

ВІДГУК

внутрішнього рецензента **Орисик Світлани Іванівни**

на дисертаційну роботу **Торчинюка Павла Васильовича**

«Синтез, структура та властивості плівкових матеріалів на основі органо-неорганічного перовськиту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ »

представлену на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 10 – природничі науки, 102 – хімія.

Актуальність дисертаційної роботи, її зв'язок із державними і галузевими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки та техніки. Дисертаційну роботу присвячено синтезу плівок органо-неорганічних сполук $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ зі структурою перовськиту та їх системному дослідженню, що полягало у визначенні впливу співвідношення вихідних реагентів та природи розчинника на властивості таких плівок, на формування їх відповідної морфологічної структури. В контексті цього, здобувач дослідив склад проміжних продуктів, що утворюються при різних температурах синтезу і на високому науковому рівні їх ідентифікував за допомогою рентгенофазового аналізу та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Дослідив вплив вологи, температури, ультрафіолетового випромінювання на стійкість плівок, а також полімерів, таких як полівінілбутираль, цикло олефін кополімер, полівініліденхлорид, що безумовно є **важливим** для пошуку шляхів підвищення стійкості плівок органо-неорганічних перовськитів, які можуть бути використанні при створенні елементів перетворення сонячної енергії в електричну. Таким чином, виконана здобувачем **робота є актуальною не лише з теоретичної, але і практичної точки зору**, оскільки, на сьогоднішній день, розвиток відновлювальних джерел енергії набирає обертів, в зв'язку з чим пошук економічно ефективних і екологічно безпечних відновлювальних джерел енергії залишається надзвичайно важливим завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами Інституту. Робота виконана згідно планів науково-дослідних робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України: договір № 34/19-Н «Синтез і властивості нових гетероструктур на основі феромагнітних широкозонних напівпровідників, іонних провідників та органо-неорганічних сполук зі структурою перовськиту» (2015 – 2019 рр., № державної реєстрації 0110U004515); зокрема в рамках виконання Гранту НАН України дослідницьким лабораторіям/групам молодих вчених НАН України для проведення досліджень за пріоритетними напрямами розвитку науки і техніки (2018 – 2019 рр.) договір № 21-18 «Нанорозмірні неорганічні і органо-неорганічні матеріали із структурою перовськиту для медичного і технічного використання», які автор навів у дисертації, що, разом з тим, додатково свідчить про **значимість та наукову цінність роботи.**

Особистий внесок здобувача в отриманні наукових результатів. Основний об'єм експериментальної роботи (отримання плівок органо-неорганічних перовськітів та дослідження їх властивостей) успішно виконано безпосередньо автором, що заслуговує на оцінку «**відмінно**», оскільки сам експеримент є постадійним процесом, що потребував скрупульозності виконання. Разом з тим, аналіз, інтерпретація та узагальнення експериментальних даних, підготовка публікацій проведено як самостійно, так і у співавторстві з іншими дослідниками, які є співавторами друкованих праць. Таким чином, особистий внесок здобувача є суттєвим на всіх етапах дослідження і полягає в аналізі літературних даних, у виконанні основного об'єму експериментальної роботи, аналізі, інтерпретації експериментальних даних, у підготовці публікацій, тез доповідей та матеріалів дисертаційної роботи. Робота є самостійним науковим дослідженням дисертанта і *не містить елементи плагіату та запозичень*.

Постановка завдань дослідження, вибір об'єктів дослідження, обговорення та аналіз отриманих результатів проводились спільно з науковим керівником д.х.н., проф., академіком НАН України Білоусом А. Г. Вивчення структурних особливостей синтезованих матеріалів виконані спільно з к.х.н., с.н.с. В'юновим О.І. Дослідження електрофізичних властивостей плівок методом спектроскопії поверхневої фотонапруги проведено в Інституті фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова під керівництвом д.фіз-мат.н. Костильова В.П. Дослідження особливостей утворення структури перовськіту та стійкість плівок перовськіту методом раманівської спектроскопії проведено в Інституті фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова під керівництвом д.фіз-мат.н. Юхимчука В.О. Дослідження стійкості та пошук шляхів підвищення стійкості до опромінення проведено в Інституті органічної хімії НАН України під керівництвом д.х.н., проф., академіка НАН України Іщенко О.О.

Достовірність та обґрунтованість отриманих результатів не викликають сумніву. Висновки та узагальнення, які зроблені в дисертаційній роботі Торчинюка Павла Васильовича, базуються на результатах, отриманих з використанням сучасних взаємодоповнюючих фізико-хімічних методів дослідження. Автором дуже грамотно застосовано такі фізико-хімічні методи як рентгенофазовий аналіз, скануюча електронна мікроскопія, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, інтерферометрія, флуоресцентна спектроскопія, раманівська спектроскопія та УФ, імпедансна спектроскопія. Отримані різними методами експериментальні результати узгоджуються між собою і підтверджуються багаторазовим відтворюванням.

Ступінь новизни отриманих результатів має **високий науковий рівень**, оскільки дисертантом отримано та всебічно охарактеризовано різними спектральними методами плівки органо-неорганічних перовськітів складу $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в залежності від співвідношення вихідних реагентів та природи

розчинника. При цьому, **автором вперше** досліджено фазові перетворення та встановлено якісний і кількісний склад проміжних фаз, які утворюються в процесі отримання органо-неорганічного перовськиту. Автор також виявив який саме розчинник та яке оптимальне співвідношення вихідних компонентів сприяє підвищенню стійкості плівок, визначив які саме полімери підвищують стійкість плівок до зовнішніх факторів впливу.

Повнота викладення матеріалів дисертації в роботах, опублікованих автором. За темою дисертаційної роботи опубліковано 6 наукових статей, 5 з яких входять у наукометричну базу WOS і SCOPUS, з яких одна - в журналі «Nanoscale research letters», що належить до 2-го квартилю згідно Scimago Journal & Country Rank. Друковані праці цілком відображають основний зміст дисертаційної роботи.

Апробація результатів успішна, оскільки представлена в тезах 11 доповідей на наступних наукових фахових конференціях: 6th International conference “Nanotechnologies and Nanomaterials” (NANO-2018) (Kyiv, 27-30 August, 2018); XX Українська конференція з неорганічної хімії (Дніпро, 17-20 вересня, 2018); Ukrainian Conference with International Participation «Chemistry, physics and technology of surface» and Workshop «Metal-based biocompatible nanoparticles: synthesis and applications» (Kyiv, 15-17 May, 2019); “Функціональні матеріали для інноваційної енергетики — ФМІЕ-2019” – Kyiv, 2019; Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (Київ, 30 травня, 2019); 7th International conference “Nanotechnologies and Nanomaterials” (NANO-2019) (Lviv, 27-30 August, 2019); XVII Freik international conference (Ivano-Frankivsk, 20-25 May, 2019); X International Scientific Conference “Fundamental Basic of Nanoelectronics” (Kharkiv-Odesa, 16-21 September, 2019); 37th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (Lisbon, 7-11 September, 2020); The 3th International scientific and practical conference “Priority directions of science and technology development” (Kyiv, 22-24 November, 2020); I International Scientific Conference «Current problems of chemistry, materials science and ecology» – (Lutsk, 12-14 May, 2021)

Наукове значення виконаних досліджень, безумовно, **заслужує на високу оцінку**, оскільки робота складається як із синтезу плівок на основі органо-неорганічного перовськиту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, так і ідентифікації та дослідження (взаємодоповнюючими фізико-хімічними методами аналізу) ряду проміжних фаз, які утворюються в процесі отримання органо-неорганічного перовськиту.

Вивчено особливості утворення структури перовськиту залежно від співвідношення вихідних реагентів $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ та розчинника DMF, DMSO. Встановлено, що при використанні розчинника DMF та різного співвідношення $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, органо-неорганічний перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ починає утворюватися при обробці плівки при температурі 20-25 °С. При використанні

DMSO перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ починає утворюватися при $T=60^\circ\text{C}$ для співвідношення 1:1, 1:2 та при $T=70^\circ\text{C}$ для співвідношення 1:3.

Встановлено, що температура утворення однофазної плівки органо-неорганічного перовскиту залежить від співвідношення $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ та розчинника. Встановлено, що однофазні плівки перовскиту починають утворюватися при 115°C , 170°C , 175°C для співвідношення вихідних реагентів 1:1, 1:2, 1:3 у розчиннику DMF. При використанні розчинника DMSO однофазні плівки утворюються при 190°C , 205°C при співвідношенні 1:2, 1:3, відповідно.

Виявлено, що залежно від співвідношення вихідних реагентів, розчинених у DMF та температури обробки плівок, утворення органо-неорганічного перовскиту відбувається через утворення 3 проміжних сполук (1:1), через утворення 4 проміжних сполук (1:2) та через утворення 2 проміжних сполук (1:3). При розчиненні у DMSO та відповідної температури обробки, утворення перовскиту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ відбувається через утворення 4 проміжних сполуки.

Визначено структурні параметри органо-неорганічних перовскитів (параметри елементарної комірки, об'єм комірки). Методами рентгенофазового аналізу, раманівської та флуоресцентної спектроскопії проведено дослідження стійкості до дії вологи (вологість 50-60%), опромінення плівок перовскиту, отриманих при різному співвідношенні вихідних реагентів в розчинниках. Показано, що використання DMSO при синтезі перовскиту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ призводить до утворення більш стійких до впливу вологи та опромінення плівок порівняно з використанням розчинника DMF. При цьому найстійкішими до зовнішніх дій є плівки, отримані при співвідношенні $\text{PbI}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} - 1:3$. Показано, що для підвищення стійкості перовскиту до дії вологи, кисню можна використовувати полімери: полівінілбутираль PVB, цикло олефін кополімер СОС та полівініліденхлорид PVDC. Встановлено, що для плівки органо-неорганічного перовскиту (1:3) без полімеру вміст продуктів розкладання $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ становить 77% при впливі вологи та кисню протягом 150 днів. При використанні полімеру PVB плівка перовскит/PVB деградує на 2,4 % при дії вологи та кисню протягом 150 днів. Для плівок перовскиту з полімерами PVDC, СОС характерні вищі значення вмісту продуктів розкладання перовскиту – 2,7 та 3,3 %.

В роботі також детально досліджено електрофізичні властивості плівок органо-неорганічного перовскиту методом спектроскопії поверхневої фотонапруги та вимірюванням пропускання. Встановлено, що рухливість носіїв заряду в плівці перовскиту, отриманій в DMSO на порядок вища, ніж для плівок, отриманих при використанні розчинника DMF.

Практична цінність роботи полягає в тому, що автором вдалось підвищити стійкість отриманих ним органо-неорганічних перовскитів до дії вологи, опромінення завдяки зміні співвідношення вихідних реагентів, розчинника,

використанню полімерів. В свою чергу, це дозволить значно підвищити строк експлуатації сонячних елементів на їх основі.

Оцінка структури дисертації. Дисертаційна робота є завершеним науковим дослідженням, її актуальність, мета та завдання, наукове і практичне значення одержаних результатів логічно пов'язані між собою та розкриті у вступі, основній частині та висновках. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, переліку використаних джерел (279 найменувань) та одного додатку, що містить список публікацій здобувача. Дисертація викладена на 213 сторінках машинописного тексту, що містить 88 рисунків, 35 рівнянь, 15 таблиць та 1 додаток. Літературний огляд викладено на 46 сторінках, що складає ~21% від загального об'єму.

Перший розділ – огляд літератури – виконано на високому науковому рівні. Він охоплює літературу до 2020 року включно. В ньому дано визначення, що таке перовськіти, наведено їх характеристики і властивості, особливості їх синтезу, переваги та недоліки лабораторних методів їх отримання, описано вимоги, які застосовуються до розчинників при отриманні перовськітів, а також особливості конструкції сонячних елементів, в чому полягає їх нестабільність і т.д. При цьому, Павло Васильович окремо виділив підрозділ «Аналіз літературних даних і обґрунтування задач дисертації», де він обґрунтував основні цілі своєї роботи.

Наступні чотири розділи є базовими в роботі. В них представлено результати власних досліджень Торчинюка П.В. Вони змістовні та логічно викладені. У *другому розділі* наведено перелік використаних у роботі матеріалів та методів дослідження. В розділі представлено широке коло сучасних фізико-хімічних методів дослідження: рентгенівський дифракційний аналіз (РФА та повнопрофільний аналіз по методу Рітвельда), скануюча електронна мікроскопія, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX), метод вимірювання товщини плівок, флуоресцентна спектроскопія, спектрофотометрія, спектроскопія поверхневої фотонапруги, імпедансна і раманівська спектроскопії. Також у розділі наведено детальні методики синтезу органо-неорганічних перовськітів.

У *третьому розділі* наведено результати дослідження стосовно синтезу плівок органо-неорганічних перовськітів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ при використанні розчинника DMF. Приведено їх рентгенівські і мікроструктурні дослідження при різному співвідношенні вихідних реагентів, а також спектроскопічні дослідження розчинів та плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Описано стійкість плівок органо-неорганічних перовськітів до дії вологи та опромінення.

В *четвертому розділі* здобувачем наведено (аналогічні третьому розділу) результати дослідження стосовно синтезу плівок органо-неорганічних перовськітів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ при використанні розчинника DMSO.

П'ятий розділ автор присвятив електрофізичним властивостям синтезованих ним плівок та дослідженню шляхів підвищення їх стійкості, що має

важливе значення для практичного застосування отриманих результатів роботи. Додаток А містить список публікацій здобувача за темою дисертації.

В мене **немає жодних зауважень** стосовно самої суті роботи.

Робота виконана на високому експериментальному та науковому рівні, що свідчить про відповідну професійну кваліфікацію автора. Дисертація гарно оформлена, грамотно написана та легко читається. Робота є завершеним дослідженням з вмістом наукової новизни, практичним значенням та обґрунтовано виведеними закономірностями і висновками.

На основі вище зазначеного вважаю, що кваліфікаційна робота Торчинюка П.В. «Синтез, структура та властивості плівкових матеріалів на основі органо-неорганічного перовськиту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ » за спеціальністю 102 – хімія повністю відповідає всім вимогам п.10 «Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою КМУ від 06.03.2019, №167 та вимогам до оформлення дисертації, затвердженими наказом МОН України від 12.01.2017, №40, а її автор, **Торчинюк Павло Васильович** заслуговує **присудження ступеня доктора філософії** за спеціальністю 10 – природничі науки, 102 – хімія.

Офіційний внутрішній рецензент,
доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Інституту загальної та неорганічної хімії
імені В.І. Вернадського НАН України,
провідний науковий співробітник

 С.І. Орисик

Підпис Орисик С.І ЗАСВІДЧУЮ:

вчений секретар Інституту загальної та неорганічної
хімії імені В.І. Вернадського НАН України, к.х.н., ст.н.с.



 Л.С. Лисюк