

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Аскеров Мукафат Гебат оглы – кандидат технічних наук, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича Національної Академії наук України, старший науковий співробітник відділу диспергування матеріалів і пластичної деформації прокаткою; тел.: 067-262-57-27; e-mail: mukafat_ask@mail.ru.

Аскеров Мукафат Гебат оглы – кандидат технических наук, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича Национальной Академии наук Украины, старший научный сотрудник отдела диспергирования материалов и пластической деформации прокаткой; тел.: 067-262-57-27; e-mail: mukafat_ask@mail.ru.

Askerov Mukafat Geibat ogli – Candidate Of Technical Sciences (Ph.D.), Institute for Problems of Material Science behalf I.M. Frantsevich of the National Academy of Science of Ukraine, Senior Researcher of the department of dispersing materials and plastic deformation by rolling; tel.: 067-262-57-27; e-mail: mukafat_ask@mail.ru.

УДК 544.6:678

В. З. БАРСУКОВ, І. В. СЕНИК, Б. М. САВЧЕНКО, Ю. В. ШПАК, Д. Р. ДРАГАН

ГНУЧКІ ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ПЛІВКИ ДЛЯ ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ І ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПРИСТРОЇВ

Розроблено методи формування гнучких електропровідних шарів з різними вуглецевими наповнювачами та частинками металів. Полімерну основу готували шляхом розведення порошку ПВХ в пластифікаторі. Результати вимірювань опору композиційних плівок показали, що він сильно залежить від природи вуглецевих наповнювачів, а також від їх концентрації. Також дослідженнями встановлено, що модифікація вуглецевої тканини за допомогою деяких наночастинок металів може збільшити її провідність. Така модифікація може бути забезпечена шляхом послідовного просочування звичайної вуглецевої тканини розчинами, що містять деякі частинки нано-металів.

Ключові слова: електропровідні шари, гнучкі струмоприймачі, вуглецева тканина з нано-частинками металів.

Вступ. Сонячні батареї - один з основних інструментів отримання альтернативної, в даному випадку - сонячної енергії. Добре відомі сонячні елементи працюють на принципі фотовольтаїки - коли енергія фотонів Сонця безпосередньо перетворюється в електричну. Сонячні системи такого типу встановлюються на дахах приватних будинків, є основою сонячних електростанцій, літають в космос - в якості енергетичних установок космічних станцій та супутників. Існують й інші способи отримання сонячної енергії, засновані на принципі збору та акумуляції теплової енергії сонячних променів, яка витрачається на підігрів води та приміщень - як це робить сонячний колектор; для подальшого перетворення тепла, отриманого від Сонця, все в ту ж електрику цей принцип покладено, зокрема, в основу роботи так званих «сонячних веж» - теплових сонячних електростанцій.

Полімерні структури для оптико-електронних пристроїв, таких як органічні світлодіоди та органічні фотоелектричні діоди, а також компоненти до них, як правило, складаються з послідовних діелектричних шарів, нанесених на скляні або пластикові основи. Світлові хвилі, проходячи через багатошарову структуру, можуть викликати різні цікаві оптичні явища, які фактично і визначають ефективність пристрою.

Сучасні оптичні пристрої потребують гнучких і добре електропровідних основ в якості струмопідводу, що забезпечило б зменшення їх масових і об'ємних габаритів, зумовило б їх більшу мобільність, доступність та відкрило б нові сфери їх застосування. Це особливо актуально для органічних сонячних елементів (ОСЕ), деяких фотоелектричних (ФЕ), фотокаталітичних (ФК) і фотоелектрохімічних (ФЕХ) пристроїв [1-4].

Фізико-хімічні властивості полімерних плівок сильно залежать [5] від складу плівки та способів їх підготовки/формування. Процес формування синте-

тичного полімеру відбувається за допомогою хімічного зв'язку від багатьох сотень до тисяч мономерних молекул і в результаті цього утворюється макромолекули. В роботі представлено простий та не дорогий спосіб формування таких полімерних основ, які могли б бути використані в якості гнучких та електропровідних шарів фото- та оптоелектроніки.

Ціль роботи. Ціллю роботи являється дослідження впливу струмопровідних наповнювачів для ПВХ-пластизолів на електричні характеристики плівок та розробка способу модифікації графітових тканин з метою формування гнучких електропровідних шарів для фотоелектричних та фотоелектрохімічних пристроїв.

Експериментальна частина формування гнучких електропровідних шарів. Нами були синтезовано та вивчено широкий спектр композиційних матеріалів для забезпечення достатньо високої електропровідності, механічної та хімічної стабільності, які здатні до утворення адгезійно-зчеплених зв'язків з додатковими фоточутливими, каталітично-активними та іншими функціональними шарами в багатошарових фотоелектричних пристроях. Для цієї мети було визначено дві наступні групи композиційних матеріалів:

Група 1. ПВХ композити, наповнені різними вуглецевими наповнювачами (графіт, термічно розширений графіт, ацетиленова сажа, графітизована сажа). Концентрація наповнювача зазвичай коливалася в діапазоні від 5 до 20 %.

Група 2. Вуглецева тканина: стандартна та модифікована деякими наночастинами металів, їхніх оксидів та інших сполук (наприклад, Fe, Ni, Cu, Ag, CuI, ZnO і т. д.).

© В. З. Барсуков, І. В. Сеник, Б. М. Савченко, Ю. В. Шпак, Д. Р. Драган. 2015

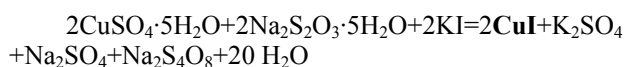
Спосіб формування гнучкого провідного шару, наповненого вуглецевими добавками. В якості вихідних матеріалів було використано полівінілхлорид (ПВХ), пластифікатор диоктилфталат (ДОФ) та набір струмопровідних добавок. Спосіб формування гнучкого провідного шару, як правило, починається зі змішування компонентів (полімер, пластифікатор, вуглецевий наповнювач, тощо) з подальшою їх пластифікацією при високій температурі. В роботі було використано два різні способи формування полімерних композитів:

- 100 г ПВХ розчиняли в 60 г пластифікатора; після цього вуглецевий наповнювач (5-20%) додавали до готового пластикату та перемішували протягом 1 години. Процес перемішування - один з ключових етапів, оскільки дуже важливо розбити всі агломерати як полімерного порошку, так і струмопровідних добавок для рівномірного їх поширення в системі та запобігання їх негативного впливу на фізико-механічні властивості плівок та зовнішній вигляд. Формували плівку способом заливання кінцевого композиту у форму, пластифікацію проводили протягом 3 хв при 200 °С.

- другий спосіб отримання композитів також складається з формування пластикату ПВХ, але вуглецевий наповнювач попередньо змочували соєвим маслом і після цього змішували з готовим ПВХ пластиком. Час і температура сушки були аналогічними з попереднім способом.

Плівки, сформовані такими способами, відзначалися рівномірною товщиною, еластичністю, гнучкістю та гладкою поверхнею.

Спосіб модифікації вуглецевої тканини наночастинками. Зразок вуглецевої тканини розміщували в контейнері таким чином, щоб він повністю лежав в одній площині. Після вирівнювання тканини зразок змочували 2 мл «основного» розчину CuSO_4 до повного змочування [6]. Потім в колбі готували наступну суміш речовин: 2 мл KI та 2 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Отриману суміш наносили на попередньо підготовлену змочену поверхню тканини. В результаті хімічної реакції утворювалися наночастинки безпосередньо на вуглецевих волокнах та в між ними по реакції:



Зразок висушували на повітрі при температурі від 50-100 °С до досягнення постійної маси, промивали дистильованою водою кілька разів та знову сушили.

Методи вимірювання питомих електричних характеристик плівок. Вимірювання питомого опору проводилися відповідно до стандартизованого «трьох - електродного» методу (№ 1) [7], і за допомогою «чотирьох - електродного» методу (№ 2).

При вимірюванні питомого об'ємного опору (рис. 1.) за методом №1 постійна напруга від джерела напруги ДН подається на високовольтний електрод ВЕ. Струм проходить через товщу зразка на вимірювальний електрод ІЕ або по поверхні зразка на охоронний електрод ОЕ, звідки він відводиться в землю, минаючи вимірювальний електрод. Струм від вимірювального електроду проходить через вимірювач струму ВПС та йде в землю.

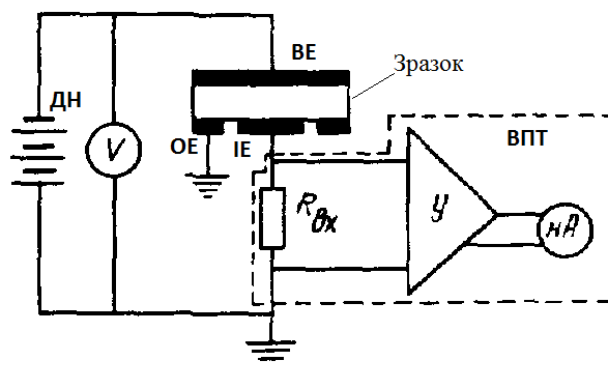


Рис. 1 – Трьох-електродна схема вимірювання питомого електричного опору плівкових ступопровідних матеріалів

Вимірювання «чотирьох - електродним» методом [8] забезпечується накладанням на зразок у вигляді смужки чотирьох електродів (рис. 2.) - двох «поляризованих» (1, 4) на кінцях смужки і двох «потенціометричних» (2, 3) посередині. Останні можуть бути виконані «ножевими», або у вигляді вузьких поперечних смуг. Джерело постійної напруги через амперметр підключають до «поляризованих» електродів, а цифровий високоомний вольтметр - до «потенціометричних». Основна умова правильності вимірювань - вхідний опір цифрового вольтметра має бути значно вищим, ніж можливий контактний опір. Зразок повинен мати форму смужки для того, щоб силові лінії поля, неоднорідні в місці контакту з «поляризованими» електродами, були максимально однорідними.

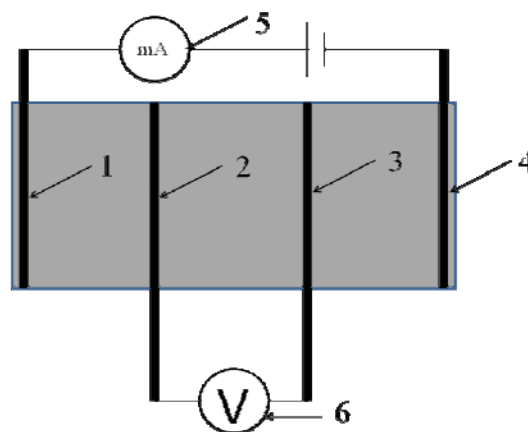


Рис. 2 – Чотирьох-електродна схема вимірювання питомого електричного опору плівкових ступопровідних матеріалів: 1, 4 - поляризовані електроди; 2, 3 - «потенціометричні» електроди, 5 - міліамперметр; 6 - цифровий високоомний вольтметр

Обчислення даних проводили за формулою:

$$\rho_v = U \cdot a \cdot b / l \cdot I \quad (1)$$

U – Напруга, I – Сила струму, a – Товщина, b – Ширина, l – Відстань між вимірювальними електродами

$$\rho_v = 0,166666 U / I \quad (\text{Ом} \cdot \text{см}) \quad (2)$$

Метод з використанням 3-електродної комірки не враховує контактні опори між електродами та зразком, які можуть вносити суттєву похибку в виміри.

Чотирих-електродний метод вимірює різницю потенціалів між електродами, по яких струм практично не протікає, а отже і контактні опори в такому випадку будуть нульовими (на потенціометричних електродах). Наприклад, при вимірюванні опору композиту з вмістом сажі 10 % першим методом результат становить $3,59 \cdot 10^6$ Ом·см, при вимірюванні тієї ж плівки чотирих-електродним методом значення досягають відмітки $4,47 \cdot 10^4$ Ом·см. Така велика різниця при вимірюваннях проглядається практично між всіма зразками, що свідчить про існування перехідних опорів між контактами, які дають суттєвий внесок в вимірювальний опір, тому для визначення об'ємного опору розглянутих нами матеріалів більш обґрунтовано використовувати чотирих-електродну схему.

Вимірювання опору матеріалів групи 2 (на основі вуглецевої тканини) проводили за методом №2. З досліджуваного матеріалу вирізали зразки розміром 10x30 мм. Через тканину пропускали фіксований струм I та вимірювали напругу U цифровим вольтметром. Відстань між пластинами l і з класичної формули (1) розраховували питомий опір.

Результати та обговорення експериментальних даних. На рис. 3 показана залежність опору від природи та концентрації вуглецевого наповнювача найбільш типових вуглецевих матеріалів, для гнучких провідних шарів, виміряних за допомогою методу № 2. Згідно з нашими експериментальними даними графітизована сажа (комерційної марки PUREBLACK®) і терморозширений графіт (комерційної марки ABG 1010) від Superior Graphite Co. Чикаго, Іллінойс, США продемонстрували найкращий рівень провідності вищезазначених композитів.

Цей ефект можна пояснити не тільки добре розвиненою площею поверхні цих матеріалів, які можуть досягати, а іноді і перевищувати значення $50\text{--}65$ м²/г, але також і специфічними наноструктурними особливостями таких вуглецевих матеріалів.

Для забезпечення високого значення провідності при невисокому наповненні системи струмопровідними добавками необхідно використовувати так звані «високоструктуровані» матеріали, чий макромолекули мають «гілки», що складаються з окремих наночастинок вуглецю. Ці високорозвинені нанорозмірні «гілки», як вважають, створюють додаткові точки контакту, що призводить до ефективнішого підвищення провідності при низьких концентраціях вуглецевих добавок. В результаті такі матеріали, як правило, більш провідні, ніж традиційні форми ацетиленової сажі [9].

Поріг перколяції для графітизованої сажі і термічно розширеного графіту виявився менше, ніж 5 %. Це не дуже добре видно на рис. 3, оскільки експериментально було обрано діапазон концентрацій від 5 до 20 %.

У той же час український коллоїдно-графітовий препарат Заваллівського родовища (торгова марка S-2) [10] продемонстрував в наших експериментах класичну криву залежності опору від концентрації провідної добавки. Відповідна крива показує чітке

формування порогу перколяції, який настає при концентраціях вуглецевого матеріалу в полімер-графітовому композиті 10–12 % (рис. 3).

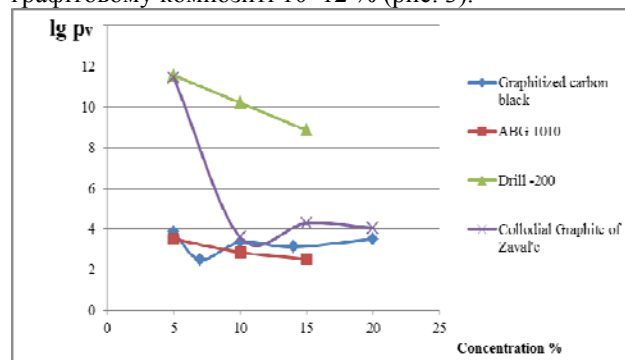


Рис. 3 – Експериментальні дані залежності опору від природи та концентрації струмопровідного наповнювача

Композиційний матеріал, наповнений експериментальним 655 графітом типу «Drill-200» з досить дрібними частинками графіту (менше ніж 200 меш) продемонстрував дуже високе значення питомого опору в порівнянні з вищезгаданою графітизованою сажою, терморозширеним графітом та колоїдним графітовим препаратом Заваллівського родовища.

Крім того, «Drill-200» не демонструє яких-небудь тенденцій до стабілізації опору (провідності). Аналізуючи форму кривої можна принаймні стверджувати, що поріг перколяції з такою добавкою не досягається в діапазоні концентрацій від 5 до 15 %. Крім того, як показують наші дослідження, досягнення порогу перколяції при концентраціях наповнювача більш ніж 15 % незмінно веде до погіршення фізико-механічних властивостей плівок, зменшення гнучкості та ускладнює технологію переробки таких композитів. Таким чином, матеріал «Drill-200» не може бути рекомендований як струмопровідна добавка для гнучких електропровідних шарів в будь-якому випадку.

Опір матеріалів групи 2 (вуглецева тканина: стандартна та модифікована) виявляється на декілька порядків меншим, ніж для матеріалів групи 1 (в залежності від матеріалу і способу модифікації). Так, питомий опір не модифікованої вуглецевої тканини складає $8,26 \cdot 10^{-4}$ Ом·м, а для тканини з нанесеними часточками CuI – $1,2 \cdot 10^{-2}$ Ом·м.

Висновки. Проведені дослідження показали, що електронна провідність матеріалів групи (2) значно вища, ніж провідність групи (1). Це легко зрозуміти, беручи до уваги наявність надійного, високопровідного та стабільного внутрішнього скелету провідності вуглецевої тканини. Вуглецеві наповнювачі (графіт, термічно розширений графіт, ацетиленова сажа, графітизована сажа.) також утворюють так звані "перколяційні кластери" при певному вмісті наповнювача, але провідність такого кластера, як правило, нижча, ніж провідність механічно переплетених волокон вуглецевої тканини. Тим не менш, навіть електропровідність звичайної вуглецевої тканини, як правило, недостатня для фотогальванічних пристроїв, особливо при високих густинах струму, де частина енергії іде на нагрів тканини.

Результати наших досліджень показують, що модифікація вуглецевої тканини за допомогою деяких наночастинок металів може суттєво змінювати її провідність в залежності від типу модифікатора. Така модифікація може бути досягнута шляхом послідовного просочування звичайної вуглецевої тканини з розчинів, що містять ці наночастинок.

Таким чином, наші попередні тестування показали, що такі гнучкі, міцні й електропровідні шари, на основі вуглецевої тканини, модифікованої наночастинками металів і полімеру наповненого вуглецевими наповнювачами може знайти практичне застосування для ОСЕ, ФК, ФЕ, ФЕХ пристроїв.

Подяка. Автори хотіли б подякувати Міністерство освіти і науки України за фінансову підтримку цієї роботи в рамках держбюджетної теми 16.02.36 ДБ.

Список літератури: 1. *Bedeloglu, A.* A Photovoltaic Fiber Design for Smart Textiles [Текст] / *Bedeloglu A., Demir A., Bozkurt Y., Sariciftci N. S.* // Textile Research Journal. – 2011. – Vol. 80. – P. 1065 – 1074. 2. *Singh, M. K.* Flexible Photovoltaic Textiles for Smart Applications [Текст] / *Singh M. K.* // Solar Cells - New Aspects and Solutions, Edited by Prof. Leonid A. Kosyachenko. – 2011. – P. 43-68. 3. *Казанский, А. Г.* Основные направления и перспективы развития тонкопленочных солнечных элементов [Текст] / *А. Г. Казанский* // Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. – 2013. – С. 1-37. 4. *Мачулін, В.* Соляна енергетика: порядок денний для світу та України [Текст] / *Мачулін В., Литовченко В., Стріха М.* // Вісник НАНУ. – 2011. – №5. – С. 30-39. 5. *Блайт, Э. Р.* Электрические свойства полимеров [Текст] / *Блайт Э. Р., Блур Д.* [перевод с английского под ред. Шевченко В. Г.]. – М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2008. – С. 376. 6. *Ларичев, Т. А.* Закономерности формирования микрочастиц AgI и CuI [Текст] / *Ларичев Т. А., Дягилев Д. В., Просвиркина Е.*

В., Харченко Е. Н., Сахарчук Ю. П. // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 80-83. 7. ГОСТ 6433.2-71 Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения электрического сопротивления при постоянном напряжении. – Взамен ГОСТ 6433 – 65 ; введ. 1972–07–01. – СССР. – С. 23. 8. *Луцкейкин, Г. А.* Методы исследования электрических свойств полимеров [Текст] / *Г. А. Луцкейкин.* – М.: Химия. –1988. – С. 19-21. 9. *Barsukov, I. V.* Novel materials for electrochemical power sources – introduction of PUREBLACK[®] Carbons [Текст] / *Barsukov I. V., Gallego M. A., Doninger J. E.* // J. Power Sources. – 2006. – № 2 – P. 288-299. 10. *Zavalyevskiy graphite. Graphite grades, Ukraine* [Электронный ресурс]: Web-site: <http://zvgraphit.com.ua/en/chapter/view/1739/>.

Bibliography (transliterated): 1. *Bedeloglu, A., Demir, A., Bozkurt, Y., Sariciftci, N. S.* (2011). A Photovoltaic Fiber Design for Smart Textiles. J. Textile Research Journal, Vol. 80, 1065-1074. 2. *Singh, M. K.* (2011). Flexible Photovoltaic Textiles for Smart Applications. Solar Cells - New Aspects and Solutions, Edited by Prof. Leonid A. Kosyachenko, 43-68. 3. *Kazanskiy, A. G.* (2013). The main directions and aspects of development of thin film for solar cells. Moscow State University by M. V. Lomonosov, 1-37. 4. *Machulin, V., Litovchenko, V., Striha, M.* (2011). Solar power: Agenda for the world & Ukraine. J. News of NASU, №5, 30-39. 5. *Blythe, T.* (2008). Electrical properties of polymers [translated from English ed. Shevchenko V. G.]. Moscow: Publishing house FIZMATLIT, 376. 6. *Larichev, T. A., Diaghilev, D. V., Prosvirkina, E. V., Kharchenko, E. N., Saharchuk, Y. P.* (2010). Regularity of formation of AgI and CuI microparticles. J. Polzunovsky Gazette, № 3, 80-83. 7. State Standard 6433.2-71. (1972). The rigid electrical insulating materials. Methods for determining the electrical resistance at a constant voltage. Instead of State Standard 6433 – 65, 23. 8. *Lusheykin, G. A.* (1988). Methods for studying the electrical properties of polymers. Moscow: Publishing house Chemistry, 19-21. 9. *Barsukov, I. V., Gallego, M. A., Doninger, J. E.* (2006). Novel materials for electrochemical power sources – introduction of PUREBLACK[®] Carbons. J. Power Sources, № 2, 288-299. 10. *Zavalyevskiy graphite. Graphite grades, Ukraine*, Web-site: <http://zvgraphit.com.ua/en/chapter/view/1739/>.

Надійшла (received) 27.05.2015

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Барсуков Вячеслав Зиновьевич - доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой, Киевский национальный университет технологий и дизайна, кафедра «Электрохимической энергетики и химии»; тел.: (044) 256-21-02; e-mail: vbarsukov@i.ua.

Барсуков Вячеслав Зиновійович - доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри, Київський національний університет технологій та дизайну, кафедра «Електрохімічної енергетики та хімії»; тел.: (044) 256-21-02;

Barsukov Viacheslav Z., Professor, Dr. Sc. (Chemistry), head of Department, Kyiv National University of Technologies and Design, Department «Electrochemical Power Engineering & Chemistry»; tel.: (044) 256-21-02;

Сеник Ілона Владимировна - аспирант, научный сотрудник, Киевский национальный университет технологий и дизайна, кафедра «Электрохимической энергетики и химии»; e-mail: Iлона_Senyk@i.ua.

Сеник Ілона Володимирівна - аспірант, науковий співробітник, Київський національний університет технологій та дизайну, кафедра «Електрохімічної енергетики та хімії»; e-mail: Iлона_Senyk@i.ua.

Senyk Ilona V. – PhD-student, researcher, Kyiv National University of Technologies and Design, Department «Electrochemical Power Engineering & Chemistry»; e-mail: Iлона_Senyk@i.ua.

Савченко Богдан Михайлович - доктор технических наук, профессор, Киевский национальный университет технологий и дизайна, кафедра «Прикладной экологии, технологии полимеров и химических волокон»; тел.: (067) 246-33-26; e-mail: 1079@ukr.net.

Савченко Богдан Михайлович - доктор технічних наук, професор, Київський національний університет технологій та дизайну, кафедра «Прикладної екології, технології полімерів і хімічних волокон»; тел.: 067- 246-33-26; e-mail: 1079@ukr.net.

Savchenko Bogdan M. - doctor of technical sciences, professor, Kyiv National University of Technology and Design, Department of «Applied ecology, technology, polymers and fibers»; tel.: 067-246-33-26; e-mail: 1079@ukr.net.

Шпак Юрий Валентинович - студент, Киевский национальный университет технологий и дизайна, кафедра «электрохимической энергетики и химии»; e-mail: iamferomon@gmail.com.

Шпак Юрій Валентинович - студент, Київський національний університет технологій та дизайну, кафедра «Електрохімічної енергетики та хімії»; e-mail: iamferomon@gmail.com.

Shpak Yuri V. - student of Kyiv National University of Technologies and Design, Department «Electrochemical Energy and Chemistry»; e-mail: iamferomon@gmail.com.

Драган Дмитрий Романович - студент, Киевский национальный университет технологий и дизайна, кафедра «электрохимической энергетики и химии»; e-mail: dima_dragan@inbox.ru.

Драган Дмитро Романович - студент, Київський національний університет технологій та дизайну, кафедра «Електрохімічної енергетики та хімії»; e-mail: dima_dragan@inbox.ru.

Dragan Dmytro R. - student of Kyiv National University of Technologies and Design, Department «Electrochemical Energy and Chemistry»; e-mail: dima_dragan@inbox.ru.