

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание учёной степени**  
**кандидата химических наук Петрова Андрея Андреевича**  
**«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»**

Работа, представленная Андреем Андреевичем Петровым на соискание ученой степени кандидата химических наук, посвящена бурно развивающейся области – так называемым гибридным перовскитам на основе бромо- и иодоплюмбатов(II). Интерес к этим соединениям обусловлен возможностью их использования в качестве компонентов солнечных батарей. За сравнительно короткое время, прошедшее с момента создания первых фотовольтаических устройств на основе иодоплюмбата метиламмония (MAPI), удалось достичь беспрецедентного прогресса в повышении их КПД (на данный момент для лучших образцов он превышает 25%). Было показано, что процесс усовершенствования может (и должен) затрагивать все компоненты солнечной батареи данного типа, однако ключевую роль при этом играют вопросы, связанные с особенностями самого слоя перовскита, а именно его морфологии и состава. Последние влияют не только на КПД, но и на скорость процессов деградации пленок и, соответственно, на срок службы устройства, который является критически важной эксплуатационной характеристикой. В свою очередь, морфология и состав напрямую зависят от способа нанесения пленки. Таковых существует множество, однако «растворные» методы являются, пожалуй, наиболее часто используемыми.

Несмотря на кажущуюся простоту синтетических методик, процесс образования полядерных (в том числе полимерных) галогенидных комплексов при осаждении из растворов – это крайне нетривиальное явление, которое до сих пор остается изученным недостаточно. Считается, что в растворах существуют либо исключительно моноядерные анионы, либо, по меньшей мере, формы с низкой ядерностью, которые участвуют в быстрых процессах лигандного обмена

(этому благоприятствуют и кинетический, и термодинамический факторы) и не образуют стабильных «строительных блоков». Конденсация и самосборка происходит исключительно в процессе образования кристаллической фазы. На ее строение и состав влияет сразу несколько факторов, ключевые из которых – природа катиона, соотношение реагентов и природа растворителя. Несмотря на многочисленные усилия исследователей (см. напр. работы Mercier, Jakubas, Krautscheid и др.), до сих пор не существует модели, которая позволяла бы достоверно предсказать строение и состав галогенометаллатного комплексного аниона, образующегося в тех или иных условиях. Как правило, эмпирически удается определить природу конечных продуктов реакции, однако открытым остается вопрос о том, какие фазы (в том числе метастабильные, включая также и сольваты) могут образовываться на промежуточных стадиях. Вместе с тем, если говорить о галогеноплюмбатах(II), знания об этих фазах, условиях их образования и дальнейших превращениях могут иметь критическое значение для того, чтобы влиять на морфологию соответствующих пленок, получаемых растворными методами. Соответственно, получение этой информации – важная исследовательская задача.

Кажется удивительным, но эта очевидная в своей значимости задача не решалась на протяжении многих лет – по крайней мере, систематически. Именно этому и посвящена диссертационная работа соискателя. Это однозначно позволяет утверждать и об ее **актуальности**, и об ее **высокой новизне**.

Диссертация построена по классической схеме. В литературном обзоре автор достаточно «концентрированно», но при этом доходчиво и ясно описывает особенности: 1) галогенометаллатов перовскитного типа, включая образование твердых растворов, 2) их электронного строения, 3) оптических свойств. Далее следует описание основных подходов к созданию соответствующих солнечных батарей, светодиодов, фотодетекторов и иных устройств. Особое внимание уделяется различным методам нанесения перовскитных пленок (эта часть описана очень детально). Данный раздел не вызывает никаких замечаний, кроме чисто технических (опечатки и несущественные пунктуационные ошибки); с



содержательной точки зрения он отличается высоким качеством. Описание экспериментальной части также не вызывает нареканий.

Для решения поставленной задачи автор использовал ряд взаимодополняющих подходов. Во-первых, это получение данных о растворимости и построение фазовых диаграмм в системе «галогенид катиона – дигалогенид свинца(II) – растворитель». Во-вторых, это всесторонняя характеристика впервые выделенных промежуточных фаз, включая РСА, изучение термической стабильности (в варианте проведения РФА при разных температурах) и т.д. В-третьих, это изучение процессов образования этих фаз в процессе нанесения пленок либо получения нитевидных кристаллов и, соответственно, влияния этих факторов на морфологию.

**Достоверность** выводов работы основывается, с одной стороны, на том, что автор использует комплекс взаимодополняющих современных физико-химических методов анализа, с другой – верно интерпретирует полученные данные. Она не вызывает сомнений.

**Научные положения и выводы**, сформулированные в диссертации, представляются **обоснованными** и отличающимися **высокой степенью новизны**.

В целом работа оставляет очень хорошее впечатление. Тем не менее, следует сделать ряд замечаний (не рассматривая опечатки и несущественные грамматические ошибки, которые изредка встречаются в тексте):

(1) Автор получил информацию о растворимости изучаемых комплексов в различных растворителях при различных температурах. С точки зрения материаловедения, эти эмпирические данные представляют ценность сами по себе, и можно было смело ограничиться фразой, приведенной на стр. 79: *«Наблюдаемые зависимости характера растворимости от состава раствора могут быть объяснены конкуренцией галогенидных ионов и молекул растворителя за координацию с ионами  $Pb^{2+}$ »*. Желание найти более детальное объяснение похвально, но попытка это сделать, основываясь только лишь на корреляциях с донорным числом, оказалась не совсем удачной. Донорное число, без сомнения,

является значимой характеристикой, но в данном случае важную роль играет множество других факторов – как минимум, это: а) кинетика замещения лигандов, б) особенности сольватации различных галогенид-анионов различными растворителями и в) сам по себе тот факт, что растворитель, участвуя в процессах лигандного обмена, находится в большом избытке по отношению к перовскиту. Поэтому неудивительно, что автору не удастся объяснить ни причину возникновения максимумов растворимости на наименее тривиальных кривых (напр. для  $\text{FAPbI}_3$  в DMF), ни, тем более, более «тонкие» изменения характера кривых от температуры.

Однако нужно еще раз подчеркнуть: ценность этой части работы состоит именно во впервые полученных и систематизированных эмпирических данных, а не в теоретических выкладках.

(2) Технические замечания по разделу 4.2.3. Судя по Рис. 50, распад фазы  $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$  начинается раньше, чем указано в Табл. 13. В целом эта таблица, как и последующий абзац, избыточны. Непонятно, зачем на стр. 87 автор использует удвоенную формулу  $\text{MAPbI}_3 \cdot \text{DMF}$ .

(3) Структуры новых соединений описаны крайне скупо. В тексте дублируется информация о параметрах ячейки, приведенная в Табл. 14, но при этом не приводятся ни длины связей, ни расстояния, соответствующие нековалентным взаимодействиям между галогенометаллат-анионами и катионами (хотя эти контакты упоминаются). Даже несмотря на высокие значения R-факторов для этих структур, привести эти данные имело бы смысл. Комментарий о причинах высоких значений R-факторов видится не вполне корректным: само по себе поглощение тяжелыми атомами может быть учтено при эксперименте. Причина здесь в другом – в особенностях самого метода быстрого роста из капель и, соответственно, в невысоком качестве монокристаллов. Но этой проблемы избежать было невозможно.



(4) При записи формул вновь полученных соединений автор игнорирует правила, принятые в координационной химии, хотя рассматриваемые им объекты – это комплексные соединения. Один пример – запись типа  $\text{FA}_2\text{PbBr}_4 \cdot \text{DMSO}$  (стр. 98) говорит о том, что сольватные молекулы не участвуют в координации, однако, как видно из текста, это не так.

(5) По определению, кластер в координационной химии – это соединение со связью металл-металл. В случае дискретных галогенометаллатов (например, полученного 18-ядерного иодоплюмбата(II)) правильнее употреблять термин «полиядерные комплексы».

(6) Рис. 68 приведен без ссылки на него в тексте (и, соответственно, без комментариев).

(7) Хотя в целом часть, посвященная КР-спектроскопии, представлена хорошо, здесь можно сделать несколько замечаний. Во-первых, не вполне понятно, что автор имел в виду, говоря о том, что заряд в комплексах типа  $[\text{PbI}_{2+n}]^{n-}$  распределен менее симметрично. По меньшей мере, моноядерные гомолигандные галогенометаллат-анионы обладают наивысшей точечной симметрией, а связи в них эквивалентны. Изменения интенсивности в данном случае согласуются скорее с изменениями поляризуемости связей при насыщении координационной сферы галогенидными лигандами. Во-вторых, суждение о том, что в растворе GBL существуют именно 18-ядерные (!) анионы, основано фактически только на появлении моды при  $123 \text{ см}^{-1}$ . Можно допустить, что эта мода соответствует образованию полиядерных форм, но совершенно не обязательно столь крупных (можно предложить несколько вариантов фрагментации исходного аниона, которые выходили бы за рамки уравнения 3б на стр. 145). Опираясь только на данные КР-спектроскопии, делать такие выводы рискованно. Логично было бы использовать для подтверждения этой гипотезы дополнительные методы, например, малоугловое рентгеновское рассеяние.

Следует отметить, что указанные замечания не снижают значимости представленного исследования, которое, как указано выше, представляет очевидную ценность для современного химического материаловедения. Особой похвалы заслуживает количество и качество публикаций, вышедших по результатам работы (4 статьи в журналах первого квартиля, причем с высоким импакт-фактором – это косвенно позволяет судить о высокой оценке со стороны международного научного сообщества). Диссертация, без сомнения, 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 в соответствии с приложениями № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

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

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,  
Ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза комплексных соединений  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Адонин Сергей Александрович



29.11.2021

