

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Кобелевой Елены Сергеевны

«СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ  
КОМПОЗИТАХ ОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ:  
ВЛИЯНИЕ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И  
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук  
по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных  
состояний вещества

Одна из основных характеристик фотовольтаической ячейки – эффективность преобразования энергии светового потока в электрическую энергию, её коэффициент полезного действия. Эта эффективность определяется многими факторами – веществами, способными под действием солнечного света генерировать электронно-дырочные пары, способные к дальнейшему эффективному пространственному разделению зарядов, компонентами, позволяющими транспортировать заряды к электродам без рекомбинации в процессе транспорта. Значительное влияние на качество рабочего материала ячейки оказывает способ её изготовления и дополнительные вещества, используемые для улучшения механических и физико-химических свойств материала ячейки.

Диссертационная работа, выполненная Еленой Сергеевной Кобелевой, является экспериментальным фундаментальным исследованием в области химической физики, имеющим также прикладное значение. В работе проведено сравнение эффективности стандартных фотовольтаических ячеек с донорно-акцепторным композитом {донорный полимер}/{модифицированный фуллерен} (PCDTBT/PC<sub>60</sub>BM) с ячейками модифицированного состава, где в качестве акцептора заряда использованы полисопряжённые гетероциклические соединения – антрациофен (AT1) и/или фторированные углеродные нанотрубки (F-CNT). Синтезированный в ИХКГ AT1 представлялся перспективным компонентом для использования в активном слое композита в качестве акцептора фотоиндуцированного заряда. Изучение связи особенностей строения акцепторных молекул с механизмом фотоэлектрического преобразования, а также влияние легирующих добавок на эффективность фотоэлементов на их основе является важной практической задачей в области химической физики. Поэтому тема диссертации является **актуальной и практически значимой**.

Диссертация имеет объём 144 страницы, состоит из введения, 6-ти глав, заключения с основными результатами и выводами работы, списка сокращений, благодарностей, списка литературы из 153-х наименований и дополнена 8-мью приложениями на 6-ти страницах. Работа содержит 87 рисунков и 13 таблиц.

Во **введении** автором обоснована актуальность работы, описана степень разработанности темы исследования, сформулированы цели и задачи диссертации, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описаны методология и методы исследования, приведены положения, выносимые на защиту, приведён список статей, в которых опубликованы основные результаты исследования, описан личный вклад соискателя, оценена степень достоверности полученных результатов, перечислены конференции, где работа прошла апробацию, обосновано соответствие диссертации специальности 1.3.17, и приведена краткая характеристика работы.

**Первая глава** диссертации представляет собой литературный обзор, состоящий из шести частей. В первой части описаны фотовольтаические ячейки на основе неорганических материалов – кристаллического кремния и перовскитов. Вторая часть посвящена особенностям органических фотоэлементов: материалам, используемым для их изготовления; устройству и принципам их работы; особенностям строения их активного слоя; процессам, приводящим к деградации фотоэлементов в процессе их эксплуатации. В третьей части описан процесс светоиндуцированного разделения зарядов: рассмотрен процесс генерации состояния с переносом заряда (СПЗ); диссоциации неравновесных и термализованных СПЗ. В четвёртой части описана модель множественных ловушек, описывающая кинетику процесса негеминальной рекомбинации зарядов в композитных материалах ячеек. Пятая часть посвящена описанию методов ЭПР спектроскопии, используемых для исследования фотоиндуцированных парамагнитных центров в системе, включая метод электронного спинового вне фазы. В шестой части описаны свойства углеродных нанотрубок, влияющие на генерацию СПЗ и другие свойства фотоэлементов. Литературный обзор имеет объём 56 стр., охватывает все аспекты, важные для выполнения исследования и показывает хорошее знакомство автора с современной литературой по теме диссертации.

Во **второй главе** кратко описан процесс изготовления фотовольтаических ячеек, приборы и методы, использованные для их характеристики (оптическая спектроскопия и люминесцентные методы, метод комбинационного рассеяния, атомно-силовая микроскопия, циклическая вольтамперометрия, сканирующая электронная микроскопия,

метод экстракции зарядов линейно возрастающим напряжением (CELIV) и др.) и экспериментальные методы исследования, использованные в диссертации для измерения физико-химических параметров донорно-акцепторных композитов: стационарная ЭПР спектроскопия светоиндуцированных парамагнитных центров, электронное спиновое эхо (ЭСЭ) в стандартном варианте (в фазе) и ЭСЭ вне фазы, возникающее в существенно неравновесных спиновых системах, в данном исследовании после импульсного фотовозбуждения.

В **третьей главе** изучены характеристики активной среды, отличающейся от стандартной заменой акцептора заряда, вместо модифицированного фуллерена PC<sub>60</sub>BM использован вновь синтезированный AT1. Основными показаниями для проверки свойств нового акцептора были а) соотношение энергий молекулярных орбиталей донорного полимера и AT1, способствующие эффективному переносу электрона с донора на акцептор, б) более широкий и интенсивный спектр поглощения активного слоя на основе AT1 по сравнению со стандартным композитом, в) интенсивный спектр ЭПР фотопродуктов композита, свидетельствующий об эффективной генерации ион-радикалов. Полученные же результаты измерения параметров фотоэлементов показали их значительно меньшую эффективность по сравнению со стандартным вариантом. Изучение пространственного распределения СПЗ методом ЭСЭ вне фазы показало, что начальное расстояние между противоположно заряженными поляронами в композите с участием AT1 примерно вдвое меньше, чем при использовании PC<sub>60</sub>BM. Квантовохимические расчёты, проведённые коллегами автора, продемонстрировали более компактную локализацию заряда в анионе AT1 по сравнению с PC<sub>60</sub>BM, что приводит к значительному усилению вклада электростатического взаимодействия в энергию СПЗ и, соответственно, к увеличению вероятности геминальной рекомбинации фотоиндуцированных зарядов. Таким образом, сформулировано дополнительное требование к акцепторному компоненту композита, делокализация электрона должна распространяться на всю молекулу, которая должна иметь большой геометрический размер.

В **четвёртой главе** проведено исследование, аналогичное предыдущему, в этом случае в качестве акцептора были использованы фторированные либо полупроводниковые одностенные CNT (SWCNT), а в качестве донора – полимер P3HT. В этом случае уровни энергии в системе донор-акцептор также благоприятствуют генерации СПЗ, однако начальное расстояние между электроном и дыркой и в этом случае получается слишком малым, фотоэлектрический эффект наблюдается, но эффективность ячейки слишком низка. Добавление SWCNT в состав композита в присутствии циклогексанона улучшает

морфологию плёнки активного слоя, что можно использовать при конструировании фотоэлементов.

В **пятой главе** изучено влияние улучшения морфологии активного слоя из-за добавления двух видов F-SWCNT (SH15 и PL3), описанного в 4-ой главе, на фотоэлектрическую эффективность ячеек на основе композита P3HT/PC<sub>60</sub>BM. Показано, что добавление F-SWCNT приводит к улучшению эффективности фотовольтаических ячеек, хотя эксперимент доказывает, что добавки не участвуют в процессах генерации и транспорта зарядов. Эффект улучшения не зависит от способа получения CNT (каталитическое выращивание и испарение графита лучом лазера), от донорного полимера (P3HT и PCDTBT), от архитектуры ячеек (прямая и инвертированная). Предложено правдоподобное объяснение влияния F-CNT на эффективность фотоэлементов за счёт улучшения связности донорных и/или акцепторных доменов композита, что приводит к более эффективному транспорту зарядов к электродам фотоэлемента.

В **шестой главе** проведено исследование влияния фторированных многостенных CNT (F-MWCNT) на эффективность органических фотоэлементов, подобно 5-ой главе. Эффект от введения такой добавки также положительный, как и от F-SWCNT. Механизм действия автор связывает с улучшением морфологических характеристик композита и уменьшением ширины распределения по энергиям ловушек зарядов.

Отмечу логически последовательное изложение результатов, полученных в диссертации. Каждая содержательная глава завершается заключением, суммирующим полученные данные, что облегчает знакомство с работой. Рисунки полно иллюстрируют информацию, приведённую в тексте.

Наиболее **важными и новыми научными результатами** диссертации являются:

1. Установление роли масштаба локализации зарядов в фотоиндуцированном состоянии с переносом заряда в эффективность процесса разделения зарядов. Помимо оптимального соотношения энергий молекулярных орбиталей донора и акцептора важен размер областей локализации зарядов. Меньший размер областей при прочих равных увеличивает вероятность геминальной рекомбинации и уменьшает вероятность разделения зарядов.
2. Достоверное экспериментальное доказательство улучшения эффективности фотоэлементов традиционного состава (донорный полимер)/(модифицированный фуллерен) PCDTBT/PC<sub>70</sub>BM за счёт добавки в композит фторированных углеродных одностенных и многостенных нанотрубок, приводящей к улучшению

морфологических характеристик активного слоя ячейки и определение оптимальной концентрации таких добавок.

3. Разработка и экспериментальная апробация методики приготовления фторированных углеродных одностенных и многостенных нанотрубок, пригодных в качестве легирующих добавок, повышающих эффективность органических фотоэлементов.

**Результаты и выводы работы являются надёжно обоснованными и не вызывают сомнений.**

**По работе имеется ряд замечаний и вопрос.**

1. На рис.7 (стр.23) структурные формулы молекул частично размыты.
2. Во введении на стр.58 говорится о связи формы сигнала ЭСЭ и спектром ЭПР вместо статьи [42] правильнее сослаться на учебник [112].
3. Рис. 68 (стр.98). Сигналы ЭСЭ вне фазы, нарисованные черным и синим цветом, полностью совпадают, тогда как в подписи сказано, что «синий» является разностью «черного» и «красного».
4. В разделе 4.4 на стр. 100 сказано «Добавление циклогексанона к смеси ... стимулирует *наматывание* полимера на F-SWCNT-1.» Правильнее было бы «... стимулирует *адсорбцию* полимера ... »
5. В таблицах 7-9 5-ой главы и 11-12 6-ой главы безразмерные параметры FF и PCE (значения в процентах) приведены с точностью до второго знака после запятой. **Вопрос:** какова точность измерения этих параметров?
6. Несколько аббревиатур не расшифрованы в списке сокращений. ОУНТ на рис.72, стр.103, KPFM на стр. 107, CVD на стр. 117.
7. В работе, наряду с некоторым количеством опечаток, встречаются жаргонные выражения, например, на стр.31 сказано «...разделение заряда происходит только на границе донора и акцептора» вместо «фаз донора и акцептора», на стр.51 есть выражение «... на хвосте кинетики».

**Приведенные замечания не имеют принципиального характера и не снижают общую высокую оценку работы.**

Автореферат и опубликованные статьи достаточно полно отражают содержание диссертации. Материалы диссертации опубликованы в 7-ми статьях в журналах, входящих в список ВАК, и прошли апробацию на пяти российских и международных конференциях.

Считаю, что диссертационная работа *«Светоиндуцированные процессы в донорно-акцепторных композитах органических фотоэлементов: влияние полисопряженных гетероциклических соединений и углеродных нанотрубок»* соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отвечает критериям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а ее автор, Кобелева Елена Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Марьясов Александр Георгиевич  
кандидат физико-математических наук  
специальность 01.04.17 - химическая физика, в том числе физика горения и взрыва  
старший научный сотрудник лаборатории магнитной радиоспектроскопии



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова  
Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)  
Российская Федерация, 630090. г. Новосибирск, проспект Акад. Лаврентьева, д.9  
Тел. 8(923) 137 73 68,  
Электронная почта: maryasov@nioch.nsc.ru  
16.06.2025

Согласен на включение моих персональных данных в документы,  
связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Марьясова А.Г. заверяю

Ученый секретарь НИОХ СО РАН

К.Х.Н.

16.06.2025



Р.А. Бредихин