

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Балакирева Дмитрия Олеговича
«Синтез сопряженных донорно-акцепторных тиофенсодержащих олигомеров
линейного и звездообразного строения для нефуллереновых органических
солнечных батарей», представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальностям 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения,
химические науки»

Диссертационная работа Балакирева Дмитрия Олеговича посвящена интересной и актуальной на сегодняшний день теме – органической фотовольтаике. Данное направление является важным, поскольку подразумевает разработку новых технологий использования возобновляемых источников энергии (в данном случае – солнечного света), что в конечном итоге подразумевает сохранение экологии и окружающей среды. Как известно, органические фотоэлементы, по сравнению со ставшими уже традиционными кремниевыми, обладают рядом преимуществ, например, простотой получения и очистки фотоактивных материалов, а солнечные батареи на их основе обладают гибкостью, небольшой массой и стойкостью к механическим нагрузкам; благодаря таким свойствам, они, безусловно, найдут свою область применения в сфере генерации электрической энергии. Поэтому поиск и разработка новых органических фотовольтаических материалов представляются важной задачей. Актуальность работы подтверждается ещё и тем, что она соответствует ряду разделов указа Президента РФ от 7 июля 2010 г № 899 «Об утверждении приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и перечня критических технологий Российской Федерации», включая «технологии новых и возобновляемых источников энергии, включая водородную энергетику» и ряд других.

Следует особо отметить, что представленная к защите диссертационная работа Балакирева Д. О. является частью систематических исследований в

области органической фотовольтаики, которые проводятся на протяжении ряда лет в ИСПМ РАН.

В ходе выполнения диссертационного исследования автор разработал методы получения около десяти новых органических фотовольтаических материалов ранее неизвестного строения и провел комплексное исследование их физико-химических свойств.

Сравнивая физико-химические свойства похожих по строению соединений, отличающихся незначительным фрагментом, автор выявляет важные закономерности между строением и свойствами фотовольтаических олигомеров и делает выводы об эффективности процессов генерации энергии, в них протекающих.

Несмотря на относительно невысокие величины КПД фотоэлементов-прототипов, можно полагать, что дальнейшая оптимизация синтезированных структур (например, можно оптимизировать длину и разветвленность алкильных заместителей в молекулах полученных олигомеров) позволит приблизиться к современным величинам эффективности.

Диссертационная работа Балакирева Д. О. изложена на 196 страницах печатного текста, построена по классической схеме и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка использованной литературы из 155 наименований. Она написана четким и ясным языком, удачно структурирована и содержит все необходимые для понимания материала схемы, таблицы и рисунки.

Во **введении** соискателем показана актуальность рассматриваемой темы, сформулирована главная цель работы, предложены пути её достижения.

В свою очередь, **литературный обзор** состоит 5 относительно небольших разделов, на протяжении которых автор дает краткую историческую справку о развитии органической фотовольтаики, приводит физическую картину работы органических фотоэлементов и взаимосвязь их важнейших характеристик; далее приводится небольшой обзор наиболее известных акцепторных материалов для фотоэлементов; наконец, далее идут разделы, посвященные донорно-

акцепторным органическим материалам, основным принципам их разработки и синтеза.

Принципы молекулярного дизайна олигомерных фотовольтаических материалов иллюстрируются многочисленными примерами из соответствующей литературы и создают ясное представление о развитии каждого класса из рассмотренных соединений, каким образом при помощи незначительных структурных модификаций авторы работ переходили от малоэффективных соединений к соединениям, показывающим высокие величины КПД. Стоит отметить, что автор подобрал очень удачные иллюстрационные примеры, в которых связь между структурными особенностями и фотовольтаической эффективностью удалось хорошо проследить.

В конце литературного обзора идет раздел **«Постановка задачи исследования»**, в котором автор обосновывает выбор объектов для исследования и перечисляет этапы, которые необходимо выполнить для решения поставленных задач.

В разделе **«Экспериментальная часть»**, автор приводит подробные методики синтеза и очистки, а также методы доказательства и установления химического строения, которые он использовал при получении новых материалов. Достаточно сказать, что все конечные соединения были охарактеризованы спектрами ЯМР ^1H , и ^{13}C , элементным анализом и масс-спектрометрией МАЛДИ, что, на взгляд рецензента, позволяет однозначно утверждать, что получены были именно те соединения, о которых идет речь в диссертационной работе. Все остальные анализы и измерения, такие как спектроскопия поглощения в УФ и видимой областях, циклическая вольтамперометрия, ТГА и ДСК-измерения, а также измерения вольтамперных характеристик и внешних квантовых выходов органических фотоэлементов выполнены с использованием современного оборудования и методик, что позволяет считать полученные данные убедительными и достоверными.

Раздел **«Результаты и их обсуждение»** состоит из двух основных частей: первая посвящена описанию использованных автором синтетических схем, а во

второй части приводится анализ и сравнение физико-химических свойств синтезированных материалов. Обоснованность научных положений, выводов и практических рекомендаций, сформулированных в обсуждении полученных результатов и выводах диссертации, подтверждается экспериментальными результатами измерений физико-химических свойств, а также систематизацией проведенных превращений и сопоставлением их с имеющимися литературными данными.

Перспективы практического применения полученных веществ однозначно доказаны испытанием полученных линейных и звездообразных олигомеров в фотоэлементах с объемными гетеропереходами, что привело к достижению высоких величин КПД для этого типа органических фотоэлементов.

В научном отношении диссертационное исследование Балакирева Д. О. весьма содержательно и отличается высокой степенью новизны и оригинальности. Достоверность результатов и обоснованность выводов диссертационной работы Балакирева Д. О. не вызывают сомнений.

К основным достижениям диссертации Балакирева Д. О. можно отнести следующее:

- 1) Разработаны схемы получения и осуществлен синтез новых донорно-акцепторных (Д–А) олиготиофенов линейного строения, их линейных и звездообразных аналогов на основе бензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дитиофена (BDT) и дигидро-5*H*-дииндоло[3,2-*a*:3',2'-*c*]карбазола (BTI), соответственно, отличающихся длиной олиготиофенового π -сопряженного фрагмента и типом концевых электроноакцепторных групп, алкилдициановинильной (DCV) или алкилцианоацетатной (CNA) – перспективных донорных материалов для нефуллереновых органических солнечных батарей (ОСБ). Здесь особо следует отметить, что класс звездообразных донорно-акцепторных материалов к моменту выполнения работы был не исследован в составе нефуллереновых солнечных фотоэлементов.
- 2) Сравнительный анализ свойств полученных олигомеров позволил установить, что: (а) замена концевых CNA электроноакцепторных групп

на DCV в полученных олигомерах приводит к возрастанию их термической и электрохимической стабильности, батохромному смещению спектров поглощения, снижению энергии их уровня НСМО и сужению ширины запрещенной зоны; б) увеличение длины сопряжения олигоотиофенового π -спейсерного фрагмента приводит к батохромному смещению спектров поглощения ввиду сужения ширины запрещенной зоны олигомеров на их основе, обусловленного или повышением энергии уровня ВЗМО (в случае линейных олигомеров), или снижением уровня НСМО (в случае звездообразных олигомеров).

- 3) Продемонстрировано, что использование планарного электронодонорного ВТІ центра при молекулярном дизайне звездообразных олигомеров способствует получению кристаллических материалов по сравнению с аналогами на основе трифениламина.
- 4) Было показано, что все полученные Д-А олигомеры могут быть успешно использованы в качестве донорных материалов фотоактивного слоя ОСБ с объемным гетеропереходом в смеси с нефуллереновым акцепторным материалом IDIC.
- 5) Было показано, что тип используемой электроноакцепторной группы в донорных олигомерах оказывает заметное влияние на выходные параметры нефуллереновых органических фотоэлементов: при использовании соединений с СNA электроноакцепторными группами в качестве донорных материалов достигаются существенно более высокие значения КПД по сравнению с аналогами, имеющими DCV группы.
- 6) Впервые было продемонстрировано успешное использование звездообразных Д-А олигомеров в качестве донорных компонентов нефуллереновых органических фотоэлементов, при этом значения КПД устройств в смеси с IDIC достигают 6.70%.

Диссертация Балакирева Д. О. выполнена на высоком экспериментальном и методологическом уровне. Полученные результаты тщательно проанализированы, систематизированы и обобщены. Содержание диссертации изложено в 6 статьях в ведущих международных и отечественных рецензируемых журналах, внесенных в Перечень журналов и изданий, утвержденных Высшей аттестационной комиссией, 10 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях. Представленные публикации в научных журналах и тезисы докладов на конференциях позволяют сделать вывод о том, что основные результаты работы знакомы научной общественности. Автореферат и публикации в полной мере отражают основное содержание диссертации. Личный вклад соискателя заключается в том, что автор диссертационной работы принимал непосредственное участие во всех ее этапах – от постановки задач, планирования и проведения экспериментов до анализа, обобщения и интерпретации полученных результатов. Автором лично проведена вся синтетическая часть работы, включая подготовку и очистку реагентов, промежуточных и конечных соединений, а также выявлено влияние химической структуры полученных олигомеров на их физико-химические свойства и эффективность нефуллереновых ОСБ на их основе.

Принципиальных замечаний по работе нет. Однако в работе имеются некоторые отдельные недостатки:

1. В настоящее время принято в экспериментальной части приводить данные ЯМР ^{13}C также и для продуктов всех промежуточных стадий синтеза, а не только для целевых соединений.
2. На странице 116 аббревиатура ИТО указана как оксид индия-титана, что, по видимому, является опечаткой; насколько известно рецензенту, обычно под ИТО подразумевают оксид индия-олова.
3. В таблицах 3.4, 3.8, 3.12 следовало бы дополнительно привести значения величин тока $J_{\text{кз}}$, полученные при интегрировании спектров внешнего квантового выхода. Сравнение этих величин с величинами тока,

полученными из вольт-амперных характеристик позволяет сделать вывод о корректности проведения измерений фотовольтаических параметров.


4. Из текста в обсуждении результатов не ясно, измерял ли автор энергии ВЗМО/НСМО используемого акцептора IDIC. Если же использовались литературные величины, то корректировались ли они с учетом условий, в которых проводили измерения авторы статей, и с учетом формул расчета, которые они использовали? (В частности, важно знать используемую величину энергии ВЗМО ферроцена относительно вакуума – в литературе нет единого мнения по этому поводу).
5. В экспериментальной части не указаны такие важные параметры оптимизации активного слоя фотоэлементов, как температура и время термического отжига; в случае отжига в парах растворителя не указаны используемый растворитель и времена выдержки; было бы интересно узнать, насколько эффективно было применение этих методов оптимизации морфологии. Также следовало бы указать метод, которым определяли толщину пленок.
6. Проводились ли какие-нибудь исследования однородности пленок? Этот вопрос может быть актуальным для исследуемых олигомерных соединений. Возможно, именно с этим связан невысокий FF многих исследованных фотоэлементов. Возможно, имеет смысл попробовать наносить пленки из другого растворителя. Кроме того, было бы полезным проверить влияние скорости вращения подложки при нанесении активного слоя на КПД фотоэлементов, а также концентрации наносимого раствора. Также непонятно, почему не использовался такой общепринятый метод влияния на морфологию, как применение растворных добавок (например, дийодоктан, октандитиол, хлорнафталин и др).

Однако нужно отметить, что указанные замечания не имеют принципиального характера и ни в какой степени не умаляют высокой научной

оценки диссертационной работы Балакирева Д. О. в целом. Разработанные автором методы получения новых олигомеров обладают большим прикладным потенциалом, поскольку их структуры могут дополнительно быть усовершенствованы, что может привести к дальнейшему росту фотоэлементов на их основе. Диссертационная работа написана ясным и четким языком, производит благоприятное впечатление и по объему представленного материала, уровню обсуждения и подходам к исследованию отвечает всем квалификационным требованиям.

Таким образом, представленная работа Балакирева Дмитрия Олеговича “Синтез сопряженных донорно-акцепторных тиофенсодержащих олигомеров линейного и звездообразного строения для нефуллереновых органических солнечных батарей”, по новизне, научной и практической значимости, объему и полученным результатам соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г., а ее автор Д.О. Балакирев заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения, химические науки».

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, РАН
119991, г. Москва, ул. Вавилова, 28;

Старший научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров,
доктор химических наук  /Куклин Сергей Александрович/

(Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук
защита по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.)

E-mail: ineos-50@mail.ru; ineos50@gmail.com.

Тел.+7 (916) 622-59-94

03.06.2022 г.

Подпись сотрудника ИНЭОС РАН Куклина С.А. заверяю:

Ученый секретарь ИНЭОС РАН

кандидат химических наук

Гулакова Елена Николаевна

