

УДК 666.1.056

А.Н. Морозов, А.Ю. Крюков, К.А. Потапова, А.В. Колесников, А.В. Десятов, В.А. Колесников

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, Миусская пл., д.9

\* e-mail: home2015@list.ru

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТОКОПРОВОДЯЩИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ПРОЗРАЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ**

В настоящей работе были получены прозрачные электропроводящие покрытия на стеклянных подложках (прозрачные электроды) на основе функционализированных многостенных углеродных нанотрубок. Получены композитные прозрачные электропроводящие пленки на стекле из полимера ПЭДОТ:ПСС и многостенных углеродных нанотрубок, сопротивление такой пленки составило 180 Ом/кв при прозрачности 83%.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, проводящие полимеры, прозрачные электроды, тонкопленочные покрытия

В последние годы оптически прозрачные электроды, состоящие из тонкопленочного проводящего покрытия, нанесенного на различные по природе прозрачные подложки, стали объектом интенсивных исследований [1-2]. Особый интерес к данным системам обусловлен их широким применением в различных оптико-электронных устройствах, таких как сенсорные экраны, жидкокристаллические дисплеи, органические светоизлучающие диоды (OLED) и солнечные фотоэлементы [3,4]. Наибольшее распространение получили электроды с проводящим покрытием из оксида индия, легированного оловом (ITO). К достоинствам электродов на основе ITO относится высокая оптическая прозрачность (80-85%) и низкое поверхностное сопротивление (менее 18-25 Ом/кв). Однако оксид индия имеет высокую стоимость и в ближайшем будущем прогнозируется еще большее увеличение его стоимости из-за резкого увеличения масштабов производства различного электронного оборудования. К тому же существенным недостатком покрытий из ITO является низкая механическая гибкость и эластичность, что сильно затрудняет их применение для гибких электродов [5]. На сегодняшний день активно разрабатываются новые прозрачные токопроводящие покрытия из различных неорганических и органических материалов и особое внимание уделяется пленкам из углеродных нанотрубок (УНТ), нанесенным на стеклянные и полимерные подложки [6]. На сегодняшний день из-за высокого контактного сопротивления между отдельными нанотрубками получаемые пленки из УНТ не обладают необходимыми показателями прозрачности и поверхностного сопротивления, чтобы стать заменой электродам на основе ITO. Одним из наиболее эффективных способов улучшения соотношения прозрачность/поверхностное сопротивление является создание композитных пленок из УНТ и токопроводящих полимеров [7]. Добавление токопроводящего полимера в подобные системы способствует значительному снижению контактного сопротивления между отдельными нанотрубками. В качестве основных токопроводящих полимеров рассматривают полианилин, полипиррол и поли-3,4-этилендиокситиофен, допированный поли-4-стиролсульфонатом (ПЭДОТ:ПСС).

Настоящая работа посвящена получению прозрачных электродов путем нанесения токопроводящей композитной пленки на основе УНТ и полимера ПЭДОТ:ПСС на поверхность прозрачной стеклянной подложки методом центрифугирования.

**Экспериментальная часть**

Перед нанесением покрытий исходные МУНТ функционализировали в смеси азотной и серной кислот (1:2). По окончании кислотной обработки полученную суспензию охлаждали до комнатной температуры и медленно переливали в емкость с дистиллированной водой. Далее раствор отфильтровывали и промывали дистиллированной водой на вакуумном фильтре. Полученную таким образом влажную пасту из МУНТ далее диспергировали в дистиллированной воде для получения дисперсии с концентрацией 1 г/л. Удаление агломератов МУНТ из дисперсии осуществляли на центрифуге при скорости вращения 2000 об/мин в течение 10 минут. Затем декантировали 70% верхнего слоя и использовали его в качестве готовой дисперсии. В качестве основы для создания прозрачных электродов использовали стеклянные подложки размером 15×20 мм и толщиной 3 мм. Перед нанесением слоя МУНТ поверхность стеклянных подложек тщательно очищали с помощью безворсовой ткани и содового раствора (1М Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Затем подложки обезжировали в УЗ ванне в течение 30 минут в смеси ацетона и этанола (1:3), тщательно промывали дистиллированной водой и сушили в потоке азота. Нанесение пленки УНТ осуществляли методом центрифугирования на центрифуге при угловой скорости 3000 об/мин в течение 1 минуты. Затем полученный электрод сушили при температуре 80°C в потоке азота. В случае нанесения нескольких слоев данную процедуру повторяли необходимое количество раз. Нанесение полимера (ПЭДОТ:ПСС) осуществляли центрифугированием на пленку из трех слоев МУНТ, обладающую поверхностным сопротивлением 4,6 кОм/кв (Jandel RM3000 («Jandel», Великобритания)) и прозрачностью 83% (спектрофотометр СПЕКС ССП-715 («Спектроскопические системы», Россия)).

Добавление полимера способствовало значительному снижению поверхностного сопротивления пленок из МУНТ без существенного

понижения прозрачности. Поверхностное сопротивление композитной пленки, нанесенной на стекло, составило 180 Ом/кв, прозрачность – 82%. При этом исходная пленка из ПЭДОТ:ПСС обладает значительно более высоким сопротивлением по сравнению с пленками из МУНТ (237 кОм/кв и 4,4 кОм/кв, соответственно) и высокой прозрачностью – 90%. Наблюдаемый в случае одновременного использования ПЭДОТ:ПСС и МУНТ синергетический эффект, вероятно, обусловлен тем, что полимер заполняет пустоты между отдельными нанотрубками и значительно снижает контактное

сопротивление между ними, но основной вклад в проводимость покрытий вносят сами нанотрубки.

Для исследования прозрачности полученных пленок были получены спектры их поглощения в диапазоне 200-1100 нм. Во всем измеряемом диапазоне длин волн пленки обладают равномерным пропусканием, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к прозрачным электродам.

Морфологию полученных тонкопленочных покрытий из МУНТ и ПЭДОТ:ПСС/УНТ изучали с помощью СЭМ (JSM 6510 LV («JEOL», Япония)), результаты которых представлены на рисунке 1.

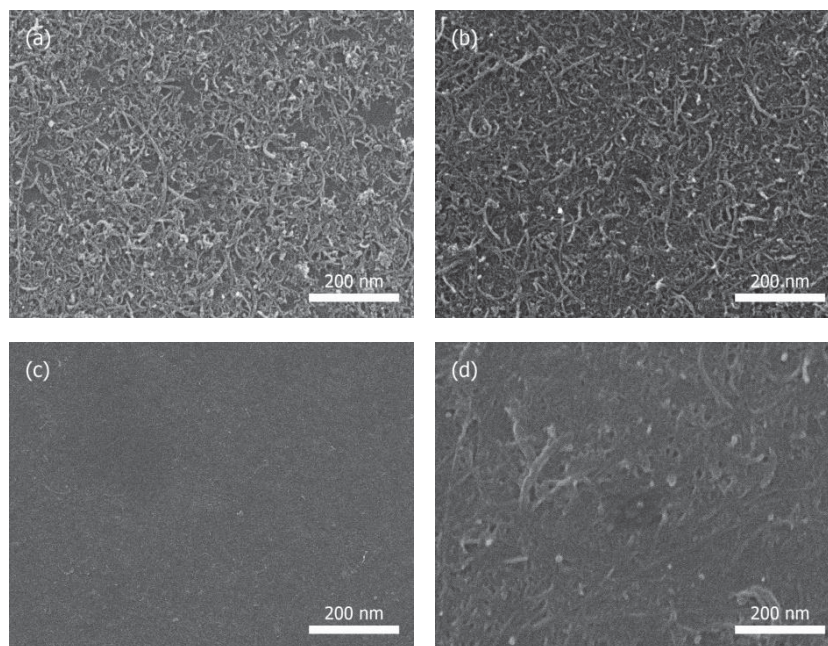


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ поверхности стеклянных электродов с нанесенным токопроводящим слоем из МУНТ: (а) – 1 слой МУНТ; (б) - 3 слоя МУНТ; (с-д) – 3 слоя МУНТ и 1 слой ПЭДОТ:ПСС.

В результате нанесения одного слоя МУНТ (рисунок 1а) на поверхности стеклянной подложки формируется сетчатая структура из отдельных нанотрубок с неравномерным распределением пустот между ними. Образование нерегулярных сетчатых структур способствует рассеиванию света, что, в свою очередь приводит к понижению коэффициента пропускания тонкой пленки. Последующее нанесение слоев УНТ приводит к заполнению пустот между трубками и образованию более толстой пленки (рисунок 1б), что, в свою очередь, значительно снижает поверхностное сопротивление образца. Стоит заметить, что на поверхности пленки из МУНТ отсутствуют агломераты, что подтверждает высокое качество полученных дисперсий. Из микрофотографии поверхности образца ПЭДОТ:ПСС/УНТ (рисунок 1с-д) видно, что токопроводящий полимер равномерно распределяется по поверхности покрытия из МУНТ с образованием тонкой пленки. При этом происходит заполнение всех пустот между отдельными нанотрубками и выравнивание покрытия по толщине.

Шероховатость композитных пленок оценивали методом АСМ (с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) ИНТЕГРА Прима TS-150 («NT-

MDT», Россия)). Характерное трехмерное АСМ – изображение поверхности и распределение параметра шероховатости по образцу приведены на рисунке 2.

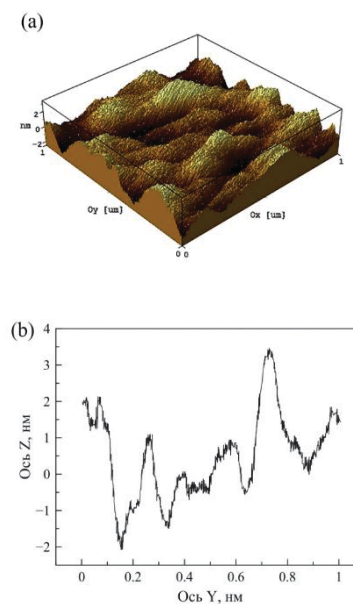


Рис. 2. Трехмерное АСМ-изображение поверхности композитной пленки ПЭДОТ:ПСС/МУНТ (а) и профиль сечения при X=0.62 нм (б).

На основании проведенного структурного анализ полученных данных было определено значение средней шероховатости поверхности композитной пленки ПЭДОТ:ПСС/МУНТ, которое составило 2,4 нм. Низкое значение шероховатости делает полученную систему весьма перспективной для дальнейших исследований с целью их прикладного использования.

Результат получен при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014 – 2020 годы» по Соглашению № 14.574.21.00096 от 20 августа 2014 г. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57414X0096.

*Морозов Александр Николаевич, к.х.н., главный специалист центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва*

*Крюков Александр Юрьевич, к.х.н., доцент кафедры физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Потапова Ксения Алексеевна, инженер технопарка "Экохимбизнес-2000+" РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва*

*Колесников Артем Владимирович, к.т.н., старший научный сотрудник технопарка «Экохимбизнес-2000+» РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Десятов Андрей Викторович, д.т.н., профессор кафедры Промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Колесников Владимир Александрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.*

#### Литература

1. Ghosh D. S., Ultrathin Metal Transparent Electrodes for the Optoelectronics Industry. Switzerland: Springer. 2013. P.86.
2. Cicoira F., Santato C. Organic Electronics: Emerging Concepts and Technologies. Wiley-VCH. 2013. P.464.
3. Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures // Advanced Materials. 2011. №23. PP. 1482 – 1513.
4. Brabec C.J., Dyakonov V., Parisi J., Sariciftci N.S. Organic Photovoltaics. Berlin: Springer. 2013. P. 290.
5. Tianda He, Aozhen Xie, Darrell H. Reneker, Yu Zhu. A Tough and High-Performance Transparent Electrode from a Scalable and Transfer-Free Method. ACS Nano. 2014. №8. PP. 4782 – 4789.
6. Hu L., Hecht D. S., Gruner G. Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Applications // Chemical Reviews. 2010. V. 110. №10. PP. 5790 – 5844.
7. McCarthy J. E. et al. Fabrication of highly transparent and conducting PEDOT:PSS films using a formic acid treatment // Journal of Materials Chemistry C. 2014. №2. PP. 764 – 770.

*Morozov Alexander Nikolaevich, Kruykov Alexander Yurievich, Potapova Ksenya Alekseevna\*, Kolesnikov Artem Vladimirovich, Desyatov Andrey Viktorovich, Kolesnikov Vladimir Alexandrovich*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

\* e-mail: [home2015@list.ru](mailto:home2015@list.ru)

## COMPOSITE CONDUCTIVE FILMS FOR TRANSPARENT ELECTRODES

### Abstract

In present work multiwall carbon nanotubes based transparent conductive films (transparent electrodes) on glass substrates were prepared. Composite transparent conductive films containing polymer PEDOT:PSS and multiwall carbon nanotubes with conductivity 180 Ohm/sq and transparency 83% were also prepared.

**Key words:** carbon nanotubes, conductive polymers, transparent electrodes, thin film coating