



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИХВВ РАН

д.х.н., чл.-корр. РАН

Буланов А.Д.

«22» сентября 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Матрюкова Максима 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 »,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Диссертационная работа Матрюкова Максима Валерьевича посвящена актуальной проблеме – разработке методов получения высокочистых галогенидов олова SnCl_4 , SnCl_2 , SnI_2 и изучению влияния степени чистоты SnI_2 на оптические свойства CsSnI_3 . В настоящее время галогениды олова широко используются в фармацевтике, ядерной медицине и ряде других областей; представляет интерес применение соединений олова со структурой перовскита в солнечной энергетике. К применяемым в указанных областях материалам предъявляются высокие требования по уровню содержания примесей. В этой связи разработка методик получения особо чистых галогенидов олова, отвечающих по уровню химической чистоты современным требованиям, является актуальной задачей.

Актуальность разработки методик синтеза и глубокой очистки галогенидов олова, а также исследование влияния степени чистоты исходного вещества SnI_2 на оптические свойства полученного из него светопоглощающего слоя CsSnI_3 со структурой перовскита не вызывает сомнений.

Достоверность полученных результатов основана на внутренней согласованности и воспроизводимости экспериментальных данных, полученных при проведении значительного количества экспериментов с использованием взаимодополняющих современных инструментальных методов исследования: масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии, спектрофотометрии, люминесцентной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, а также спектроскопии комбинационного рассеяния и ядерного квадрупольного резонанса. Исследования выполнены с использованием современного отечественного и зарубежного аналитического и технологического оборудования. Все это дает основание считать выводы диссертационной работы обоснованными и достоверными.

Личное участие соискателя в настоящей работе заключается в постановке целей и задач данного исследования, проектирование и разработка лабораторных установок, проведении трудоемких экспериментов по синтезу веществ и их глубокой очистке, исследовании примесного состава и свойств полученных веществ, обработке, обсуждения и представления полученных результатов.

Научная новизна диссертационной работы Мاستрюкова М.В. состоит в разработке оригинальных методик получения высокочистых галогенидов олова SnCl_4 , SnCl_2 и SnI_2 . Впервые реализованы стадии глубокой очистки безводных хлоридов олова по разработанной методике, исключающей контакт веществ с атмосферой как во время синтеза, так и во время очистки. В частности, разработана методика синтеза и очистки тетрахлорида олова от примесей металлов и получены образцы с содержанием примесей металлов, не превышающем $1 \cdot 10^{-3}$ мас. %. Получены образцы SnCl_2 квалификации 5N с содержанием примесей Cd, Pb, Co, V и Ni не более $1 \cdot 10^{-4}$ мас. и образцы SnI_2 с содержанием металлических примесей менее $1 \cdot 10^{-3}$ мас. %. Разработана методика

получения высокочистого CsI, включающая стадии синтеза из раствора, вакуумной сушки и высокотемпературной дистилляции, которая позволяет получать иодид цезия квалификации 5N. Впервые исследовано влияние чистоты исходного SnI_2 на оптические свойства тонких пленок CsSnI_3 со структурой перовскита; установлено, что полученные из высокочистого SnI_2 пленки обладают высоким значением коэффициента поглощения, а ширина запрещенной зоны изменяется от 1,36 эВ до 1,28 эВ.

Практическая и научная значимость работы. Из представленного диссертантом литературного обзора следует, что способы глубокой очистки галогенидов олова изучены недостаточно полно, а влияние степени чистоты SnI_2 на оптические свойства CsSnI_3 не освещено. В работе Мاستрюкова М.В. был решен ряд актуальных задач современной неорганической химии, что можно отнести к основным научным и практическим достижениям, полученных в ходе выполнения диссертационного исследования. Так, были разработаны и описаны методики получения образцов высокочистых хлоридов олова(II) и олова(IV) с общим содержанием примесей переходных металлов не более $1 \cdot 10^{-3}$ мас.%. Установлено, что содержание примесей тяжелых металлов (Cd, Pb, Co, V, Ni) в этих образцах по разработанной методике не превышает $1 \cdot 10^{-4}$ мас.%. Показано, что содержание большинства примесей металлов в полученных образцах высокочистого хлорида олова ниже, чем в имеющихся коммерческих образцах компаний Alfa-Aesar и Sigma-Aldrich. Это позволяет в перспективе реализовать отечественное производство указанных веществ в соответствии с действующей политикой Российской Федерации по импортозамещению. В работе Мастрюкова М.В. предложена рациональная методика синтеза SnI_2 в трехсекционной ампуле, с последующей очисткой на колонне с активированным углем БАУ и финишной высокотемпературной ректификацией, которая позволила получить образцы с содержанием металлических примесей менее $1 \cdot 10^{-3}$ мас.%. Продемонстрирована

возможность получения высокочистого CsI с применением методов вакуумной сушки и высокотемпературной дистилляции в ампуле. Впервые изучена зависимость влагосодержания иодида цезия от температуры сушки. Впервые показано влияние степени чистоты прекурсора SnI_2 на оптические свойства тонких пленок CsSnI_3 со структурой перовскита.

Полученные образцы высокочистых SnI_2 , SnCl_2 и SnCl_4 представлены на Всероссийской постоянно действующей Выставке-коллекции веществ особой чистоты (ИХВВ РАН, г. Нижний Новгород).

Основные результаты работы достаточно полно представлены в 5 статьях в отечественных журналах, из перечня, утвержденного Ученым советом ИОНХ РАН, и рекомендуемых ВАК, 1 патенте на изобретение Российской Федерации и 8 тезисах докладов конференций.

Диссертационная работа Мاستрюкова М.В. изложена на 144 страницах, включает в себя введение, главы «Литературный обзор», «Экспериментальная часть», «Результаты и обсуждение», выводы и список литературы из 214 наименований.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, обозначает цель и задачи диссертационной работы, формулирует научную новизну, теоретическую, практическую значимость работы и выносимые на защиту положения, структурирует методологию и методы исследования, приводит информацию о личном вкладе в работу, степени достоверности, апробации результатов проведенного исследования и структуре диссертации.

В **литературном обзоре** обобщены и систематизированы данные по свойствам и методам синтеза галогенидов олова. Отдельные разделы посвящены области применения высокочистых галогенидов олова и предъявляемых к ним

требованиям по чистоте и рассмотрены известные способы очистки галогенидов металлов.

В экспериментальной части приводятся основные требования к ректифицируемым веществам, описано созданное кварцевое оборудование для проведения эксперимента и его подготовка. Изложена необходимая информация о физических методах исследования и научном оборудовании, использованных в работе. Методики по очистке галогенидов олова описаны достаточно подробно. Возможность воспроизведения методик не вызывает сомнений. Чистота всех соединений надёжно подтверждена методами элементного анализа и методами спектроскопии.

В главе «Результаты и обсуждение» проанализированы и систематизированы данные, полученные автором в результате проведённых исследований. Эта глава состоит из пяти разделов. Первый раздел посвящён синтезу и глубокой очистке тетраоксида олова. Во втором разделе обсуждаются результаты глубокой очистки диоксида олова. Третий раздел отражает результаты исследований по получению и глубокой очистке диоксида олова. В четвертом разделе представлена информация о методике и результатах очистки йодида цезия. В пятом разделе раскрыты особенности влияния степени чистоты йодида олова на оптические свойства CsSnI_3 . Обсуждение результатов проведено на хорошем научном уровне.

Полученные в диссертации результаты являются решением актуальных задач в области неорганической химии, могут применяться в области химии высокочистых веществ и при решении ряда задач прикладного характера, в частности, в процессах синтеза новых функциональных материалов с улучшенными свойствами. Результаты могут быть использованы в научной работе, проводимой в Научно-исследовательском институте химических реактивов и особо чистых химических веществ НИЦ "Курчатовский институт"

(ИРЕА), Научно-исследовательском и проектном институте редкометаллической промышленности «Гиредмет», Институте общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (ИОФ РАН), Научно-исследовательском институте электромеханики (АО «НИИЭМ»), Институте химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН (ИХВВ РАН), Институте общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН).

Замечания по диссертации

По рассмотренной диссертационной работе можно сделать следующие замечания:

1. В работе следовало бы подробнее осветить сорбционный метод очистки веществ. Из текста работы затруднительно сделать вывод об эффективности процесса адсорбционной очистки с использованием активированного угля БАУ ввиду отсутствия информации о примесном составе галогенидов олова до и после адсорбционной очистки.

2. В работе не обсуждается вопрос о материальном балансе по примесным химическим элементам в исходных, очищенных веществах и полученных фракциях (таблицы 12,15,16). Ответ на этот вопрос может дать важную информацию о химической форме микропримесей и их поведении в процессе очистки.

3. В тексте диссертации указано значение погрешности определения содержания всех перечисленных примесей химических элементов методом масс – спектрометрии с индуктивно связанной плазмой $\pm 0,5 \%$. Из работы не понятно, каким образом получено это значение.

Следует отметить, что приведенные замечания носят рекомендательный характер, не затрагивают положений, выносимых на защиту, и не ставят под сомнения сформулированные в работе выводы.

Диссертация Матрюкова М.В. 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 » соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия»:

- П.1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе;

- П.2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами;

- П.5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

Заключение. Учитывая вышеизложенное, диссертация Матрюкова М.В. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой были получены результаты, имеющие важное значение для развития как неорганической химии в целом, так и смежных областей науки. Диссертационная работа Матрюкова Максима 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 » по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости 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.

Выступление по материалам диссертационной работы заслушано и одобрено на заседании «Научного семинара по химии высокочистых веществ ИХВВ РАН» (протокол № 13 от «09» сентября 2022 года).

Отзыв ведущей организации составлен Трошиным Олегом Юрьевичем, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником лаборатории веществ особой чистоты Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук, шифр специальности 02.00.01 (неорганическая химия).

 Трошин Олег Юрьевич

Дата: «22» сентября 2022 г.

Подпись руки Трошина О.Ю. заверяю:

Ученый секретарь ИХВВ РАН, д.х.н.

 О.П. Лазукина

Контактная информация:

Федеральное государственное бюджетное учреждения науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук (ИХВВ РАН)

Адрес: 603951, Н.Новгород, Бокс-75, ул. Тропинина, 49

Тел. (831) 462-96-26, e-mail: lazukina@ihps-nnov.ru

Трошин О.Ю. - тел.: (831) 462-97-69, e-mail: troshin@ihps-nnov.ru

Сведения о ведущей организации

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

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИХВВ РАН
Почтовый индекс, адрес организации	603951, Нижний Новгород, Бокс-75, ул. Тропинина, д. 49
Веб-сайт	https://www.ihvv.org
Телефон	(831) 462-77-50
Адрес электронной почты	bulanov@ihps-nnov.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Трошин О.Ю., Буланов А.Д., Кириллов Ю.П., Комшина М.Е., Игнатова К.Ф., Потапов А.М., Отопкова П.А., Ермаков А.А. Получение высокочистого тетрахлорида кремния-28 из тетрафторида кремния-28 // Неорганические материалы. – 2022. – Т.58. – № 8. – С.884-890. https://doi.org/10.31857/S0002337X22080127 2. Белозеров Ю.С., Плехович А.Д., Трошин О.Ю., Буланов А.Д., Кутьин А.М., Кириллов Ю.П. Кинетика фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ в железе различного изотопного состава // Неорганические материалы. – 2022. – Т.58. – № 3. – С.264-270. https://doi.org/10.31857/S0002337X22030022 3. Гавва В.А., Трошин О.Ю., Адамчик С.А., Лашков А.Ю., Абросимов Н.В., Гибин А.М., Отопкова П.А., Созин А.Ю., Буланов А.Д. Получение монокристаллического изотопно обогащенного германия-70 гидридным методом // Неорганические материалы. – 2022. – Т.58. – № 3. – С. 258-263. https://doi.org/10.31857/S0002337X22030058 4. Белозеров Ю.С., Князев А.В., Кодесс Б.Н., Шипилова А.С., Стешин М.О., Трошин О.Ю., Буланов А.Д.

Линейный коэффициент теплового расширения железа различного изотопного состава // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57. – № 11. – С. 1202-1206.

<https://doi.org/10.1134/S0020168521110029>

5. Лашков А.Ю., Буланов А.Д., Трошин О.Ю. Тепловая структура волны фильтрационного горения CaH_2 в потоке смеси SiF_4 и H_2 // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т.94. – № 8. – С.986–992.

<https://doi.org/10.1134/S1070427221080036>

6. Созин А.Ю., Крылов В.А., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Буланов А.Д., Трошин О.Ю., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Скосырев А.И. Хромато-масс-спектрометрический анализ высокочистого силана естественного и изотопно обогащенного состава // Журнал аналитической химии, – 2020. – Т. 75. – № 11. – С.1040-1048.

<https://doi.org/10.31857/S0044450220110122>

7. Лашков А.Ю., Буланов А.Д., Трошин О.Ю. Влияние технологических параметров взаимодействия SiF_4 и CaH_2 на характер фильтрационного горения // Журнал прикладной химии. 2019. – Т. 92. – № 4. – С. 538-544.

<https://doi.org/10.1134/S0044461819040157>

8. Сорочкина Т.Г., Чернова О.Ю., Трошин О.Ю., Созин А.Ю., Буланов А.Д., Ермаков А.А. Газохроматографическое определение фторид – хлоридов кремния $\text{SiCl}_n\text{F}_{4-n}$, полученных по реакции тетрафторида кремния с хлоридом алюминия(III) // Аналитика и контроль. 2019. – Т.23. – № 4. – С.525 – 531.

<https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.4.011>

9. Чурбанов М.Ф., Буланов А.Д., Трошин О.Ю. Кужелев И.А. Способ получения изотопно-обогащенных стеклообразных диоксидов кремния // Патент Российской Федерации № 2692310. Оpubл. 24.06.2019. БИ.18.

10. Трошин О.Ю., Буланов А.Д., Чернова О.Ю. Равновесие жидкость – пар в системе $\text{SiCl}_4 - \text{SiCl}_{4-n}\text{F}_n (n=1\div4)$ // Неорганические материалы. 2018. – Т.54. – № 8. – С.888-891.

<https://doi.org/10.1134/S0020168518080162>

Директор ФГБУН Институт
химии высокочистых веществ
им. Г.Г. Девярых РАН, д.х.н., чл.-корр. РАН



Буланов. А. Д.

«22» сентября 2022 г.