

М. А. ВОЛЫНЕЦ, У. Е. ГОГА, Т. А. ТУМАНОВ

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ХСЛ: СИНТЕЗ И ВЛИЯНИЕ ОСТАТОЧНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА

Представлены результаты синтеза и исследования углеродных композиций на основе смеси сажи и графита в качестве проводящего наполнителя, а также нитроцеллюлозы и химически стойкого лака (ХСЛ) в качестве связующих компонентов. Растворителями выступали этилацетат и ацетон. Пасту наносили на стеклянные подложки с последующей сушкой при 60 °С. Установлено, что сопротивление образцов изменяется во времени: сразу после нанесения оно составляло 380 Ом, через двое суток снизилось до 240 Ом, а через неделю достигло 220 Ом. Падение сопротивления обусловлено испарением остаточного растворителя, приводящим к усадке пленки и улучшению контакта между частицами проводящего наполнителя. Полученные результаты необходимо учитывать при разработке технологии формирования стабильных композитных электродов на основе углеродных наполнителей.

На сегодняшний день повсеместное употребление углеродных проводящих паст при ремонте электронных изделий и формировании резистивных элементов не ставится под сомнение. Одним из наиболее исследуемых направлений применения и улучшения углеродных паст является создание и оптимизация таких паст для приборов оптоэлектроники, таких как гибридные солнечные элементы [1]. Углеродная паста, представляющая собой смесь углеродного порошка и подходящего жидкого связующего (или смеси связующих веществ), является одним из наиболее распространенных материалов для электродов, изготавливаемых в лабораторных условиях, и представляет собой наиболее гибкую основу для химических и биологических модификаций [2].

Благодаря многофункциональной природе углеродсодержащих материалов, они являются весьма привлекательными для различных слоев перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) [3]. Известно, что стабильность перовскитов в составе ПСЭ недостаточна для их промышленного применения и проблемы ее повышения до сих пор являются актуальной задачей [4]. Материалы на основе углерода, применяемые при создании ПСЭ, могут существенно повышать их стабильность [3]. Другим существенным преимуществом углеродных материалов на основе проводящих паст для формирования контактов является возможность исключения из конструкции ПСЭ дырочного транспортного слоя. За счет уменьшения количества слоев в конструкции солнечного элемента снижается количество операций, что улучшает технологичность и удешевляет производство [5].

Основная проблема проводимости углеродных паст заключается в том, что для получения углеродной пасты приходится использовать непроводящие полимеры в качестве связующего [1]. Среди органических полимеров нитроцеллюлоза, растворенная в подходящей смеси растворителей (например, ацетон – циклогексанон), образует углеродные пасты с превосходной механической целостностью и регулируемой вязкостью, что особенно выгодно для технологии трафаретной печати [6]. Введение производных целлюлозы в перовскитные солнечные элементы обеспечивает пассивацию дефектов на границах зерен за счет водородных связей, что снижает безызлучательную рекомбинацию и улучшает стабильность. В данном контексте нитроцеллюлоза выполняет роль связующего: загущает пасту и после высыхания формирует прочную пространственную сетку, которая предотвращает расслоение и рассыпание слоя, а также обеспечивает адгезию к стеклу [7].

Главным недостатком использования производных целлюлозы и аналогичных полимеров является их изолирующие свойства, которые ухудшают электропроводность пасты. Чтобы этого избежать, требуется подбор таких материалов, которые одновременно пассивировали бы дефекты и обеспечивали перенос заряда. [7]. Для решения проблемы, вызванной снижением проводимости из-за изолирующей природы связующих полимеров, применяют добавки металлических и полупроводниковых порошков. Однако это, несомненно, снижает адгезионное и технологическое качество пасты [1], одновременно удорожая ее. Необходимы новые способы модификации углеродных паст, чтобы найти баланс при использовании смеси связующих, чтобы при сохранении адгезии, защитных свойств и необходимой структурированности обеспечить высокую электропроводность материала.

Экспериментальные результаты и обсуждение. В качестве проводящих компонентов использовали 90 мг сажи и 30 мг графита. Связующим выступила комбинация 30 мг нитроцеллюлозы и 30 мг химически стойкого лака (ХСЛ). В качестве растворителей применяли 500 мкл этилацетата и 250 мкл ацетона. Порядок приготовления пасты был следующим: сначала связующие смешивали с растворителями, затем добавляли проводящие компоненты. Смешение проводили в ультразвуковой ванне *Skymen ZX-009* (мощность 60 Вт, частота 40 кГц, рабочий объем чаши 1 л) в течение 10 минут при температуре 35–45 °С. После перемешивания пасту наносили на предметное стекло с контактными площадками из алюминиевой фольги. Нанесенный слой сушили на плитке при температуре 60 °С в течение нескольких минут. Затем аналогичным образом наносили и высушивали второй слой.

Для расчета удельного электрического сопротивления материала необходимо точно знать геометрические параметры сформированного слоя. На схеме (рисунок 1) обозначены основные линейные размеры: длина l , ширина d и толщина слоя H .



Рисунок 1 – Схематичное изображение углеродной пасты, нанесённой на стеклянную подложку, с указанием геометрических параметров слоя углеродной пасты (l – длина, d – ширина, H – толщина слоя) (а) и фото образца (б)

Измерение сопротивления производили с помощью мультиметра. Значения сопротивления сразу после нанесения составило 380 Ом, через два дня – 240 Ом, через неделю – 220 Ом.

Зависимость поверхностного сопротивления углеродной пасты от времени после нанесения на стеклянную подложку отображена на графике (рисунок 2).

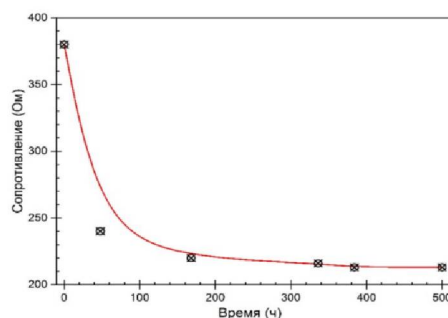


Рисунок 2 – Зависимость сопротивления углеродной пасты от времени после нанесения на стеклянную подложку

Толщина образцов была найдена двумя способами: с помощью штангенциркуля (с ценой деления 0,05 мм) и оптического микроскопа *Levenhuk 0701m0417*.

Удельное сопротивление (ρ) рассчитывается по формуле:

$$\rho = \frac{R \cdot d \cdot H}{l}, \quad (1)$$

где R – сопротивление образца, l – длина, d – ширина и H – толщина слоя.

Спустя две недели выдержки, когда система стабилизировалась, было рассчитано удельное сопротивление (ρ) сформировавшегося слоя, которое составило 21,33 Ом·м.

Поверхностное сопротивление было измерено четырехзондовым методом. Поверхностное сопротивление первой и второй системы составило 175 Ом/□ и 280 Ом/□ соответственно.

Падение сопротивление у образца можно объяснить тем, что время сушки оказалось недостаточным для полного удаления растворителя и по мере испарения остаточного растворителя при естественной сушке пленка дает усадку. Даже после окончательного удаления растворителя полимерная матрица продолжает медленно релаксировать. При этом связи полимеров продолжают перестраиваться: уменьшается свободный объем полимера, формируются дополнительные поперечные связи и снимаются внутренние напряжения. Это приводит к дополнительной усадке [8]. За счет непосредственного соприкосновения частицы проводящего наполнителя подходят ближе друг к другу, образуя большее количество проводящих каналов, что способствует снижению электрического сопротивления композита [9].

Выводы. Таким образом, в данной работе были синтезированы электропроводящие углеродные композиции на основе нитроцеллюлозы и ХСЛ. Установлено, что сопротивление синтезированных образцов изменяется во времени: уменьшилось в 1,7 раза через две недели. Полученные результаты необходимо учитывать при разработке технологии формирования стабильных углеродных электродов с воспроизводимыми характеристиками. Дальнейшее применение синтезированных композиций перспективно в оптоэлектронных устройствах, в частности в перовскитных солнечных элементах (ПСЭ), где требуется сочетание высокой проводимости, адгезионной прочности и химической стабильности электродных материалов. Предложенный состав проводящей углеродной пасты с соотношением графита и сажи 3:1 может рассматриваться как перспективный кандидат для интеграции в структуру ПСЭ [10]².

Список литературы

1. Zhang, X. Recent Progress of Carbon-Based Inorganic Perovskite Solar Cells: From Efficiency to Stability / X. Zhang, X. Zhang, H. Wang [et al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2023. – Vol. 13, № 33. – P. 2201320. – DOI: 10.1002/AENM.202201320.
2. New Approaches to the Characterization of Carbon Paste Electrodes Using the Ohmic Resistance Effect and Qualitative Carbon Paste Indexes / T. Mikysek, I. Švancara, K. Kalcher [et al.] // *Analytical Chemistry*. – 2009. – Vol. 81, № 15. – P. 6327–6333. – DOI: 10.1021/ac9004937.
3. Hadadian, M. The role of carbon-based materials in enhancing the stability of perovskite solar cells / M. Hadadian, J. H. Smätt, J. P. Correa-Baena // *Energy & Environmental Science*. – 2020. – Vol. 13, № 5. – P. 1377–1407. – DOI: 10.1039/C9EE04030G.
4. A Review of Perovskites Solar Cell Stability / R. Wang, M. Mujahid, Y. Duan [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2019. – Vol. 29, № 47. – P. 1808843. – DOI: 10.1002/ADFM.201808843.
5. Mashreghi, A. Improving perovskite/carbon interfacial contact in carbon based perovskite solar cells by changing two-step spin coating sequence / A. Mashreghi, K. Maleki // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2018. – Vol. 87. – P. 92–99. – DOI: 10.1016/j.mssp.2018.07.014.
6. Švancara, I. Carbon paste electrodes in the new millennium / I. Švancara, A. Walcarius, K. Kalcher, K. Vytřas // *Central European Journal of Chemistry*. – 2009. – Vol. 7, № 4. – P. 598–656. – DOI: 10.2478/s11532-009-0097-9.
7. Bifunctional Cellulose Interlayer Enabled Efficient Perovskite Solar Cells with Simultaneously Enhanced Efficiency and Stability / Z. Zhang, C. Wang, F. Li [et al.] // *Advanced Science*. – 2023. – Vol. 10, № 12. – P. e2207202. – DOI: 10.1002/advs.202207202
8. Physical Aging Behavior of a Glassy Polyether / X. Monnier, S. Marina, X. Lopez de Pariza [et al.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13, № 6. – P. 954. – DOI: 10.3390/polym13060954.
9. Philip, B. The impact of solvent characteristics on performance and process stability of printed carbon resistive materials / B. Philip, E. Jewell, D. Worsley // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2016. – Vol. 13, № 5. – P. 911–920. – DOI: 10.1007/s11998-016-9802-8.
10. Carbon-based electrodes for perovskite solar cells / M. Que, B. Zhang, J. Chen [et al.] // *Materials Advances*. – 2021. – Vol. 2, № 17. – P. 5560–5579. – DOI: 10.1039/D1MA00352F.

²Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь (гранты № 26-3086 М и № 26-3092 М).

This article briefly describes the synthesis of carbon paste compositions based on a mixture of carbon black and graphite with nitrocellulose and chlorosulfonated polyethylene. It was found that the sheet resistance of the samples changes over time. Such carbon pastes are of great interest for the development of low-cost and stable electrodes in perovskite solar cells.

Вольнец Мария Андреевна, студент 3 курса Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, volynetsmaria1@mail.ru.

Гога Ульяна Егоровна, студент Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, u.turovets@bsuir.by.

Туманов Тимур Андреевич, студент Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, timur.andreevi4.tumanov@gmail.com.

Научный руководитель – *Позняк Александр Анатольевич*, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры электронной техники и технологии Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, poznyak@bsuir.by.