

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
(НИТУ МИСИС)

ТАМБУРА Мамаду

**ФОРМИРОВАНИЕ ТОКОПРОВОДЯЩЕГО ЗАЩИТНОГО ГИДРОФОРБНОГО
ПОКРЫТИЯ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ С ГРАФЕНОМ**

СПЕЦИАЛОСТЬ

2.2.3. Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной техники

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ

кандидат физико-математических наук
Гостева Екатерина Александровна

Москва - 2025

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Использование солнечной энергетики особенно перспективно в западноафриканском регионе [1]. Один из параметров, который влияет на эффективность солнечных элементов в этом регионе, является запыление поверхности солнечного элемента [2]. В настоящее время ведется множество работ по решению этой проблемы, каждое из таких решений основывается на различных физических принципах и параметрах, которые необходимо учитывать [3].

В литературе свойства пыли в западноафриканском регионе недостаточно изучены, что делает подбор технологий для эффективной самоочистки поверхности солнечного элемента сложной комплексной задачей. Существуют покрытия, которые комбинируют несколько принципов самоочистки [4], однако они основаны на использовании платины и оксида титана в своей основе, что делает их достаточно дорогими при масштабировании технологии.

Если анализировать физико-химические и физические свойства графена, то он мог бы стать идеальным заменителем металлических составляющих таких покрытий. Также в литературе недостаточное внимание уделено использованию покрытий «графен-полимер» на поверхности солнечных элементов, в частности графена, полученного методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ, CVD).

Целью настоящей диссертационной работы является разработка технологии самоочистки поверхности солнечных элементов, подходящей для условий западноафриканского региона без использования драгоценных металлов или сложных технологических процессов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить характеристики загрязнения, характерного для западноафриканского региона, возникающего на поверхности солнечных элементов и установить подходящий механизм их самоочистки
2. Подобрать полимерный материал, подходящий в качестве матрицы для такого покрытия с учетом использования графеновых структур
3. Разработать технологию изготовления антистатического и гидрофобного покрытия с подбором оптимальных параметров графеновых структур
4. Исследовать стабильность изготовленного покрытия к ультрафиолетовому излучению в естественной среде

Научная новизна

1. Определена природа взаимодействия загрязнения с поверхностью фотовольтаического преобразователя в зависимости от гранулометрического и химического состава частиц.
2. Разработана технология получения финишных (антипылевых) покрытий полиметилметакрилат-графен и полибутилметакрилат-графен на солнечном элементе
3. Получены гидрофобные, антистатические композиционные покрытия «полимер-графен» с величиной удельного сопротивления с 2,8 до 362 кОм/кв. в соответствии с ISO 1853:2018, углом смачивания 100°
4. Разработана методика получения новых антистатических покрытий «полимер-графен» на основе поли(н-бутилметакрилат), устойчивых к ультрафиолетовому излучению

Практическая ценность работы - Результаты работы заключаются в следующем:

1. Впервые создано антистатическое гидрофобное покрытие на основе полибутилметакрилата и графена, снижающее затраты на обслуживание солнечных электростанций в условиях повышенной запыленности (пустыни, промышленные зоны) без использования металлических наполнителей что позволяет избежать использования платины и понизить цену производства.

2. Разработан эффективный метод переноса графена с использованием полибутилметакрилата, повышающий эксплуатационные характеристики композиционных покрытий

3. Разработано композиционное покрытие «полимер-графен», устойчивое к воздействию ультрафиолетового излучения.

Основные положения, выносимые на защиту – В рамках проведенных исследований получены следующие основные результаты, выносимые на защиту:

1. Состав и технология получения композиционного покрытия «полимер-графен», позволяющие реализовать эффективный механизм очистки поверхности фотовольтаических модулей за счет антистатичности и гидрофобности с повышенной устойчивостью к ультрафиолетовому излучению.

2. Методика переноса композитного покрытия «полимер-графен» на поверхность фотовольтаического преобразователя, включающая технологические условия нанесения полимера на предварительно синтезированный графен, полученный методом химического осаждения из газовой фазы на металлическую подложку.

3. Влияние легирования графена на фотокаталитические свойства композитных покрытий «полимер-графен». Легирование графена кислородом ухудшает антистатические и гидрофобные свойства покрытия, в отличие от легирования азотом. Легирование азотом не повышает фотокаталитические свойства.

Апробация работы – Основные результаты диссертации были доложены на следующих конференциях:

1. IX Всероссийская научная молодежная школа-конференция "Химия, физика, биология: пути интеграции" – Москва, Российская федерация, 22 Апреля 2022 «Обзор инкапсулянтов для солнечных панелей»,

2. День возрождения африканской науки Выпуск 2022 – Бамако-Мали – 13 октября -2022 Обзор методов очистки фотоэлектрических модулей в Западной Африке: ситуация в Мали,

3. 23rd SOACHIM Annual Scientific Meeting – Guinea - August 08 - 12, 2023: Study of the physical and chemical oxidations and reductions of graphene,

4. 23rd SOACHIM Annual Scientific Meeting – Guinea - August 08 - 12, 2023: Graphene nanoparticle-based antistatic coating to improve the efficiency of photovoltaic modules,

5. 2nd Sino-Russian Symposium on Chemistry and Materials- May 29–June 1, 2024 Skoltech, Moscow, Russian Federation - Impact of ultraviolet radiation on graphene structure- Poster,

6. 24th SOACHIM Annual Scientific Meeting – Yamoussoukro- Cote d'Ivoire - August 12 - 16, 2024: Characterization of the physical and chemical properties of dust particles on the surface of photovoltaic modules: the case of Mali,

7. 24th SOACHIM Annual Scientific Meeting – Yamoussoukro- Cote d'Ivoire - August 12 - 16, 2024: Granulometric Separation of Soils for Determining the Adhesive Properties of Dust Particles,

8. 24th SOACHIM Annual Scientific Meeting – Yamoussokro- Cote d'Ivoire - August 12 - 16, 2024: Impact of estimating potassium oxides and pyrophosphates on the dielectric properties of dusts,
9. 24th SOACHIM Annual Scientific Meeting – Yamoussokro- Cote d'Ivoire - August 12 - 16, 2024: Impact of ultraviolet radiation on graphene structure,
10. 24th SOACHIM Annual Scientific Meeting – Yamoussokro- Cote d'Ivoire - August 12 - 16, 2024: Photocatalytic effect of graphene
11. 24th SOACHIM Annual Scientific Meeting – Yamoussokro- Cote d'Ivoire - August 12 - 16, 2024: Nitrogen doping of graphene

Основные результаты опубликованы следующих работах:

- 1- Tamboura M., Gosteva E. A. Overview of Factors Affecting Dust Deposition on Photovoltaic Cells and Cleaning Methods // Smart Grid and Renewable Energy. 2024. – Т. 15. – №. 01. – С. 49–78. – DOI. 10.4236/sgre.2024.151004.
- 2- Щербakov К.А., Разумная А.В., Махов М.И., Тихонова Е.А, Чичков М.В., Тамбура М. , Чебан М. Д. Исследование размеров аэрозольных частиц методом осаждения в дистиллированной воде // Нанотехнологии: разработка, применение – XXI век. 2024. Т. 16. № 4. С. 44–51. DOI: <https://doi.org/10.18127/j22250980-202404-05>
- 3- Хлебникова Д.С., Тамбура М., Чичков М.В., Гостева Е.А. Влияние органических растворителей на качество переносимого графена с использованием полибутилметакрилата // Успехи современной радиоэлектроники. 2025. Т. 79. № 11. С. 32–38. DOI: <https://doi.org/10.18127/j20700784-202511-03>
- 4- Tamboura M, Gosteva E.A., Chichkov M.V. //Impact of ultraviolet radiation on graphene structure and PnBMAgraphene antistatic coating. Modern Electronic Materials. 2025. –Т. 11 - №4: С. 1–1. <https://doi.org/10.3897/j.moem.11.4.174536>

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, сформулированы задачи работы, ее научная новизна и выдвигаемые на защиту положения.

Глава 1 представляет собой аналитический обзор литературы, посвященный аспектам потери эффективности за счет загрязнения солнечного элемента и методикам его очистки. Методики очистки классифицируются на активные и пассивные [5]. Основным интерес привлекли пассивные методы очистки, так как не требуют дополнительных трудозатрат.

Основными физическими принципами пассивных методов очистки являются повышение антистатичности поверхности солнечного элемента, повышение интенсивности фотокатализа, гидрофобность и гидрофильность. Рассматриваемые принципы направлены на понижение сил адгезионного взаимодействия между пылью и поверхностью солнечных элементов. В частности, такими силами являются электростатические силы Ван-дер-Ваальса, капиллярные и гравитационные силы. Силы Ван-дер-Ваальса и электростатические силы в общем случае зависят от диэлектрической проницаемости, гравитационные от размеров и формы частиц пыли, а капиллярные от влажности среды. Отсюда следует, что для каждого региона в зависимости от климатических условий, состава почвы и флоры необходимо подбирать эффективный метод пассивной очистки.

В качестве исследуемого региона особый интерес был направлен на западноафриканский регион, в частности Мали, западноафриканскую страну с повышенным солнечным потенциалом, политика которой направлена на развитие солнечной энергетики. Однако, отсутствие в литературе

данных о характеристиках загрязнения солнечных элементов в этом регионе усложняет задачу подбора механизма пассивной отчистки.

В главе 1 также приводится аналитический обзор литературы, посвященный полимерным и углеродным материалам, которые используются в солнечной энергетике. Обычно полимерные материалы используются в качестве инкапсулянтов (герметиков) солнечных элементов. Их основная роль заключается в защите фотоэлемента от внешних воздействий, также покрытие должно иметь соответствующий спектр пропускания. Некоторые из полимеров, такие как полиметилметакрилат, полистирол, полиэтилентерефталат и полидиметилсилоксан, могут заменять защитное стекло.

Полимеры с углеродными цепочками подвержены разрушению под воздействием ультрафиолетового излучения, что ограничивает применение полистирола, полиэтилентерефталата и полиметилметакрилата в качестве наружных покрытий. Однако высокая стоимость производства и сложность технологии синтеза полидиметилсилоксана заставляют отказаться от их использования в качестве покрытий. Полистирол и полиэтилентерефталат обладают высокой механической жесткостью, что будет ограничивать их применение в области гибких полимерных элементов. На основе акрилатных полимеров предлагается разработать антистатическое и гидрофобное покрытие.

Акрилаты обладают высоким удельным сопротивлением, по этой причине на поверхности будет возникать электрический заряд за счет трибоэлектрического эффекта. Для того, чтобы материал начал проявлять себя как антистатик, необходимо снизить его поверхностное сопротивление. Согласно ISO 1853:2018 удельное сопротивление таких покрытий находится в диапазоне 10^5 - 10^{12} Ом/кв. В работах Deschamps *и др.* [6] показано, что при сопротивлении покрытия порядка 10^4 Ом/кв не наблюдается локализации поверхностного заряда. Диапазон 10^9 - 10^{12} Ом/кв считается переходной зоной, где существует возможность скопления зарядов [6].

Создание антистатического покрытия на основе акрилатов можно достичь путем легирования полимерной матрицы наночастицами. Углеродные наночастицы кроме повышения проводимости обладают фотокаталитическими свойствами [7].

В главе 2 представлены результаты исследований свойств пыли на поверхности солнечных элементов. Образцы пыли были собраны с поверхности солнечных панелей в трех равноудаленных населенных пунктах. Размеры частиц были исследованы методом жидкофазного гранулометрического анализа в соответствии с ISO 14887:2000: Подготовка образцов - Процедуры для диспергирования порошков в жидкостях. Стандарт рассматривает подбор жидкостной среды для диспергирования, а также pH раствора и подбор стабилизатора. В качестве среды, была выбрана вода при pH = 7. В качестве стабилизатора используется пирофосфат натрия ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7, 10\text{H}_2\text{O}$) для предотвращения агрегации частиц.

Частицы более 50 мкм были получены путем фильтрации через сито, а фракций 10-50 мкм и меньше 10 мкм были отделены с помощью пипетки Робинсона определив высоту с помощью уравнения Стокса:

$$V = \frac{d^2(\rho_d - \rho_w) \cdot g}{18\mu} \quad (1)$$

где V – скорость седиментации,
 d – диаметр частиц,
 ρ_d – плотность частиц,
 ρ_w – плотность раствора,
 μ – вязкость раствора.

Полученные результаты сведены в таблицу 1. Они показывают, что распределение по размерам неравномерно, однако большинство частиц находится в диапазоне от 10 до 50 мкм.

Таблица 1: Распределение частиц по размерам в образцах

Размер	Е1	Е2	Е3
>50 мкм	30	17	9
10-50 мкм	44	52	59
<10 мкм	26	31	42

В работах [8, 9] показано, что влияние гравитационных сил пренебрежимо мало для частиц размером менее 50 мкм, что позволяет исключить их из рассмотрения.

Анализ размера более мелких частиц проводился с помощью жидкофазного гранулометрического анализа частиц и динамического рассеяния света (ДРС). Было показано, что большинство частиц (особенно мелких) имеют размеры в диапазоне 100-300 нм, что является причиной необходимости разработки гидрофобного и антистатического покрытия.

Форма и однородность частиц пыли исследовались при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6480LV при увеличении $\times 100$, $\times 500$, $\times 2000$ и $\times 5000$.

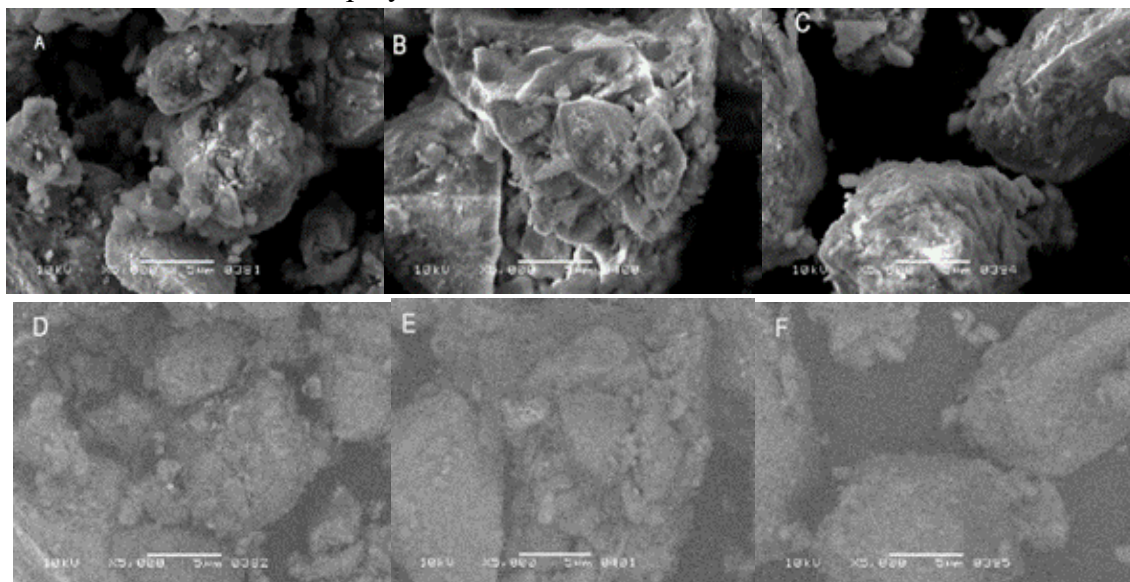


Рисунок 1: Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) изображений частиц пыли X100: А- Е2-Бамако, В- Е1-Сегу, С- Е3-Сикассо - режим SE, D-Е2-Бамако, Е- Е1-Сегу, F- Е3-Сикассо – режим Дифракция отраженных электронов

Исследования показали, что образцы химически однородны. На увеличении $\times 5000$ можно заметить, что частицы состоят из нескольких хлопьевидных слоев. Такая структура может способствовать накоплению частиц воды. В случае накопления воды возможна адгезия частиц пыли к поверхности солнечного модуля за счет капиллярных сил, что приводит к необходимости разработки гидрофобного покрытия. Также возможна сегментация при влажном климате. Чтобы ее избежать используются фотокаталитические покрытия. Однако, с учетом факта, что климат исследуемого региона достаточно сухой, наши работы не направлены на улучшение фотокаталитических свойств покрытия.

Результаты исследования размера частиц методом электронной микроскопии также подтвердили результаты гранулометрического анализа.

Элементный анализ также был проведен методом рентгенфлуоресцентного анализа на ARL Perform'x sequential XRF. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия использовалась для определения состава оксидов металлов в образцах пыли. Метод может использоваться для определения более 80 элементов, однако определение легких элементов, которые являются основными компонентами органических молекул, затруднено, что делает определение содержания таких элементов, как углерод, кислород и водород проблематичным.

Учитывая возможность присутствия в образцах множества различных органических молекул, растений и бактерий, определить их природу и наличие спектроскопическими методами не представляется возможным. Однако, их долю можно оценить с помощью термогравиметрического анализа в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией (TGA-DSC). Поскольку органические соединения могут влиять на диэлектрическую проницаемость частиц пыли, их процентное содержание было определено при помощи термогравиметрического анализа в интервале температур до 300 °C.

В таблице 2 приведены результаты элементного анализа образцов в пересчете на оксиды. Для всех образцов характерна высокая концентрация оксида железа II (Fe_2O_3) к оксиду алюминия (Al_2O_3), в особенности в образцах E2 и E1. Такое соотношение характерно для почв изучаемого региона.

Таблица 2: Результаты рентгенофазового анализа образцов E1, E2 и E3

Elements	E1 (%)	E2(%)	E3(%)
SiO₂	42,1130	30,0706	51,64
Fe₂O₃	21,2881	38,6593	11,97
CaO	18,935	18,7127	11,2
K₂O	4,8468	3,0256	3,17
Al₂O₃	3,7368	3,2985	14,61
P₂O₅	2,7312	0,0008	0,879
TiO₂	1,8972	2,0214	2,47
SO₃	1,2038	1,5824	0,755
MgO	0,6507	0,0006	0,838
Cr₂O₃	0,0972	0,128	0,0294

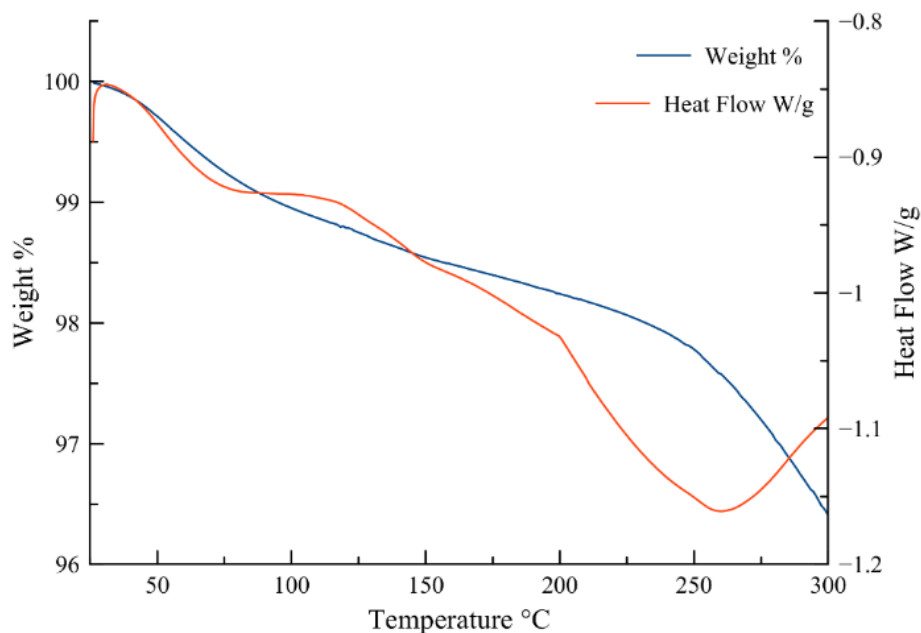


Рисунок 2: TGA-DSC образца E1

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии показывают наличие экзотермического пика между 100 и 150 °C, соответствующего десорбции молекул воды, а эндотермический пик между 220 и 275 °C соответствует возможному разложению органических молекул (рисунок 2). Термический анализ был ограничен 300 °C, чтобы не учитывать потери кислорода из-за фазовых превращений в оксидах металлов. На рисунке 3 показано, что потери массы одинаковы для всех образцов и составляют около 3,5 %.

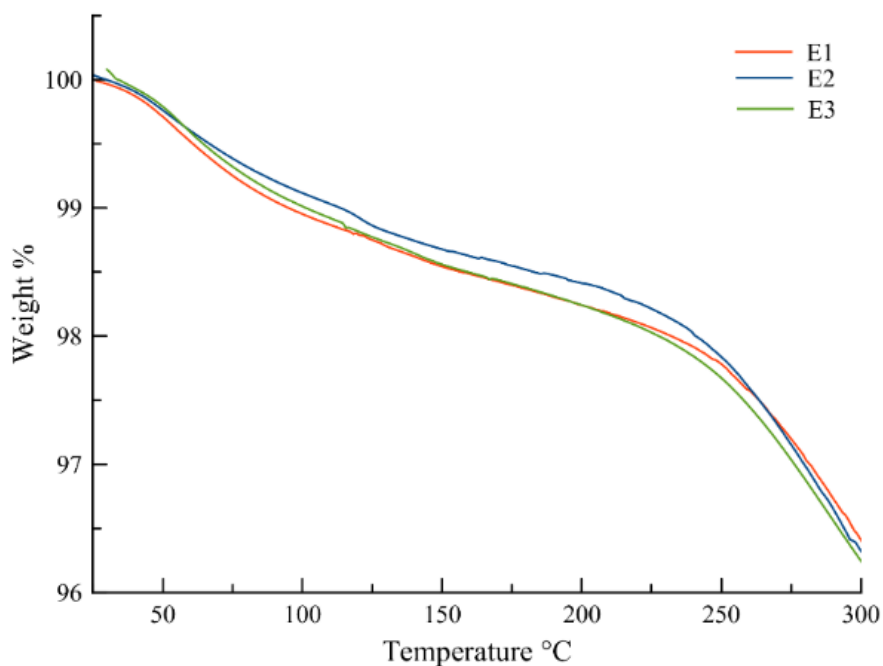


Рисунок 3: TGA образцов E1, E2 и E3

Теоретическая диэлектрическая проницаемость была рассчитана с помощью уравнений Looyena (формула 2) и Neelakantaswamy (формула 3). По причине отсутствия информации о константе, характеризующей пространственное расположение компонентов, формула Лихтреникера (формула 4) не использовалась.

$$\varepsilon_m^{\frac{1}{3}} = \sum_{i=1}^n v_i \varepsilon_i^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

$$\varepsilon_m = \prod_{i=1}^n \varepsilon_i^{v_i} \quad (3)$$

где ε_m – диэлектрическая постоянная смеси,
 ε_i – диэлектрическая постоянная каждого компонента,
 v_i – объем данного компонента.

$$\varepsilon^x = \theta_1 \cdot \varepsilon_1^x + \theta_2 \cdot \varepsilon_2^x \quad (4)$$

где ε^x – диэлектрическая проницаемость смеси,
 ε_1^x и ε_2^x – диэлектрические проницаемости первого и второго компонентов в смеси,
 θ_1 и θ_2 – объемные концентрации первого и второго компонентов в смеси,
 x – константа, характеризующая пространственное расположение компонентов и принимающая значение от +1 до минус 1.

Для расчета диэлектрической проницаемости объекта используются диэлектрические проницаемости каждого компонента. Диэлектрические проницаемости компонентов основных оксидов металлов были взяты из литературных источников. Рентгенофлюоресцентный анализ показал наличие оксида калия и оксида фосфора. В работе [10] присутствием этих оксидов пренебрегают, считая, что в природе они не могут существовать в виде оксидов. Исследование методом рентгенофазового анализа показало наличие рассматриваемых оксидов в почве в агрономии [11] и в геологии [12], где они играют важную роль.

В работе [13] показано, что оксид калия влияет на диэлектрическую проницаемость содержащей его среды, а значит, его необходимо учитывать при оценке диэлектрической проницаемости смеси. Учитывая отсутствие в литературе значения диэлектрической проницаемости для этого оксида были проведены измерения и расчет с использованием уравнения Клаузиуса-Моссотти (уравнение 4), которое устанавливает связь между диэлектрической проницаемостью и молекулярной поляризуемостью материала.

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{N\alpha}{3\varepsilon_0} \quad (4)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость материала,
 N – число молекул в единице объема,
 α – молекулярная поляризуемость.

Для K_2O она составила 1,38. Аналогичный подход был применен к P_2O_5 , его диэлектрическая проницаемость составила 2,17.

Расчеты, проведенные для образца ЕЗ, были сравнены с результатом полученным эмпирическим путем. Для этого пыль была спрессована в таблетку радиусом 5 и толщиной 1 мм,

которая помещалась между двумя электродами, формирующими плоский конденсатор. Конденсатор соединялся с катушкой индуктивности, формируя колебательный контур, частота которого (формула 5) измерялась с помощью векторного анализатора цепей R&S ZнВ4.

$$F = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (5)$$

где F – частота колебательного контура,
 L – индуктивность катушки,
 C – емкость конденсатора с помещенным образцом.

В свою очередь емкость определяется по формуле 6, из которой можно вычислить диэлектрическую проницаемость.

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{d} \quad (6)$$

где ε_0 – электрическая постоянная ($8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м),
 ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость,
 S – площадь электродов,
 d – расстояние между обкладками.

Результаты и расчет отклонения представлены в таблице 3. По ним видно, что учет рассчитанных диэлектрических проницаемостей позволяет повысить точность модели.

Таблица 3: Сравнение теоретической и эмпирической диэлектрической проницаемости E3

Методика	Диэлектрическая проницаемость	Отклонение
Looyenga с K ₂ O и P ₂ O ₅	6,5463	8,54%
Neelakantaswamy с K ₂ O и P ₂ O ₅	6,0478	0,97%
Looyenga без K ₂ O и P ₂ O ₅	7,8904	23,85%
Neelakantaswamy без K ₂ O и P ₂ O ₅	7,3175	18,17%
Экспериментальные данные	5,9875	-

На основе этих результатов были рассчитаны диэлектрические проницаемости с учетом вклада оксидов калия и фосфора. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4: диэлектрическая проницаемость образцов E1, E2 и E3

Methods	E1	E2	E3
Looyenga	6,546	8,53062	6,5463
Mixture	5,9995	7,7863	6,0478

По сравнению с аналогичным исследованием проведенным в северной Африке [10] диэлектрическая проницаемость наших образцов выше. Это можно объяснить повышенным содержанием Fe₂O₃. Повышение диэлектрической проницаемости понижает электростатическое взаимодействие. Однако их можно исключить применением антистатических покрытий.

С учетом климатических условий и свойств пыли подходящее покрытие является антистатическое и гидрофобное покрытие.

Глава 3 посвящена формированию антистатического покрытия полиакрила, легированного углеродным материалом. В качестве акрилатной матрицы используется полиметилметакрилат с молекулярной массой 500 в гранулах размера 185-215 мкм. Так как его мономер включен в список прекурсоров также рассматривался полибутилметакрилат мономер которого легко доступен.

Поли(бутилметакрилат) (PBMA) был синтезирован методом термической полимеризации из бутилметакрилата. Этот метод включает нагревание мономера до образования радикалов при температуре, приближающейся к точке кипения мономера. В зависимости от мономера PBMA может существовать в форме поли n(бутилметакрилата) (PnBMA) или поли t(бутилметакрилата) (PtBMA). ЯМР спектроскопия позволила подтвердить, что синтезированный полимер является PnBMA.

Структуры полимерных веществ так же исследовались методами спектроскопии ИК Фурье и Рамановской спектроскопии. Впервые дана расшифровка рамановских спектров PnBMA.

В третьей главе также исследованы свойства углеродных нанотрубок, графеновых наночастиц и пленок графена полученных методом химического осаждения (ХОПГ) методом Рамановской спектроскопии. Изучено влияние поверхности медной подложки на рост ХОПГ графена. Для использования ХОПГ графена необходимо сравнить медную подложку. Были рассмотрены подходы с использованием персульфата аммония и окисления подложки перекисью водорода, а потом ее травление в уксусной кислоте.

Размер и форма углеродных нанотрубок и наночастиц графена исследовались методом сканирующей электронной микроскопии.

Для введение углеродных наночастиц в полимерную матрицу необходимо подобрать подходящий растворитель. Была рассмотрена возможность использования в качестве растворителя ацетона и диметилформамида, выявлено, что углеродные наночастицы более стабильны в диметилформамиде, однако его испарение занимает больше времени и в нем происходит помутнение полимерной пленки. По этой причине в качестве растворителя был выбран ацетон.

По причине неоднородного распределения нанотрубок в полимерных матрицах и необходимости вводить высокую концентрацию углеродного наполнителя для достижения необходимой проводимости, использования нанотрубок в дальнейшем не рассматривалось.

Углеродные наночастицы вводились в полимерную матрицу в разных весовых концентрациях. Поверхностная проводимость измерялась с помощью 4 зондового метода. На разных точках измерялись вольтамперные характеристики и поверхностное сопротивление.

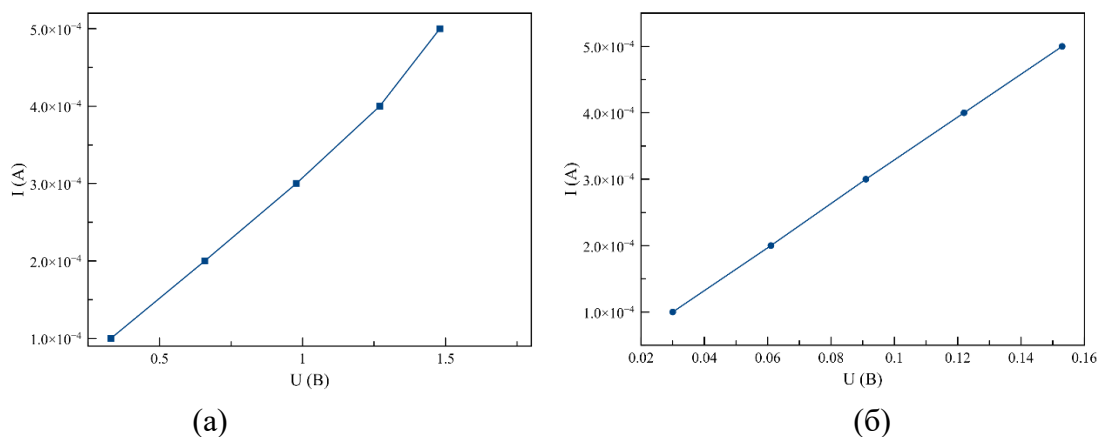


Рисунок 5: вольт-амперные характеристики ПММА-Графена (а) и ПнБМА-Графена (б) при 20%

Результаты измерений представлены в таблице 5. Получение антистатические покрытия достаточно темные по причине высокого содержания графеновых наночастиц и не подходят для наших задач.

Таблица 5 поверхностное сопротивление полимерных покрытия									
% графена	0%	2,5%	5%	7,5%	10%	12,5%	15%	17,5%	20%
ПнБМА Ом/□	-	-	-	-	$7 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^3$
ПММА Ом/□	-	-	-	-	-	-	-	$16 \cdot 10^4$	$14 \cdot 10^4$

Для выявления механизма воздействия между полимерной матрицей и графеном был осуществлен перенос графена с помощью ПММА и ПнБМА. В литературе [14, 15] показано, что среди множества полимеров для переноса графена ПММА является более оптимальным. Однако это не исключает повреждения структуры графена при переносе, что может объясняться образованием химической связи между полимером и графеном.

Результаты исследования методом рамановской спектроскопии (рисунок 6 и 7) показывают, что ПнБМА лучше сохраняет структуру, а значит и электрические свойства графена.

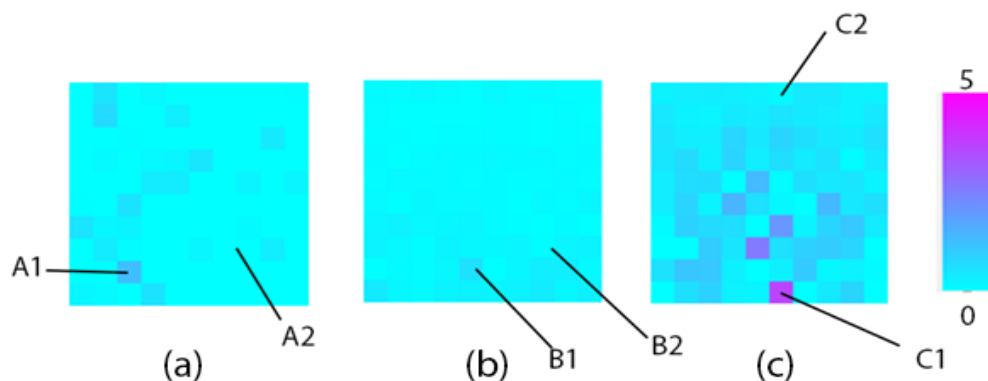
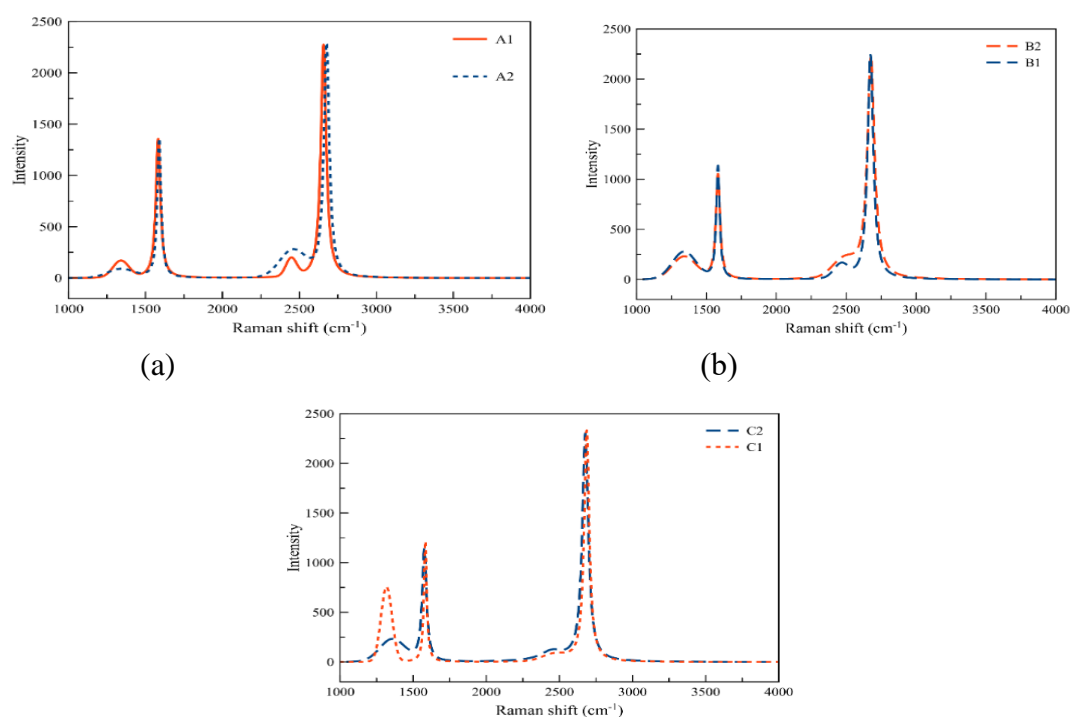


Рисунок 6 – Картирование соотношения ID/IG до переноса (а), после переноса с использованием ПнБМА (b) и после переноса с использованием ПММА (с).



(с)

Рисунок 7 – Рамановские спектры графена до переноса (а) после переноса с PnBMA (b) после переноса с ПММА (с)

Для формирования покрытия «ПнБМА-химически осажденный графен» был подобран режим термической обработки. Оптимальная температура составляла 130 °С, что соответствует режиму, который использовался при переносе. Эта температура немного выше температуры стеклования ПММА.

В ходе исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) было показано, что эта температура не соответствует никаким фазовым переходам в ПнБМА. Однако при температуре стеклования ПнБМА (20 °С) практически отсутствует адгезия с графеном на медной подложке.

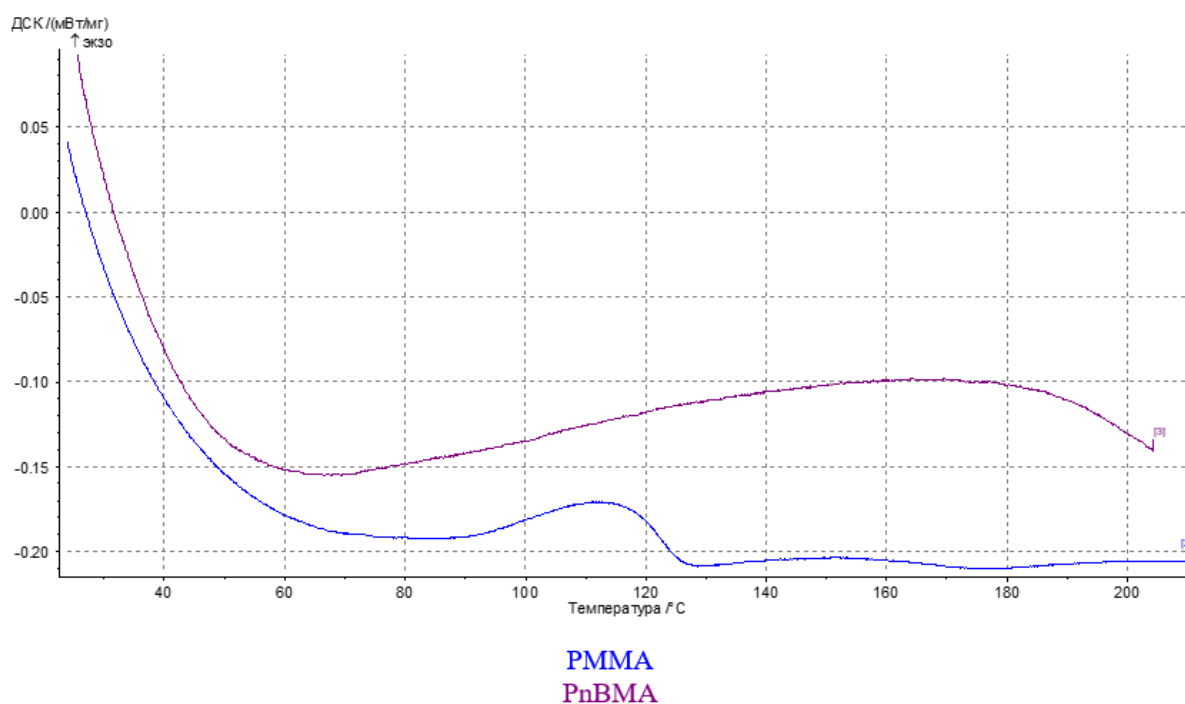


Рисунок 8 – ДСК ПММА и ПнБМА

Для подбора оптимальных параметров покрытия была измерена зависимость поверхностного сопротивления от времени термической обработки (рисунок 9). Результаты показали, что оптимальные свойства достигаются после 30 минут обработки.

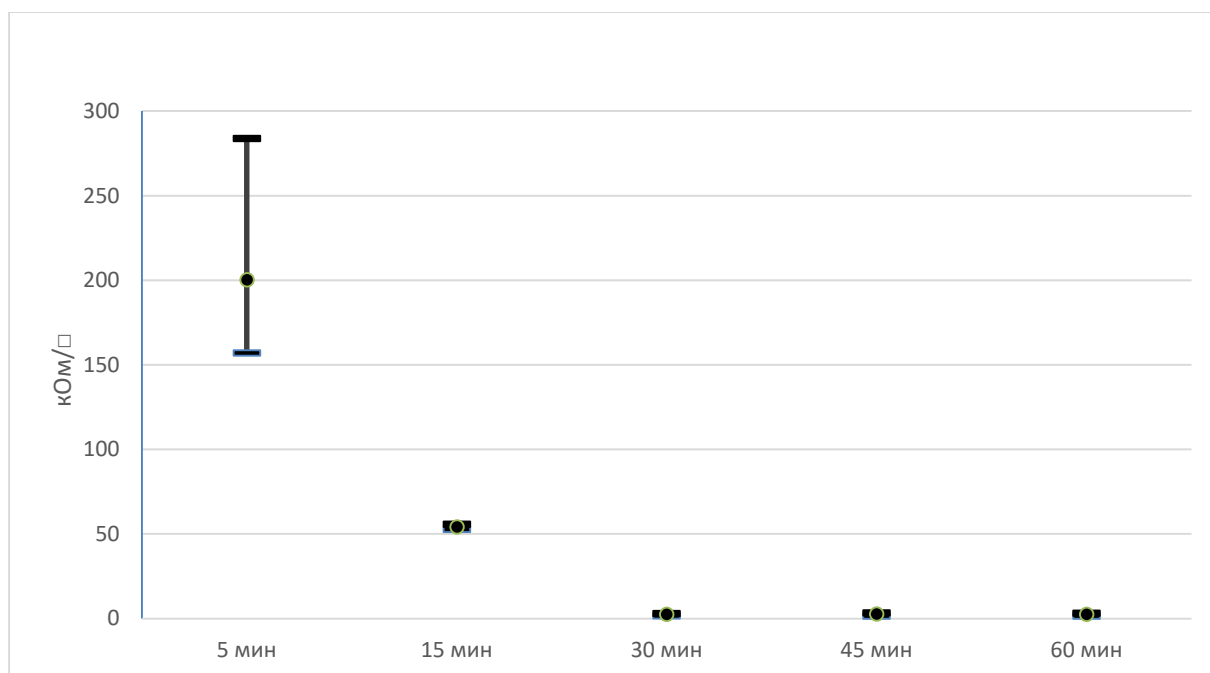


Рисунок 9 – Зависимость поверхностного сопротивления от времени термической обработки

Исследование ВАХ покрытия, полученного таким способом (рисунок 10), позволило определить его поверхностное сопротивление, 8 кОм/□. Такое покрытие можно отнести к нижней грани антистатиков.

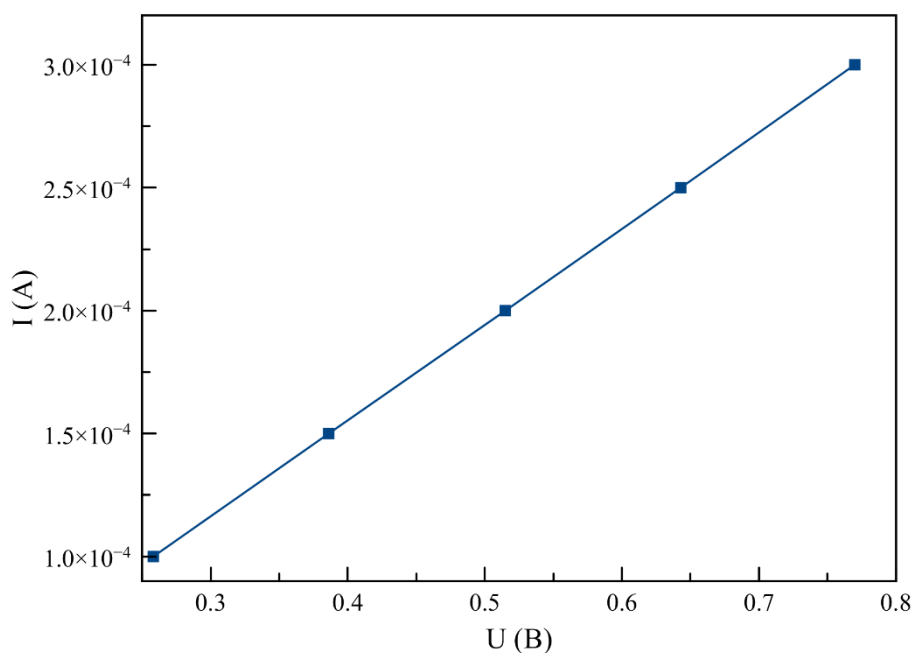


Рисунок 10 – ВАХ ПнБМА-ХОПГ

Был исследован спектр пропускания стекла и системы «стекло-покрытие» (рисунок 11), показано, что поглощение увеличивается на 2% в диапазоне длин волн 350-2500 нм. Полученное покрытие также обладает гидрофобными свойствами (рисунок 12)

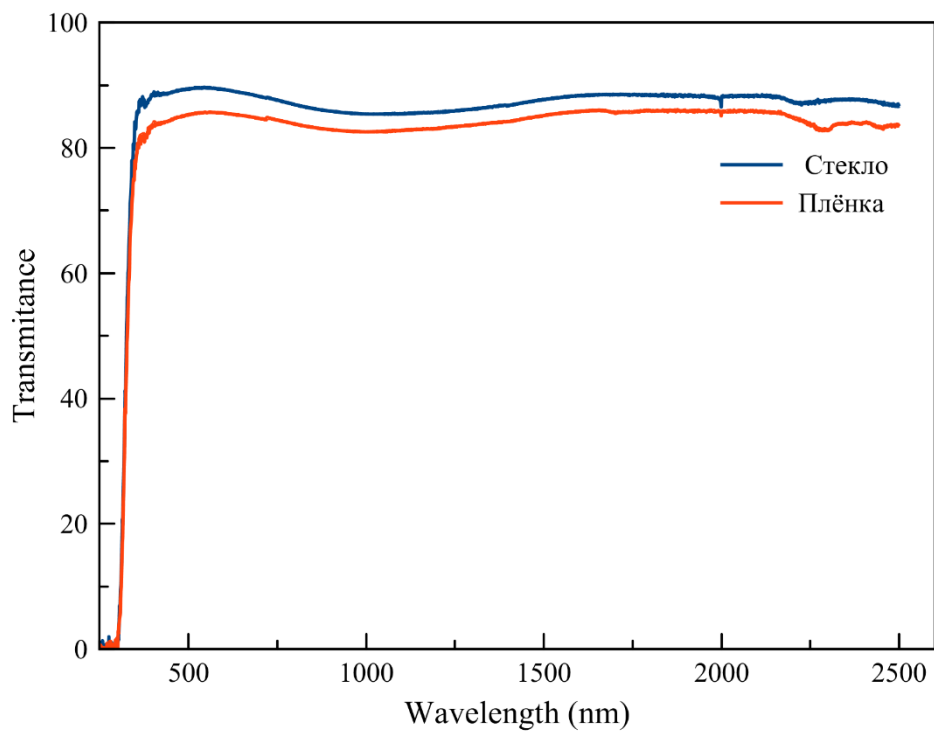


Рисунок 11 – Спектр пропускания пленки ПнБМА-Графен

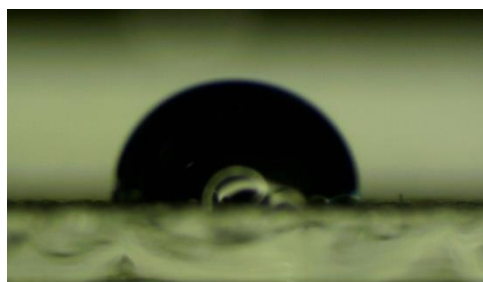


Рисунок 12 – Гидрофобные свойства покрытия

Одним из недостатков графена является его неустойчивость к ультрафиолетовому излучению [16]. Было показано, что разрушение графеновой структуры в первую очередь зависит от природы подложки на которую нанесен графен. На полимерной подложке разложение происходит частично, покрытие при этом остается в пределе антистатика (рисунок 13 и 14).

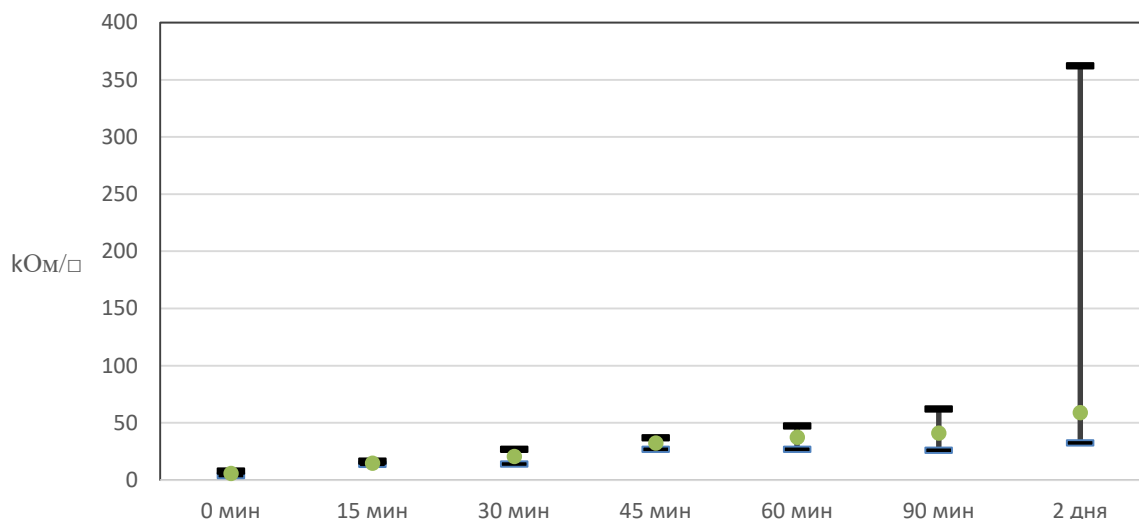


Рисунок 13 – Эффективность однослойного графена на полимере под воздействием УФ излучения

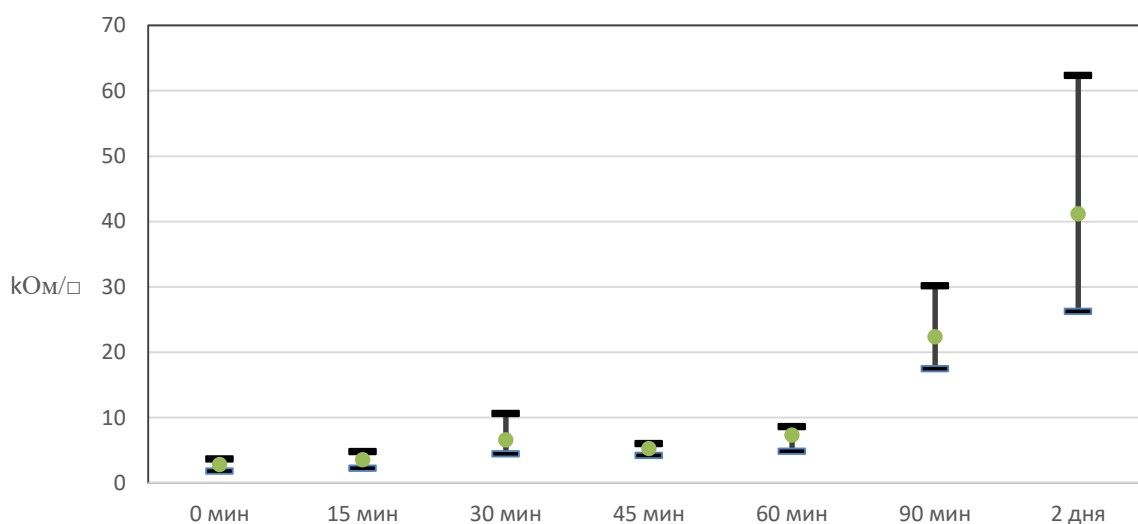


Рисунок 14 – Эффективность многослойного графена на полимере под воздействием УФ излучения

Однако УФ излучение изменяет гидрофобные свойства покрытия, и оно становится супергидрофильным за счет функционализаций графена.

Также в третьей главе рассматривается легирование графеновой структуры для понижения проводимости. Самым распространенным методом легирования графеновой структуры является окисление графена. Для наночастиц используется обновленный метод Хаммерса. Окисление данным методом схоже с окислением в плазме (рисунок 15) и больше подходит для графена, полученного методом ХОФГ.

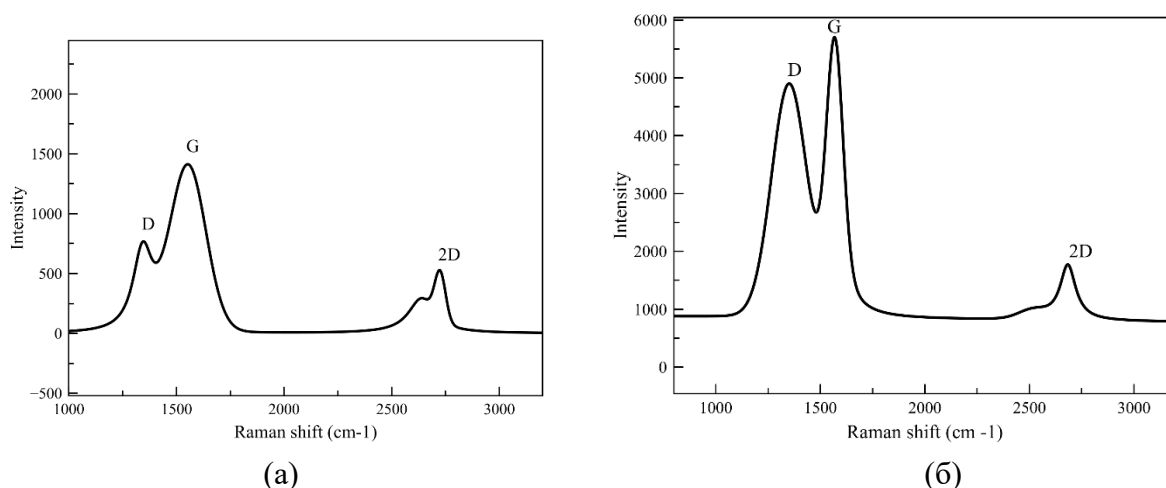


Рисунок 15: Химическое (а) и плазменное (б) окисление наночастиц графена

Легирование графена кислородом приводит к возникновению неравномерностей удельного сопротивления на поверхности покрытия. Некоторые области остаются в пределах антистатичности в то время, как другие выходят за ее пределы. Также показано, что поверхностный потенциал в некоторых точках выше, чем у полимера. При легировании азотом распределение удельного сопротивления равномерно (2-3 кОм/□), а также снижается работа выхода по сравнению с простым графеном.

Несмотря на то, что в рассматриваемом регионе фотокаталитические свойства не являются основными в покрытиях было обнаружено их наличие (рисунок 16), однако они уступают аналогам на основе оксиде титана.

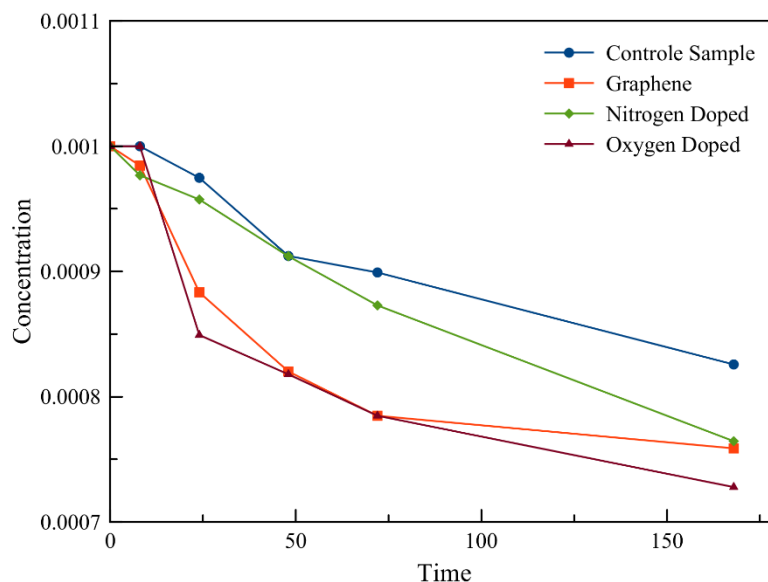


Рисунок 16: Фотокаталитические свойства покрытий.

Заключение

1. Впервые разработана технология формирования композиционного антистатического фотокаталитического покрытия «полимер-графен» на основе поли-н-бутилметакрилата для реализации метода пассивной очистки поверхности фотоэлектрического преобразователя от запыления для условий западноафриканского региона (BSh, Aw по Кеппену). Показано, что размер

большинства частиц находится в диапазоне 10-50 мкм, в комбинации с заданными климатическими условиями наиболее существенный вклад в силы адгезии к поверхности фотовольтаического модуля вносит электростатическое взаимодействие. Предложена модель расчета эффективной диэлектрической проницаемости загрязнения на основе анализа элементного состава в пересчете на оксиды, расхождение с экспериментальными данными составило не более 1%.

2. Предложен эффективный механизм самоочистки, основанный на формировании на поверхности фотовольтаического преобразователя прозрачного полимерного проводящего покрытия без использования металлических наполнителей.

3. В случае реализации модели «полимер-монослойный графен» при переносе графена, синтезированного методом химического осаждения из газовой фазы, с поверхности металлической подложки на поверхность фотовольтаического элемента при использовании поли-н-бутилметакрилата величина удельного сопротивления покрытий составила 20 кОм/кв при толщине пленок порядка 600 нм. Полученные покрытия имели соизмеримую величину пропускания в диапазоне длин волн 350-2500 нм порядка 85%, что делает возможным их применение в качестве защитного покрытия поверхности фотовольтаических элементов.

4. Ускоренные испытания стойкости композиционного покрытия «поли-н-бутилметакрилат-графен» к воздействию ультрафиолетового излучения со спектральным максимумом порядка 290-320 нм при температуре 60 °С в течение часа показали рост удельного сопротивления с 2,8 до 62·кОм/кв для многослойного и с 5,9 до 362 кОм/кв для однослойного графена, что удовлетворяет требованиям ISO 1853:2018 к значениям удельного сопротивления для антистатических покрытий.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Ibrahim I. D., Hamam Y., Alayli Y., Jamiru T., Sadiku E. R., Kupolati W. K., Ndambuki J. M., Eze A. A. A review on Africa energy supply through renewable energy production: Nigeria, Cameroon, Ghana and South Africa as a case study // *Energy Strategy Reviews*. 2021. – Т. 38. – С. 100740. – DOI. 10.1016/j.esr.2021.100740.
2. Aljdaeh E., Kamwa I., Hammad W., Abuashour M. I., Sweidan T., Khalid H. M., Muyeen S. M. Performance Enhancement of Self-Cleaning Hydrophobic Nanocoated Photovoltaic Panels in a Dusty Environment // *Energies*. 2021. – Т. 14. – №. 20. – С. 6800. – DOI. 10.3390/en14206800.
3. Lu H., Zheng C. Comparison of Dust Deposition Reduction Performance by Super-Hydrophobic and Super-Hydrophilic Coatings for Solar PV Cells // *Coatings*. 2022. – Т. 12. – №. 4. – С. 502. – DOI. 10.3390/coatings12040502.
4. Chen D. [и др.]. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review // *Journal of Cleaner Production*. 2020. – Т. 268. – С. 121725. – DOI. 10.1016/j.jclepro.2020.121725.
5. Tamboura M., Gosteva E. A. Overview of Factors Affecting Dust Deposition on Photovoltaic Cells and Cleaning Methods // *Smart Grid and Renewable Energy*. 2024. – Т. 15. – №. 01. – С. 49–78. – DOI. 10.4236/sgre.2024.151004.
6. Deschamps C., Simpson N., Dornbusch M. Antistatic properties of clearcoats by the use of special additives // *Journal of Coatings Technology and Research*. 2020. – Т. 17. – №. 3. – С. 693–710. – DOI. 10.1007/s11998-019-00283-6.
7. Flores-Oña D., Fullana A. High efficient solar photocatalytic carbon nanoparticles // *Frontiers in Catalysis*. 2022. – Т. 2. – С. 1006564. – DOI. 10.3389/fctls.2022.1006564.

8. Isaifan R. J., Johnson D., Ackermann L., Figgis B., Ayoub M. Evaluation of the adhesion forces between dust particles and photovoltaic module surfaces // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2019. – T. 191. – C. 413–421. – DOI. 10.1016/j.solmat.2018.11.031.
9. Quan Y.-Y., Zhang L.-Z., Qi R.-H., Cai R.-R. Self-cleaning of Surfaces: the Role of Surface Wettability and Dust Types // *Scientific Reports*. 2016. – T. 6. – №. 1. – C. 38239. – DOI. 10.1038/srep38239.
10. Sharif S. Chemical and mineral composition of dust and its effect on the dielectric constant // *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*. 1995. – T. 33. – №. 2. – C. 353–359. – DOI. 10.1109/36.377935.
11. Ben Amar I., Thomas A., Bachmann C., Hafnaoui A., Griguer H., Miled A., Messaddeq Y. XRF online analyzer for measurements of P2O5 content in phosphate slurry // *Scientific Reports*. 2023. – T. 13. – №. 1. – C. 17925. – DOI. 10.1038/s41598-023-45181-5.
12. Pilakouta M., Kallithrakas-Kontos N., Nikolaou G. Determining the ⁴⁰K radioactivity in rocks using x-ray spectrometry // *European Journal of Physics*. 2017. – T. 38. – №. 5. – C. 055803. – DOI. 10.1088/1361-6404/aa78ba.
13. Srinivas G., Ramesh B., Siva Kumar J., Shareefuddin Md., Chary M. N., Sayanna R. Mixed alkali effect in the physical and optical properties of $x\text{K}_2\text{O}-(25-x)\text{Na}_2\text{O}-12.5\text{MgO}-12.5\text{BaO}-50\text{B}_2\text{O}_3$ glasses // *Journal of Taibah University for Science*. 2016. – T. 10. – №. 3. – C. 442–449. – DOI. 10.1016/j.jtusci.2015.09.002.
14. Anagnostopoulos G., Sygellou L., Paterakis G., Polyzos I., Aggelopoulos C. A., Galiotis C. Enhancing the adhesion of graphene to polymer substrates by controlled defect formation // *Nanotechnology*. 2019. – T. 30. – №. 1. – C. 015704. – DOI. 10.1088/1361-6528/aae683.
15. Park H., Lim C., Lee C.-J., Kang J., Kim J., Choi M., Park H. Optimized poly(methyl methacrylate)-mediated graphene-transfer process for fabrication of high-quality graphene layer // *Nanotechnology*. 2018. – T. 29. – №. 41. – C. 415303. – DOI. 10.1088/1361-6528/aad4d9.
16. Emelianov A. V., Kireev D., Levin D. D., Bobrinetskiy I. I. The effect of ultraviolet light on structural properties of exfoliated and CVD graphene // *Applied Physics Letters*. 2016. – T. 109. – №. 17. – C. 173101. – DOI. 10.1063/1.4965975.