова SnCl_4 , SnCl_2 , SnI_2 и изучение влияния степени чистоты SnI_2 на оптические свойства CsSnI_3 »
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.1 — неорганическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Зломанов Владимир Павлович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	1.4.1 — неорганическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
Занимаемая должность	профессор по кафедре неорганической химии
Почтовый индекс, адрес	119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет
Телефон	8(916) 532 45 12
Адрес электронной почты	zlomanov@inorg.chem.msu.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">1. Зломанов В.П. Нестехиометрия как характеристика состава чистых веществ//Высокочистые вещества. – 2018. – С. 661-672. ISBN: 978-5-91522-463-52. Pergament A.L. Berezina O.Y., Burdyukh S.V., Zlomanov V.P., Tutov E.A. Thin films of nanocrystalline vanadium dioxide: modification of the properties, and electrical switching //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2020. – Т. 854. – С. 103-108. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.854.1033. Зломанов В. П. Управление синтезом и составом полупроводников. Малодефектный карбид кремния и низкоразмерный селенид кадмия //Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62. – №. 1. – С. 11-15. https://doi.org/10.21883/FTT.2020.01.48723.12ks4. Tutov E. A., Goloshchapov D. L., Zlomanov V. P. Semiconductor–Metal Phase Transition and “Tristable” Electrical Switching in Nanocrystalline Vanadium Oxide Films on Silicon //Technical Physics Letters. – 2019. – Т. 45. – №. 6. – С. 584-587. https://doi.org/10.1134/S10637850190603125. Pashaev A.M., Zlomanov V.P., Davarashvili O.I., Enukashvili M.I., Akhvlediani Z.G. et al. High deformations in lead selenide nanolayers and related new properties //European Chemical Bulletin. – 2019. – Т. 8.

- №. 2. – С. 57-62.
<http://dx.doi.org/10.17628/ecb.2019.8.57-62>
6. Zlomanov V. P., Khoviv A. M., Zavrazhnov A. Y. Physicochemical analysis and synthesis of nonstoichiometric solids //InTech. Materials Science-Advanced Topics. – 2013. – С. 103-128.
<https://doi.org/10.5772/54815>
7. Artamkin, A.I., Dobrovolsky, A.A., Vinokurov, A.A., Zlomanov V. P et al. Features of vanadium impurity states in lead telluride //Semiconductors. – 2010. – Т. 44. – №. 12. – С. 1543-1547.
<https://doi.org/10.1134/S106378261012002X>
8. Zlomanov V. P., Tkalich A. K. Charge impurity states of In, Ga, Ge in narrow-gap PbTe //Fourth International Conference on Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics. – International Society for Optics and Photonics, 1999. – Т. 3890. – С. 158-162.
<https://doi.org/10.1117/12.368348>
9. Imamaliyeva S.Z., Babanly, D.M., Zlomanov V.P., Babanly M.B., Taghiyev D.B. Thermodynamic Properties of Terbium Tellurides. Condensed Matter and Interphases. 2020. – Т. 22. – №. 4. – С. 453-459.
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3116>
10. Yashina L. V., Kobeleva S. P., Shatalova T. B., Zlomanov V. P., Shtanov V. I. XPS study of fresh and oxidized GeTe and (Ge,Sn)Te surface //Solid State Ionics. – 2001. – Т. 141. – С. 513-522.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00785-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00785-8)
11. Zlomanov V. P. Key issues in the targeted synthesis of inorganic substances //Inorganic Materials. – 2013. – Т. 49. – №. 13. – С. 1233-1248.
<https://doi.org/10.1134/S0020168513130013>

Профессор по кафедре Неорганической химии, Лаборатории физики и химии полупроводниковых и сенсорных материалов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, доктор химических наук по специальности, 1.4.1 — неорганическая химия

В.Зеенинов.

Зломанов В. П.

«_27_» июля_ 2022 г.

