

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.Ломоносова

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Остапов Илья Евгеньевич

Оптимизация оптических и энергетических свойств полимерных солнечных батарей посредством варьирования состава донорно-акцепторных звеньев сопряженных полимеров и нефуллереновых акцепторов.

1.4.7 – высокомолекулярные соединения

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов
физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

**Научные
руководители**

- **Махаева Елена Евгеньевна**, доктор физико-математических наук, доцент
- Кештов Мухамед Лостанбиевич**, доктор химических наук

**Официальные
оппоненты**

- **Краюшкин Михаил Михайлович**, доктор химических наук, профессор, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, заведующий лабораторией гетероциклических соединений.

Тамеев Алексей Раисович, доктор физико-математических наук, профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, главный научный сотрудник лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах.

Сосоров Андрей Юрьевич, кандидат физико-математических наук, Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, научный сотрудник лаборатории моделирования биомолекулярных систем.

Защита диссертации состоится «15» сентября 2022 г. в 17 часов 00 мин на заседании диссертационного совета МГУ.013.3(МГУ.01.01) Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 2, физический факультет, ауд._____

E-mail: malyshkinaia@my.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/469768112/>
Автореферат разослан «___» _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

И.А. Малышкина

Общая характеристика работы

Актуальность работы.

Потребление энергии растет с каждым годом по всему миру. Основными источниками энергии служат ископаемые энергоносители – нефть, газ, уголь, уран, запасы которых быстро сокращаются. Более того, в последние годы, мир стремится уменьшить количество парниковых газов, поэтому востребованы альтернативные источники энергии.

Одним из наиболее привлекательных альтернативных источников энергии являются солнечные батареи – устройства, которые могут непосредственно преобразовывать солнечное излучение в электрическую энергию. Традиционные солнечные батареи изготавливаются из неорганических полупроводников – поли- и монокристаллический кремний, арсенид галлия и пр. Такие солнечные батареи имеют высокую эффективность и долгий срок службы, но крайне дороги в производстве. Альтернативой неорганическим солнечным батареям являются органические солнечные батареи – благодаря применимости рулонной печати, органические солнечные батареи потенциально дешевле в производстве, легче масштабируются, имеют меньший вес. Тем не менее, КПД и срок жизни таких ячеек ограничены. Малый КПД полимерных ячеек обусловлен узостью спектра поглощения фотоактивных композитов, неоптимальной молекулярной упаковкой, неоптимальным расположением уровней ВЗМО/НСМО донора и акцептора, входящих в состав композита. Улучшение характеристик фотоячеек ведется через дизайн новых молекул для фотовольтаических применений.

Одним из актуальных направлений является разработка новых донорно-акцепторных полимеров, терполимеров, малых акцепторных молекул.

Цель работы

-изучить влияние строения и доли донорных и акцепторных групп на оптические, электрохимические и фотофизические свойства новых донорно-акцепторных сополимеров и нефуллереновых акцепторов.

Постановка задач

- Изучить оптические и электрохимические свойства донорно-акцепторных терполимеров, содержащих один вид донорного и два вида акцепторных звеньев, донорно-акцепторных полимеров на основе дитиенонафтоимидазола, перилендиимидных нефуллереновых акцепторов.
- Изучить влияние вида и доли акцепторных звеньев на оптические и электрохимические свойства терполимеров. Провести сравнительный анализ спектров поглощения и циклических вольтамперограмм сополимеров разного состава, определить состав сополимеров, демонстрирующих оптимальные характеристики.
- Сопоставить результаты тестирования ячеек-прототипов с оптическими свойствами сополимеров.
- Изучить влияние структуры перилендиимидных нефуллереновых акцепторов на морфологические свойства пленок, уровни ВЗМО/НСМО, оптические характеристики.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования стали тройные полимеры на основе звеньев бензодитиофена, бензотритиофена, дикетопирролопиррола, бистиофен-

дитиазолтиенохиноксалина, бискрабазолтиенопиразиндитиофена, бистиофентиадиазолдитиенофеназиндитиофена, донорно-акцепторные полимеры на основе звеньев дитиенонафтоимидазола, бензотритиофена, тиофена, дитиофена, дитиофенсилана, бензодитиофена, дибензодитиофена, бензотиадиазола, нефуллереновые акцепторы на основе перилендиимидных звеньев.

Предметом исследования были уровни ВЗМО/НСМО полимеров, их оптические спектры, а также наноморфология и производительность в составе фотовольтаической ячейки.

Новизна работы

-Впервые исследованы оптические и электрохимические свойства тройных полимеров, содержащих звенья с обширными сопряженными структурами: бистиофендитиазолтиенохиноксалина, бискрабазолтиенопиразиндитиофена, бистиофентиадиазолдитиенофеназиндитиофена, - которые повышают интенсивность поглощения в коротковолновой области спектра за счет роста интенсивности π - π^* переходов.

-Впервые была продемонстрирована возможность эффективного регулирования оптических плотностей в коротковолновых (300-500 нм) и длинноволновых (500-1000 нм) областях за счет варьирования долей новых акцепторных мономерных звеньев. Показано, что возможен дизайн полимеров с равномерным заполнением спектра поглощения за счет подбора оптимальной доли новых акцепторных мономерных звеньев с обширной сопряженной структурой на основе бистиофендитиазолтиенохиноксалина, бискрабазолтиенопиразиндитиофена, бистиофентиадиазолдитиенофеназиндитиофена, добавляемых в структуру сополимера.

-Показано, что при замене донорного звена с бензодитиофена на бензотритиофен необходимая доля вышеописанных звеньев для достижения равномерного спектра поглощения уменьшается.

-Впервые исследованы свойства нефуллереновых акцепторных молекулы на основе перилендиимидных боковых групп и “ядер” на основе дитиофенфлуорендипиридина, дитиофенфлуорена, карбазола. Новые акцепторные молекулы в отличие от фуллеренов эффективно поглощают свет, принимают непосредственное участие в генерации зарядов. Модификация и подбор функциональных групп акцепторных молекул влияет на их упаковку в пленках.

-Впервые исследованы оптические и электрохимические свойства полимеров на основе дитиенонафтоимидазола, который может выполнять роль как донорного, так и акцепторного звена. Использование подобных звеньев «двойного назначения» открывает новые стратегии эффективного регулирования уровней ВЗМО/НСМО.

Положения, выносимые на защиту

- Звенья бистиофендитиазолтиенохиноксалина, бискарбазолтиенопиразиндитиофена, бистиофендиазолдитиенофеназидитиофена, обладая обширной структурой, увеличивают интенсивность π - π^* переходов, будучи включенными в состав сопряженного сополимера. Варьируя долю этих звеньев, возможно сбалансировать оптический спектр поглощения в коротковолновой и длинноволновой областях.
- Изменение структуры нефуллереновых перилендиимидных акцепторов позволяет эффективно изменять оптические свойства, уровни ВЗМО/НСМО и способ упаковки этих молекул.

- Использование звена «двойного назначения» – дитиенонафтоимидазола, которое может выступать как в роли донора, так и акцептора, позволяет эффективно изменять уровни ВЗМО/НСМО сополимеров и их оптические свойства.

Научная и практическая значимость

Данные, полученные в работе, могут быть использованы при разработке полупроводниковых полимеров для органической электроники. Структуры, исследованные в работе, могут быть использованы для создания полимерных солнечных батарей.

Методология работы

Данная работа представляет собой экспериментальное исследование с применением техник спектрофотометрии, циклической вольтамперометрии, гель проникающей хроматографии, термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, технологии спинкоатинга.

Достоверность результатов

Данные получены на современном оборудовании, с применением качественных реактивов, растворителей и расходных материалов.

Достоверность и обоснованность обусловлена тем, что данные воспроизводятся, согласуются с теоретическими расчетами и ранее опубликованными результатами.

Полученные результаты опубликованы в высокорейтинговых журналах.

Апробация работы

По результатам работы было опубликовано 12 печатных работ, в том числе 10 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых системами Web of Science и Scopus.

Личный вклад автора

Образцы, исследуемые в работе, синтезированы сотрудниками ИНЭОС РАН с участием и под руководством д.х.н. М.Л. Кештова. Экспериментальные результаты электрохимических и оптических исследований получены автором самостоятельно. Результаты исследования методами гелепроникающей хроматографии (ГПХ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического анализа (ТГА) получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. Тесты ячеек-прототипов, спектры эффективности квантовой конверсии – (Incident Photon Conversion Efficiency - IPCE) и измерения методом тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ) и спектры фотолюминесценции выполнены зарубежными коллегами института LNMIIT, Джайпур, Индия, под руководством профессора Г.Д. Шармы. Моделирование с использованием теории функционала плотности для НФА 603 выполнено д.х.н. В.Г. Алексеевым, Тверской Государственный Университет, кафедра неорганической и аналитической химии.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 136 страниц, 66 рисунков, 23 таблицы, 169 библиографических наименований.

Содержание работы

Во введении работы обозначен общий контекст, в котором ведется исследование, показана актуальность работы, обозначены цели работы и объект исследования, положения, выносимые на защиту, научная новизна.

Глава 1 посвящена литературному обзору, в котором освещается краткая хронология развития органической фотовольтаики, особенности генерации и разделения заряда в органических фотоактивных материалах, объемный гетеропереход, принципы донорно-акцепторного регулирования орбиталей. Показано влияние различных параметров полимеров на фотофизические свойства ячеек, методы модификации функциональных групп, рассмотрены разные виды акцепторов электронов. Продемонстрированы различные методы послойной сборки фотоячеек, роль буферных слоев и методы постобработки донорно-акцепторной смеси фотоактивного слоя.

В главе 2 описаны методы спектрофотометрии, циклической вольтамперометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа, гельпроникающей хроматографии, методики подготовки образцов и нанесения пленок методом спинкоатинга.

В главах 3-5 изложены экспериментальные результаты и их обсуждение. **В главе 3** приведены результаты исследования тройных сополимеров, в виде двух групп, каждая из которых делится на 3 серии. Структура полимеров представляет собой статистическую последовательность (D-A1)-(D-A2) звеньев. (D-A1) и (D-A2) звенья являются донорно-акцепторными парами, где мономерное звено D является донором электронов, а звенья A1, A2 – акцепторами. Звенья A2 представлены структурами на основе

бистиофендитазолтиенохиноксалина (БДТХ), бискрабазолтиено-пиразиндителиофен (БКТП), бистиофентиadiaзолдителиофеназиндителиофена (БТТФ). В рамках каждой серии молярные доли (D-A1) и (D-A2) звеньев варьировали – 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100. Вторая группа так же, как и первая содержит три серии с теми же акцепторными мономерными звеньями A1 и A2, но донорное звено (D) изменено – бензодителиофен был заменен на структуру с более обширным сопряжением – бензотритиофен (рисунок 1).

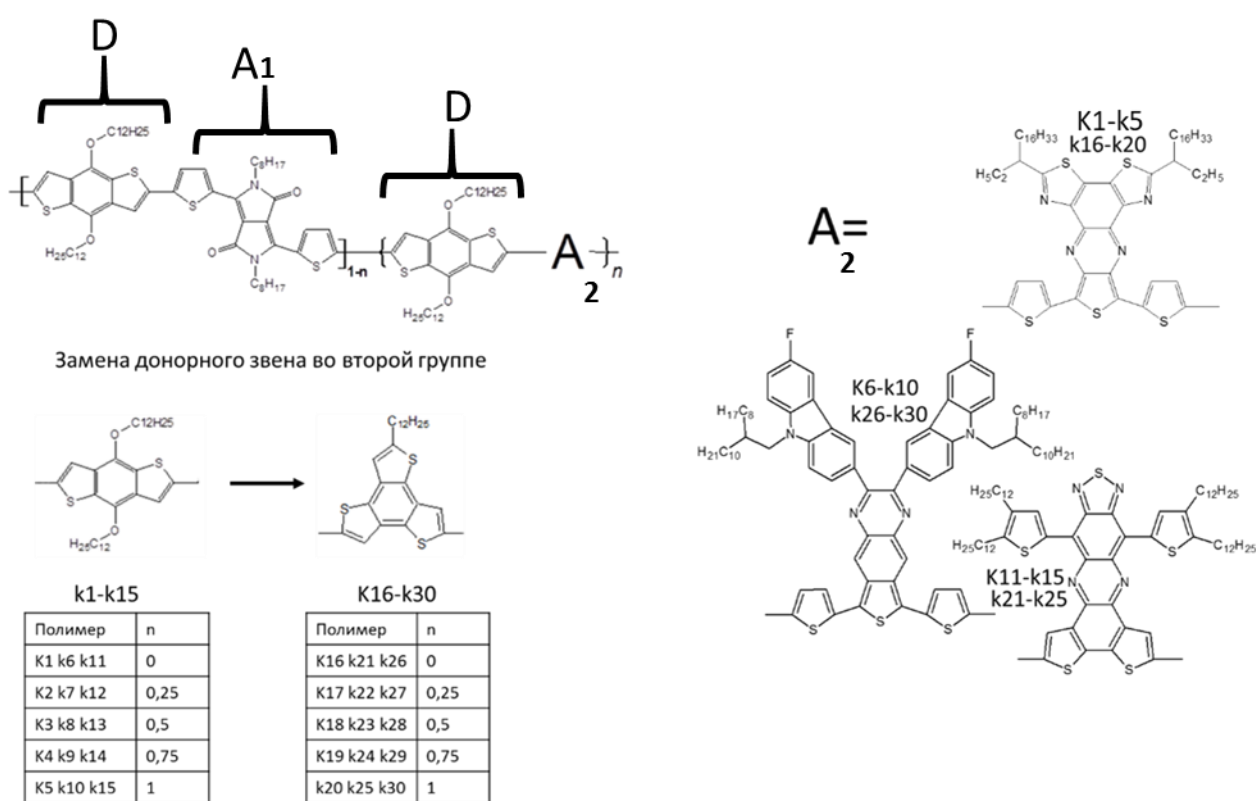


Рисунок 1. Материалы, исследуемые в главе 3.

На рисунке 2 представлены спектры поглощения полимеров k1-k5 в тонких пленках. Все полимеры имеют 2 области поглощения – коротковолновая область 300-600 нм, и длинноволновая область 600-1000 нм. При росте доли звеньев (D-A2) интенсивность поглощения в коротковолновой области повышалась, а в длинноволновой падала, что можно объяснить различными механизмами поглощения света,

доминирующими в звеньях (D-A1) и (D-A2). Эффект воспроизводился для всех 6 серий полимеров.

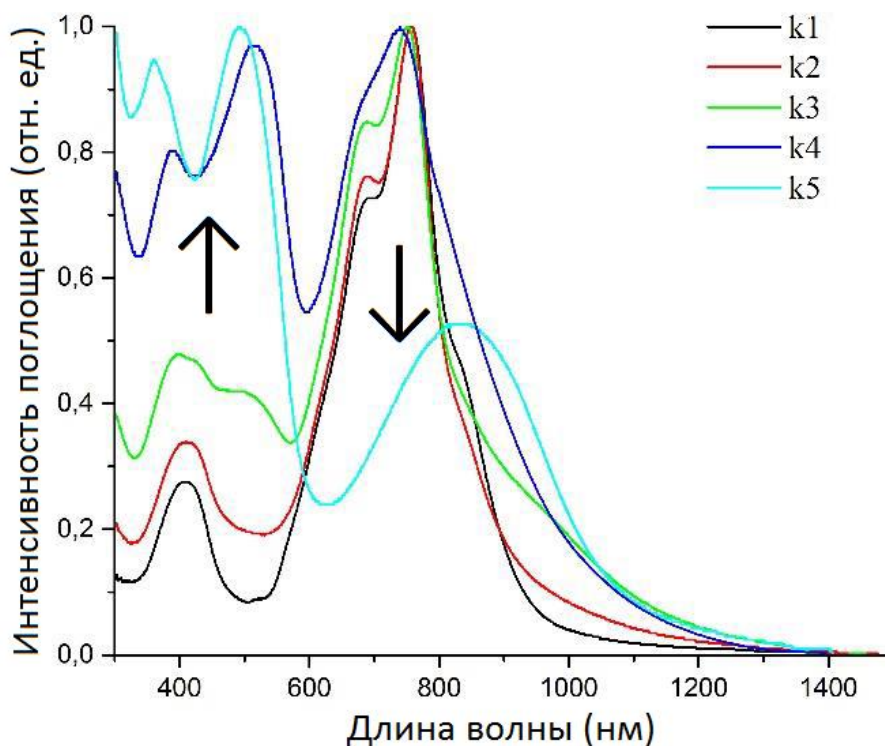


Рисунок 2. Оптические спектры полимеров k1-k5 в тонких пленках. Стрелками показано изменение спектра при увеличении доли звена (D-A2).

Звенья (D-A1) в основном отвечают за механизм поглощения света, при котором происходит поляризация донорно-акцепторной группы – $D/A1 \rightarrow D^+/A1^-$ переход, который обуславливает поглощение в длинноволновой области спектра. Звенья (D-A2) за счет структуры A2, имеют доминирующий эффект молекулярного электронного $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода, поглощая главным образом в коротковолновой области. При повышении концентрации звеньев (D-A2) увеличивается количество $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов, а количество $D/A \rightarrow D^+/A^-$ переходов падает. Таким образом удастся эффективно сбалансировать спектр полимера (рисунок 2).

Оптимальная молярная доля акцепторных звеньев А2 с точки зрения равномерности заполнения была определена для всех трех серий обеих групп, как доля, при которой пики поглощения в коротковолновой (300-600 нм) и длинноволновой (600-1000 нм) области оптического спектра имеют одинаковую интенсивность. Во второй группе оптимальная молярная доля звеньев А2 смещалась в сторону меньших значений, что можно объяснить более обширной сопряженной структурой бензотритиофена, которая более склонна к π - π^* переходам.

Полимеры были исследованы методом циклической вольтамперометрии, вольтамперограммы представлены на рисунке 3.

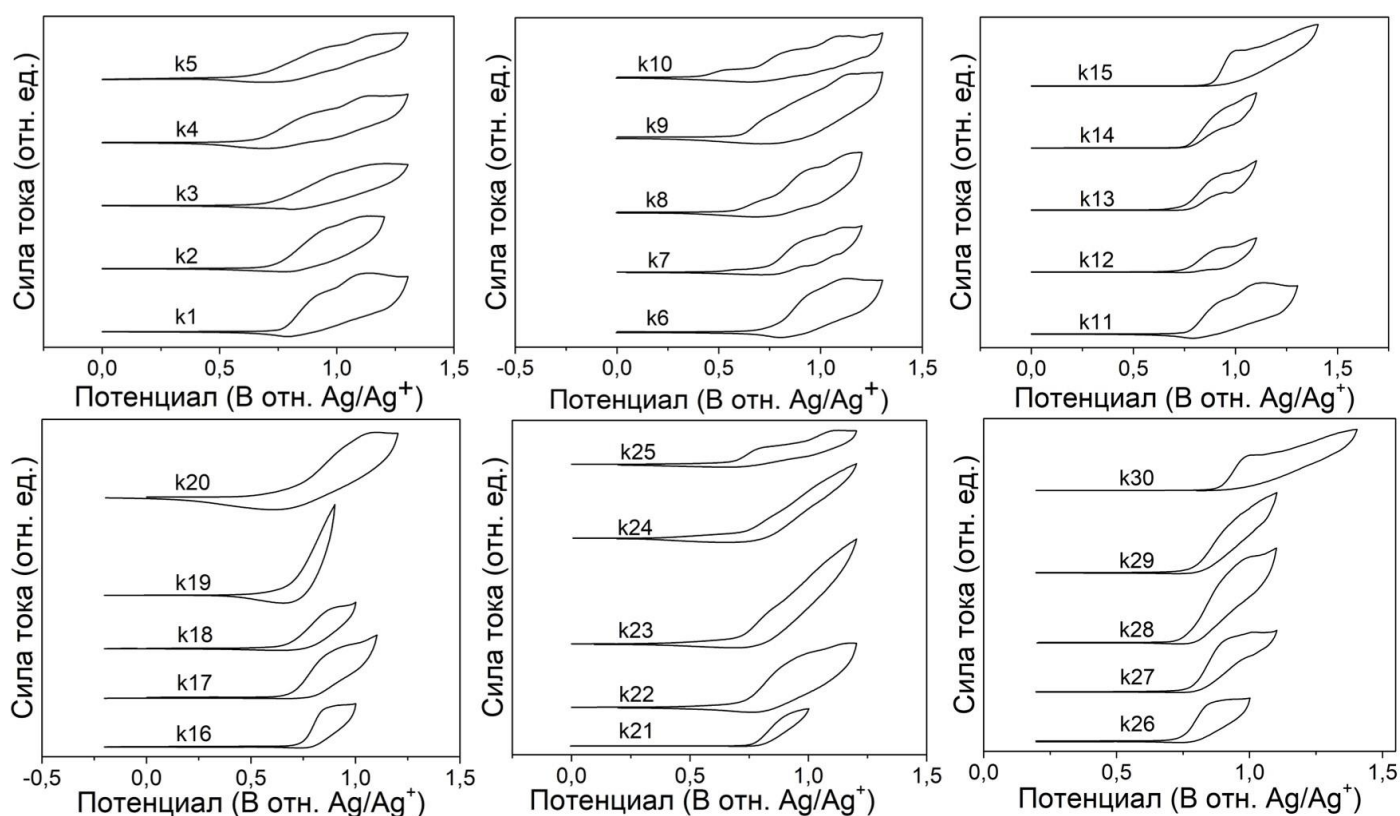


Рисунок 3. Циклические вольтамперограммы полимеров, приведенных в 3 главе.

Введение звеньев А2 и рост их доли изменяет уровни НСМО в зависимости от электроотрицательности вводимого звена в соответствии с теорией донорно-акцепторного – регулирования*. Звено БТТФ (серия 3)

несколько понижают уровни НСМО, в связи более сильной по сравнению с ДПП электроотрицательностью**. Звено БКТП (серия 2) обладает чуть меньшей по сравнению с ДПП электроотрицательностью, поэтому уровни НСМО незначительно растут (таблица 1).

Таблица 1. Уровни ВЗМО/НСМО первой группы полимеров (бензодитиофен).

Поли мер	ВЗМО, эВ	НСМО*, эВ	Поли мер	ВЗМО, эВ	НСМО*, эВ	Поли мер	ВЗМО, эВ	НСМО*, эВ
k1	-5,23	-3,91	k6	-5,23	-3,91	k11	-5,23	-3,91
k2	-5,21	-3,9	k7	-5,22	-3,92	k12	-5,24	-3,94
k3	-5,17	-3,9	k8	-5,21	-3,93	k13	-5,26	-4,1
k4	-5,11	-3,87	k9	-5,16	-3,89	k14	-5,28	-4,13
k5	-5,11	-3,98	k10	-5,14	-3,89	k15	-5,30	-4,16

$$*НСМО=ВЗМО + E_{\text{gopt}}$$

Помимо закономерного изменения уровней НСМО, согласующегося с теорией донорно-акцепторного регулирования, наблюдали также сдвиги уровней ВЗМО на величины порядка 0,1 эВ в рамках серии, как правило, в ту же сторону, что и НСМО (рисунок 4). Полученные результаты свидетельствуют о влиянии А2 звеньев на молекулярные орбитали полимеров за счет перераспределения электронных плотностей, что и приводит к изменению ВЗМО уровней. Эффекты смещения уровней ВЗМО/НСМО первой группы качественно воспроизводятся во второй группе.

*Qi P. et al. Conjugated donor–acceptor terpolymers entailing the Pechmann dye and dithienyl-diketopyrrolopyrrole as co-electron acceptors: tuning HOMO/LUMO energies and photovoltaic performances // Polym. Chem. 2016. Vol. 7, № 23. P. 3838–3847.

** Li W. et al. Diketopyrrolopyrrole Polymers for Organic Solar Cells // Acc. Chem. Res. 2016. Vol. 49, № 1. P. 78–85.

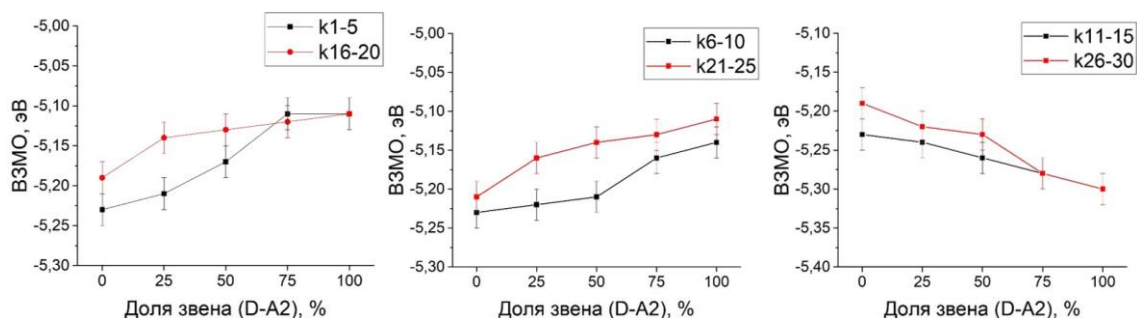


Рисунок 4. Изменение уровня VЗМО полимеров при росте доли звена A_2 .

В главе 4 представлены результаты исследования нефуллереновых акцепторных молекул. Использование нефуллереновых акцепторов (НФА) является альтернативным методом дополнить спектр поглощения полимеров в видимой области. Помимо этого, за счет возможности изменения функциональных групп НФА и их модификации, появляется возможность влиять на молекулярную упаковку и энергетические уровни НФА.

Нефуллереновые акцепторы, представленные в исследовании, имеют структуру, в которой к “ядру” прикреплены боковые перилендиимидные группы (рисунок 5). Ядро, в свою очередь состоит из функциональных групп, которые могут быть модифицированы, и определяет энергетические уровни молекулы. Боковые группы обеспечивают транспорт зарядов от молекулы к молекуле, и за счет π-стэкинга определяют упаковку молекул в твердом теле.

Максимумы поглощения исследуемых НФА приходятся на область видимого излучения. НФА эффективно поглощают свет в диапазоне 400-650 нм. Обладая коэффициентом экстинкции порядка 10^5 л/(моль·см) в видимой области спектра, НФА в отличие от фуллеренов принимают участие в поглощении света.

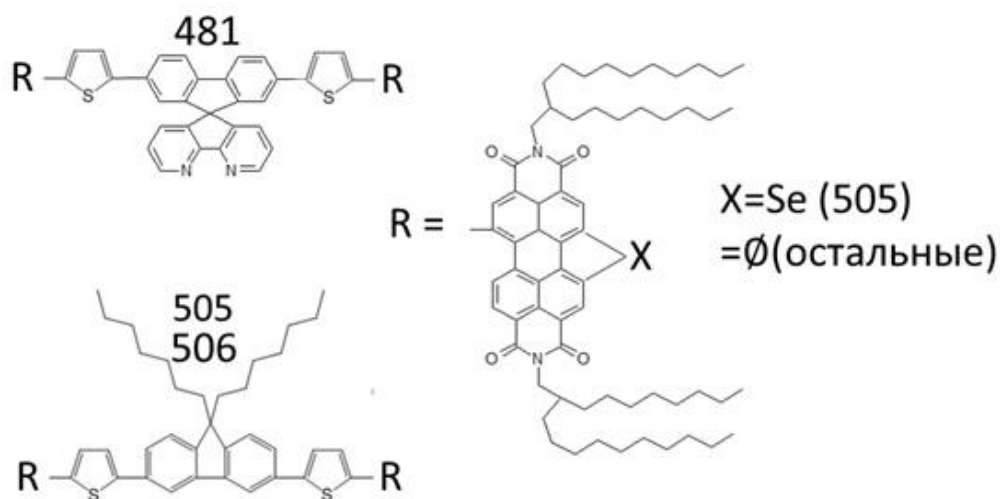


Рисунок 5. Структуры НФА 481, 505, 506.

Исследования методом циклической вольтамперометрии показали, что уровни НСМО НФА соответствуют либо несколько выше, чем у PC₆₀BM, который является наиболее используемым акцептором в полимерной фотовольтаике (рисунок 6). Более высокие уровни позволяют уменьшить энергетический зазор между НСМО полимера и акцептора, уменьшая потери на разделение заряда.

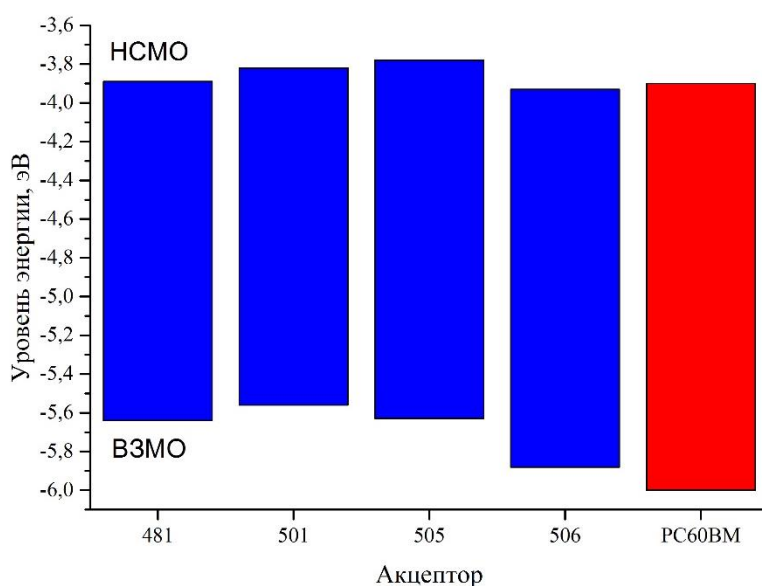


Рисунок 6. Положения уровней ВЗМО/НСМО перилендиимидных НФА относительно фуллеренового акцептора PC₆₀BM.

Структура ядра перилендиимидных НФА, помимо влияния на энергетические уровни, также влияет на метод упаковки молекул. На рисунке 7 приведены кривые ДСК при двух последовательных нагревах. НФА 506 на основе флуоренового ядра полностью рекристаллизуется при охлаждении (температура фазового перехода 276 °С) – пик воспроизводится полностью при втором нагреве. НФА 481 на основе дитиофенфлуорендипиридина рекристаллизации не проявляет (температура фазового перехода 292 °С) – при повторном нагреве пик не проявляется. Модификация НФА 506 путем внедрения атомов селена в боковые перилендиимидные группы (НФА 505) приводит к тому, что вещество рекристаллизуется частично (температура фазового перехода смещается с 211 °С до 205 °С, амплитуда пика уменьшается).

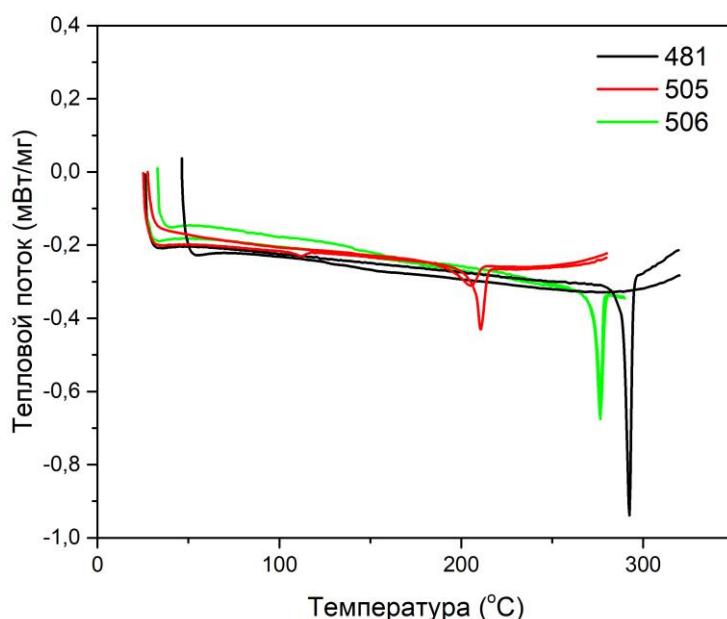


Рисунок 7. Кривые ДСК первого и второго нагрева НФА 481, 505, 506.

Отсутствие рекристаллизации косвенно указывает на то, что будучи в составе композита полимер:акцептор домены последнего будут заморожены, что будет препятствовать нежелательному укрупнению

доменов акцептора в фотоактивном слое со временем, что должно повысить стабильность солнечной батареи.

Склонность фуллеренов к образованию объемного гетероперехода объясняется непланарностью таких молекул. Увеличение количества перилендиимидных групп способствует непланарности молекулы, увеличивая способность смешиваться с полимером. С учетом полученных данных был синтезирован и исследован новый НФА 603 (рисунок 8) на основе этилентетрабензола, в котором количество перилендиимидных боковых звеньев было увеличено до 4. НФА 603 был охарактеризован методами спектрофотометрии и циклической вольтамперометрии – НСМО/ВЗМО уровни составляют соответственно -3,78 и -5,80 эВ соответственно. Так как для многих полимеров энергетический зазор с фуллереном $\Delta E = \text{НСМО (донора)} - \text{НСМО (акцептора)}$ оказывается существенно больше 0,3 эВ, использование НФА 603 с более высоко лежащим уровнем НСМО может повысить КПД ячеек с уже исследованными полимерами, за счет меньших потерь на разделение заряда.

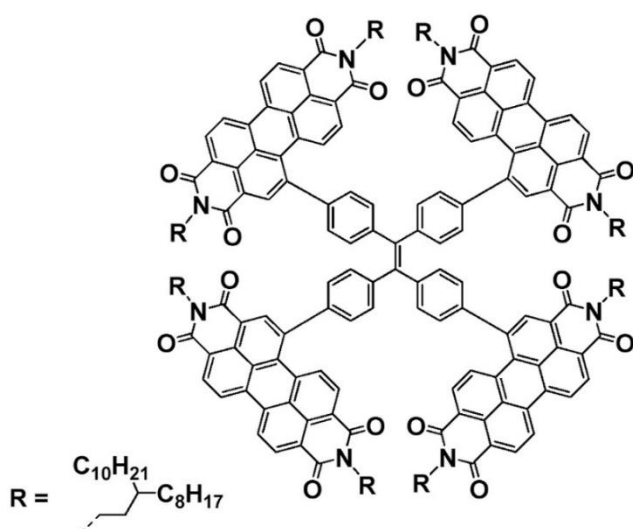


Рисунок 8. Структурная формула молекулы НФА 603

Были протестированы фотовольтаические ячейки из композита с использованием коммерчески доступного полимера РТВ7 (полибензодитиофен 3-фтор тиенотиофендиил) и НФА 603. РТВ7 хорошо подходит для использования с НФА 603, потому что дополняет его оптический спектр поглощения – НФА 603 поглощает свет в диапазоне 400-600 нм, РТВ7 в диапазоне 600-800 нм. Разница значений между уровнями НСМО донора и акцептора обуславливает потери энергии электрона, которые происходят при разделении заряда. При этом существует некоторое минимальное значение $\Delta E = \text{НСМО (донора)} - \text{НСМО (акцептора)}$, необходимое для работы ячейки. В случае использования фуллерена в роли акцептора при значениях $\Delta E < 0,3$ эВ работа фотовольтаической ячейки невозможна *. Примечательным фактом является то, что для перилендиимидного НФА 603 и РТВ7 разница энергий ΔE составляет 0,2 эВ. При этом ячейка является работоспособной – КПД составляет 10,3% при токе короткого замыкания 15,5 мА/см², напряжении холостого хода 1,04 В и факторе заполнения 0,64. Таким образом использование перилендиимидных НФА может снизить потери, идущие на разделение зарядов, примерно в 1,5 раза (рисунок 9).

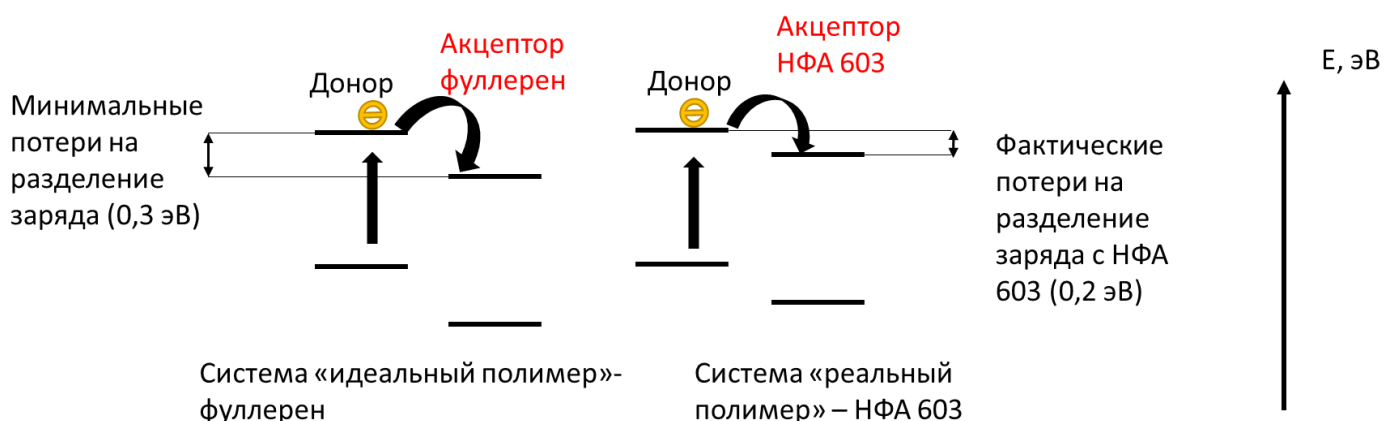


Рисунок 9. Сравнение энергетических уровней для идеальной системы с фуллереном, и системы РТВ7:НФА603.

*Hendriks K.H. et al. Dichotomous Role of Exciting the Donor or the Acceptor on Charge Generation in Organic Solar Cells // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138, № 31. P. 10026–10031.

В главе 5 продемонстрирована стратегия использования дитиенонафтоимдазола в роли звена “двойного назначения” –данное звено используется либо в роли акцептора (полимеры 97-103), либо в роли донора (в полимерах 104-105) (рисунок 10). Такой подход позволяет эффективно манипулировать уровнями ВЗМО/НСМО для более эффективного подбора пары донор/акцептор в фотоактивном композите. Уровни НСМО полимеров 97-103 лежат в диапазоне -3,4 – 3,3 эВ, поэтому для них подходят акцепторы с высоко лежащими энергетическими уровнями, такие как ITIC-m. Для полимеров 104, 105 подходят акцепторы с более глубоко лежащим уровнями, такие как ITIC-f, потому что НСМО данных полимеров составляет примерно -3,7 эВ.

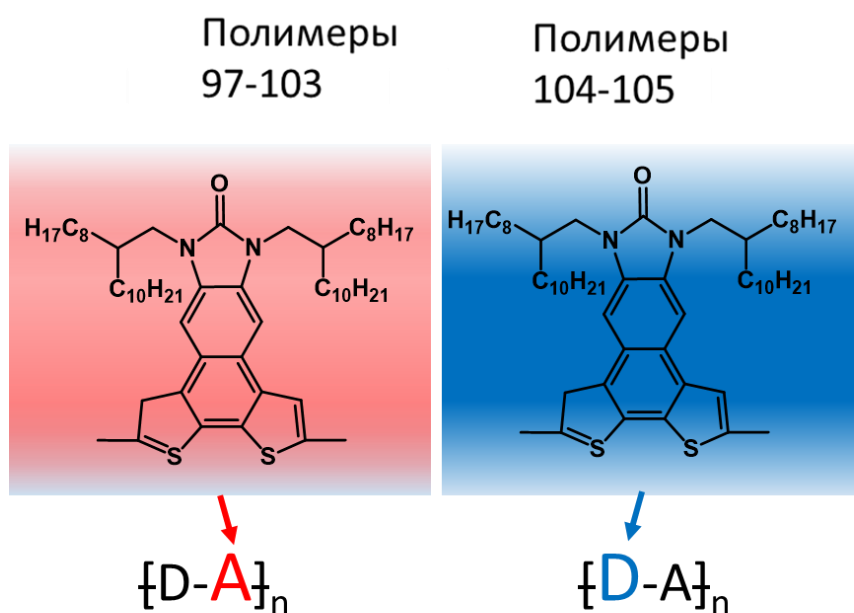


Рисунок 10. Использование дитиенонафтоимдазола в роли как донорного и акцепторного звена

Одновременно с изменением уровней ВЗМО/НСМО, сильно изменяются оптические свойства полимеров (рисунок 11). Полимеры 97-103 являются широкозонными – их ширина запрещенной зоны находится в диапазоне 2-2,2 эВ, в то время как полимеры 104, 105 имеют ширину

запрещенной зоны 1,6 и 1,7 эВ соответственно. Используя узкозонные/широкозонные акцепторы совместно с широкозонными/узкозонными полимерами возможно создавать композиты, где спектры компонентов дополняют друг друга, таким образом увеличивается эффективность поглощения света, что приводит к росту КПД ячеек на основе таких композитов.

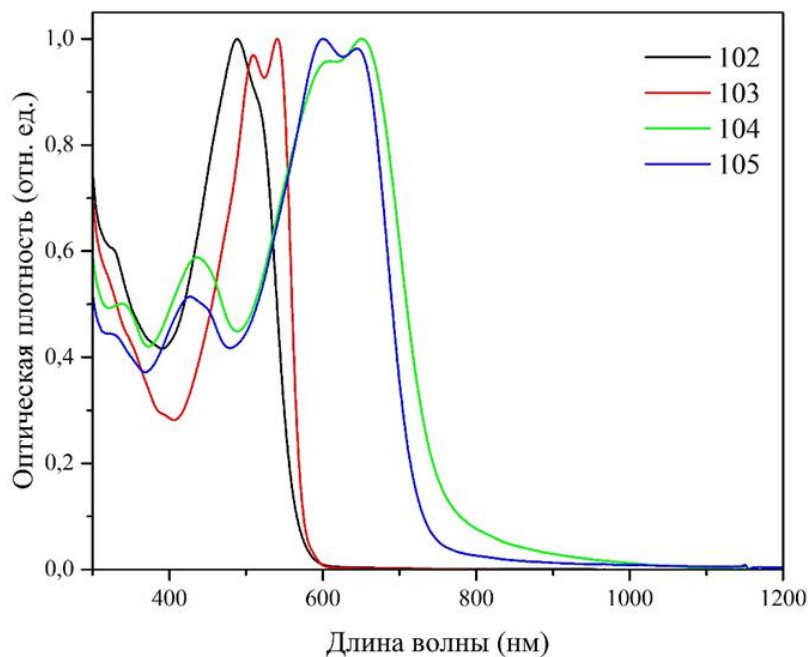


Рисунок 11. Оптические спектры полимеров, где звено дитиенонафтоимидазола выполняет роль акцептора (102, 103) и донора (104, 105)

Использование дитиенонафтоимидазола в структуре полимеров позволяет эффективно регулировать оптические свойства и уровни ВЗМО/НСМО донорных материалов для фотовольтаических приложений. Применение подобных звеньев «двойного назначения» является перспективным методом в разработке новых полимерных полупроводников для более эффективных органических солнечных батарей.

Основные результаты и выводы работы

1. Исследовано влияние структуры тройных сополимеров на их оптические и энергетические свойства. Показано, что при введении акцепторных звеньев с обширным сопряжением увеличивается оптическая плотность в коротковолновой части спектра. Определены значения молярных соотношений звеньев для наиболее оптимального оптического спектра поглощения. Показано, что замена донорного звена бензодитиофена на обладающий более обширной сопряженной структурой бензотритиофен уменьшает необходимую долю новых акцепторных звеньев с усиленной делокализацией заряда.
2. Результаты тестирования фотовольтаических ячеек согласуются с полученными закономерностями изменения оптических свойств. Фотовольтаические ячейки на основе терполимеров показывают больший КПД (~ 9%) по сравнению с ячейками на основе референтных донорно-акцепторных полимеров (7-8%), за счет более полного поглощения света.
3. Установлено изменение уровней ВЗМО при изменении пропорций акцепторных звеньев разного вида при одинаковом донорном звене, что указывает на наличие эффектов, требующих уточнения для подхода донорно-акцепторного урегулирования. Электроотрицательность вводимого акцепторного звена влияет не только на НСМО, но и на ВЗМО полимера.
4. Было исследовано влияние структуры перилендиимидных НФА на их оптические и энергетические свойства, показано, что наличие карбазола в структуре “ядра” НФА исключает рекристаллизацию, в то время как НФА на основе флуорена рекристаллизуется.

5. Показано, что дитиенонафтоимидазол может быть использован в комбинации с уже известными донорными и акцепторными звеньями, и, будучи включенным в состав полимера в роли донорного звена, позволяет получать узкозонные полимеры с уровнями ВЗМО -5,4 – -5,3 эВ, а в роли акцептора – широкозонные полимеры с уровнями НСМО -3,4 – -3,3 эВ.

Основные публикации по теме диссертации:

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. Куклин С.А., Константинов И.О., Перегудов А.С., Остапов И.Е., Махаева Е.Е., Хохлов А.Р., Кештов М.Л. Производные бис[1,3]тиазоло[4,5-f:5',4'-h]тиено[3,4-b]хиноксалина – новые структурные блоки полимеров для органической электроники. Доклады Академии наук 482, 3 (2018), 297–301
Kuklin S.A., Konstantinov I.O., Peregudov A.S., Ostapov I.E., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R., Keshtov M. L. Bis[1,3]thiazolo[4,5-f:5',4'-h]thieno[3,4-b]quinoxaline derivatives as new building blocks of polymers for organic electronics. Doklady Chemistry 482, 1 (2018), 207–211. Импакт-фактор 0,69 (Web of Science) (Вклад автора 0,2)
2. Куклин С.А., Константинов И.О., Перегудов А.С., Остапов И.Е., Буяновская А.Г., Торопыгин И.Ю., Хохлов А.Р., Зоу И., Годовский Д.Ю., Кештов М.Л. Новое производное 4,5-диаза-9,9'-спиробифлуорена — перспективный акцептор для нефуллереновых полимерных солнечных фотоэлементов. Доклады Академии наук, 2019, том 485, № 3, с. 311–316

- Kuklin S.A., Konstantinov I.O., Peregudov A.S., Ostapov I.E., Buyanovskaya A.G., Toropygin I.Y., Khokhlov A.R., Zou Y., Godovskii D.Y., Keshtov M.L. New 4,5-diaza-9,9textquotesingle-spirobifluorene derivative—a promising electron acceptor for nonfullerene polymer solar cells. *Doklady Chemistry* 485, 1 (2019), 95–99. Импакт-фактор 0,69 (Web of Science) (Вклад автора 0,2)
3. Keshtov M.L., Kuklin S.A., Konstantinov I.O., Ostapov I.E., Makhaeva E.E., Nikolaev A.Y., Xie Z., Zou Y., Sharma G.D. (2019). Random d1–a1–d1–a2 terpolymers based on diketopyrrolopyrrole and benzothiadiazolequinoxaline (btqx) derivatives for high-performance polymer solar cells. *New Journal of Chemistry*, 43(14):5325–5334. Импакт-фактор: 3,44 (Web of Science) (Вклад автора 0,4)
 4. Keshtov M.L., Kuklin S.A., Khokhlov A.R., Xie Z., Dou C., Zou Y., Ostapov I.E., Makhaeva E.E., Suthar R., Sharma G.D. (2020). Synthesis and photovoltaic investigation of 8,10-bis(2-octyldodecyl)-8,10-dihydro-9H-bisthieno[2',3':7,8;3'',2'':5,6] naphtho[2,3-d]imidazol-9-one based conjugated polymers using a nonfullerene acceptor. *ACS Applied Energy Materials*, 3(1):495–505. Импакт-фактор: 5,76 (Web of Science) (Вклад автора 0,3)
 5. Keshtov M.L., Kuklin S.A., Ostapov I.E., Makhaeva E.E., Suthar R., Dou C., Sharma G.D. (2020). New high bandgap 8,10-dihydro-9h-bistieno[2',3':7,8;3'',2'':5,6]naphtho[2,3-d] imidazole-9-one based donor-acceptor copolymers for non-fullerene polymer solar cells. *ENERGY TECHNOLOGY*, page ente.202000611. Импакт-фактор: 3,33 (Web of Science) (Вклад автора 0,2)

6. Кештов М.Л., Куклин С.А., Константинов И.О., Остапов И.Е., Махаева Е.Е., Хохлов А.Р., Xie Z., Шарма Г.Д. Синтез и оптоэлектрохимические свойства новых статистических терполимеров на основе дикетопирролопиррольных и бензодитиазолхиноксалиновых структур для полимерных солнечных фотоэлементов. Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах 490, 1 (2020), 1–6.
Keshtov M.L., Kuklin S.A., Konstantinov I.O., Ostapov I.E., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R., Xie Z., Sharma G.D. (2020). Synthesis and optical and electrochemical properties of novel random terpolymers based on diketopyrrolopyrrole and benzodithiazole/quinoxaline units for polymer solar cells. Doklady Chemistry, 490(1):6–10. Импакт-фактор: 0,69 (Web of Science) (Вклад автора 0,4)
7. Кештов М.Л., Куклин С.А., Zou Y., Хохлов А.Р., Константинов И.О., Остапов И.Е., Махаева Е.Е., Шарма Г.Д. Новые нерегулярные донорно-акцепторные терполимеры с широкими спектрами поглощения 300–1000 нм для фотовольтаических применений. Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах 495 (2020), 77–82.
Keshtov M.L., Kuklin S.A., Zou Y., Khokhlov A.R., Konstantinov I.O., Ostapov I.E., Makhaeva E.E., Sharma G.D. (2020). New donor–acceptor random terpolymers with wide absorption spectra of 300–1000 nm for photovoltaic applications. Doklady Physical Chemistry, 495(2):196–200. Импакт-фактор: 0,74 (Web of Science) (Вклад автора 0,3)
8. Keshtov M.L., Kuklin S.A., Konstantinov I.O., Ostapov I.E., Xie Z., Koukaras E.N., Suthar R., Sharma G.D. (2020). New donor-acceptor polymers with a wide absorption range for photovoltaic applications. Solar Energy, 205:211–220. Импакт-фактор: 7,24 (Web of Science) (Вклад автора 0,2)

9. Keshtov M.L., Kuklin S.A., Ostapov I.E., Buzin M.I., Alekseev V.G., Komarov P.V., Dou C., Dahiya H., Sharma G.D. (2021). Tetraperylenediimide derivative as a fullerene-free acceptor for a high-performance polymer solar cell with the high-power conversion efficiency of 10.32% with open-circuit voltage over 1.0 v. *Optical Materials*, 115:111048. Импакт-фактор: 3,06 (Web of Science) (Вклад автора 0,2)
10. Кештов М.Л., Куклин С.А., Хохлов А.Р., Годовский Д.Ю., Константинов И.О., Остапов И.Е., Се Ч., Шарма Г.Д. (2021). Новые нерегулярные тройные сополимеры на основе бис(4,5-дидодецилтиофен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4- i]-дитиено[3,2-а:2',3'-с]-феназина с варьируемым спектром поглощения в качестве перспективных материалов. *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*, 496(1):55–62.
- Keshtov M.L., Kuklin S.A., Khokhlov A.R., Godovsky D.Y., Konstantinov I.O., Ostapov I.E., Xie Z., Sharma G.D. New random terpolymers based on bis(4,5-didodecylthiophen-2-yl)-[1, 2, 5]thiadiazolo [3,4 i]dithieno[3,2-a:2',3'-c]phenazine with variable absorption spectrum as promising materials for organic solar cells. *Doklady Physical Chemistry* 496, 1 (2021), 1–7. Импакт-фактор 0,69 (Web of Science) (Вклад автора 0,3)