

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

Диссертация Е.С.Кобелевой посвящена разработке экспериментальных подходов к исследованию механизма функционирования важного для преобразования солнечного излучения класса фотоэлектрических устройств - органических фотовольтаических ячеек на основе донорно-акцепторных композитов, включающих в свой состав, наряду с новыми специально синтезированными для этих целей органическими акцепторами, функционализированные углеродные нанотрубки. Эффективность функционирования подобных систем, в конечном счете, определяется согласованным протеканием в подобных системах целого набора элементарных стадий, связанных с образованием возбужденных состояний (КПЗ) при поглощении света, процессами рекомбинации и протеканием целевой стадии – пространственному разделению зарядов с последующей их диффузией к электродам. Понимание механизма отдельных стадий и способов управления протекающими после поглощения света процессами – необходимый путь к разработке способов повышения, в конечном счете, КПД подобных фотоэлектрических преобразователей, востребованных современными технологиями. Тематика представленной диссертационной работы, в значительной степени, направлена на разработку технологических приемов получения пленок для фотовольтаических ячеек, целого ряда традиционных электрофизических методик для получения информации об их функциональных свойствах, а также специально разработанных для этих систем оригинальных методик получения информации о процессах разделения зарядов в них с использованием спектроскопии ЭПР. Выбор в качестве базовых объектов исследования достаточно традиционных для таких систем молекул доноров и акцепторов позволил сопоставить получаемые результаты с известными из литературы и оценить влияние на характеристики получаемых фотоэлементов замену традиционно используемых фуллереновых акцепторов на специально синтезированные органические молекулы (АТ1), а также введение в состав полимер/фуллереновых акцепторов модификаторов – функционализированных углеродных нанотрубок (УНТ).

Общий объем диссертации Кобелевой Е.С. составляет 147 страницы, работа включает 87 рисунков, 13 таблиц и состоит из следующих разделов: введение, шесть глав, заключение, список сокращений, благодарности, список литературы из 153 наименований и приложение. Структура диссертации соответствует требованиям ВАК России.

Во введении приведено обоснование актуальности работы, сформулированы цели и задачи исследования, отражена научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, описаны методология и методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, обозначен личный вклад автора и приведены сведения об апробации результатов с обоснованием степени их достоверности. Приведены данные о публикациях по теме диссертации и обосновано ее соответствие специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества. Представлены также сведения о структуре и объеме диссертационной работы.

Первая глава является литературным обзором, состоящим из шести существенно различных тематических разделов. **В первом** приведен краткий обзор существующих типов неорганических фотоэлементов с акцентом на устройства на основе кристаллического кремния и перовскитов и описаны их типичные свойства. **Второй раздел** посвящен достаточно подробному обсуждению принципов работы органических фотоэлементов, особенностей их строения и функционирования, перечислению основных классов органических соединений, используемых для их синтеза, а также проблем, связанных с деградацией их свойств. **В третьем и четвертом** разделах кратко изложены основы фотофизики возбужденных систем и описаны основные факторы, отвечающие за эффективность пространственного разделения зарядов в них. **В пятом разделе** кратко изложены основы стационарных и импульсных методов спектроскопии ЭПР и обоснована возможность их использования для описания процессов переноса зарядов в исследуемых системах. **В шестом разделе** кратко описаны типы существующих УНТ и особенности их электронного строения. В целом, литературный обзор достаточно полно описывает связанную с тематикой проекта и отраженную в литературе область научных исследований.

Вторая глава является описанием экспериментальной части работы, включающей подробное описание процедуры синтеза фотовольтаических ячеек, а также перечисление использованных в работе для характеристики как исходных материалов, так и созданных с их использованием фотоэлементов структурных, спектроскопических и электрофизических методик.

Третья глава посвящена описанию экспериментальных результатов по оценке возможности и эффективности использования нового антрациофенового (АТ1) акцептора специально синтезированного с целью замены обычно используемых для этих целей фуллереновых (PCBM) акцепторов. С учетом того, что параметры фотовольтаической ячейки при использовании в качестве акцептора АТ1 оказались значительно хуже, чем

при использовании РСВМ, проведенные исследования были направлены на выявление причин таких различий. На основе проведенных методом ЭПР исследований был сделан вывод о том, что наиболее вероятной причиной этого является более низкая подвижность носителей заряда в фазе АТ1 по сравнению с фазой РСВМ.

Четвертая глава посвящена достаточно подробному описанию как исходных использованных в работе УНТ, так и методов их предварительной обработки (диспергирование, функционализация) для последующего их использования в фотовольтаических ячейках в качестве акцепторов. Основной вывод по этому направлению проведенных исследований – низкая эффективность полученных устройств как при использовании исходных УНТ (s-SWCNT), так и функционализированных обработкой во фторсодержащей среде (F-SWCNT-1). В то же время, сам факт регистрации фотовольтаического эффекта при использовании таких УНТ в качестве акцепторов воспроизводимо наблюдался. По этой причине был сделан вывод о том, что добавление таких УНТ в качестве модификаторов к стандартным фуллереновым акцепторам могло бы сказаться на эффективности создаваемых на основе таких композитов фотоэлементов. Результаты проверки этой гипотезы и ее подтверждение с использованием в качестве таких модификаторов фторированных образцов одностенных и многостенных УНТ представлены, соответственно, в пятой и шестой главах диссертационной работы.

Пятая глава включает результаты по проверке высказанной в главе 4 гипотезы о возможном влиянии введения в фуллереновые акцепторы в качестве модификаторов одностенных фторированных УНТ с целью повышения эффективности создаваемых фотоэлементов. Приведенные в этом разделе результаты свидетельствуют о некотором (на 1-2%) повышении КПД полученных устройств при введении небольшого количества (до 2% масс.) F-SWCNT в фуллереновый акцептор. Было показано, что этот эффект не связан с изменением подвижности зарядов и обусловлен, наиболее вероятно, изменением морфологических характеристик пленок при такой модификации.

Шестая глава содержит изложение результатов исследования по влиянию введения в фуллереновый акцептор многослойных фторированных УНТ (F-MWCNT) на параметры фотовольтаических ячеек. Полученные основные результаты и использованные методические подходы аналогичны использованным в предыдущей главе. Особо следует отметить достаточно подробное описание в этой главе процедуры синтеза MWCNT и их фторирования. Как и в случае с использованием в качестве модификатора F-SWCNT, в качестве основной причины небольшого увеличения КПД полученных фотоэлементов предполагается улучшение морфологии полученных пленок при использовании в качестве модификатора F-MWCNT.

Наиболее важными и новыми результатами, полученными в диссертационной работе Кобелевой Е.С., являются:

1. Разработанные методические подходы по использованию методов спектроскопии ЭПР (стационарный ЭПР, импульсный ЭПР) для получения информации о процессах генерации и рекомбинации носителей заряда в исследованных системах, позволившие установить причину различной эффективности исследуемых композитов связанную со свойствами использованных в работе акцепторов (AT1, CNT, PCBM, PCBM&F-CNT).

2. Разработка методики получения пленок с участием донорных и акцепторных соединений различной природы, методов их характеристики (структурных, спектроскопических, электрофизических) и способов их встраивания в качестве активной среды в реальные фотовольтаические ячейки.

3. Интересные результаты получены при анализе причин некоторого повышения КПД изготовленных устройств в результате модификации фуллереновых акцепторов фторированными УНТ.

При чтении диссертационной работы возникло значительное число вопросов и замечаний, связанных, в основном, как с неудачными формулировками, так и с обычными опечатками:

1. стр.9. Фраза «Основным элементом новизны настоящего исследования является методика получения обработанных и функционализированных F-SWCNT и F-MWCNT нескольких видов...» не корректна. Методики получения подобных материалов хорошо известны. Реальной новизной можно считать полученные в работе данные об особенностях использования подобных материалов для модификации донорно-акцепторных композитов в исследованных в работе органических фотоэлементах.

2. стр.102. Фраза «Затем очищенные SWCNT подвергались отжигу на воздухе при температуре 500 °С, чтобы удалить остатки каталитических наночастиц железа.», вероятно, ошибочна – металлические частицы железа в таких условиях обычно переходят в ферромагнитный оксид, а не удаляются.

3. стр.108, рисунок 75: Фраза «Стрелками на Рисунке 75. отмечены запрещенные зоны для SH15 и PL3, оцененные по спектрам поглощения.» Для оценки ширины запрещенной зоны из спектров поглощения обычно используют несколько другие координаты (метод Таус plot) предполагающие определение на графике точки пересечения касательной к графику с осью абсцисс. Непонятно, каким образом получены приведенные на рисунке 74 значения 0.9 и 0.6 Эв для экспериментально регистрируемой

монотонно спадающей величины поглощения в области $\lambda > 1000$ nm и что при такой зависимости можно считать «положением начала поглощения»?

4. Приведенные на рисунке 51 для системы PCDTBT/AT1 и на рисунке 83 для системы PCDTBT/PC₆₀BM спектры оптического поглощения очень похожи. Означает ли это, что используемые в этих системах акцепторы не поглощают в указанном спектральном диапазоне? Можно ли выделить для таких систем индивидуальные спектры поглощения используемых акцепторов, как это было сделано ранее (рисунки 63 и 75) для УНТ (образцы SWCNT-1, F-SWCNT-1, SH15 и PL3)?

5. В работе приведены данные о спектрах ЭПР и кинетике гибели парамагнитных центров, возникающих при освещении, для целого ряда исследованных композитов. Можно ли оценить предельную достижимую концентрацию таких центров и будет ли зависеть кинетика их гибели от начальной их концентрации?

6. Достаточно странным представляется приведенная в таблице 9 (стр.112) немонотонная зависимость параметров эффективности исследуемых PCDTBT/PC70BM композитов от концентрации используемых в качестве модификаторов УНТ SH15. Так при концентрации этого модификатора 0.25% хорошо видно уменьшение всех параметров эффективности ниже имеющихся у исходного немодифицированного композита. Может ли это быть связано с невозможностью технологии получения пленок? В работе приведены «параметры лучших фотовольтаических ячеек» - а какова реальная воспроизводимость при проведении повторных синтезов?

7. В литературном обзоре обращалось внимание на проблему стабильности органических фотоэлементов. Можно ли что-то сказать об эволюции/деградации параметров эффективности исследованных систем в процессе облучения.

8. Можно ли что-то сказать о возможности появления новых полос поглощения при образовании электронных донорно-акцепторных комплексов, отличных от спектров поглощения индивидуальных доноров и акцепторов?

9. Замечание по представлению данных: маловероятно, что наличие 4-х значащих цифр в экспериментально измеряемых параметрах (таблицы 7, 8, 9) соответствует реальной точности эксперимента;

10. Опечатки: стр. 77: «Рисунок 3.5» - вероятно, опечатка; стр.77: «данные суммированы в Таблице 3.2» - тоже опечатка; стр.126, «...PCDTBT/AT1 выявлены ...» - вероятно, выяснены.

Указанные замечания не снижают общую высокую положительную оценку диссертационной работы.

Название работы соответствует ее содержанию, автореферат и опубликованные по ее тематике 7 статей правильно и достаточно полно отражают ее содержание. Результаты работы прошли апробацию в виде докладов на 5 международных и российских конференциях. Автор диссертационной работы продемонстрировал, что он является сформировавшимся исследователем, способным ставить и решать значимые научные задачи в областях химической физики.

Считаю, что диссертационная работа «Светоиндуцированные процессы в донорно-акцепторных композитах органических фотоэлементов: влияние полисопряженных гетероциклических соединений и углеродных нанотрубок», полностью 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 года (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:

Володин Александр Михайлович

доктор химических наук, специальность

02.00.15 – химическая кинетика и катализ

доцент, ведущий научный сотрудник отдела

материаловедения и функциональных материалов

ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Адрес:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН)

630090, г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева. 5

Тел. +7(383)3269-421

Электронная почта: volodin@catalysis.ru

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

Володин А.М.

17.06.2025

Подпись д.х.н. Володина А.М. удостоверяю
Ученый секретарь ИК СО РАН, к.х.н.



Дубинин Ю.В.