

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.150.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ
ИМ. В. В. ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 02.07.2025, № 8

О присуждении Кобелевой Елене Сергеевне, гражданке Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация *«Светоиндуцированные процессы в донорно-акцепторных композитах органических фотоэлементов: влияние полисопряженных гетероциклических соединений и углеродных нанотрубок»* в виде рукописи по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 23 апреля 2025 г., протокол №5, диссертационным советом 24.1.150.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, приказ о создании диссертационного совета № 1511/нк-от 25.11.2016 года.

Соискатель, *Кобелева Елена Сергеевна*, 1997 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности младшего научного сотрудника ИХКГ СО РАН. В 2024 году соискатель окончила аспирантуру ИХКГ СО РАН. С 2019 года Кобелева Е.С. работает в ИХКГ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории химии и физики свободных радикалов ИХКГ СО РАН.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор РАН *Кулик Леонид Викторович*, в.н.с. лаборатории химии и физики свободных радикалов ИХКГ СО РАН.

Официальные оппоненты:

1. **Володин Александр Михайлович**, доктор химических наук, с.н.с., ведущий научный сотрудник отдела материаловедения и функциональных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН), г. Новосибирск;
2. **Марьясов Александр Георгиевич**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории магнитной радиоспектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук» (НИОХ СО РАН), г. Новосибирск; дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН), г. Новосибирск, в своём **положительном заключении**, подписанном доктором физико-математических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории ЭПР спектроскопии МТЦ СО РАН **Вебером Сергеем Леонидовичем**, утверждённом директором МТЦ СО РАН, доктором физико-математических наук, профессором РАН **Фединым Матвеем Владимировичем**, указала, что данная диссертационная работа 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.

В положительном заключении ведущей организации имеются следующие замечания и 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?

Соискатель имеет 9 научных работ (из них 7 по теме диссертации), опубликованных в международных и отечественных рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК. Пять работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1) Baranov, D. S., Krivenko, O. L., Kazantsev, M. S., Nevostuev, D. A., **Kobeleva, E. S.**, Zinoviev, V. A., ... & Kulik, L. V. Synthesis of 2, 2'-[2, 2'-(arenediyl) bis (anthra [2, 3-b] thiophene-5, 10-diylidene)] tetrapropanedinitriles and their performance as non-fullerene acceptors in organic photovoltaics //Synthetic Metals. – 2019. – Т. 255. – С. 116097.

2) **Kobeleva E. S.** et al. Charge Photogeneration in Composites of

Fluorinated Carbon Nanotubes and Semiconducting Polymer P3HT //physica status sol-idi (b). – 2020. – Т. 257. – №. 12. – С. 2000161.

3) **Kobeleva E. S.** et al. Origin of poor photovoltaic performance of bis (tetra-cyanoantrathiophene) non-fullerene acceptor //Chemical Physics. – 2021. – Т. 546. – С. 111162.

4) Uvarov, M. N., **Kobeleva, E. S.**, Degtyarenko, K. M., Zinovyev, V. A., Popov, A. A., Mostovich, E. A., & Kulik, L. V. Fast Recombination of Charge-Transfer State in Organic Photovoltaic Composite of P3HT and Semiconducting Carbon Nanotubes Is the Reason for Its Poor Photovoltaic Performance //International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – Т. 24. – №. 4. – С. 4098.

5) **Kobeleva E. S.** et al. Fluorinated carbon nanotubes as nonvolatile additive to the active layer of polymer/fullerene solar cells //Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2023. – Т. 31. – №. 5. – С. 464-473.

6) **Kobeleva E. S.** et al. Ternary Composite of Polymer, Fullerene and Fluorinated Multi-Walled Carbon Nanotubes as the Active Layer of Organic Solar Cells //Journal of Composites Science. – 2023. – Т. 8. – №. 1. – С. 3.

7) **КОБЕЛЕВА Е. С.** и др. Фторирование одностенных углеродных нанотрубок и их применение в органических фотовольтаических ячейках в качестве акцептора электрона //Известия Академии Наук. – 2021– №. 12. – С. 2427-2433.

На автореферат диссертации поступило 3 отзыва. Все отзывы положительные, два из них содержат замечания. Отзывы поступили от:

- доктора физико-математических наук **Трашкева Сергея Ивановича**, главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт лазерной физики СО РАН;
- кандидата химических наук **Фишман Натальи Николаевны**, научного сотрудника МТЦ СО РАН;
- кандидата химических наук **Сониной Алины Александровны**,

научного сотрудника НИОХ СО РАН.

В отзывах имеются следующие вопросы и замечания: (1) «Почему были выбраны именно фторированные материалы, будет ли ухудшение эффективности композитов при использовании хлор- или бром-содержащих нанотрубок?», (2) «Как может повлиять введение других галогенов на морфологию композитов?» (*Сонина А.А.*); (3) Недостатком автореферата является излишнее использование англоязычных сокращений. В частности, для CNT, SWCNT и MWCNT существуют устоявшиеся русскоязычные сокращения УНТ, ОУНТ и МУНТ, соответственно. Для LUMO также есть русскоязычный эквивалент – НСМО (*Фишман Н.Н.*).

В **положительных отзывах** оппонентов имеются следующие замечания и вопросы:

Володин А.М.:

- 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.
- 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.
- стр .108, рисунок 75: Фраза «Стрелками на Рисунке 75. отмечены запрещенные зоны для SH15 и P L3, 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 $2 > 1000$ пт и что при такой зависимости можно считать «положением начала поглощения»?

- Приведенные на рисунке 51 для системы PCDTBT/AT1 и на рисунке 83 для системы PCDTBT/PC6BM 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)?
- 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?
- 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 невозпроизводимостью технологии получения пленок? В работе приведены «параметры лучших фотовольтаических ячеек» - а какова реальная воспроизводимость при проведении повторных синтезов?
- 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?

- Можно ли что-то сказать о возможности появления новых полос при образовании электронных донорно-акцепторных комплексов, отличных от спектров поглощения индивидуальных доноров и акцепторов?
- Замечание по представлению данных: маловероятно, что наличие 4-х значащих цифр в экспериментально измеряемых параметрах (таблицы 7, 8, 9) соответствует реальной точности эксперимента;
- 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.

Марьясов А.Г.

- На рис .7 (стр .23) структурные формулы молекул частично размыты.
- Во введении на стр. 58 говорится о связи формы сигнала ЭСЭ и спектром ЭПР вместо статьи [42] правильнее сослаться на учебник [112].
- 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».
- 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...»
- 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?
- Несколько аббревиатур не расшифрованы в списке сокращений. ОУНТ

на рис.72, стр. 103, КРФМ на стр. 107, CVD на стр. 117.

- 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».

Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Кобелевой Е.С. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а её автор – Кобелевой Е.С. – заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов и сотрудников ведущей организации в области спектроскопии магнитного резонанса и органической электроники, что подтверждается наличием у них публикаций ряда научных работ в данных областях исследований, в том числе соответствующих тематике диссертационного исследования соискателя и опубликованных в ведущих российских и международных журналах и изданиях.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

С использованием методов стационарной и импульсной ЭПР спектроскопии и методом экстракции зарядов линейно возрастающим напряжением установлены причины низкой эффективности фотоэлементов на основе композита донорного полимера PCDTBT с антрациофеновым акцептором AT1 по сравнению с фотоэлементами на основе стандартного композита PCDTBT/PCBM.

Установлено, что добавление обработанных фторированных одностенных углеродных нанотрубок к полимер/фуллереновым композитам воспроизводимо приводит к улучшению параметров фотоэлектрического преобразования устройств по сравнению с параметрами, которые демонстрируют устройства на композитах без добавок. Фторированные одностенные углеродные нанотрубки действуют как нелетучая добавка к активной среде, оптимизирующая морфологию донорно-акцепторного композита.

Наличие сигнала ЭСЭ вне фазы в композите полупроводниковых одностенных углеродных нанотрубок с донорным полимером РЗНТ указывает на такой же механизм генерации зарядов, как и в полимер/фуллереновых композитах, а именно: образование свободных зарядов происходит через промежуточные состояния с переносом заряда.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что было показано, что в акцепторах с сильной локализацией электронов происходит быстрая геминальная рекомбинация. Это позволит целенаправленно избегать появления таких структур при разработке дизайна новых нефуллереновых акцепторов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в том, что полученные данные могут быть использованы для дальнейшего целенаправленного подбора структур полупроводниковых соединений для компонентов активной среды органических фотоэлементов. Информация, полученная в рамках исследования влияния фторированных одностенных и многостенных углеродных нанотрубок, позволяет утверждать, что в силу своих уникальных свойств эти материалы могут быть использованы для оптимизации нестабильной морфологии донорно-акцепторного композита, повышая тем самым эффективность фотоэлектрических устройств.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что: достоверность результатов, представленных в диссертационной работе,

основывается на квалифицированном использовании современных экспериментальных подходов, согласованности данных, полученных разными методами, их воспроизводимости, критическом анализе ошибок измерения и соответствии с имеющимися данными других исследований. Значимость работы признана мировым научным сообществом, что подтверждается публикациями в рецензируемых профильных международных журналах, входящих в списки индексируемых базами данных Web of Science, Scopus и РИНЦ.

Личный вклад соискателя состоит в постановке целей, задач, а также планировании экспериментов совместно с научным руководителем. Соискателем были проведены обсуждение полученных результатов и написание статей совместно с коллективом соавторов. Приготовление растворов, образцов для ЭПР, регистрации спектров оптического поглощения в плёнках и растворах и производство фотовольтаических ячеек осуществлялось лично автором. Методика обработки углеродных нанотрубок реализовывалась автором частично (ультразвуковое диспергирование, центрифугирование с целью выделения нужной фракции из смеси исходных углеродных нанотрубок). Результаты, представленные в диссертации, получены лично автором, либо при его непосредственном участии, за исключением экспериментов, проводимых в других институтах (циклическая вольтамперометрия, атомно-силовая микроскопия, предварительная очистка и фторирование углеродных нанотрубок). Обработка данных осуществлялась преимущественно соискателем. Обсуждение результатов и написание статей производилось совместно с научным руководителем и коллективом соавторов.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование с решением актуальных научных задач и содержательными, фундаментальными и практически важными результатами. Материалы диссертации соответствуют требованиям специальности 1.3.17 «химическая физика, горение и взрыв, физика

экстремальных состояний вещества» (п. 1 «экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений», п. 2 «Структура и свойства вандерваальсовых молекул, комплексов, ридберговских молекул, кластеров, ассоциатов, пленок, адсорбционных слоев, интеркалятов, межфазных границ, мицелл, дефектов»). Соискатель Кобелева Е.С. успешно ответила на все задаваемые ей вопросы присутствующими на заседании, на замечания, приведенные в отзыве ведущей организации и отзывах на автореферат. Соискатель дал четкие аргументированные ответы по научным вопросам и согласилась со всеми техническими замечаниями и пожеланиями.

На заседании 2 июля 2025 г. диссертационный совет постановил: за решение научной задачи по развитию методов изучения светоиндуцированных процессов в донорно-акцепторных композитах с нефуллереновыми акцепторами и фторированными нанотрубками в качестве компонентов активной среды, присудить *Кобелевой Елене Сергеевне* ученую степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 10 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании и голосовании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 17, против присуждения ученой степени – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель диссертационного совета

д-р хим. наук, доцент



Свищук Андрей Александрович

Ученый секретарь диссертационного совета,

канд. хим. наук

Поздняков Иван Павлович

03.07.2025 г.