

УТВЕРЖДАЮ:

Зам. директора Федерального государственного
учреждения науки Института проблем
химической физики РАН
Института проблем химической физики
Российской академии наук
д.х.н. Бадамшина Э. Р.



Бадамшина
29 марта 2022 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем
химической физики Российской академии наук**

**142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1, адрес
сайта <http://www.icp.ac.ru/>**

Диссертация «Синтез и физико-химические свойства производных фуллеренов с пониженной акцепторной способностью – перспективных материалов для органических и перовскитных солнечных батарей» выполнена в лаборатории функциональных материалов для электроники и медицины отдела кинетики и катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук.

Мумятов Александр Валерьевич в 2010 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Ивановский государственный университет по специальности химик. С 2010 по 2013 годы обучался в очной аспирантуре Института проблем химической физики Российской академии наук.

Справка об обучении в аспирантуре и сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2013 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт проблем химической физики Российской академии наук.

В период подготовки диссертации соискатель Мумятов Александр Валерьевич работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем химической физики РАН в Отделе кинетики и катализа, в лаборатории функциональных материалов для электроники и медицины в должности инженера-исследователя.

Научный руководитель – Трошин Павел Анатольевич, кандидат химических наук, работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем

химической физики Российской академии наук, отдел кинетики и катализа, лаборатория функциональных материалов для электроники и медицины, в должности заведующего лабораторией.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа А.В. Мумятова посвящена получению новых производных фуллеренов с пониженной акцепторной способностью для органических и перовскитных солнечных батарей и исследованию их физико-химических свойств.

В диссертационной работе решались следующие 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.
6. Оценка перспектив использования полученных производных фуллеренов как электрон-транспортных материалов для перовскитных солнечных батарей.

Актуальность работы

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 p- и n-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, 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- C_{61} -бутановой кислоты метиловый эфир) и [70]PCBM (фенил- C_{71} -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. 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 C_{60} и C_{70} 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%.

Наиболее существенные результаты, полученные соискателем

1. Получено 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 C_{60} , приводящая к образованию неизвестного ранее класса пирролидино[2,1-а]фталазино[60]фуллеренов. Состав и строение полученных соединений подтверждены с использованием ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. Молекулярные и кристаллические структуры отдельных соединений установлены с использованием рентгеноструктурного анализа.
2. С помощью методов динамического рассеяния света и спектроскопии ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля показано отсутствие агрегации производных фуллеренов в таких органических растворителях как сероуглерод, дейтерированный хлороформ и дейтерированный толуол. Методом циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение производных фуллеренов в растворе и в тонких пленках в составе композитов с сопряженными полимерами P3HT и PCDTBT. Полученные электрохимические данные свидетельствуют о существенно сниженном сродстве к электрону (повышении энергии НСМО) полученных производных фуллеренов в сравнении с реперным материалом [60]PCBM.
3. Показана возможность управления электронными свойствами производных фуллеренов (энергией НСМО) путем введения оптимальных по строению электронодонорных заместителей в органический адденд, присоединенный к фуллереновому каркасу. Взаимодействие через пространство π -системы фуллерена и электронодонорных алкоксильных групп (неподеленных электронных пар кислорода) повышает энергию ВЗМО производных фуллеренов на 50-100 мВ, что эквивалентно по величине наблюдаемого электронного эффекта раскрытию еще одной кратной связи фуллеренового каркаса. 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.

4. Проведено систематическое исследование фотовольтаических свойств полученных производных фуллеренов в составе композитов с модельными сопряженными полимерами PЗНТ и РСДТВТ. 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 (на примере РСДТВТ) при использовании производных фуллеренов с пониженным сродством к электрону в качестве электроноакцепторных материалов.

5. 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.

6. 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.

Личный вклад автора

Автором (или при его непосредственном участии) осуществлялись постановка, обоснование цели и задач диссертационной работы под руководством научного руководителя. Мумятовым А.В. был проделан большой объем в планировании и проведении экспериментов по получению и многостадийной хроматографической очистке производных фуллеренов. Получено 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. 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. Сусаровой (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/PTB7-Th, F23/PTB7-Th, F39/PTB7-Th и их термической стабильности выполнено совместно с Dr. C. Zhang и Prof. C. J. Brabec (i-MEET, Germany).

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием обширного комплекса современных физико-химических методов исследования, в том числе одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР высокого разрешения, рентгеноструктурного анализа, масс-спектрометрии и др.

Основные результаты работы были представлены и обсуждены 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.

Степень новизны полученных результатов

Основные результаты данной диссертационной работы, являются новыми и оригинальными.

1. Впервые 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.

2. Обнаружена новая реакция [2+3]циклоприсоединения азометинилидов к фуллерену C₆₀, приводящая к образованию неизвестного ранее класса пирролидино[2,1-a]фталазино[60]фуллеренов.
3. Установлено взаимодействие через пространство электронодонорных алкоксильных групп в органических аддендах с электронной π-системой фуллеренового каркаса.
4. Впервые 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 фуллеренсодержащего материала [60]PCBM.
5. Впервые показана возможность успешного использования синтезированных производных фуллеренов с пониженным сродством к электрону в комбинации с электронодонорными сопряженными сополимерами, такими как PCDTBT.
6. 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.
7. 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.

Практическая значимость и ценность работ соискателя

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.

Полнота изложения результатов в работах, опубликованных автором

Основное содержание диссертационной работы в полной мере отражено в 7 статьях, опубликованных в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах, определенных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, а также 2 патентах РФ:

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.

Диссертационная работа А.В. Мумятова является законченным научным исследованием и удовлетворяет основным требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Рассмотренная работа соответствует специальности 1.4.4 – физическая химия.

Диссертационная работа «Синтез и физико-химические свойства производных фуллеренов с пониженной акцепторной способностью – перспективных материалов для органических и перовскитных солнечных батарей» Мумятова Александра Валерьевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия на диссертационном совете 24.1.108.01 Института проблем химической физики РАН.

Заключение принято на заседании секции № 2 Ученого совета ИПХФ РАН.

Присутствовало на заседании 26 человек.

Результаты голосования: «за» – 26 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел., протокол № 2 от 22 марта 2022 года.

Присутствовали: доктор физико-математических наук А.В. Куликов; доктора химических наук: А.Ф. Шестаков, О.В. Ярмоленко, Т.С. Джабиев, В.Т. Варламов, Т.Г. Денисова; кандидаты химических наук: Л.В. Авдеева, Л.И. Ткаченко, Е.И. Жилиева, Л.А. Фролова, П.А. Трошин, Т.А. Савиных, А.М. Флакина, Г.Р. Баймуратова, А.Ф. Акбулатов, М.А. Фараонов, З.М. Джабиева, О.Н. Ефимов, Е.И. Юданова, Е.А. Комиссарова; кандидаты физико-математических наук: Н.А. Емельянов, А.В. Юдина; а также научные сотрудники: С.А. Миронова, Л.И. Кузнецова, Ф.А. Пруднов, И.В. Мартынов.

Председатель секции № 2
Ученого совета ИПХФ РАН
д.х.н., профессор

 Шестаков А. Ф.