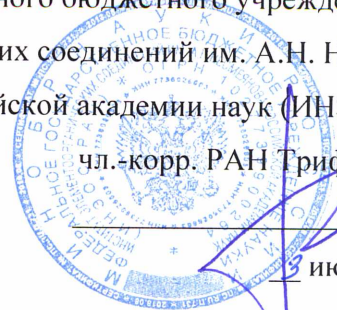


УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)
чл.-корр. РАН Трифонов А.А.



3 июня 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Мумятова Александра Валерьевича «Синтез и физико-химические свойства производных фуллеренов с пониженной акцепторной способностью – перспективных материалов для органических и перовскитных солнечных батарей», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия

Актуальность темы диссертационного исследования. В связи с ростом уровня потребления электроэнергии, истощением запасов полезных ископаемых и ухудшением экологической обстановки в настоящее время ведётся активный поиск альтернативных источников энергии. С этой точки зрения особенно перспективны солнечные батареи, позволяющие преобразовывать энергию солнечного света в электрическую. Большинство солнечных батарей, используемых для получения электроэнергии на данный момент, изготовлены из кристаллического или аморфного кремния и обладают рядом существенных недостатков: хрупкость, сложная технология изготовления, высокая себестоимость. Органические солнечные батареи, хоть и уступают неорганическим в эффективности преобразования света, характеризуются простотой изготовления, лёгкостью и гибкостью, что делает их перспективными для использования в различных портативных приложениях. В качестве проводников р-типа в составе фотоактивного слоя органических солнечных батарей исследован широкий ряд различных полисопряжённых полимеров. Вместе с тем в роли полупроводников n-типа обычно выступают производные фуллеренов [60]PCBM и [70]PCBM, не всегда обладающие оптимальной совместимостью с полимером в фотоактивном слое и нестабильные по отношению к воздействию света, что негативно сказывается на характеристиках солнечных батарей на их основе. Одним из направлений улучшения характеристик солнечных батарей является повышение напряжения холостого

хода за счёт увеличения энергетической щели между ВЗМО донорного компонента фотоактивного слоя и НСМО акцепторного. Таким образом молекулярный дизайн и синтез производных фуллеренов с пониженной акцепторной способностью, исследование их в качестве компонентов солнечных батарей и выявление связи эффективности полученных устройств со структурой и свойствами этих производных несомненно является актуальной задачей. Кроме того, производные фуллеренов зарекомендовали себя в качестве перспективных материалов электрон-транспортного слоя перовскитных солнечных батарей – фотоэлектрических преобразователей на основе комплексных галогенидов свинца, эффективность преобразования света которых приближается к эффективности кремниевых батарей, что также подтверждает актуальность синтеза производных фуллеренов и исследования их физико-химических свойств. Работа Мумятова А.В., выполненная в лаборатории функциональных материалов для электроники и медицины Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики РАН (ИПФХ РАН), посвящена разработке новых подходов к синтезу производных фуллеренов с пониженной акцепторной способностью, исследованию их физико-химических свойств и систематическому изучению в качестве компонентов фотоактивного слоя и электрон-транспортного слоя органических и перовскитных солнечных батарей для выявления корреляций «структура-свойство».

Структура и содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа (всего 211 стр.) включает список сокращений и условных обозначений, введение, литературный обзор (на 70 стр.), обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список цитируемой литературы (289 библиографических записей). Материал диссертации содержит 29 таблиц, 74 рисунка и 7 схем. Представленная автором диссертационная работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ. Структура и объём диссертации соответствует требованиям, предъявляемым к квалификационным работам.

Во **введении** Мумятов А.В. обосновывает актуальность темы исследования, научную новизну работы, её теоретическую и практическую значимость, формулирует цель и задачи исследования, приводит положения, выносимые на защиту, описывает методологию и методы исследования, степень достоверности и апробации результатов.

В **литературном обзоре** дано описание архитектуры фотовольтаических ячеек, их принципа работы и основных характеристик. Приведены наиболее перспективные органические полупроводники p-типа. 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 сродством к электрону в органических солнечных батареях, а также использовании их в качестве электрон-транспортных материалов в перовскитных солнечных батареях. Таким образом, литературный обзор соответствует теме диссертационной работы, свидетельствует о профессиональной компетентности Мумятова А.В. в данной области и дает наглядное представление о современном уровне рассматриваемых проблем. Обзор позволил автору определить наиболее актуальное направление развития собственных исследований, сформулировать цели и задачи работы и оценить полученные результаты на фоне общего состояния проблемы.

При проведении собственных исследований по теме диссертации автором синтезировано и охарактеризовано более 50 новых производных фуллеренов с пониженным сродством к электрону, относящихся к четырём различным классам: метанофуллерены, пирролидинофуллерены, биспирролидинофуллерены, а также неизвестному ранее классу пирролидинофталазинофуллеренов. Найдена новая реакция [2+3]циклоприсоединения азометинилидов к фуллерену C₆₀.

Продемонстрировано влияние строения электронодонорных заместителей в органическом адденде, присоединённом к фуллереновому каркасу, на энергию HOMO производных фуллеренов. 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 полученных производных фуллеренов в качестве полупроводников n-типа в органических солнечных батареях в составе композитов с модельными сопряжёнными полимерами. Установлено, что использование соединений с наименьшим сродством к электрону позволяет повысить напряжение холостого хода устройств на их основе на 100-170 мВ в сравнении с референсными устройствами на основе [60]PCBM. Впервые показана возможность увеличения не только напряжения холостого хода, но и эффективности преобразования света для устройств на основе сополимеров с малой шириной запрещённой зоны и производных фуллеренов с пониженным сродством к электрону.

Показано, что биспирролидинофуллерены подавляют реакцию фотоокисления сопряжённых полимеров более эффективно, чем все ранее описанные антиоксидантные добавки, что позволит изготавливать на их основе стабильные органические батареи.

Показано, что полученные производные фуллерена являются перспективными материалами для электрон-транспортных слоев перовскитных солнечных батарей.

В **экспериментальной части** Мумятов А.В. подробно описывает реактивы, материалы, приборы и оборудование, используемые в работе, приводит методики синтеза всех полученных соединений, данные спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии, методики исследования зарядово-транспортных свойств материалов, процедуру изготовления солнечных батарей и исследования их характеристик.

Выводы четко сформулированы, полностью отражают результаты работы и свидетельствуют о достижении поставленной в рамках работы цели.

Автореферат представляет собой сжатое изложение результатов диссертации Мумятова А.В. и полностью соответствует диссертационной работе.

Научная новизна и практическая значимость работы.

Из приведенной выше информации можно заключить, что в результате исследований, проведённых в рамках данной диссертационной работы, разработаны подходы к получению производных фуллеренов с пониженным сродством к электрону за счёт раскрытия одной двойной связи и присоединения к фуллереновому каркасу одного органического адденда, содержащего электронодонорные заместители. Найдена новая реакция [2+3]циклоприсоединения азометинилидов к фуллерену, приводящая к образованию неизвестного ранее класса пирролидино[2,1-а]фталазино[60]фуллеренов. С использованием разработанных подходов синтезировано более 50 новых производных фуллеренов. Фотовольтаические устройства на основе синтезированных автором производных фуллеренов продемонстрировали увеличение напряжения холостого хода на 100—170 мВ в сравнении с реперными системами на основе [60]PCBM. Для ряда полученных соединений установлена зависимость между их строением, электрохимическими свойствами и характеристиками солнечных батарей на их основе, что в дальнейшем можно использовать с целью направленного молекулярного дизайна производных фуллеренов для получения улучшенных характеристик устройств на их основе.

Разработанные автором подходы могут быть использованы на практике при планировании и осуществлении синтеза производных фуллеренов для высокоэффективных органических солнечных батарей.

Кроме того, неоспоримую практическую значимость работы подтверждают результаты исследований полученных автором производных фуллеренов в качестве материалов электрон-транспортного слоя перовскитных солнечных батарей, обеспечивающих эффективность преобразования света до 19%.

Достоверность основных положений и выводов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием обширного комплекса современных физико-химических методов исследования. Состав и строение всех полученных в работе соединений были однозначно установлены с помощью масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , и рентгеноструктурного анализа. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР проводилось с использованием современных импульсных методик двумерных корреляций химических сдвигов COSY, HMQC, HMBC. Чистота полученных соединений дополнительно подтверждалась с помощью ВЭЖХ. Электрохимические исследования в растворах и плёнках выполнены методом циклической вольтамперометрии. Изучение электрон-транспортных свойств проводили с помощью метода регистрации тока, ограниченного объёмным зарядом. Морфология плёнок фотоактивных слоев исследовалась методом атомно-силовой микроскопии. Электрические характеристики готовых солнечных элементов измерялись с использованием специализированной установки. Таким образом, достоверность полученных результатов не выражает сомнений.

Результаты работы были апробированы на семи международных конференциях. По теме диссертации автором работы опубликовано семь публикаций в рецензируемых научных журналах мирового уровня. Содержание публикаций в полной мере соответствует содержанию диссертационной работы. Выводы работы являются обоснованными и отражают основные результаты проведенного исследования.

Рецензируемая работа не имеет существенных недостатков, которые могли бы препятствовать ее успешной защите, однако в присланном экземпляре диссертационной работы обнаружены недостатки, связанные с оформлением:

- 1) В тексте диссертационной работы упоминается синтез серии производных фуллерена C_{70} **F11**, **F19**, **F30**, **F31**, **F34** (стр. 91) и дана ссылка на схему 2. Однако на схеме 2 (стр. 92) эти соединения не приведены. Стоит отметить, что в автореферате представлены структуры данных соединений.
- 2) Целесообразно для наглядности и удобства приводить структуры соединений, входящих в состав фотоактивного слоя солнечных батарей, на рисунках с вольтамперными характеристиками данных устройств (например, рисунок 33, 35, 47, 52 и др.).

3) В таблицы с электрохимическими характеристиками и характеристиками солнечных батарей полученных производных фуллеренов (Таблица 14 и Таблица 17, стр 99 и 105) необходимо добавить соответствующие данные для [70]PCBM, т.к. в этих таблицах обобщены характеристики для производных как C_{60} , так и C_{70} .

При ознакомлении с предоставленной автором диссертационной работой также возникли следующие вопросы:

- 1) Влияет ли концентрация раствора производных фуллеренов в органическом растворителе на размер частиц, определённый методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля?
- 2) Почему прирост напряжения холостого хода для устройств на основе полученных производных фуллеренов в сравнении с референсными значениями для [60]PCBM зачастую превышает разницу их первых потенциалов восстановления? Из схемы граничных орбиталей донорного и акцепторного компонента можно предположить, что прирост напряжения может быть меньше разницы первых потенциалов восстановления за счёт потерь, но не больше.
- 3) Можно ли оценить напряжение холостого хода устройства исходя только из электрохимических данных донорного (потенциал окисления) и акцепторного (потенциал восстановления) компонентов? Насколько такая оценка будет близка к реальности?

Сделанные замечания и заданные вопросы не являются принципиальными, не снижают ценности выполненного научного исследования и не уменьшают общего благоприятного впечатления. В целом, диссертационная работа Мумятова А.В. является логически завершённой научно-квалификационной работой, в которой успешно решены поставленные перед соискателем задачи.

Заключение по работе.

На основании вышеизложенного можно заключить, что рецензируемая диссертационная работа «Синтез и физико-химические свойства производных фуллеренов с пониженной акцепторной способностью – перспективных материалов для органических и перовскитных солнечных батарей» по актуальности темы, научной новизне, практической значимости полученных результатов, обоснованности сделанных выводов и уровню исполнения является логически законченным исследованием, соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ

от 24 сентября 2013 г. № 842, и другим требованиям ВАК. Автор работы, Мумятов Александр Валерьевич, без сомнения заслуживает присуждения ему искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Отзыв рассмотрен и утвержден на научном семинаре лаборатории Центра исследования строения молекул Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (протокол № 3 от 18 мая 2022 г).

Доктор химических наук,
руководитель отдела физических и физико-химических методов изучения строения веществ
ФГБУН ИНЭОС РАН

Новиков Валентин Владимирович

Кандидат химических наук,
научный сотрудник лаборатории Центра исследования строения молекул
ФГБУН ИНЭОС РАН

Алиев Теймур Мовланович

Почтовый адрес:

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Институт
элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991, ГСП-1, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28

e-mail: aliev@ineos.ac.ru

тел.: +7 (499) 135-92-02

Сайт организации: <https://ineos.ac.ru>

Подписи Новикова В.В. и Алиева Т.М. заверяю,

ученый секретарь ИНЭОС РАН

кандидат химических наук



М.П.

/ Е. Н. Гулакова

« 3 » июн 2022 г.