

Чуйко Ирина Александровна

**СИНТЕЗ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
ТРИФЕНИЛАМИНА МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в Лаборатории полимерных солнечных батарей Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Научный руководитель: **Лупоносов Юрий Николаевич**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий Лабораторией полимерных солнечных батарей Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН), г. Москва

Официальные оппоненты: **Межуев Ярослав Олегович**, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой биоматериалов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, г. Москва

Князева Екатерина Александровна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории полисераазотистых гетероциклов №31 Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН), г. Москва

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), г. Москва

Защита состоится «11» декабря 2025 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01) в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, Профсоюзная улица, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСПМ РАН и на сайте института: <https://www.ispm.ru/>

Автореферат разослан «___» _____ 2025 года.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01)

доктор химических наук

Борщев О. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Развитие области органической и гибридной оптоэлектроники неотъемлемо связано с разработкой органических полупроводниковых материалов. Современные исследования показывают высокую перспективность сопряженных трифениламин-содержащих (ТФА-содержащих) соединений в качестве функциональных слоев для создания нового поколения оптоэлектронных устройств: перовскитных солнечных батарей (ПСБ), органических светодиодов, металл-ионных аккумуляторных батарей, электрохромных устройств. ТФА-содержащие материалы представлены как низкомолекулярными соединениями (малые молекулы), так и полимерными. В отличие от малых молекул полимеры обладают рядом преимуществ, таких как аморфная структура, способствующая хорошей растворимости и пленкообразующей способности таких материалов, что, в свою очередь, позволяет наносить пленки полупроводниковых соединений современными растворными и печатными методами. Кроме того, высокая термическая и термоокислительная стабильность полимерных материалов позволяет использовать их в экстремальных условиях, в том числе в условиях космоса, а также изготавливать и проводить постобработку устройств с использованием высокотемпературных методов, исключая деградацию полупроводникового материала и самого устройства. Относительно легкая химическая модификация трифениламина (ТФА) открывает широкие возможности по созданию соединений с различным строением и комплексом востребованных в различных областях физико-химических свойств. Одним из перспективных направлений развития молекулярного дизайна органических полупроводников является создание соединений донорно-акцепторного (Д–А) строения, поскольку использование различных сочетаний электронодонорных (ЭД) и электроноакцепторных (ЭА) групп позволяет тонко настраивать оптоэлектронные свойства получаемых материалов.

Степень разработанности темы. На сегодняшний день изучено довольно много полимеров на основе трифениламина разного химического строения, в том числе и Д–А строения. Однако, говоря о Д–А полимерах, наиболее часто линейка таких соединений представлена чередующимися сополимерами, что отчасти может быть связано с особенностями схемы синтеза таких полимеров. Как правило, для синтеза Д–А сопряженных полимеров на основе ТФА используют методы С–С кросс-сочетания (в условиях Стилле или Сузуки), где при получении олово- или борсодержащих мономеров используются специфические химические реакции, в ходе которых могут происходить побочные процессы при взаимодействии с отдельными реагентами, например, таких нуклеофильных реагентов как *n*-бутиллитий, с электроноакцепторной группой. В связи с этим одно мономерное звено полимера содержит ЭА группу, а второе – нет. Альтернативой методам кросс-сочетания

выступает метод окислительной полимеризации, который позволяет получать гомополимеры Д–А строения, избегая проблем возникновения побочных реакций и сокращая этапы синтеза, поскольку для данного способа достаточно иметь только один тип мономера, не содержащий олово- или борорганические функциональные группы. Несмотря на значительный потенциал ТФА как структурного фрагмента для создания Д–А гомополимеров, количество успешных примеров получения таких материалов методом окислительной полимеризации остается весьма ограниченным, а закономерности влияния различных параметров химической структуры на синтез и свойства подобных материалов малоизученными. Как правило, в литературе можно встретить примеры гомополимеров с наиболее простыми типами ЭА групп (например, циано- или нитрогруппами) и не содержащих дополнительных блоков (например, π -сопряженного спейсера) в своей структуре, также влияющих на функциональные свойства синтезируемых материалов. Необходимость расширения базы знаний о синтезе Д–А гомополимеров на основе ТФА различного строения методом окислительной полимеризации обусловлена их перспективностью для применения в органической и гибридной электронике и фотонике. Решение существующих проблем может открыть новые возможности в создании функциональных материалов более технологичными методами синтеза и с улучшенными свойствами и открыть новые области их практического применения.

Цель диссертационной работы заключается в синтезе методом окислительной полимеризации новых сопряженных гомополимеров на основе трифениламина с электроноакцепторными группами, установлении взаимосвязи между их химическим строением и физико-химическими свойствами и оценке перспективности использования в гибридной электронике.

В работе были поставлены следующие задачи:

1. с использованием метода окислительной полимеризации синтезировать новые гомополимеры на основе ТФА, отличающиеся типом боковых электроноакцепторных групп, вариантом заместителя при ней и наличием сопряженного спейсера;
2. исследовать химическое строение и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров;
3. исследовать оптические, электрохимические, термические, структурные свойства и растворимость полученных полимеров;
4. оценить возможность применения полученных полимеров на основе ТФА в качестве функциональных материалов в устройствах гибридной электроники.

Научная новизна полученных результатов. В ходе выполнения диссертационной работы была разработана схема синтеза, с использованием которой были получены новые мономеры и модельные и Д–А полимеры на основе ТФА различного строения, отличающиеся

типом боковых электроноакцепторных групп, вариантом заместителя при ней и наличием сопряженного π -спейсера. Были установлены особенности влияния химической структуры полученных полимеров на комплекс их физико-химических свойств. Было продемонстрировано успешное использование некоторых полимеров в качестве новых дырочно-транспортных слоев (ДТС) в перовскитных солнечных батареях с разной архитектурой и в качестве нового катодного материала в литий-ионных аккумуляторных батареях. Впервые продемонстрирован способ изготовления перовскитных солнечных модулей с р-і-п архитектурой методом слот-матричной печати на интерфейсных слоях, состоящих из смеси молекулы с якорной группой и Д-А полимера схожего химического строения. Показано, что использование оригинального подхода по созданию дырочно-транспортных материалов (ДТМ) на основе смеси двух полимерных материалов, а именно, Д-А полимеров со фторсодержащими электроноакцепторными группами на основе ТФА, полученных в рамках данной работы, и коммерческого РТА позволяет повышать КПД и долговременность работы устройств с n-і-р архитектурой по сравнению с референсным устройством.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в возможности применения выявленных закономерностей «структура–свойство» для настройки спектральных, оптических и электрохимических свойств и фазового поведения полимеров на основе трифениламина путем введения различных электроноакцепторных атомов и групп, солюбилизирующих фрагментов и сопряженного π -спейсера. Установлено, что тип электроноакцепторной группы эффективно влияет не только на энергию уровней НСМО и ВЗМО, ширину запрещенной зоны и спектр поглощения полученных полимеров, но и на их температуры стеклования и деструкции. Введение алкильных и фенильных заместителей при электроноакцепторной группе оказывает влияние на термическую стабильность и фазовое поведение полимеров, а наличие сопряженного π -спейсера оказывает комплексное воздействие на данные параметры.

Полученные полимеры обладают комбинацией ценных для практического применения свойств, таких как подходящие энергии уровней ВЗМО для транспорта дырок и приемлемые для аморфных материалов значения дырочной подвижности, эффективное поглощение света в УФ и видимой области спектра, высокие значения растворимости и температуры деструкции и стеклования.

Продemonстрировано успешное использование отдельных полимеров в качестве ДТС/интерфейсных слоев перовскитных солнечных батарей. Полимеры позволяют повышать КПД и стабильность таких устройств, что открывает новые возможности для дальнейшего развития перовскитной солнечной энергетики. В частности, в работе был предложен

оригинальный способ оптимизации свойств ДТС смешением Д–А полимера с молекулами схожего химического строения, имеющими якорную группу, приводящий к формированию однородных пленок и уменьшению дефектов на ней при слот-матричной печати перовскитных модулей, что способствует увеличению КПД перовскитных солнечных модулей с 13.98% до 15.83% и более чем трехкратному увеличению долговременности работы при повышенной температуре (65 °C) вплоть до 1630 часов (LT_{80}). Использование в качестве ДТМ смеси двух полимерных материалов, а именно Д–А полимеров со фторсодержащими ЭА группами, полученных в работе, и коммерческого РТА, позволяет повышать КПД устройств с n-i-p архитектурой с 18.4% до 19.9% и долговременность работы (LT_{40}) при повышенной температуре (50 °C) с 50 до 300 часов.

Возможность успешного использования подобных полимеров в металл-ионных аккумуляторных батареях в качестве катодного материала продемонстрирована на одном из полимеров с высоким потенциалом окисления. Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности использования подобных полимеров для создания литий-ионных аккумуляторных батарей с повышенным рабочим напряжением.

Методология и методы исследования. Методология работы заключалась в последовательном синтезе мономеров и целевых полимеров на основе ТФА Д–А строения с различными электроноакцепторными фрагментами, установлении взаимосвязи строения синтезированных полимеров с комплексом их физико-химических свойств и оценке возможности их применения в устройствах гибридной электроники. Чистота и строение промежуточных и целевых соединений подтверждались комплексом современных методов анализа: гель-проникающая хроматография (ГПХ), ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ. При выполнении исследования свойств были использованы следующие основные инструментальные методы: ГПХ (определение молекулярной массы полимеров), абсорбционная спектроскопия, циклическая вольтамперометрия (ЦВА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА), рентгеноструктурный анализ. После детального изучения свойств полученных полимеров и выявления основных взаимосвязей «структура–свойства», были отобраны наиболее перспективные материалы для тестирования в прототипах устройств. Отдельные полимеры были апробированы в качестве дырочно-транспортных/интерфейсных слоев в прототипах перовскитных солнечных батарей с прямыми и инвертированными архитектурами, а также в качестве катодного материала в литий-ионной аккумуляторной батарее.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработаны схемы синтеза новых Д–А мономеров и Д–А полимеров на основе ТФА. Серия целевых полимеров на основе ТФА получена методом окислительной полимеризации с использованием хлорида железа (III) в качестве окислителя.

2. Выявлен ряд взаимосвязей между химической структурой полимеров и их физико-химическими характеристиками: влияние различных электроноакцепторных фрагментов, типа заместителя и длины алкильного фрагмента при ЭА группе, сопряженного тиофенового π -спейсера на растворимость в органических растворителях, оптические, электрохимические и термические свойства полимеров.

2.1. Введение ЭА групп приводит к эффективному изменению энергетических уровней (ВЗМО и НСМО) по сравнению с модельными полимерами без ЭА групп. Замена относительно слабых карбонильных на более сильные цианоэфирные и дициановинильные ЭА группы приводит к снижению энергии НСМО и батохромному сдвигу спектра поглощения света полимеров. Наличие сопряженного тиофенового π -спейсера приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и смещению спектра поглощения в длинноволновую область. Использование фторированных фенильных звеньев непосредственно в ТФА фрагменте заметно понижает энергию ВЗМО уровней подобных полимеров и приводит к гипсохромному сдвигу спектров поглощения света.

2.2. Использование цианоэфирных ЭА фрагментов и длинных алкильных заместителей при ЭА фрагментах снижает термическую и термоокислительную стабильность, тогда как использование коротких метильных фрагментов и замена алкильных фрагментов на фенильный заместитель при ЭА группе, напротив, приводит к заметному увеличению температур деградации и стеклования.

3. Продemonстрировано успешное применение отдельных синтезированных полимеров на основе ТФА в качестве дырочно-транспортного/интерфейсного слоев в прототипах перовскитных солнечных батарей. При их использовании удалось получить устройства, в том числе с использованием метода слот-матричной печати, которые демонстрируют высокую эффективность и долговременность работы по сравнению с референсными образцами. Продemonстрирована потенциальная возможность использования полученных полимеров в качестве катодного материала литий-ионных аккумуляторных батарей с повышенным напряжением по сравнению с референсными материалами.

Личный вклад соискателя. Автор диссертационной работы провел всю синтетическую часть работы, включая подготовку и очистку реагентов, синтез промежуточных и конечных соединений, принимал непосредственное участие во всех ее

этапах – от постановки задач, планирования и проведения экспериментов до анализа, обобщения, интерпретации и публикации полученных результатов.

Степень достоверности результатов обеспечивается использованием современных оборудования и измерительной аппаратуры, применением современных методов исследования, обработки и анализа экспериментальных данных. Результаты работы прошли строгое рецензирование и были опубликованы в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Апробация работы.

Результаты работы были представлены на 17 международных и российских научных конференциях в виде устных и стендовых докладов:

International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2021, IFSOE-2022, IFSOE-2023, IFSOE-2024); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых («Ломоносов-2021», «Ломоносов 2022», «Ломоносов-2023» «Ломоносов-2024», «Ломоносов-2025»); Всероссийская школа-конференция с международным участием по биосовместимой электронике и робототехнике (2022, 2023, 2024); Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии» (2022); International School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics (HOPE-PV 2023, HOPE-PV 2025); IX Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные композиты» (2023); IX Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры 2024»; XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (2024).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 5 научных статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК.

Объем и структура диссертации.

Диссертационная работа содержит введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, выводы, список литературы и приложение. Работа изложена на 202 страницах печатного текста, содержит 70 рисунков, 11 таблиц и 277 ссылок на источники литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** отражена актуальность проблемы исследования, сформулированы основные цели и задачи работы, показана ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, перечислены положения, выносимые на защиту, методы исследования, приведены степень достоверности, полнота опубликования в печати и апробация результатов.

Литературный обзор (Глава 1) состоит из четырех разделов. Первый раздел отражает историю развития органической электроники и дырочно-транспортных материалов на основе ТФА. Во втором разделе детально рассматриваются типы ТФА-содержащих полимеров, дана их классификация в зависимости от строения. Показано, как строение полимеров влияет на их характеристики, а также как введение ЭА блоков в структуру полимеров способствует тонкой настройке оптоэлектронных свойств получаемых материалов. В заключительном разделе рассматривается применение полимеров на основе ТФА в перовскитных солнечных батареях, металл-ионных аккумуляторных батареях, электрохромных устройствах, органических светоизлучающих диодах и различных сенсорах.

Экспериментальная часть (Глава 2) содержит описание используемых в работе материалов, методик синтеза мономеров и полимеров на основе ТФА, а также методов исследования и физико-химического анализа и методик изготовления устройств.

Глава 3 (**Результаты и обсуждения**) состоит из трех основных разделов. В первом из них приведен подбор условий проведения окислительной полимеризации, описан синтез нескольких групп полимеров на основе ТФА: модельных, с цианоэфирными и дициановинильными и со фторсодержащими ЭА группами. Второй раздел посвящен сравнительному анализу физико-химических свойств полученных полимеров на основе ТФА с различными ЭА группами и модельных полимеров. Заключительный раздел содержит информацию о тестировании отдельных полимеров, полученных в диссертационной работе, в перовскитных солнечных батареях в качестве ДТМ и в литий-ионной аккумуляторной батарее в качестве катодного материала.

Синтез полимеров на основе ТФА

В работе были получены несколько групп гомополимеров на основе ТФА (рисунок 1): модельные полимеры Р1–Р3 (а), с цианоэфирными и дициановинильными ЭА группами Р4–Р11 (б), со фторсодержащими ЭА группами Р12–Р16 (в).

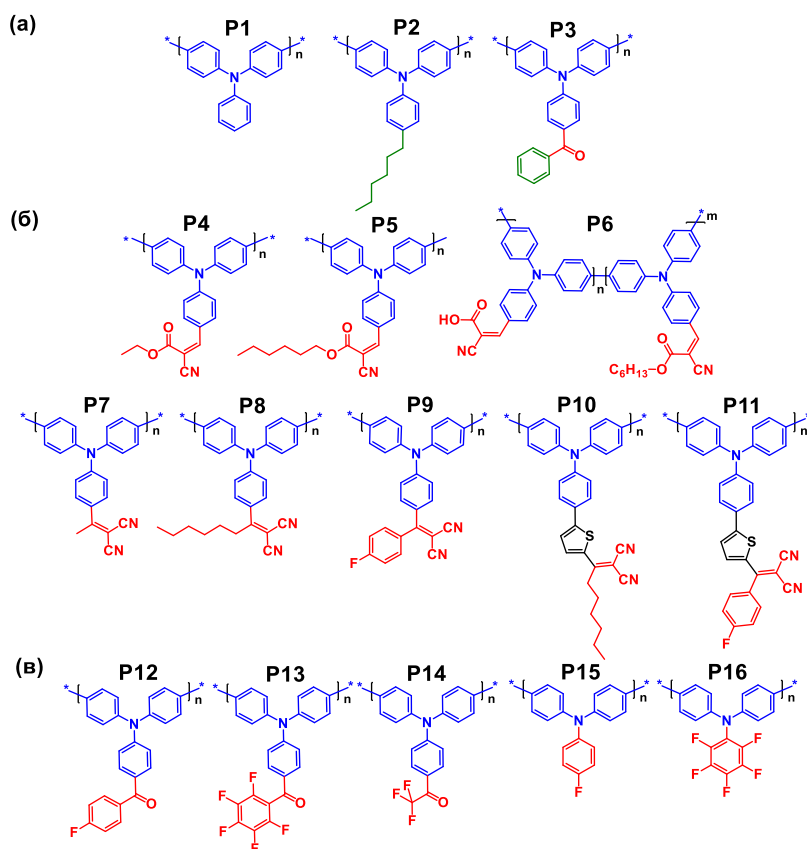


Рисунок 1 – Структурные формулы полимеров на основе ТФА: модельных (а); с цианоэфирными и дициановинильными ЭА группами (б); со фторсодержащими ЭА группами (в)

Дициановинильная ЭА группа отличается доступностью и относительно сильным электроноакцепторным характером, ее введение в структуру полимеров позволит в значительной мере изменить спектральные и оптические характеристики полимеров, энергию НСМО и настроить фазовое поведение. К преимуществам цианоэфирных ЭА групп можно отнести возможность последующей модификации полимеров посредством реакции гидролиза, что, при необходимости, позволит получать полимеры с так называемыми «якорными группами», способными к взаимодействию с контактирующими слоями оксидов металлов при использовании полимеров в устройствах в качестве интерфейсных слоев. Включение атомов фтора в структуру сопряженных полимеров может способствовать повышению подвижности заряда, увеличению гидрофобности тонких пленок на их основе и тонкой настройке фазовых свойств полимеров за счет модуляции межмолекулярных взаимодействий. Введение различных по длине алкильных заместителей при ЭА группе позволит регулировать растворимость получаемых полимеров, тогда как замена алкильных заместителей на фенильные может привести к улучшению термической стабильности. Использование тиюфенового π -спейсера между ТФА и ЭА группой увеличивает сопряжение в молекулярной системе и, как следствие, вносит вклад, как минимум, в результирующие оптические и электрохимические свойства полимеров.

Окислительная полимеризация была выбрана как основной способ для получения ТФА-содержащих полимеров, что обусловлено простотой и дешевизной данного метода. Синтез всех описанных в работе полимеров включал два основных этапа:

1. синтез ТФА-содержащих мономеров по известным методикам получения сопряженных Д–А соединений различного строения;
2. окислительная полимеризация полученных мономеров.

В данной работе реакции окислительной полимеризации были проведены при комнатной температуре (к.т.) с использованием трех компонентов: мономер, растворитель (нитробензол) и окислитель (FeCl_3). Подбор растворителя и окислителя осуществлялся путем проведения реакций окислительной полимеризации модельного соединения М2, изображенного на рисунке 2. Контроль реакции осуществлялся методом ГПХ, реакция останавливалась при отсутствии динамики процесса или при выпадении нерастворимого продукта. Очистка полимеров включала метод многократного переосаждения или экстракции в различных растворителях с последующим пропусканием раствора полимера через колонку с силикагелем (элюент – хлороформ).

Синтез модельных полимеров на основе ТФА

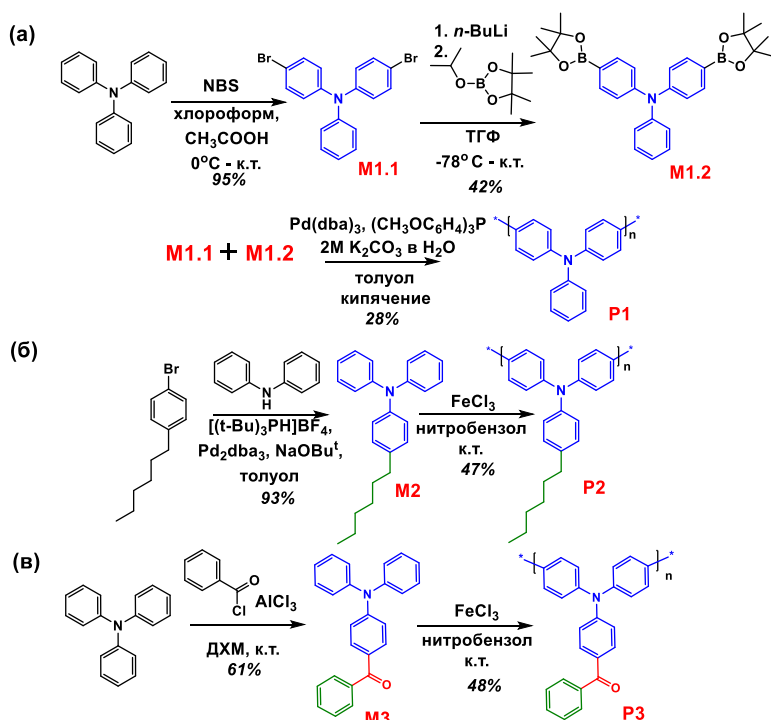


Рисунок 2 – Схема синтеза модельных полимеров на основе ТФА P1 (а), P2 (б), P3 (в)

Поскольку при окислительной полимеризации незамещенного ТФА реакция может идти по трем фенильным кольцам, что приведет к разветвленным или сшитым полимерным структурам, модельный полимер P1 был получен по реакции кросс-сочетания в условиях Сузуки между синтезированными бромпроизводным (M1.1) и борорганическим производным ТФА (M1.2) (рисунок 2). Модельные полимеры P2, содержащий в структуре гексильный заместитель в *n*-положении бокового фенильного

кольца ТФА, и P3, содержащий относительно слабую ЭА фенилкарбонильную группу, были синтезированы по реакции окислительной полимеризации из мономеров M2 и M3 (рисунок 2). В свою очередь, M2 получен по реакции Бухвальда-Хардвика между дифениламино (ДФА)

и *n*-бромгексилбензолом, а МЗ – по реакции ацилирования по Фриделю-Крафтсу между ТФА и бензоилхлоридом.

Молекулярная масса (ММ) как модельных, так и целевых полимеров, полученных в работе, исследована методом ГПХ по полистирольным стандартам (элюент – ТГФ или хлороформ) (таблица 1). Химические структуры мономеров и полимеров во всех случаях (кроме полимеров с низкой растворимостью) доказывали методами ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, а также методами масс-спектрометрии (в случае мономеров) и элементного анализа (в случае полимеров).

Растворимость всех полимеров была измерена в двух растворителях: хлороформе и ТГФ (таблица 1). Модельный полимер Р2, ожидаемо, имеет высокую растворимость, превышающую 100 г/л в обоих растворителях, тогда как полимеры Р1 и Р3 хорошо растворяются только в хлороформе (> 100 г/л), а растворимость в ТГФ составила $\ll 1$ г/л, что, вероятно, связано с отсутствием каких-либо солубилизирующих групп в структуре полимеров.

Таблица 1 – Молекулярно-массовые характеристики полимеров на основе ТФА, измеренные методом ГПХ по полистирольным стандартам, и растворимость полимеров

Полимер	M_N , Да	M_W , Да	D_M	Растворимость, г/л (в хлороформе)	Растворимость, г/л (в ТГФ)
P1*	7500	11500	1.5	>100	$\ll 1$
P2	8100	25000	3.1	>100	>100
P3*	20000	27000	1.3	>100	$\ll 1$
P4	21000	127000	6.0	>100	>100
P5	54000	290000	5.3	>100	>100
P6	21000	60000	2.8	9	6
P7	9000	13000	1.4	17	6
P8	22000	36000	1.6	>100	>100
P9	12000	21300	1.8	>100	>100
P10	6400	10000	1.6	90	100
P11	9000	12000	1.4	18	30
P12	15000	19200	1.3	>100	>100
P13	5900	8700	1.5	>100	>100
P14	17500	38600	2.2	>100	>100
P15	10000	16000	1.6	>100	>100
P16	49000	82000	1.7	>100	>100

Примечание: M_N – среднечисловая молекулярная масса, M_W – средневесовая молекулярная масса, $D_M = M_W/M_N$ – дисперсия, * – ММ измерена в хлороформе.

Синтез полимеров на основе ТФА с цианоэфирными ЭА группами

Полимеры с цианоэфирными группами Р4 и Р5 отличаются длиной алкильного (этильного и гексильного) заместителя (рисунок 3).

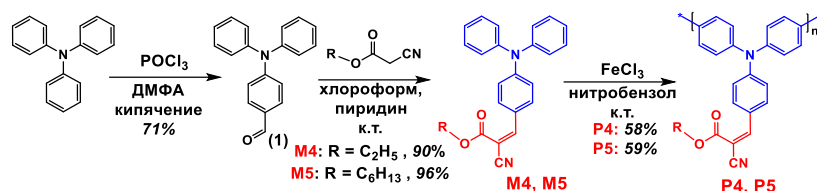


Рисунок 3 – Схема синтеза полимеров на основе ТФА с цианоэфирной ЭА группой

Полимеры были синтезированы из соответствующих мономеров М4 и М5, полученных в две стадии: формилирование по Вильсмейеру-Хааку с последующей конденсацией Кневенагеля между полученным альдегидом (1) и алкилцианоацетатом (рисунок 3). Можно отметить увеличение ММ полученных полимеров при переходе от Р4 к Р5 с 21000 до 54000 Да (таблица 1), что может быть частично связано с ростом растворимости полимеров при увеличении длины алкильного заместителя.

При попытке получить полимер на основе ТФА с цианоксусной ЭА группой методом окислительной полимеризации образовывался нерастворимый продукт. В связи с этим была проведена реакция гидролиза полимера со сложной цианоэфирной группой Р5, содержащего наиболее длинный алкильный заместитель, который может увеличить растворимость образующегося полимера (рисунок 4а). Реакцию проводили в растворе ТГФ с добавлением NaOH.

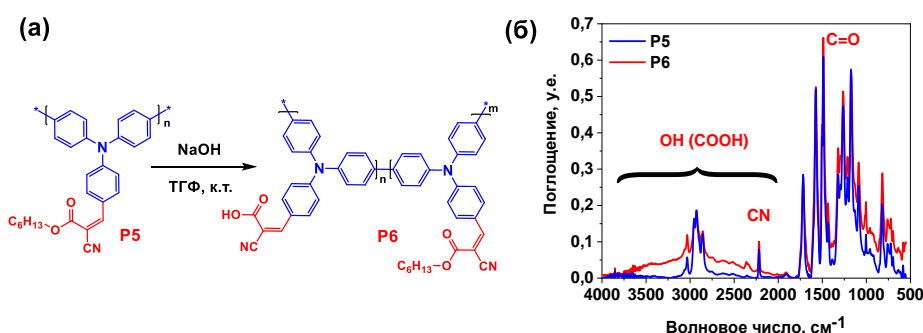


Рисунок 4 – Схема синтеза сополимера с цианоксусной ЭА группой (а); ИК-Фурье спектр полимеров Р5 и Р6 (б)

Наличие карбоксильных групп было доказано методом ИК-Фурье спектроскопии. На рисунке 4б видны уширенные и достаточно интенсивные полосы колебаний в области от 4000 до 2000 см^{-1} , которые соответствуют группам OH карбоксильного фрагмента. По данным ^1H ЯМР-спектроскопии было рассчитано соотношение ЭА групп в сополимере, полученного в результате гидролиза: около 40% цианоксусных и около 60% цианоэфирных групп. Уже при таком содержании цианоксусных групп наблюдалась заметная потеря в растворимости по сравнению с исходным гомополимером: 9 г/л в хлороформе и 6 г/л в ТГФ.

Синтез полимеров на основе ТФА с дициановинильными ЭА группами

Полимеры на основе ТФА с дициановинильными ЭА группами можно разделить на две основных группы: у полимеров P7–P9 ЭА блок присоединен напрямую к ТФА, у P10 и P11 – через тиофеновый π -спейсер (рисунок 1).

Мономеры M7–M9 были получены в две стадии (рисунок 5), включая реакцию ацилирования по Фриделю-Крафтсу между ТФА и соответствующим хлорангидридом и реакцию конденсации Кневенагеля между полученными кетонами (2) и малононитрилом в пиридине с использованием микроволнового излучения.

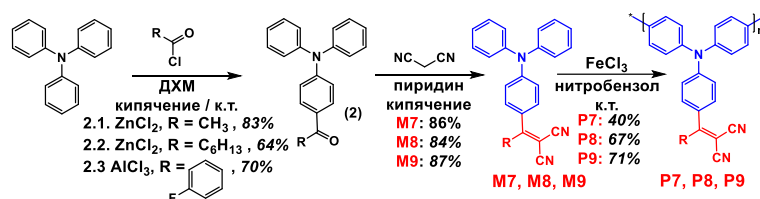


Рисунок 5 – Схема синтеза полимеров на основе ТФА с дициановинильной ЭА группой

Среднечисловая ММ (M_N) полимеров P7–P9, полученных методом окислительной полимеризации, варьируется от 9000 до 22000 Да, средневесовая ММ (M_W) – от 13000 до 36000 Да (таблица 1). Более низкий выход и более низкую ММ полимера P7 можно частично объяснить его меньшей растворимостью (17 г/л в хлороформе и 6 г/л в ТГФ) из-за наличия короткого метильного заместителя. Полимеры P7 и P8 с гексильным и *n*-фторфенильным заместителями растворимы как в хлороформе, так и в ТГФ (>100 г/л).

Синтез мономера M10 (рисунок 6) с тиофеновым π -спейсером состоит из двух этапов. На первом этапе провели реакцию ацилирования тиофена гептаноилхлоридом, постановку защиты кетонной группы соединения (3) с последующим взаимодействием полученного *in situ* литиевого производного соединения (4) с 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксабороланом, в результате чего был получен борорганический прекурсор (5). На втором этапе проведена реакция кросс-сочетания Сузуки между 4-бром-*N,N*-дифениламином и соединением (5), затем снятие защитной 5,5-диметил-1,3-диоксановой группы путем кипячения соединения (6) в смеси ТГФ и 1М HCl с получением соединения (7) и реакция конденсации Кневенагеля между кетоном (7) и малононитрилом в пиридине с использованием микроволнового излучения.

Мономер M11 получен в три стадии: реакция Кумады между 4-бром-*N,N*-дифениламином и полученным *in situ* реактивом Гриньяра, реакция ацилирования между полученным *in situ* литиевым производным соединения (8) и *n*-фторбензоилхлоридом и реакция конденсации Кневенагеля между соединением (9) и малононитрилом в пиридине с использованием микроволнового излучения (рисунок 6).

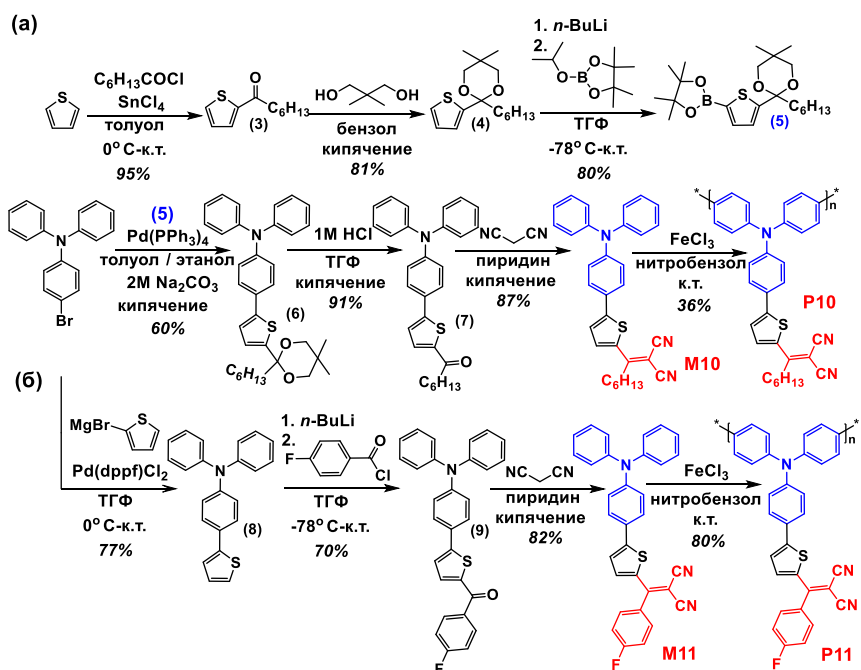


Рисунок 6 – Схема синтеза полимеров на основе ТФА с дициановинильной ЭА группой и тиофеновым π -спейсером P10 (a), P11 (б)

Стоит отметить узкую дисперсию ($D_M = 1.5\text{--}1.8$) всех представленных в линейке полимеров на основе ТФА с дициановинильными ЭА группами (таблица 1). Растворимость полимеров P10 и P11 оказалась лучше в ТГФ, чем в хлороформе, полимер P11 обладает более низкой растворимостью относительно P10: 18 г/л в хлороформе и 30 г/л в ТГФ, однако такая растворимость считается достаточной при использовании полимеров в качестве ДТС, где необходима концентрация всего 1 г/л.

Синтез полимеров на основе ТФА со фторсодержащими ЭА группами

Мономеры M12–M14 были получены по реакции ацилирования по Фриделю-Крафтсу между ТФА и соответствующим хлорангидридом (M12 и M13) или между ТФА и *N,N*-диметилпиридин-4-амином и трифторуксусным ангидридом (M14) в присутствии AlCl_3 в ДХМ (рисунок 7). Мономер M15 получен по реакции Бухвальда-Хардвика между ДФА и 1-бром-4-фторбензолом. Мономер M16 был получен по реакции *N*-арилрования между ДФА и гексафторбензолом в присутствии NaH.

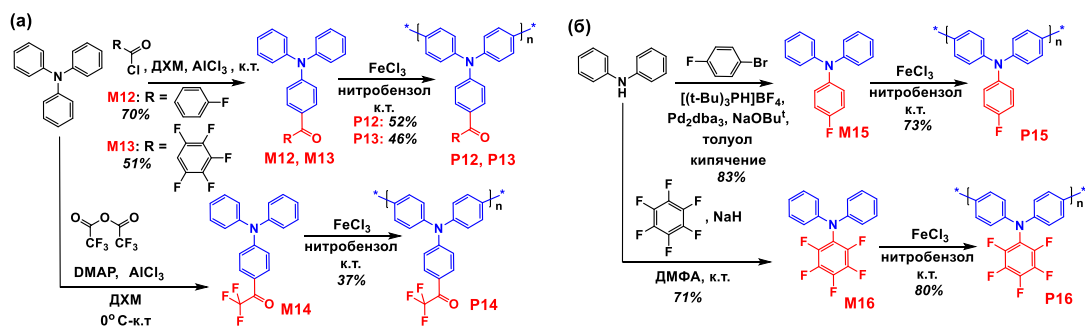


Рисунок 7 – Схема синтеза полимеров на основе ТФА со фторсодержащими ЭА группами

M_N полимеров P12–P16 варьируется от 5900 до 49000 Да, M_W – от 8700 до 82000 Да. Полимер P14 обладает более высокой ММ в серии полимеров с карбонильным заместителем. Вероятно, такой эффект может быть отчасти связан с тем, что трифторметилкарбонильная группа является более сильным акцептором по сравнению с *n*-фторфенилкарбонильной и пентафторфенилкарбонильной, что приводит к образованию менее стабильных катион-радикалов, быстрее вступающих в реакцию окислительной полимеризации. Все полимеры в этой серии оказались хорошо растворимыми в хлороформе и ТГФ (>100 г/л).

Сравнительный анализ физико-химических свойств полученных полимеров на основе ТФА

Сравнительный анализ модельных полимеров на основе ТФА

По данным ТГА (рисунок 8а) модельные полимеры обладают довольно высокой температурой деструкции (T_d) как на воздухе, так и в инертной среде. Отмечается значительное увеличение T_d до 580 °С при введении фенилкарбонильного заместителя (P3). Меньшая температура деструкции полимера P1 отчасти может быть связана с его более низкой ММ.

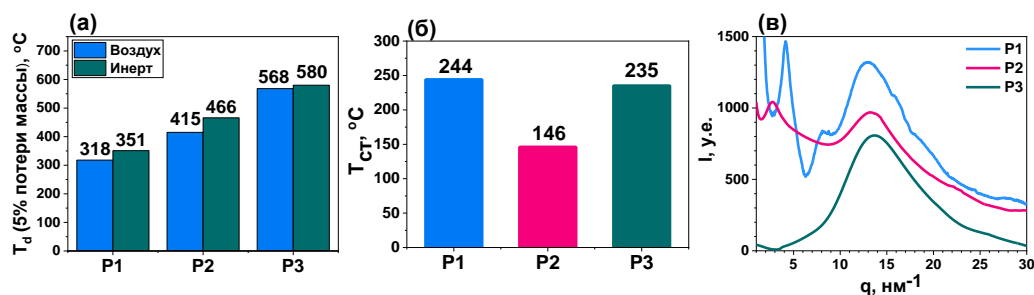


Рисунок 8 – Диаграмма температур деструкции на воздухе и в инертной атмосфере (а); диаграмма температур стеклования (б) и дифрактограммы (в) полимеров P1–P3

Наличие процесса стеклования у полимеров P1–P3, зафиксированного методом ДСК при первом и втором нагреве, свидетельствует об их аморфной структуре. Поскольку данные второго нагрева позволяют получать информацию о термических свойствах без учета влияния предшествующих условий получения и хранения полимеров, то сравнение полимеров по температурам стеклования далее будет проводиться исходя из данных второго нагрева (рисунок 8б). Ожидаемо, введение алкильного заместителя может оказывать пластифицирующий эффект, что приводит к снижению температуры стеклования ($T_{ст}$) с 244 °С (P1) и 235 °С (P3) до 146 °С (P2).

На дифрактограммах полимеров P1 и P2, полученных методом рентгеноструктурного анализа, наблюдаются малоугловые рефлексы, что говорит о слабоупорядоченной структуре полимеров, тогда как полимер P3, для которого дифрактограмма представлена в форме гало, является полностью неупорядоченным (аморфным) соединением (рисунок 8в).

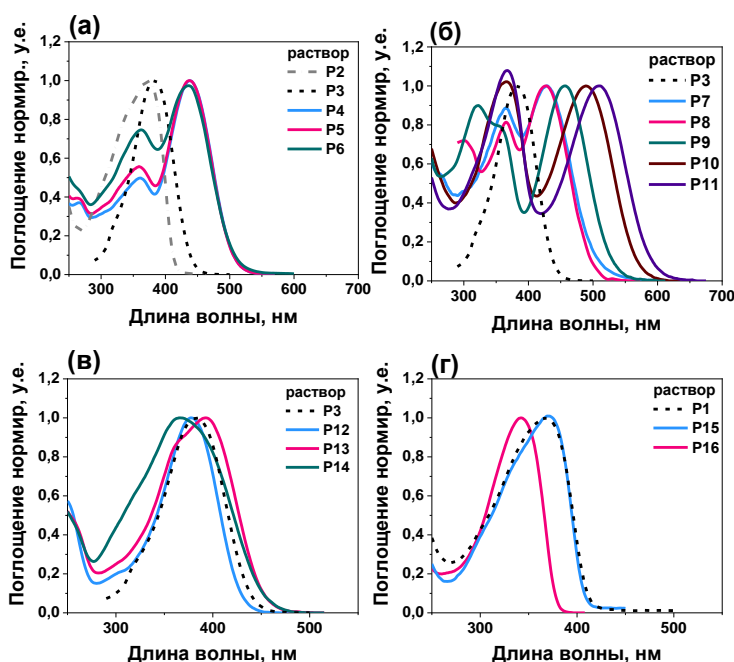


Рисунок 9 – Нормированные спектры поглощения в разбавленных растворах ТГФ или хлороформа ($C_m = 10^{-5}$ М) полимеров на основе ТФА P1–P16

Оптические свойства полимеров были исследованы методом абсорбционной спектроскопии (рисунок 9, таблица 2). Модельные полимеры поглощают свет в области от 270 до 450 нм. Для полимера P3 наблюдается небольшой сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область спектра благодаря наличию карбонильной группы, проявляющей слабый ЭА характер.

Таблица 2 – Оптические и электрохимические свойства полимеров на основе ТФА

Полимер	λ_{\max} , нм ^а	λ_{\max} , нм ^б	λ_{onset} , нм ^б	$E_g^{\text{опт}}$, эВ ^б	ϕ_{ox} / ВЗМО, В/эВ	ϕ_{red} / НСМО, В/эВ	$E_g^{\text{эх}}$, эВ
P1	368	368	420	2.95	0.83/–5.23	– /–2.28*	–
P2	373	369	420	2.95	0.82/–5.20	– /–2.27*	–
P3	382	379	447	2.77	1.02/–5.42	–1.73/–2.67	2.75
P4	360/437	360/439	524	2.36	1.04/–5.44	–1.28/–3.12	2.32
P5	359/437	360/439	524	2.36	1.04/–5.44	–1.30/–3.10	2.34
P6	361/436	363/436	514	2.41	0.99/–5.39	–1.20/–3.20	2.19
P7	364/429	369/446	523	2.37	0.97/–5.37	–1.23/–3.17	2.20
P8	426	436	519	2.39	0.98/–5.38	–1.24/–3.16	2.22
P9	322 /355/458	467	554	2.24	1.04/–5.44	–1.14/–3.26	2.18
P10	366/490	373/509	617	2.00	0.98/–5.38	–1.03/–3.37	2.00
P11	367/510	375/537	641	1.93	0.97/–5.35	–0.98/–3.42	1.93
P12	377	386	445	2.79	1.01/–5.41	–1.77/–2.63	2.82
P13	367/392	380	460	2.70	1.04/–5.43	–1.48/–2.92	2.51
P14	366	363	459	2.70	1.04/–5.44	–1.42/–2.98	2.46
P15	371	364	415	2.99	0.93/–5.33	– /–2.34*	–
P16	342	338	383	3.24	1.12/–5.52	– /–2.28*	–

Примечание: ^а данные приведены для разбавленных растворов ТГФ; ^б данные приведены для тонких пленок, полученных методом вращающейся подложки; λ_{\max} – значение максимума поглощения; λ_{onset} – значение края поглощения; $E_g^{\text{опт}}$ – значения оптической ширины запрещенной зоны, рассчитанные как $1240/\lambda_{\text{onset}}$; ϕ_{ox} – значения первых формальных потенциалов окисления согласно данным ЦВА; ϕ_{red} – значения первых формальных потенциалов восстановления согласно данным ЦВА; $E_g^{\text{эх}}$ – значения электрохимической ширины запрещенной зоны; * – рассчитано из спектра поглощения по формуле НСМО = $E_g^{\text{опт}}$ – ВЗМО

Методом ЦВА были измерены потенциалы окисления и восстановления полимеров и рассчитаны значения уровней ВЗМО и НСМО (таблица 2). Вследствие выраженной электронодонорной структуры полимеров P1 и P2 энергия сродства к электрону слишком велика, и поэтому зафиксировать процесс восстановления этих полимеров не представляется возможным в стандартных условиях съемки. В связи с этим значения НСМО полимеров P1 и P2 были рассчитаны по формуле $\text{НСМО} = E_{\text{г}}^{\text{опт}} - \text{ВЗМО}$. Использование фенилкарбонильного фрагмента в качестве заместителя при ТФА (P3) приводит к заметному понижению энергии НСМО с -2.27 эВ до -2.67 эВ и небольшому снижению ВЗМО с -5.20 эВ до -5.42 эВ.

Сравнительный анализ полимеров на основе ТФА с цианоэфирными и дициановинильными ЭА группами

Введение сложноэфирных групп в структуру полимеров, по сравнению с модельными полимерами и полимерами с дициановинильными ЭА группами, снижает T_d , что обусловлено низкой стабильностью данного типа ЭА групп (происходит декарбоксилирование). Увеличение массовой доли алкильного фрагмента в структуре мономерного звена приводит к

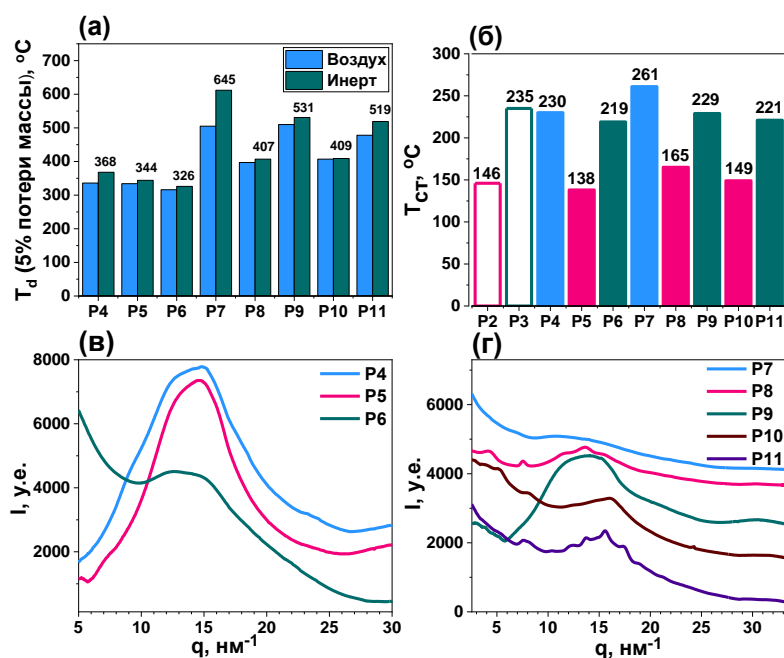


Рисунок 10 – Диаграмма температур деструкции на воздухе и в инертной атмосфере (а); диаграмма температур стеклования (б) и дифрактограммы (в, г) полимеров P4–P11

снижению T_d , что видно на примере пар полимеров P4/P5, P7/P8 (рисунок 10а). Появление цианоуксусной ЭА группы в сополимере P6 приводит к небольшому снижению T_d по сравнению с гомополимером P5. Отмечается значительное увеличение T_d при введении фенильного заместителя (см. полимеры P8/P9, P10/P11). Введение тиофенового фрагмента не приводит к каким-либо заметным

изменениям в термической и термоокислительной стабильности (см. полимеры P7/P9, P8/P10). Наиболее высокие T_d были найдены для полимера P7 с метильным заместителем при дициановинильной группе вплоть до 645 °C. Данный феномен можно попробовать объяснить тем, что разложение начинается с метильной группы и гораздо раньше, чем 600 °C, но поскольку массовая доля фрагментов метильной группы при потере не столь высока в общей

массе полимера, то достижение отметки 5% потери массы происходит на более поздних стадиях по сравнению с другими полимерами.

Полимеры с цианоэфирными и дициановинильными ЭА группами в большинстве случаев являются аморфными материалами. Значения $T_{ст}$ (рисунок 10б) в большей степени обуславливаются природой солюбилизирующих фрагментов при ЭА группе: полимеры, имеющие в своем строении длинные алкильные фрагменты, характеризуются меньшими значениями $T_{ст}$, что видно на примере полимеров Р4/Р5 ($T_{ст} = 230$ и 138 °С). Замена алифатических фрагментов на *n*-фторфенильные группы, напротив, заметно увеличивает $T_{ст}$, как, например, в случае Р8/Р9 ($T_{ст} = 165$ и 229 °С). Введение цианоуксусной ЭА группы (Р6) способствует заметному повышению $T_{ст}$ до 219 °С по сравнению с гомополимером Р5. Введение тиофенового фрагмента (например, полимеры Р8/Р10) немного понижает значения $T_{ст}$. Наиболее высокие значения $T_{ст}$ в данной линейке полимеров показывает полимер Р7 с метильным фрагментом при дициановинильной группе.

Рентгеноструктурный анализ (рисунок 10в) подтверждает аморфную структуру полимеров Р4–Р7 и Р9, тогда как для полимеров Р8 и Р10 наблюдается набор рефлексов в малоугловой области, что говорит о возможности образования ими слабоупорядоченных структур, а полимер Р11 имеет небольшую степень кристалличности, о чем свидетельствуют большеугловые пики, однако данные пики достаточно широкие, следовательно, размер кристаллитов и степень кристалличности невысокая.

Все полимеры в данной серии, в отличие от модельных полимеров, имеют по несколько полос поглощения (рисунок 9). Полосы поглощения полимеров в спектральной области около 300–370 нм, как правило, соответствуют π - π^* переходам в молекуле, тогда как полосы с λ_{max} около 400–540 нм могут быть отнесены к внутримолекулярному переносу заряда между электронодонорным ТФА и электроноакцепторным фрагментом или к смешанному характеру.

По сравнению с модельными полимерами спектры поглощения полимеров с цианоэфирными группами имеют выраженный батохромный сдвиг с максимумом спектра поглощения при 437 нм (рисунок 9, таблица 2). Введение дициановинильных групп носит комплексный характер. На примере полимеров Р7 и Р8 видно, что длина алкильного фрагмента при дициановинильной группе не оказывает влияние на положение максимумов спектров поглощения света в растворе, однако в пленке максимум полос поглощения полимера Р7 с короткими метильными группами несколько сдвинут в красную область спектра, что говорит об усиленных π - π -взаимодействиях по сравнению с аналогом, имеющим более длинный алкильный заместитель. При переходе от полимеров Р7 и Р8 к полимеру с *n*-фторфенильным заместителем Р9 наблюдается заметный батохромный сдвиг полос поглощения в растворах и в тонких пленках, поскольку в случае Р7 и Р8 присутствует

положительный индуктивный эффект от алкильного фрагмента на дициановинильную группу, уменьшающий ее ЭА способность, тогда как в случае Р9 можно ожидать либо нейтрального, либо слабого электроноакцепторного влияния *n*-фторфенильного заместителя на ЭА группу. Этот тезис хорошо согласуется с тем, что энергия НСМО уровня Р9 (–3.26 эВ) заметно меньше, чем у Р7/Р8 (–3.17/–3.16 эВ). При сравнении полимеров Р8/Р9 с аналогами Р10/Р11, имеющими тиофеновый π -спейсер, заметно, что введение спейсера сдвигает максимум поглощения света с 426 и 458 нм до 490 и 510 нм соответственно, что может быть связано с увеличением сопряжения в молекуле.

Полимеры характеризуются близкими значениями энергии ВЗМО, при этом наблюдается тенденция к снижению энергии НСМО при переходе от Р4 к Р11. В данной серии полимеров наименьшей шириной запрещенной зоны обладает полимер Р11, содержащий дициановинильную ЭА группу, *n*-фторфенильный заместитель и тиофеновый π -спейсер.

Сравнительный анализ полимеров на основе ТФА со фторсодержащими ЭА группами

Все полимеры в данной серии обладают высокой термической и термоокислительной стабильностью (рисунок 11а).

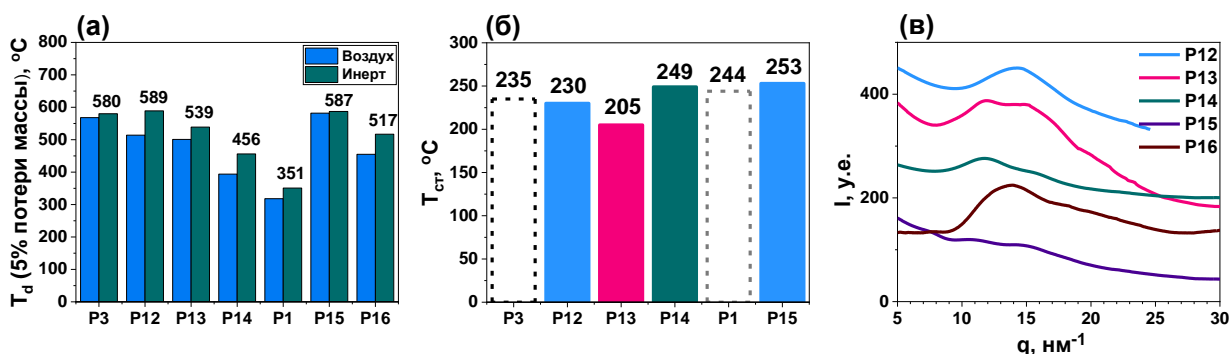


Рисунок 11 – Диаграмма температур деструкции на воздухе и в инертной атмосфере (а); диаграмма температур стеклования (б) и дифрактограммы (в) полимеров Р12–Р16

Наименее стабильным оказался полимер Р14 с алифатическим трифторметильным заместителем при карбонильной группе. Заметно возрастает термостабильность при переходе от модельного полимера Р1 к его фторсодержащим аналогам Р15 и Р16. Возможно, данный эффект можно обосновать тем, что деструкция инициируется с разрыва С–N и С–Н связей, поэтому замена С–Н связей на более прочные С–F связи, а также рост энергии связи С–N из-за появления электроноакцепторных фтор-заместителей увеличивает термическую стабильность. В случае полимеров Р3, Р12, Р13 наблюдается обратная тенденция, что можно объяснить сложной комбинацией факторов: ростом прочности связи С–N за счет усиления мезомерного эффекта, уменьшением прочности связей C(O)–R за счет стабилизации образующегося при ее разрыве R-радикала. Различия в ММ всех рассматриваемых полимеров также могут оказывать влияние на показатели стабильности.

Все полимеры имеют аморфную природу и характеризуются высокими $T_{ст}$, превышающими 200 °С (рисунок 11б). Для полимера P16 не было обнаружено никаких фазовых переходов в температурном диапазоне съемки (от 20 до 300 °С), что косвенно указывает на то, что $T_{ст}$ находится выше всех в этой серии полимеров. Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают аморфную структуру образцов, что можно наблюдать на дифрактограмме в форме гало (рисунок 11в).

При переходе от полимеров P3 и полимера P12 к их аналогам с пентафторфенильным (P13) и трифторметильным (P14) заместителями при карбонильной группе видна незначительная тенденция смещения спектра поглощения в красную область, что можно связать с увеличением электроноакцепторной способности карбонильной группы. Эта закономерность хорошо согласуется с понижением энергии НСМО уровня с –2.67 эВ до –2.92 эВ (P13) и –2.98 эВ (P14) (рисунок 9, таблица 2). В ряду полимеров P1, P15 и P16 наблюдается противоположный эффект, связанный с тем, что введение атомов фтора в боковое фенильное кольцо ТФА приводит к снижению электронодонорной способности фрагмента ТФА, и, как следствие, заметному снижению значений энергии уровня ВЗМО в случае P15 (–5.33 эВ) и P16 (–5.52 эВ), в то время как значения энергии НСМО этих полимеров, по-видимому, остаются на близком к прежнему уровне.

Дырочная подвижность всех синтезированных полимеров была измерена методом тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ) (таблица 3). Полимеры обладают дырочной подвижностью в диапазоне $(1.4–86.0) \times 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, такие значения типичны для подобных аморфных материалов на основе ТФА. Полученные данные говорят о том, что все полимеры могут быть использованы в качестве ДТМ.

Таблица 3 – Дырочная подвижность полимеров на основе ТФА

Полимер	$\mu \times 10^{-5},$ $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Полимер	$\mu \times 10^{-5},$ $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
P1	10.4±0.3	P9	4.3±0.7
P2	86.0±0.9	P10	2.1±0.5
P3	58.0±0.8	P11	7.5±1.5
P4	4.0±0.8	P12	19.3±0.2
P5	4.0±0.8	P13	1.4±0.2
P6	35.0±0.4	P14	4.2±0.7
P7	3.3±0.6	P15	55.0±0.7
P8	23.0±0.5	P16	4.6±0.3

Примечание: μ – дырочная подвижность

Оценка возможности практического применения полученных полимеров на основе ТФА

Перовскитные солнечные батареи

В качестве демонстрации применимости полученных полимеров некоторые полимеры были протестированы в перовскитных солнечных батареях.

Например, совместно с коллегами из НИТУ МИСИС полимеры P10 и P11 были протестированы в качестве ДТМ в прототипах перовскитных солнечных батарей с p-i-n архитектурой: стекло/ITO/NiO/P10 или P11/Cs_{0.2}FA_{0.8}PbI_{2.7}Cl_{0.3}/C₆₀/BCP/Cu (рисунок 12а). По сравнению с референсным устройством без ДТС на основе полимера КПД возрастает с 15.3 % до 16.9 % (P10) и 16.6 % (P11) (рисунок 12б). Также значительно улучшается стабильность данных устройств (рисунок 12в).

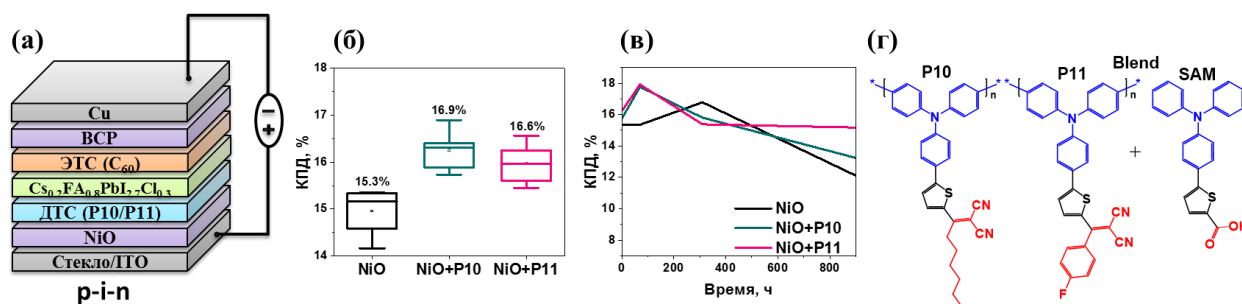


Рисунок 12 – Структура ПСБ с p-i-n архитектурой, где ИТО – оксид индия-олова (прозрачный анод); NiO – оксид никеля (ДТС); Cs_{0.2}FA_{0.8}PbI_{2.7}Cl_{0.3} – перовскит; C₆₀ – фуллерен (электрон-транспортный слой), BCP – батокупроин (дырочно-блокирующий слой) Cu – медный катод (а); КПД перовскитных солнечных батарей (б); стабильность перовскитных солнечных батарей (в); химические структуры ДТМ (г)

Поскольку полимер P11 показал себя весьма перспективно с точки зрения стабильности устройств, а также обладает высокой термической стабильностью, достаточной растворимостью, подходящим уровнем ВЗМО и дырочной подвижностью, данный полимер был выбран для дальнейших исследований в ПСБ.

Известно, что преимущество ДТМ с якорными группами (SAM) заключается в том, что они способны за счет специфических взаимодействий связываться с контактирующими материалами и пассивировать дефекты на их поверхности. Однако из-за низкой вязкости раствора, агрегации молекул и, как следствие, неоднородного нанесения и образования дефектов возникают проблемы с нанесением пленок SAM с использованием метода слот-матричной печати, который позволяет создавать перовскитные солнечные батареи большой площади.

Для решения данной задачи мы предложили использовать ДТС, представляющий собой смесь полимера P11, обеспечивающего повышенную вязкость и высокую однородность пленок при печати, и SAM на основе ТФА схожего химического строения (рисунок 12г). Были

изготовлены перовскитные солнечные модули (ПСМ) размером 50×50 мм со структурой стекло/ITO/ДТС/Cs_{0.2}FA_{0.8}PbI_{2.7}Cl_{0.3}/C60/BCP:Ti₃C₂/Bi-Cu, где ДТС исполнен в трех вариантах

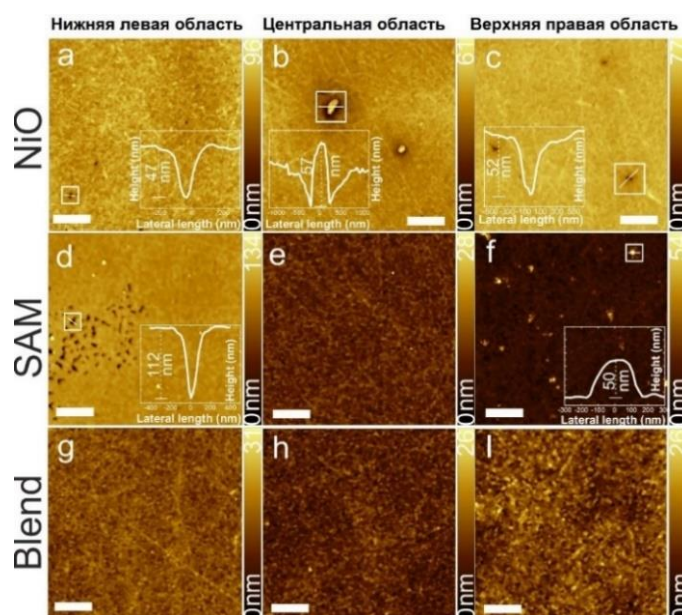


Рисунок 13 – Морфология поверхности перовскита, нанесенного поверх ДТС: NiO, SAM, Blend

Таблица 4 – КПД и стабильность перовскитных солнечных модулей с p-i-n архитектурой

	КПД, %	LT ₈₀ , ч
NiO	14.63	1000
SAM	13.98	500
Blend	15.83	1630

Примечание: LT₈₀ – показатель времени работы оборудования до момента, когда его эффективность снижается до 80%

и нанесен методом слот-матричной печати: NiO, SAM (поверх NiO) и Blend (P11+SAM поверх NiO). Перовскитный материал также наносили методом слот-матричной печати.

Исследование морфологии поверхности пленок перовскита проводили с использованием метода атомно-силовой микроскопии (рисунок 13). Пленка перовскита на NiO характеризуется наличием различных дефектов по всей поверхности. Центральная область с SAM не имеет дефектов, а по краям образуются пустоты глубиной до 112 нм. Использование Blend позволяет сформировать сплошную, однородную пленку по всей поверхности подложки. Измерения выходных параметров ПСМ позволило выявить существенное возрастание КПД и стабильности при использовании Blend в качестве ДТМ (таблица 4).

Серия Д–А полимеров P12–P14 (рисунок 14) была исследована в качестве ДТМ в ПСБ с p-i-n архитектурой в ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Наряду с приемлемой дырочной подвижностью и высокой термической стабильностью эти полимеры имеют уровни энергии ВЗМО в диапазоне от –5.41 до –5.46 эВ, что соответствует валентной зоне выбранного перовскита (–5.45 эВ).

Добавление Д–А полимеров P12–P14 к коммерческому поли(триариламину) РТА (25:75 мас./мас.) улучшило характеристики ПСБ по сравнению с референсным устройством с

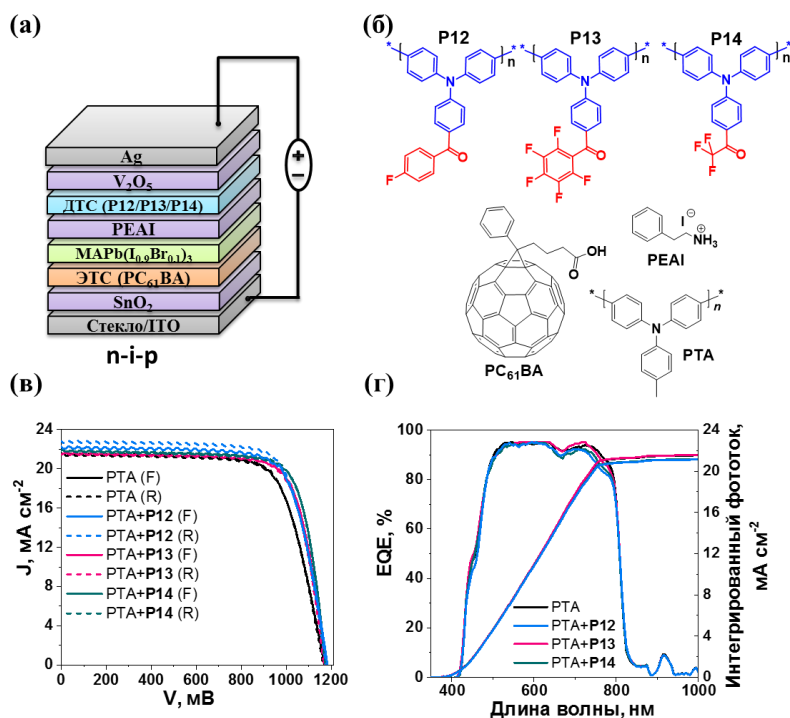


Рисунок 14 – Структура ПСБ с n-i-p архитектурой, где SnO_2 – оксид олова (ДТС); PC₆₁BA – [6,6]-фенил-С61-бутилакрилат (ЭТС), $MAPb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ – перовскит; PEAi – 2-фенилэтиламмоний иодид (пассивирующий дефекты слой); V_2O_5 – оксид ванадия (электроно-блокирующий слой); Ag – серебряный анод (а); химические структуры использованных функциональных материалов (б); вольт-амперные характеристики (J–V) устройств (в) и спектры их внешней квантовой эффективности (EQE) (г)

РТА (рисунок 14, таблица 5). Увеличение значений напряжения холостого хода (V_{oc}) и коэффициента заполнения (FF) позволяет предположить, что эти полимерные смеси обеспечивают более эффективное извлечение и/или транспорт заряда. Комбинация РТА и P14 привела к впечатляющему увеличению КПД солнечного элемента до 19.9% благодаря высокому V_{oc} (1175 мВ) и FF (78%). Кроме того, комбинация Д–А полимеров и РТА позволяет повышать долговременность работы устройств (LT_{40}) с 50 до 300 ч соответственно по сравнению с референсным устройством.

Таблица 5 – Лучшие значения параметров выходных вольт-амперных характеристик ПСБ с n-i-p архитектурой

	V_{oc} , мВ	J_{sc} , $mA\ cm^{-2}$	FF , %	КПД, %
РТА	1165	21.5	74	18.4
РТА+P12	1177	22.3	75	19.5
РТА+P13	1174	21.4	77	19.4
РТА+P14	1173	21.7	78	19.9

Примечание: V_{oc} – напряжение холостого хода; J_{sc} – плотность тока короткого замыкания; FF – коэффициент заполнения

Металл-ионные аккумуляторные батареи

Основной недостаток линейных ТФА полимеров при использовании их в качестве катодных материалов – низкие значения напряжения и емкости, а также невысокая стабильность металл-ионных аккумуляторных батарей. В данной работе была попытка улучшить параметры литий-ионной батареи с использованием полимера P16 (рисунок 15),

который по сравнению с другими полимерами обладает более низким значением энергии ВЗМО. Тестирование полимера проводили в Университете Седжон (Южная Корея).

Результаты показали, что устройство с катодом P16 оказалось стабильным на протяжении 50 циклов заряда/разряда, при этом емкость литий-ионной батареи снизилась незначительно с 78.6 до 75.2 мА·ч·г⁻¹. Кроме того, устройство создает высокое напряжение

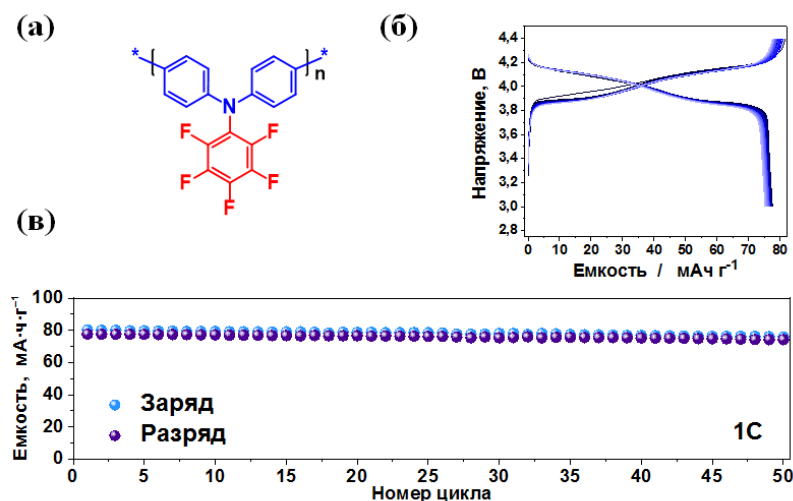


Рисунок 15 – Химическая структура полимерного (P16) катодного материала (а); кривые заряда и разряда литий-ионной батареи, испытанной в диапазоне напряжений 3.0–4.4 В при удельном токе 1С (1С = 80 мА·г⁻¹) в течение 50 циклов (б); емкость батареи в течении 50 циклов (в)

(до 4 В), тогда как большинство известных металл-ионных батарей на основе неорганических и органических катодных материалов показывают, как правило, напряжение около 3.6–3.8 В на одну ячейку. Вероятно, такой эффект связан с высоким значением потенциала окисления выбранного материала (1.12 эВ).

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые мономеры на основе трифениламина, окислительной полимеризацией с FeCl_3 которых были получены серии модельных и Д–А гомополимеров различного химического строения – перспективные дырочно-транспортные и интерфейсные материалы для устройств органической и гибридной электроники. Методом полимераналогичной реакции был получен сополимер на основе ТФА, содержащий в своем составе якорную цианоуксусную группу.

2. Исследование растворимости в органических растворителях, дырочной подвижности в тонких пленках, оптических, электрохимических и термических свойств синтезированных полимеров позволило выявить закономерности в изменении их характеристик в зависимости от типа ЭА группы, наличия π -спейсера и заместителя при ЭА группе, что позволяет использовать полученные знания для прогнозирования и тонкой настройки свойств подобных материалов.

3. Оценена возможность применения отдельных Д–А полимеров в качестве ДТС в ПСБ. Было найдено, что использование полимеров способствует улучшению ключевых выходных параметров устройств и повышению долговременности их работы. Предложен подход по использованию смесей полученных фторсодержащих полимеров с коммерчески доступным РТА в качестве ДТС для увеличения КПД и стабильности ПСБ с n-i-p архитектурой. Впервые предложено использовать смесь, состоящую из Д–А полимера и соединения с якорной группой схожего химического строения, для успешного получения методом слот-матричной печати однородных функциональных слоев перовскитных солнечных модулей с p-i-n архитектурой.

4. Продемонстрирована возможность использования фторсодержащего полимера P16 с высоким потенциалом окисления в качестве катодного материала литий-ионных аккумуляторных батарей с повышенным напряжением.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Highly electrochemically and thermally stable donor– π –acceptor triphenylamine-based hole-transporting homopolymers via oxidative polymerization / Y.N. Luponosov, A.N. Solodukhin, **I.A. Chuyko**, S.M. Peregodova, S.A. Ponomarenko // New J. Chem. – 2022. – Vol. 46. – № 25. – P. 12311-12317, **Q2**
2. Tailoring wetting properties of organic hole-transport interlayers for slot-die coated perovskite solar modules / T.S. Le, **I.A. Chuyko**, L.O. Luchnikov, K.A. Ilicheva, P.O. Sukhorukova, D.O. Balakirev, N.S. Saratovsky, A.O. Alekseev, S.S. Kozlov, D.S. Muratov, V.V. Voronov, P.A. Gostishchev, D. A. Kiselev, T.S. Ilina, A.A. Vasilev, A. Y. Polyakov, E.A. Svidchenko, O.A. Maloshitskaya, Yu. N. Luponosov, D.S. Saranin // Sol. RRL. – 2024. – Vol. 8. – № 22. – P. 2400437. **Q1**
3. **Chuyko, I.A.** Polymers based on triphenylamine: synthesis, properties, and applications / **I.A. Chuyko**, P.A. Troshin, S.A. Ponomarenko, Yu N. Luponosov // Russ. Chem. Rev. – 2025. – Vol. 94. – № 1. – P. RCR5152. **Q1**
4. Modulation of novel self-assembling monolayer materials for perovskite solar cells derived from triphenylamine carboxylic acids: π -spacer length matters / D.O. Balakirev, E.D. Blagodarnaia, E.A. Ilicheva, P.K. Sukhorukova, M.V. Zolotov, N.S. Saratovsky, K.P. Trainov, A.Y. Belyy, **I.A. Chuyko**, S.M. Peregodova, L.O. Luchnikov, D.S. Saranin, Y.N. Luponosov // Synth. Met. – 2025. – Vol. 313. – P. 117908. **Q1**
5. Triphenylamine-based polymers with fluorinated electron-acceptor groups as hole-transport materials for perovskite solar cells / **I.A. Chuyko**, M.N. Kevreva, S.M. Peregodova, A.K. Kalinichenko, V.V. Ozerova, A.V. Bakirov, S.M. Aldoshin, P.A. Troshin, Yu.N. Luponosov // Synth. Met. – 2025. – Vol. 315. — P. 117968. **Q1**