

Заключение диссертационного совета МГУ.02.09
по диссертации на соискание учёной степени кандидата наук
Решение диссертационного совета от «10» декабря 2021 г. № 79

О присуждении Петрову Андрею Андреевичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация «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» принята к защите диссертационным советом «22» октября 2021 г., протокол № 72.

Соискатель Петров Андрей Андреевич, 1993 года рождения, в 2017 году окончил факультет наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» по направлению «Химия, физика и механика материалов». В 2021 году Петров А. А. окончил очную аспирантуру факультета наук о материалах федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» по направлению «Химические науки». С сентября 2017 года работает в Лаборатории новых материалов для солнечной энергетики в должности младшего научного сотрудника.

Диссертация выполнена в Лаборатории новых материалов для солнечной энергетики факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Научные руководители:

Тарасов Алексей Борисович – кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», факультет наук о материалах, заведующий лабораторией новых материалов для солнечной энергетики;

Гудилин Евгений Алексеевич – доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», факультет наук о материалах, заведующий кафедрой наноматериалов.

Официальные оппоненты:

Александр Матвеевич Тойка – доктор химических наук, профессор, Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики;

Сергей Александрович Адонин – доктор химических наук, Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения РАН, лаборатория синтеза комплексных соединений, ведущий научный сотрудник;

Сергей Александрович Козюхин – доктор химических наук, профессор, Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, лаборатория химии координационных полиядерных соединений, главный научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 32 статьи, в том числе по теме диссертации 4 статьи, опубликованные в реферируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.21 – «Химия твёрдого тела»:

1. **A.A. Petrov**, N. Pellet, J.-Y. Seo, N.A. Belich, D.Yu. Kovalev, A.V. Shevelkov, E.A. Goodilin, S.M. Zakeeruddin, A.B. Tarasov, M. Graetzel. New insight into the formation of hybrid perovskite nanowires via structure directing adducts // *Chemistry of Materials*, 2017, 29, 2, 587–594 (IF = 9,8).
2. **A.A. Petrov**, I.P. Sokolova, N.A. Belich, G.S. Peters, P.V. Dorovatovskii, Y.V. Zubavichus, V.N. Khrustalev, A.V. Petrov, M. Grätzel, E.A. Goodilin, A.B. Tarasov. Crystal Structure of DMF-Intermediate Phases Uncovers the Link Between $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Morphology and Precursor's Stoichiometry // *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121, 20739-20743 (IF = 4,1).
3. **A.A. Petrov**, S.A. Fateev, V.N. Khrustalev, Y.Li, P.V. Dorovatovskii, Y.V. Zubavichus, E.A. Goodilin, A.B. Tarasov. Formamidinium Haloplumbate Intermediates: The Missing Link in a Chain of Hybrid Perovskites Crystallization. // *Chemistry of Materials*, 2020, 32, 18, 7739-7745 (IF = 9,8).
4. S.A. Fateev, **A.A. Petrov**, V.N. Khrustalev, P. V. Dorovatovskii, Y. V. Zubavichus, E.A. Goodilin, A.B. Tarasov. Solution Processing of Methylammonium Lead Iodide Perovskite from γ -Butyrolactone: Crystallization Mediated by Solvation Equilibrium // *Chemistry of Materials*, 2018, 30, 5237–5244 (IF = 9,8).

На диссертацию и автореферат поступило 11 дополнительных отзывов, все положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался тем, что Александр Матвеевич Тойка, Сергей Александрович Козюхин и Сергей Александрович Адонин обладают

высокой компетенцией в области химии твёрдого тела и использованных в работе инструментальных методов анализа; значительная часть публикаций официальных оппонентов близка по своей направленности к рассматриваемой диссертации и посвящена исследованию равновесий в растворах, изучению процессов кристаллизации из апротонных растворителей и установлению их кристаллической структуры, а также разработке растворных методов синтеза наноструктурированных материалов для применения в фотокатализе, фотоэлектрических преобразователях или оптоэлектронике.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решены проблемы, имеющие значение для развития растворных методов к получению материалов на основе гибридных перовскитов для применения в фотоэлектрических преобразователях и оптоэлектронике:

1. Определены условия формирования и кристаллическая структура промежуточных соединений, образующихся при кристаллизации гибридных перовскитов из растворов в диметилсульфоксиде, диметилформамиде и оксолан-2-оне, из которых 10 соединений получены и структурно охарактеризованы впервые.
2. На основании результатов проведённого кристаллохимического анализа предложена феноменологическая классификация структур промежуточных фаз – кристаллосольватов, обнаруженных в системах $MAX - PbX_2 - S$ и $FAX - PbX_2 - S$ ($MA = CH_3NH_3^+$, $FA = HC(NH_2)_2^+$; $X = I^-, Br^-$; $S = DMSO$ (диметилсульфоксид), DMF (диметилформамид), GBL (оксолан-2-он)).
3. Выявлены наиболее значимые экспериментальные параметры синтеза, такие как природа использованного растворителя, катионный и анионный состав исходного раствора и температура кристаллизации, и установлено их влияние на состав образующихся промежуточных соединений, определяющих особенности формирования целевых кристаллических фаз, их фазовый состав, структуру и морфологию.

Практическая значимость работы Петрова А.А. заключается в выявлении экспериментальных факторов и разработке практических подходов, позволяющих контролировать состав и морфологию кристаллизующихся фаз на всех этапах синтеза, и как результат, получать целевые материалы с оптимальными функциональными свойствами. В частности, разработаны методики, позволяющие получать сплошные плёнки гибридных перовскитов из оксолан-2-она, а также методики получения массивов

нитевидных кристаллов гибридных перовскитов различного состава с контролируемым размером и отношением длины к диаметру. Полученные результаты представляют большой практический интерес для развития растворных методов получения материалов на основе гибридных перовскитов, в том числе, для применения в фотовольтаике и оптоэлектронике.

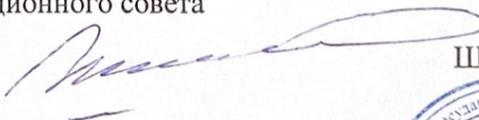
Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. **Положения, выносимые на защиту:**

1. Условия формирования и кристаллическая структура промежуточных фаз при кристаллизации гибридных перовскитов из растворов в диметилсульфоксиде, диметилформамиде и оксолан-2-оне: $PbI_2 \cdot 2DMSO$, $PbI_2 \cdot DMF$, $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot DMSO$, $MAI \cdot DMSO$, $MAPbI_3 \cdot DMF$, $(MA)_3PbI_5 \cdot DMF$, $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2DMF$, $(FA)_2Pb_3I_8 \cdot 4DMF$, $FAPbI_3 \cdot 2DMF$, $(FA)_5Pb_2I_9 \cdot 0,5DMSO$, $FA_2PbBr_4 \cdot DMSO$, $(MA)_8Pb_{18}I_{44} \cdot xGBL$, $(MA)_{8-z}Pb_{18-8/2}I_{44-8-z} \cdot yGBL$ и $(MA)_2Pb_3I_8 \cdot 2GBL$.
2. Результаты кристаллохимического анализа и систематизации структур промежуточных фаз – кристаллосольватов, обнаруженных в системах $MAX - PbX_2 - S$ и $FAX - PbX_2 - S$ ($X = I^-, Br^-$; $S = DMSO, DMF, GBL$).
3. Основные экспериментальные факторы, позволяющие управлять фазовым составом, структурой и морфологией целевых материалов на основе гибридных перовскитов и определять их функциональные характеристики.

На заседании 10 декабря 2021 г. диссертационный совет принял решение присудить Петрову А.А. учёную степень кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «Химия твёрдого тела».

При проведении тайного голосования члены диссертационного совета в количестве 23 человек, из них 13 докторов наук по специальности 02.00.21 – «Химия твёрдого тела», участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 23 против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя диссертационного совета
д.х.н., профессор,



Шевельков А.В.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.х.н.



Хасанова Н.Р.

«10» декабря 2021 г.