

ОТЗЫВ
официального оппонента
надиссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Мумятова Александра Валерьевича
на тему: «Синтез и физико-химические свойства производных
фуллеренов с пониженной акцепторной способностью – перспективных
материалов для органических и перовскитных солнечных батарей»
по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

Решение энергетических и экологических проблем человечества связано с освоением неисчерпаемой энергии Солнца. Несмотря на успешное практическое применение для этой цели солнечных батарей на основе кремния, низкий коэффициент полезного действия и экологические проблемы, возникающие при производстве таких батарей, заставляют исследователей искать все новые способы преобразования солнечной энергии в электрическую. Так появились органические и перовскитные солнечные батареи, состоящие из многослойных покрытий. На сегодняшний день их к.п.д. невысок, но за счет совершенствования фотоактивных полупроводниковых материалов исследователи надеются его улучшить. В этой связи диссертационная работа Мумятова А.В., посвященная синтезу и исследованию новых материалов для органических и перовскитных солнечных батарей на основе фуллеренов с пониженной акцепторной способностью представляется **актуальной и полезной**.

Общая характеристика работы

Диссертация традиционно состоит из введения, обзора литературы, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, заключения и списка цитированной литературы из 289 наименований. Предваряет основной текст список сокращений и условных обозначений. Диссертация изложена на 211 страницах машинописного текста, обильно проиллюстрированных рисунками, таблицами, схемами.

Во введении представлены актуальность темы и степень ее разработанности, цели и задачи, решаемые предпринятым исследованием, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, сведения о достоверности и апробации результатов исследования, публикациях по теме диссертации, а также об объеме и структуре диссертации.

Обзор литературы состоит из пяти разделов. В первых трех рассмотрена структура органических фотовольтаических ячеек, их принцип работы и основные характеристики. В четвертом описаны органические полупроводники p-типа. Основным разделом обзора литературы является пятый раздел, где подробно освещены органические полупроводники n-типа

на основе фуллеренов. Здесь подробно описаны методы синтеза циклопропановых производных фуллеренов, пирролидинофуллерены, циклогексановые и циклогексеновые производные фуллеренов, другие циклоаддукты фуллеренов, 1,2- и 1,4-аддукты фуллеренов, бисциклопропановые, бисциклогексеновые и другие бисаддукты, а также полиаддукты фуллеренов. Отдельно рассмотрены литературные данные по использованию производных фуллеренов в качестве электрон-транспортных материалов в перовскитных солнечных батареях p-i-n типа.

Завершает обзор литературы раздел заключение, в котором автор на основе проведенного анализа еще раз повторяет цели и задачи диссертационного исследования.

Знакомство с приведенным обзором литературы позволяет сделать заключение о компетентности автора в выбранной теме, а значительное число публикаций за последние 5 лет, так же подтверждают **актуальность** предпринятого диссертационного исследования.

Глава «Обсуждение результатов» состоит из 4 однотипно написанных разделов, в которых автор описывает синтез циклопропановых производных фуллеренов, пирролидинофуллеренов, биспирролидинофуллеренов и пирролидино[2,1-а]фталазино[60]фуллеренов. Весьма подробно и убедительно доказывает строение полученных соединений. Описывает их физико-химические свойства, приводит и обсуждает результаты исследования синтезированных соединений в качестве компонентов n-типа органических солнечных батарей с объемным гетеропереходом. То есть описана вся цепочка от синтеза соединения до практического их использования в модельных устройствах. В завершении этой главы приведен раздел, с которым описаны и обсуждаются результаты использования отдельных производных фуллерена в качестве электрон-транспортных материалов в перовскитных солнечных батареях p-i-n типа.

Экспериментальная часть описывает использованные в работе инструментальные методы исследования (ЯМР, масс-спектрометрия, ВЭЖХ, электрохимические методы, АСМ), реактивы, растворители и материалы, а также методику исследования зарядово-транспортных свойств полученных соединений. Особо описано изготовление солнечных батарей и исследование их характеристик. Далее приводятся методики синтеза всех полученных в работе соединений с указанием выхода и идентификации структуры методами ЯМР и масс-спектрометрии. В целом, судя по представленным сведениям, результаты, полученные в диссертации, вполне **достоверны**. Вместе с тем, не лишними были бы результаты, подтверждающие воспроизводимость выхода полученных соединений.

Основные результаты, обладающие **научной новизной и практической значимостью**. Это, прежде всего, полученные автором новые соединения, а именно 34 циклопропановых и 17 пирролидиновых производных фуллеренов, строение которых надежно установлено, в том числе в ряде случаев с использованием рентгеноструктурного анализа. По мнению оппонента, это, несомненно, может считаться **инновационным**

результатом диссертационного исследования. Автором найдена принципиально новая реакция [2+3]циклоприсоединенияазометинилидов к фуллерену C₆₀, приводящая к образованию неизвестного ранее класса пирролидино[2,1-а]фталазино[60]фуллеренов. Показано, что биспирролидинофуллерены (соединение F54) подавляет фотоокисление сопряженных полимеров эффективнее, чем известные антиоксидантные добавки. Следует отметить, что автору удалось получить модель перовскитных солнечных батарей с к.п.д. до 19%

Результаты диссертационной работы Мумятова А.В. опубликованы в 7 статьях в журналах, входящих в международные базы данных, а также доложены и обсуждены в виде 6 докладов на конференциях разного уровня. Следует подчеркнуть, что результаты работы отражены в двух патентах Российской Федерации.

Выводы по работе и положения, выносимые на защиту, **обоснованы.**

Замечания и вопросы:

1. По обзору литературы: упоминается 1 патент США. Автор сам имеет 2 патента по теме диссертации. Значит, патентный поиск проводил. Почему не рассматривалась патентная литература?
2. Судя по экспериментальной части, выход циклопропановых производных фуллерена и пирролидинофуллеренов составляет 28-45%. С чем это связано? Анализировали ли состав реакционных смесей после реакции? Проводили ли оптимизацию синтезов и какова их воспроизводимость?
3. К с.109. «солнечные батареи при работе нагреваются», но при реальной эксплуатации присутствует кислород. Какой смысл прогрева в боксе с инертной атмосферой?
4. К с.137. «Облучение светом в присутствии 900 м.д. кислорода», а остальное что?
5. По оформлению:
 - несмотря на список сокращений ряд аббревиатур остался «зашифрованными», например, с.23 PBTff4T-2ODилис.48 PBDTTT-C, PBDTTDPP, PTV7;
 - опечатки с.44,69, 113, 140,153
 - на рис.21 пропущено (в);
 - стр.96 следует читать табл.13; стр.112 ошибка в формуле бромуксусной кислоты; стр.122 общая формула II, а где она?
 - с.127 раздел 3.1.5, а надо 2.1.5; с.136 рис.62, а надо 61, с.150 раздел 2.5.12, а надо 1.5.12.

Заключение

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация Мумятова Александра Валерьевича отвечает требованиям, установленным ВАК РФ к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4 – «Физическая химия». Диссертация представляет собой

самостоятельное, логически завершенное научное исследование, в котором поставлена и решена важная в научном и практическом отношении задача по синтезу новых полупроводниковых материалов n-типа на основе фуллеренов.

Автореферат и приведенные в нем публикации в полной мере отражают существо диссертационной работы.

Считаю, что по своей актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов, проведенное диссертационное исследование «Синтез и физико-химические свойства производных фуллеренов с пониженной акцепторной способностью – перспективных материалов для органических и перовскитных солнечных батарей» соответствует требованиям, установленным пунктами 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции), а ее автор, Мумятов Александр Валерьевич, **заслуживает** присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия за вклад в разработку методов синтеза новых полупроводниковых материалов n-типа на основе фуллеренов и их применение в органических и перовскитных солнечных батареях.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,

профессор кафедры фундаментальной и прикладной химии,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования «Ивановский государственный университет», Институт математики, информационных технологий и естественных наук

Клюев Михаил Васильевич

Дата: 16 мая 2022 г.

Контактные данные:

тел.: 8(093)237-37-03; e-mail: klyuev@inbox.ru

Специальности, по которым официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.03 – «Органическая химия», 02.00.13 – «Нефтехимия»

Адрес места работы:

153025, Центральный федеральный округ, г.Иваново, ул. Ермака, 39;

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», Институт математики, информационных технологий и естественных наук.

Тел.: 8(093)237-37-03, e-mail: klyuev@inbox.ru

Подпись сотрудника ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет» Клюева М.В. удостоверяю:

первый проректор

