

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора по научной работе
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
чл.-корр. РАН, д.т.н. Вошкин А.А.



« 15 » августа 2022 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Лаборатории высокочистых веществ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация Мاستрюкова 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 » выполнена в Лаборатории высокочистых веществ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации в 2017-2021 гг. соискатель Мастрюков Максим Валерьевич обучался в аспирантуре ИОНХ РАН и работал на должности старшего лаборанта с высшим профессиональным образованием (с 2017 г.) и в должности младшего научного сотрудника (с 2019 г.) Лаборатории высокочистых веществ ИОНХ РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук Бреховских Мария Николаевна, заведующая лабораторией высокочистых веществ ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы

Диссертационная работа Мастрюкова М.В. носит фундаментальный характер и посвящена исследованиям получения галогенидов олова SnCl_4 , SnCl_2 , SnI_2 высокой чистоты, а также изучению физико-химических свойств соединений, полученных на их основе. Галогениды олова высокой чистоты применяются в качестве исходных компонентов в разработке функциональных материалов на их основе, например фармацевтических препаратов, а также в материалах для солнечной энергетики.

В рамках работы проведен анализ массива литературных данных, рассмотрены и систематизированы основные методы и подходы к синтезу SnCl_4 , SnCl_2 , SnI_2 , в том числе в высокочистом виде, описаны основные требования к чистоте фармацевтических препаратов с их участием, а также о влиянии степени чистоты исходных галогенидов олова на

оптические и фотовольтаические свойства солнечных элементов. Систематизированы и изложены известные на данный момент способы глубокой очистки галогенидов элементов 14 и 15 групп ПСХЭ.

В экспериментальной части описаны физико-химические методы анализа, использованные для идентификации полученных соединений и исследования их свойств (ИК-, КР- и ЯКР-спектроскопия, РФА, ИСП-МС, спектрофотометрия). Приведены впервые апробированные методики синтеза и глубокой очистки SnCl_4 , SnCl_2 , SnI_2 и данные по характеристике полученных веществ.

В диссертации Мастрюкова 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 » поставлены и решены такие актуальные задачи неорганической химии, как разработка подходов к синтезу SnCl_4 и его глубокой очистки адсорбционным и ректификационным методами; разработка методики глубокой очистки SnCl_2 и SnI_2 ; определены коэффициенты разделения для трудноотделимых примесей в системе « SnCl_2 -микропримесь» и « SnI_2 -микропримесь»; определены условия синтеза CsI высокой чистоты; изучено влияние чистоты исходных галогенидов олова и цезия на оптические свойства пленок CsSnI_3 и оптическую ширину запрещенной зоны.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач исследования, разработке и апробации всех экспериментальных методик синтеза и глубокой очистки; в получении и интерпретации данных ИК- и КР-спектроскопии об исследуемых галогенидах олова; в получении высокочистых образцов галогенидов олова, интерпретации и описании данных, полученных методом ИСП-МС; в исследовании оптических свойств пленок CsSnI_3 методом спектрофотометрии; в комплексном анализе и обобщении результатов проделанной экспериментальной работы и массива литературных данных по теме исследования и родственным системам.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов обеспечивается использованием широкого ряда современных взаимодополняющих высокоточных физико-химических методов анализа, постановкой воспроизводимых экспериментов в контролируемых условиях, отсутствием значительных противоречий с данными, полученными другими авторами.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в международных и российских научных журналах, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science и РИНЦ из перечня, утвержденного Ученым советом ИОНХ РАН, и рекомендуемых ВАК РФ, 1 патенте РФ и 8 тезисах докладов конференций.

Научная новизна и практическая значимость работы

Впервые разработана методика синтеза и глубокой очистки тетрахлорида олова от металлических примесей с получением образцов SnCl_4 чистотой 99,999 мас. %, а также соответствующее аппаратное оформление данного процесса. Данная методика оригинальна и защищена патентом на изобретение RU 2 768 080 C1 от 23.03.2022.

Впервые показано, что с применением методов адсорбции на активированном угле БАУ и высокотемпературной ректификации возможно получить образцы SnCl_2 и SnI_2 высокой чистоты с содержанием примесей металлов Co, Cd, Pb, V и Ni менее 10^{-4} мас. %. Полученные галогениды олова высокой чистоты перспективны для применения в качестве исходных компонентов при производстве фармацевтических препаратов, а также для получения светопоглощающих материалов для нужд солнечной энергетики.

Впервые установлено, что комбинация вакуумной сушки и высокотемпературной дистилляции позволяет получить иодид цезия высокой чистоты с содержанием примесей металлов менее 10^{-3} мас. %. Показано влияние чистоты исходных иодидов олова и цезия на оптические свойства перовскитных пленок CsSnI_3 . Установлено, что использование иодида олова SnI_2 чистотой 99,999% увеличивает коэффициент поглощения пленки CsSnI_3 , и смещает оптическую ширину запрещенной зоны от 1,36 эВ до 1,28 эВ.

Ценность научных работ соискателя состоит в разработке методик синтеза и глубокой очистки галогенидов олова SnCl_4 , SnCl_2 , SnI_2 с получением образцов чистотой 99,999%, определении коэффициентов разделения для трудноотделимых примесей в системе « SnCl_2 -микропримесь» и « SnI_2 -микропримесь», определении условий синтеза пленок CsSnI_3 и влияния чистоты исходных галогенидов олова и цезия на оптические свойства пленок CsSnI_3 и оптическую ширину запрещенной зоны.

Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертационная работа Матрюкова Максим Валерьевича соответствует паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия (химические науки) по пунктам:

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.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основные результаты работы опубликованы в 5 статьях в отечественных журналах, из перечня, утвержденного Ученым советом ИОНХ РАН, и рекомендуемых ВАК, 1 патенте и 8 тезисах докладов конференций.

Публикации

1. Бреховских М. Н., **Матрюков М. В.**, Корнев П. В. и др. Синтез и глубокая очистка диiodида олова // Неорган. матер. 2019. Т. 55. №. 9. С. 1029-1032. DOI: 10.1134/S0002337X1909001X

2. **Матрюков М. В.**, Бреховских М. Н., Климова В. М. и др. Получение особо чистого иодида цезия // Неорган. матер. 2020. Т. 56. №. 10. С. 1107-1111. DOI: 10.31857/S0002337X20100103

3. **Мастрюков М. В.**, Демина Л. И., Моисеева Л. В. и др. Синтез и глубокая очистка тетраглорида олова // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. №. 7. С. 857-862. DOI: 10.31857/S0044457X21070072

4. **Мастрюков М. В.**, Бреховских М. Н., Демина Л. И., и др. Получение дихлорида олова высокой чистоты // Неорган. матер. 2022. Т. 58. №. 2. С. 186-191. DOI: 10.31857/S0002337X22020105

5. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Tkachev A. V., **Mastryukov M. V.**, Brekhovskikh M. N. The purity of SnCl₄ as monitored by ³⁵Cl nuclear quadrupole resonance // Mend. Comm. 2022. V. 32. №.4. P. 1-3. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.07

Патент

1. Патент 2768080 РФ, С1. Способ получения чистого тетраглорида олова / **Мастрюков М.В.**, Бреховских М.Н., Гасанов А.А.; опубл. 23.03.2022, Бюл. №9. – 11 с.: ил. (RU 2 768 080 С1)

Тезисы докладов

1. **Мастрюков М.В.**, Бреховских М.Н., Корнев П.В., Гасанов А.А., Синтез и глубокая очистка иодидов олова // XVI Всероссийская конференция Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. 2018г. Нижний Новгород, Россия, сборник тезисов, с.121

2. **Мастрюков М.В.**, Корнев П.В., Синтез иодидов олова в статическом вакууме // VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, апрель 10–13 2018, Москва, Россия, сборник тезисов, с.152-153

3. **Мастрюков М.В.**, Изучение методов синтеза и глубокой очистки SnI₂ // IX конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, апрель 9–12 2019, Москва, Россия, сборник тезисов, с.281-282

4. **Мастрюков М.В.**, Никонов К.С., Бреховских М.Н. Разработка методов синтеза и глубокой очистки SnI₂ // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, сентябрь 9-13 2019, Санкт-Петербург, Россия, сборник тезисов, с.341

5. **Мастрюков М.В.**, Изучение кинетики процесса сушки иодида цезия // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, апрель 7-10 2020, Москва, Россия, сборник тезисов, с. 122-123

6. **Мастрюков М.В.**, Бреховских М.Н., Синтез и глубокая очистка тетраглорида олова // XI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, апрель 6-9 2021, Москва, Россия, сборник тезисов, с.212-213

7. **Мастрюков М.В.**, Влияние чистоты исходных веществ на эффективность солнечного элемента // XII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, апрель 4-8 2022, Москва, Россия, сборник тезисов, с.137

8. **Мастрюков М.В.**, Гасанов А.А., Бреховских М.Н. Синтез и глубокая очистка галогенидов олова (SnCl₄, SnCl₂, SnI₂) // XVII Всероссийская конференция Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение, июнь 7-10, Нижний Новгород, Россия, сборник тезисов, с. 108

Таким образом, диссертация Мاستрюкова Максима Валерьевича является научно-квалификационной работой, в которой решены важные задачи современной неорганической химии – разработаны эффективные методики синтеза и глубокой очистки галогенидов олова SnCl_4 , SnCl_2 , SnI_2 , определен примесный состав полученных соединений и коэффициенты разделения для трудноотделимых примесей в системе « SnCl_2 -микропримесь» и « SnI_2 -микропримесь», определены условия синтеза и глубокой очистки иодида цезия для получения пленок CsSnI_3 , изучено влияние чистоты исходных галогенидов олова и цезия на оптические свойства пленок CsSnI_3 и оптическую ширину запрещенной зоны.

Диссертационная работа Мاستрюкова М.В. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 и 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» от 11 мая 2022 г., предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертация Мاستрюкова 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 » рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия (химические науки).

Заключение принято на заседании расширенного коллоквиума Лаборатории высокочистых веществ 21.04.2022. На заседании присутствовало 18 человек, из них 10 докторов наук и 8 кандидатов наук.

Результаты голосования: «за» - 18 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел.

Протокол заседания лабораторного коллоквиума № 3 от 21.04.2022

Председатель коллоквиума,
заведующая Лабораторией
высокочистых веществ, д.х.н.


Бреховских М.Н.

Секретарь коллоквиума Лаборатории
высокочистых веществ,
к.х.н.


Менщикова Т.К.