

ОТЗЫВ
официального оппонента
на диссертацию 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»

Диссертационная работа Мумятова Александра Валерьевича выполнена в одной из наиболее активно развивающейся за последние 10–15 лет области научных исследований – дизайну, изготовлению и исследованию солнечных батарей на основе органических соединений. Различные полупроводниковые устройства, основанные на органических соединениях, уже продемонстрировали перспективы их практического применения. Среди органических полупроводниковых материалов с электронным типом проводимости наиболее известными и распространенными являются производные фуллеренов, в частности, метанофуллерены [60]PCBM и [70]PCBM. Тем не менее, типичные устройства преобразования солнечной энергии на их основе демонстрируют невысокие КПД (4–6%) по сравнению с неорганическими на основе монокристаллического кремния (27%). Несмотря на большое количество исследований, все еще есть необходимость улучшать электронные свойства производных фуллеренов для дальнейшего улучшения характеристик полупроводниковых устройств. В связи с этим, **актуальность работы не вызывает сомнений**. Принимая во внимание разработки узкощелевых полупроводниковых полимеров с дырочным типом проводимости, для создания эффективного гетероперехода необходимо использовать менее электроноакцепторные производные фуллерена. В своей работе для тонкой настройки электронных свойств циклоаддуктов фуллерена автор предлагает использовать введение электронодонорных заместителей в аннелируемый фрагмент, причем таким образом, чтобы обеспечивать взаимодействие через пространство с каркасом фуллерена. Благодаря этому можно настраивать (увеличивать энергию НВМО) величину напряжения холостого хода, тем самым напрямую увеличивая значение КПД устройств. Еще одним ключевым аспектом при дизайне и изготовлении солнечных батарей является морфология фотоактивного слоя, которая определяется свойствами конкретных пар донора и акцептора, в том числе растворимостью. Этот аспект, вероятно, носит определяющее влияние на показатели работы конструируемого устройства. Известно много примеров солнечных батарей с высокими значениями напряжения холостого хода около 1 В, но при этом

крайне низкими значениям фактора заполнения и плотности тока короткого замыкания, что приводит к КПД менее 1%. Поэтому к поиску наиболее эффективных производных автор подошел систематически, чтобы учесть оба фактора, максимально проработав количество и варианты расположения донорных алкоксильных заместителей, длину и разветвленность алкильного фрагмента. Хочется отметить междисциплинарный характер диссертационной работы. Стартуя с четко представляемой идеи и понимания требований к строению и электронным свойствам производных фуллеренов, работа включает синтез большой библиотеки новых производных фуллеренов (автор синтезировал около 50 новых соединений), установления их чистоты и строения методами ВЭЖХ, масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением, РСА, спектроскопии ЯМР, исследования электрохимических свойств методом циклической вольтамперометрии, исследования электронной подвижности в тонких пленках методом ТОПЗ, изготовление и тестирование солнечных батарей, анализ морфологии методами АСМ, оптической микроскопии, измерение краевых углов смачивания. Ряд вопросов, возникающих при проведении исследований, автор решал подключением дополнительных методов анализа, таких как спектроскопия ЭПР, динамическое светорассеяние, определение коэффициентов диффузии методом спектроскопии ЯМР, тушение фотолюминесценции. Все части работы выполнены на высоком научном и техническом уровне, **достоверность полученных результатов не вызывает сомнений**, что подтверждают в том числе публикации автора.

Текст диссертации изложен на 211 страницах и включает 74 рисунка, 7 схем, 29 таблиц и список цитируемой литературы из 289 наименований. Работа построена традиционным образом и состоит из введения, трех основных глав (обзора литературы, обсуждения результатов и экспериментальной части), а также заключения, которое содержит основные выводы по работе.

В первой главе приведен исчерпывающий обзор литературы об основных принципах работы и дизайна солнечных батарей; обсуждены основные требования, предъявляемые к производным фуллерена для использования их в изготовлении солнечных батарей; систематизированы данные об электронных свойствах ряда производных фуллеренов, уже исследованных в качестве компонентов фотоактивного слоя солнечных батарей. Большое внимание было уделено свойствам бис- и других полиаддуктов фуллеренов и их применению для изготовления солнечных батарей. Отдельный раздел посвящен использованию производных фуллеренов в качестве электрон-транспортного слоя в перовскитных

солнечных батареях. Обзор литературы заканчивается заключением и обоснованием задач диссертационной работы.

Во второй главе приведены полученные результаты и их обсуждение, которые разделены на соответствующие разделы по типам синтезированных и исследованных производных: метанофуллерены, пирролидинофуллерены, биспирролидинофуллерены, а также новый класс производных, обнаруженный автором при выполнении диссертационной работы, пирролидинофталазинофуллерены. Каждый раздел построен по одинаковому принципу: обсуждены синтетические схемы; представлен список синтезированных соединений, обсуждены чистота и строение полученных соединений; представлены данные циклической вольтамперометрии, из которых оценены энергии НВМО как в растворе, так и в пленке композита с полимером, выявлены наиболее перспективные для дальнейших исследований соединения; затем автор приводит результаты измерений подвижности носителей заряда в тонких пленках для ряда перспективных соединений; и, наконец, результаты измерений солнечных батареек на их основе, исследование морфологии. Как уже было отмечено ранее, по мере возникновения вопросов, для их решения привлекали дополнительные методы. Несомненный интерес вызвал новый обнаруженный класс производных, предложенный синтетический подход открывает широкие перспективы получения новых интересных соединений. К сожалению, оказалось, что такие соединения малоэффективны в органических солнечных батареях, но зато продемонстрировали большие перспективы их использования в качестве электрон-транспортного слоя в перовскитных ячейках.

Третья глава является традиционной экспериментальной частью, где приведены методики синтеза, изготовления и тестирования устройств, спектральная информация по полученным соединениям, а также данные по инструментальным методам исследования. В заключении обобщены все полученные результаты и сформулированы выводы по работе, достоверность и обоснованность которых не вызывает сомнений.

Результаты диссертационной работы Мумятова Александра Валерьевича изложены в 7 публикациях в высокорейтинговых журналах, в том числе таких как *Adv. Energy Mat.* (IF=29.4), *J. Mater. Chem. A* (IF=12.7), *J. Mater. Chem. C* (IF=7.4), а также двух патентах.

Несмотря на общее крайне положительное впечатление о диссертационной работе, при прочтении возник ряд вопросов и замечаний:

1. Общее замечание касается представления данных, например, показателей работы солнечных батареек, коэффициентов диффузии, подвижностей носителей заряда и т.д. Во многих случаях, это были

не единичные эксперименты, поэтому хотелось бы видеть коридор ошибок.

2. На стр. 96 диссертации сказано, что данные спектроскопии ЯМР ^1H для восьми соединений указывают на структурную неэквивалентность терминальных групп CH_3 изобутильного фрагмента, проявляющуюся в спектре триплетом (при 1.06 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия 6.4 Гц для соединения F20). Одной из возможных причин указана димеризация, что подразумевает ковалентную связь, и вызывает вопросы о причинах. Наиболее вероятным представляется другое, представленное автором, объяснение – затрудненное вращение. Однако в таком случае стоит объяснить наблюдаемую мультиплетность сигнала.
3. В тексте диссертационной работы представлены вольтамперограммы некоторых исследованных соединений (например, на рис. 28 и 42). Возникает вопрос об обратимости процессов восстановления, а также наличия небольших примесных пиков. Интерес вызывает сдвиг на 50 мВ в катодную область первого потенциала восстановления исследованного соединения F5 в композите с РЗНТ. Как это можно объяснить? При сравнении данных ЦВА, как автор оценивает погрешность этого метода для определения потенциалов восстановления? Также более подробно хотелось бы обсудить правомерность использования значения потенциала полуволны вместо точки отрыва (onset) для оценки энергии НВМО.

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:

кандидат химических наук,

доцент кафедры физической химии,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Луконина Наталья Сергеевна

Дата: 03 июня 2022 г.

Контактные данные:

тел.: +7-903-003-40-98;

e-mail: nsovchinnikova@gmail.com, nso@thermo.chem.msu.ru

Специальности, по которым официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.03 – «Органическая химия», 02.00.04 – «Физическая химия»

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинские горы, д. 1,

ФГБОУ ВО «МГУ имени М.В. Ломоносова»

Декан химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова,
акад. РАН, профессор, доктор химических наук

Калмыков Степан Николаевич

