

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения науки Институт  
«Международный томографический центр» Сибирского  
отделения Российской академии наук

Профессор РАН, д.ф.-м.н. Федин М.В.



17 июня 2025

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук на диссертационную работу Кобелевой Елены Сергеевны **«Светоиндуцированные процессы в донорно-акцепторных композитах органических фотоэлементов: влияние полисопряжённых 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.

**Актуальность** темы диссертации определяется необходимостью разработки новых подходов к созданию эффективных и стабильных органических фотовольтаических устройств. Решение современных задач в области возобновляемой энергетики требует перехода от традиционных кремниевых технологий к технологиям с использованием более лёгких, гибких и экологически безопасных материалов. Одним из наиболее перспективных направлений такого перехода считается органическая фотовольтаика, в которой важную роль играет эффективность донорно-акцепторных композитов. В этой связи особую научную и прикладную значимость приобретает поиск альтернатив традиционным фуллереновым акцепторам, а также развитие методов повышения стабильности морфологии активного слоя. Использование нефуллереновых акцепторов и функционализированных углеродных нанотрубок представляет собой перспективный и недостаточно изученный в настоящее время подход, способный повысить эффективность преобразования солнечной энергии, а также позволяющий дополнительно исследовать фундаментальные механизмы светоиндуцированных процессов. **Теоретическая значимость** диссертационной работы обусловлена уточнением фундаментальных представлений о механизмах светоиндуцированного разделения и переноса заряда в органических донорно-акцепторных композитах. Полученные автором данные позволяют более детально охарактеризовать влияние электронной структуры акцепторных молекул и морфологии активного слоя на эффективность фотовольтаических процессов. Впервые установлена связь между степенью локализации электронной плотности в нефуллереновых акцепторах и параметрами состояний с переносом заряда. **Практическая значимость** диссертации заключается в разработке и экспериментальной реализации подходов к повышению эффективности и стабильности органических фотоэлементов за счёт модификации активного слоя функционализированными углеродными нанотрубками. Полученные результаты могут быть

использованы при создании нового поколения фотовольтаических устройств, обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками и пригодных для масштабного производства с применением рулонной печати. **Научная новизна** диссертации заключается в получении новых экспериментальных данных касательно механизмов фотоиндуцированных процессов и переноса заряда в органических донорно-акцепторных композитах, включая системы с нефуллереновыми акцепторами и функционализированными углеродными нанотрубками. Впервые применено сочетание методов ЭПР-спектроскопии (в том числе ЭСЭ вне фазы), фото-CELIV и квантовохимического моделирования для количественного анализа расстояний между зарядами в состояниях с переносом заряда и их влияния на эффективность фотогенерации. Установлено, что короткое начальное расстояние между носителями заряда в композитах с АТ1 обуславливает усиленную геминальную рекомбинацию и снижение эффективности, а фторированные SWCNT и MWCNT действуют как морфологически активные добавки, способствующие оптимизации связности донорно-акцепторных доменов. **Достоверность результатов**, представленных в диссертационной работе, обеспечивается использованием широкого спектра современных экспериментальных методов, включая оптическую и электронную спектроскопию, стационарную и импульсную ЭПР (в том числе метод ЭСЭ вне фазы), фото-CELIV, циклическую вольтамперометрию, атомно-силовую и сканирующую электронную микроскопию. Согласованность данных, полученных различными методами, их воспроизводимость и сопоставимость с теоретическими расчётами подтверждают надёжность сделанных выводов. Значимость и научная состоятельность результатов признана профессиональным сообществом: по теме диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых международных и российских научных изданиях, входящих в базы Web of Science, Scopus и РИНЦ. Основные положения работы апробированы на международных и всероссийских конференциях, включая: International Conference on Advanced Light Absorbing Materials for Next Generation Photovoltaics (2020), 7th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2021), Международную научную студенческую конференцию (2021), 4th International School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics (HOPE-PV 2023) и другие. **Методология исследования** основана на комплексном экспериментальном и теоретическом подходе к изучению фотоиндуцированных процессов в органических донорно-акцепторных композитах. В качестве объектов использовались активные слои органических фотоэлементов, содержащие как классические (PCBM), так и нефуллереновые (АТ1) акцепторы, а также функционализированные углеродные нанотрубки (F-SWCNT и F-MWCNT). Основными методами исследования стали импульсная ЭПР-спектроскопия, включая метод электронного спинового эха вне фазы, позволяющий получать информацию о расстояниях между носителями заряда в состоянии с переносом заряда. Также использовались методы стационарной ЭПР, фото-CELIV для оценки подвижности носителей заряда, циклическая вольтамперометрия для анализа энергетических уровней, спектроскопия оптического поглощения и микроскопия (АСМ, СЭМ) для оценки морфологии. Теоретическая часть исследования включала квантовохимические расчёты электронной структуры акцепторных молекул.

Диссертация имеет традиционную структуру, включающую введение, литературный обзор, главу с описанием экспериментальных методик, четыре главы с изложением и обсуждением полученных результатов, заключение, список использованных сокращений, благодарности, список литературы и приложения. Полный объем диссертации составляет 148 страниц, содержит 87 рисунков (без учета приложений) и 13 таблиц. Список литературы включает 153 наименования.

**Введение** диссертационной работы включает обоснование актуальности темы, формулировку цели и задач исследования, описание научной новизны, теоретической и практической значимости полученных результатов. Приведены положения, выносимые на защиту, сведения об используемой методологии, апробации и публикации результатов, а также информация о достоверности данных, структуре и объеме работы и личном вкладе автора.

**Целью** диссертационной работы Кобелевой Е.С. является выяснение механизмов фотоэлектрического преобразования в донорно-акцепторных композитах с нефуллереновыми акцепторами и добавками функционализированных углеродных нанотрубок, а также определение их влияния на морфологию и эффективность органических фотовольтаических ячеек.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Проверить наличие необходимых свойств у нового акцептора на основе антратиофена и его композита с донорным полимером PCDTBT для его применения в качестве акцептора электронов в активном слое органических фотоэлементов;
2. Установить причины различия параметров фотоэлектрического преобразования фотоэлементов на основе композитов PCDTBT/AT1 и PCDTBT/PCBM;
3. Установить механизм генерации зарядов в композите полупроводниковых одностенных углеродных нанотрубок (s-SWCNT) с донорным полимером;
4. Разработать методику обработки SWCNT и MWCNT для получения материалов с узким распределением по диаметру и длине без примеси металлических CNT;
5. Установить характер и механизм влияния обработанных одностенных и многостенных углеродных нанотрубок на фотовольтаические свойства полимер/фуллереновых композитов.

**Глава 1** посвящена литературному обзору. В ней представлены основные сведения об органических солнечных элементах, особенностях донорно-акцепторных композитов и механизмах фотоиндуцированного переноса заряда. Рассматриваются современные подходы к разработке нефуллереновых акцепторов, включая соединения на основе антратиофена, а также физико-химические свойства углеродных нанотрубок и их роль в формировании морфологии активного слоя. Отдельное внимание уделено использованным в работе методам исследования: стационарной и импульсной ЭПР-спектроскопии, фото-CELIV, оптической спектроскопии, вольтамперометрии, а также квантовохимическому моделированию и методам микроскопии.

В **Главе 2** изложены сведения об используемых материалах, методиках приготовления образцов и условиях проведения экспериментов. Подробно описаны составы и способы получения активных слоёв органических фотовольтаических элементов, включая полимерные доноры, нефуллереновые акцепторы и функционализированные углеродные нанотрубки. Приведены методики обработки нанотрубок (ультразвуковая диспергация, центрифугирование, функционализация), а также процедуры изготовления фотоячеек. Описаны условия проведения измерений с применением ЭПР-спектроскопии (стационарной и импульсной), фото-CELIV, циклической вольтамперометрии, оптической спектроскопии, АСМ и СЭМ. Представлены параметры работы приборов, включая ЭПР-спектрометр Bruker E580 и оборудование для микроскопии. Раздел содержит необходимые сведения для воспроизведения экспериментов и оценки корректности полученных данных.

**Глава 3** посвящена исследованию механизмов генерации и переноса зарядов в органических композитах PCDTBT/AT1 с использованием нефуллеренового акцептора AT1. Сравнительный анализ с системой PCDTBT/PCBM показал, что в композите с AT1 формируются

состояния с переносом заряда, характеризующиеся существенно меньшими межзарядовыми расстояниями. Это способствует ускоренной геминальной рекомбинации, что подтверждено методом электронного спинового эха вне фазы. Полученные данные позволяют объяснить уменьшенную эффективность фотовольтаического преобразования в системах с АТ1 и подчёркивают значение пространственного распределения зарядов при разработке эффективных органических фотозлектрических материалов.

**Глава 4** посвящена исследованию влияния фторированных одностенных углеродных нанотрубок на морфологию и фотовольтаические характеристики активных слоёв композита PCDTBT/PCBM. В работе показано, что добавление F-SWCNT способствует улучшению связности доменов в активном слое, повышая эффективность переноса зарядов. С использованием методов АСМ, СЭМ и стационарной ЭПР спектроскопии выявлены структурные изменения композита при введении F-SWCNT. Отмечено увеличение фототока, что подтверждает функциональную роль нанотрубок как морфологически активных добавок. Эти результаты демонстрируют потенциал направленного модифицирования наноструктуры активного слоя для повышения эффективности органических фотовольтаических устройств.

**Глава 5** посвящена исследованию влияния добавок фторированных одностенных углеродных нанотрубок, полученных из исходных материалов разного происхождения (SH15 и PL3), на характеристики органических солнечных ячеек на основе полимер/фуллереновых композитов. Проведена многоступенчатая обработка и фторирование нанотрубок, что обеспечило высокое содержание фтора и благоприятные значения LUMO-уровней. В устройствах, модифицированных такими нанотрубками, достигнуто стабильное повышение вольтамперных характеристик по сравнению с ячейками на основе немодифицированных композитов. Показано, что улучшение эффективности не связано с изменением подвижности зарядов, а обусловлено геометрической оптимизацией морфологии активного слоя - снижением степени изоляции донорных и акцепторных доменов.

**Глава 6** посвящена исследованию влияния фторированных многостенных углеродных нанотрубок на морфологию активного слоя и фотовольтаические характеристики органических солнечных элементов на основе композита PCDTBT/PCBM. Проведена комплексная физико-химическая характеристика исходных (MW0) и обработанных (F-MWCNT) нанотрубок, включая элементный анализ, СЭМ и ЦВА. Показано, что добавление F-MWCNT в количестве от 0.25 до 2 мас.% приводит к статистически достоверному увеличению эффективности устройств, что сопровождается ростом тока короткого замыкания и коэффициента заполнения. При этом подвижность зарядов остаётся неизменной, что свидетельствует о морфологической природе наблюдаемого эффекта. Использование методов LEPR и моделирования на основе множественных ловушек показало снижение энергетического беспорядка в модифицированных композитах, что указывает на роль F-MWCNT как морфологических модификаторов, способствующих упорядочиванию микроструктуры и улучшению условий для генерации и переноса зарядов.

Текст диссертационной работы завершается заключением, списком сокращений, благодарностями, списком литературы и приложением. Материалы работы представлены достаточно подробно; приведение данных в виде разнообразных таблиц и рисунков помогает восприятию полученных результатов. Материал диссертации изложен хорошим, понятным языком. Личный вклад автора не вызывает сомнений. Автореферат в достаточной степени передает содержание диссертационной работы.

При прочтении текста диссертационной работы возникли следующие вопросы:

1) Каковы минимальные расстояния между разделёнными зарядами, которые можно достоверно определить методами импульсной ЭПР-спектроскопии при условии достаточной временной стабильности данных СТ-состояний? Насколько критично ограничение по времени жизни короткоживущих СТ-состояний для их регистрации методами ЭПР и насколько это влияет на полноту информации при исследовании процессов генерации и рекомбинации зарядов в органических фотовольтаических системах?

2) Как степень локализации электронной плотности в акцепторных компонентах влияет на расстояние между разделёнными зарядами в СТ-состоянии и, следовательно, на вероятность их рекомбинации? Можно ли количественно связать распределение LUMO-орбитали с длиной разделения зарядов?

Содержание диссертации и автореферата соответствуют паспорту специальности 1.3.17. «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» в части пункта 1 «химическая и спиновая динамика элементарных процессов, экспериментальные методы исследования структуры и динамики химических превращений» и в части пункта 5 «химические механизмы реакций и управление реакционной способностью, спиновая динамика и спиновая химия, экспериментальные методы исследования химической, энергетической и спиновой динамики».

Отзыв на диссертационную работу Кобелевой Елены Сергеевны «Светоиндуцированные процессы в донорно-акцепторных композитах органических фотоэлементов: влияние полисопряжённых гетероциклических соединений и углеродных нанотрубок» заслушан и утвержден на общеплановом научном семинаре МТЦ СО РАН 17 апреля 2025 (Протокол № 4, от 17 апреля 2025г.)

Диссертационная работа Кобелевой Елены Сергеевны на тему «Светоиндуцированные процессы в донорно-акцепторных композитах органических фотоэлементов: влияние полисопряжённых гетероциклических соединений и углеродных нанотрубок» является цельным законченным исследованием, содержит достоверные новые результаты, по своей новизне, актуальности, практической и теоретической значимости соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор, Е.С. Кобелева, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 — химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

**Отзыв подготовил:**

Доктор физико-математических наук по специальности 1.4.4 — физическая химия, ведущий научный сотрудник Лаборатории ЭПР спектроскопии МТЦ СО РАН



С. Л. Вебер

Контактные данные

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук

Адрес: 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3а

Сайт: <https://www.tomo.nsc.ru/>



Телефон: +7 (383) 333-14-48

Адрес электронной почты: [itc@tomo.nsc.ru](mailto:itc@tomo.nsc.ru)