

МУМЯТОВ АЛЕКСАНДР ВАЛЕРЬЕВИЧ

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ
ФУЛЛЕРЕНОВ С ПОНИЖЕННОЙ АКЦЕПТОРНОЙ СПОСОБНОСТЬЮ –
ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И
ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ**

1.4.4 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)

Научный кандидат химических наук

руководитель: **Трошин Павел Анатольевич**

Официальные **Клюев Михаил Васильевич**

оппоненты: доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный университет», профессор кафедры фундаментальной и прикладной химии

Луконина Наталья Сергеевна

кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», доцент кафедры физической химии

Ведущая Федеральное государственное бюджетное учреждение
организация: науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), г. Москва

Защита состоится «22» июня 2022 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.082.02 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, проспект Академика Н.Н. Семенова, д. 1, Корпус общего назначения Института проблем химической физики РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем химической физики РАН.

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



Джабиев Т. С.

© Мумятов А. В., 2022 г.

© Институт проблем химической физики РАН, 2022

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Существующие технологии солнечных батарей, в первую очередь кремниевые и халькогенидные, имеют ряд недостатков. Основные из них – чрезвычайно высокое потребление энергии на стадии производства (кремний), использование токсичных (CdTe) или редких и рассеянных элементов (CIGS на основе халькогенидов индия, галлия, меди), неудовлетворительные механические характеристики (хрупкость) и высокая стоимость. Перспективной технологией является органическая фотовольтаика на основе «молекулярных полупроводников». Органические полупроводниковые материалы обычно растворимы в органических растворителях, что позволяет использовать дешевые и масштабируемые растворные технологии печати для массового производства солнечных батарей. Органические солнечные батареи на гибких подложках перспективны с точки зрения интеграции в портативную электронику, автономные сенсоры и датчики интернета вещей, одежду, сумки, облицовочные материалы, упаковку товаров и т.д.

Эффективность преобразования света (η) органических солнечных батарей ниже, чем у кремниевых аналогов, и в лучших лабораторных образцах малой площади достигает сейчас 18% (в сравнении с почти 27% для кристаллического кремния). Многие исследовательские центры активно ведут работы по увеличению эффективности преобразования света в органических солнечных батареях. Одним из наиболее перспективных подходов к решению этой задачи является направленный дизайн новых фотоактивных полупроводниковых материалов n- и p-типа с заданными свойствами. В разработке электронодонорных материалов p-типа удалось добиться значительных успехов, тогда как в качестве акцепторных материалов в последние годы используются нефуллереновые акцепторы (NFA), отличающиеся сложностью синтеза и низкой фотостабильностью.

Уход от использования электроноакцепторных материалов на основе фуллеренов связан, в частности, со сложностью настройки их оптических и электронных характеристик. Например, на протяжении десятилетий в качестве акцепторных компонентов для органических солнечных батарей использовались производные фуллеренов [60]PCBM (фенил-С₆₁-бутановой кислоты метиловый эфир) и [70]PCBM (фенил-С₇₁-бутановой кислоты метиловый эфир) независимо от структуры и свойств электронодонорного материала. Однако в большинстве случаев требуются акцепторы с пониженным сродством к электрону (относительно [60]PCBM и [70]PCBM) для достижения высоких напряжений холостого хода и эффективностей преобразования света солнечных элементов (рисунок 1). Практически все полученные производные фуллеренов с пониженным сродством к электрону содержат два органических адденда, присоединённых к фуллереновому каркасу в разных положениях. Образование сложноразделимых смесей регио- и стереоизомеров бисциклоаддуктов на основе С₆₀ и С₇₀ приводит к разупорядочению их тонких пленок и ухудшению зарядово-транспортных характеристик. По-видимому, по этой причине они не дают приемлемых эффективностей в солнечных батареях в комбинации с современными сопряженными полимерами.

Таким образом, актуальной задачей является получение и исследование новых производных фуллеренов, в которых необходимое снижение сродства к электрону достигается путем присоединения лишь одного органического адденда к фуллереновому каркасу. Подобные производные фуллеренов также востребованы в качестве материалов электрон-транспортного слоя для другого перспективного типа фотоэлектрических преобразователей – перовскитных солнечных батарей на основе комплексных галогенидов свинца, которые демонстрируют к.п.д. преобразования света 25.7%.

Степень разработанности темы исследования. Понижение сродства к электрону производного фуллерена требует повышения энергии его низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО), что должно приводить также к пропорциональному повышению

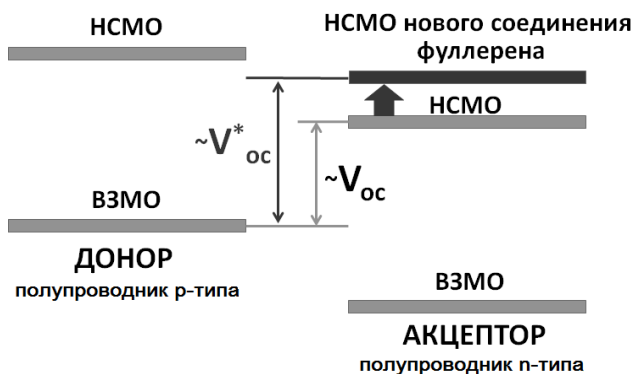


Рисунок 1 – Схема граничных орбиталей системы полупроводник р-типа – полупроводник n-типа в фотовольтаической ячейке с объемным гетеропереходом. Показано увеличение V_{oc} при повышении энергии НСМО производного фуллерена

напряжения холостого хода и эффективности органических солнечных батарей (рисунок 1). Понизить сродство к электрону углеродного каркаса фуллерена можно за счет раскрытия в нем двух кратных связей и присоединения к нему двух циклических аддендов (рисунок 2). Образующиеся бисциклоаддукты в солнечных элементах дают напряжения холостого хода на 150-200 мВ выше, чем классический материал [60]PCBM [M. Lenes *et al.* Adv. Mater. 2008. V. 20. P. 2116]. Недостатком бисциклоаддуктов фуллеренов является их сложный изомерный состав (обычно образуется более 15-20 изомеров), что приводит к разупорядочению их тонких

пленок, снижению подвижности носителей зарядов, образованию ловушек для свободных носителей зарядов и, следовательно, росту вклада ловушечной рекомбинации. Именно поэтому бисциклоаддукты дают неудовлетворительные характеристики в солнечных батареях в комбинации с перспективными сопряженными полимерами с малой шириной запрещенной зоны.

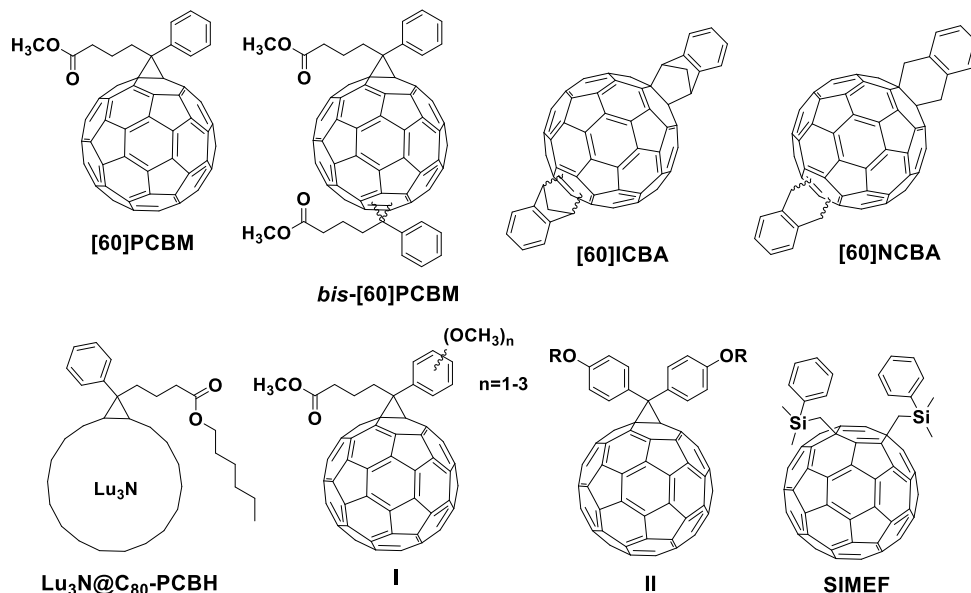


Рисунок 2 – Молекулярные формулы [60]PCBM и производных фуллеренов, обладающих более низким сродством к электрону

Другой способ понижения сродства к электрону заключается во внедрении в фуллереновую сферу определенных молекул или атомов с образованием эндодральных производных. Например, использование $Lu_3N@C_{80}$ -PCBH в качестве электроноакцепторного компонента позволило увеличить V_{oc} и к.п.д. фотовольтаической ячейки, однако дальнейшего

развития данный подход не получил ввиду малой доступности исходного эндоэдрального соединения фуллерена.

Наиболее перспективным и, в то же время наименее исследованным подходом к понижению сродства к электрону фуллеренового ядра является присоединение одного адденда, обладающего электронодонорными свойствами и способного взаимодействовать с электронной системой фуллерена через цепочку связей или через пространство (соединения I, II на рисунке 2). В результате такой модификации удалось незначительно повысить V_{OC} в фотовольтаических ячейках, однако более высоких к.п.д. устройств добиться не удалось. Параллельно с исследованиями, выполненными в рамках данной диссертационной работы, японской группой исследователей была предложена модификация производного фуллерена SIMEF электронодонорными метоксигруппами в орто, мета и пара положения одного из фенильных колец молекулы. V_{OC} солнечных батарей на основе предложенных производных фуллеренов превышает напряжение холостого хода устройств с использованием немодифицированной молекулы SIMEF.

Обобщая вышесказанное, можно отметить, что к настоящему времени синтезировано сравнительно небольшое число производных фуллеренов с пониженным сродством к электрону относительно [60]PCBM. Подавляющее большинство их представлено изомерными смесями бисциклоаддуктов на основе C_{60} и C_{70} , которые фактически не работают в композитах с перспективными электронодонорными сопряженными сополимерами с малой шириной запрещенной зоны. В связи с этим, остро встает необходимость дизайна и исследования изомерно-чистых производных фуллеренов с меньшим по сравнению с [60]PCBM сродством к электрону, лишенных указанных недостатков.

Цели и задачи работы. Целью работы является поиск подходов к созданию производных фуллеренов, в которых необходимое для их эффективного использования в солнечных батареях снижение сродства к электрону достигается в результате присоединения к фуллереновому каркасу лишь одного органического адденда с электронодонорными заместителями. Для этого в работе решались следующие основные задачи.

1. Разработка методов синтеза и получение новых циклопропановых производных фуллерена, содержащих электронодонорные заместители, взаимодействующие с фуллереновым каркасом.
2. Дизайн и синтез новых пирролидинофуллеренов с пониженным сродством к электрону за счет введения электронодонорных заместителей в положения 2' и 5' пирролидинового цикла;
3. Исследование спектральных характеристик полученных производных фуллеренов. Подтверждение их молекулярной структуры. Изучение их агрегационных свойств в органических растворителях с помощью методов динамического светорассеяния и спектроскопии ЯМР с использованием импульсного градиента магнитного поля.
4. Изучение электрохимических свойств полученных производных фуллеренов. Определение первых потенциалов восстановления соединений в растворе и в тонких композитных пленках, содержащих сопряженный полимер, и оценка их энергий НСМО. Поиск и установление корреляций между молекулярным строением производных фуллеренов и их электронными свойствами.
5. Систематическое исследование синтезированных производных фуллеренов в органических солнечных батареях в композитах с модельными сопряженными полимерами РЗНТ и РСДТВТ. Поиск и установление корреляций между особенностями молекулярного строения производных фуллеренов, их электронными свойствами и характеристиками

органических солнечных батарей (в первую очередь, напряжением холостого хода), изготовленных на их основе.

б. Оценка перспектив использования полученных производных фуллеренов как электрон-транспортных материалов для перовскитных солнечных батарей.

Научная новизна. Разработаны подходы к получению производных фуллеренов, в которых существенное снижение сродства к электрону (сдвиг первого потенциала восстановления на 50-100 мВ в катодную область в сравнении с [60]PCBM) достигается в результате присоединения к фуллереновому каркасу одного органического адденда с электронодонорными заместителями. Получено и охарактеризовано набором современных физико-химических методов более 50 новых производных фуллеренов. Найдена принципиально новая реакция [2+3]циклоприсоединения азометинилидов к фуллерену C₆₀, приводящая к образованию неизвестного ранее класса пирролидино[2,1-а]фталазино[60]фуллеренов. Установлено взаимодействие через пространство электронодонорных алкоксильных групп в органических аддендах с электронной π-системой фуллеренового каркаса.

Получены рекордно высокие для моноциклоаддуктов фуллеренов напряжения холостого хода в органических солнечных батареях, на 100-170 мВ превышающие параметры реперных устройств, изготовленных на основе классического фуллереносодержащего материала [60]PCBM. Впервые показана возможность успешного использования синтезированных производных фуллеренов с пониженным сродством к электрону в комбинации с электронодонорными сопряженными сополимерами, такими как PCDTBT.

Для ряда циклопропановых и пирролидиновых производных фуллеренов, впервые полученных и изученных в работе, установлены зависимости между их молекулярным строением, электрохимическими свойствами и параметрами их работы в органических солнечных батареях. Полученные корреляции создают основы для проведения направленного структурного дизайна новых производных фуллеренов с оптимальными электронными свойствами для высокоэффективных органических солнечных батарей.

Для биспирролидиновых аддуктов фуллерена впервые показана высокая устойчивость к фотодимеризации по сравнению со стандартным производным фуллерена [60]PCBM. Установлено также, что полученные производные фуллерена эффективно подавляют реакции фотоокисления сопряженных полимеров. Обнаруженные мощные антиоксидантные свойства биспирролидиновых производных фуллеренов открывают принципиально новые возможности для разработки высокоэффективных органических солнечных батарей с длительным сроком службы.

Теоретическая и практическая значимость работы. Важным теоретическим результатом представленной работы является демонстрация возможности управления электронными свойствами фуллеренового каркаса, в частности, его сродством к электрону, (энергией HOMO молекулы) за счет взаимодействия через пространство его сопряженной π-системы с электронодонорными группами в составе присоединенного органического адденда. Указанные взаимодействия позволяют смещать первые потенциалы восстановления производных фуллеренов в катодную область на 50-100 мВ и увеличивать напряжение холостого хода фотовольтаических устройств на 100-170 мВ в сравнении с аналогичными ячейками на основе [60]PCBM. Лучшие из синтезированных производных фуллеренов имеют столь же низкое сродство к электрону, как и сложные смеси изомерных продуктов присоединения двух циклических аддендов к фуллереновому каркасу (бисциклоаддукты).

Однако в отличие от последних, разработанные производные фуллеренов представляют собой индивидуальные соединения (или смеси 2-х стереоизомеров), формирующие упорядоченные тонкие пленки, характеризующиеся приемлемо высокими подвижностями носителей зарядов, сопоставимыми с подвижностью электронов в пленках [60]PCBM. Полученные результаты открывают новое направление исследований, связанное с дизайном производных фуллеренов, в которых требуемое для оптимальной работы в солнечных батареях понижение сродства к электрону достигается за счет присоединения к фуллереновому каркасу лишь одного циклического адденда.

Полученные результаты имеют также важное практическое значение. Разработанные методы и подходы, а также синтезированные производные фуллеренов, могут быть востребованы в области органической электроники, в первую очередь, при создании высокоэффективных органических солнечных батарей. Кроме того, полученные в работе производные фуллеренов с пониженным сродством к электрону являются перспективными электрон-транспортными материалами для перовскитных солнечных батарей и обеспечивают высокие напряжения холостого хода и к.п.д. преобразования света (19% для лучших систем) в этих устройствах.

Методология и методы исследований. Первым этапом исследований был направленный синтез и характеристика производных фуллеренов с пониженным сродством к электрону. При дизайне структур целевых соединений руководствовались предположением о возможности электронного взаимодействия через пространство π -системы фуллеренового каркаса с находящимися в непосредственной близости к нему электронодонорными алкоксильными группами. Для получения соединений использовали известные реакции фуллеренов, основанные на [2+3]циклоприсоединении диазосоединений и азометинилидов. Состав и строение полученных веществ подтверждали с помощью методов одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии, а также рентгеноструктурного анализа. Чистоту препаратов контролировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Агрегационные свойства производных фуллеренов в органических растворителях изучали с использованием метода динамического рассеяния света и спектроскопии ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля.

Важную часть работы составляло изучение электрохимического восстановления производных фуллеренов в растворе и в тонких пленках в составе композитов с сопряженными полимерами (P3HT, PCDTBT) методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Из полученных вольтамперограмм определяли потенциалы полуволн восстановления производных фуллеренов и рассчитывали энергии НСМО.

Полученные производные фуллеренов исследовали в качестве электроноакцепторных материалов (полупроводниковых компонентов n-типа) в органических фотовольтаических ячейках в составе композитов с сопряженными полимерами P3HT и PCDTBT. Солнечные батареи на основе циклопропановых производных фуллеренов имели стандартную архитектуру: ITO/PEDOT:PSS/фотоактивный композит/Ca/Ag. Для пирролидиновых производных фуллеренов, ввиду особенностей их строения, использовалась инвертированная структура ячейки: ITO/Yb/фотоактивный композит/MoO_x/Ag. Ряд полученных производных фуллеренов исследовали в качестве материалов электрон-транспортных слоев в перовскитных солнечных батареях с p-i-n конфигурацией: ITO/PTAA/CH₃NH₃PbI₃/производное фуллерена/Mg/Ag. Для каждой фотовольтаической ячейки регистрировали световую и темновую вольтамперные характеристики в стандартных условиях. Из полученных

вольтамперных характеристик определяли плотность тока короткого замыкания, напряжение холостого хода, фактор заполнения и к.п.д. преобразования солнечного света. Кроме того, плотности тока короткого замыкания подтверждали с использованием спектров внешней квантовой эффективности (EQE) и эталонного спектра солнечного света AM1.5G.

Результатами проведенной работы стало установление важных зависимостей, связывающих молекулярное строение производных фуллеренов с их физико-химическими свойствами и параметрами их работы в органических солнечных батареях. Пристальное внимание уделяли таким параметрам, как число электронодонорных алкоксильных групп в присоединенном органическом адденде, их расположение относительно фуллеренового каркаса, длина и разветвленность солюбилизирующих алкильных цепей.

Положения, выносимые на защиту.

1. Разработаны методы синтеза и циклопропановых и пирролидиновых производных фуллерена, содержащих электронодонорные заместители, взаимодействующие с фуллереновым каркасом через пространство, и обеспечивающие значительное снижение сродства к электрону в сравнении с референсным производным фуллерена [60]PCBM.

2. Найдена принципиально новая реакция [2+3]циклоприсоединения азометинилидов к фуллерену C₆₀, приводящая к образованию неизвестного ранее класса пирролидино[2,1-a]фталазино[60]фуллеренов.

3. Получено более 50 новых производных фуллеренов (34 циклопропановых и 17 пирролидиновых), обладающих пониженным сродством к электрону. Состав и строение всех соединений подтверждены комплексом современных физико-химических методов: ЯМР спектроскопией на ядрах ¹H и ¹³C, двумерными корреляционными ЯМР спектрами, масс-спектрами. Для отдельных соединений строение подтверждено методом рентгеноструктурного анализа.

4. Изучены физико-химические свойства полученных производных фуллеренов. С помощью методов динамического рассеяния света и спектроскопии ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля установлено отсутствие агрегации производных фуллеренов в хлорсодержащих, сероуглеродных и толуольных растворах в широком диапазоне концентраций. С использованием метода циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение производных фуллеренов в растворе и в тонких пленках в составе композитов с сопряженными полимерами P3HT и PCDTBT. Из полученных электрохимических данных оценены первые потенциалы восстановления производных фуллеренов и их энергии НСМО.

5. Показана возможность управления электронными свойствами фуллеренового каркаса, в частности, его сродством к электрону, за счет взаимодействий его π-системы через пространство с электронодонорными группами в составе присоединенного органического адденда. Указанные взаимодействия позволяют смещать первые потенциалы восстановления производных фуллеренов в катодную область на 50-100 мВ, что эквивалентно по величине наблюдаемого эффекта раскрытию еще одной кратной связи в фуллереновом каркасе (помимо той, по которой уже присоединен органический адденд).

6. Проведено систематическое исследование фотовольтаических свойств полученных производных фуллеренов в составе композитов с сопряженными полимерами P3HT и PCDTBT. Установлено, что использование соединений с наименьшим сродством к электрону позволяет увеличивать напряжения холостого хода фотовольтаических устройств на 100-170 мВ в сравнении с [60]PCBM. Впервые показана возможность повышения

эффективности органических солнечных батарей на основе электронодонорных сополимеров с малой шириной запрещенной зоны (на примере PCDTBT) при применении производных фуллеренов с пониженным сродством к электрону в качестве компонентов n-типа.

7. Установлено, что биспирролидинофуллерен **F54** подавляет реакции фотоокисления сопряженных полимеров более эффективно, чем все описанные на сегодняшний день антиоксидантные добавки. Обнаруженный эффект делает биспирролидинофуллерены перспективными электроноакцепторными материалами для высокоэффективных и стабильных органических солнечных батарей.

8. Показано, что полученные производные фуллерена являются перспективными электрон-транспортными материалами для перовскитных солнечных батарей. Снижение сродства к электрону производного фуллерена благоприятным образом влияет на характеристики устройств, приводя к увеличению напряжения холостого хода и эффективности преобразования света, которая достигает 19% для лучших систем.

Личный вклад автора в диссертационную работу заключается в участии в постановке задач исследования; в проведении анализа литературных данных; в планировании и проведении экспериментов по получению и многостадийной хроматографической очистке производных фуллеренов. Автор принимал активное участие в исследованиях физико-химических и фотовольтаических свойств полученных соединений, анализе, обсуждении и оформлении полученных данных, подготовке статей к публикации и апробации работы.

Регистрация спектров ЯМР выполнена д.х.н. А. С. Перегудовым (ИНЭОС РАН) и к.х.н. А. В. Черняком (АЦКП ИПХФ РАН). Масс-спектральный анализ полученных производных фуллеренов проведен совместно с к.х.н. В. М. Мартыненко (ИПХФ РАН). Синтез полимеров и отдельных прекурсоров для производных фуллеренов выполнен к.х.н. И. Е. Кузнецовым (ИПХФ РАН), к.х.н. А. В. Аккуратовым (ИПХФ РАН) и к.х.н. А. Е. Горячевым. Исследование агрегации производных фуллеренов в растворе методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля выполнено к.х.н. Авиловой И.А. (ИПХФ). Электрохимические свойства полученных аддуктов фуллерена исследованы совместно с к.х.н. Д. В. Новиковым и к.т.н. Л. Н. Инасаридзе (ИПХФ РАН). Фотовольтаические и зарядово-транспортные свойства производных фуллеренов изучены совместно с О. А. Мухачевой, м.н.с. Ф. А. Прудновым (ИПХФ РАН), к.х.н. Д. К. Сагдуллиной (ИПХФ РАН), к.ф.м.н. П. М. Кузнецовым (ИПХФ РАН) и М. М. Элнагаром (МФТИ, Tanta University). Рентгеноструктурный анализ выполнен д.х.н. С. И. Трояновым (МГУ). Изучение фотостабильности тонких пленок производных фуллерена проведено совместно с м.н.с. И. В. Мартыновым (ИПХФ РАН). Исследование оптоэлектронных свойств композитов [60]PCBM/PTV7-Th, F23/PTV7-Th, F39/PTV7-Th и их термической стабильности выполнено совместно с Dr. C. Zhang и Prof. C. J. Brabec (i-MEET, Germany).

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных данных обеспечивается проведением исследований на современном уровне с привлечением комплекса физико-химических методов. Отдельные результаты работы представлялись на конкурсах научных работ им. С. М. Батурина (г. Черноголовка, 2013-2015), на международных конференциях: The 3rd International School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics (HOPE-PV 2021), Черноголовка, 2021; The 2nd School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics (HOPE-PV20), Черноголовка, 2020; Polycondensation 2016, Москва – Санкт-Петербург, 2016; International Fall School on Organic Electronics, Московская обл., 2015; E-MRS 2014 Spring Meeting, Лилль, 2014; Technologies for Polymer Electronics 2014, г. Ильменау, 2014;

ICONO/LAT-2013 (International Conference on Coherent and Nonlinear Optics/ International conference on lasers, applications, and technologies), Москва, 2013.

Публикации. По материалам работы подготовлено 7 публикаций в рецензируемых научных журналах. Получено 2 патента на изобретения.

Структура и объём диссертации. Диссертация изложена на 211 страницах, включает введение, литературный обзор, раздел обсуждения результатов, экспериментальную часть, выводы и список использованной литературы (289 библиографических записей). Текст проиллюстрирован 74 рисунками, 29 таблицами и 7 схемами.

Во «**Введении**» обоснована актуальность темы диссертационной работы, обозначены цели и задачи исследования, описана ее теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследований, сформулированы положения, выносимые на защиту. Дана оценка научной новизны полученных результатов, представлены сведения об апробации работы, публикациям по результатам проведенных исследований и личном вкладе автора в диссертационную работу. В главе 1 «**Обзор литературы**» дано описание архитектуры, принципа работы органических солнечных батарей и их основных характеристик. Обсуждена проблема разработки новых полупроводниковых материалов n-типа на основе производных фуллеренов. Рассмотрена и проанализирована информация об исследовании различных классов производных фуллеренов с пониженным относительно [60]PCBM средством к электрону в органических солнечных батареях, а также использовании их в качестве электрон-транспортных материалов в перовскитных солнечных батареях p-i-n типа. Глава 2 «**Обсуждение результатов**» состоит из 4 разделов, в которых представлены основные результаты исследования. В «**Экспериментальной части**» (глава 3) описаны инструментальные методы исследования, приведены методики синтеза промежуточных соединений и целевых производных фуллеренов, а также их спектральные данные. Описаны методы исследования зарядово-транспортных свойств тонких пленок аддуктов фуллерена и методы изготовления солнечных батарей.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Метанофуллерены

1.1 Синтез циклопропановых производных фуллеренов

В данной работе мы предприняли систематическое исследование циклопропановых производных фуллеренов, которые могут быть получены из замещенных ацетофенонов или их аналогов. Указанные феноны по стандартным методикам превращали в соответствующие тозилгидразоны и затем вводили в реакцию Хюммелена-Вудла, что приводило к образованию целевых производных фуллеренов **F1-F34** (рисунок 3). Полученные метанофуллерены очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

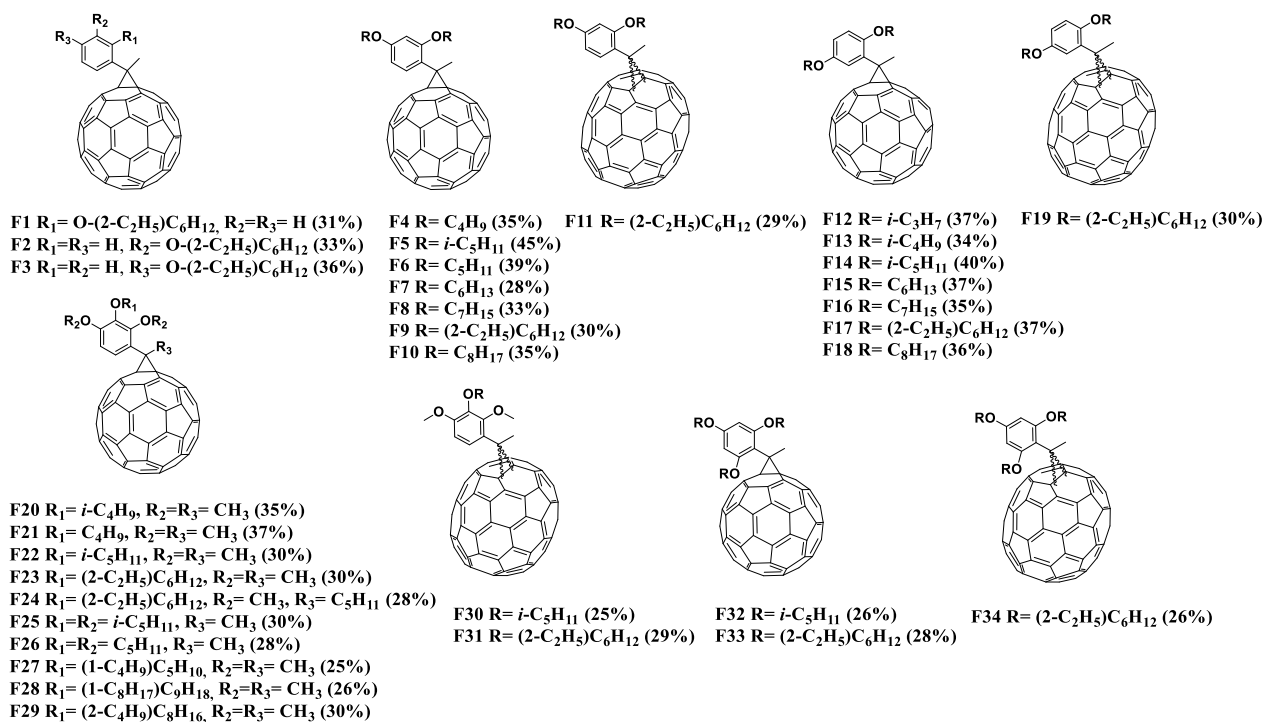


Рисунок 3 – Молекулярные формулы синтезированных метанофуллеренов¹

1.2 Молекулярное строение и динамика метанофуллеренов в растворе

Строение всех синтезированных производных фуллеренов подтверждали с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H и ¹³C, а также с использованием двумерных корреляционных спектров. Молекулярный состав целевых соединений подтверждали с помощью электроспрей масс-спектрометрии с использованием в качестве растворителя толуола. Высокая чистота полученных препаратов подтверждалась методами ВЭЖХ и спектроскопией ЯМР.

Анализ спектров ЯМР на ядрах ¹H показал, что в отдельных случаях (соединения **F5**, **F13**, **F14**, **F20**, **F22**, **F23**, **F30**, **F32**) терминальные метильные группы проявляют структурную неэквивалентность. Этот эффект может быть вызван как межмолекулярным взаимодействием производных фуллеренов друг с другом (например, образованием димеров) или их специфическим взаимодействием с молекулами растворителя, так и затрудненным вращением алкильного фрагмента вокруг одинарных связей C-C и C-O. Поэтому в рамках данной работы мы исследовали коэффициенты самодиффузии при 298 К производных фуллеренов **F5**, **F20** и **F30** методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля с целью оценить по уравнению Стокса-Эйнштейна размеры образующихся в растворах частиц. Агрегацию производных фуллеренов в растворе также исследовали методом динамического рассеяния света (ДРС). Показано, что диаметр молекулы [60]PCBM, определённый методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (11.5 Å), хорошо соотносится с гидродинамическим размером, полученным с помощью метода динамического рассеяния света – (15,8±1,6) Å, а также с кристаллографическим размером молекулы– (11±1) Å. Таким образом, с помощью двух независимых методов показано, что в изученных растворителях не наблюдается тенденции к образованию ассоциатов для производных фуллеренов **F5**, **F20** и **F30**. Это позволяет утверждать, что необычное расщепление отдельных сигналов в спектрах ЯМР на ядрах ¹H не связано с межмолекулярной ассоциацией и, по всей видимости, объясняется стерическими

¹ Синтез отдельных прекурсоров для получения аддуктов фуллерена выполнен к.х.н. А. Е. Горячевым

факторами, затрудняющими вращение отдельных фрагментов вокруг одинарных связей С-С и С-О.

С помощью медленного испарения растворов метанофуллеренов **F5**, **F10**, **F21**, **F23** в CDCl_3 нам удалось вырастить их молекулярные кристаллы, пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа, который подтвердил структуру полученных соединений (рисунок 4).

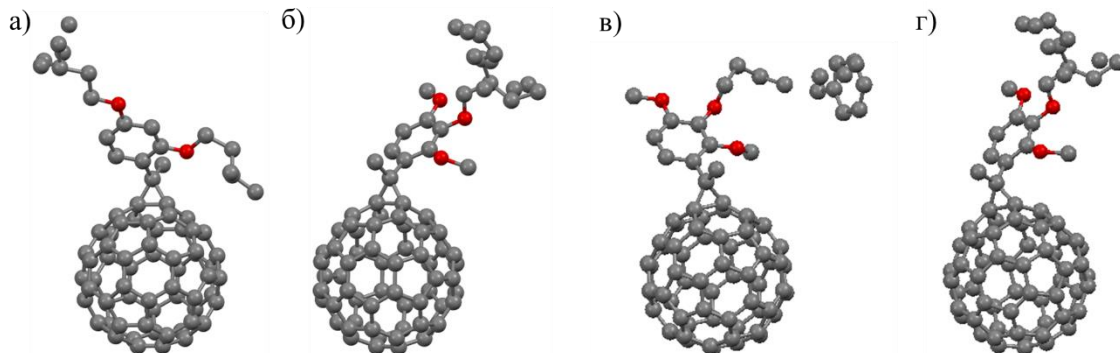


Рисунок 4 – Молекулярные структуры производных фуллерена **F5** (а), **F10** (б), **F21** в виде сольвата с толуолом состава 1:1 (в) и **F23** (г) согласно данным рентгеноструктурного анализа (атомы водорода не показаны)²

Значительный интерес представляло измерение расстояния от атома кислорода, находящегося в орто-положении фенильного кольца, до ближайшего атома углерода фуллеренового каркаса. Так, расстояние в молекуле **F5** составило 3.09 Å, а для соединений **F10**, **F21**, **F23** – 2.93 Å, 2.99 Å и 2.99 Å соответственно. Заметим, что вандерваальсовы радиусы атомов углерода и кислорода составляют 1.70 Å и 1.52 Å. Таким образом, измеренные расстояния между атомами кислорода в орто-положении фенильного фрагмента и ближайшего углерода фуллеренового каркаса меньше суммы их вандерваальсовых радиусов, что указывает на наличие электронных взаимодействий между ними.

1.3 Изучение физико-химических свойств метанофуллеренов

Сравнительный анализ электронных свойств полученных производных фуллеренов проводили путем сопоставления значений энергий НСМО, рассчитанных из первых потенциалов полуволн восстановления ($E_{1/2}^1$) производных фуллеренов, которые определяли в растворе (1,2-дихлорбензол/ацетонитрил 2:1) и в тонких композитных пленках с сопряженными полимерами РЗНТ и РСДТВТ методом циклической вольтамперометрии. Практически все метанофуллерены с электронодонорными заместителями показывают катодный сдвиг $E_{1/2}^1$ и, следовательно, повышение энергии НСМО при переходе от растворов к тонким композитным пленкам. Напротив, классический фуллеренсодержащий материал [60]PCBM демонстрирует одинаковые потенциалы восстановления как в растворе, так и в пленках в смеси с сопряженными полимерами. Наблюдаемые различия в поведении исследованных соединений в сравнении с [60]PCBM указывают на то, что понижение сродства к электрону соединений **F1-F34** при переходе из раствора к композитным пленкам связано с присутствием в их структуре электронодонорных алкоксильных групп, которые эффективно взаимодействуют с электрон-дефицитной π -системой фуллеренового каркаса.

Влияние положения электронодонорной алкоксильной группы в фенильном заместителе заметно прослеживается на метанофуллеренах **F1-F3**. Так введение алкоксильной

² Рентгеноструктурный анализ проведен д.х.н. С. И. Трояновым

группы в *орто*-положение фенильного фрагмента (в непосредственную близость к фуллереновой сфере) смещает первый потенциал восстановления соединения **F1** в катодную область на 80 мВ относительно потенциала [60]PCBM. Введение алкоксигруппы в *мета*-положение (метанофуллерен **F2**) сдвигает первый потенциал восстановления в катодную область на 30 мВ, а алкоксигруппа в *пара*-положении понижает потенциал соединения **F3** уже только на 20 мВ относительно первого потенциала [60]PCBM (рисунок 5а).

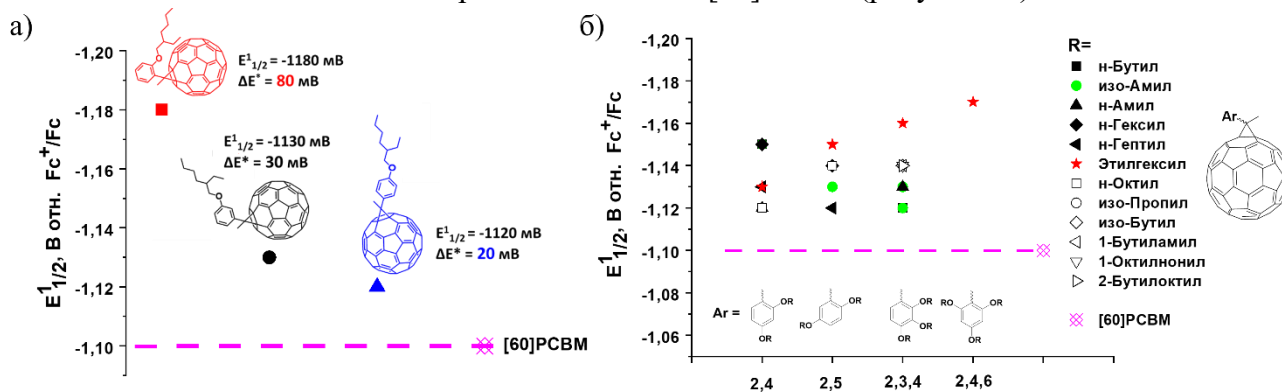


Рисунок 5 – Зависимость $E_{1/2}^1$, полученных в растворе, от положения алкоксизаместителя в фенильном фрагменте метанофуллеренов **F1-F3** (а), а также от расположения и количества алкоксизаместителей в фенильном фрагменте серии структурно-различных метанофуллеренов (б)

Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что наиболее значительное влияние на электронные свойства фуллеренового каркаса оказывает лишь одна электронодонорная алкокси-группа, введенная в положения 2 или 6 фенильного заместителя в циклопропановом фрагменте производных фуллеренов. Введение дополнительных алкоксильных групп в положения 3, 4 и 5 фенильного кольца уже не влияет существенным образом на электронные свойства фуллеренового каркаса (рисунок 5б). Этот результат подтверждает предположение о том, что электронодонорные алкоксильные группы взаимодействуют с фуллереновой π -системой не через систему связей, а через пространство. Причем такое взаимодействие возможно только для алкоксильных групп, находящихся в положениях 2 и 6 фенильных заместителей в циклопропановом фрагменте. Заместители, находящиеся в иных положениях, не могут эффективно взаимодействовать с фуллереновым каркасом из-за пространственной удаленности неподелённых электронных пар кислорода от электронной системы фуллерена. Однако в пленках могут реализовываться эффективные межмолекулярные взаимодействия (алкокси-группа одной молекулы взаимодействует с углеродным каркасом другой), что обеспечивает дополнительный катодный сдвиг потенциалов, наблюдаемый экспериментально для композитов метанофуллеренов с сопряженными полимерами.

1.4 Исследование зарядово-транспортных свойств

Зарядово-транспортные свойства фотоактивных материалов оказывают существенное влияние на важнейшие параметры фотовольтаической ячейки: фактор заполнения, ток короткого замыкания и, следовательно, к.п.д. преобразования света. Известно, что зарядово-транспортные свойства производных фуллеренов сильно зависят от структуры органических аддендов, присоединенных к фуллереновой сфере. В связи с этим, актуальной задачей было исследование зарядово-транспортных свойств полученных в данной работе производных фуллеренов. Использован метод регистрации тока, ограниченного объемным зарядом (метод

SCLC), для диодов с исключительно электронным характером транспорта: ИТО/Ca/производное фуллерена/Ca/Al. Показано, что подвижности электронов для пленок соединений **F5**, **F14** и **F20** ($5.52 \times 10^{-5} - 6.79 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) сопоставимы с характеристиками [60]PCBM ($1.11 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) и превышают в 5-6 раз подвижности, полученные для пленок бисциклопропанового соединения bis-[60]PCBM ($1.07 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$). Данные результаты указывают на возможность успешного использования разработанных производных фуллеренов в органических солнечных батареях.

1.5 Исследование синтезированных метанофуллеренов в качестве компонентов n-типа в органических солнечных батареях с объемным гетеропереходом

Все синтезированные циклопропановые производные фуллеренов были исследованы в качестве полупроводниковых компонентов n-типа в органических солнечных батареях в комбинации с сопряженными полимерами P3HT и PCDTBT (рисунок 6). Использовалась классическая структура устройств: ИТО/PEDOT:PSS/фотоактивный композит/Ca/Ag.

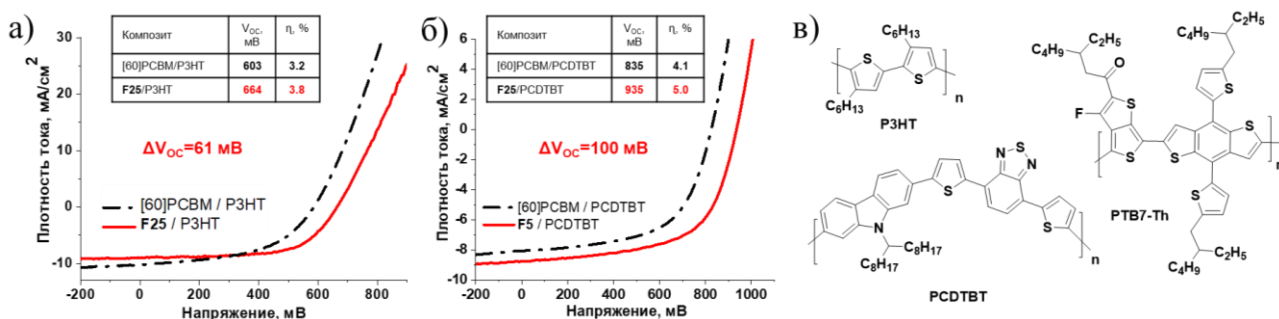


Рисунок 6 – Вольтамперные характеристики устройств на основе композитов [60]PCBM/P3HT и **F25**/P3HT (а) и [60]PCBM/PCDTBT и **F5**/PCDTBT (б); молекулярные формулы полимеров P3HT, PCDTBT и PTB-7Th (в)

Показано, что композиты на основе лучших производных фуллеренов (**F5**, **F15**, **F22**, **F23**, **F30**, **F32**, **F34**) и сопряженного полимера P3HT показывают на 80-90 мВ более высокие значения V_{OC} в солнечных батареях по сравнению с классической системой [60]PCBM/P3HT. Для композита **F22**/P3HT в отдельных экспериментах получены V_{OC} 710-715 мВ, что превышает характеристики всех известных на сегодняшний день метанофуллеренов (моноаддуктов) в комбинации с P3HT. Более того, синтезированные производные фуллеренов показывают на 60-130 мВ более высокие V_{OC} , чем реперная система [60]PCBM/PCDTBT. Так, соединения **F5**, **F14**, **F20**, **F23** превосходят [60]PCBM в солнечных батареях с PCDTBT не только по значениям V_{OC} , но и по величине к.п.д., которые достигают ~5% для системы **F5**/PCDTBT (рисунок 6б). Заметим, что известные на сегодняшний день бисциклоаддукты не показывают удовлетворительных характеристик в комбинации с PCDTBT и другими перспективными сополимерами. По-видимому, представленные в данной работе соединения являются одними из первых производных фуллеренов с пониженным сродством к электрону (относительно [60]PCBM), которые дают высокие эффективности в органических солнечных батареях в комбинации с сопряженными сополимерами с малой шириной запрещенной зоны.

Стоит подчеркнуть, что метанофуллерен **F23** оказался совместим не только с полимером PCDTBT, но и другим высокоэффективным сопряженным полимером PTB-7Th. Инvertированные органические солнечные батареи (ИТО/ZnO/фотоактивный композит/MoO_x/Ag) на основе композита **F23**/PTB7-Th показали ожидаемое повышение V_{OC} на 90 мВ по сравнению с значениями V_{OC} ячейки сравнения с композитом [60]PCBM/PTB7-

Th, однако к.п.д. снизилось до 6.0% против 7.3% с композитом на основе [60]PCBM. Важно, что устройства на основе композита **F23/PTB7-Th** показали превосходную термическую стабильность при прогреве в инертной атмосфере при 140 °С, тогда как устройства с реперной системой [60]PCBM/PTB7-Th значительно ухудшили свои характеристики уже после прогрева в течение 2 часов.

Обобщая все вышесказанное, можно сделать вывод о том, что представленные в работе циклопропановые производные фуллеренов (метанофуллерены) с пониженным сродством к электрону являются перспективными полупроводниковыми материалами n-типа для органических солнечных батарей. Они показали высокие значения V_{oc} и к.п.д. преобразования света в комбинации не только лишь с классическим сопряженным полимером P3HT (как известные бисциклоаддукты bis-PCBM, [60]ICBA и др.), но и в композитах с сопряженными полимерами PCDTBT и PTB7-Th. Обнаруженный эффект электронного влияния через пространство донорного алкоксильного заместителя на свойства фуллереновой π -системы крайне важен для дизайна новых фуллереносодержащих материалов для высокоэффективных органических солнечных батарей.

2. Пирролидинофуллерены

2.1 Синтез пирролидинофуллеренов

Перспективность использования пирролидинофуллеренов как материалов для органических солнечных батарей продемонстрирована не только для высококристаллического сопряженного полимера P3HT, но и для современных и перспективных аморфных полимеров PTB7, PTB7-Th. Однако в большинстве случаев прирост V_{oc} и η фотоэлементов на их основе несущественен относительно референсных устройств на основе [60]PCBM. В рамках данной работы с помощью реакции Прато получено 17 новых пирролидинофуллеренов, содержащих электронодонорные алкоксифенильные заместители в пирролидиновом цикле, присоединённом к фуллереновому каркасу (рисунок 7). Полученные пирролидинофуллерены очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

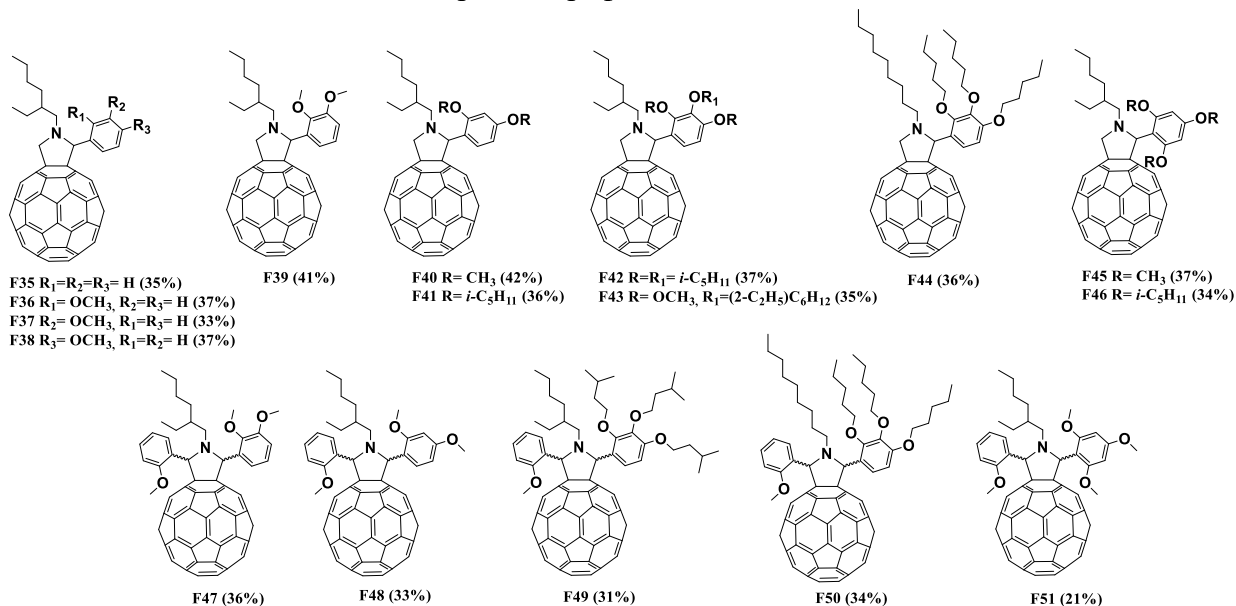


Рисунок 7 – Молекулярные формулы синтезированных пирролидинофуллеренов

2.2 Молекулярное строение синтезированных пирролидинофуллеренов

Состав и молекулярное строение синтезированных производных фуллеренов подтверждали с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C , а также с использованием двумерных корреляционных спектров и масс-спектрометрии. Анализ спектров ЯМР показал наличие двух стереоизомеров для 2-арилзамещенных пирролидинофуллеренов из-за затрудненной инверсии азота. В случае 2,5-диарилзамещенных производных фуллеренов количество изомеров варьировалось от 2 до 5 в связи с цис-транс изомерией аддендов в положениях 2' и 5' пирролидинового кольца и их затрудненного вращения из-за близости объемного фуллеренового каркаса, а также из-за затрудненной инверсии атома азота. Подчеркнем, что полученные стереоизомеры показали очень схожие физико-химические характеристики, которые не позволили нам провести их разделение и охарактеризовать как отдельные соединения. Чистота полученных препаратов подтверждалась методом ВЭЖХ.

2.3 Изучение физико-химических свойств пирролидинофуллеренов

Полученные производные фуллеренов исследовали методом циклической вольтамперометрии в растворах и в тонких пленках в составе композитов с сопряженным полимером РЗНТ. Отметим, что влияние положения метоксигруппы в фенильном кольце на первый потенциал восстановления пирролидинофуллеренов **F36-F38** в растворе выражено не так явно, как в случае метанофуллеренов **F1-F3**. Так производное фуллерена **F35** без метоксигрупп смещает первый потенциал восстановления в катодную область на 30 мВ, соединение **F36** с *орто*-метоксигруппой – на 50 мВ, пирролидинофуллерен с *мета*-метоксигруппой – на 30 мВ, а материал с *пара*-метоксигруппой на – 40 мВ. На рисунке 8 представлены данные, иллюстрирующие взаимосвязь между величинами первых потенциалов восстановления соединений, полученными в растворе, и молекулярным строением заместителей в исследованных пирролидинофуллеренах. Как видно из рисунка 8, соединения **F45**, **F48** и **F51** демонстрируют наиболее низкие потенциалы восстановления и наиболее высокие энергии НСМО. Заметим, что соединения **F45** и **F48** содержат в своей структуре две электронодонорные алкоксильные группы, которые находятся в непосредственной близости от фуллеренового каркаса (в положениях 2- и 6- фенильного фрагмента для **F45** и положении 2 в двух фенильных кольцах для **F48**). В соединении **F51** присутствует уже три метоксильных заместителя в орто-положениях фенильных групп. Таким образом, для пирролидинофуллеренов справедливы все те же основные выводы об электронных взаимодействиях через пространство электронодонорных алкоксильных групп в положениях 2 и 6 фенильных колец, которые были сделаны ранее для замещенных метанофуллеренов.

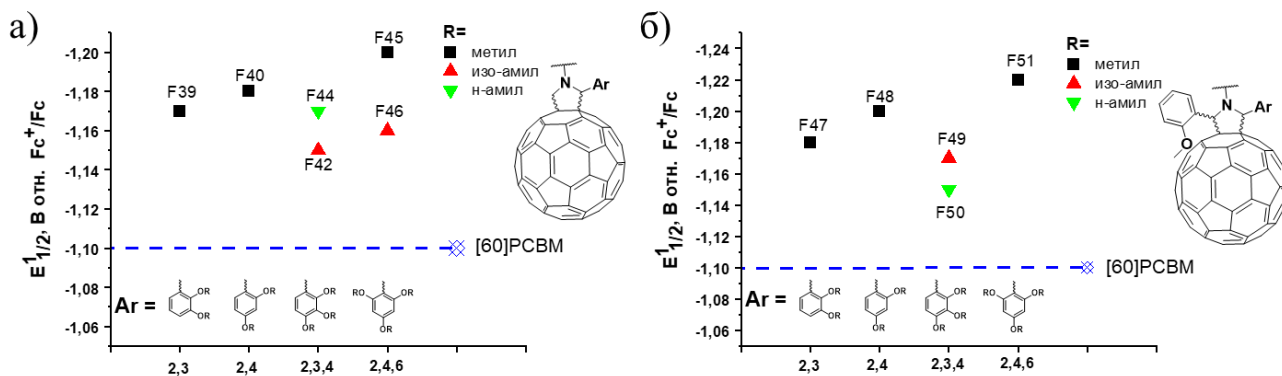


Рисунок 8 – Зависимость $E_{1/2}$ в растворе от положения, структуры и количества алкоксизаместителей в фенильном фрагменте 2-арилзамещенных (а) и 2,5-диарилзамещенных (б) пирролидинофуллеренов

2.4 Исследование зарядово-транспортных свойств пирролидинофуллеренов

Электрон-транспортные свойства синтезированных пирролидинофуллеренов изучали с помощью метода SCLC для диодов с исключительно электронным характером транспорта: ИТО/Ca/производное фуллерена/Ca/Al. Подвижность электронов была измерена для соединений **F39**, **F40**, **F45**, **F51**, а также для реперных производных фуллерена [60]PCBM и bis-[60]PCBM. Анализ полученных данных показал, что производные фуллерена **F39**, **F40**, **F45**, **F51** обладают высокими значениями подвижности электронов, которые сопоставимы ($1.73 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и $1.23 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ для **F40**, **F51**) или даже значительно выше ($8.02 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и $4.35 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ для **F39**, **F45**) подвижности электронов в пленках классического материала [60]PCBM. Напротив, бисциклоаддукты фуллеренов (например, bis-[60]PCBM), представленные сложной смесью изомеров, демонстрируют почти на порядок меньшую подвижность электронов по сравнению с [60]PCBM. Эти результаты показывают, что можно достичь желаемого снижения сродства к электрону фуллеренового каркаса при сохранении хороших электрон-транспортных свойств в полученных материалах.

2.5 Исследование синтезированных пирролидинофуллеренов в качестве компонентов n-типа в органических солнечных батареях с объемным гетеропереходом

Разработанные пирролидинофуллерены **F35-F51** были исследованы в качестве полупроводниковых материалов n-типа в органических солнечных батареях инвертированной конфигурации (ИТО/Yb/фотоактивный композит/MoO_x/Ag) в комбинации с сопряженными полимерами P3HT и PCDTBT. Показано, что устройства на основе разработанных пирролидинофуллеренов демонстрируют более высокие значения V_{OC} в полном соответствии с полученными для них электрохимическими данными. Более того, можно наблюдать четкую корреляцию между V_{OC} фотовольтаических ячеек и первыми потенциалами полуволн восстановления пирролидинофуллеренов в растворе (рисунок 9). Как известно из литературы, увеличение энергии HOMO производных фуллерена приводит к повышению значения V_{OC} солнечных элементов на их основе [Cravino A. *et al.* Monatshefte für Chemie. 2003. V. 134. P.519; Kooistra F.B. *et al.* Org. Lett. 2007. V. 9. P. 551], что мы и наблюдаем экспериментально для пирролидинофуллеренов.

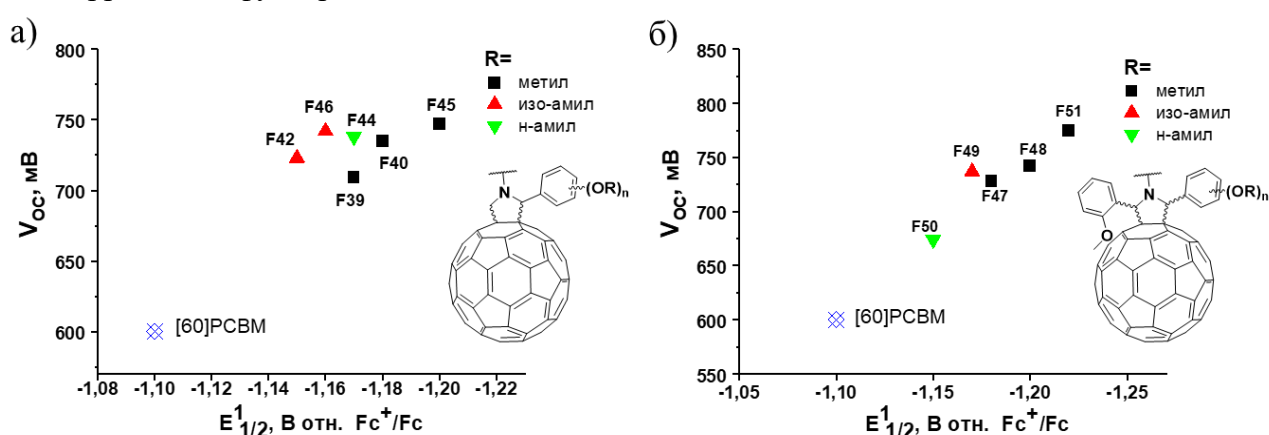


Рисунок 9 – Корреляция значений V_{OC} фотовольтаических ячеек на основе композитов P3HT с 2-арилзамещенными (а) и 2,5-диарилзамещенными (б) пирролидинофуллеренами с величинами $E_{1/2}^1$, полученными в растворе

Рекордные результаты были получены для композита соединения **F51** с P3HT: в этом случае V_{OC} достигает 775 мВ и превышает на 176 мВ характеристики ячеек на основе стандартного материала [60]PCBM и на 50 мВ превосходит показатели устройств на основе

бисциклоаддукта bis-[60]PCBM. Таким образом, на примере соединения **F51** решена важнейшая фундаментальная задача: значение сродства к электрону фуллеренового каркаса понижено в значительной степени (даже больше, чем в бисциклоаддукте bis-[60]PCBM с двумя раскрытыми кратными связями) в результате присоединения лишь одного органического адденда, содержащего электронодонорные заместители, способные к электронным взаимодействиям через пространство с фуллереновым каркасом.

Следует подчеркнуть, что пирролидинофуллерены **F35**, **F36**, **F38-F40** представляют собой, вероятно, первые производные фуллеренов с пониженным сродством к электрону, демонстрирующие сравнительно высокие фотоэлектрические характеристики в сочетании с аморфным сопряженным сополимером PCDTBT. В то же время, пирролидинофуллерены **F39**, **F40**, **F45**, **F51** тушат фотолюминесценцию PCDTBT в тонких пленках практически с той же эффективностью, что и [60]PCBM. Это наблюдение свидетельствует о том, что пониженное сродство к электрону разработанных пирролидинофуллеренов не препятствует эффективному разделению зарядов в их смесях с PCDTBT. По-видимому, основным фактором, ограничивающим эффективность солнечных батарей на основе композитов пирролидинофуллерен/PCDTBT, является неэффективный сбор зарядов из-за несбалансированной морфологии активного слоя, что подтверждается данными АСМ.

Пирролидинофуллерен **F39** был исследован в комбинации не только с полимером PCDTBT, но и другим высокоэффективным сопряженным полимером РТВ-7Th. Устройства на его основе показали ожидаемое увеличение V_{oc} и незначительное снижение остальных характеристик по сравнению с реперной системой [60]PCBM/РТВ-7Th. Однако, устройства на основе системы **F39**/РТВ-7Th показали высокую термическую стабильность, тогда как ячейки на основе композита [60]PCBM/РТВ-7Th быстро деградировали при нагревании до 140 °С (рисунок 10).

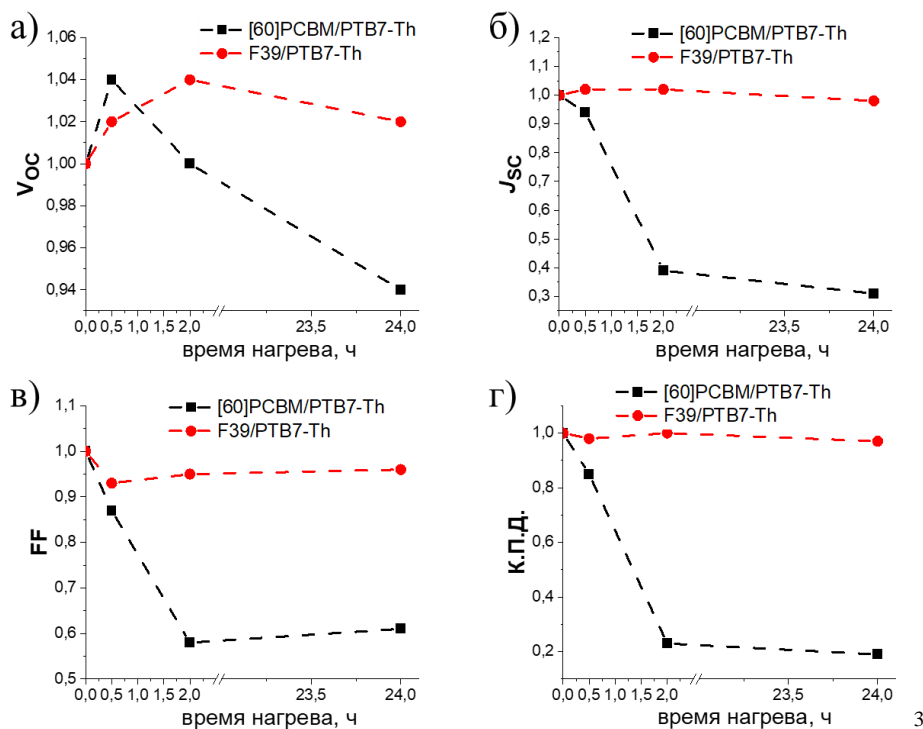


Рисунок 10 – Нормализованные характеристики ОСБ (V_{oc} - (а), J_{sc} - (б), FF - (в) и к.п.д. - (г)) на основе композитов [60]PCBM/РТВ7-Th и **F39**/РТВ7-Th в зависимости от времени нагрева при 140 °С в инертной атмосфере

³ Данная часть работы была выполнена совместно с С. Zhang и Prof. С. J. Brabec (i-MEET, Germany)

Обобщая вышесказанное, можно сделать вывод о том, что полученные в работе пирролидинофуллерены с пониженным сродством к электрону являются перспективными электроноакцепторными материалами для органических солнечных батарей. Они демонстрируют высокие значения V_{OC} и к.п.д. в комбинации не только лишь с классическим полимером P3HT (как известные бисциклоаддукты bis-PCBM, [60]ICBA и др.), но и в композитах с сопряженными полимерами PCDTBT и PTB7-Th. Высокая термическая стабильность устройств на основе пирролидинофуллерена **F39** и полимера PTB7-Th открывает новые возможности для разработки высокоэффективных и стабильных ОСБ.

3. Биспирролидинофуллерены

3.1 Синтез и физико-химические свойства биспирролидинофуллеренов

В рамках данной работы мы синтезировали и исследовали серию биспирролидиновых производных фуллерена, содержащих различные солюбилизирующие алкильные заместители. Синтез целевых производных фуллерена представлен на схеме 1.

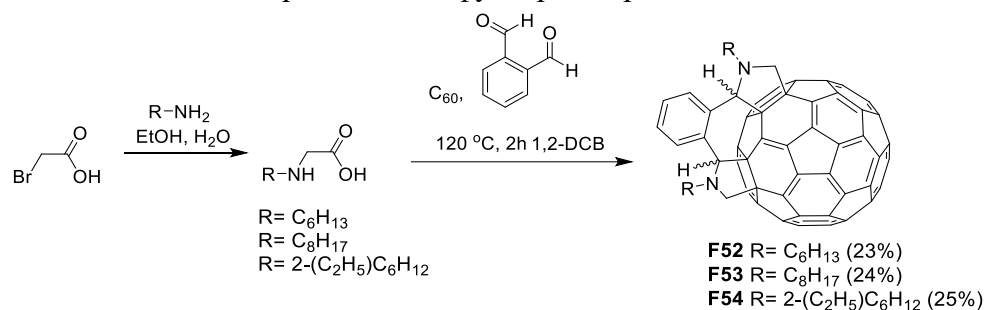


Схема 1

Синтез производных фуллеренов проводили по классической реакции Прато, основанной на [2+3]циклоприсоединении азометинилидов к фуллереновому каркасу. Полученные биспирролидинофуллерены очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле. Состав и молекулярное строение полученных соединений подтверждали одномерной и двумерной спектроскопией ЯМР и масс-спектрометрией, чистоту контролировали по ВЭЖХ. Анализ данных ЯМР показал, что производные фуллерена **F52-F53** образуют всего один изомер, а биспирролидинофуллерен **F54**, содержащий разветвленные 2-этилгексильные фрагменты при атомах азота, представлен смесью из трех изомеров, что также подтверждалось методом ВЭЖХ. К сожалению, разделение изомеров со столь близкими свойствами оказалось невозможным.

Электрохимические свойства производных фуллерена **F52-F54** исследовали с помощью ЦВА. Значения $E^{1/2}$ производных фуллерена **F52** и **F54** смещены в катодную область относительно [60]PCBM на 210 мВ и 180 мВ, соответственно. Электрон-транспортные свойства биспирролидинофуллеренов **F52** и **F54** изучали с помощью метода SCLC для устройств с конфигурацией ИТО/Ca/производное фуллерена/Ca/Ag с электронным характером транспорта. Полученные результаты показывают, что производные фуллерена **F52** и **F54** обладают достаточно высокой подвижностью электронов ($7.63 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ – $8.03 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$), которая сопоставима с показателями пленок [60]PCBM ($1.11 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$).

3.2 Исследование синтезированных биспирролидинофуллеренов в качестве компонентов n-типа в органических солнечных батареях с объемным гетеропереходом

Полученные производные фуллерена **F52** и **F54** исследовали в качестве электроноакцепторных материалов для солнечных батарей инвертированной конфигурации в

комбинации с сопряженными полимерами P3НТ и PCDTBT. Устройства на основе композита соединения **F52** с P3НТ демонстрируют значительное ухудшение всех параметров по сравнению с референсной системой [60]PCBM/P3НТ. Напротив, солнечные элементы на основе композита **F54**/P3НТ показывают увеличение V_{OC} и к.п.д. преобразования света на 196 мВ и 0.4%, соответственно. Снижение величин J_{SC} и FF системы **F54**/P3НТ и значительное ухудшение параметров ячеек с композитом **F52**/P3НТ связано с формированием неоптимальной морфологии фотоактивного слоя, что подтверждается данными АСМ. Устройства на основе соединений **F52** и **F54** в комбинации с аморфным полимером PCDTBT демонстрируют, соответственно, повышение V_{OC} на 99 и 134 мВ по сравнению с референсной системой [60]PCBM/PCDTBT. Более того, значение V_{OC} солнечного элемента на основе **F54**/PCDTBT превысило 1 В.

Важным фактором, ограничивающим коммерциализацию органических солнечных батарей, является их стабильность в реальных условиях эксплуатации. Известно, что классическое производное фуллера [60]PCBM подвергается значительной деградации (димеризации) при облучении светом уже в течение нескольких часов. В рамках данной работы мы изучили фотостабильность пленок [60]PCBM и биспирролидинофуллера **F54**. Обнаружено, что соединение **F54** демонстрирует полную устойчивость к фотодимеризации (степень фотоконверсии менее 1%, тогда как классический материал [60]PCBM после 40 часов облучения светом в этих же условиях димеризуется на 56%.

Кроме того, с помощью спектроскопии ЭПР исследована фотостабильность не только пленок чистых производных фуллера [60]PCBM, [60]ICBA, **F54**, но и также сопряженных полимеров **P1-P5** и фуллерен-полимерных композитов в присутствии следов кислорода (900 м.д., рисунок 11).⁴

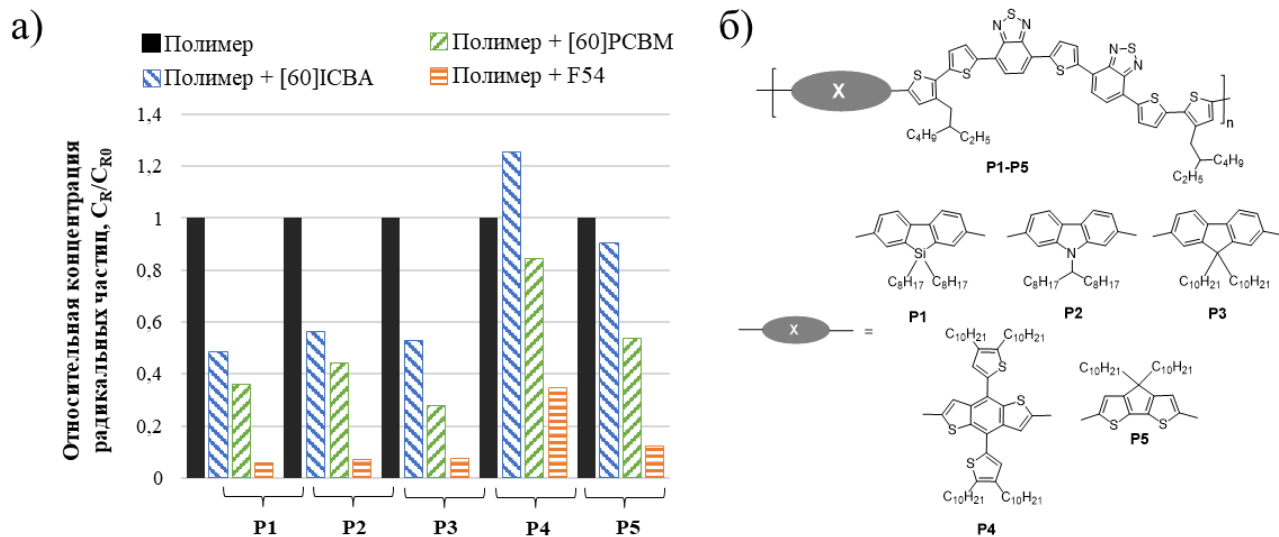


Рисунок 11 – Относительная концентрация радикалов в тонких пленках полимеров **P1-P5** и их композитов с [60]PCBM, [60]ICBA, **F54** после 2000 ч облучения (а), молекулярные формулы полимеров **P1-P5** (б)

Показано, что разработанные биспирролидинофуллерены не только устойчивы к фотодимеризации, но и значительно снижают скорость окисления сопряженных полимеров. Напротив, классические производные фуллеренов [60]PCBM и [60]ICBA подавляют фотоокисление полимеров значительно слабее, а в отдельных случаях (композиты с

⁴ Данная часть работы была выполнена совместно с м.н.с. И.В. Мартыновым (ИПХФ РАН), к.х.н. И.Е. Кузнецовым (ИПХФ РАН) и к.х.н. А.В. Аккуратовым (ИПХФ РАН)

полимерами **P4-P5**) вообще неэффективны. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что биспирролидинофуллерены являются не только перспективными акцепторными материалами, но и также мощными антиоксидантами для обеспечения долговременной стабильности органических солнечных батарей.

4 Пирролидино[2,1-а]фталазино[60]фуллерены

4.1 Синтез и свойства пирролидино[2,1-а]фталазино[60]фуллеренов

С целью повышения региоселективности синтеза бисциклоаддуктов фуллеренов было апробировано получение и использование бисгидразона фталевого альдегида в качестве бифункционального прекурсора. Предполагалось, что использование данного бифункционального прекурсора позволит получить производные фуллеренов, содержащие два циклопропановых фрагмента, присоединенных по соседним кратным связям на фуллереновом каркасе (соединение **C2**). Однако вопреки литературным данным, взаимодействие фталевого альдегида с тозилгидразидом не дает дигидразон **C1** в качестве основного продукта, а приводит к образованию фталазиниевых солей **S1-S4**, в структуре которых присутствует фрагмент молекулы спирта, который используется в качестве растворителя (схема 2). Нагревание солей **S1-S4** приводит к образованию азометинилидов, которые вступают в реакцию [2+3]циклоприсоединения с фуллереном C_{60} и дают соответствующие пирролидино[2,1-а]фталазино[60]фуллерены **F55-F58**. Полученные производные фуллеренов очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

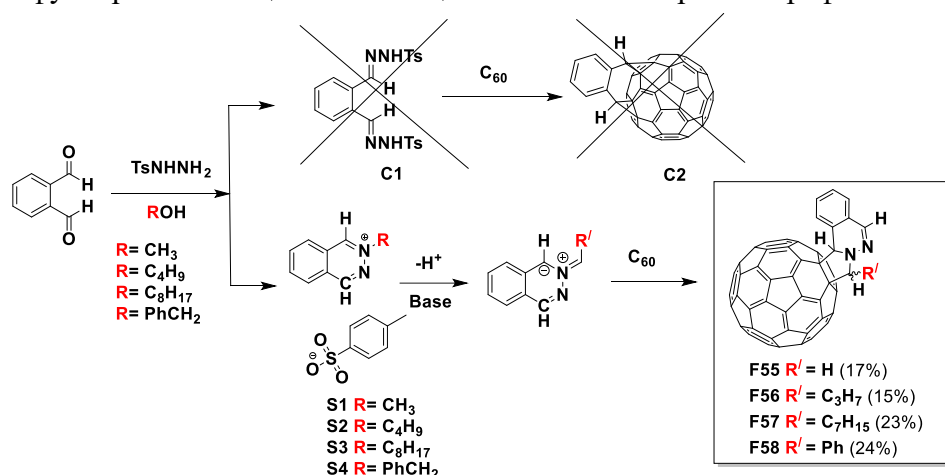


Схема 2

Состав и молекулярное строение полученных соединений подтверждали стандартным набором спектральных и физико-химических методов. Примечательно, что для соединений **F56-F57** с алкильными заместителями были выделены только чистые *цис*-изомеры, тогда как производное фуллерена **F58** представлено смесью двух стереоизомеров, которые образуются почти в равном количестве. Стереохимический результат реакций [2+3]циклоприсоединения, наблюдаемый экспериментально, был объяснен с привлечением квантово-химических расчетов с использованием функционала электронной плотности.

Первые потенциалы электрохимического восстановления производных фуллерена **F56-F58** с пирролидино[2,1-а]фталазиновыми аддендами смещен в катодную область на 20-30 мВ по сравнению с [60]PCBM, что свидетельствует о небольшом понижении сродства к электрону. Электрон-транспортные свойства аддуктов фуллерена **F57** и **F58** изучали с помощью метода SCLC для устройств ИТО/Yb/производное фуллерена/Sm/Ag с исключительно электронным характером транспорта. Показано, что подвижность электронов в пленках **F57** на порядок меньше, чем в пленках [60]PCBM. Напротив, соединение **F58**

демонстрирует сопоставимую подвижность электронов с пленками [60]PCBM ($7.40 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{c}$).

4.2 Исследование пирролидино[2,1-а]фталазино[60]фуллеренов в органических солнечных батареях с объемным гетеропереходом

Производные фуллерена **F56** и **F57** были исследованы в качестве электроакцепторных материалов в органических солнечных батареях в комбинации с модельными сопряженными полимерами P3HT и PCDTBT. В экспериментах были использованы устройства инвертированной конфигурации: ITO/Yb/фотоактивный слой/MoO_x/Ag. Несмотря на незначительное повышение V_{OC}, остальные характеристики солнечных элементов значительно снижаются по сравнению к параметрами устройств, в которых [60]PCBM используется в качестве электроакцепторного компонента. Это связано с формированием неоптимальной морфологии активного слоя и подтверждается данными АСМ. Дальнейшее исследование соединений класса пирролидино[2,1-а]фталазино[60]фуллеренов может позволить получить оптимальный набор электронных и физико-химических свойств за счет варьирования заместителей в пирролидиновом цикле.

5 Исследование отдельных из полученных производных фуллерена в качестве электрон-транспортных материалов в перовскитных солнечных батареях

Полученные в данной работе производные фуллеренов с пониженным сродством к электрону представляют интерес не только как акцепторные компоненты для органических солнечных батарей, но и в качестве материалов для электрон-транспортного слоя (ЭТС) для перовскитных солнечных батарей (ПСБ). Мы использовали р-і-n конфигурацию устройств ITO/PTAA/MAPbI₃/ЭТС/Mg/Ag для исследования серии полученных соединений. Показано, что устройства с использованием практически всех производных фуллерена (кроме **F23** и **F56**) дают более высокие V_{OC}, чем референсные устройства с использованием [60]PCBM. Повышение напряжения холостого хода может быть связано с лучшим соответствием между уровнем НСМО производного фуллерена и краем зоны проводимости перовскитного полупроводника. Кроме того, возможно залечивание дефектов на поверхности перовскитных пленок за счет их взаимодействия с неподеленными электронными парами атомов кислорода.

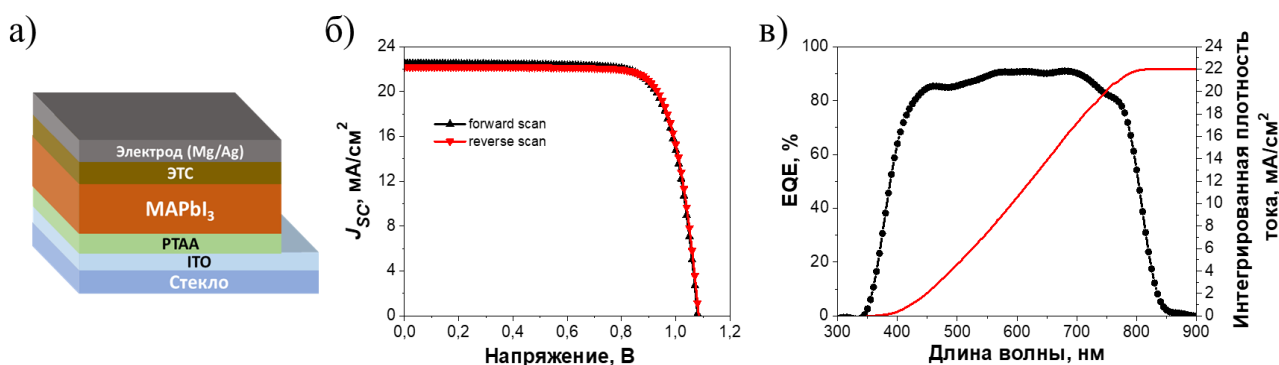


Рисунок 12 – Архитектура ПСБ р-і-n типа (а), световые вольтамперные характеристики ПСБ с **F21** в качестве электрон-транспортного материала (б) и спектр EQE устройства (в)⁵

Перовскитные солнечные элементы с электрон-транспортными слоями на основе исследованных производных фуллеренов показали высокие к.п.д. преобразования света,

⁵ Исследование фотовольтаических свойств производных фуллеренов в ПСБ выполнено М. М. Элнагаром (МФТИ, Tanta University)

достигающие 19% для лучших материалов (**F21**, рисунок 12). Для сравнения, референсные устройства с использованием [60]PCBM показали к.п.д. около 14-16% в тех же условиях.

Таким образом, полученные в работе производные фуллерена с пониженным сродством к электрону представляют собой перспективные электрон-транспортные материалы для перовскитных солнечных батарей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках выполненного диссертационного исследования было получено и охарактеризовано более 50 новых производных фуллеренов, представляющих собой замещенные метанофуллерены и пирролидинофуллерены с электронодонорными алкоксифенильными заместителями. Найдена принципиально новая реакция [2+3]циклоприсоединения азометинилидов к фуллерену C₆₀, приводящая к образованию неизвестного ранее класса пирролидино[2,1-а]фталазино[60]фуллеренов. Молекулярные и кристаллические структуры четырех производных фуллеренов установлены с использованием рентгеноструктурного анализа.

С помощью методов динамического рассеяния света и спектроскопии ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля показано отсутствие агрегации производных фуллеренов в органических растворителях, таких как сероуглерод, дейтерированный хлороформ и дейтерированный толуол.

Показана возможность управления электронными свойствами производных фуллеренов (энергией НСМО) путем введения оптимальных по строению электронодонорных заместителей в органический адденд, присоединенный к фуллереновому каркасу. Выявлены некоторые закономерности, связывающие электронные свойства производных фуллеренов с особенностями их молекулярного строения. В частности, установлено, что для снижения сродства к электрону в молекулах производных фуллеренов должны присутствовать 2-алкоксифенильные или 2,6-диалкоксифенильные заместители в циклопропановом или пирролидиновом фрагментах, аннелированных к фуллереновому каркасу. Такое строение обеспечивает близость электронодонорных алкоксильных групп к электронодефицитному углеродному каркасу.

Проведено систематическое исследование фотовольтаических свойств полученных производных фуллеренов в составе композитов с модельными сопряженными полимерами, содержащими фрагменты тиофена (P3NT), а также карбазола и бензотиадиазола (PCDTBT). Установлено, что использование соединений с наименьшим сродством к электрону в фотовольтаических ячейках позволяет повысить напряжения холостого хода на 100-170 мВ в сравнении с референсными устройствами на основе [60]PCBM. Впервые показана возможность увеличения эффективности органических солнечных батарей на основе электронодонорных сополимеров с малой шириной запрещенной зоны при использовании производных фуллеренов с пониженным сродством к электрону в качестве электроноакцепторных материалов.

Обнаружено, что производное фуллерена **F54** подавляет реакции фотоокисления сопряженных полимеров более эффективно, чем все описанные на сегодняшний день антиоксидантные добавки. Обнаруженный эффект делает биспирролидинофуллерены перспективными электроноакцепторными материалами для высокоэффективных и стабильных органических солнечных батарей.

Показано, что полученные производные фуллерена являются перспективными электрон-транспортными материалами для перовскитных солнечных батарей, обеспечивающими к.п.д. преобразования света до 19%. Снижение сродства к электрону производного фуллерена благоприятным образом влияет на характеристики устройств, приводя к увеличению напряжения холостого хода и эффективности преобразования света.

Перспективы дальнейшей разработки темы диссертационного исследования заключаются в реализации направленного структурного дизайна производных фуллеренов с правильно подобранными солюбилизирующими фрагментами для достижения оптимальных морфологических характеристик их композитов с сопряженными полимерами. В частности, органические адденды должны препятствовать агрегации молекул производных фуллерена между собой, не ухудшая при этом зарядово-транспортные свойства материала, обеспечивать эффективное взаимодействие молекул акцептора с электронодонорным компонентом и приводить к оптимальному разделению фаз в композитных пленках. Кроме того, значительных успехов можно достигнуть в области повышения эксплуатационной стабильности перовскитных солнечных батарей р-і-n архитектуры при использовании в них электрон-транспортных слоев на основе производных фуллеренов с оптимальной структурой присоединенных аддендов, а также улучшенными физико-химическими и оптоэлектронными характеристиками.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в научных журналах, индексируемых WoS и Scopus:

1. **Mumyatov A.V.**, Prudnov F.A., Inasaridze L.N., Mukhacheva O.A., Troshin P.A. High LUMO energy pyrrolidinofullerenes as promising electron-acceptor materials for organic solar cells // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – Vol. 3. – №. 44. – P. 11612-11617.
2. Chernyak A.V., Avilova I.A., Khakina E.A., **Mumyatov A.V.**, Zabrodin V.A., Troshin P.A., Volkov V.I. Supramolecular Self-Organization of Fullerene Derivatives in Solutions Studied by Pulsed Field Gradient NMR Technique // *Applied Magnetic Resonance.* – 2016. – Vol. 47. – №. 8. – P. 859-868.
3. Zhang C., **Mumyatov A.**, Langner S., Perea J.D., Kassar T., Min J., Ke L., Chen H., Gerasimov K.L., Anokhin D.V., Ivanov D.A., Ameri T., Osvet A., Susarova D.K., Unruh T., Li N., Troshin P., Brabec C.J. Overcoming the Thermal Instability of Efficient Polymer Solar Cells by Employing Novel Fullerene-Based Acceptors // *Advanced Energy Materials.* – 2017. – Vol. 7. – №. 3. – P. 1601204.
4. Zhang C., Langner S., **Mumyatov A.V.**, Anokhin D.V., Min J., Perea J.D., Gerasimov K.L., Osvet A., Ivanov D.A., Troshin P., Li N., Brabec C.J. Understanding the correlation and balance between the miscibility and optoelectronic properties of polymer–fullerene solar cells // *Journal of Materials Chemistry A.* – 2017. – Vol. 5. – №. 33. – P. 17570-17579.
5. **Mumyatov A.V.**, Goryachev A.E., Prudnov F.A., Mukhacheva O.A., Sagdullina D.K., Chernyak A.V., Troyanov S.I., Troshin P.A. Monocyclopropanated fullerene derivatives with decreased electron affinity as promising electron acceptor materials for organic solar cells // *Synthetic Metals.* – 2020. – Vol. 270. – P. 116565.
6. **Mumyatov A.V.**, Prudnov F.A., Sagdullina D.K., Martynov I.V., Inasaridze L.N., Chernyak A.V., Maskaev A.V., Kuznetsov I.E., Akkuratov A.V., Troshin P.A. Bis(pyrrolidino)[60]fullerenes:

promising photostable fullerene-based acceptors suppressing light-induced absorber degradation pathways // *Synthetic Metals*. – 2021. – Vol. 271. – P. 116632.

7. **Mumyatov A.**, Chernyak A.V., Elnaggar M., Kuznetsov P., Shestakov A.F., Troshin P.A. Pyrrolidino[2,1-*a*]phthalazino[60]Fullerenes: A New Family of Fullerene Derivatives for Photovoltaic Applications // *Physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. – 2021. – Vol. 15. – №. 8. – P. 2100181.

Патенты:

1. **Мумятов А. В.**, Сусарова Д. К., Мухачева О. А., Трошин П. А., Разумов В. Ф. Производные фуллеренов с пониженным сродством к электрону и фотовольтаическая ячейка на их основе. Патент РФ № 2598079.2016. Бюл. № 26.

2. Трошин П. А., Новиков Д. В., Мухачева О. А., **Мумятов А. В.**, Пруднов Ф. А. 1',2',5'-тризамещенные фуллеропирролидины, способ их получения и применение в фотовольтаической ячейке. Патент РФ № 2669782.2018. Бюл. №29.