



### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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».

#### Актуальность темы диссертационного исследования.

В настоящее время среди всех доступных на рынке коммерческих фотопреобразователей доминируют солнечные батареи на основе кремния и халькогенидов металлов: CdTe, CIGS. Это связано с их высокой эффективностью преобразования света (>26% для кристаллического кремния) и сроком службы более 20 лет. Однако эти типы солнечных панелей обладают рядом серьезных недостатков, таких как высокая стоимость и сложность производства, которые ограничивают возможность их широкого внедрения. Такие современные области применения, как носимая и портативная электроника, беспроводные сенсоры, системы безопасности, компоненты сетей «Интернета вещей», и др. требуют применения солнечных элементов нового поколения, отличающихся высокой эффективностью, низкой стоимостью, простотой изготовления, легкостью, гибкостью и привлекательным внешним видом.

Органическая фотовольтаика является одной из наиболее перспективных технологий преобразования солнечной энергии и привлекает огромное внимание исследователей. Органические солнечные батареи (ОСБ) обладают такими преимуществами, как полупрозрачность, гибкость и совместимость с технологиями рулонной печати roll-to-roll. В последние годы были предприняты значительные усилия для достижения высокой эффективности солнечных батарей на основе органических полупроводниковых материалов. Например, за последние пять лет за счет использования новых типов донорных и акцепторных, а также зарядово-транспортных материалов, улучшения

морфологии фотоактивного слоя и оптимизации структуры устройств эффективность преобразования света в ОСБ удалось повысить с 10% до более чем 18%. Тем не менее, остается нерешенным целый ряд задач, связанных с дальнейшим повышением эффективности солнечных элементов, обеспечением масштабируемости тонкопленочных покрытий, контроля плотности дефектов, и, главное, достижением высокой эксплуатационной стабильности органических солнечных батарей. От успеха в решении всего спектра обозначенных вопросов зависят перспективы широкого практического внедрения органической фотовольтаики.

Рецензируемая диссертационная работа направлена на получение и исследование новых низкомолекулярных фотоактивных материалов в комбинации с современными нефуллереновыми акцепторами, потому соответствует в полной мере передовым тенденциям развития органической фотовольтаики. Выявление фундаментальных взаимосвязей между химической структурой полученных материалов, их физико-химическими свойствами, а также параметрами их работы в ОСБ, несомненно являются актуальными задачами на стыке нескольких научных областей: органического материаловедения, химии высокомолекулярных соединений и солнечной энергетики.

#### **Структура и содержание диссертационной работы.**

Диссертационная работа (всего 196 стр.) включает список использованных сокращений, введение, обзор литературы (на 57 стр.), обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список цитируемой литературы (155 источников). Материал диссертации содержит 17 таблиц и 60 рисунков. Представленная автором диссертационная работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ. Структура и объём диссертации соответствует требованиям, предъявляемым к квалификационным работам.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы основные цели и задачи, дана оценка новизны и практической значимости работы. Глава 1, **обзор литературы**, состоит из двух основных разделов. Первый раздел дает историческую справку о развитии органической фотовольтаики, знакомит читателя со структурой и принципом работы органических солнечных батарей, а также общепринятыми методами измерения их основных характеристик. Второй основной раздел посвящен анализу строения и свойств материалов, которые используются для построения активного слоя ОСБ, с акцентом на низкомолекулярные соединения. Обозначены принципы химического дизайна и синтеза донорно-акцепторных олигомеров, используемых в качестве электронодонорного компонента в устройствах. В

**экспериментальной части** (Глава 2) приводится описание всех исходных реагентов, растворителей и материалов, даны методики синтеза целевых Д-А тиофенсодержащих олигомеров, а также всех промежуточных соединений, представленных в работе. Описаны использованные в диссертационной работе физико-химические методы исследований, а также методы изготовления и характеристики лабораторных образцов нефуллереновых ОСБ на основе полученных Д-А олигомеров. В Главе 3 «**Результаты и их обсуждение**» представлены основные результаты диссертации. В первой части описывается разработка методов и путей синтеза Д-А олигомеров, представлены хроматографические и спектральные данные, а также приведена их интерпретация, подтверждающая состав и строение целевых соединений. Тщательно проанализированы все сложности, возникшие в ходе выполнения этой части работы, и предложены пути их решения. Идентифицированы побочные продукты реакций, объяснена их природа и пути образования. Вторая часть работы посвящена изучению физико-химических свойств полученных Д-А олигомеров. В частности, представлены и тщательно проанализированы электронные спектры поглощения соединений в растворе и в тонких пленках, электрохимические свойства изучены с использованием циклической вольтамперометрии, термические характеристики получены из данных ТГА и ДСК на воздухе и в инертной атмосфере. Построены диаграммы граничных орбиталей для всех соединений на основе полученных экспериментальных данных. Прослежены корреляции электронных и физико-химических свойств соединений с их молекулярным строением, в частности структурой центрального ядра, длиной олиготиофеновых спейсеров и природой концевых акцепторных групп (дициановинильные или алкилцианоацетатные). Кульминацией проведенного исследования стало изучение фотовольтаических свойств полученных материалов в структуре ОСБ с объемным гетеропереходом в смеси с нефуллереновым акцепторным материалом IDIC. Измерены вольтамперные характеристики, спектры внешней квантовой эффективности ячеек, оценены подвижности положительных и отрицательных носителей зарядов. В этой части работы автору также удалось проследить взаимосвязи между строением материалов и эффективностями их работы в органических солнечных батареях. Найденные корреляции создают основы для направленного молекулярного дизайна новых фотоактивных материалов для органических солнечных батарей.

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

**Автореферат** представляет собой сжатое изложение результатов диссертационной работы Балакирева Д. О. и полностью соответствует ее содержанию.

#### **Научная новизна и практическая значимость работы.**

В рамках диссертационной работы предложены эффективные схемы синтеза и получен ряд новых донорно-акцепторных  $\alpha$ -квинке- и  $\alpha$ -септителиофенов линейного строения, а также их линейные и звездообразные аналоги на основе центральных электронодонорных BDT или VTl фрагментов, сопряженных с концевыми DCV или CNA электроноакцепторными группами через би- или тертиофеновый  $\pi$ -спейсерный фрагмент. Очень важно, что автор получил в работе несколько рядов гомологичных соединений, в которых направленным образом варьировалась либо длина олиготиофенового спейсера, либо природа ядра молекулы, либо структура терминальных акцепторных групп. Поэтому реализованный систематический подход позволил автору установить несколько важных корреляций между особенностями молекулярного строения полученных материалов, их электронными и физико-химическими свойствами, а также параметрами их работы в органических солнечных батареях. Необходимо подчеркнуть, что в литературе практически отсутствуют надежные корреляции типа «структура-свойства» для материалов нефуллереновых органических солнечных батарей. С этой точки зрения представленная диссертационная работа отличается принципиальной научной новизной. В то же время, установленные в работе взаимосвязи позволяют направленным образом создавать новые материалы для высокоэффективных органических солнечных батарей. В целом, полученные результаты могут иметь практическое значение не только в области фотовольтаики, но также и в смежных с ней областях органической оптоэлектроники и фотоники.

#### **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, электронной спектроскопии поглощения в УФ и видимом диапазоне, спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ , в отдельных случаях также с привлечением рентгеновской дифракции. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР проводилось с использованием современных импульсных методик двумерных корреляций химических сдвигов COSY, HMQC, HMBC. Таким образом, достоверность полученных результатов не выражает сомнений.



“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».

Диссертационная работа Балакирева Д.О. «Синтез сопряженных донорно-акцепторных тиофенсодержащих олигомеров линейного и звездообразного строения для нефуллереновых органических солнечных батарей» обсуждена, отзыв заслушан и одобрен на научном семинаре Отдела кинетики и катализа ИПХФ РАН 20 мая 2022 г, протокол № 4.

Заведующий Отделом кинетики и катализа ИПХФ РАН, главный научный сотрудник, профессор, доктор химических наук

/ Шестаков Александр Фёдорович /

Тел.: +7(49652)2-51-63

E-mail: [a.s@icp.ac.ru](mailto:a.s@icp.ac.ru)

Подпись Шестакова Александра Фёдоровича заверяю

Ученый секретарь ИПХФ РАН

доктор химических наук \_\_\_\_\_

Психа Борис Львович



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)

Адрес: 142432, Московская область, г. Черноголовка, пр. академика Семенова, 1

Тел.: +7(495)993-57-07

E-mail: [director@icp.ac.ru](mailto:director@icp.ac.ru)

Web-site: [www.icp.ac.ru](http://www.icp.ac.ru)