

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС».**

На правах рукописи

ТАМБУРА Мамаду

**Формирование токопроводящего защитного гидрофобного покрытия для
солнечных элементов на основе полимерных материалов с графеном**

Шифр и наименование научной специальности:

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

**Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук**

**Научный руководитель
к.ф-м.н., Гостева Екатерина Александровна**

**Москва
2025**

Оглавление

Введение	5
Актуальность темы и степень ее разработанности	5
Глава 1. Аналитический обзор литературы.....	9
1.1. Запыление поверхности фотовольтаических модулей	9
1.1.1. Влияние пыли на эффективность фотовольтаического модуля	9
1.1.2. Факторы, влияющие на процессы осаждения пыли на поверхность фотовольтаического модуля	10
1.1.3. Природа адгезии частиц пыли и поверхности фотовольтаического элемента	16
1.2. Методы отчистки поверхности фотовольтаических модулей	19
1.2.1. Пассивные методы очистки поверхности фотовольтаических модулей	19
1.2.2. Активные методы очистки поверхности фотовольтаических модулей	24
1.2.3. Актуальность очистки поверхности фотовольтаических модулей для стран Западноафриканского региона	27
1.3. Возможность использования полимерных материалов при производстве фотовольтаических модулей.....	30
1.3.1. Этиленвинилацетат.....	31
1.3.2. Другие инкапсулянты.....	32
1.3.3. Подбор полимерного материала матрицы защитных покрытий фотовольтаических элементов.....	38
1.3.4. Функционализация полимеров для применения в качестве защитных покрытий фотовольтаических элементов.....	38
1.4. Возникновение электропроводности в полимерных материалах	39
1.4. 1. Электропроводящие полимеры	40
1.4.2. Модификация структуры полимеров для повышения удельной электропроводности	44
1.5. Аллотропические формы углерода и углеродных наночастиц.....	47
1.5.1. 0-D структурные углеродные аллотропические формы	47
1.5.2. 1-D структурные углеродные аллотропические формы	50
1.5.3. 2-D структурные углеродные аллотропические формы	51
1.5.4. 3-D структурные углеродные аллотропические формы	53

1.6. Выводы литературного обзора	53
Глава 2. Исследование сил адгезии и подбор оптимальных параметров защитного покрытия	55
2.1. Методика исследования ключевых параметров взаимодействия пыли с поверхностью фотовольтаического модуля	55
2.1.1. Отбор проб пыли.....	55
2.1.2. Исследования размеров и формы частиц пыли	56
2.1.3. Определение элементного состава частиц пыли	57
2.1.4. Определение диэлектрической проницаемости частиц пыли.....	58
2.2. Результаты и обсуждение	59
2.2.1. Размер и морфология частиц.....	59
2.2.2. Элементный состав частиц пыли	61
2.2.3. Диэлектрическая проницаемость частиц пыли	64
2.3. Выводы по Главе 2.....	67
Глава 3. Формирование композиционного покрытия	68
3.1 Подготовка углеродных наноматериалов-наполнителей антистатического покрытия	68
3.1.1 Порошок графена RG-T1	68
3.1.2 Углеродные нанотрубки	69
3.1.3 Пленки графена.....	70
3.2 Выбор полимерного материала матрицы	77
3.2.1 Полимеризация поли(<i>n</i> -бутилметакрилата)	77
3.2.2 Исследование структуры поли(<i>n</i> -бутилметакрилата)	78
3.2.3 Оптические свойства поли(<i>n</i> -бутилметакрилата)	84
3.2.3 Механические свойства поли(<i>n</i> -бутилметакрилата).....	85
3.3 Формирование композиционного покрытия.....	86
3.3.1 Антистатические полимерные покрытия	86
3.3.2 Подбор растворителя.....	87
3.3.3 Композиционные покрытия «ПММА – RG-T1» и «ПММА-УНТ».....	87
3.3.4 Композиционные покрытия «ПнБМА – RG-T1» и «ПнБМА – УНТ» ...	88
3.3.5 Подбор травителя медной подложки.....	90
3.3.6 Подбор температурного режима переноса графена	91
3.3.7 Взаимодействие графена с полимерной ПнБМА матрицей	92

3.3.8 Изготовление композиционного покрытия «ПММА-ХОГФ графен» ...	96
3.3.9 Изготовление композиционного покрытия «ПнМБА-ХОГФ графен» ..	96
3.4 Исследование свойств композиционных покрытий.....	97
3.4.1 Оптические свойства	97
3.4.2 Гидрофобные свойства.....	97
3.4.3 Фотокаталитические свойства.....	98
3.5 Исследования устойчивости покрытия	100
3.6 Легирование графена и его влияние на свойства покрытия.....	101
3.6.1 Принцип легирования графена.....	101
3.6.2 Легирование графена кислородом	103
3.6.3 Легирование графена азотом	110
3.6 Выводы к третьей главе	126
Основные выводы и результаты.....	127
Список сокращений и словарь терминов	128
Список цитируемой литературы	130

Введение

Актуальность темы и степень ее разработанности

Постоянно возрастающий спрос на электрическую энергию и ощущимые климатические изменения побуждают к разработке новых решений и проектов в области возобновляемых источников энергии. Интерес к использованию возобновляемых источников энергии связан с осознанием исчерпаемости ресурсов, колебаниями цен на нефть на международном рынке и политической обстановкой. Солнечная энергия является одним из возобновляемых источников энергии, который в случае экономической оправданности ее использования рассматривается как основной при определении стратегии развития энергетической отрасли конкретного региона [1]. Солнечная энергетика наиболее привлекательна для большей части населения, поскольку является легкодоступной, не требует трудозатратного ухода за оборудованием и может быть легко масштабируема без серьезных изменений системы.

Идея использования энергии Солнца в качестве источника энергии настолько привлекательна, что еще в начале двадцатого века считалось, что она станет главным источником энергии для повседневной и промышленной деятельности человечества [2]. Однако, для реализации подобных планов необходимо систематическое проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, направленных на повышение эффективности преобразования солнечной энергии.

Одним из регионов, где использование солнечной энергетики особенно перспективно, является западноафриканский регион [3]. Негативным фактором, который присущ данному региону и оказывает существенное влияние на эффективность солнечных элементов, является запыление поверхности солнечного элемента [1, 4-7]. В настоящее время ведется множество исследований, направленных на решение этой проблемы, при этом нет единого пути или параметра, который бы мог обеспечить возможность повышения эффективности, решения основываются на различных физических принципах, которые необходимо учитывать при создании конечного изделия [8, 9].

Анализ рецензируемой научно-технической литературы показывает, что свойства пыли западноафриканского региона изучены недостаточно, вследствие чего выбор технологических решений для создания систем эффективной самоочистки поверхности солнечного элемента является сложной комплексной задачей. Существуют покрытия, которые комбинируют в себе несколько принципов самоочистки [10], однако они основаны на использовании платины и оксида титана, что делает их достаточно дорогими при масштабировании технологий.

Если проанализировать физико-химические и физические свойства графена, то в перспективе он мог бы стать идеальным заменителем металлических составлявших таких покрытий. В литературе недостаточное внимание удалено возможности использования покрытий «графен-полимер» на поверхности солнечных элементов, в частности графена, полученного методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ, CVD), как систему эффективной самоочистки от запыления.

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 композиционные покрытия «полимер-графен» с величиной удельного сопротивления В соответствии с , углом смачивания ...
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 антistатики 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 фотокатализические свойства композитных покрытий «полимер-графен». Легирование графена кислородом ухудшает антistатические и гидрофобные свойства покрытия, в отличие от легирования азотом

Степень достоверности и апробация результатов

Результаты работы представлены 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 – Yamoussokro- 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 – Yamoussokro- 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 в двух работах, список которых приведен в конце диссертаций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 3 глав, основных результатов, выводов и списка литературы из 428 наименований. Диссертация изложена на 164 страницах, содержит 107 рисунков и 19 таблиц.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

1.1. Запыление поверхности фотовольтаических модулей

1.1.1. Влияние пыли на эффективность фотовольтаического модуля

Эффективность солнечного элемента представляет собой отношение между генерируемой электрической энергией и падающей электромагнитной энергией в виде солнечного излучения. Экономическая эффективность использования солнечного элемента в свою очередь напрямую связана с интенсивностью солнечного излучения и его количеством в течение года. Интенсивность солнечного сияния по поверхности Земли распределена неравномерно [1]. Исходя из средней годовой продолжительности солнечного сияния (рисунок 1) и солнечной инсоляции (рисунок 2), самыми перспективными регионами для использования солнечной энергетики являются: регион от Северной Африки до экватора, запад Южно-Африканского региона, Ближе-Восточный регион, север Австралии, запад Северо-Американского региона и запад Южно-Американского региона. Однако, на рисунке 3 можно заметить, что самые перспективные для развития солнечной энергетики регионы являются одновременно самыми запыленными.

Осаждение пыли на поверхности солнечных модулей приводит к понижению их эффективности [2-6], снижение величины которой в некоторых регионах может достигать 55% [1]. Снижение эффективности связано со способностью пыли и других загрязнений понижать количество солнечного сияния, которое может быть превращено в электрическую энергию. Проблема отложения пыли на поверхности солнечных модулей актуальна не только на Земле, но и в космосе [7].

Кроме местоположения и климатических условий [1, 4] на процесс осаждения пыли влияют ее свойства, такие как размер, распределение заряда, форма, поверхностная энергия, химический состав и биологические свойства [1].

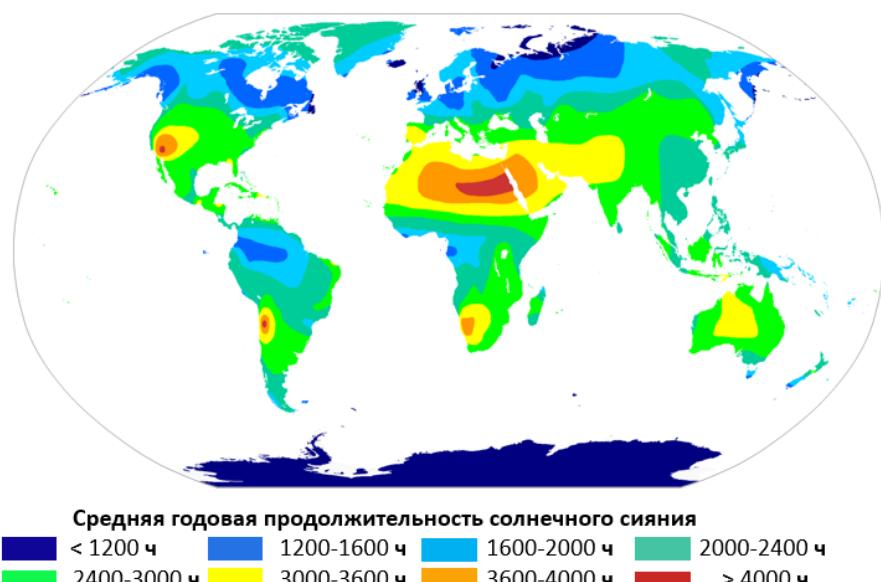


Рисунок 1 – Средняя годовая продолжительность солнечного сияния [8]

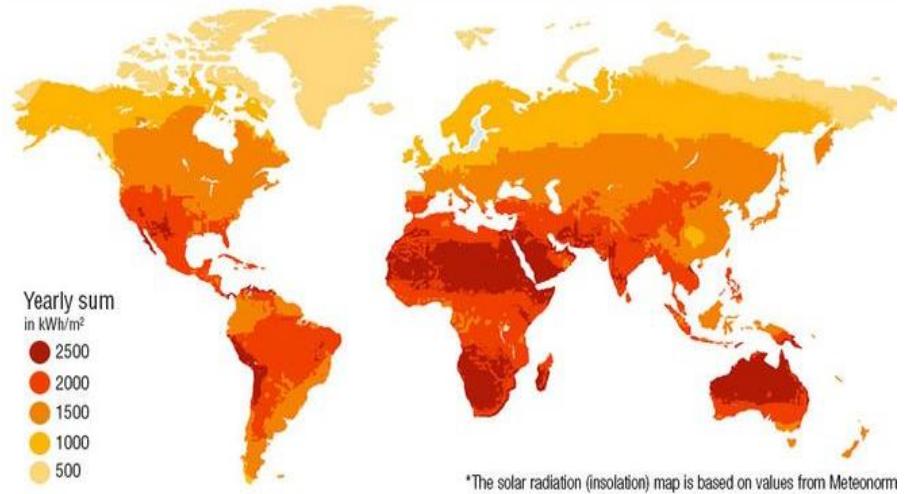


Рисунок 2 – Карта солнечной радиации [6]

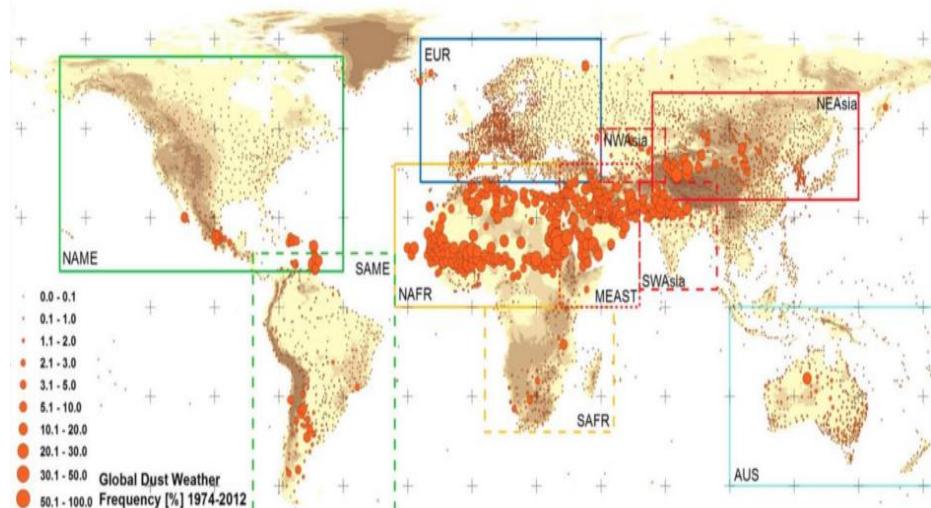


Рисунок 3 – Карта запыления атмосферы [2]

1.1.2. Факторы, влияющие на процессы осаждения пыли на поверхность фотовольтаического модуля

1.1.2.1. Классификация частиц пыли

Под пылью подразумевается термин для обозначения любого материала или частицы диаметром менее 2000 мкм, присутствующей в атмосфере. Частицы могут включать твердые органические и неорганические вещества, такие как продукты горения, выхлопные газы автомобилей, выбросы заводов, частицы почвы, вулканические выбросы, микроволокно, бактерии, грибки, пыльцу растений и продукты эрозии известняка [9-11]. Пыль можно характеризовать по химическим, биологическим, оптическим и электростатическим свойствам, а также по размеру, форме и плотности. Различные свойства пыли также по-разному влияют на эксплуатационные характеристики фотоэлектрических модулей [12].

Поскольку свойства частиц пыли зависят от их размера, в большинстве исследований частицы пыли разделяются на различные классы, которые в общем случае определяются как мелкая и крупная пыль. В работе [10] предлагается классифицировать пыль на мелкую (< 2,5 мкм), крупную (2,5-10 мкм), сверхкрупную (10-62,5 мкм) и гигантскую (62,5-2000 мкм). Хотя размер частицы пыли характеризуется ее радиусом или диаметром, совокупность частиц пыли описывается распределением пыли по размерам, которое представляет собой распределение количества частиц, их площади поверхности, объема или массы в заданном диапазоне диаметров.

1.1.2.2. Влияние пыли на спектральные параметры падающего излучения

Оптические свойства определяют характер взаимодействие света с пылью, что может выражаться в поглощении, пропускании, отражении и переизлучении света. Оптические свойства пыли зависят от размера, формы, коэффициента преломления и химического состава частиц [13].

В процессе поглощения пыль снижает интенсивность света, достигающего поверхности солнечного модуля, что в свою очередь понижает количество производимой электрической энергии [3, 13, 14]. Поглощая солнечные лучи, длина волн которых лежит в инфракрасной области спектра, пыль нагревается [15], что влияет на производительность и может повредить модуль [13]. Величина поглощения зависит от количества пыли, химического состава [16, 17], морфологии и размера частиц.

Известняк, углеродная сажа и красная почва являются тремя самими распространенными загрязнителями воздуха с повышенными коэффициентами поглощения [3]. Известняк и красная почва в основе своей состоят из оксидов металлов, таких как оксиды кальция, магния, железа и алюминия [18]. Высокую поглощающую способность можно объяснить наличием значительной доли металлической составляющей в частицах [13, 14].

Поглащающая способность у крупных частиц выше, чем мелкие [13], частицы с развитой морфологией поверхности поглащают имеют более высокие показатели поглощения, чем частицы равномерной формы [14] ввиду многократного отражения падающего света от поверхности. Отмечается, что пыль, состоящая в основном из оксида железа (Fe_2O_3), имеет более высокое поглощения по сравнению с пылью, состоящей из оксида кремния (SiO_2) [19].

Светопропускание пыли также отражается на эффективности модуля [13, 20-22]. Исследования [23, 24] показали, что величина понижения светопропускания линейно зависит от массы пыли. Отмечается, что мелкие частицы оказывают более существенное влияние на коэффициент светопропускания, чем крупные, поскольку они более равномерно распределены по поверхности и уменьшают количество света, проходящего между частицами [13]. Величина светопропускания и отражения также существенным образом зависит от элементного состава пыли в случае формирования полос поглощения [25].

Переизлучение – способность частиц пыли испускать тепловое излучение, которое влияет на температуру фотоэлементов [13, 26]. Повышение рабочей температуры выше 25 °C отрицательно сказывается на эффективности преобразования фотоэлектрических

модулей [27]. В литературе [28-36] встречается множество численных моделей, описывающих влияние температуры на эффективность с использованием большого числа корреляций. Кроме снижения эффективности неравномерное распределение температуры по поверхности модуля может приводить к его повреждению [37]. Тепловое влияние пыли также зависит от ее состава. Было показано, что пыль, состоящая из частиц минералов с высокой теплопроводностью, способствует отводу тепла, в то время как пыль с низкой теплопроводностью на основе частиц почвы приводит к повышению температуры поверхности [38].

Понимание химических свойств пыли необходимо для прогнозирования и уменьшения ее влияния на производительность и температуру фотоэлектрических элементов [13]. Химический состав частиц пыли включает в себя: оксид кремния, углерод, оксиды железа и алюминия, карбонат кальция и другие минералы [13, 14]. Состав частиц пыли, накапливающихся на фотоэлектрических панелях, может меняться в зависимости от условий окружающей среды [39]. Химический состав минеральной или неорганической пыли в первую очередь зависит от состава почвы, а органической от фауны и флоры. В населенных пунктах и в промешанных зонах в состав пыли также могут входить продукты горения и выхлопных газов [3, 40]. Компоненты пыли, накапливающиеся на фотоэлектрических панелях в пустынных районах, состоят в основном из оксида кремния, глины и ила [41, 42], а в прибрежных районах – из соли [41].

Также необходимо отметить, что в состав пыли могут входить частицы почвы из удаленных мест. Такое явление было описано в работах [43-45], где частицы почвы Сахары были обнаружены на берегах Америки и в Карибских островах.

Элементный состав пыли позволяет также предсказать ее диэлектрическую проницаемость, опираясь на диэлектрические проницаемости входящих в нее компонентов [46]. В работе [46], опираясь на решение моделей Looyenga (1) [47] и модели смеси предложенной Neelakantaswamy и др. (2) [48], и диэлектрических постоянных компонентов пыли, предложили теоретические диэлектрические постоянные. Эти теоретические постоянные отличаются от реальных на 5% в модели Looyenga и 15% в модели Neelakantaswamy для северо-Африканского региона [46].

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

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

где ε_m – диэлектрическая проницаемость смеси,

ε_i – диэлектрическая проницаемость каждого компонента,

v_i – объем компонента.

1.1.2.3. Влияние угла наклона и ориентация фотовольтаической системы на процессы запыления

Угол наклона фотоэлектрической системы играет важную роль в эффективности ее работы [49, 50] и должен быть выбран таким образом, чтобы обеспечить оптимальную экспозицию солнечных лучей на фотоэлектрические панели.

Угол наклона соответствует географической широте местности [51, 52], система должно быть ориентирована на юг для северного полушария и на север для южного полушария. Также угол наклона зависит от климатических условий [52] и сезона [51, 53, 54]. В случае стационарной установки угол наклона β можно определить по формуле (3):

$$\beta = (L \pm 10)^\circ \quad (3)$$

где L – широта места расположения установки [3].

Максимальная эффективность солнечного модуля достигается при равных нулю или небольших углах между нормалью к поверхностью солнечного модуля и направлением падения солнечных лучей [51]. Однако, небольшой угол наклона модуля относительно поверхности земли приводит к более интенсивному скоплению пыли [51, 54]. Площадь проекции солнечного модуля на поверхность земли можно оценить по формуле (4). Основным механизмом осаждения пыли на поверхности S является сила тяжести [3], к которой дополнительно присутствуют трибоэлектрические силы, которые ответственны за адгезию пыли к поверхности модуля.

$$S = A \cos \beta \quad (4)$$

где S – площадь проекции поверхности,

A – площадь модуля,

β – угол наклона.

При вертикальном расположении фотовольтаического модуля основным механизмом осаждения пыли является электростатическое взаимодействие между пылью и поверхностью модуля [3]. Гравитационные силы, действующие на крупные частицы, пре-вышают силы адгезии к поверхности модуля, поэтому такие частицы не прилипают к поверхности модуля.

Оптимальный угол наклона солнечного модуля повышает не только эффективность фотоэлектрической системы и понижает количество осаждаемой пыли, но способствует эффективной очистке от пыли порывами ветра или осадками [3].

1.1.2.4. Влияние температуры и влажности окружающей среды на адгезию частиц пыли

В работе [55] предполагается, что скорость движения мелких частиц, падающих на поверхность под действием силы тяжести, можно описать моделью Стокса с поправкой

на скольжение Каннингема – $(1 + \alpha N_{Kn})$ (5). Модель Стокса обычно используется для вязких жидкостей, где число Рейнольдса ниже единицы. Однако множество работ [45, 56-62] используют эту модель для описания движения частиц пыли в воздухе.

$$V_s = \frac{2(1 + \alpha N_{Kn})r^2 g(\rho_p - \rho_a)}{9\mu_a} \quad (5)$$

где V_s – скорость осаждения,
 r – радиус частицы,
 g – ускорение свободного падения,
 ρ_p – плотность частицы,
 ρ_a – плотность среды, в нашем случае воздуха
 μ_a – динамическая вязкость среды.

Динамическая вязкость также зависит от температуры по формуле Сазерленда (6) [63]:

$$\mu_a = \mu_0 \frac{T_0 + C}{T + C} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (6)$$

где μ_a – динамическая вязкость при заданной температуре,
 μ_0 – контрольная вязкость при некоторой контрольной температуре,
 T – заданная температура,
 T_0 – контрольная температура (окружающей среды) в Кельвинах, C – постоянная Сазерленда для рассматриваемой среды.

Из формул (5) и (6) следует, что на скорость осаждения пыли влияет температура окружающей среды и размер частиц.

При повышении влажности увеличиваются силы сцепления частиц, что приводит к повышению размера частиц и влияет на скорость осаждения [64]. Высокая влажность может также вызвать конденсацию влаги, которая возникает, когда температура фотоэлектрической панели ниже температуры точки росы окружающего воздуха [65]. В этом случае водяной пар, содержащийся в воздухе, может конденсироваться на поверхности фотоэлектрического модуля, образуя капли воды. Образование росы способствует оседанию пыли на плоских поверхностях коллекторов, а испарение, напротив, усиливает прилипание пыли к этим поверхностям [66]. Это прилипание пыли к поверхности еще называется «цементированием» и происходит за счет растворения или переуплотнения растворимых компонентов пыли, что усиливает адгезию частиц пыли к поверхности [67-69].

С другой стороны, влажность может играть важную роль в рекомбинации электростатического заряда на частицах пыли [70, 71]. Было показано, что плотность электростатического заряда пылевых частиц уменьшается на 15% при увеличении относительной влажности воздуха с 30% до 50% [72].

Кроме проблем связанными с осаждением пыли, высокая влажность тоже может привести к понижению производительности. При образовании россы, капли могут рассеивать и поглощать солнечный свет, уменьшая эффективность фотоэлемента [73]. Высокая влажность также может привести к коррозии электрических соединений и потенциальному выходу фотоэлектрической системы из строя [65].

1.1.2.5. Влияние скорости ветра на эффективность преобразования фотовольтаических систем

Скорость ветра существенно влияет на производительность фотоэлектрических систем [74]. Главная причина состоит в количестве пыли, которая приносится и собирается на поверхности модуля. В зависимости от скорости и размера частиц ветер может сметать или накапливать пыль на поверхности фотоэлектрического модуля [75]. Ветер более эффективно сметает частицы большего размера, в то время как мелкие частицы прилипают к поверхности модуля [76].

Перемещаясь по поверхности частицы могут царапать ее [37], что приводит к снижению интенсивности пропускаемого света и понижают производительность модуля.

Скорость ветра также влияет на температуру модуля охлаждая его и повышая его производительность [21, 77]. Ветер понижает относительную влажность окружающей среды [78], что приводит к уменьшению вероятности цементации и образования крупных частиц.

1.1.2.6. Влияние климатических условий на особенности эксплуатации фотовольтаических модулей

Зависимость интенсивности осаждения пыли на поверхности фотоэлектрических модулей таких параметров, как температура, влажность и скорость ветра можно отнести к климатическим условиям. Климатические условия отличаются в разных географических регионах и по времени года. Влияние климатических условий на осаждение пыли на поверхности солнечных модулей носит сезонный характер. В работе [79] показано, что в Объединенных Арабских Эмиратах ежемесячное снижение коэффициента пропускания солнечного света достигает 10% летом и 6% зимой. Также было исследовано влияние климата на размер частиц пыли [80].

Частицы пыли в свою очередь влияют на климатические условия изменения частоту выпадения осадков и температуру окружающей среды. Однако, до сих пор нет единогласного мнения о нагреве или охлаждении планеты [81-84]. В глобальном масштабе мелкая пыль имеет тенденцию к охлаждению, в то время как аэрозоли крупной и сверхкрупной пыли нагреваются, противодействуя охлаждению. С учетом того что запыленность атмосферы существенно возросла [85-87] и продолжает расти [88, 89] влияние пыли на температуру также будет влиять на скорость осаждения.

Кроме влияния климатических условий на скорость осаждения частиц пыли, они также влияют на природную очистку (самоочистку под воздействием природных явлений) солнечных модулей.

1.1.2.7. Характеристики поверхности и покрытия

На загрязнение модуля значительное влияние оказывают свойства поверхности. В качестве защитного покрытия в солнечных модулях часто используется стекло или пластик. В исследованиях замечается, что [3, 6, 90, 91] пластиковые защитные пластины накапливают больше пыли по сравнению со стеклянными пластинаами, что можно объяснить электростатическим взаимодействием поверхности и пыли. Полимерные пластины также подвержены старению, под действием ультрафиолетового излучения [3].

Для повышения эффективности фотоэлектрических преобразователей с учетом негативных воздействий окружающей среды, в частности запыленности атмосферы, предпринимаются постоянные попытки разработки различных защитных покрытий, позволяющих минимизировать экономические затраты на периодическое обслуживание системы. Несмотря на то, что большинство покрытий представляют из себя пленки полимеров, итоговая эффективность фотovoltaических модулей в случае использования защитных покрытий выше, чем в их отсутствии [92]. Для увеличения эффективности модулей используются антиотражающие, самоочищающиеся и многослойные покрытия, которые могут снижать интенсивность излучения, падающего на фотоэлектрический преобразователь, однако в долгосрочной перспективе повышающих экономический эффект их использования [92].

В качестве самоочищающихся покрытий используют фотокатализитические, гидрофобные и гидрофильные эффекты различных наполнителей [93].

1.1.3. Природа адгезии частиц пыли и поверхности фотovoltaического элемента

Обычно фотоэлектрические модули устанавливаются под некоторым углом и, если исключить силы адгезии между частицами пыли и поверхностью модуля, они должны скатываться под действием силы гравитации. Согласно работам [94, 95] силы адгезии между частицами пыли и поверхностью солнечных модулей можно отнести к капиллярным, электростатическим, силам Ван-дер-Ваальса и гравитационным. С учетом различных свойств, состава пыли, а также свойств окружающей среды можно составить взаимосвязь с силами адгезии.

1.1.3.1. Капиллярные силы

Капиллярными силами (Рисунок 4) или мениковой силой называются силы, связывающие частицы между собой или с поверхностью [96-101] благодаря жидкому мениску, который образуются вокруг зон контакта [102-104]. Такое явление наблюдается при наличии значительной влажности в окружающей среде.

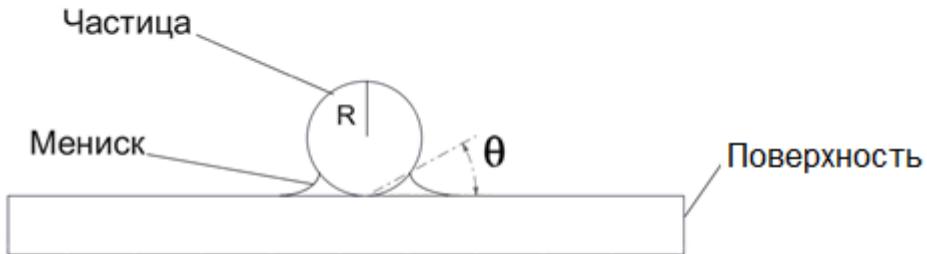


Рисунок 4 – Схема капиллярной силы между частицей пыли и стеклянной подложкой

В работе [95] установлена зависимость между размером частиц и капиллярными силами в соответствии с уравнением (7):

$$F = 4\pi\gamma R \cos\theta \quad (7)$$

где R – радиус частицы,

γ – поверхностное натяжение в системе «вода – воздух»,

θ – угол контакта.

В работе [105] показано что капиллярные силы особенно проявлены в частицах размером более 10 мкм. Исследования капиллярных сил между нано- и микро размерными частицами и твердыми поверхностями также показали сильную зависимость от влажности [95, 99, 106], что можно объяснить тем, что в условиях высокой относительной влажности возможна как агрегация частиц, так и образование у основания частиц слегка изогнутого мениска [99]. Образование мениска позволяет рассматривать капиллярную силу как результирующую силу, обусловленных разностью давлений между воздухом и образовавшимся мениском воды, и поверхностным натяжением [102, 107].

1.1.3.2. Электростатические силы

Электростатические силы возникают между частицами и поверхностью в случае наличия электрического заряда. Частицы пыли в атмосфере могут приобретать электрический заряд в результате столкновений или другими способами [95].

Поверхность солнечных панелей часто покрыта стеклом или полимерными покрытиями, которые по своей природе являются изоляторами. На непроводящих материалах поверхностный заряд может возникать в результате трибоэлектризации, однако оценить его величину для конкретных условий является сложной задачей [108]. Результирующие силы электростатического взаимодействия могут быть оценены согласно уравнению (8):

$$F_{electrostatic} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 l^2} \quad (8)$$

где q – электрический заряд частиц пыли,
 ϵ – диэлектрическая проницаемость частиц пыли,
 ϵ_0 – проницаемость вакуума,
 l – расстояние между частицами и поверхностью модуля.

В работах [95, 109] расстояние между частицами и поверхностью оценивается как равное удвоенному радиусу частиц.

Если считать частицы пыли сферическими и что их заряд можно описать как заряд сферической частицы радиуса R и однородного электрического поля E_0 , направленного перпендикулярно поверхности, можно рассчитать по уравнению (9) [110]

$$q = 4\pi\epsilon_0\epsilon(1,64)E_0R \quad (9)$$

Время за который такая частица заряжается, определяется по уравнению (10):

$$t = \epsilon_0\epsilon\rho \quad (10)$$

где ρ – удельное сопротивление частиц пыли.

В работе [111] предложен экспериментальный способ оценки зарядов частиц пыли основанный на измерении массы заряженных частиц.

Анализируя уравнения (9) и (10) можно отметить, что диэлектрическая проницаемость существенно влияет на электростатические силы. В работах [46, 112] показано, что диэлектрическая проницаемость непосредственно связана с химическим составом.

Наличие электростатического заряда частиц пылевого слоя также может способствовать снижению скорости гравитационного оседания, что может способствовать переносу крупной пыли на большие расстояния [10, 113-116].

Наличие электростатических сил, ответственных за адгезию частиц к поверхности модуля, позволяет использовать электрическое поле для очистки поверхности фотоэлектрических модулей [117-121]. Исходя из наличия электростатического взаимодействия частиц пыли, для очистки поверхности фотоэлектрических модулей в перспективе могут использоваться антистатические покрытия, позволяющие снизить силы электростатического взаимодействия между частицами и поверхностью. Согласно ISO 1853:2018 удельное сопротивление таких покрытий находится в диапазоне 10^5 - 10^{12} Ом·м. В работе [122] на основе принципа избегания скопления заряда на поверхности в этот диапазон включены 10^4 Ом·м. Диапазон 10^9 - 10^{12} Ом·м считается переходной зоной, где появляется возможность скопления заряда [122]. Благодаря наличию проводимости поверхность модуля не заряжается, что не позволяет возникнуть силам электростатического взаимодействия.

1.1.3.3. Силы Ван-дер-Ваальса

Силы Ван-дер-Ваальса являются силами, под действием которых любой атом или молекула притягиваются к любому другому атому или молекуле. Силы Ван-дер-Ваальса

имеют электростатическое происхождение, поскольку возникают в результате взаимодействия между колеблющимися или вращающимися атомными или молекулярными электрическими диполями во взаимодействующих средах. Силы Ван-дер-Ваальса по механизму взаимодействия подразделяются на силы Кисома, силы Дебая и силы Лондона [123]. Силу возникающего взаимодействия по Ван-дер-Ваальсу можно оценить используя постоянную Гамакера [123] в соответствии с уравнением (11):

$$F_{VWD} = \frac{AR}{6l^2} \quad (11)$$

Где A – постоянная Гамакера,

R – радиус частиц,

l – расстояние между частицами и поверхностью модуля.

Постоянная Гамакера может быть рассчитана по теории Лифшица [123], которая связывает ее с величиной диэлектрической проницаемости. Таким образом, силы Ван-дер-Ваальса зависят от формы и диэлектрической проницаемости частиц [123], которая, в свою очередь, зависит от химического состава.

1.1.3.4. Гравитационные силы

Последним типом сил, ответственных за адгезию между пылью и поверхностью фотовольтаических модулей, являются гравитационные силы. Эти силы можно оценить по уравнению (12):

$$F_g = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho g \quad (12)$$

где R – радиус частицы,

ρ – плотность частицы,

g – ускорение свободного падения.

1.2. Методы очистки поверхности фотовольтаических модулей

Для решения проблемы понижения эффективности фотовольтаических модулей вследствие отложения пыли было разработано множество способов, отличающихся по технологическому подходу к реализации и применению. В своей основе методы очистки поверхности основаны на механическом воздействии с поверхностью и методы, зависящие от климата. Все эти методы можно разделить на пассивные или активные.

1.2.1. Пассивные методы очистки поверхности фотовольтаических модулей

Пассивные методы заключаются в модификации поверхности фотovoltaического модуля для облегчения его очистки или минимизации адгезии слоя пыли [1], что улучшает эксплуатационные характеристики готовых устройств и систем. Для пассивации поверхности используются покрытия с гидрофобными, гидрофильтральными или фотокатализическими свойствами.

1.2.1.1. Покрытия с гидрофобным эффектом

Под гидрофобным эффектом подразумевают стремление молекулы или поверхности избежать смачивания водой. Разница между понятиями гидрофобной и супергидрофобной поверхностью заключается в величине контактного угла с водой. Для гидрофобной поверхности контактный угол составляет от 90° до 150° , для супергидрофобной от 150° до 180° . Супергидрофобные поверхности (рисунок 5а) обладают способностью к самоочищению благодаря особой поверхностной текстуре и химическому составу, которые определяют степень смачиваемости [124].

Лист лотоса является первой биологической поверхностью, которая вдохновила к созданию супергидрофобных покрытий. Супергидрофобность и свойство самоочищения листа лотоса вызваны синергией шероховатых микро- и наноструктур поверхности. Поверхностные структуры состоят из иерархических массивов микропапилл, наноразмерных восковых кластеров и восковых трубочек, которые определяют шероховатость поверхности листьев лотоса [8].

В фотovoltaических модулях часто используют супергидрофобные покрытия в качестве самоочищающейся поверхности [125]. Поскольку угол контакта с водой $>150^\circ$, самоочищающиеся поверхности обладают уникальными свойствами защиты от атмосферной влаги, позволяя каплям воды легко скатываться и уносить пыль с поверхности модуля (рисунок 5б). Подобные покрытия имеют структуру, похожую на микропирамиды на поверхности, что одновременно делает их антиотражающими. Благодаря своим микронано- антиотражающим структурам, фотоэлектрические модули, покрытые супергидрофобными пленками, имеют более высокий коэффициент использования солнечного излучения [126].

Супергидрофобные антиотражающие покрытия подходят для наружного применения [125]. При использовании супергидрофобных покрытий фотovoltaический модуль обычно располагается под углом к поверхности земли для того, чтобы капли воды стекали под действием сил гравитации. Отмечается, что подобные покрытия хорошо интегрируются с другими методами очистки.

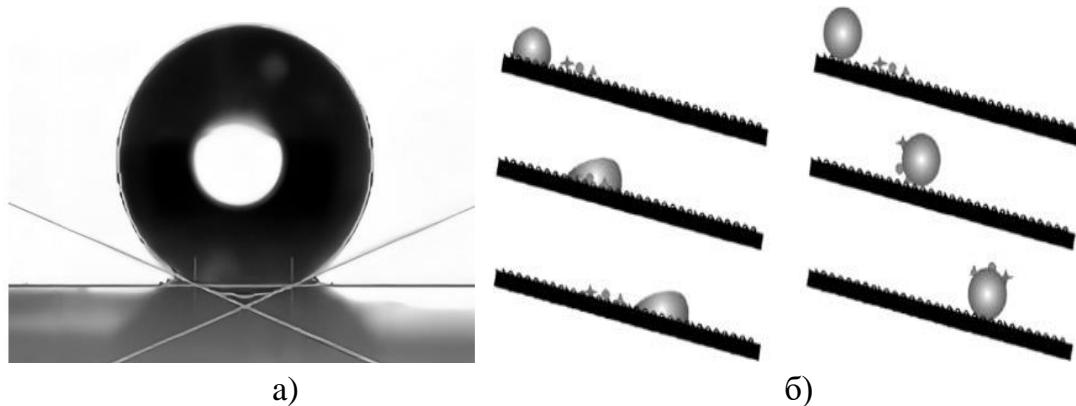


Рисунок 5 – а) Капля воды на гидрофобном покрытие [124]; б) Капли воды скатываются с подложек с гидрофобной поверхности (слева) и самоочищающейся супергидрофобной поверхности (справа) унося частицы пыли [127]

1.2.1.2. Покрытия с супергидрофильтным эффектом

Под супергидрофильтным эффектом подразумевается стремление молекулы или поверхности к смачиваемости водой. Для гидрофильтрной поверхности контактный угол составляет менее 90° , для супергидрофильтрной поверхности менее 5° (рисунок 6). В отличие от гидрофобного эффекта, на поверхности гидрофильтрного покрытия образуется тонкая водяная пленка, которая растворяет загрязнения и под эффектом силы тяжести стекает с поверхности модуля.

В условиях естественного осаждения коэффициент прилипания осажденной пыли на супергидрофобное покрытие составляет всего 8,1%, в то время как у супергидрофильтрного покрытия он может достигать 85,8% из-за наличия микроструктуры поверхности и низкой поверхностной энергии. Это связано с тем, что высокая поверхностная энергия супергидрофильтрного покрытия может способствовать осаждению пыли [124].

После распыления воды на поверхность остаток массы пыли для супергидрофобной поверхности составляет 16,5%, в то время как для супергидрофильтрной оно составляет 18,6%. Механизм самоочищения супергидрофобного покрытия заключается в том, что большинство осевших частиц пыли удаляются с модулей при скатывании капель жидкости. Механизм самоочищения супергидрофильтрного покрытия заключается в разрушении загрязнения образовавшейся жидкой пленкой [124].



Рисунок 6 – Капля воды на гидрофильтрном покрытии [124]

1.2.1.3. Покрытия с фотокаталитическим эффектом

Для возможности самоочистки поверхности фотовольтаического модуля с использованием гидрофобных или гидрофильтрных покрытий необходимо иметь в наличии источник воды, естественный, в виде атмосферных осадков, или искусственный. В рамках альтернативного подхода повышение эффективности фотовольтаических модулей достигается за счет применения фотокаталитических покрытий, использующих солнечное излучение для самоочищения поверхности панели.

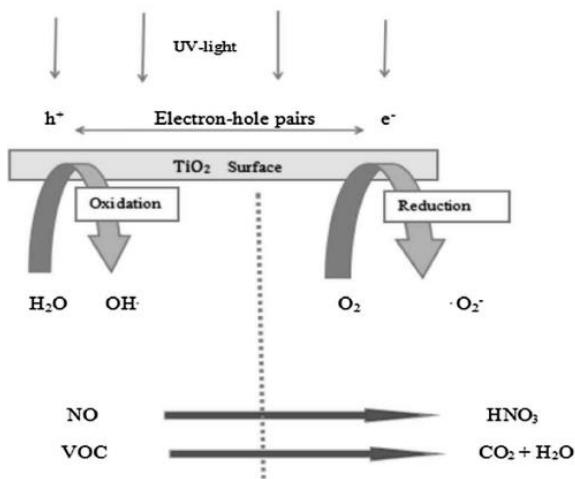


Рисунок 7 – Принцип фотокатализа [128]

Фотокаталитический эффект выражается в способности покрытия разлагать окружающие загрязнения, такие как летучие органические вещества или оксиды азота под воздействием ультрафиолетового излучения. В результате разложения образуются в том числе капли воды (рисунок 7). В качестве компонента фотокаталитического покрытия часто используется оксид титана (TiO_2) или оксид цинка ZnO .

При активации ультрафиолетовым излучением поверхность на основе оксида титана (TiO_2) реагирует с атмосферной влагой и кислородом воздуха [129], обеспечивая фотондуцированную супергидрофильтрность, самостерилизацию и способность угнетать рост микроорганизмов [128, 130, 131]. В работе [132] композитные тонкие пленки $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ были нанесены на фотоэлектрический модуль методом вакуумного напыления для увеличения вырабатываемой электрической мощности за счет эффекта самоочищения. Было показано, что такие покрытия практически не влияют на способность модуля поглощать излучение, а их способность очищать поверхность напрямую связана с климатическими условиями, в частности с уровнем осадков [133].

Процесс формирования фотокаталитических, гидрофобных и гидрофильтрных покрытий хорошо интегрируется в общий технологический процесс изготовления фотовольтаического модуля. Использование подобных покрытий для защиты фотовольтаических модулей оправдано для стран с достаточно влажным климатом, однако они практи-

чески неэффективны в странах с сухим климатом, которые являются наиболее привлекательными по использованию солнечной энергетики ввиду высокой инсоляции и годовой продолжительности солнечного излучения.

Кроме того, покрытия, содержащие TiO_2 , считаются перспективными, поскольку они могут способствовать очистке воздуха вблизи фотоэлектрических установок путем фотокаталитического окисления газообразных загрязнителей, таких как летучие органические соединения и оксиды азота NO_x [117, 118, 134].

1.2.1.4. Покрытия с антистатическим эффектом

Для очистки модулей от осажденной пыли можно также использовать покрытия с антистатическими агентами. Антистатическим агентом является соединение, используемое при обработке материалов или их поверхностей для уменьшения или устранения накопления статического электричества, обычно вызванного трибоэлектрическим эффектом.

Антистатическим агентом как правило является материал с высокой проводимостью, чья роль заключается в стоке поверхностного заряда и снижении электростатического взаимодействия. Оксид индия-олова (ITO) традиционно применяется в электронике как прозрачный электрод, вместе с тем подобное проводящее покрытие можно использовать в качестве прозрачного антистатического покрытия. Однако поскольку технология нанесение и цена ITO значительно повышают стоимость конечного изделия перспективным является возможность использования проводящих полимеров.

Антистатическим агентом может выступать поверхностью-активное соединение, чья роль будет заключаться в адсорбции влаги из воздуха. Структура пленок подобного типа антистатиков представляет собой гидрофильную и гидрофобную поверхности, гидрофобная поверхность взаимодействует с поверхностью элемента, а гидрофильная с влагой воздуха и адсорбирует молекулы воды.

В работе [133] антистатический эффект поверхности фотовольтаических модулей был достигнут за счет применения покрытий на основе оксида олова и платины (Рисунок 8). Пленки оксида олова обладают значительной проводимостью в отличие от объемных кристаллов, ширина запрещенной зоны которых оценивается как 3,4-3,6 эВ, что позволяет снизить силы электростатического взаимодействия, а, следовательно, снизить интенсивность накопления пыли на поверхности модуля.

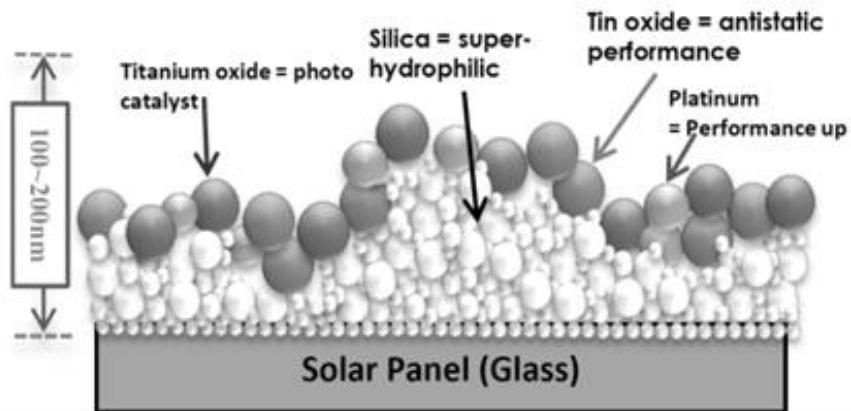


Рисунок 8 – Структура покрытия на поверхности солнечного модуля [131]

В работе [130] предложено антистатическое покрытие на основе платины для практически полного удаления частиц пыли с поверхности фотовольтаического модуля, обладающее также гидрофильным и фотокаталитическим эффектами. Удельная проводимость покрытия на основе платины выше, чем у аналогичного на основе оксида олова, что позволяет эффективно противодействовать неорганическим загрязнениям, таким как выхлопные газы, угольная зола, желтый песок и железный порошок, которые не могут быть разложены путем фотокатализа [131].

Использования платины удорожает как непосредственную стоимость фотовольтаического элемента, так и процесс ее нанесения, в связи с чем в нашем исследовании рассматривается возможность создания аналогичного покрытия с использованием электропроводящих полимеров.

1.2.2. Активные методы очистки поверхности фотовольтаических модулей

Под активными методами очистки поверхности фотовольтаического модуля рассматриваются методы, в которых необходимо внешнее вмешательство, которое может быть природным, механическим или ручным.

1.2.2.1. Климатические условия, благоприятствующие очистке

Природная очистка модулей подразумевает использование силы ветра или осадков, таких как дождь или тающий снег [3].

Самым эффективным способом очистки поверхности модуля является дождь, что находит подтверждение в работах [135, 136], отмечается, что снижение эффективности генерации, связанное с концентрацией пыли в атмосфере, более ощутимы в те времена года, когда отмечалось снижение интенсивности дождей [3]. Обычно фотовольтаические установки устанавливаются под углом к поверхности земли, что способствует естественному стоку загрязнения с поверхности. Подобный метод очистки возможно сделать более

эффективным, покрыв фотовольтаический модуль гидрофобным или гидрофильным покрытием, однако, такой метод очистки напрямую зависит от погодных условий, что делает его слабо прогнозируемым и как следствие ненадежным. Во многих странах, где развитие солнечной энергетики является перспективным, дожди являются редкостью, так как рассматриваемые страны географически расположены вблизи пустынь или являются таковыми по большей части.

При очистке модулей помимо дождя также имеет значение вероятность выпадения росы [137, 138]. Роса считается очень перспективным источником воды во всем мире, однако, вероятность ее выпадения зависит от климатических условий и свойств поверхности, находящейся в контакте с атмосферой [137]. Таким образом в регионах со значительной среднегодовой влажностью накопление капель воды в сочетании с гидрофобным или гидрофильным покрытиями позволяет эффективно очищать поверхность солнечных панелей под действием силы тяжести.

В работе [139] рассматривается случай где самоочистка модуля осуществляется за счет таяния снега.

Кроме методов очистки с использованием климатических особенностей региона, в частности принимая во внимание относительную влажность воздуха, можно отнести скорость и направление ветра. Способность ветра очищать поверхность солнечных панелей напрямую зависит от его скорости [140], в свою очередь скорость ветра напрямую зависит от высоты установки фотовольтаического модуля относительно поверхности земли [141, 142].

Анализируя все вышеупомянутые факторы наиболее выгодное использование природных факторов очистки фотовольтаических модулей актуально для районов с сильным ветром и обильными осадками [140, 143].

1.2.2.2. Ручные методы очистки

Ручные методы очистки являются самыми доступными и распространенными методами очистки фотовольтаических модулей. Они не зависят от природных условий и используются часто в дополнение к природным методам очистки. Частота такой очистки зависит от времени года и местоположения установки. Было показано, что для сохранения эффективности генерации необходимо выполнять работы по очистки панелей раз в неделю в сухие периоды и ежедневную мойку в случаях сильного скопления пыли [144].

Для ручной очистки солнечной панели оператором используются различные наборы для очистки, которые включает в себя несколько удлинительных шестов, сумки для переноски, щетки, тряпки, шланговые соединения и многое другое. Многие компании производят щетки и шланги для очистки солнечных панелей, которые легко доступны к приобретению [145].

Методы ручной очистки являются достаточно эффективными, но с увеличением размера солнечной электростанции ручная очистка становится практически невозможной, поскольку увеличивает эксплуатационные расходы и требует резко увеличить штат

работников. Также при ручной чистке часто царапается покрытие фотовольтаических модулей, что в свою очередь приводит к необратимому снижению эффективности.

1.2.2.3. Механические методы очистки с помощью роботизированных систем

Роботизированная система очистки является наиболее востребованной по сравнению с рассмотренными выше, поскольку имеет широкий диапазон применимости как в малых, так и в больших фотовольтаических системах. Роботизированные системы состоят из различных актуаторов, приводов и шестерней, совершающих определенные движения над поверхностью модуля, при этом качество очистки зачастую выше, чем при ручной. Прогресс в области 3D-печати и нанотехнологий способствует разработке и производству очень сложных систем, производительность которых сравнима или выше ручного труда [145].

Последние разработки в области автоматизации делают работу по очистке еще проще, позволяя минимизировать работу оператора. Автоматизация роботизированных систем позволяет оптимизировать частоту включения и время работы, тем самым экономя электрическую энергию и технический ресурс. Наличие микроконтроллеров и программируемых логических контроллеров стало неотъемлемой частью роботов-очистителей [134, 146].

Роботизированные системы очистки как правило используют часть производимой фотовольтаической установкой энергии и также подвержены воздействию негативных природных факторов, в частности проникновению мелких песчинок в механизмы и повреждению трущихся поверхностей, что в свою очередь снижает эффективность очистки.

1.2.2.4. Методы очистки при помощи электрического поля

С сухой пылью можно бороться путем воздействия на осажденные частицы электрическим полем. На поверхности модуля формируется переменное электрическое поле, представляющее собой стоячую волну, в которой заряженные частицы пыли связаны, образуя систему, где в любой точке существует электрическое поле с амплитудой и направлением, осциллирующее с заданной частотой. Частота колебаний устанавливается таким образом, чтобы частица пыли двигалась вдоль линии электрического поля к одному из краев модуля, тем самым очищая поверхность. Незаряженные частицы, не успевшие сформировать электрическую завесу, вскоре заряжаются в процессе поляризации или электростатической индукции и, следовательно, удаляются с модуля [117]. Электродинамический экран (EDS) является одним из видов, который использует тот же принцип электрического тока типа стоячей волны. Вместо этого используется высоковольтный трехфазный источник электрического тока для формирования бегущей волны с сильной поступательной энергией [118].

Подобный механизм очистки требует наличия сухой поверхности модуля во избежание связывания пыли с поверхностью при испарении влаги, что ограничивает регион

использования систем очистки областями с минимальной влажностью воздуха и интенсивностью осадков. По результатам исследования на концентрированных солнечных электростанциях было показано, что применимость систем очистки ограничивается регионами, где относительная влажность воздуха составляет менее 60%, при этом отражательная способность зеркал восстанавливается до 90% [117-119].

Система электростатической очистки эффективна в пустынях, в открытом космосе или при использовании на других планетах, однако при ее использовании часть производимой энергии будет отбираться из сети, что несколько снижает эффективность системы.

1.2.2.5. Механические вибрационные методы очистки

В последнее время набирает популярность вибрационные методы очистки модулей [147]. Вибрационные элементы размещаются под фотovoltaическим модулем и при их активации происходит отслаивание и скатывание пыли с поверхности модуля. Несмотря на то, что на сегодняшний день не проводились исследования по влиянию воздействия вибрации на структуру фотovoltaических элементов, с большой долей вероятности срок их службы будет снижаться вследствие ускорения дефектообразования.

1.2.2.6. Методы очистки при помощи потока воды

Метод очистки поверхности фотovoltaического модуля путем распыления воды является одним из наиболее эффективных ввиду своей избирательности, возможности масштабирования и автоматизации. Эффективность очистки может быть повышена применением гидрофобных или гидрофильтрных покрытий. Помимо очистки метод способствует охлаждению солнечного модуля, что в свою очередь повышает эффективность преобразования.

Анализируя наиболее эффективные методы очистки можно сказать, что омывание поверхности струей воды является наиболее эффективным методом очистки [148], однако для его реализации необходимо большое количество воды, что является существенным или непреодолимым ограничением для стран с засушливым климатом.

1.2.3. Актуальность очистки поверхности фотovoltaических модулей для стран Западноафриканского региона

Солнечная энергия является одним из основных альтернативных источников энергии в Западной Африке благодаря благоприятным климатическим условиям региона [149], таких как годовая длительность солнечного излучения (Рисунок 1) и его интенсивность (Рисунок 2). Солнечная энергетика используется во многих сферах повседневной жизни, включая уличное освещение, регулировку движения, в некоторых сельских и засушливых районах используется в системах водопровода и водоотвода, что особенно актуально для Сахельской зоны (климатическая зона южнее Сахары) и пустынных регионах (Сахара).

Западную Африку также можно считать одним из наиболее подверженных запылению регионов (Рисунок 3), особенно в отношении минеральной пыли (Рисунок 9), что делает необходимым подбор эффективного метода очистки для каждой из стран региона.

Для примера рассмотрим одну из этих стран, Республику Мали. Мали производит 83% электрической генерации за счет ископаемых источников несмотря на тот факт, что Мали имеет высокий уровень солнечной активности, с высокой мощностью, которая достигает от 5,51 кВт/м²/день до 6,26 кВт/м²/день (рисунок 10).

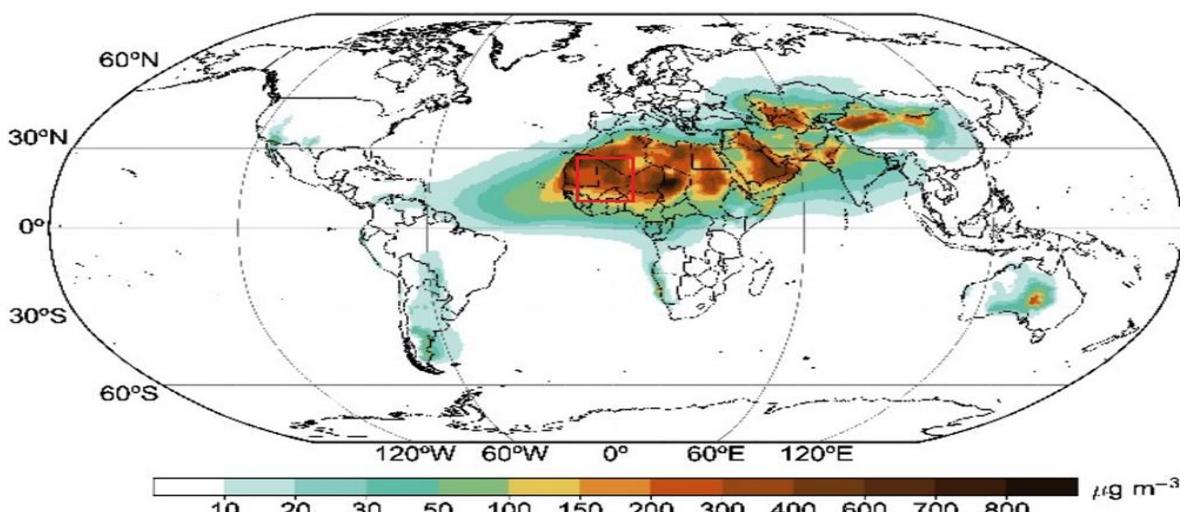


Рисунок 9 – Среднегодовая приземная концентрация минеральной пыли в 2019 году [150]

Учитывая нестабильность рынка углеводородов и имея в своем распоряжении такой актив, правительство Мали реализует стратегию развития фотovoltaической генерации. Исследования [151] показали, что строительство больших электростанций вдали населенных пунктов в отсутствии развитой энергосети сопряжено с проблемой доставки производимой электроэнергии, по этой причине целесообразно размещать небольшие электростанции в непосредственной близости от населенных пунктов. Местные электростанции могут стать альтернативой централизованным сетям и благодаря возможности масштабирования и модульной конструкции они способны точечно удовлетворять возникающие потребности в электроэнергии.

При выборе площадок для строительства учитываются особенности доступной территории и энергопотребления населения, что обуславливает необходимость выделения участков площадью до нескольких сотен гектаров вблизи населенных пунктов. Климатические особенности региона, в частности высокая запыленность атмосферы, диктуют необходимость регулярного обслуживания поверхности фотovoltaических модулей. В большинстве случаев используются исключительно ручные методы очистки, что делает обслуживание электростанций достаточно трудоемким. Применение механизированных систем очистки с использованием водных ресурсов ограничено не только энергетическими и финансовыми факторами, но и острым дефицитом воды в регионе, что делает это решение нецелесообразным.

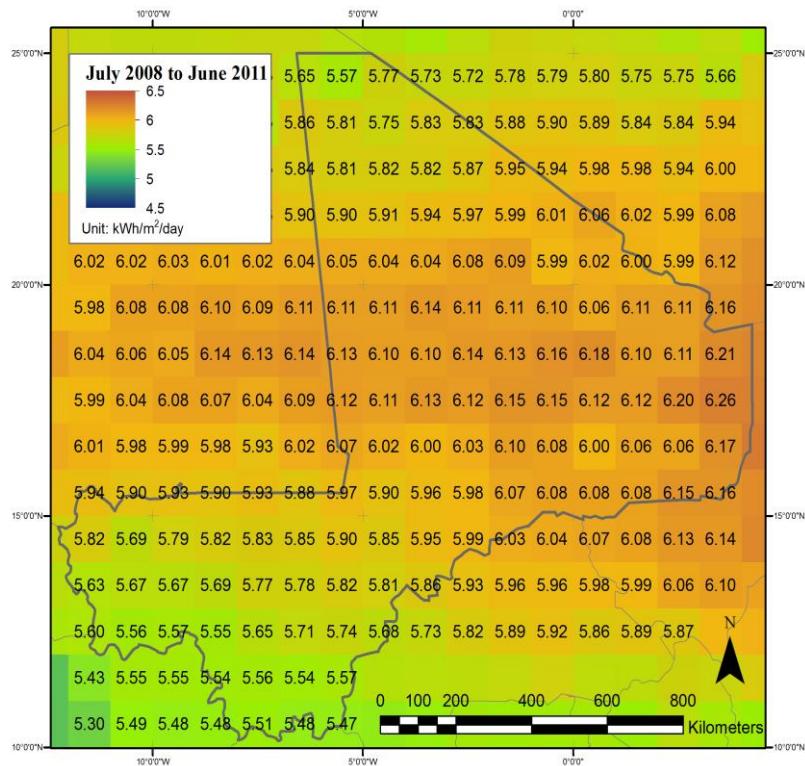


Рисунок 10 – Солнечное излучение на территории Мали согласно данным AER MALI

Кроме централизованных электростанций использование фотovoltaических установок распространено и в частных домохозяйствах. Как правило такие установки располагают на крышах домов, в этом случае регулярная ручная очистка затруднена ввиду ограниченной доступности.

Помимо производства электроэнергии использование солнечной энергии критично для производства питьевой воды в сельских и городских пустынных районах. Большое количество благотворительных и неправительственных организаций инвестируют в такие проекты. Эффективность проектов подрывается отложениями пыли на поверхности фотovoltaических элементов, поскольку электростанции часто расположены в труднодоступных или конфликтных районах и не имеют возможности найма достаточного количества квалифицированной рабочей силы, в связи с чем использование ручных методов для очистки солнечных батарей в этом случае нецелесообразно. В таких проектах также нецелесообразно использовать механизированные системы очистки из-за необходимости использования водных ресурсов.

Учитывая ограничения в использовании активных методов очистки, необходимо рассмотреть возможность реализации пассивных методов очистки. Принимая во внимание сухой климат изучаемого региона электростатические покрытия кажутся наиболее перспективными. Первая часть работы ориентирована на изучение свойств пыли, оседающей на поверхности солнечных панелей.

1.3. Возможность использования полимерных материалов при производстве фото-вольтаических модулей

В качестве защитного покрытия фотовольтаических модулей могут использоваться полимерные пленки. Учитывая множество доступных полимеров, выбор наиболее подходящего требует проведения комплексных исследований. Наиболее распространенные солнечные панели в Сахельском регионе изготовлены с использованием кремниевых монокристаллических и поликристаллических фотовольтаических преобразователей. Для соединения кремниевого преобразователя с защитным стеклом и подложкой в процессе ламинирования используются полимерные герметики и инкапсулянты (Рисунок 11) для электрической изоляции и механической защиты от повреждений вызванных воздействием окружающей среды, таких как дождь, снег, пыль, термические и механические воздействия. Как в случае использования защитного покрытия, герметик должен поглощать как можно меньше солнечного излучения.

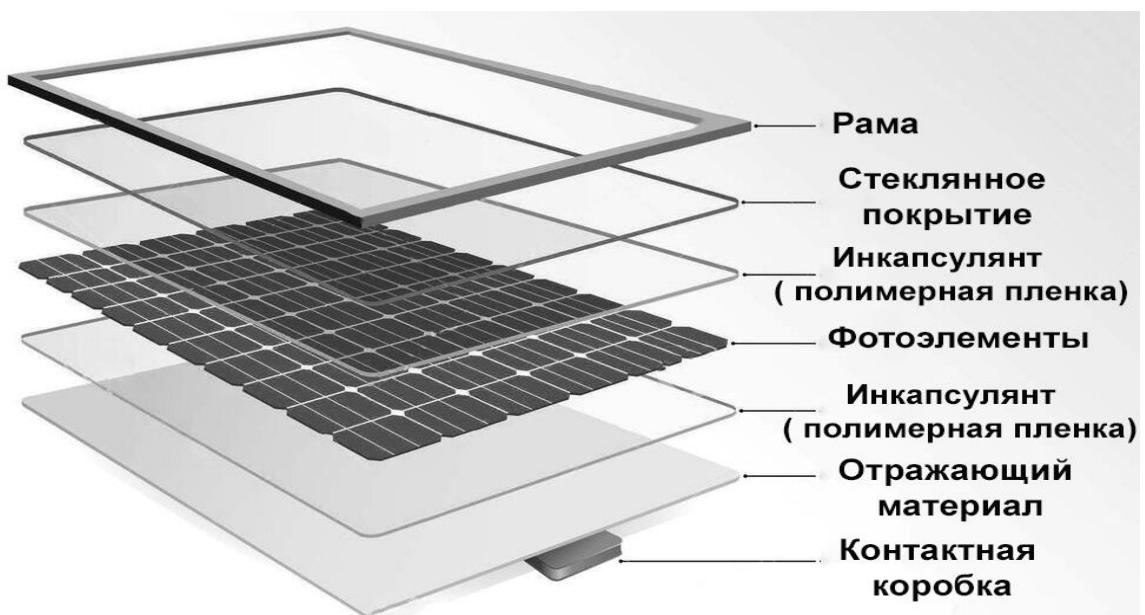


Рисунок 11 – Структура фотоэлектрического модуля [152]

Компоненты фотовольтаических модулей со временем подвержены деградации. Примерами повреждений являются побурение герметика, расслаивание и образование пузырьков, трещины полимера заднего листа, загрязнение передней поверхности, почернение нижнего края модуля, коррозия соединений распределительной коробки, окисление и помутнение покрытия модуля, ухудшение изоляции соединительных кабелей и разрушение стекла [153-155].

Среди них, в последние несколько лет, «snail trails или следы улитки» (также известные как следы червей или следы улитки) все чаще появляются на фотоэлектрических системах в течение нескольких месяцев после установки. Подобные следы появляются на лицевой стороне или на крае солнечных батарей в виде небольших узких темных линий и помутнения поверхности модуля [153].

1.3.1. Этиленвинилацетат

Этиленвинилацетат (ЭВА) сополимер этилена и винилацетата широко используется в качестве герметика в кремниевых фотовольтаических модулях для связывания различных слоев вместе и защиты преобразователей от механических напряжений, растрескивания и воздействия окружающей среды [156]. С точки зрения себестоимости, вклад герметика составляет около 4,0% от общей стоимости материалов модуля [157].

Этиленвинилацетат имеет преимущества в виде низкой стоимости, простоты обработки, высокой прозрачности, хорошей химической и электрической стойкости, высокого светопропускания и эластичности, отличной текучести расплава, что сделало это доминирующим игроком в фотовольтаической промышленности [158]. Дополнительным плюсом является возможность переработки [159]. Минусом является то, что полимер легко подвержен деградации под воздействием окружающей среды с понижением эффективности модуля. Также пленки неустойчивы к ультрафиолетовому излучению, поэтому для их защиты требуется наличия фронтального стекла, однако даже это не гарантирует полную защиту, что в итоге в процессе длительной эксплуатации может приводить к образованию различных органических веществ [160, 161].

По реакции Norrish I при воздействиях на ЭВА ультрафиолетового излучения и температуры образуются радикалы, которые в итоге превращаются в альдегид и углекислый газ, метан или монооксид углерода (Рисунок 12).

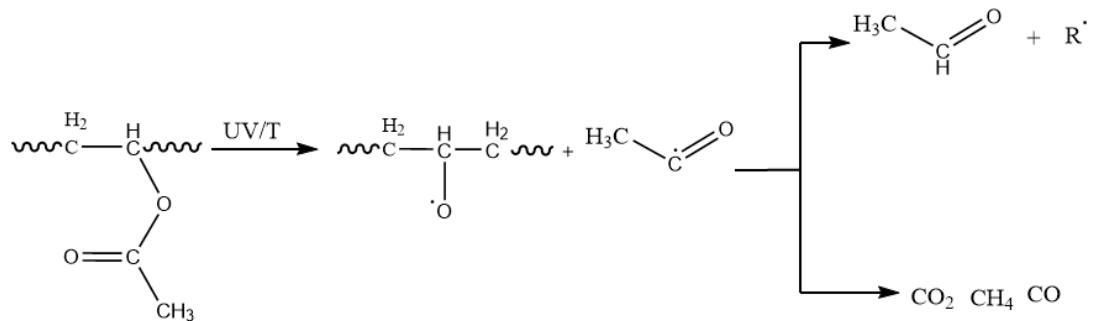


Рисунок 12 – Разложение ЭВА по реакциям Norrish I

Более проблемной для солнечных батарей являются реакции Norrish II. При такой реакции ЭВА образует этановую кислоту и полиен (Рисунок 13). Этанская кислота приводит к коррозии металлических контактов, что снижает их проводимость и механические свойства. К тому же полиены в некоторых изомерических конфигурациях являются хромофорами, что приводит к помутнению герметика.

Значительное внимание исследовательского сообщества было привлечено к изучению новых методов, направленных на повышение устойчивости к старению инкапсулированной пленки ЭВА в форме сетчатой структуры с большим числом поперечных связей

в полимерной матрице, а также путем смешивания антиоксидантов, поглотителей УФ-излучения и фотостабилизаторов [162].

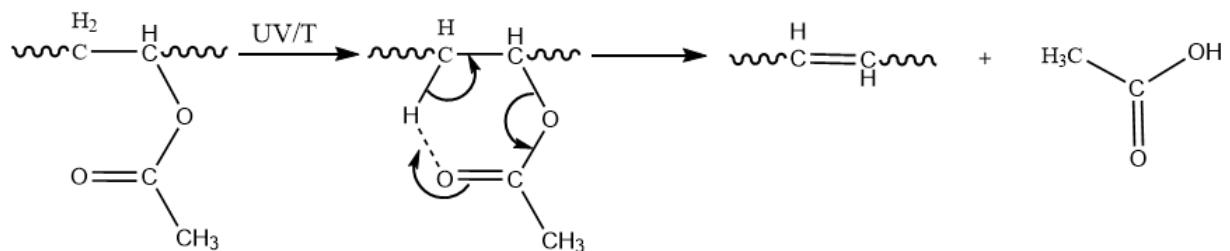


Рисунок 13 – Разложение ЭВА по реакциям Norrish II

По реакции Norrish III ЭВА образует кетон и альдегид (Рисунок 14). Эти органические вещества менее критичны для сохранности металлических контактов, чем этановая кислота.

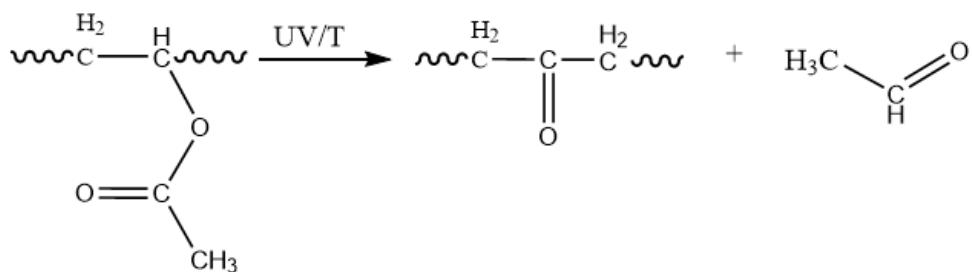


Рисунок 14 – Разложение ЭВА по реакциям Norrish III

Кроме реакции по механизму реакции Norrish разложение ЭВА может приводить к образованию лактона (Рисунок 15).

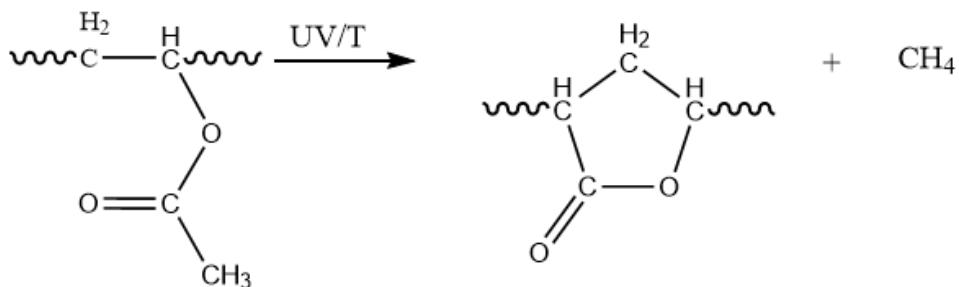


Рисунок 15 – Разложение ЭВА с образованием лактона

1.3.2. Другие инкапсулянты

Для замены ЭВА в качестве инкапсулянтов могут быть использованы и другие полимеры, такие как полиуретаны (ПУ), поливинилбутираты (ПВБ), термопластичные полиолефины (ТПО), полиэпоксиды и смеси этих полимеров в разных пропорциях. В числе этих работ ведутся работы над полидиметилсилоксаном (ПДМС), эпоксидными смолами и другими полимерами.

1.3.2.1. Термопластичные полиолефины

Термопластичный олефин, термопластичный полиолефин (ТПО) относятся к смесям полимер/наполнитель, обычно состоящим из некоторой доли термопласта, эластомера или каучука и наполнителя [163]. В качестве термопластика используется полипропилен, полиэтилен, блок-сополимер полипропилена и другие полиолефины. В качестве обычных наполнителей используются тальки, стекловолокна, углеродные волокна, волластонит и окисульфаты металлов.

Полиолефины используются в фотоэлектрических модулях благодаря своей устойчивости к ультрафиолетовому излучению. По сравнению с ЭВА, ТПО имеет более высокую прозрачность в ультрафиолетовой области спектра, в пять раз более устойчив к помутнению, более высокую температуру плавления и устойчивость к термическому разложению, как минимум на 45% более высокую прочность на отрыв при сокращении времени ламирования на 30% и на 29% выше стойкость к возникновению пластической деформации [164].

1.3.2.2. Полиуретан

С момента открытия полиуретанов (ПУ) Байером и его коллегами в 1937 году они нашли широкое применение в качестве покрытий, эластомеров, пен, клеев и герметиков благодаря их превосходной стойкости к истиранию и хемическому воздействию, высокой прочности и легкости пленкообразования [165-167]. В зависимости от линейной или спиральной сетевой структуры полиуретаны, представляющие собой термопластичные эластомеры и термореактивные смолы, широко используются в качестве основных компонентов в автомобильной, электротехнической, электронной и полиграфической промышленности. Тем не менее, очень мало исследований было проведено для изучения возможности применения ПУ в качестве инкапсулирующего материала для фотovoltaических модулей [167].

В исследовании [167] ПУ композитное покрытие, усиленное нанокристаллами целлюлозы, было использовано в качестве барьера для инкапсуляции фотovoltaического элемента, сенсибилизированного красителем, также было исследовано влияние концентрации нанокристаллов целлюлозы на механические, барьерные и оптические свойства покрытия. Оптическое пропускание такой композитной пленки было выше 80% независимо от природы и концентрации нанокристаллов целлюлозы. Срок службы фотоэлектрического модуля, инкапсулированного при помощи добавления целлюлозы, был продлен более чем на 336 часов без снижения его первоначальной эффективности.

Благодаря устойчивости к ультрафиолетовому излучению, устойчивости к термическому разложению, отличной адгезии и химической стойкости, герметики на основе полиуретана являются перспективными к использованию в фотovoltaике.

1.3.2.3. Поливинилбутира́л

Являясь членом семейства поливинилацетальных смол, поливинилбутира́л (ПВБ) обладает такими преимуществами, как хорошая механическая прочность, высокая адгезия, хорошая стабильность, оптическая прозрачность, а также ударопрочность [168].

Фотовольтаические модули с использованием пленок поливинилбутира́ла успешно проходят испытания на устойчивость к атмосферным воздействиям на открытом воздухе с начала 1980-х годов [169]. Преимуществом ПВБ при использовании в фотovoltaике является его высокая прозрачность [170].

По сравнению с ЭВА, ПВБ обладает лучшей прозрачностью, высокой защитой тонкопленочных модулей от воздействия окружающей среды и адгезией к стеклу [171], однако также имеет высокий коэффициент диффузии воды и газов, высокую температуру стеклования и более высокую стоимость [172]. Коррозия металлизации при применении ПВБ менее интенсивна в сравнении с ЭВА, который может выделять уксусную кислоту, негативным фактором является чувствительность ПВБ к гидролизу [173].

В работе [174] рассматривается распределение оксида графена в матрице из ПВБ для повышения теплопроводности и его влияние на охлаждение фотовольтаического элемента.

1.3.2.4. Полидиметилсило́ксан

Инкапсулянты для фотовольтаических модулей первого поколения были основаны на полидиметилсило́ксане ПДМС [175, 176] благодаря его превосходной стойкости к высоким температурам и ультрафиолету. Вследствие высоких производственных затрат ПДМС был заменен более дешевыми материалами с аналогичными характеристиками, такими как ЭВА, ТПО и ПВБ [177]. Однако с разработкой новых силиконовых герметиков и связанных с ними технологических процессов, а также появления рынков фотовольтаических модулей на основе органических перовскитов, требующих более высокой прочности и устойчивости покрытий к суровым условиям окружающей среды, использование силиконовых герметиков в конструкции коммерческих модулей становится все более актуальным [175, 177].

Кроме устойчивости ПДМС также используется для пассивного охлаждения модулей, работающих в теплом и влажном климате [178].

1.3.2.5. Иономеры

Иономер – термопластичный полимер сшивание которого происходит путем ионной реакции. Иономерные термопластичные материалы являются потенциальным заменителем ЭВА, быстрее отверждаются, более устойчивы к помутнению, деградации и не выделяют вызывающую коррозию уксусную кислоту, что делает их совместимыми с перовскитными фотovoltaическими преобразователями [179]. Однако исследование [179] показало, что величина адгезии к стеклу и фотovoltaическим преобразователям уступает ЭВА как до, так и после старения, что делает иономеры подверженными ускоренному расслоению.

1.3.2.6. Полиметилметакрилат

Полиметилметакрилат (ПММА), также известный как оргстекло или акрил, прозрачный и жесткий термопластик, заменяющий стекло во многих отраслях, широко используется в различных вариантах наружного применения благодаря своим исключительным оптическим, механическим и химическим свойствам [180].

ПММА особенно часто используется в качестве герметика в перовскитных фотovoltaических элементах [181]. В таких элементах слой ПММА эффективно блокирует выделение паров воды и кислорода из материала перовскитового фотоэлектрического преобразователя, тем самым уменьшая образование дельта-фазы и других вторичных фаз [182].

Кроме перовскитных фотovoltaических элементов ПММА может использоваться в обычных кремневых элементах [183]. Результаты работы [184] показывают, что фотovoltaические элементы, инкапсулированные в ЭВА, демонстрируют более высокую стабильность и устойчивость к воздействию внешних факторов по сравнению с ПММА. Разложение ПММА под воздействием ультрафиолетового излучения приводит к образованию мономеров MMA и низкомолекулярных цепей ПММА по реакциям Norrish II (Рисунок 16).

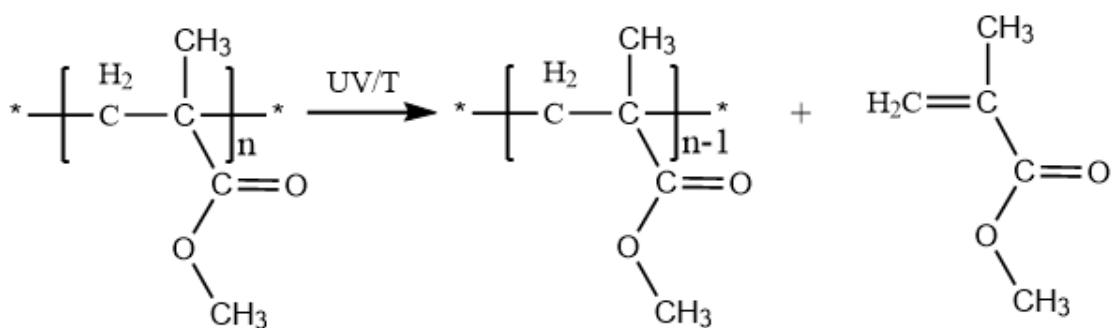


Рисунок 16 – Разложение ПММА по реакциям Norrish II

В реакциях Norrish I (Рисунки 17 и 18) и эфира происходит расщепление боковой цепи с образованием малых молекул, включая CO, CO₂, метан, метанол и метилформиат [185].

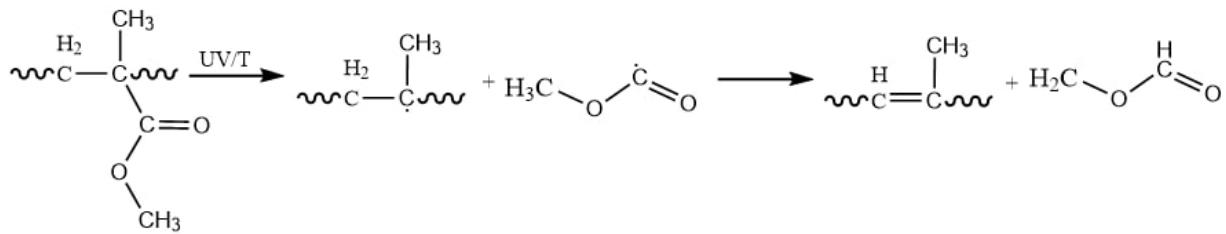


Рисунок 17 – Разложение ПММА по реакциям Norrish IA

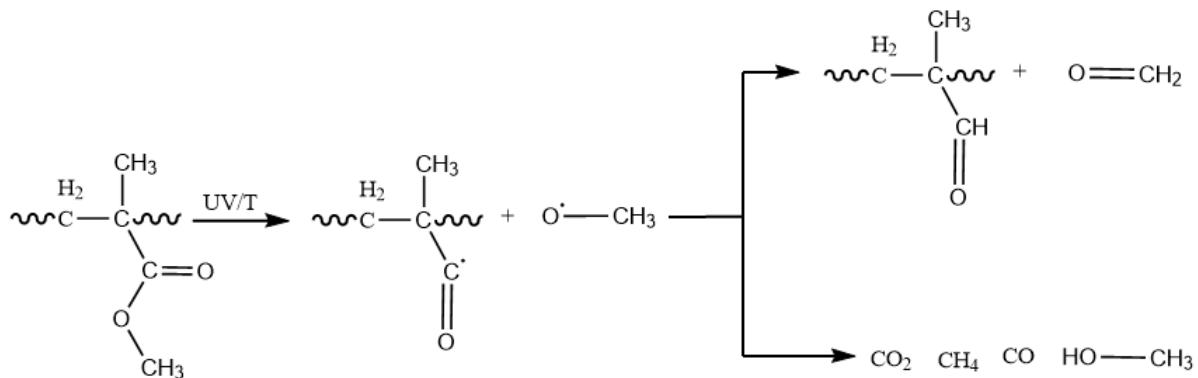


Рисунок 18 – Разложение ПММА по реакциям Norrish IB

Отсутствие в продуктах разложения этановой кислоты позволяет избежать коррозии металлических контактов, отсутствие же полиенов приводит к тому, что помутнение или пожелтение герметика происходит за более длительное время, что позволяет использовать акрилаты в качестве защитного покрытия во многих отраслях. Кроме образования различных органических продуктов разложения можно наблюдать сшивание полимеров [185].

Дополнительное преимущество использования ПММА в качестве герметика состоит в том, что он может быть использован в качестве люминесцентных наногибридных пленок со сдвигом длины волны излучения в более длинноволновую область спектра. Подобные пленки рассматриваются как потенциальное решение для согласования спектра поглощения фотovoltaических элементов [186].

В кремниевых фотovoltaических элементах ПММА может использоваться не только в качестве герметика, но и выполнять защитную функцию, заменяя защитное стекло [183]. Отказ от использования стекла позволяют снизить общий вес конструкции [187]. Использование ПММА как покрытие на поверхности элементов также позволяет создавать антиотражающий эффект [187, 188].

1.3.2.7. Полистирол

Полистирол – линейный термопластик, свойства которого в первую очередь зависят от метода синтеза. Как и ПММА, полистирол используется в качестве покрытия и герметика в фотovoltaических элементах на основе перовскитов [189], повышающие

стабильность материала и устройства в целом в условиях реальной эксплуатации. Полистирол замедляет испарение летучих компонентов перовскитов при высоких температурах, также покрытие защищает пленки перовскитов от водной коррозии и помогает стабилизировать микроструктуру, что благоприятно сказывается на процессах самовосстановления перовскита. Благодаря этим преимуществам фотовольтаические элементы, покрытые пленками полистирола, демонстрируют впечатляющую стабильность динамики заряда [190].

Кроме повышения стабильности использование полистирола в элементах на основе перовскитов делает их поверхность более гидрофобной [191]. Полистирол также используется в кремниевых элементах в качестве антиотражающего покрытия [192].

Разложение под воздействием ультрафиолетового излучения происходит предпочтительно путем расщепления, а не сшивки молекулярных цепей, что приводит к понижению молекулярной массы макромолекулы [193]. Отсутствие кислот в продуктах разложения позволяет избежать коррозии контактов.

1.3.2.8. Полиэтилентерефталат

Полиэтилентерефталат – термопластичный полимер, получаемый поликонденсацией терефталевой кислоты с этиленгликолем. Высокая прозрачность позволяет использовать его в качестве поверхностного гибкого покрытия для кремниевых фотовольтаических элементов и исключить из конструкции защитное стекло [194].

Под воздействием ультрафиолетового излучения механические свойства полиэтилентерефталата изменяются, что особенно явно проявляется в снижении пластичности и объясняется кристаллизацией слоя с образованием большего числа внутрифазных границ, что может привести к ухудшению оптических свойств [195] или образованию карбоксилов в кислородной среде [196].

Полиэтилентерефталат также применяется как герметик, который защищает металлические контакты благодаря низкому коэффициенту диффузии воды [194].

1.3.2.9. Эпоксидная смола

Эпоксидные полимеры представляют собой смолы, полученные путем полимеризации эпоксидных мономеров под действием отверждающего агента, который может быть основан на ангидриде кислоты, феноле или амине. Они являются наиболее востребованным видом высокопрочных пластиков и герметиков, которые хорошо зарекомендовавшим себя в экстремальных условиях эксплуатации [197].

Использование эпоксидной смолы в качестве инкапсулята в фотовольтаических элементах негативно влияет на выходную мощность. Потери энергии выше, чем ЭВА и силиконе, однако эпоксидные полимеры имеют гораздо большую стабильность к внешним воздействиям [198], что позволяет использовать их в качестве герметика для элементов на основе перовскитов [199].

Как и другие полимеры эпоксидные смолы подвергаются разрушению под воздействием ультрафиолетового излучения, что приводит к снижению прочности на растяжение и ухудшению оптических свойств [200].

1.3.3. Подбор полимерного материала матрицы защитных покрытий фотовольтаических элементов

Защитные покрытия из герметиков, таких как полиметилметакрилат, полистирол, полиэтилентерефталат и полидиметилсилоксан, могут заменять защитное стекло. Полимеры с углеродными цепочками подвержены разрушению под воздействием ультрафиолетового излучения [201], что ограничивает применение полистирола, полиэтилентерефталата и полиметилметакрилата в качестве внешних покрытий. Однако высокая стоимость производства и сложность технологии синтеза полидиметилэтоксана заставляют отказаться от рассмотрения их в качестве кандидатов для формирования защитных покрытий. Покрытия на основе полистирола и полиэтилентерефталата являются механически жесткими, что будет ограничивать их применение в области гибких фотовольтаических элементов. Предлагается разработать антистатическое покрытие и гидрофобное покрытие на основе акрилатных полимеров.

Акрилаты являются хорошими диэлектриками [202], а значит поверхность покрытия будет заряжаться за счет трибоэлектрического эффекта. На основе акрилатов возможно сформировать антистатическое покрытие, для чего необходимо снизить его поверхностное удельное сопротивление. Согласно ISO 1853:2018 удельное сопротивление таких покрытий должно находиться в диапазоне $10^5\text{-}10^{12}$ Ом·м.

Формирование антистатического покрытия на основе акрилатов можно достичь путем введения в полимерную матрицу наполнителя в виде наночастиц.

1.3.4. Функционализация полимеров для применения в качестве защитных покрытий фотовольтаических элементов

Под функционализацией рассматривается изменение свойств полимера путем легирования или введения в матрицу наночастиц, благодаря чему появляется возможность влияния на удельную проводимость [203], фотокаталитические свойства [204] или возможность защиты от разрушения под воздействием ультрафиолетового излучения [205]. Некоторые частицы, используемые при разработке защиты от ультрафиолетового разрушения, также могут использоваться в качестве переизлучателей, когда ультрафиолетовое излучение переизлучается на длинах волн поглощения фотовольтаического преобразователя [206]. Эффективность преобразования элементов ограничивается потерями из-за спектрального несоответствия, безызлучательной рекомбинации и сильной термализации носителей заряда.

Как правило, элементы на основе с-Si способны поглощать光子 only in a limited part of the solar spectrum, while the ultraviolet, blue and a large part of the infrared region remain unaffected [207]. Для решения этой

проблемы используются пленки, основанные на фотолюминесцентных наполнителях, переизлучающие высокоэнергетическое излучение с понижением длины волны. В качестве люминесцентных наполнителей используются окисульфиды и соединения на основе редкоземельных элементов [207].

В элементах на основе перовскитов также используются покрытия на основе металлоорганических галогенидов, в качестве переизлучателей света, отличающиеся высоким оптическим поглощением и сбалансированными свойствами переноса заряда, а также в качестве стабилизаторов от ультрафиолетового разрушения [208].

Кроме металлических наполнителей могут использоваться углеродные наполнители в качестве антистатических [209], фотокатализических наполнителей [210] и стабилизаторов от разрушения под действием ультрафиолетового излучения [211]. В данной работе будут рассматриваться углеродные наполнители по причине возможности их применения в различных механизмах пассивной очистки.

1.4. Возникновение электропроводности в полимерных материалах

Постоянной рост перечня направлений использования полимеров и материалов на их основе приводит к необходимости изучения зависимости их электрических свойств от молекулярной структуры. Проводящие макромолекулы находят применение в различных областях, начиная от устройств для преобразования энергии до биомедицинского зондирования [212-218]. Большинство полимеров и полимерных матричных композитов классифицируются как изоляционные материалы из-за низкой концентрации свободных носителей заряда, также присутствуют явления диэлектрической релаксации.

До середины 20-го века способность проводить электричество оставалась прерогативой неорганических материалов, только металлы и некоторые материалы, такие как графит, считались проводниками. Известные полупроводники были представлены металлоидами, такими как германий и кремний, неметаллами в аллотропных формах, близких к металлам, среди которых серый селен или соединениями, в числе которых карбид кремния, сульфид свинца или галенит, оксид меди или куприт.

Изначально материалы, полученные методами органической и макромолекулярной химии, считались эффективными изоляторами, в дальнейшем были открыты классы проводящих и полупроводящих органических материалов. Еще в 1941 году лауреат Нобелевской премии по медицине Альберт Сент-Дьердь выдвинул гипотезу о том, что некоторые белки имеют зонную структуру подобную структуре металлов. Пять лет спустя он впервые описал наблюдение фотоэлектрического эффекта в органических материалах. Первая теория органических полупроводников была опубликована Мартином Поупом и Хартмутом Каллманном в 1960 году, в 1974 году команде Джона МакГиннесса удалось создать первое устройство, включающее органический полупроводник – синтетический меланин. Однако проводимость в органических проводниках и полупроводниках оставалась достаточно невысокой. Революция в полимерах произошла в 1977 году, когда команда из лаборатории Алана Макдиармida в Университете Пенсильвании обнаружила,

что полиацетилен, особенно в транс-конфигурации, является проводящим материалом и что его проводимость может быть улучшена путем легирования парами йода.

Популярность полимерных и органических материалов в электронике определяется их свойствами. Полимерные проводники намного легче своих неорганических аналогов, что позволяет производить более легкие приборы и аппаратуру. Неорганические проводники и полупроводники зачастую состоят из редких химических элементов, к тому же их производство требует больших энергозатрат и дополнительных химикатов. Производство полимерных материалов реализуется хорошо освоенными методами органической химии. С учетом экологических проблем человечества, ростом количества электронных приборов и исчерпаемостью ископаемых, переработка электронных компонентов является необходимостью. Переработка полимерных материалов является более доступной и менее загрязняющей, чем переработка неорганических материалов.

Органические полупроводники или полупроводниковые полимеры являются соединениями на основе углерода, включая малые молекулы, полимеры и комплексы, могут быть использованы для производства органических светодиодов и фотovoltaических элементов, благодаря своей гибкости, низкой стоимости и возможностью изменять физические свойства, например изменение квантового выхода для органических светодиодов [219, 220]. Широкий спектр органических полупроводников может быть классифицирован как проводящие полимеры и с возможностью изменения ширины запрещенной зоны путем изменения химического состава и структуры, очень низкой подвижностью носителей заряда (10^{-5} - 10^{-3} см²/В·с). Проводящие полимеры с малой шириной запрещенной зоны являются перспективными кандидатами на роль светопоглощающих материалов в органических фотovoltaических элементах [221-223].

Диэлектрические свойства полимерных материалов объясняются поляризацией повторяющихся сегментов макромолекулярной цепи, а не поляризацией всей цепи. Число возможных вариантов расположения в пространстве полимерных молекул, сегментов цепи, ответвлений и боковых групп велико и связано с изгибом макромолекулярной цепи цепей, скручиванием вокруг связей С-С, вращением боковых групп и т. д. В зависимости от частоты приложенного поля и структуры в полимерных материалах могут быть реализованы четыре типа поляризации, электронная, атомная/ионная, ориентационная и межфазная.

Электрические свойства полимеров определяются процессами движения электрических зарядов, как свободных, так и связанных с макромолекулой, и зависят прежде всего от строения макромолекул и надмолекулярной структуры полимера. Органические полимеры, не содержащие электропроводящих наполнителей, являются диэлектриками или полупроводниками в зависимости от химического строения макромолекул.

Электропроводящие полимерные материалы можно произвести путем обработки поверхности, введением в полимерную композицию поверхностно-активных веществ или введением электропроводящих наполнителей.

1.4. 1. Электропроводящие полимеры

Полимерами называют высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых состоят из большого числа повторяющихся одинаковых атомных группировок или мономерных звеньев. Количество звеньев в макромолекуле называется степенью полимеризации и может достигать значений 10^4 . По химическому составу основной цепи органические полимеры разделяют на гомоцепные (карбоцепные), макромолекулярные цепи которых построены только из углеродных атомов, и гетероцепные полимеры, в макромолекулярных цепях которых кроме атомов углерода содержатся атомы кислорода, азота, серы, фосфора, то есть атомы элементов, обычно входящих в состав органических соединений.

В гомоцепных полимерах между атомами углерода реализуются только ковалентные связи, такие полимеры в свою очередь можно разделить на насыщенные и ненасыщенные. В насыщенных полимерах отсутствуют циклы, двойные и тройные связи поэтому в таких полимерах существуют только одинарные ковалентные σ -связи, при этом отсутствуют свободные носители заряда. В ненасыщенных полимерах кроме σ -связи существуют двойные и тройные π -связи. σ -связь отвечает за структуру полимерной цепи, а π связь может передвигаться по полимерной цепи и переносить носители заряда, что необходимо для возникновения проводимости в карбоцепных полимерных материалах.

Возникновение проводимости можно объяснить, изучив структуру полиацетилена, для чего рассмотрим мономер или молекулу этилена. Связи каждого атома углерода возникают на основе $2s$, $2px$ и $2py$ орбиталей, гибридизация которых приводит к возникновению трех sp^2 орбиталей, которые придают ему тригонально-плоскую геометрию. Путем линейной комбинации с орбиталями $1s$ атомов водорода приводят к образованию σ -связей, образуя к водородно-углеродный скелет молекулы. Единственными негибридизованными атомными орбиталями являются орбитали $2pz$, которые остаются ортогональными. Именно их перекрытие приводит к образованию π орбиталей, ответственных за мезомеризм. Связывающая π орбиталь будет играть роль НОМО (highest occupied molecular orbital), то есть самой высокой занятой молекулярной орбиталью, антисвязывающие π^* орбитали роль ЛУМО (lowest unoccupied molecular orbital), то есть самой низкой вакантной молекулярной орбиталью.

Следующая модель описания полиацетилена молекула бутадиена, которая имеет цепочку из двух сопряженных π -связей, каждая из двух π и π^* орбиталей расщеплена, что немного приближает НОМО к ЛУМО, которое будет продолжаться при увеличении степени полимеризации полиацетилена. По мере увеличения числа связывающих и антисвязывающих орбиталей изначально дискретные уровни имеют тенденцию к слиянию с образованием двух непрерывных зон, одна связывающая, другая антисвязывающая.

В первом приближении когда степень полимеризации стремится к бесконечности НОМО и ЛУМО должны в конце концов встретиться (Рисунок 19). В действительности сопряжение по всей длине цепи невозможно из-за явления искажения Пайерлса, которое делает одномерные кристаллические структуры нестабильными. Понятие «эффективная длина сопряжения» позволяет количественно определить длину цепи, на которой действительно происходит сопряжение. В случае транс-полиацетилена она может варьироваться от двадцати до ста мономерных единиц в зависимости от количества структурных

дефектов. Полученная энергетическая система аналогична неорганическому полупроводнику, где связывающие орбитали играют роль валентной зоны, а антисвязывающие орбитали – зоны проводимости, между ними находится запрещенная зона, ширина которой E_g определяется по формуле:

$$E_g = LUMO - HOMO = E_i - E_{ae} \quad (13)$$

где E_i – HOMO энергия первой ионизации макромолекулы также называется «потенциал ионизации»,
 E_{ae} – LUMO его электронная энергия связи.

В случае недопированного транс-полиацетилена $E_g \approx 1,8$ эВ.

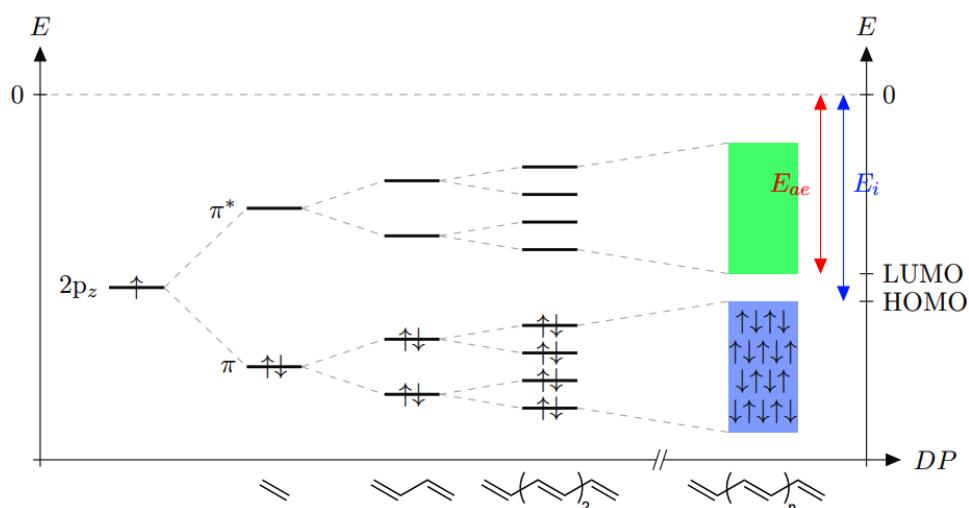


Рисунок 19 – Эволюция энергетической диаграммы поликацетилена в зависимости от степени его полимеризации [224]

Рассуждения о поликацетилене можно распространить на все органические полупроводники, как молекулярные, так и макромолекулярные, главное, чтобы сопряжения π связей было достаточно для формирования непрерывных зон из связывающих и антисвязывающих орбиталей (для обозначения подобных электронных структур их иногда называют « π суперорбиталями»), а также значительного уменьшения расстояния между HOMO и LUMO. По этой причине органические полупроводники всегда являются сильно сопряженными материалами, часто благодаря многочисленным ароматическим кольцам.

Сопряжение происходит не только внутримолекулярно, но и может быть межмолекулярным. Подобное явление связано с электростатическим притяжением обогащенных и обедненных электронами π орбиталей, что можно уподобить слабой связи, перекрытие этих орбиталей позволяет электронам «перескакивать» с одной на другую, что эквивалентно развитию сопряжения во всех направлениях пространства. Включение в полимеры большого числа ароматических колец является хорошим способом усилить данный эффект.

Проводимость также может возникать в гетероцепных полимерах, содержащих химические элементы со свободными электронными парами. Такие элементы, как кислород, азот и сера при наличии двойных связей и циклов, способствуют возникновению мезомерного эффекта в органической химии и полимерах, что позволяет реализовать в них передвижение электрических зарядов. Свободные электронные пары ведут себя как π^* -орбитали и уменьшают ширину запрещенной зоны. Примерами электропроводящих полимеров, содержащих химические элементы со свободными электронными парами, являются полианилин (рисунок 20) и поли(3,4-этилендиокситиофен), который получил наименование PEDOT (рисунок 21).

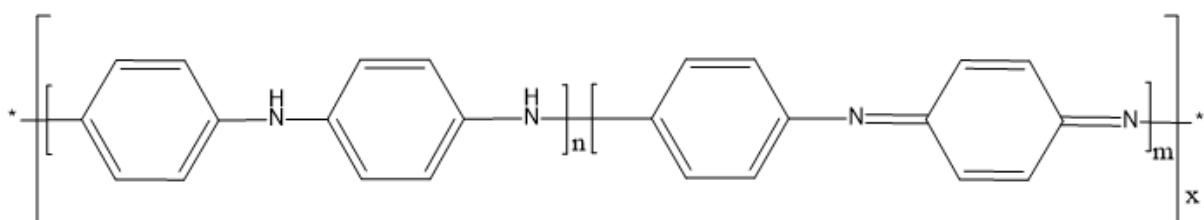


Рисунок 20 – Полианилин

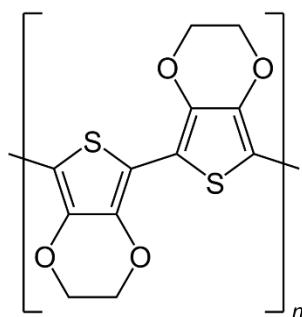


Рисунок 21 – PEDOT

В соответствии с теорией проводимости в гомоцепных и гетероцепных полимерах, можно привести их структуру к простой конъюгированной системе. Чем больше полимер конъюгирован, тем меньше ширина запрещенной зоны и тем выше проводимость. Однако, чем больше конъюгировано органическое соединение, тем сильнее оно поглощает излучение, в связи с чем полимерные полупроводники поглощают излучение в ближней инфракрасной и видимой областях спектра. В последнем случае их цвет соответствует дополнительным длинам волн поглощенного излучения, вследствие чего они часто имеют очень яркие цвета.

Конъюгированные соединения имеет тенденцию смещать спектр поглощения в сторону более длинных волн. Это явление известно, как «эффект батохрома». Поэтому слабо конъюгированное соединение будет иметь довольно красный оттенок (он будет поглощать длины волн, близкие к фиолетовой части спектра), в то время как более конъюгированный материал будет более синим или фиолетовым (он будет поглощать длины

волн, близкие к красной части спектра). Попытки сделать их аморфными не увенчались успехом, поскольку при этом нарушается необходимая для возникновения проводимости конъюгация.

С ростом спроса на аморфные проводники и полупроводники и с учетом того, что конъюгированные полимеры оптически не удовлетворяют этим нуждам, были исследованы другие решения. Одним из способов решения этих проблем является использование радикал-содержащих материалов в электронике.

Органические радикалы нестабильны из-за их высокой химической реактивности, которая обусловлена наличием неспаренного электрона. Однако, органические радикалы можно считать источниками носителей заряда, поскольку их наивысшая занятая молекулярная орбиталь (НОМО) занята одним электроном, что приводит к образованию наполовину заполненной зоны в твердом состоянии. Сообщалось, что кристалл неконъюгированного полимера с органическим радикалом является проводящим, хотя в твердом состоянии проводимость низкая, что может быть связано с низкой степенью межмолекулярного перекрытия орбиталей, на которых находится радикал. С другой стороны, органические π -электронные радикалы имеют тенденцию к перекрытию молекулярных орбиталей, что приводит к образованию проводящих каналов. По этой причине органические π -электронные радикалы вызвали значительный интерес у тех, кто изучает молекулярные проводники.

Большинство органических кристаллов, содержащих π -электронные радикалы, ведут себя как изоляторы Мотта из-за превалирования кулоновской энергии отталкивания (U) над энергией переноса (t). Внешние воздействия, такие как давление, могут изменять разность между U и t , что приводит к резким переходам от изолирующего состояния в металлическое или даже сверхпроводящее, о чем неоднократно сообщалось для различных молекулярных моттовских изоляторов. Это означает, что если будет создан стабильный нейтральный кристалл, содержащий π -электронные радикалы, то можно будет получить однокомпонентный молекулярный проводник, что является актуальной темой в исследовании молекулярных кристаллов [225-227].

К диэлектрикам относятся полимеры, молекулы которых не содержат легко диссоциирующих на ионы групп и сопряженных двойных или тройных связей вдоль макрочепи. Ширина запрещенной зоны у полимерных молекул с насыщенными связями в основной цепи составляет около 10 эВ, то есть переход электрона из валентной зоны в зону проводимости маловероятен, кроме того, делокализация хотя бы одного σ -электрона в основной цепи приведет к разрушению макромолекулы.

1.4.2. Модификация структуры полимеров для повышения удельной электропроводности

В процессе изучения полимерных проводников и полупроводников было замечено, что их легирование позволяет значительно повысить электропроводность. Например, проводимость полиацетилена зависит от его структуры и легирования, удельное сопротивления нелегированной транс-полиацетиленовой пленки составляет $4,4 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$,

когда цис-полиацетилен имеет сопротивление порядка $1,7 \cdot 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$ [203]. Легирование бромом и йодом приводит к снижению удельного сопротивления [226].

Легирование состоит во внедрении в полимерную матрицу некого материала для изменения его свойств, в результате чего полученный материал часто называется полимерным композиционным материалом. В последние годы фторирование сопряженной матрицы полупроводниковых полимеров стало одним из основных методов молекулярной инженерии, во многих случаях, оптимизирующих как энергетическую структуру, так и геометрию и морфологию, что часто оказывает значительное влияние на характеристики оптоэлектронных устройств, в частности солнечных батарей. Совсем недавно аналогичные результаты, хотя и менее систематические, начали получать для материалов, легированных не фтором, а хлором.

Проводящая поверхность может быть создана при помощи процесса ионной имплантации поверхности непроводящего полимерного листа [228]. Под ионной имплантацией понимают имплантацию ионов определенных химических элементов в твердое тело, при этом изменяются его химические и физические свойства, также возможны структурные изменения, поскольку кристаллическая структура мишени может быть повреждена или даже разрушена.

Несмотря на то, что многие эксперты отмечали химически легированные проводящие полимеры, как потенциально способные сочетать проводимость металла с легким весом и удобством производства пластика, физические свойства проводящих полимеров, такие как нерастворимость и деградация в присутствии воздуха или воды, в значительной степени ограничили их коммерческую привлекательность. В отличие от этого схема легирования путем ионной имплантации позволяет получать стабильные проводящие материалы.

При помощи ионной имплантации ионами азота и титана можно увеличить электропроводность полимеров-изоляторов, таких как полиимид, поликарбонат, полиэтилен-терефталат и полифениленсульфид.

Ионная имплантация производится при помощи ионов в полях, обусловленных высоким ускоряющим потенциалом. Высокие значения электропроводности можно получить иным способом, не требующим наличия высоких энергий, самым популярным из этих способов является наполнение полимерной матрицы электропроводящими наполнителями.

На электропроводность полимеров, наполненных электропроводящими наполнителями, сильно влияет форма и размер частиц наполнителя, его собственная электропроводность, контактное сопротивление между частицами, степень наполнения, распределение частиц и ориентация в случае анизотропных наполнителей, а также тип полимерной матрицы.

Электропроводящие наполнители по форме и размерам можно классифицировать как микродисперсные, наноразмерные и непрерывные. К микродисперсным наполнителям относятся порошки металлов и технический углерод, к наноразмерным наполнителям углеродные нанотрубки или углеродные нановолокна, графен, фуллерены и наночастицы металлов. Особый интерес в исследованиях влияния на свойства аморфных полимерных

полупроводников в настоящее вызывают углеродные нанотрубки и графен. В качестве непрерывных наполнителей используется углеродные волокна и ткани. Часто в электропроводящих полимерах может использоваться сочетание различных типов наполнителей.

На электропроводность полимеров, наполненных электропроводящими наполнителями, влияют способ и технологические параметры изготовления полимерных композиционных материалов и внешние факторы, такие как температура, давление, влажность, воздействие электрического или магнитного поля.

На данный момент не существует единой теории электропроводности полимерных композиционных материалов. Существуют две модели, описывающие возникновение электропроводности. По первой перенос носителей заряда основан на непосредственном контакте между частицами электропроводящего наполнителя, расположенного в образце в виде цепочек. Предположение подтверждает теория переколяции, по которой электропроводность композита растет с увеличением количества наполнителя (Рисунок 22).

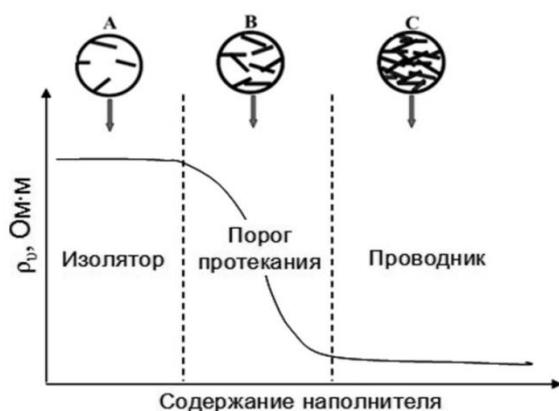


Рисунок 22 – Зависимость удельного сопротивления композита от объемной доли наполнителя

По второй перенос заряда осуществляется не только при прямом контакте между проводящими частицами, но также благодаря туннелированию электронов через диэлектрические прослойки полимера. В этом случае применяется модель флюктуационного туннелирования и сопротивление будет зависеть от температуры, оценить которое можно определить по формуле:

$$\rho = \rho_0 \exp \frac{T}{T + T_0} \quad (14)$$

где T – температура, соответствующая энергии, необходимой для перескока электрона через зазор между кластерами,
 T_0 – температура, ниже которой сопротивление не зависит от температуры.

Для расчета проводимости полимерных композиционных материалов применяют формулы Лорентц-Лоренца (15) и Лихтенекера (16):

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} = \frac{4}{3} \pi N \alpha_{el} \quad (15)$$

где n – показатель преломления,
 N – количество частиц в единице объема,
 α_{el} – поляризуемость.

$$\varepsilon^x = \theta_1 \cdot \varepsilon_1^x + \theta_2 \cdot \varepsilon_2^x \quad (16)$$

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 -1.

1.5. Аллотропические формы углерода и углеродных наночастиц

Углерод существует в разных аллотропных формах, которые отличаются структурой, размерами, формой и типом химических связей. Основные аллотропные формы углерода можно классифицировать в зависимости от гибридизации химической (в основном sp^2 и sp^3), кристаллической структуры, количества слоев (в случае слоистых материалов) и связей с другими веществами и соединениями, такими как кислород, водород, азот и частицы металлов.

До 1985 года считалось, что углерод существует в двух аллотропических формах – алмазе и графите [229]. Атомы углерода в кристаллах алмаза имеют четыре ковалентных связи с sp^3 гибридизацией в тетраэдрической координации, образуя самый твердый и один из самых прозрачных материалов, обладающий отличными диэлектрическими свойствами с плотностью выше, чем у графита [230]. Графит же представляет собой кристаллическую форму углерода с sp^2 гибридизацией ковалентных связей, высокой устойчивостью к большинству типов внешнего воздействия и значительной электропроводностью [231], что позволяет использовать его в качестве электродов, в том числе в подвижных электромеханических устройствах.

С развитием методов исследования и синтеза появилась возможность получать различные формы углеродных наночастиц и изучать их химические и физические свойства.

1.5.1. 0-Д структурные углеродные аллотропические формы

1.5.1.1. Фуллерены

Эра углеродных нанотехнологий началась с открытием Крото и др. [229]. C_{60} : бакминстерфуллерена названного в честь архитектора Бакминстера Фуллера, проектировавшего геодезические купола в 1960-х годах [232]. В ходе экспериментов, направленных на

понимание механизмов образования длинноцепочечных молекул углерода в межзвездном пространстве и околозвездных оболочках графит испарялся лазерным облучением, в результате чего образовался удивительно стабильный кластер, состоящий из 60 атомов углерода. Анализируя вопроса о том, какая структура из 60 атомов углерода может привести к появлению сверхстабильного кластера, было выдвинуто предположение о возникновении кристаллической структуры, представляющей собой усеченный икосаэдр – многоугольник с 60 вершинами и 32 гранями, 12 из которых пятиугольные, а 20 шестиугольные [233]. Такой объект, по форме напоминавший футбольный мяч, является самой устойчивой из форм фуллерена.

Структурно фуллерены идентичны графиту и состоят из нерегулярно уложенных графеновых листов, образующих гексагональные или пентагональные кольца. Число углеродных атомов в фуллеренах варьируется от 30 до 3000 [234] (Рисунок 23). Однако C₆₀ считается самой устойчивой формой.

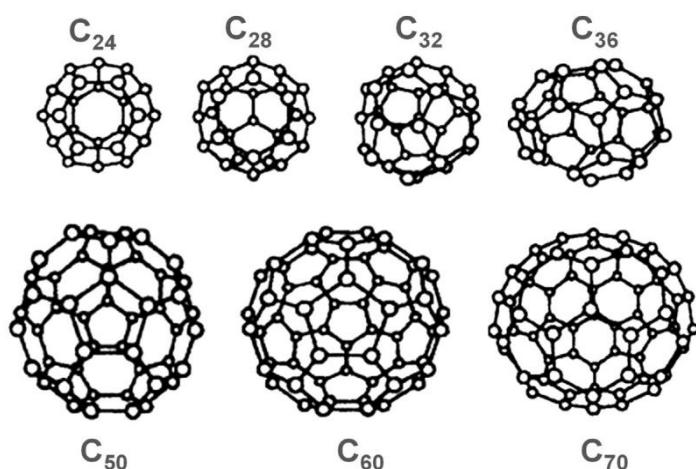


Рисунок 23 – Разновидности фуллерена [234]

Исследования предсказывают, что фуллерены могут применяться в различных областях науки и техники, в том числе в медицине для направленного транспорта лекарств [235]. Однако чистый фуллерен нерастворим в воде, что делает проблематичным его использование в медицине и в некоторых средах. Проблема может быть решена путем его химической функционализации с помощью групп -COOH и -OH [236]. Чтобы фуллерены стали растворимы, часто необходимо добавить более одной функциональной группы, что может изменить химические и физические свойства. Также дериватизированные фуллерены часто содержат смесь региоизомеров, которые трудно разделить, что приводит к сложностям их функционализации.

Альтернативный подход, позволяющий избежать некоторых из этих проблем, заключается во включении фуллеренов в полимеры. Во многих случаях для создания растворимости в воде достаточно одной связи между фуллереном и полимером. Помимо растворимости фуллеренов, включение их в полимеры в целом повышает технологичность этих необычных молекул, что облегчает их применение в самых разных областях.

1.5.1.2. Наноалмазы

Наноалмазы – углеродные наночастицы размером от 2 до 8 нанометров в диаметре [237]. Они имеют sp^3 тетраэдрический монокристаллический углерод в качестве основного компонента, который окружен слоем sp^2 графитового углерода, на котором присутствуют различные кислородсодержащие функциональные группы, такие как карбоксил, гидроксил, карбонил, эфир, лактон и др. [237, 238].

Кристаллическая структура алмаза состоит из двух плотно гранецентрированных кубических подрешеток, при этом одна подрешетка смещена относительно другой по диагонали куба на четверть длины [237].

Наноалмазы часто описывают как частицу с кристаллическим ядром алмаза с идеальной алмазной решеткой (аналог области когерентного рассеяния), окруженную аморфизованной оболочкой с комбинацией связей sp^2/sp^3 или луковичной графитовой оболочкой [237] (Рисунок 24).

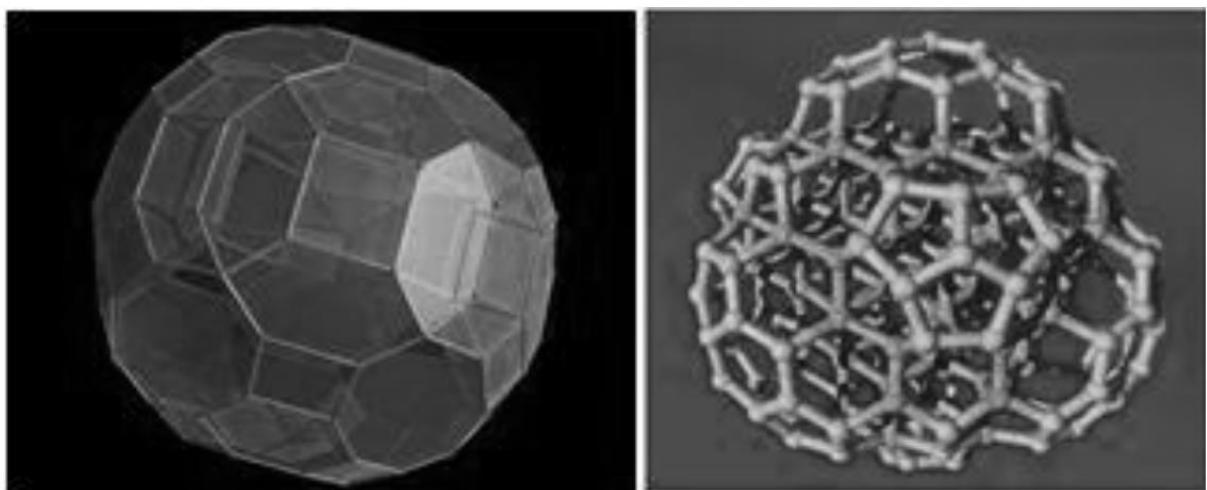


Рисунок 24 – Структура наноалмаза [237]

Наноалмазы обладают повышенной поверхностью площадью, что позволяет адсорбировать большое количество препаратов, что актуально для медицинских применений. В воде они образуют стабильный коллоидный раствор, что позволяет доставить лекарства в труднодоступные части организма. Они также характеризируются повышенной химической инертностью, что способствует их использованию в биологии в качестве биосенсоров. Однако для применения наноалмаза в качестве потенциального биосенсора, биочипа или подложки для иммобилизации биологических веществ необходима химическая модификация поверхности алмаза. Для нанокристаллического алмаза с водородным радикалом была разработана методика прикрепления ДНК к его поверхности. Благодаря своим оптическим свойствам наноалмазы используются в качестве биомаркеров.

Твердость наноалмаза примерно в 50 раз превышает твердость титана и нержавеющей стали, что делает его пригодным для применения в биомедицинских областях, таких как имплантология, создания режущих инструментов для проведения хирургических операций и т.д.

1.5.1.3. Сажа

Сажа получается в результате термического разложения углеводородов [239]. Она состоит из первичных частиц размером 10-50 нм, сплавленных вместе и образующих устойчивые агрегаты, которые формируют стойкую и необратимую структуру, размер которой варьируется от 50 до нескольких сотен нанометров [240]. Эти агрегаты слипаются вместе, образуя слабо связанные агломераты, которые известны как переходные структуры. Площадь поверхности, морфология агрегатов и, как следствие, химические характеристики поверхности имеют большое значение и оказывают сильное влияние на армирующие свойства сажи [240].

Сажа используется в качестве армирующего материала для металлических катализаторов из-за его высокой электропроводности, высокой площади поверхности и стабильности [239, 241]. Однако сажа уступает электрокатализическим свойствам по сравнению с платиной и другими электрокатализаторами из драгоценных металлов. Химическая обработка или функционализация может увеличить количество активных катализитических центров, что делает сажу безметалловым катализатором [239].

Сажа также используется для улучшения реологических и физических свойств некоторых полимерных матриц. Введение сажи позволяет повысить величину растяжения силиконовых полимеров до 300% [242]. Сажа также используется для производства чернил и качестве пигментов.

1.5.2. 1-D структурные углеродные аллотропические формы

Самой распространенной 1-D структурой углеродной аллотропической формой является углеродная нанотрубка.

Было установлено, что углеродные нанотрубки (УНТ) имеют цилиндрическую форму и являются перспективными материалами благодаря своим превосходным физическим, оптическим и химическим свойствам, которые могут быть использованы для широкого спектра приложений в области биоинженерии, биофизики, междисциплинарной, химической и материаловедческой инженерии [243]. Существует два вида углеродных нанотрубок – одностенные и многостенные углеродные нанотрубки.

Одностенные углеродные нанотрубки состоят из двумерных (2D) графеновых листов, свернутых в трубку, в то время как многостенные углеродные нанотрубки состоят из множества концентрических трубок [244].

Одностенные углеродные нанотрубки могут иметь диаметр около 2 нм, и длину около 100 мкм, обеспечивая одномерные (1D) характеристики нанопроволоки [244-246]. УНТ встречаются в виде трех структур, кресло, зигзаг и хиральных (Рисунок 25) [234].

УНТ нашли широкое применение в технологиях и медицине ввиду наличия особых свойств, таких как высокая электропроводность, теплопроводность, эластичность, прочность на разрыв, гибкость и низким коэффициентом теплового расширения [247].

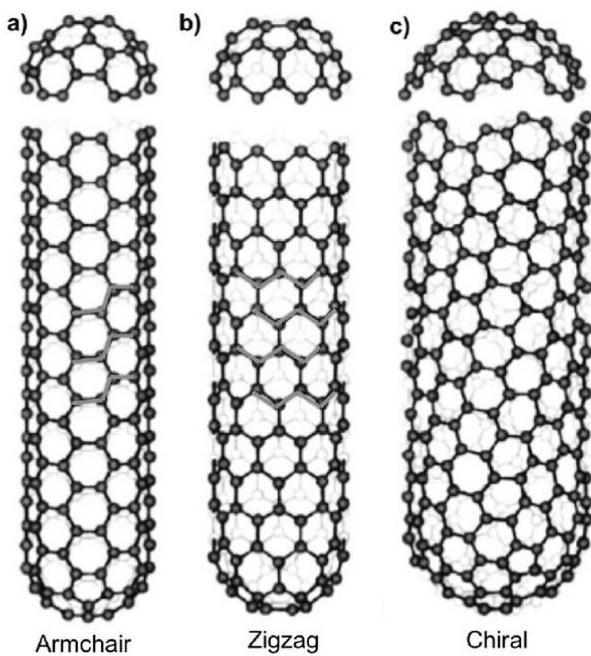


Рисунок 25 – Структуры углеродных нанотрубок [248]

1.5.3. 2-Д структурные углеродные аллотропические формы

Графен является двумерным материалом, состоящий из атомов углерода, объединенных в шестиугольную решетку, который обладает многообещающими оптическими, электрическими свойствами и высокой прочностью и гибкостью, что делает его перспективным материалом для использования в электронике, наноэлектронике и оптоэлектронике [249-252].

У однослойного графена отсутствует запрещенная зона, что объясняет его высокую проводимость. Модель зоны Бриллюэра представлен на рисунке 26. С увеличением числа слоев графена конусы Дирака расходятся, что приводит к возникновению запрещенной зоны и понижению проводимости. Чем больше слоев, тем проводимость графена приближается к проводимости графитовых листов.

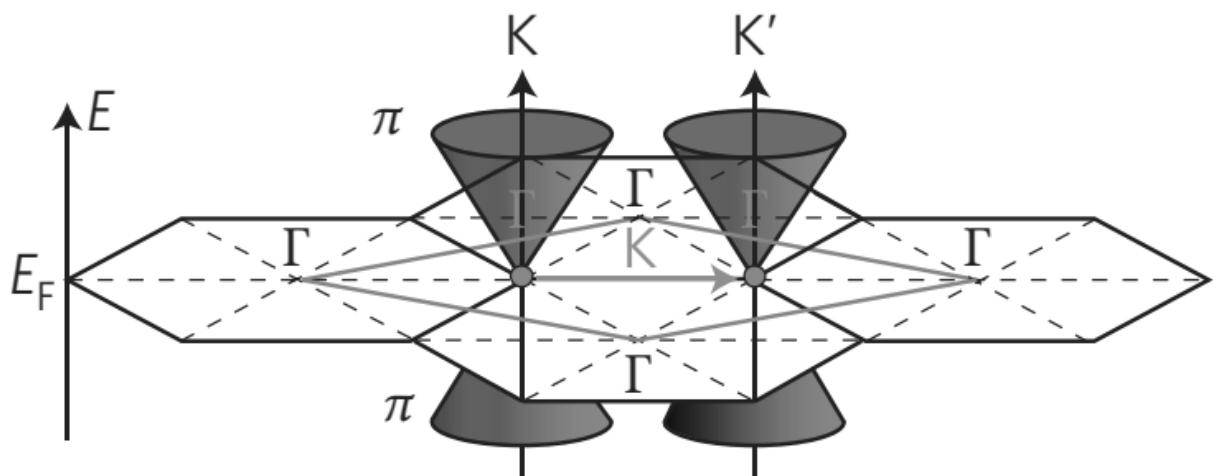


Рисунок 26 – Электронные зоны Бриллюэна графена (черные шестиугольники), первофононная зона Бриллюэна (красный ромб) и схема электронной дисперсии (конусы Дирака) [253]

Прозрачность однослоиного графена можно объяснить его толщиной. Графен и высоко ориентированный графит имеют структурное сходство, которое подтверждается исследованиями методом Рамановской спектроскопии (Рисунок 27).

Один из методов получения графена является расслоение высоко ориентированного графита при помощи воздействия ультразвуком [254] и химического окисления [255], при этом полученные материалы по структуре и свойствам отличаются от чистого графена. Полученные материалы могут содержать химические группы -COOH, -CO и -OH и называются оксидом графена (GO) и восстановленными оксидами графена (RGO). Восстановление оксида графена по сути является оксидом графена с пониженной концентрацией кислорода, по некоторым оценкам можно считать графен восстановленным когда соотношение O/C в нем составляет менее 10% [256], однако их легче различать по характерным свойствам.

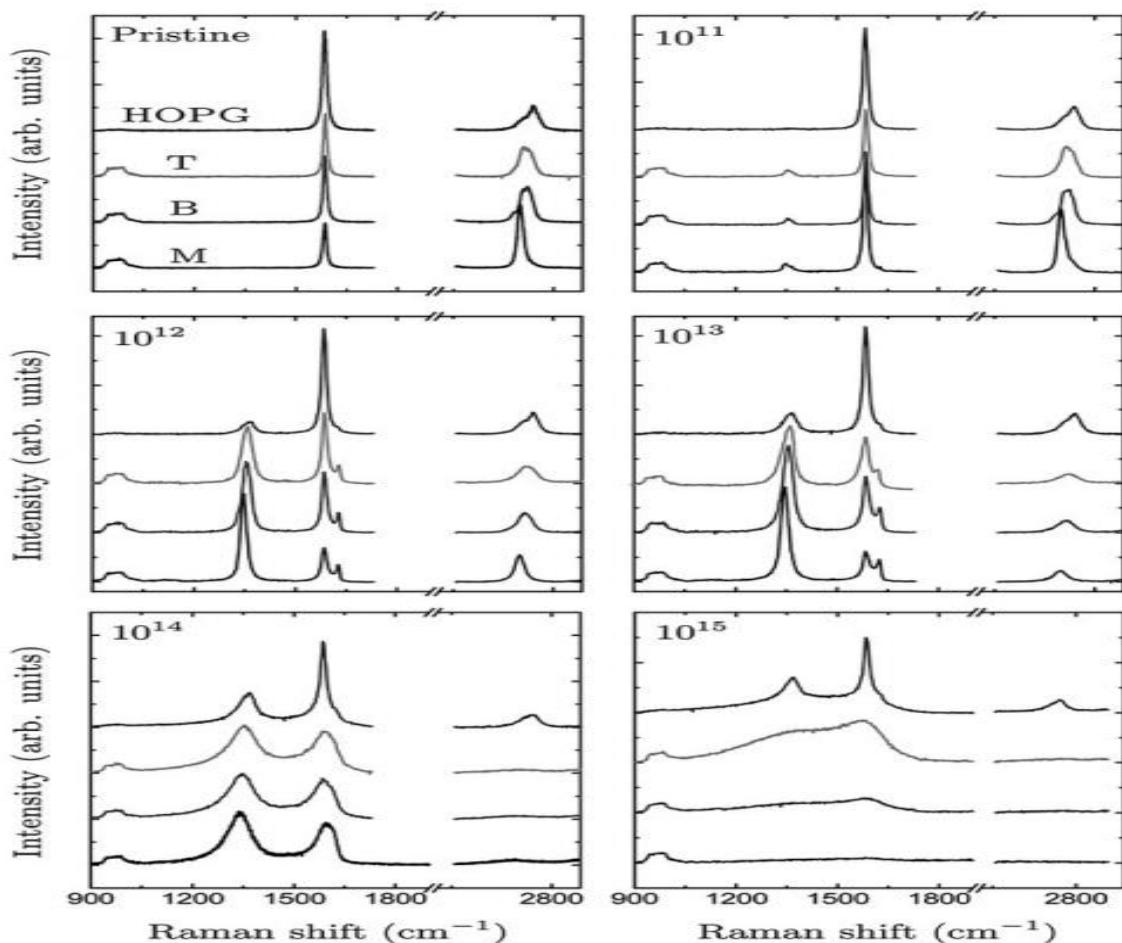


Рисунок 27 – Рамановский спектр графита (HOPG) и нескольких слоев графена (М: монослой, Б: бислой, Т: трислой) после различных уровней ионной бомбардировки [257]

Оксид графена обладает гидрофильными свойствами, низкой проводимостью и повышенной прозрачностью [258], кроме того, оксид графена может быть химически функционализирован и модифицирован для получения композитных материалов на основе полимеров [259-261]. Нанолисты оксида графена также являются исходным материалом для получения нанолистов графена для различных областей применения, таких как батареи, ионные проводники, суперконденсаторы, хранение водорода и т.д. [262].

Восстановление оксида графена позволяет вернуть ему свойства графена, такие как высокая проводимость, гидрофобность и более высокая величина поглощения [263].

Материалы на основе графена имеют огромный потенциал для создания новых устройств с более высокой производительностью и энергетической эффективностью, чем традиционные электронные компоненты.

1.5.4. 3-Д структурные углеродные аллотропические формы

К 3-Д структурам можно отнести алмазоподобные покрытия и фуллериты. Как и алмаз алмазоподобные покрытия состоят из углерода в гибридации sp^3 , что придает им высокую жесткости и твердость.

Фуллериты являются молекулярными кристаллами, продуктами объемной полимеризации сферических углеродных молекул фуллеренов C_{60} и C_{70} при давлении более 90 тысяч атмосфер и температуре более 300 °C. Полученный материал полностью сохраняет жесткую структуру фуллеренов, которые при полимеризации соединяются между собой прочными алмазоподобными связями, что приводит к появлению пространственных каркасов, имеющих аномально высокую жесткость и твердость.

1.6. Выводы литературного обзора

1. Несмотря на множество методик отчистки фотovoltaических модулей, загрязнение поверхности модулей является одной из основных проблем в практическом применении устройств солнечной энергетики. Среди методик отчистки, пассивные методики очистки являются более энергосберегающими. Оптимальный метод пассивной очистки зависит от множества факторов, определяющих взаимодействие загрязнения и поверхности, а также климатических условий эксплуатации фотovoltaического модуля. Основными путями интенсификации пассивной очистки являются повышение антистатичности поверхности солнечного элемента, повышением интенсивности фотокатализа, формирования гидрофобной или гидрофильной поверхности. Рассматриваемые принципы направлены на понижение сил адгезионного взаимодействия между пылью и поверхностью солнечных элементов (сил Ван-дер-Ваальса, капиллярных и гравитационных сил). 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 среди. На эти факторы влияют климатических условия, состав почвы и флоры.

2. Анализ климата исследуемого региона показал, что преимущественно доминируют длинные сухие сезоны вплоть до восьми месяцев в году, что позволяет исключать

капиллярные силы из состава основных сил формирования адгезии пыли к поверхности. Для определения влияния других сил необходимо исследовать размер частиц и их химический или элементный состав.

3. В основе пассивных методов очистки лежит использование полимерных или комбинированных покрытий на основе полимерной матрицы и распределенных определенным образом включений. В качестве полимерной матрицы можно использовать полимеры, уже используемые в солнечной энергетике. С учетом стабильности и доступности оптимальным классом полимеров являются акрилаты. Для придания покрытиям на основе акрилатов свойства самоочищения необходимо введение в них наполнителей, понижающих энергию взаимодействия загрязнения и покрытия.

4. Углеродные материалы обладают свойствами, такими как повышенная проводимость, гидрофобность или гидрофильность, которые делают их интересными для использования в качестве наполнителей или части композиционных покрытий солнечных элементов. В случае взаимодействия с акрилатами углеродные частицы являются наиболее привлекательными для рассмотрения ввиду технологичности их использования, однако необходимо проведения дополнительных исследований по их влиянию на оптические свойства композиционного покрытия.

Глава 2. Исследование сил адгезии и подбор оптимальных параметров защитного покрытия

2.1. Методика исследования ключевых параметров взаимодействия пыли с поверхностью фотовольтаического модуля

2.1.1. Отбор проб пыли

Для определения свойств пыли, осаждающейся на поверхности солнечных элементов, с фотовольтаических установок, расположенных на трех площадках в Сахельской и Судано-Сахельской зоне поблизости от населенных пунктов в разных климатических зонах, были взяты образцы пыли (Рисунок 28).

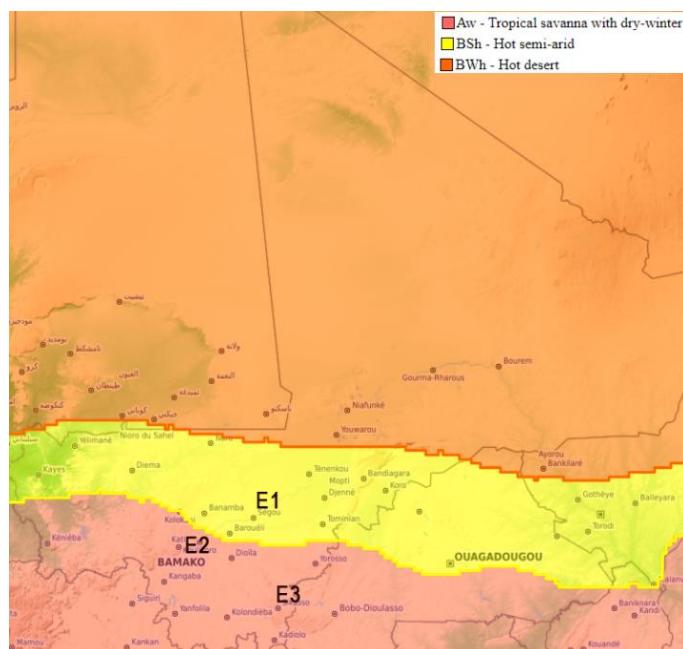


Рисунок 28 – Расположение образцов на климатической карте по классификации Кеппена

Местность Е1 расположена в Сахельской зоне недалеко от города Сегу – поселок городского типа, идеально подходящий для установки солнечных электростанций, учитывая умеренную плотность населения, отсутствие возделываемых земель и климат с практически отсутствующей облачностью в течение большей части года. Климат относится к категории BSh по классификации Кеппена (полузасушливый, жаркий и сухой климат).

Местность Е2 соответствует городскому району, расположенному в регионе Судана недалеко от Бамако, с повышенной потребностью в электрической энергии для бытовых нужд и легкой промышленности. Климат классифицируется как Aw по классификации Кеппена (саванна с тропическим климатом, сухими зимами и средним количеством осадков).

Климатические условия в местности Е3 схожи с условиями в местности Е2, за исключением того, что здесь наблюдается более продолжительный влажный сезон и район является сельскохозяйственной зоной. Пробы были взяты недалеко от города Сикассо.

Образцы в зоне жаркой пустыни или зоны BWh по классификации Кеппена не брались по причине отсутствия больших фотовольтаических установок и пониженной плотности населенных пунктов.

Пробы были взяты с октября по январь. Данный период был выбран из-за отсутствия осадков во избежание агрегации частиц под воздействием влажности окружающей среды и уменьшения влияния капиллярных сил. Выбор времени отбора проб также объясняется отсутствием возможности цементации и тем, что подобный климат сохраняется большую часть года. Отбор проб проводился при помощи металлической щетки без использования воды. Чтобы получить достаточное количество пыли для анализа, пробы отбирались в течение нескольких дней и сохранялись в соответствии со стандартом ISO 14488:2007 «Отбор и разделение проб для определения свойств твердых частиц».

2.1.2. Исследования размеров и формы частиц пыли

2.1.2.1. Подготовка образцов

Для определения размера мелких частиц, таких как пыль, подходит гранулометрический анализ в жидкой фазе. Образцы для гранулометрического анализа были подготовлены в соответствии с ISO 14887:2000 «Подготовка образцов - Процедуры для диспергирования порошков в жидкостях». Стандарт рассматривает подбор жидкой среды для диспергирования, а также pH раствора и выбор стабилизатора.

С учетом того факта, что в основном на поверхности фотовольтаического элемента осаждается именно минеральная пыль, которая в основном состоит из оксидов металлов, в качестве среды была выбрана вода с pH 7. В качестве стабилизатора для предотвращения агрегации частиц используется пирофосфат натрия ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

20 г каждого образца и 25 мл раствора пирофосфата были помещены в колбу объемом 500 мл. Органические соединения удалялись при помощи перекиси водорода (6% раствор). Смесь перемешивали на ротационной мешалке в течение 4 ч при скорости 50 об/мин.

2.1.2.2. Определение размеров частиц пыли

Свойства пылевых частиц в основном зависят от их размера, в большинстве исследований частицы пыли классифицируются по различным категориям, которые обычно определяются как мелкая и крупная пыль [12].

Частицы крупнее 50 мкм можно отделить от более мелких при помощи просеивания через сита. Оставшуюся фракцию растворяли в воде и фильтровали через сито с диаметром отверстий 50 мкм. Фильтрат поместили в колбу объемом один литр, взбалтывали

и хранили в темноте при постоянной температуре. Осадок на сите был высушен, взвешен и представляет собой фракцию размером более 50 мкм.

Фракции больше и меньше 10 мкм можно разделить с помощью пипетки Робинсона определив высоту с помощью уравнения Стокса:

$$V = \frac{d^2(\rho_d - \rho_w) \cdot g}{18\mu} \quad (17)$$

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

Несмотря на добавление пиофосфата при расчетах плотность и вязкость раствора оценивались, как близкие к плотности и вязкости воды. Фракции больше и меньше 10 мкм были разделены, высушены и взвешены.

Анализ размера очень тонких частиц проводился методом жидкостного гранулометрического анализа частиц и динамического рассеяния света (ДРС) на Malvern Instrument Nano-ZS.

2.1.2.3. Определение формы и однородности частиц пыли

Форма и однородность частиц пыли наблюдались при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6480LV при увеличении $\times 100$, $\times 500$, $\times 2000$ и $\times 5000$. Однородность химического состава также наблюдалась при увеличении $\times 500$ и $\times 5000$ при помощи сканирующего электронного микроскопа в режиме регистрации отраженных электронов (Backscattered-Electron (BSE) Imaging).

2.1.3. Определение элементного состава частиц пыли

Элементный анализ в пересчете на оксиды был произведен методом рентгенфлуоресцентной спектроскопии на последовательном спектрометре ARL Perform'x sequential XRF. Данным методом на конкретной исследовательской установке возможно проводить анализ содержания химических элементов от фтора до урана [264, 265], однако метод остается довольно ограниченным для легких элементов, вследствие чего определение таких элементов, как углерод, кислород и водород, составляющих большинство органических молекул, является проблематичным. Учитывая широкий спектр органических молекул, частиц растений и бактерий, присутствующих в образцах пыли, определить их природу невозможно, однако можно оценить их долю при помощи термогравиметрического анализа в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией (TGA-DSC). По-

скольку органические соединения могут влиять на диэлектрическую проницаемость частиц пыли их процентное содержание было определено с помощью термогравиметрического анализа при температуре до 300 °C.

Также был проведен рентгенофазовой анализ образца 3 на дифрактометре Bruker 2D Phaser.

2.1.4. Определение диэлектрической проницаемости частиц пыли

Теоретическое значение диэлектрической проницаемости было рассчитано с использованием уравнений (1) и (2). По причине отсутствия информации о константе, характеризующей пространственное распределение компонентов, формула Лихтенекера (16) не использовалась.

Результаты расчетов были сравнены с результатами измерения. Для измерения диэлектрической проницаемости на испытательной машине Zwick Z250 пыль была спрессована в таблетку радиусом 5 и толщиной 1 мм и использовалась в качестве диэлектрика в плоском конденсаторе. Сформированный конденсатор присоединили к катушке с известным значением индуктивности (рисунок 29) и при помощи векторного анализатора цепей Rohde&Schwarz ZnB4 измеряли частоту колебательного контура, которую можно рассчитать используя выражение (18).

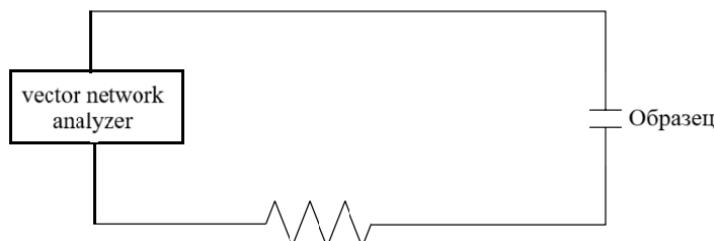


Рисунок 29 – Эмпирическое измерение диэлектрической проницаемости пыли

$$F = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (18)$$

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

В свою очередь емкость определяется по формуле (19), из которой можно вычислить диэлектрическую проницаемость.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d} \quad (19)$$

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

– расстояние между обкладками.

2.2. Результаты и обсуждение

2.2.1. Размер и морфология частиц

Результаты жидкофазного гранулометрического анализа (Таблица 1) показывают, что распределение по размерам неравномерно, однако большинство частиц находится в диапазоне 10-50 мкм.

Таблица 1 – Распределение частиц по размерам в образцах

Размер, мкм	E1	E2	E3
> 50	30	17	9
10-50	44	52	59
< 10	26	31	42

В работах [95, 266-268] показано, что влияние гравитационных сил пренебрежимо мало для частиц размером менее 50 мкм, что позволяет исключить их из рассмотрения.

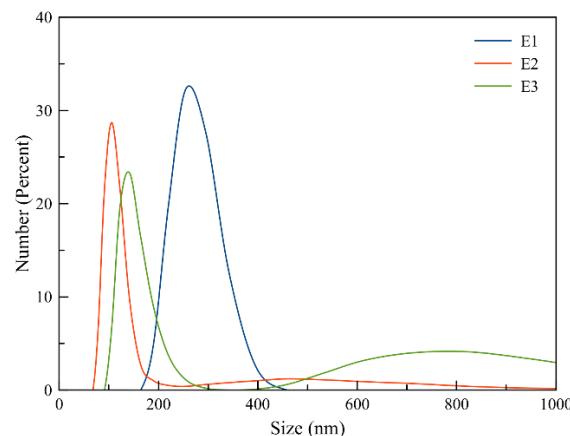


Рисунок 30 – Результаты измерения размера частиц методом ДРС

Анализ размера более мелких частиц проведенный методом жидкофазного гранулометрического анализа частиц и динамического рассеяния света (ДРС) показал, что большинство частиц (особенно мелких) имеют размеры в диапазоне 100-300 нм (Рисунок 30). Это является причиной необходимости разработки гидрофобного и антистатического покрытия.

Результаты исследования методом электронной сканирующей микроскопии показали равномерное распределение зерен пыли с образованием нескольких агрегатов, особенно на образце Е1 (Рисунок 31). В образце Е3 размер зерен значительно мельче, разница может быть объяснена различиями в воздействии ветра, зона отбора проб Е1 расположена в районе с меньшим количеством растительности и жилых домов, где ветровая эрозия может быть более значительной, что приводит к увеличению размера частиц.

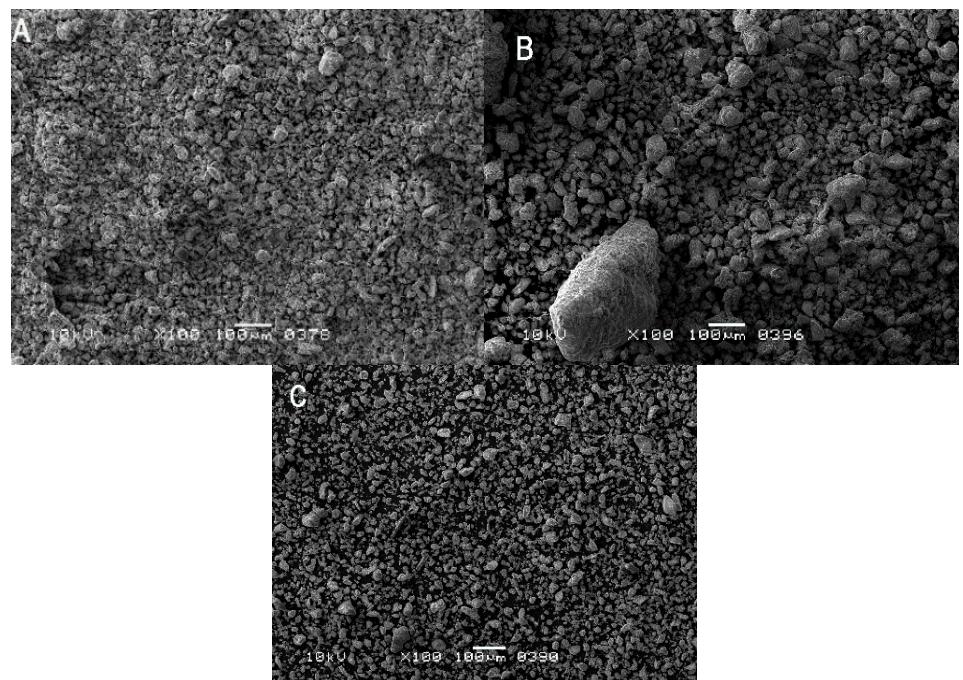


Рисунок 31 – СЭМ-изображения частиц пыли ×100: А-Е2 – Бамако, В-Е1 – Сегу, С-Е3 – Сикассо

Результаты исследования методом сканирующей электронной микроскопии при увеличении 500 крат (Рисунки 32а, 32б и 32с) показывают, что размеры большинства частиц составляют менее 50 мкм, что также подтверждается результатами жидкофазного определения размера частиц. При этом увеличение на картинах, полученных в режиме отраженных электронов (BSE mode), можно отметить равномерность химического состава. На рисунках 32д, 32е и 32ф отсутствуют контрастные точки. Это показывает, что образцы достаточно равномерны по составу. Съемка на увеличении ×5000 (Рисунки 34д, 34е и 34ф) также подтверждает этот факт.

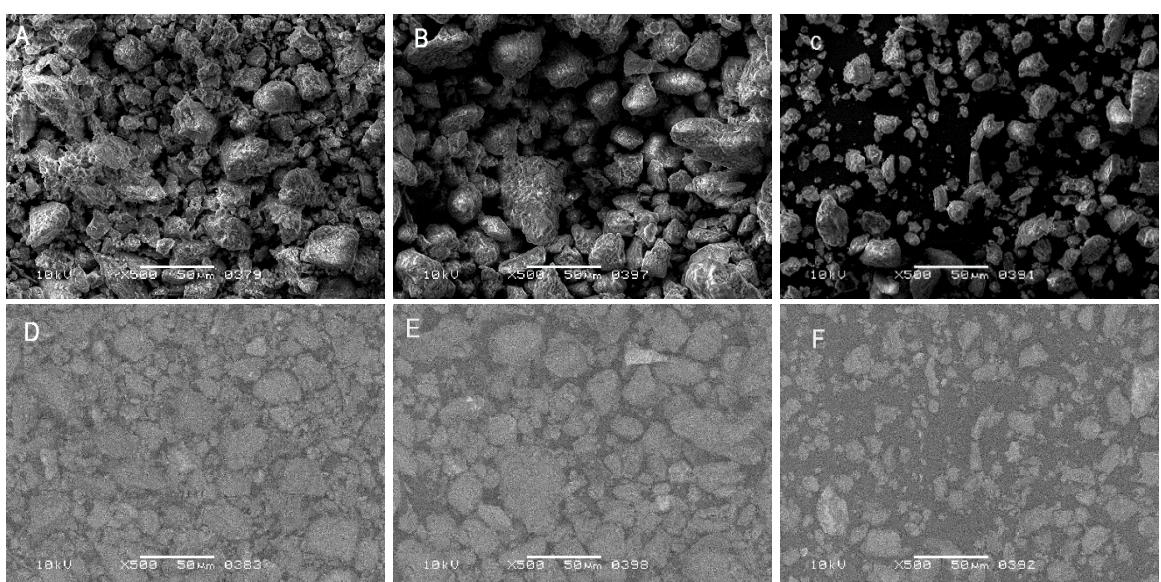


Рисунок 32 – СЭМ-изображения частиц пыли ×500: А-Е2-Бамако, В-Е1 – Сегу, С-Е3 – Сикассо – режим SE, D-Е2 – Бамако, Е-Е1 – Сегу, F-Е3 – Сикассо режим BSE

Рисунки 33 и 34 показывают, что частицы сформированы из нескольких хлопьевидных слоев. Такая структура может способствовать накоплению 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 во 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.

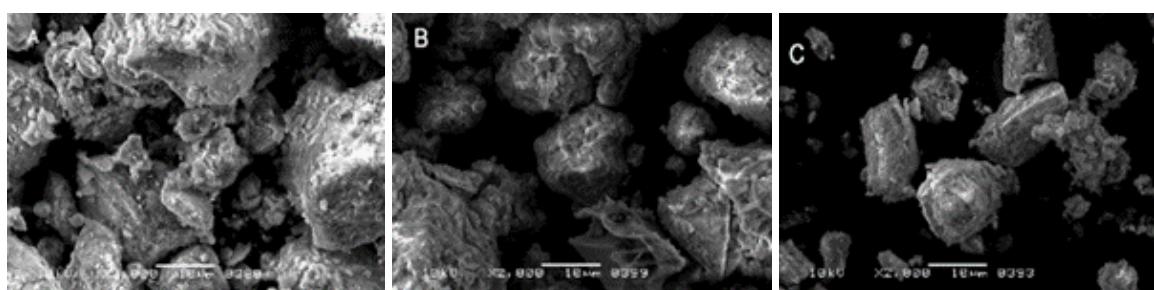


Рисунок 33 – СЭМ-изображения частиц пыли ×2000: А-Е2 – Бамако, В-Е1 – Сегу, С-Е3 – Сикассо

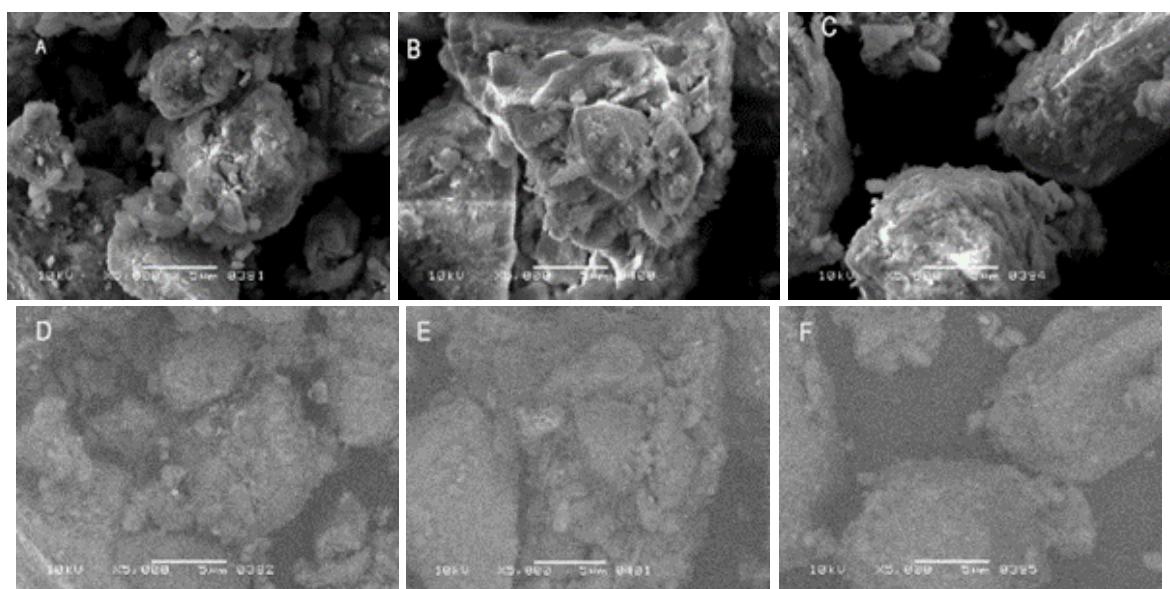


Рисунок 34 – СЭМ-изображения частиц ×5000: А-Е2 – Бамако, В-Е1 – Сегу, С-Е3 – Сикассо, режим SE, D-Е2 – Бамако, Е-Е1 – Сегу, F-Е3 – Сикассо режим BSE

2.2.2. Элементный состав частиц пыли

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

Таблица 2 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа образцов E1, E2 и E3

Elements	E1 (%)	E2(%)	E3(%)
SiO_2	42,1130	30,0706	51,64
Fe_2O_3	21,2881	38,6593	11,97
CaO	18,935	18,7127	11,2
K_2O	4,8468	3,0256	3,17
Al_2O_3	3,7368	3,2985	14,61
P_2O_5	2,7312	0,0008	0,879
TiO_2	1,8972	2,0214	2,47
SO_3	1,2038	1,5824	0,755
MgO	0,6507	0,0006	0,838
Cr_2O_3	0,0972	0,128	0,0294

Исследования, проведенные 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 35).

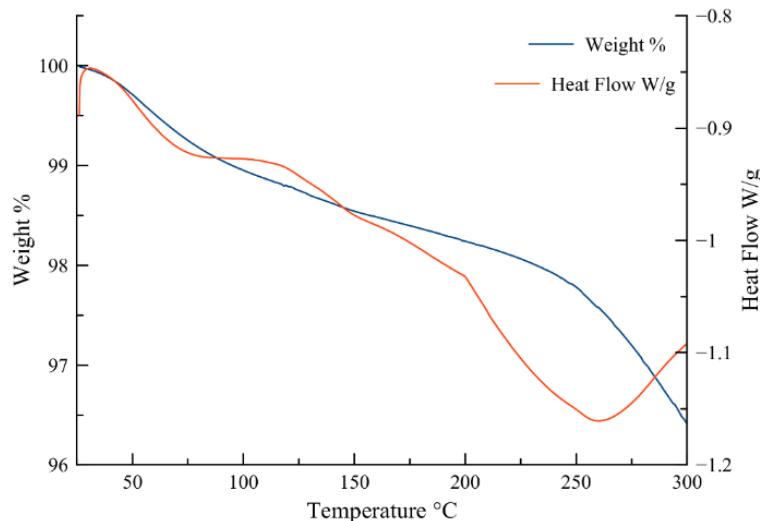


Рисунок 35 – Результаты анализа методом TGA-DSC образца E1

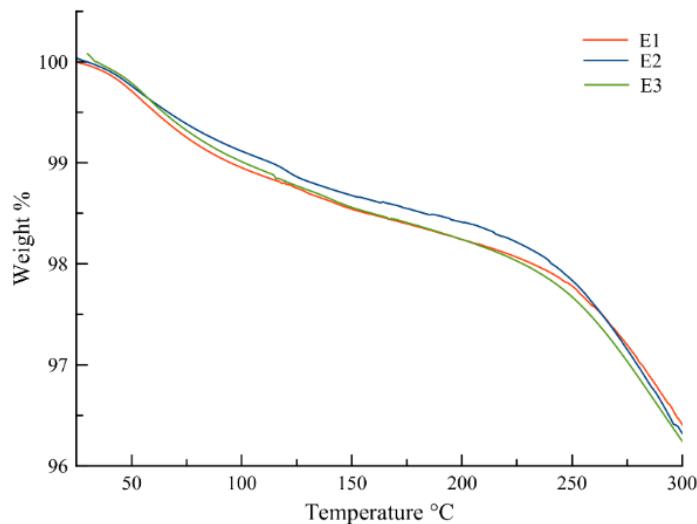


Рисунок 36 – Результаты анализа методом ТГА образцов Е1, Е2 и Е3

Термический анализ был ограничен 300 °С, чтобы избежать потери кислорода из-за фазовых превращений в оксидах металлов. На рисунке 36 показано, что потеря массы одинакова для всех образцов и составляет около 3,5%.

На рисунке 37 приведена дифрактограмма, полученная методом рентгенофазового анализа образца Е3. Фазовый анализ и параметры кристаллической структуры приведены в таблице 3. Фазовый анализ подтвердил наличие минералов, состоящих из химических элементов, которые были обнаружены при помощи рентгенофлуоресцентного анализа, такие как оксид кремния, алюминия и кальция. Алюминий находится в форме алюмосиликатов $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, а кальций в виде CaCO_3 . Отсутствие оксидов железа объясняется маленькой объемной концентрацией в исследуемом образце и возможностью его присутствия в аморфных фазах. Отсутствие остальных элементов, обнаруженных методом рентгенофлуоресцентного анализа объясняется их малой концентрацией. Отсюда следует, что результаты рентгенофазового анализа мы не можем использовать при расчете диэлектрической проницаемости.

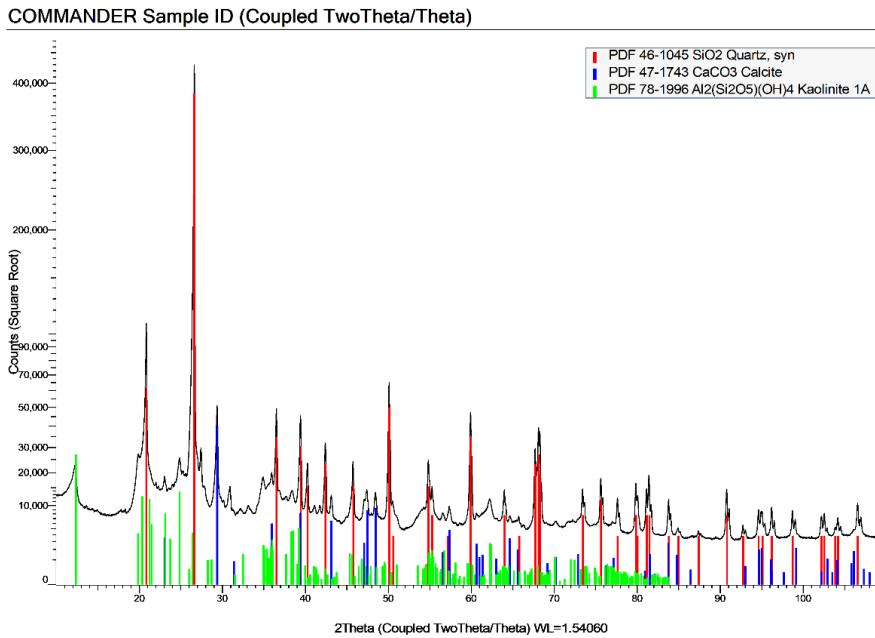


Рисунок 37 – Дифрактограмма образца Е3

Таблица 3 – Фазовый анализ и параметры кристаллической структуры образца Е3

Фазовый состав	Пространственная группа	Параметры решетки, нм	Количество фазы, об. %
SiO ₂	P3221 (154)	$a = 0,4913(1)$ $c = 0,5405(1)$	57 ± 2
CaCO ₃	R-3c (167)	$a = 0,49893(1)$ $c = 1,7061(2)$	8 ± 1
Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	P1 (1)	$a = 0,5155(1)$ $b = 0,8945(2)$ $c = 0,7405(2)$ $\alpha = 91,7(3)$ $\beta = 104,8(2)$ $\gamma = 89,8(3)$	35 ± 2

2.2.3. Диэлектрическая проницаемость частиц пыли

Для определения диэлектрической проницаемости по моделям Looyenga и смеси элементов массовые проценты были пересчитаны в объемные в соответствии с работой [46], откуда также были взяты значения величины диэлектрической проницаемости некоторых оксидов. Для оксидов, характерных для области нашего исследования, значения были получены из других работ [269-271] или из справочного пособия [272].

В работе [273] было показано, что диэлектрическая проницаемость Fe₂O₃ сильно зависит от размера исследуемой частицы, поэтому для расчета объемной доли Fe₂O₃ было взято значение параметра решетки, соответствующее работе [46].

В ряде работ [271, 274-276] приводится связь между значением диэлектрической проницаемости и температурой для диоксида титана (TiO₂). В нашей работе мы использовали значения диэлектрической проницаемости, измеренной при комнатной температуре.

Также рентгенофлуоресцентный анализ показал наличие оксида калия и оксида фосфора. В работе [19] присутствием этих оксидов пренебрегают, считая, что в природе они не могут существовать в таком виде (невозможность наличия калия и фосфора в образцах в оксидной форме). Рентгенофлуоресцентный анализ используется для определения этих элементов в почве, как в агрономии [277, 278], так и в геологии [279-281], где они играют важную роль. Рентгенофлуоресцентный анализ аппроксимирует эти элементы и представляет их в оксидной форме.

В работе [282] 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 для этого оксида, его диэлектрическая проницаемость была определена при помощи уравнения Клаузиуса-Моссотти (20), которое устанавливает связь между диэлектрической проницаемостью и молекулярной поляризумостью материала:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{N\alpha}{3\varepsilon_0} \quad (20)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость материала,

N – число плотности молекулы,

α – молекулярная поляризумость.

Аналогичный подход был применен к фосфору, результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Диэлектрическая проницаемость оксидов металлов

Вещество	Диэлектрическая проницаемость	Источник
Fe ₂ O ₃	16,58	[46]
CaO	11,8	[269]
K ₂ O	1,38	
SO ₃	3,6	[272]
SiO ₂	4,43	[46]
Al ₂ O ₃	12,66	[46]
MgO	9,65	[272]
Cr ₂ O ₃	13,3	[270]
TiO ₂	63,7	[271]
P ₂ O ₅	2,17	

Результаты и расчет отклонения представлены в таблице 5. Видно, что учет рассчитанных диэлектрических проницаемостей позволяет приблизить теоретические значения к экспериментальным. Пример измерения резонанса цепи с образцом Е3 в качестве диэлектрика плоского конденсатора представлен на рисунке 38.

Таблица 5 – Сравнение величин рассчитанной измеренной диэлектрической проницаемости Е3

Методика расчета	Диэлектрическая проницаемость	Отклонение, %
Looyenga с K ₂ O и P ₂ O ₅	6,5463	8,54
Neelakantawamy 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
Neelakantawamy без K ₂ O и P ₂ O ₅	7,3175	18,17
Экспериментальные данные	5,9875	-

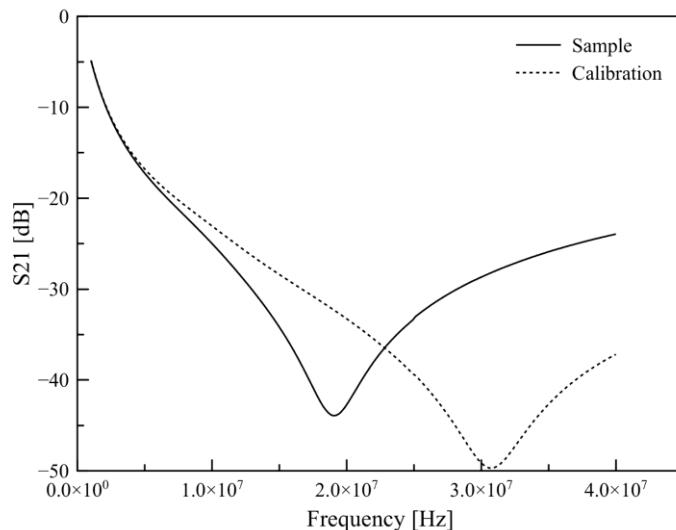


Рисунок 38 – Пример измерения резонанса образца Е3

На основе полученных результатов были рассчитаны диэлектрические проницаемости с учетом оксидов калия и фосфора. Результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Диэлектрическая проницаемость образцов Е1, Е2 и Е3

Методика расчета	E1	E2	E3
Looyenga	6,546	8,53062	6,5463
Neelakantawamy	5,9995	7,7863	6,0478

По сравнению с аналогичным исследованием, проведенным в северной Африке [22], диэлектрическая проницаемость исследуемых нами образцов выше, что может быть объяснено повышенным содержанием Fe₂O₃. Оксид железа II и диоксид титана имеют высокие значения диэлектрических проницаемостей, однако, поскольку оксид титана не очень распространен в образцах, оксид железа II остается основным элементом, оказывющим наибольшее влияние на поведение частиц пыли. Эта тенденция подтверждается теоретическими расчетами, представленными в таблице 6. Образцы с более высокой концентрацией оксида железа имеют более высокую диэлектрическую проницаемость.

Несмотря на то, что повышение диэлектрической проницаемости понижает электростатические силы, они остаются одними из самых значительных составляющих сил адгезии, однако их можно снизить применением антистатических покрытий.

2.3. Выводы по Главе 2

1. Размер частиц пыли в образцах поверхностного загрязнения фотовольтаических модулей в большинстве меньше 50 мкм, что позволяет исключить эффекты гравитационных сил при исследовании адгезии пыли к поверхности фотоэлементов. Доминирующими силами при формировании адгезии являются электростатические силы Ван-дер-Ваальса, которые зависят от диэлектрической проницаемости.

2. Впервые были рассчитаны значения диэлектрической проницаемости для загрязнений исследуемого региона основываясь на данных элементного анализа. Получение результаты с учетом оксида калия и оксида фосфора хорошо коррелируют с эмпирическими, диэлектрические проницаемости которых были получены при помощи уравнения Клаузиуса-Моссотти. Диэлектрическая проницаемость загрязнений в западноафриканском регионе выше, чем в североафриканском. Опираясь на теоретические расчеты этот факт можно объяснить высоким содержанием оксида железа, содержание которого понижает диэлектрические силы и повышает силы Ван-дер-Ваальса.

3. Понижение адгезии загрязнения к поверхности фотовольтаического элемента можно полностью исключить при использовании антистатических покрытий. Низкое содержание органических веществ в образцах показывает нецелесообразность использования фотокatalитических покрытий в этом регионе. С учетом наличия в загрязнении мелких частиц и во избежание цементации покрытие должно обладать гидрофобными свойствами.

4. В качестве углеродных материалов, обладавшими такими свойствами, рационально использовать углеродные наночастицы и различные формы графена

Глава 3. Формирование композиционного покрытия

3.1 Подготовка углеродных наноматериалов-наполнителей антистатического покрытия

В качестве углеродного материала-наполнителя рассматривались наночастицы графена, углеродные нанотрубки и химически осаждений графен.

3.1.1 Порошок графена RG-T1

Порошок RG-T1 компании «РУСГРАФЕН» представляет собой мелкодисперсный порошок черного цвета, состоящий из тонких и мелких нанопластин графена. Углерод составляет не менее 99% его химического состава. Толщина нанопластин 5-15 нм, диаметр 0,1-30 мкм, плотность материала менее 40 кг/м³.

Размер наночастиц графена определяли при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6480LV при увеличении ×250. Рисунок 39 показывает, что размер частиц в основном совпадает с указанным в паспорте, однако наблюдаются частицы, размер которых может достигать 100 мкм.

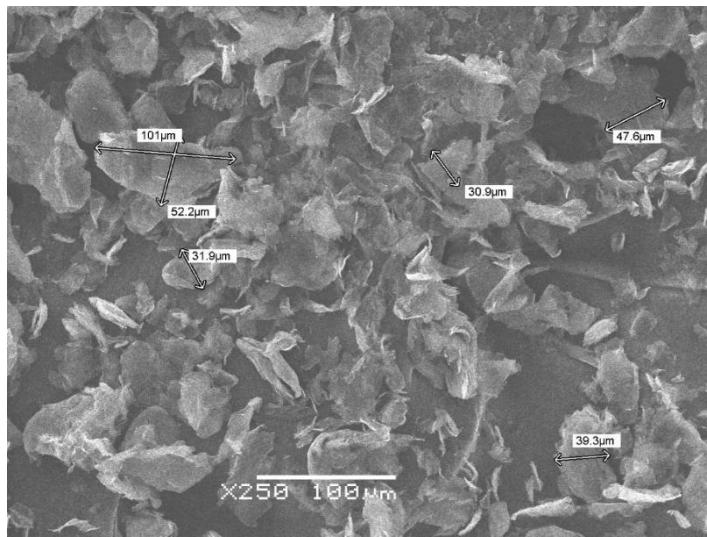


Рисунок 39 – СЭМ-изображение частиц графена RG-T1

Качество графена RG-T1 также исследовали методом рамановской спектроскопии. Для определения структуры графена необходимо исследовать интенсивность пиков G (1580 см^{-1}) и G' (2700 см^{-1}) [281]. В случае наличия дефектов в структуре наблюдается появление D пика (1340 см^{-1}), который возникает из-за фононной ТО моды вблизи точек К в зоне Бриллюэна и практически не обнаруживается в графене с идеальной структурой [282]. Рост интенсивности пика D указывает на увеличение концентрации дефектов [312].

Для исследования методом рамановской спектроскопии частицы графена были распределены тонким слоем на поверхности предметного стекла и накрыты покровным для отвода теплоты и предотвращения испарения лазерным лучом. На рисунке 40 виден узкий

и интенсивный пик G около 1580 cm^{-1} и пик 2D около 2700 cm^{-1} , что подтверждает гипотезу о структуре графена [313]. Интенсивность 2D пика указывает на многослойность графена. Наличие D пика около 1350 cm^{-1} указывает на присутствие дефектности в структуре частиц графена. Полученные результаты показывают, что образец RG-T1 представляет собой многослойную графеновую структуру с низким уровнем дефектности с размерами частиц, которые могут достигать 100 мкм .

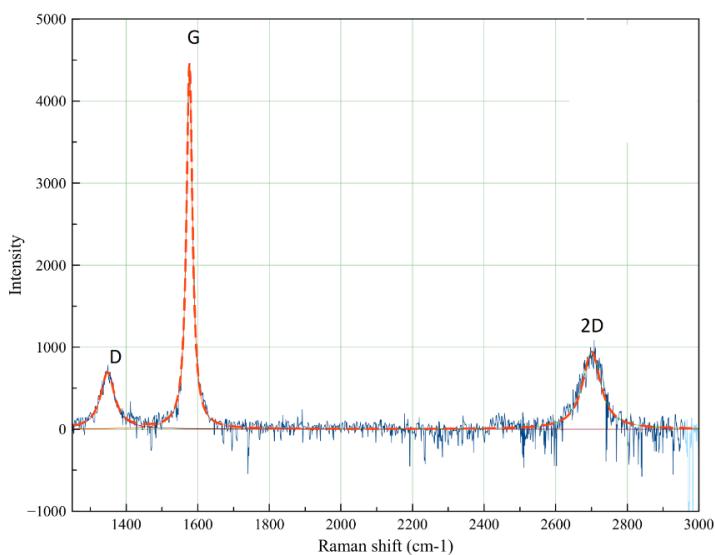


Рисунок 40 – Рамановский спектр RG-T1

3.1.2 Углеродные нанотрубки

В экспериментах использовались многослойные нанотрубки компании «Tuball», приставляющие собой мелкодисперсный порошок черного цвета. Химический состав: углерод не менее 75%, металлических примесей менее 15%.

Размер углеродных нанотрубок определяли при помощи метода сканирующей электронной микроскопии. Рисунок 41 показывает, что ширина углеродных трубок варьируется от 2 до 8 мкм.

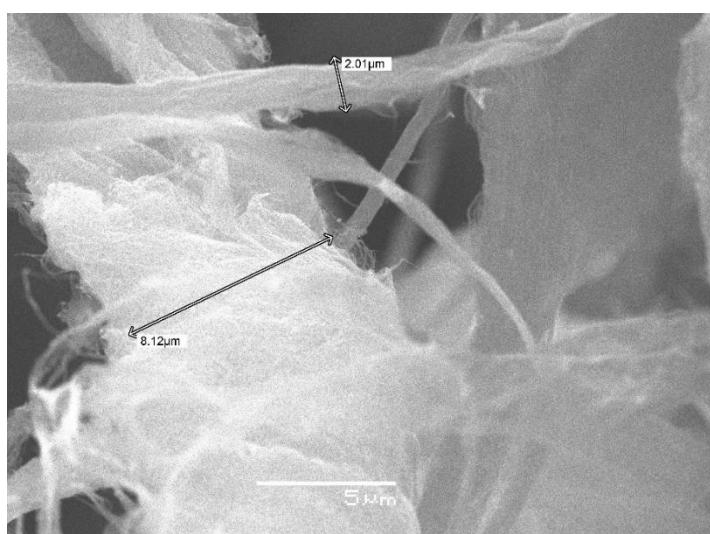


Рисунок 41 – Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) углеродных нанотрубок

Структура углеродных нанотрубок изучалась методом рамановской спектроскопии. Как и в случае с графеном, рамановский спектр углеродных нанотрубок подразумевает наличие D, G и G' пиков, а также их отражений. Дополнительную информацию о структуре углеродных нанотрубок можно найти в зоне режима радиального дыхания RBM [314] в районе $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ [315]. Режим радиального дыхания углеродных нанотрубок (УНТ) является низкочастотным, но при этом представляет собой наиболее сильную особенность, наблюдаемую в спектре комбинационного рассеяния УНТ. Для RBM все атомы углерода в УНТ движутся в радиальном направлении синхронно, что создает эффект, похожий на «дыхание». Этот режим наблюдается только в УНТ и не наблюдается в других углеродных системах. По причине ограничений связанными со спектрометром эта область не рассматривалась.

Рисунок 42 показывает наличие D (1350 cm^{-1}) пика, который, как и в случае графена, указывает на наличие дефектов [316]. На рисунке 42 также наблюдается наличие других пиков вызванных дефектами, такие как D' (1755 cm^{-1}) и D + D' (2460 cm^{-1}). Пики обычно слабы по интенсивности в сравнении с полосой D [317]. На рисунке 42 пик G⁻ является продольной модой металлической трубы, он уширен и смешен вниз из-за электрон-фононной связи в металлической нанотрубке. Пик G⁺ (1600 cm^{-1}) обусловлен продольной модой в полупроводниковой трубке. Асимметричная форма линий пика G⁻ (1544 cm^{-1}) согласуется с наблюдениями, согласно которым асимметрия является неотъемлемой особенностью металлических нанотрубок [318].

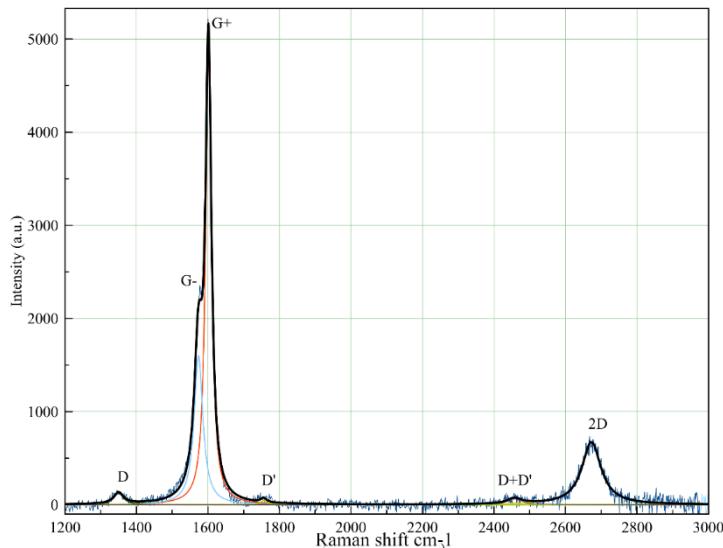


Рисунок 42 – Рамановский спектр углеродных нанотрубок

3.1.3 Пленки графена

3.1.3.1 Синтез графена

Синтез графена может быть осуществлен многими методами [319]. Основными являются методы механического отслаивания [249], эпитаксиального роста на карбиде кремния [320, 322] и химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) [323]. Методы механического отслаивания особо используется для производства толстых частиц графена, аналогичные частицам, используемым в данной работе. Тонкие пленки можно производить при помощи эпитаксиального роста

Метод химического осаждения наиболее подходит для промышленного применения [324, 325], так как позволяет получать однородные слои [326]. Синтез графена методом ХОГФ проводится на металлических подложках, таких как медь [327-329], никель [302, 303] или медно-никелевых сплавах [304]. Использование этих металлов объясняется низкой растворимостью углерода в их матрицах [305]. Все эти характеристики делают рост методом ХОГФ на медной подложке перспективным для получения однослойного графена [306, 307]. На толщину слоя графена также влияет поверхность металлической подложки, размер зерна и граней [308, 309]. Свойства подложки также могут влиять на дефектность графена за счет травления поверхности [308].

В данной работе графеновые пленки были получены методом химического осаждения на медной подложке на установке Planar Tech Planar Grow 25. В качестве газов использовались ацетилен и водород. Для роста графена использовались медные подложки разной зернистости. Подложка с крупными зернами (Рисунок 43а) специально предназначена для роста графена и позволяет синтезировать однослойный графен. Подложка с более мелкими зернами (Рисунок 43б) приставляет собой катанную медную фольгу M1, обработанную ортофосфорной кислотой.

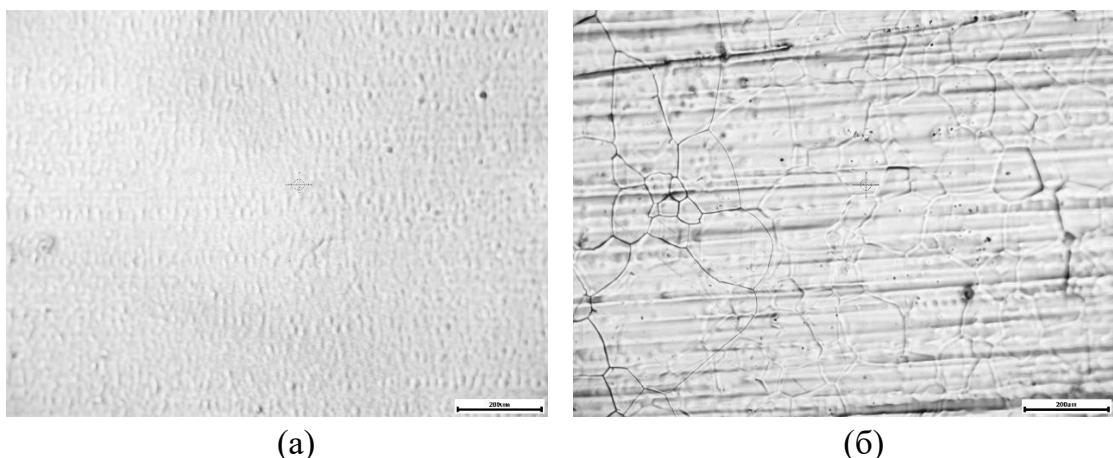


Рисунок 43 – Поверхность медной подложки для роста графена (а) и медной фольги марки M1 (б)

Медная подложка отжигалась при температуре 1070 °C и давлении 10⁻⁷ Па в течение 135 минут с подачей водорода при потоке 5 см³/мин. После отжига подавался ацетилен при потоке 3 см³/мин и водород 15 см³/мин при температуре 1070 °C, после чего подложка отжигалась 15 мин при температуре 1070 °C с подачей водорода. Охлаждение также происходило при протоке водорода.

Структура пленок графена на поверхности медных подложек исследовались при помощи метода рамановской спектроскопии (Рисунок 44). Соотношение пика G к пику 2D позволяет оценить толщину пленок графена. Рамановский спектр графена на поверхности крупнозернистой подложки (Рисунок 44а) показывает, что пленка графена более тонкая, чем полученная на мелкозерной подложке (Рисунок 44б). Соотношение пиков D к 2D показывает, что дефектность приблизительно одинакова.

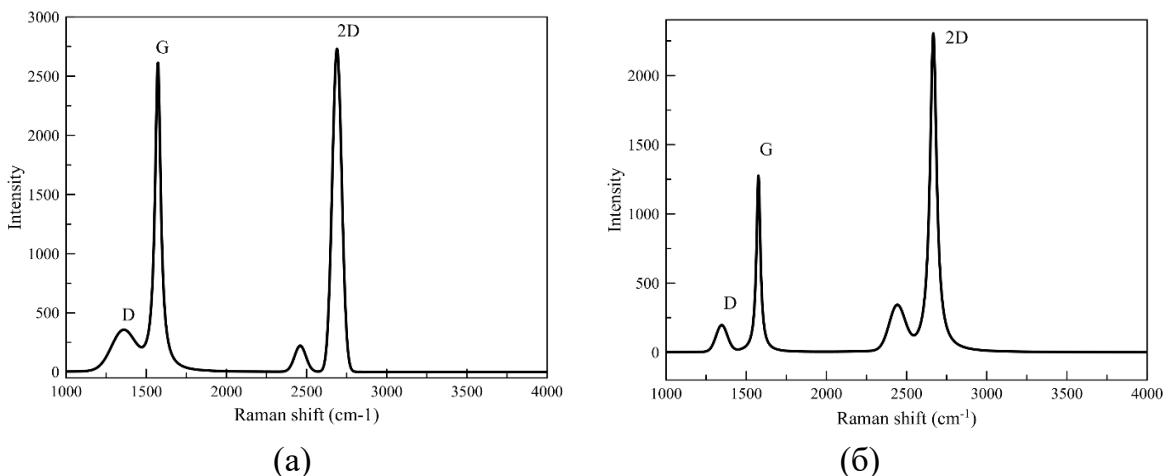


Рисунок 44 – Рамановский спектр графена на крупнозерной (а) и на мелкозерной подложке

3.1.3.3 Исследование свойств пленок графена методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) широко используется для определения характеристик двумерных графеноподобных материалов [310].

Измерения проводили на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре VersaProbe II, для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматическое излучение Al K α ($h\nu = 1486,6$ эВ) мощностью 50 Вт, диаметр области анализа – 200 мкм, угол φ между осью анализатора и поверхностью образца 45°.

Оже-параметр $\alpha' = h\nu - E_{\text{св}}(\text{Cu LMM}) + E_{\text{св}}(\text{Cu}2\text{p}3)$ позволяет различать два состояния меди: Cu и Cu₂O. $E_{\text{св}}$ – энергия связи электрона в атоме, эВ. Отношение $I(\text{Cu}3\text{p})/I(\text{C}1\text{s})$ позволяет оценить толщину пленки графена в рамках плоскопараллельной модели сплошного слоя на подложке.

Концентрации элементов, рассчитанные по обзорным спектрам, рисунки 45 и 46, приведены в таблице 7. В этой же таблице приведены значения отношения интенсивностей $I(\text{Cu}3\text{p})/I(\text{C}1\text{s})$ и вычисленные значения толщин покрытия графена. Оценить толщину покрытия можно по отношению интенсивностей сигналов от подложки (Cu3p или Cu2p) и от покрытия (C1s) в том случае, если использовать плоскопараллельную модель сплошного слоя на подложке.

Таблица 7 – Концентрации, ат. %, отношение концентраций OCu₂O/Cu, отношение интегральных интенсивностей $I(\text{Cu}3\text{p})/I(\text{C}1\text{s})$ и толщина слоя

Образец	Концентрации, ат. %				OCu ₂ O/Cu	$I(\text{Cu}3\text{p})/I(\text{C}1\text{s})$	$d, \pm 0,1 \text{ нм}$
	C	O	Cu	F			
G1	42,5	7,0	46,4	4,0	0,12	3,4-3,7	0,6-0,7
G2	48,4	7,9	35,1	8,7	0,09	2,3-2,5	0,9-1,0

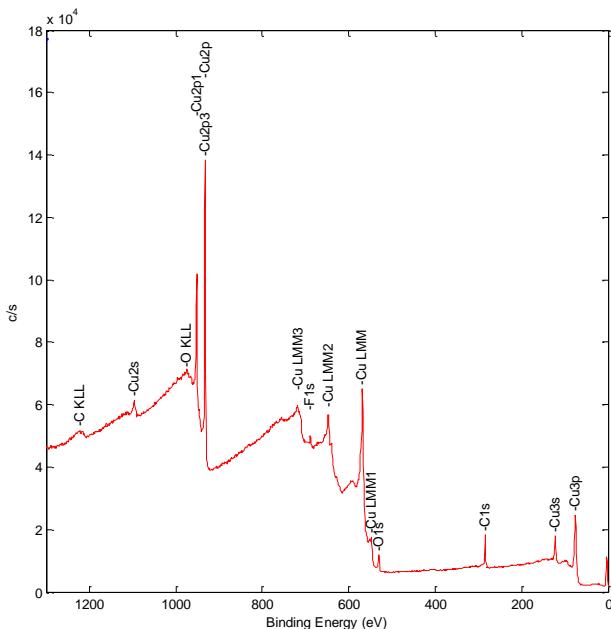


Рисунок 45 – Обзорный спектр образца G1

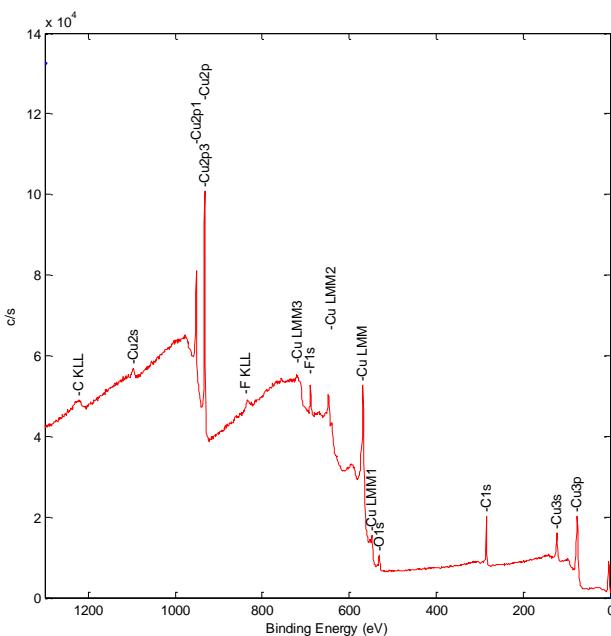


Рисунок 46 – Обзорный спектр образца G2

Пики C1s всех образцов (Рисунки 45 и 46) имеют асимметричную форму, что характерно для атомов sp^2 гибридизации. $E_{\text{св}}$ основного пика 1 составляет 284,4-284,5 эВ (Таблица 8). Пик 2 π -сателлита ($\Delta = 6,2$ эВ) присутствует в двух образцах, но доля его

очень мала, что предполагает наличие атомов sp^3 гибридизации. Напоминаем данные для HOPG: ПШПВ 0,56 эВ, асимметрия, доля π -сателлита составляет 10-13%.

Таблица 8 – Параметры аппроксимации спектров ВР

Образец	Параметры	C1s					O1s		Оже-параметр
		1	2Δ	3	4	5	1 Cu2O	2	
G1	E_{cb} , эВ	284,4	-	-			530,5	531,5	18516
	ПШПВ, эВ	0,71	-	-			1,1	1,7	
	%	100	-	-			78	22	
G2	E_{cb} , эВ	284,5	6,2	288,4	291,5	293,6	530,1	532,0	1851,29
	ПШПВ, эВ	0,8	3,0	1,2	0,7	1,6	0,95	2,9	
	%	89	5	3,7	0,5	1,8	40	60	

Хвостовая часть спектров C 1s имеет отличия. В трех образцах присутствует пик 3 288,0-288,4 эВ, что можно объяснить, как наличием одинарной связи C-F, так и двойной C=O. Максимальная доля этого пика составила 4% в образце G2 с самым высоким содержанием фтора. В этом образце разрешаются также пики 4 и 5 (Рисунок 47), E_{cb} которых соответствует CF2 и CF3 [311].

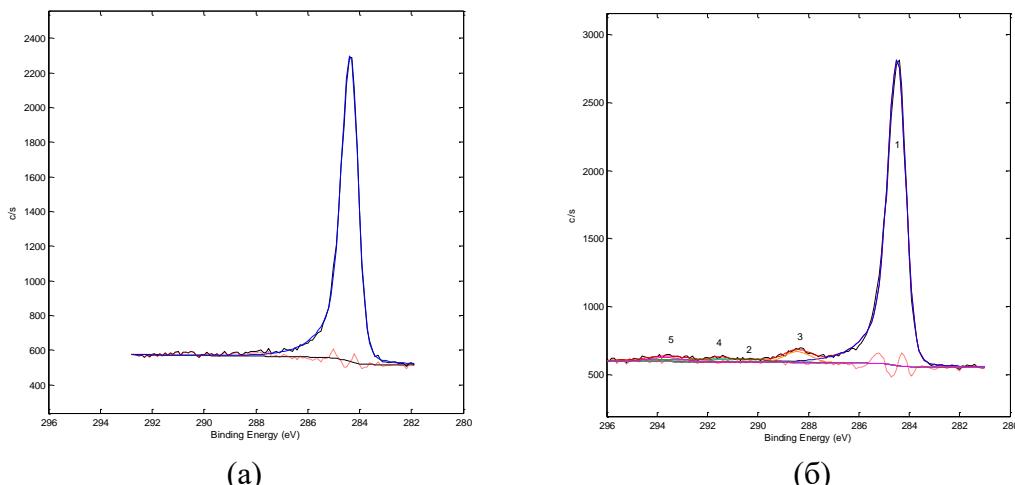


Рисунок 47 – Спектр C 1s образца G1 (а) и G2 (б)

Спектры фтора F 1s всех образцов локализованы на $E_{cb} = 689$ эВ, рисунок 48, что также соответствует наличию этих групп.

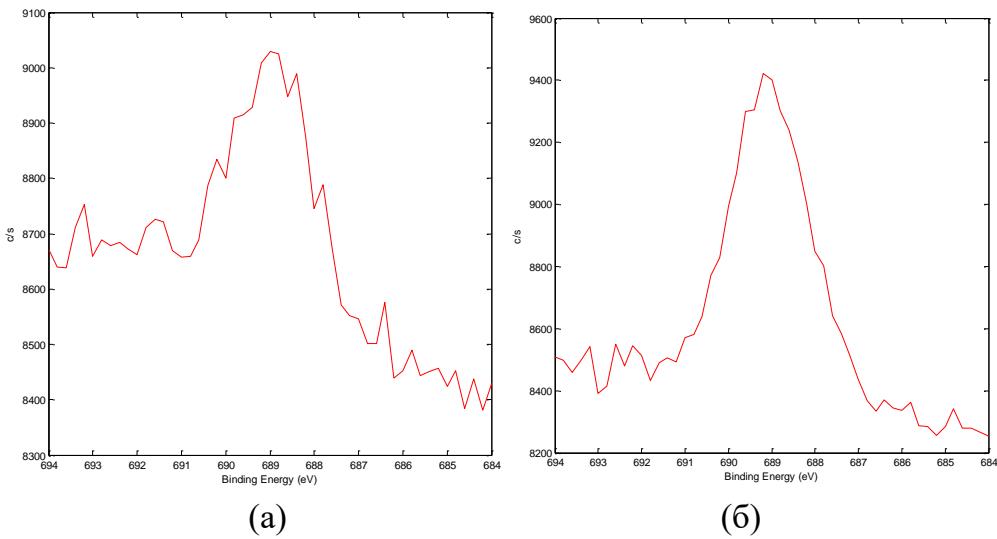


Рисунок 48 – Спектры C 1s образцов G1 и G2

Оже-параметр α' (Cu LMM – Cu 2p3), равный 1851,3 эВ, и $E_{\text{св}}$ спектра Cu 2p3 – 932,5 эВ соответствуют металлической меди, но в спектрах O 1s всех образцов присутствует пик 1 (Таблица 8), который отвечает за наличие закиси меди Cu₂O (Рисунки 49-51). Вклад этого оксида невелик – значения отношения концентраций Cu₂O/Cu приведены в таблице 7 и характеризуют слабое окисление. В образцах это отношение имеет минимальное значение для покрытия G1 и максимальной толщиной 0,12 для покрытия G2 с минимальной толщиной.

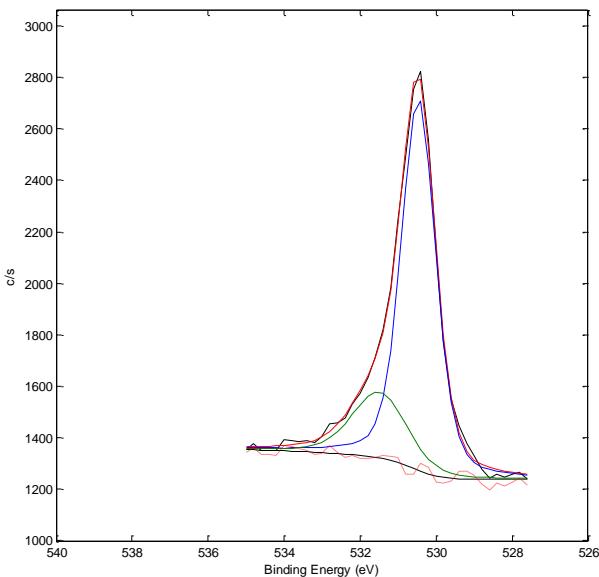


Рисунок 49 – Спектр O 1s образца G1

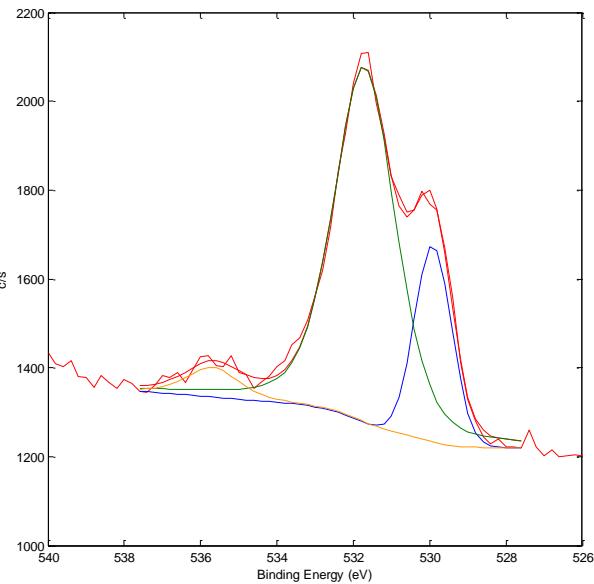
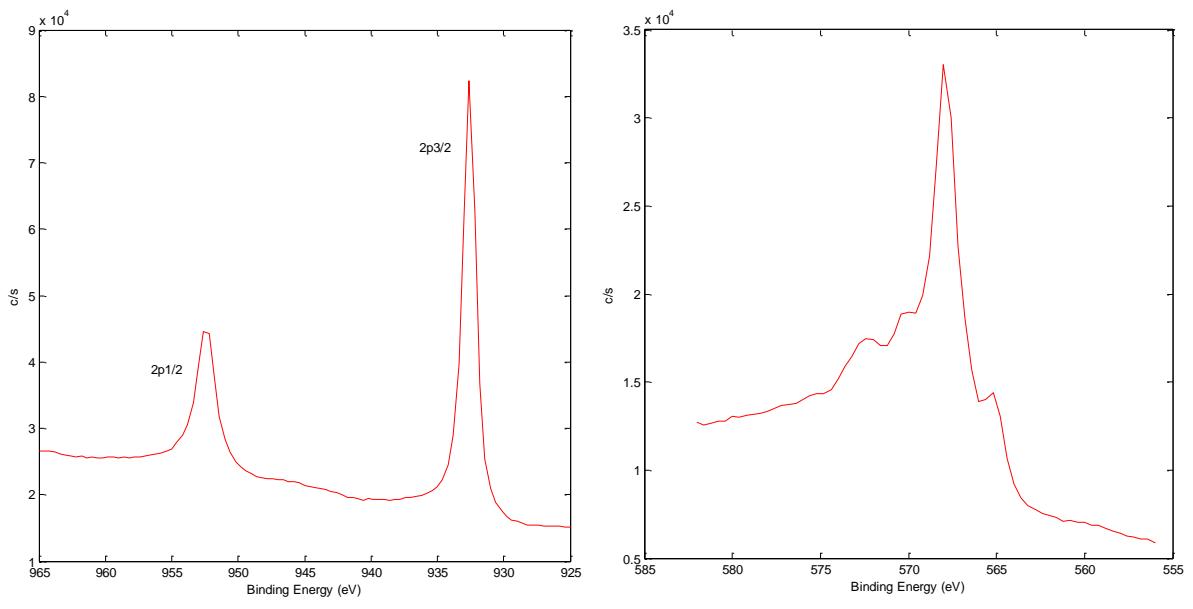


Рисунок 50 – Спектр О 1s образца G2



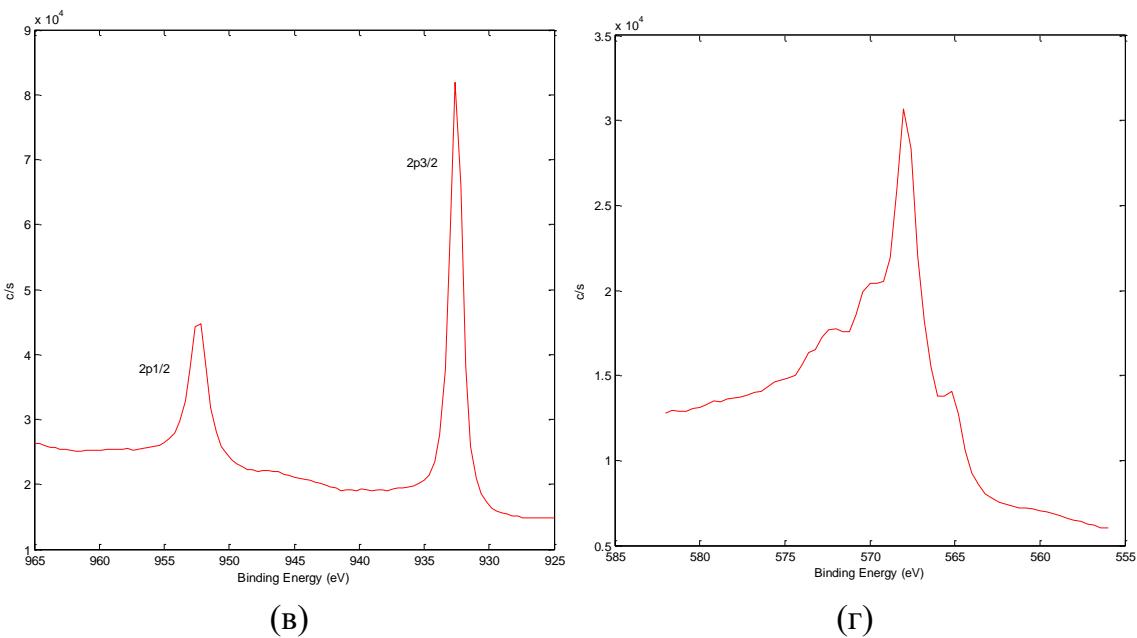


Рисунок 51 – Спектры Cu 2p (слева) и Cu LMM (справа) G1 (а и б) и G2 (в и г)

3.2 Выбор полимерного материала матрицы

3.2.1 Полимеризация поли(*n*-бутилметакрилата)

Среди полимеров метакрилаты занимают центральное место благодаря своим уникальным характеристикам, включающие высокую оптическую прозрачность, устойчивость к химическим воздействиям и универсальность механических свойств [312]. Материалы находят широкое применение в различных отраслях, таких как промышленное производство, электроника, солнечная энергетика и медицина [181, 314].

В ряду метакрилатных полимеров полиметилметакрилат (ПММА) выделяется как наиболее изученный и широко используемый материал благодаря своим исключительным эксплуатационным характеристикам. ПММА сочетает в себе прочность, устойчивость к внешним воздействиям и отличные оптические свойства, что делает его идеальным для множества областей применения.

Тем не менее, использование ПММА может быть ограничено доступностью мономера метилметакрилата, на который накладываются регуляторные ограничения. В связи с этим исследуется возможность применения альтернативных материалов, таких как полибутилметакрилат (ПнБМА). Этот полимер отличается более доступным мономером, что упрощает его производство и расширяет возможности применения в тех же областях, где востребован ПММА.

В нашем исследование поли(бутилметакрилат) (ПБМА) был синтезирован методом термической полимеризации из бутилметакрилата (Рисунок 52). Метод состоит в нагревании мономера до образования радикалов при температуре, приближающейся к точке кипения метакрилата [315].

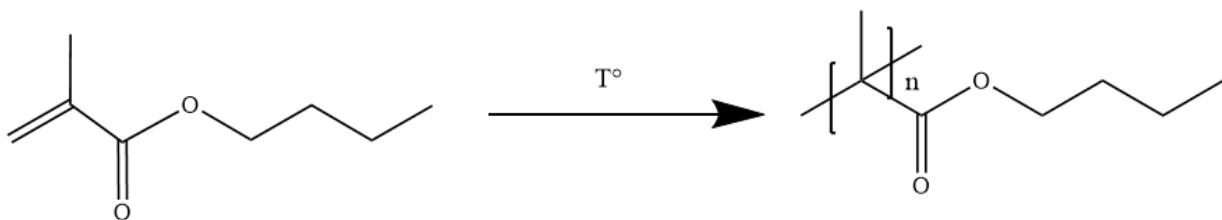


Рисунок 52 – Схема термической полимеризации бутилметакрилата

Бутилметакрилат нагревали при температуре 130 °C в течение 2 часов. После затвердевания материал был растворен в ацетоне.

3.2.2 Исследование структуры поли(*n*-бутилметакрилата)

3.2.2.1 Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Спектроскопия ЯМР (ядерного магнитного резонанса) – метод, использующий магнитные свойства некоторых атомных ядер. Наиболее важные аспекты использования в органической химии связаны с ЯМР-протонов (¹H ЯМР) и углерода-13 (¹³C ЯМР), проводимыми на жидких растворах.

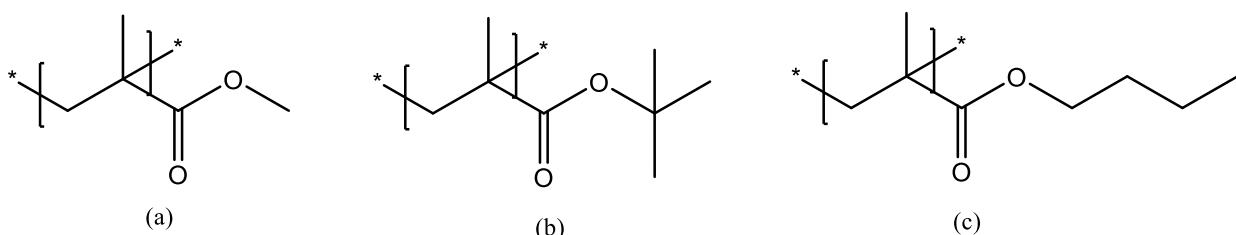


Рисунок 53 – Поли(метилметакрилат) (а), поли *t*(бутилметакрилат) (б) и поли *n*(бутилметакрилат) (с)

ПБМА может существовать в форме поли *n*(бутилметакрилата) (ПнБМА) (рисунок 53с) или поли *t*(бутилметакрилата) (ПтБМА) (Рисунок 53b). ЯМР спектроскопия позволяет распознать каждый из них.

Для спектрометрии ЯМР ¹H полученный полимер был растворен в CDCl₃. ¹H ЯМР спектры регистрировали на приборе NMReady 60Pro при частоте 60,00 МГц.

Сравнивая спектр, полученный методом протонного ЯМР (Рисунок 54), с теоретическими спектрами ПтБМА и ПнБМА, предложенными программным обеспечением ChemDraw и данными литературы [316, 317], отмечается сильное сходство с пиками ПнБМА, а пик в области 4,00 ppm наблюдается только в спектре ¹H ЯМР структуры ПнБМА и отсутствует в спектре ПтБМА. Это подтверждает, что синтезированный полимер является поли *n*(бутилметакрилатом).

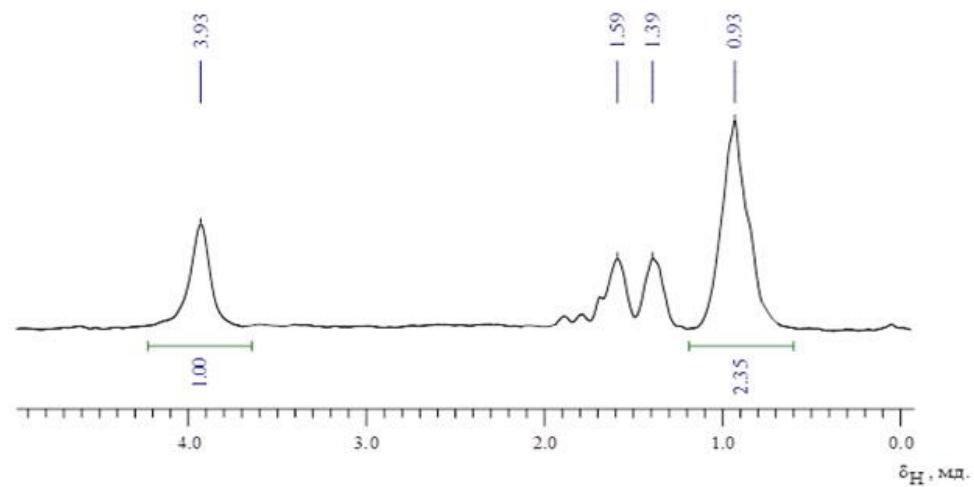


Рисунок 54 – Спектр ^1H ЯМР поли(бутилметакрилата) (ПБМА)

3.2.2.2 Рамановская спектроскопия

Спектроскопия является важнейшим инструментом для анализа материалов, в особенности полимеров, благодаря способности предоставлять детальную информацию об их структурных особенностях. Среди спектроскопических методов выделяются спектроскопия комбинационного рассеяния света (Рамановская спектроскопия) и инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR), которые представляют собой неразрушающие методы, позволяющие исследовать набор частот колебаний составляющих макромолекул [319].

Рамановская спектроскопия основана на явлении неупругого рассеяния света, вызывающего молекулярные колебания и испускания света с частотой, отличной от частоты падающего излучения. Молекулярные колебания, называемые «молекулярными отпечатками», играют ключевую роль в аналитических методах, применяемых в физической химии и биохимии [320]. В рамках Рамановской спектроскопии нормальные моды вибраций делятся на три основные группы, растяжения, деформации в плоскости и деформации вне плоскости [322].

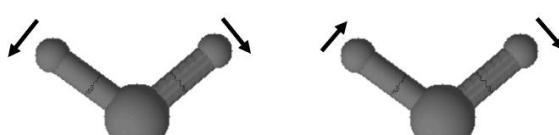
Колебания растяжения (обозначаемые как ν) представляют собой периодические осцилляции вдоль оси связи, при которых длина связи увеличивается или уменьшается. Они могут быть симметричными (Рисунок 55а) или асимметричными (Рисунок 55б). Деформации в плоскости (обозначаемые как δ) подразумевают изменение углов между связями и подразделяются на ножничные (Рисунок 56а) и колебания в плоскости (Рисунок 56б). Деформации вне плоскости (обозначаемые как γ) описывают скручивания (Рисунок 57а) и колебания вне плоскости (Рисунок 57б). В больших молекулах и полимерных цепях фундаментальные моды могут комбинироваться, создавая более сложные виды колебаний [323].



(а)

(б)

Рисунок 55 – Симметричное (а) и асимметричное (б) растяжение



(а)

(б)

Рисунок 56 – Деформации в плоскости: ножничные движения (а) и колебания в плоскости (б)



(а)

(б)

Рисунок 57 – Деформации вне плоскости: скручивания (а) и колебания вне плоскости (б)

Для органических веществ молекулярные колебания связаны с осцилляциями, сдвигами и растяжениями молекул, включающих связи C-C, C-O, C-H, -S-S-, -C-S- и -C=C- [324].

Несмотря на то, что Рамановская спектроскопия ПММА хорошо изучена и широко представлена в литературе [325-329], для ПнБМА такая информация практически отсутствует. Данный пробел ограничивает понимание колебательных свойств и структурных характеристик полимера.

В качестве эталона сравнения с изготовленным полимером использовался коммерческий полимер ПММА 950 ПММА А5. Коммерческий А5 ПММА представляет собой раствор 5% ПММА в метоксибензоле (анизоле).

Образцы ПММА и ПнБМА были подготовлены методом центрифужного нанесения (spin coating) на кремниевую подложку на установке Spin150i. Пленки наносили при скорости вращения 2000 об/мин, что позволяет обеспечить однородность слоя по толщине.

Исследования методом Рамановской спектроскопии производили на спектрометре Enspectr R532, оснащенного лазером с длиной волны $\lambda = 532$ нм. Спектры получены в нормированных условиях для обеспечения воспроизводимости результатов.

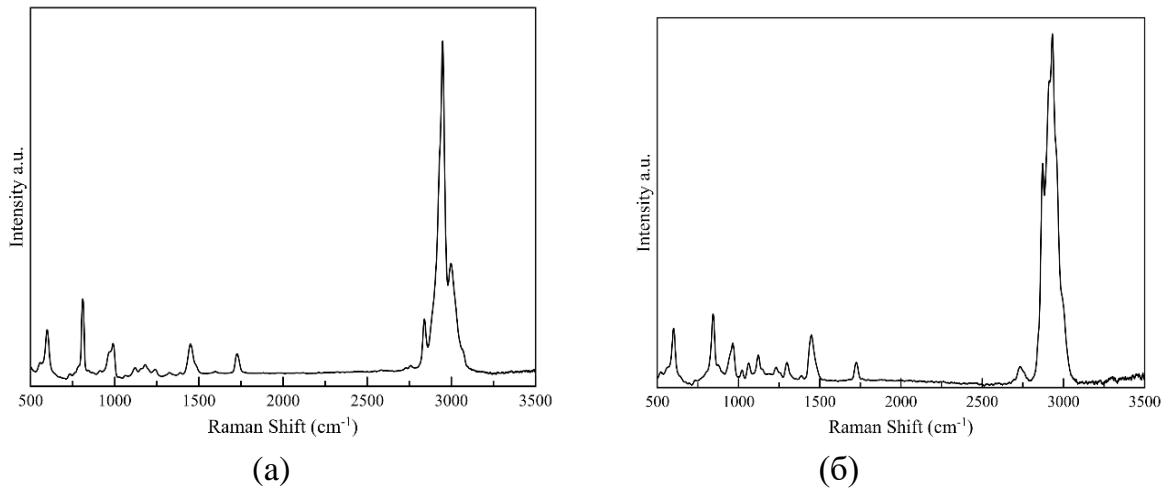


Рисунок 58 – Рамановский спектр ПММА (а) и ПнБМА (б)

Таблица 9 – Рамановский спектр ПММА

Рамановский пик (см^{-1})	Тип колебаний	Источник
599	$\nu(\text{C}-\text{COO})$, $\nu(\text{C}-\text{C}-\text{O})$	[325-328]
736	$\nu(\text{C}-\text{C})$ цепь	[326, 328]
811	$\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	[328, 329]
993	$\text{O}-\text{CH}_3$ маятниковые, $\nu(\text{O}-\text{C})$ маятниковые	[325-329]
1122	$\nu(\text{C}-\text{C})$	[329]
1183	$\nu_a(\text{C}-\text{O}-\text{C}-)$	[326]
1245	$\nu(\text{C}-\text{COO})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$	[326],[328, 329]
1327	τ или ω (CH_2)	[329]
1389	$\delta_s(\text{C}-\text{H})$ в α - CH_3	[326]
1448	$\delta_a(\text{C}-\text{H})$ в α - CH_3 , $\delta_a(\text{C}-\text{H})$ of $\text{O}-\text{CH}_3$, $\delta_s(\text{O}-\text{CH}_3)$	[325-329]
1600	$\text{C}=\text{O}$	[327]
1726	$\nu(\text{C}=\text{O})$ в ($\text{C}-\text{COO}$)	[325-329]
2760		
2839	Комбинация связей $\text{O}-\text{CH}_3$	[325-328]
2948	$\nu_s(\text{C}-\text{H})$ в $\text{O}-\text{CH}_3$, $\nu_s(\text{C}-\text{H})$ в α - CH_3 , $\nu_a(\alpha-\text{CH}_2)$ и $\nu_a(\text{CH}_2)$	[325-329]
3001	$\nu_a(\text{C}-\text{H})$ в $\text{O}-\text{CH}_3$, $\nu_a(\text{C}-\text{H})$ в α - CH_3	[325, 327-329]

ν , растяжение (s, симметричное; a, асимметричное); δ , ножничное колебание; τ , кручение; ω , веерное.

Набор пиков, наблюдавшихся на спектрограмме ПММА (Рисунок 58), был идентифицирован с использованием данных из литературы [325-329] (Таблица 9). Пики соответствуют различным комбинациям колебательных мод в молекуле. Основываясь на сходстве структур ПММА и ПнБМА, литературных данных и вероятностях смещения пиков была проведена идентификация рамановского спектра ПнБМА, представленного в таблице 10.

Пики 599, 1120, 1245, 1389, 1448 и 1726 см⁻¹ [325-329] являются характерными для связей, присутствующих во всех акриловых полимерах. Пики 2760 см⁻¹ для ПММА и 2724 см⁻¹ для ПБМА могут быть связаны с ферми-смещениями пиков 1389-1448 см⁻¹ [328].

Пик 842 см⁻¹, характерный для вибраций CH₂ [325-328], более заметен на рамановской спектрограмме ПнБМА, чем на спектрограмме ПММА. Это может быть объяснено преобладанием такого типа связей в ПБМА по сравнению с ПММА.

Область 2800-3050 см⁻¹ соответствует комбинации нескольких пиков, характерных для связей C-H в группах O-CH₃ и O-CH₂, а также C-H в α-CH₃ и α-CH₂. Характер пиков в этой области различается на спектрограммах ПММА и ПнБМА, что можно объяснить разницей в количестве и типе связей, присутствующих в структурах каждого из полимеров.

Таблица 10 – Рамановский спектр ПнБМА

Рамановский пик (см ⁻¹)	Тип колебаний	Источник
599	υ(C-COO), υ(C-C-O)	[325-328]
842	υ(CH ₂)	[325-328]
964	α-CH ₃ маятниковые	[326]
1018	ω (CH ₂), O-CH ₂	[328]
1060	υ(C-C),	[325-328]
1120	υ(C-C), ν _a (C-O-C)	[326, 329, 329]
1245	υ(C-COO), υ(C-O)	[326],[328, 329]
1300	τ или ω (CH ₂)	[329, 328]
1389	δ _s (C-H) в α-CH ₃	[326, 328]
1448	δ _a (C-H) в α-CH ₃ , δ _a (C-H) в O-CH ₃ , δ _s (O-CH ₃)	[325-329]
1726	υ(C=O) в (C-COO)	[325-329]
2724		
2871	υ(CH ₂)	[325-328]
2913	ν _s (C-H) в O-CH ₂ , ν _s (C-H) в α-CH ₃ , ν _a (α-CH ₂) и ν _a (CH ₂)	[325-329]
2932	ν _a (C-H) в O-CH ₂ , ν _a (C-H) в α-CH ₃	

Пик 993 см⁻¹, характерный для связи O-CH₃ в ПММА, отсутствует на спектрограмме ПБМА, что подтверждает структурные различия между этими полимерами. Вместо него наблюдается пик 1018 см⁻¹, связанный с O-CH₂.

Наконец, различия в рамановских спектрах двух полимеров предоставляют ценную информацию о специфических структурных и колебательных характеристиках каждого из них, что позволяет лучше оценить свойства ПнБМА для различных применений.

3.2.2.3 ИК-Фурье спектроскопия

Несмотря на значительный потенциал рамановской спектроскопии для изучения молекулярной структуры используемых полимеров, методу инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК-Фурье) по-прежнему отдается предпочтение в рутинном анализе полимерных материалов [319, 320, 330, 331].

ИК-Фурье спектроскопия основана на явлении поглощения инфракрасного излучения молекулами вещества. Ключевое отличие заключается в использовании интерферометра (вместо монохроматора) для регистрации интерферограммы – сигнала, зависящего от разности хода лучей. Последующее математическое преобразование Фурье этой интерферограммы позволяет получить привычный спектр поглощения (или пропускания) в зависимости от волнового числа [332, 333]. Преимущества ИК-Фурье спектроскопии, такие как высокая скорость регистрации спектров (благодаря принципу Феллегетта), отличное отношение сигнал/шум, высокая точность измерения волновых чисел и простота подготовки образцов (включая широкое использование техники ослабленного полного внутреннего отражения) [334, 335], делают его более универсальным и практичным инструментом для быстрой идентификации функциональных групп, качественного и полуколичественного анализа состава и структурных особенностей полимеров в большинстве лабораторных условий [330, 331, 336].

В данном исследовании ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре FCM2203 в диапазоне 650-4000 cm^{-1} . Результаты (Рисунок 59) показали наличие пиков CH_2 , $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}-\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ которые совпадают со структурой ПММА и ПнБМА, что подтверждает результаты Рамановской спектроскопии. На ИК-спектре ПММА (Рисунок 59а) наличие CH_2 легче определяется, чем на ИК-спектре ПнБМА (Рисунок 59б) за счет наличия сложных широких полос поглощения. Наблюданная компонировка (перекрытие) пиков в этом диапазоне является характерной особенностью ИК-спектроскопии полимеров [330, 337] и обусловлена такими факторами, как высокая плотность колебаний различного типа (деформационные колебания скелета цепи, колебания CH_2/CH_3 групп, колебания, характерные для ароматических колец и функциональных групп).

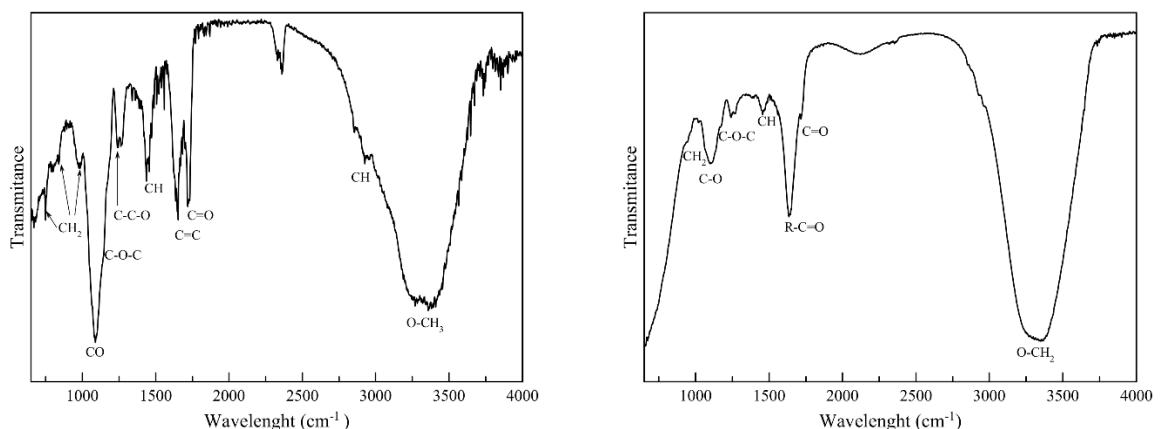


Рисунок 59 – ИК-спектры ПММА (а) и ПнБМА (б)

ИК спектр ПММА (Рисунок 59а) также показывает присутствие связи C=C и пика 2364 см⁻¹, который можно отнести к наличию акриловых кислот, что можно объяснить незаконченной полимеризацией, присутствием наполнителя или растворителя в полимерной матрице.

Также в образцах компанировка пиков наблюдается в области 2900-3600 см⁻¹. Схожие компанировки указывают на то, что полимерные структуры относятся к одной и той же семье полимеров, что подтверждает результаты рамановского анализа.

Совокупность результатов ИК-Фурье и Рамановской спектроскопии указывает на то, что синтезированный полимер относится к акрилатам и его углеродная структура отличается от ПММА числом CH₂ связей. ¹H ЯМР подтверждает, что синтезирован полимер ПнБМА.

3.2.3 Оптические свойства поли(*n*-бутилметакрилата)

Оптическое пропускание покрытия является одним из основных требований для обеспечения высокой эффективности фотоэлектрического преобразования солнечных модулей. Возникновение поглощения или отражения света в защитном или функциональном покрытии перед активным слоем полупроводника (например, кремния) напрямую уменьшает количество фотонов, достигающих поглощающего материала, и, следовательно, снижает генерируемый фототок и общую выходную мощность модуля [338]. Высокое оптическое пропускание в спектральном диапазоне чувствительности фотоэлемента (как правило, ~300-1200 нм для кремния) минимизирует оптические потери. Исследования показали, что даже незначительное снижение пропускания на 1% может приводить к пропорциональному уменьшению эффективности преобразования энергии (КПД модуля) [339].

Этиленвинилацетат (ЭВА) используется в технологии изготовления фотovoltaических модулей благодаря наличию высокого оптического пропускания [340]. Оптические свойства синтезированного полимера были сравнены с оптическими свойствами ЭВА. ПнБМА и ЭВА были нанесены на стекленые подложки, толщина нанесенного слоя составляла 750 нм. Оптическое пропускание определялось на спектрофотометре «Cary-5000» в диапазоне длин волн 250-2500 нм.

Результаты исследования (Рисунок 60) показывают, что величина поглощения ПнБМА незначительно больше, чем ЭВА, однако ПнБМА обладает большей стабильностью к внешним воздействиям. Оптическое пропускание ПнБМА достаточно велико, что позволяет использовать данный полимер в качестве покрытия для фотovoltaических элементов.

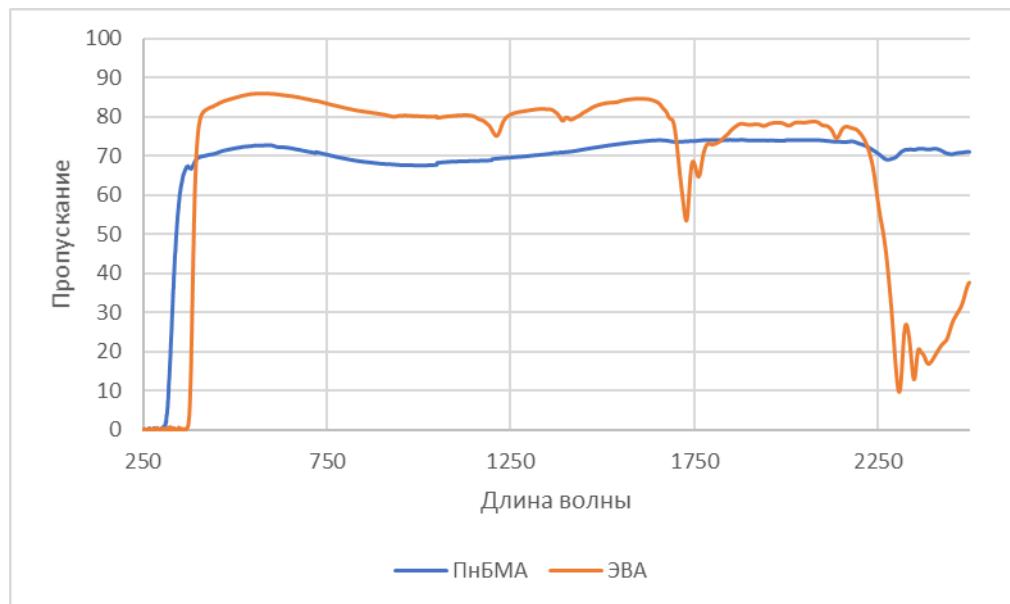


Рисунок 60 – Спектры пропускания ПнБМА и ЭВА

3.2.3 Механические свойства поли(п-бутилметакрилата)

Одним из механических параметров для возможности применения полимерного покрытия является адгезия. В условиях реальной эксплуатации покрытие будет наноситься на стеклянную поверхность фотовoltaического модуля. Адгезия покрытия к стеклу была исследована по ГОСТ 31149-2014, который соответствует ISO 2409-2013 – испытание методом решеточного надреза.

Для испытания стеклянные подложки были подготовлены согласно методике очистки стекла для микроэлектроники с помощью раствора пираны. Раствор пираны состоит из 3 объемов серной кислоты к одному объему перекиси водорода при температуре 70°C. Стекло очищалось в растворе в течение 15 минут, после чего промывалось с помощью деионизированной воды.

ПнБМА был нанесен методом центрифугирования на центрифуге spin150i при скорости 1000 об/мин. Толщина покрытия на поверхности стекла оценивалась при помощи механического профилометра и составила около 1300 нм. Исходя из этого расстояние между надрезами должно составлять 2 мм. Было произведено по 6 перпендикулярных надрезов для образования квадратной сетки. На полученную сетку наклеили адгезивную пленку и резко отрывали. Процент отслоенного покрытия оценивался при помощи микроскопа и составил меньше 5%. Полученный результат позволяет оценивать адгезию как 1 по соответствующему ГОСТу что приравнивается к хорошей адгезии.

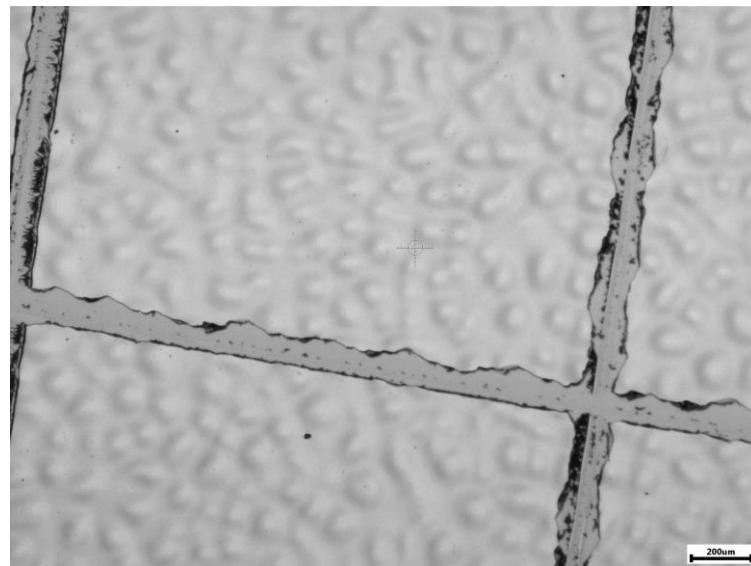


Рисунок 61 – измерение адгезий ПнБМА к стеклянной подложке

Водопоглощение влияет на срок службы покрытия. Интенсивность водопоглощения была оценена согласно ГОСТ 4650-2014, который соответствует ISO 62-2008 – метод исследования водопоглощения для пластмассовых поверхностей. Сухие пленки покрытия были взвешены до и после погружения в воду с интервалом 24 часа, измерения проводили в течение 3 дней. Результаты показали, что водопоглощение составило меньше 1%.

3.3 Формирование композиционного покрытия

3.3.1 Антистатические полимерные покрытия

Антистатические покрытия предотвращают накопление электростатического заряда на поверхности за счет наличия контролируемой электронной и ионной проводимости, а также гигроскопичности [122]. Полимерные покрытия изготавливались для соответствия антистатическим свойствам, предъявляемым к покрытиям по норме ISO 1853:2018, в соответствии с которой покрытия с сопротивлением 10^4 Ом/кв до 10^9 Ом/кв являются антистатическими.

Измерение удельного сопротивления производилось четырехзондовым методом в геометрии Ван дер Пау (Рисунок 62). В данном методе на два внешних электрода подается электрический ток (I), два внутренних измеряют падение напряжения (V). Значения удельного сопротивления рассчитываются по уравнению (21).

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{\Delta V}{I} \quad (21)$$

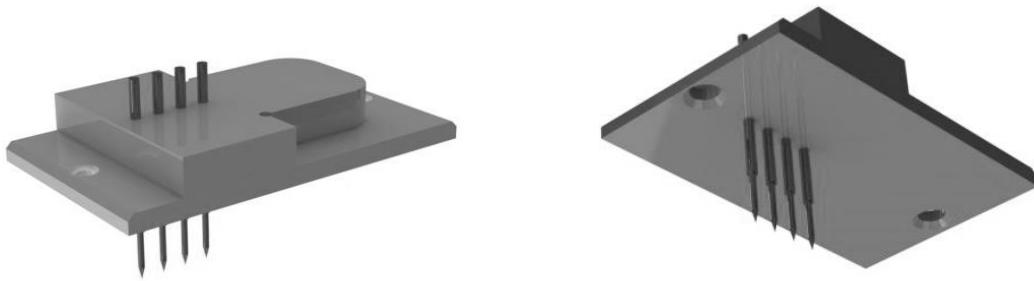


Рисунок 62 – Головка для измерения удельного сопротивление 4 зондовым методом

3.3.2 Подбор растворителя

Для контролируемого введения углеродных наночастиц в полимерную матрицу необходимо понимать особенности их поведения в растворителе данного полимера. 100 мг графена RG-T1 были диспергированы в ультразвуковой ванне в 100 мл изопропилового спирта, ацетона и диметилформамида в течение одного часа. Особое внимание было уделено агрегации и осаждению наночастиц. Во всех органических растворителях не замечено агрегации, время осаждения во всех случаях превышает 12 часов.

Изопропиловый спирт не является растворителем акрилатов, по этой причине он был исключен из рассмотрения. Время осаждения в диметилформамиде превышает время осаждения в ацетоне, однако с учетом что его температура кипения (153°C) выше чем у ацетона (51°C) [272] по мере испарения растворителя в полимерной матрице может наблюдаться образование центров кристаллизации. Данная особенность является негативным фактором в аспекте применения в качестве покрытий фотовольтаических модулей, поскольку развитая мелкокристаллическая структура будет являться активно рассеивающей средой (эффект Тиндаля). Исходя из полученных данных в качестве растворителя для формирования покрытий был выбран ацетон.

3.3.3 Композиционные покрытия «ПММА – RG-T1» и «ПММА-УНТ»

Наночастицы TG-1 и УНТ были введены в матрицу ПММА путем растворения компонентов в ацетоне. Исследовались растворы с разной концентрацией наночастиц, составлявшие 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5 и 20% от массы ПММА. Активное перемешивание производилось в течение 1 часа.

Полученные покрытия были нанесены на предварительно очищенные стеклянные подложки (Рисунок 63), подготовленные в соответствии с методами, применяемыми в электронике, с использованием метода центрифугирования при скорости 1500 об/мин. Толщина покрытий измерялась при помощи механического профилометра и составляла около 600 нм.

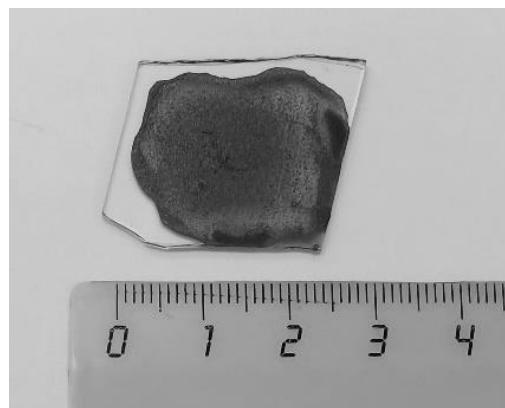


Рисунок 63 – Композиционное покрытие «ПММА-графен» при 17,5%

Поверхностное сопротивление покрытий было оценено в соответствии с нормами ISO 1853:2018 четырехзондовым методом (Рисунок 64) [341].

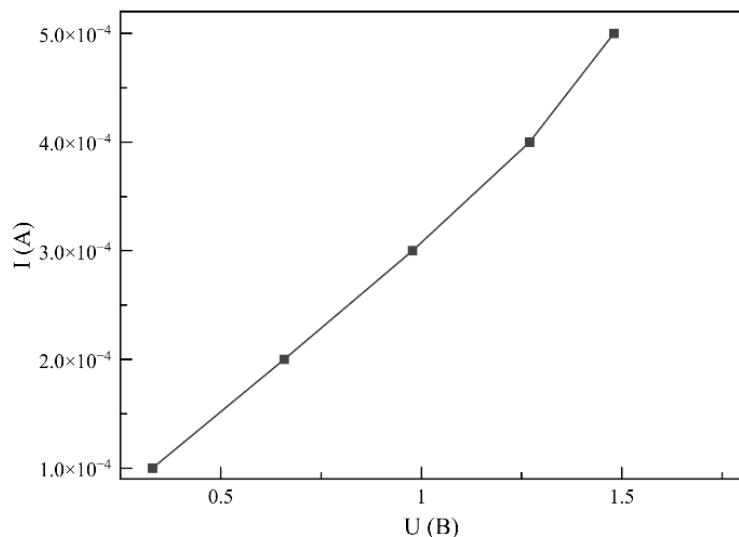


Рисунок 64 – Вольтамперные характеристики композиционного покрытия «ПММА-графен» при 20%

Антистатическое поведение наблюдалось у покрытий с концентрацией графена выше, чем 17,5% (таблица 11). Для достижение таких свойств необходимо ввести в полимерную матрицу 27,5% УНТ по его массе.

Таблица 11 – Поверхностное сопротивление покрытия «ПММА-графен»

% графена	0%	2,5%	5%	7,5%	10%	12,5%	15%	17,5%	20%
ρ ПММА, Ом/кв	-	-	-	-	-	-	-	$16 \cdot 10^4$	$14 \cdot 10^4$

3.3.4 Композиционные покрытия «ПнБМА – RG-T1» и «ПнБМА – УНТ»

Для определения массы наночастиц, которую необходимо добавить для формирования антистатического покрытия, была измерена сухая масса ранее синтезированного

ПнБМА. Наночастицы графена TG-1 были введены в матрицу ПнБМА с использованием раствора на основе ацетона. В раствор были добавлены наночастицы в пропорциях 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5 и 20% от массы ПнБМА. Активное перемешивание производилось в течение 1 часа.

Полученные покрытия были нанесены на предварительно очищенные стеклянные подложки (рисунок 65), подготовленные в соответствии с методами, применяемыми в электронике, с использованием метода центрифугирования при скорости 1500 об/мин. Толщина покрытий измерялась при помощи механического профилометра и составляла около 600 нм.

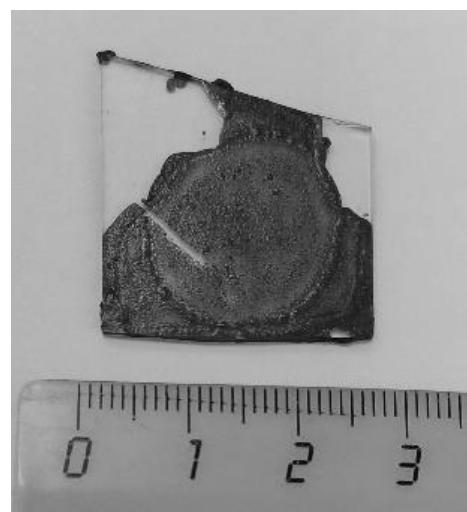


Рисунок 65 – Композиционное покрытие «ПнБМА-графен» при 12,5%

Поверхностное сопротивление покрытий было оценено в соответствии с нормами ISO 1853:2018 четырехзондовым методом (рисунок 66) [341].

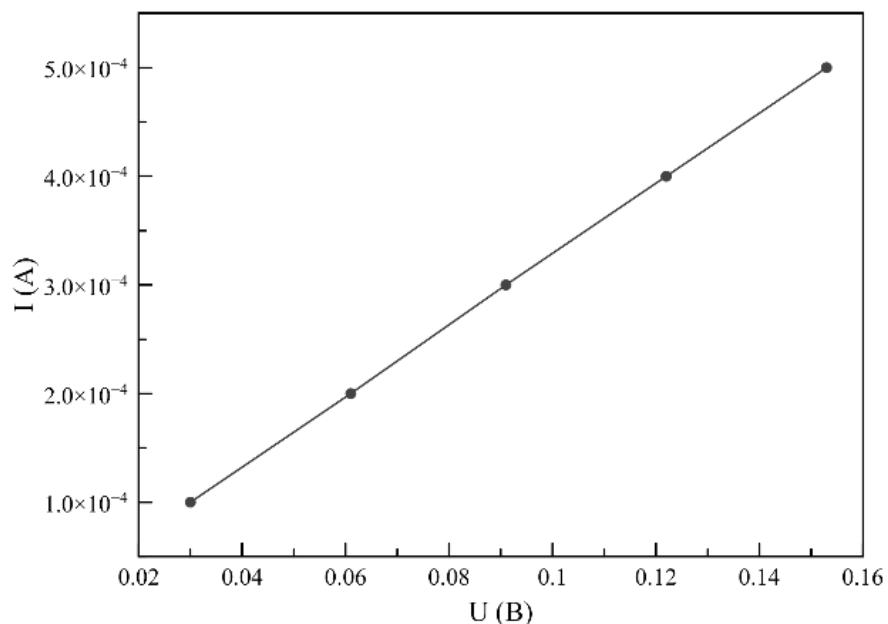


Рисунок 66 – Вольтамперные характеристики композиционного покрытия «ПнБМА-графен» при 20%

Антистатическое поведение наблюдалось у покрытий с концентрацией графена выше, чем 17,5% (таблица 12). Для достижение таких свойств необходимо ввести в полимерную матрицу 25% УНТ по его массе.

Таблица 12 – Поверхностное сопротивление покрытия «ПнБМА-графен»

% графена	0%	2,5%	5%	7,5%	10%	12,5%	15%	17,5%	20%
ρ ПнБМА Ом/кв	-	-	-	-	$7 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^3$

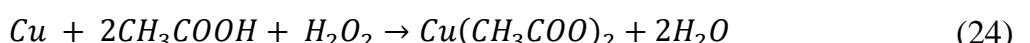
3.3.5 Подбор травителя медной подложки

Большинство способов применения химически осажденного графена требует его переноса на другую подложку [305, 342]. Мокрый химический перенос (Wet transfer) – наиболее распространенный и исторически первый метод переноса графена, синтезированного методом химического осаждения на металлической подложке, на произвольную целевую подложку, включая полимерные матрицы [343, 344].

Для мокрого переноса сначала на металлическую подложку с синтезированным графеном методом центрифугирования наносится тонкий слой полимерного покрытия, после чего производится травление металлической подложки. В качестве травится часто используется хлорид железа (III) ($FeCl_3$) [345] (уравнение (22)) и персульфат аммония ($(NH_4)_2S_2O_8$) [346] (уравнение (23)).



Медную подложку также можно травить с помощью уксусной кислоты в присутствие перекиси водорода (уравнение (24)).

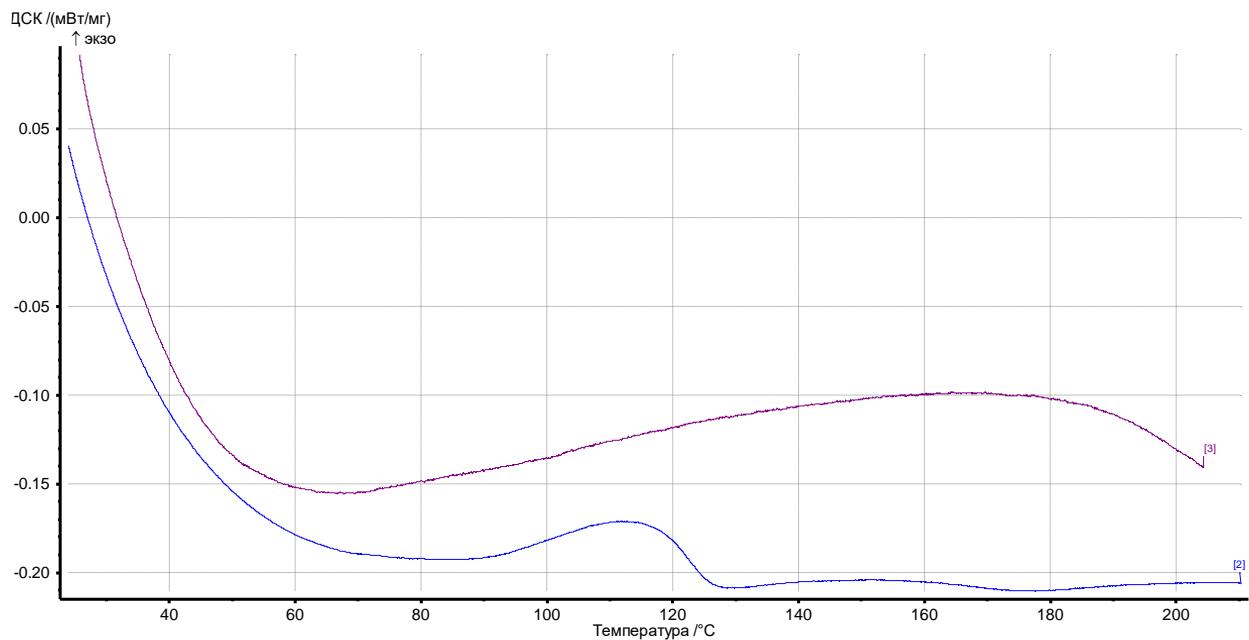


Для подбора оптимального травителя для наших покрытий на медные подложки с синтезированным графеном были нанесены ПММА и ПнБМА с использованием центрифуги spin150i при скорости 2000 об/мин. Покрытые полимером подложки с синтезированным графеном подвергали термической обработке при 110 °C в течение 5 минут. После термической обработки подложки погружали в 0,1 М водные растворы хлорида железа, персульфата аммония и в 0,1 М раствор уксусной кислоты с 30% перекиси водорода. Растворы выдерживали при температуре 70 °C.

Травление в хлориде железа и в уксусной кислоте занимало 30 минут, а в персульфате аммония 2 часа. В уксусной кислоте наблюдалось повреждение поверхности покрытия и формирование неоднородности проводимости. В хлориде железа наблюдается загрязнение поверхности ионами железа. Наличие указанных негативных факторов не было замечено при использовании в качестве травителя персульфата аммония, в связи с чем в дальнейших исследованиях использовался только он.

3.3.6 Подбор температурного режима переноса графена

Температура – критический параметр при переносе графена, влияющий на качество пленки, адгезию к подложке и уровень дефектов. Температура также является ключевым фактором, определяющим структуру, молекулярную подвижность и, следовательно, все основные свойства полимерных материалов [347, 348]. Понимание влияния температуры, особенно критических точек перехода, таких как температура стеклования (T_g) и температура начала интенсивного разрушения (T_d), абсолютно необходимо для прогнозирования поведения полимера при переработке, эксплуатации и оценке срока службы [347, 349, 350]. Для определения этих свойств используется метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), в основе которой лежит исследование теплоемкости [351].



ПММА
ПнБМА

Рисунок 67 – Кривые ДСК анализа ПММА и ПнБМА

В работах [298] показано, что оптимальная температура для переноса графена на ПММА составляет 130 °С. При этой температуре графен прикрепляется к полимерной

матрице без разрушения его структуры. Исследование методом ДСК (Рисунок 67) показало, что эта температура соответствует температуре стеклования в ПММА. Температура стеклования ПнБМА составляет $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [352] и по этой причине не наблюдается на ДСК. Также можно отметить, что $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже температуры разрушения ПнБМА, что позволяет ее использовать для проведения технологических процессов.

При данной температуре было определено оптимальное время запекания для переноса графена на полимерную матрицу. Качество переноса оценивалось измерением удельного поверхностного сопротивления в зависимости от времени запекания (Рисунок 68). Равномерность свойств начинает наблюдаться после 15 мин запекания, минимальные значения удельного сопротивления наблюдаются после 30 мин.

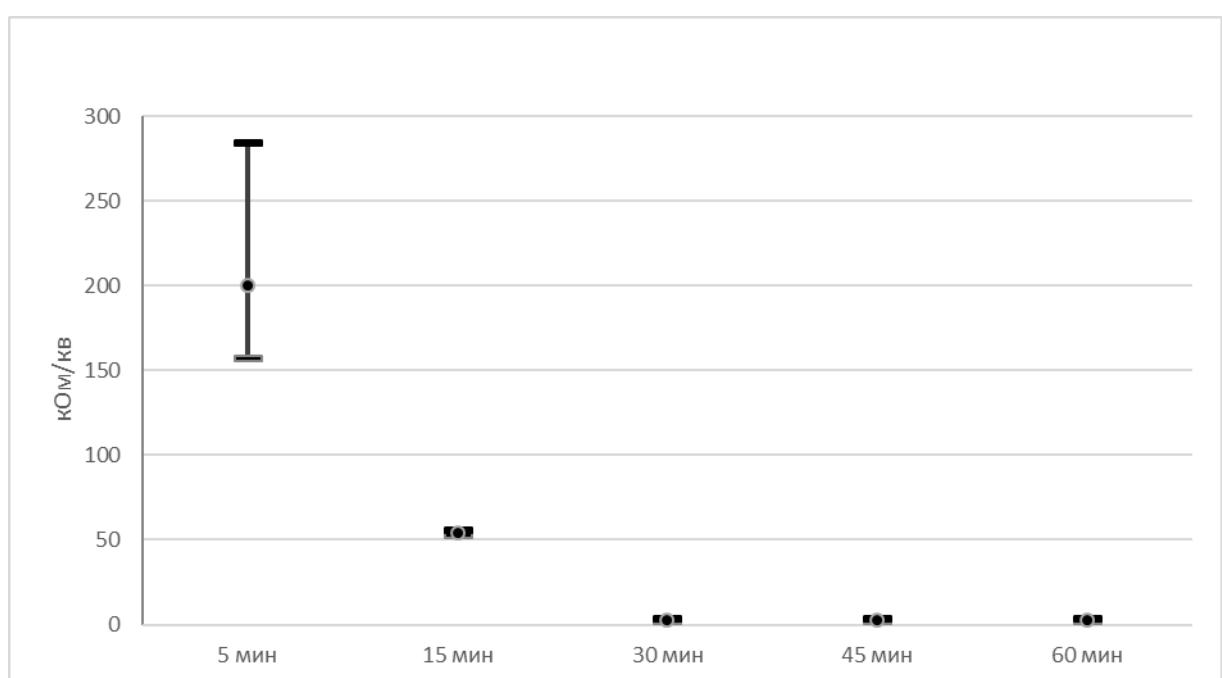


Рисунок 68 – Зависимость удельного поверхностного сопротивления ПнБМА от времени запекания

Исходя из полученных данных оптимальные параметры подготовки покрытия – запекание при температуре $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин.

3.3.7 Взаимодействие графена с полимерной ПнБМА матрицей

Качество графена зависит от его ориентации, химической гибридизации и отсутствия дефектов. К дефектам графена относятся собственные точечные дефекты, примеси, складки или волны [353]. Дефекты могут возникать как в процессе роста графена [354], так и при его переносе на целевую подложку [355]. Исследования показали, что даже незначительные дефекты могут существенно снижать характеристики графена в электронных устройствах [354].

Большинство областей применения графена требуют его переноса на целевую подложку [305, 342]. ПММА (полиметилметакрилат) является наиболее часто используемым

полимером для переноса графена [301, 303, 305, 342, 355-357]. Он обладает отличной адгезией к графену за счет сил Ван-дер-Ваальса [358], сохраняет структуру графена во время переноса [359] и растворим в многочисленных органических растворителях [360, 361]. Однако перенос графена с использованием ПММА может вызывать дефекты как на этапе травления металлической подложки [362], так и при удалении ПММА после переноса на целевую подложку [305, 363].

Графен был синтезирован методом химического осаждения из газовой фазы на медной подложке с использованием ацетилена в установке Plasma Tech Planar Grow. Его характеристика и картирование соотношения I_D/I_G на площади 50×50 мкм проводились при помощи метода рамановской спектроскопии на спектрометре Enspectre R532. Соотношение интенсивности пиков I_D/I_G позволяет оценить наличие дефектов в структуре графена [364].

Полученный полимер растворяли в ацетоне и разбавляли до достижения вязкости, близкой к коммерческому раствору ПММА 950 ПММА А5. Коммерческий раствор А5 ПММА представляет собой 5% раствор ПММА в метоксибензоле (анизоле).

ПММА и ПнБМА были нанесены на медные подложки с синтезированным графеном с использованием центрифуги spin150i при скорости 2000 об/мин. Толщину полученных пленок анализировали с помощью механического профилометра Alpha-Step IQ Surface Profiler. Покрытые полимером подложки с синтезированным графеном подвергали термической обработке при 130°C в течение 30 мин. После термической обработки подложки погружали в 0,1 М раствор персульфата аммония для травления медной подложки. Графен, оставшийся на полимерной пленке, переносили на кремниевые подложки, полимеры удаляли с помощью ацетона.

Для оценки дефектности, индуцированной процессом переноса, проводили рамановский анализ кремниевых подложек с нанесенным графеном, а также проводили картирование с выявлением отношения интенсивности пиков I_D/I_G .

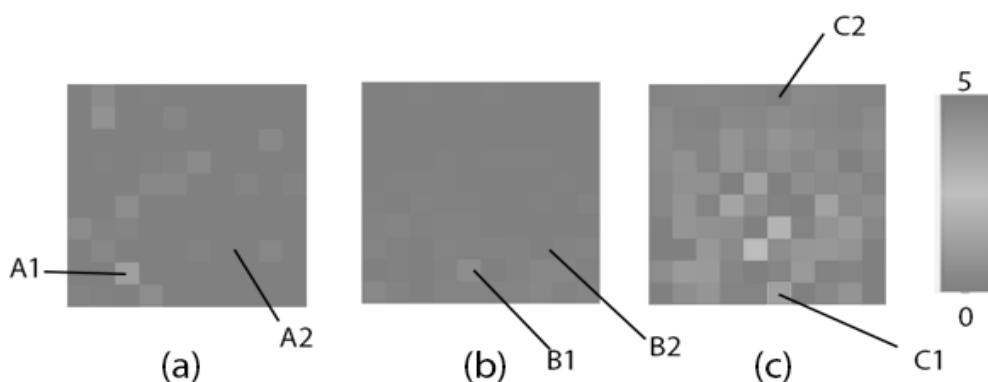


Рисунок 69 – Картирование поверхности соотношения интенсивности пиков I_D/I_G до переноса (а), после переноса с использованием ПнБМА (б) и после переноса с использованием ПММА (с).

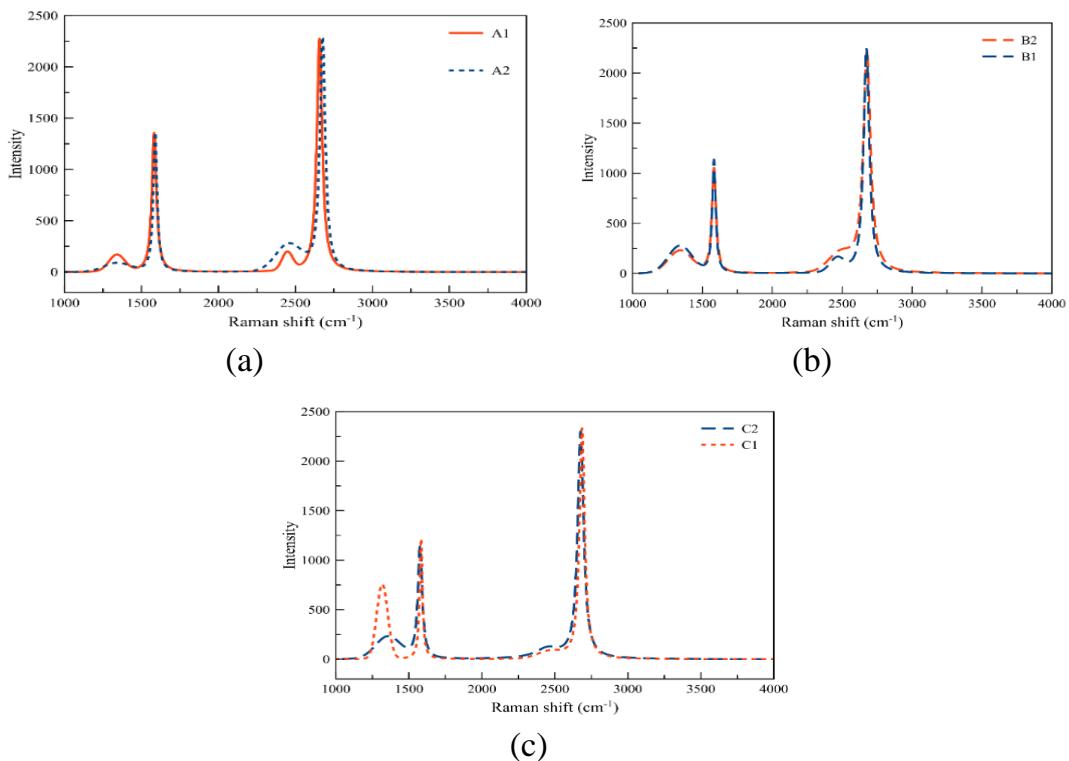


Рисунок 70 – Рамановские спектры графена до переноса (а), после переноса с ПнБМА (б) и после переноса с ПММА (с)

Для подтверждения визуальных данных, представленных на рисунок 69, статистический анализ был представлен в Таблице 13. Среднее значение, стандартное отклонение и коэффициент вариации (CV) графена до и после переноса с помощью ПнБМА демонстрируют сходство. Перенос с помощью ПММА показывает большее стандартное отклонение и коэффициент вариации. Высокое значение Q3 на межквартильном размахе (IQR) также указывает на большее количество дефектов.

Таблица 13 – Статистический анализ I_D/I_G до переноса (а), после переноса с ПнБМА (б) и после переноса с ПММА (с)

Образцы	Среднее значение	Среднее отклонение	Медиана	IQR(Q1-Q3)	Коэффициент вариации
а	0,215	0,129	0,215	0,150-0,280	60,0%
б	0,2351	0,1348	0,2444	0,120-0,320	57,4%
с	0,3293	0,3237	0,2388	0,138-0,476	98,3%

Картирование поверхности по интенсивности D-пиков относительно G-пиков графена, синтезированного на медной подложке (Рисунок 69а), демонстрирует наличие ряда дефектов, связанных с условиями синтеза. На рисунке 70а видно, что интенсивности D-пиков, характеризующих дефекты в областях с высокой (A₁) и низкой плотностью (A₂), незначительно различаются, что позволяет высказать предположение, что слой графена обладает достаточной однородностью.

Картирование поверхности по интенсивности D-пиков относительно G-пиков графена, перенесенного с использованием ПБМА на кремниевую подложку (Рисунок 69б), показывает, что перенесенный графен сохраняет частичную однородность. На рисунке 70б видно, что интенсивность D-пиков, характеризующих дефекты в областях с высокой (B_2) и низкой (B_1) плотностью, практически идентична, что позволяет заключить, что слой графена однороден.

Картирование поверхности по интенсивности D/G-пиков графена, перенесенного с использованием ПММА на кремниевую подложку (Рисунок 69с), демонстрирует увеличение числа дефектов. На рисунке 70с видно, что разница в интенсивности D-пиков между областями с высокой (C_1) и низкой (C_2) плотностью дефектов значительна, что указывает на неоднородность слоя графена. Интенсивность D-полосы в спектре C_1 характерна для дефектов, возникающих при переносе.

Полученные результаты позволяют заключить, что перенос графена с использованием ПнБМА лучше сохраняет его структуру, чем перенос с ПММА. Данный факт можно объяснить различием температур стеклования ПММА и ПнБМА, а также стерическими препятствиями в ПнБМА, которые снижают вероятность образования химических связей между полимером и графеном.

Ограничения времени термической обработки при переносе с ПММА обсуждались в работе [298]. Увеличение времени обработки улучшает контакт графена с подложкой, но приводит к сильному сцеплению ПММА с графеном, затрудняя его удаление без повреждений. Моделирование методом DFT (теория функционала плотности) в работе [363] подтвердило возможность образования связей между ненасыщенным кислородом ПММА и графеном. В случае ПнБМА возникновение таких связей менее вероятно из-за стericеских эффектов.

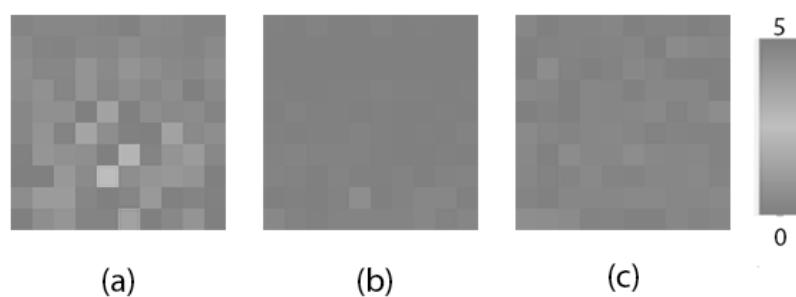


Рисунок 71 – Картирование поверхности соотношения интенсивности пиков I_D/I_G после переноса с использованием ПММА толщиной 349 нм (а), ПнБМА толщиной 225 нм (б) и ПнБМА толщиной 419 нм (с).

Для подтверждения визуальных данных, представленных на рисунок 71, был проведен статистический анализ, представленный в таблице 14. Результаты подтвердили влияние толщины на перенос. Однако перенос ПнБМА лучше, чем у ПММА.

Таблица 14 – Статистический анализ I_D/I_G для переноса ПММА 349 нм (а), после переноса ПнБМА 225 нм (б) и после переноса ПнБМА 419 нм (с)

Образцы	Среднее значение	Среднее отклонение	Медиана	IQR(Q1-Q3)	Коэффициент вариации
a	0,3293	0,3237	0,2388	0,138-0,476	98,3%
b	0,2351	0,1348	0,2444	0,120-0,320	57,4%
c	0,2452	0,1839	0,2401	0,125-0,365	75,0%

Толщина пленок, измеренная механическим профилометром, и картирование поверхности I_D/I_G исключают влияние толщины переносного слоя на дефектность графена, описанное в [298]. Перенос с использованием ПнБМА толщиной 255 нм (Рисунок 71б) и 419 нм (Рисунок 71с) обеспечил более однородный графен по сравнению с ПММА толщиной 349 нм (Рисунок 71а).

Эксперименты показали, что ПнБМА по сравнению с ПММА демонстрирует более высокую эффективность при переносе графена на кремниевые подложки. Анализ методом Рамановской спектроскопии и картирование поверхности по соотношению интенсивности пиков I_D/I_G выявили, что графен, перенесенный с использованием ПнБМА, сохраняет высокую однородность и содержит меньше дефектов, индуцированных процессом переноса, что можно объяснить понижением вероятности возникновения химической связи между полимером и графеном. Следовательно, ПнБМА лучше сохраняет структуру графена, чем ПММА.

Важно отметить, что бутилметакрилат (мономер ПнБМА) более доступен, чем метилметакрилат (мономер ПММА), что существенно упрощает синтез полимера для переноса. Доступность мономера может снизить производственные затраты и ускорить внедрение технологии в промышленное производство.

Полученные результаты открывают перспективы для использования ПнБМА в технологиях переноса графена, повышая качество и воспроизводимость слоев.

3.3.8 Изготовление композиционного покрытия «ПММА-ХОГФ графен»

ПММА наносился на медные подложки с синтезированным графеном с использованием центрифуги spin150i при скорости 2000 об/мин с последующей термической обработкой при 130 °C в течение 30 мин, после чего подложки погружали в 0,1 М раствор персульфата аммония для травления медной фольги. Полученная пленка наносилась на поверхность стекла и запекалась в течение одного часа при температуре 120 °C. Сопротивление пленки составляет порядка $4 \cdot 10^4$ Ом/кв.

3.3.9 Изготовление композиционного покрытия «ПнБМА-ХОГФ графен»

ПнБМА наносился на медные подложки с синтезированным графеном с использованием центрифуги spin150i при скорости 2000 об/мин с последующей термической обработкой при 130 °C в течение 30 мин, после чего подложки погружали в 0,1 М раствор персульфата аммония для травления медной фольги. Полученная пленка наносилась на

поверхность стекла и запекалась в течение одного часа при температуре 120 °С. Сопротивление пленки составляет порядка $2 \cdot 10^4$ Ом/кв.

3.4 Исследование свойств композиционных покрытий

3.4.1 Оптические свойства

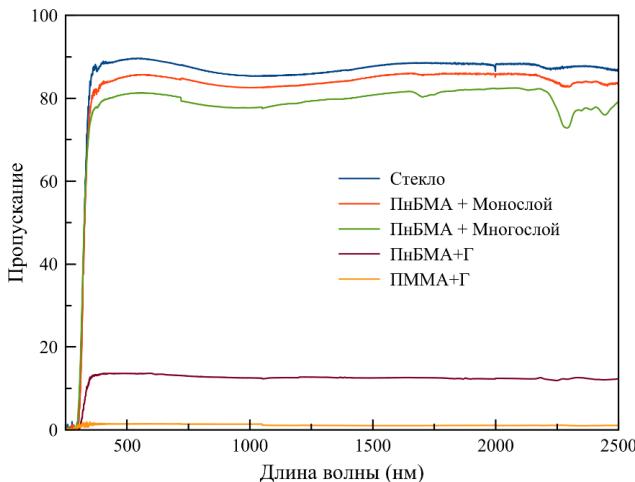


Рисунок 72 – Оптическое пропускание покрытий

Оптическое пропускание покрытий исследовалось на спектрофотометре «Cary-5000» в диапазоне длин волн 250-2500 нм (Рисунок 72). Величина поглощения ПММА значительно выше, чем у ПнБМА. Поглощение композиционного покрытия «ПнБМА-многослойный графен» составляет 4%, тогда как у «ПнБМА-моносвойный графен» 2%.

3.4.2 Гидрофобные свойства

Оценка гидрофобности поверхности нанесенных покрытий проводилась методом статического контактного угла смачивания в соответствии с ISO 19403-2:2020. Угол смачивания для композиционного покрытия «ПнБМА-графен» составил около 100° (Рисунок 73), из чего можно сделать вывод, что покрытие является гидрофобным.

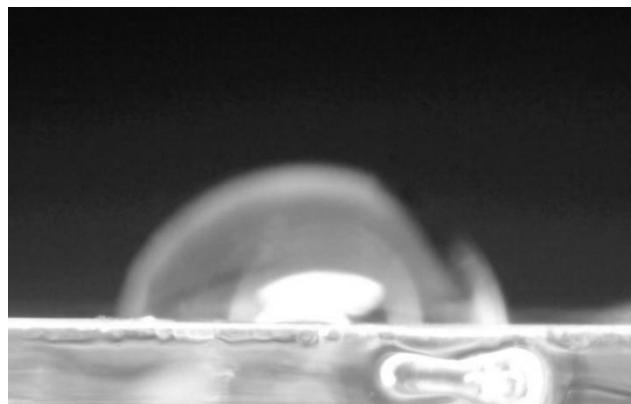


Рисунок 73 – Измерение контактного угла смачиваемости композиционного покрытия «ПнБМА-графен» согласно ISO 2904:2013

3.4.3 Фотокаталитические свойства

Несмотря на то, что в рассматриваемом регионе фотокаталитические свойства не являются основными, фотокаталитические свойства графена [367] делают их исследования интересными для перспектив применения в других климатических зонах.

Фотокатализ – процесс ускорения химической реакции под действием света в присутствии катализатора [368]. При облучении светом с достаточной энергией, чаще всего УФ части спектра, в катализаторе генерируются электронно-дырочные пары (e^-/h^+), способные разлагать органические загрязнители, адсорбированные на поверхности катализатора, окисляя их дырками или восстанавливая электронами до простых, нетоксичных соединений (таких как CO_2 и H_2O) [369, 370]. Для оценки эффективности фотокаталитических материалов широко используется модельный краситель метиленовый синий (МС) [371]. Измерения эффективности фотокатализа с использованием МС основаны на мониторинге деградации этого красителя в водном растворе под действием света и фотокатализатора. Скорость разложения МС определяют спектрофотометрически, измеряя уменьшение интенсивности его характерного пика поглощения в видимой области во времени [371, 372]. Особенное внимание уделяется пику около 668 нм (Рисунок 74).

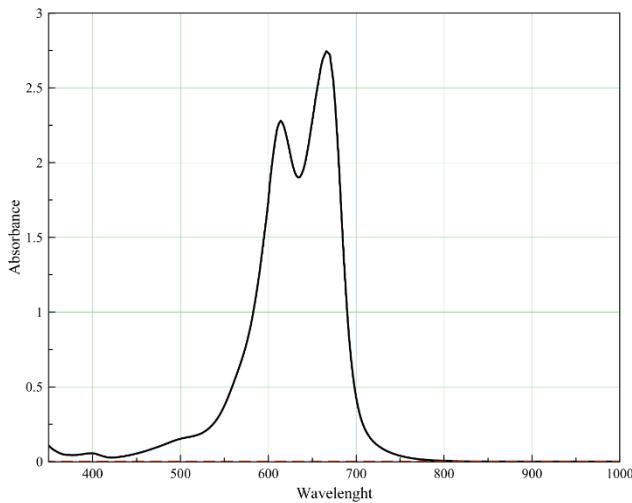


Рисунок 74 – Спектр поглощения метиленового синего

МС выбран в качестве модельного загрязнителя благодаря его стабильности, выраженной окраске, четкому спектру поглощения и относительной безвредности, что делает его удобным индикатором для сравнительных исследований фотокаталитической активности [371, 372].

По изменению оптической плотности раствора по закону Бугера-Ламберта-Бера (уравнение (25)), рассчитывают концентрацию МС а, следовательно, эффективность фотодеградации [373].

$$A = \varepsilon LC \quad (25)$$

где A – величина поглощения,
 ε – коэффициент молярного поглощения вещества,
 L – длина пути света в растворе,
 C – концентрация вещества.

Исследования оптической плотности проводились на спектрофотометре MC 122 производства SOL instruments. Данная модель спектрофотометра позволяет исследовать спектры поглощения и пропускания в диапазоне длин волн 330-1100 нм. Стоит отметить, что используемое оборудование работает по принципу относительного сравнения спектральной интенсивности начального и прошедшего светового потока и не различает механизмы рассеяния излучения (не отличает поглощение электронной структурой атома или центрами окраски от рассеяния на частицах) и в используемом режиме не приводит анализ отражательной способности.

Для исследования фотокаталитических свойств покрытия использовался раствор 0,001 М метиленового синего. 1 см² ПнБМА (в качестве контрольного образца) и композита «ПнБМА-графен» помешались в 25 мл водного раствора МС и облучались светом со спектральным максимумом порядка 320 нм. Первые 8 часов образцы не подвергались облучению для определения объема растворителя, который впитывается покрытием. На рисунке 75 можно отметить, что полимерный материал не впитывает МС, а композиционное покрытие «ПнБМА-графен» впитывает, что может быть объяснено изменением морфологии поверхности. На полимерном покрытии наблюдается разложение МС при воздействии УФ излучением, однако это на композиционном покрытии «ПнБМА-графен» динамика разложения существенно выше и эффективней, что указывает на фотокаталитические свойства покрытий «ПнБМА-графен», которые могут быть интересны для разложения органических загрязнений.

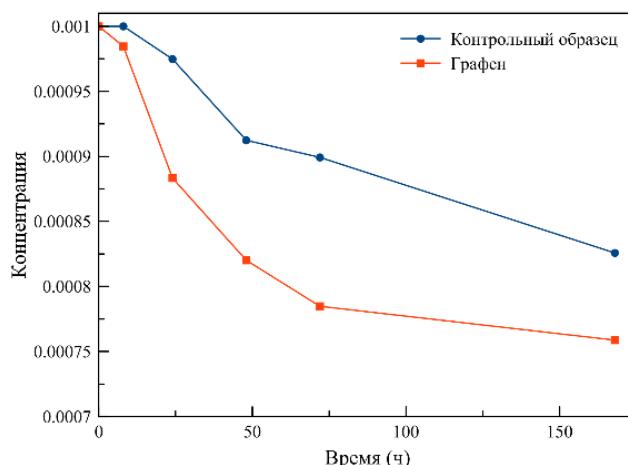


Рисунок 75 – Фотокаталитические свойства покрытия «ПнБМА-графен»

3.5 Исследования устойчивости покрытия

Одним из недостатков графена является его неустойчивость к ультрафиолетовому излучению [374]. Для определения влияния УФ излучения на структуру графена медная подложка с синтезированным графеном облучалась УФ излучением со спектральным максимумом порядка 290-320 нм при температуре 60 °С в течение часа. Изменение структуры оценивалось методом рамановской спектроскопии (Рисунок 76).

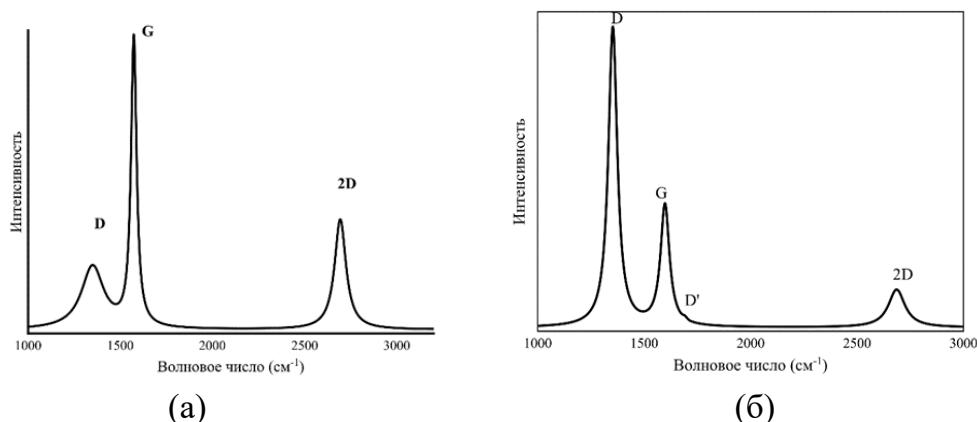


Рисунок 76 – Влияние УФ излучения на дефектность графена (а) до и (б) после облучения

После воздействия излучения наблюдается повышение интенсивности пика D, что указывает на рост дефектности, приводящей к снижению проводимости. Данный факт можно объяснить повреждением внутренней структуры или поверхности графена за счет образования химических связей с материалом матрицы или загрязнителем.

Было показано, что разрушение структуры графена в первую очередь зависит от природы подложки на которой нанесен графен. На полимерной подложке разложение происходит лишь частично, что позволяет композиционной пленке оставаться в пределах величин удельного сопротивления поверхности, требуемых для формирования антистатического покрытия (Рисунки 77 и 78).

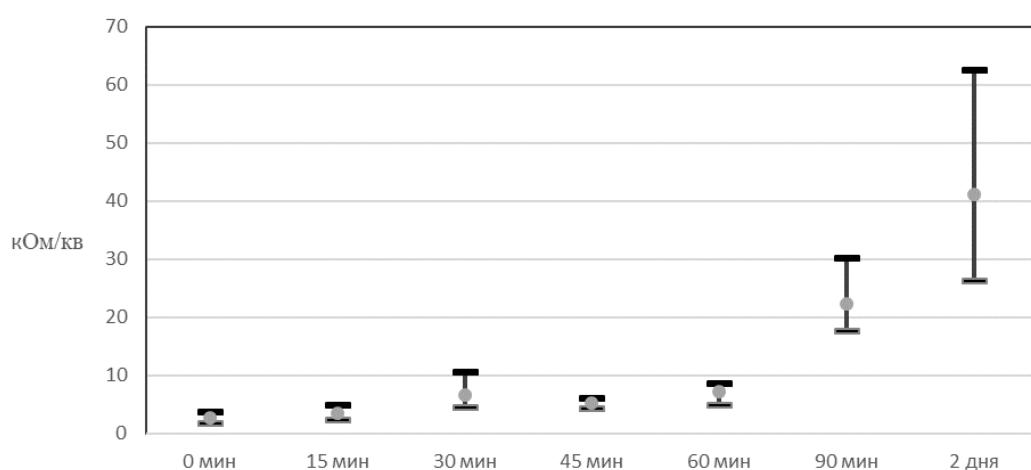


Рисунок 77 – Влияние УФ излучения на удельное сопротивление покрытия с многослойным графеном

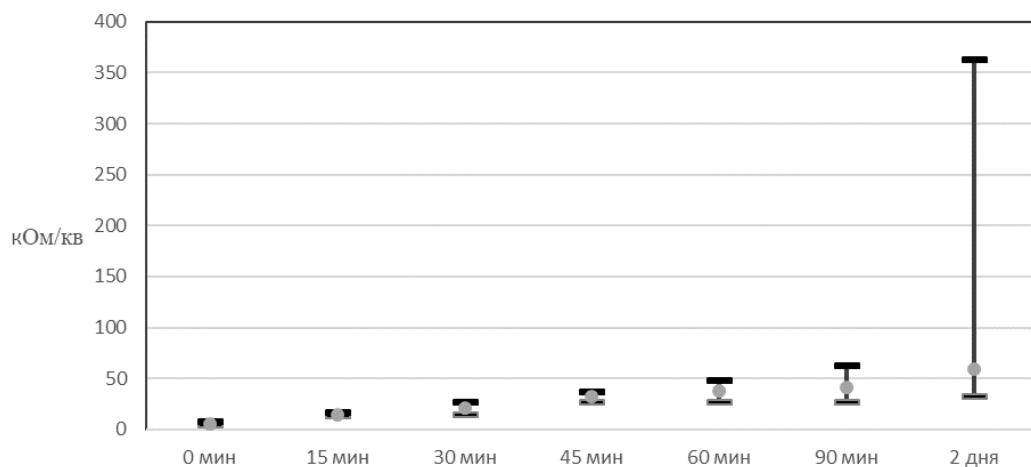


Рисунок 78 – Влияние УФ излучения на удельное сопротивление покрытия с монослойным графеном

Также после воздействия УФ излучения гидрофобное поведение покрытия переходит в супергидрофильное (Рисунок 79), что будет способствовать повышению эффективности активных методов очистки, например с помощью омывания водой.

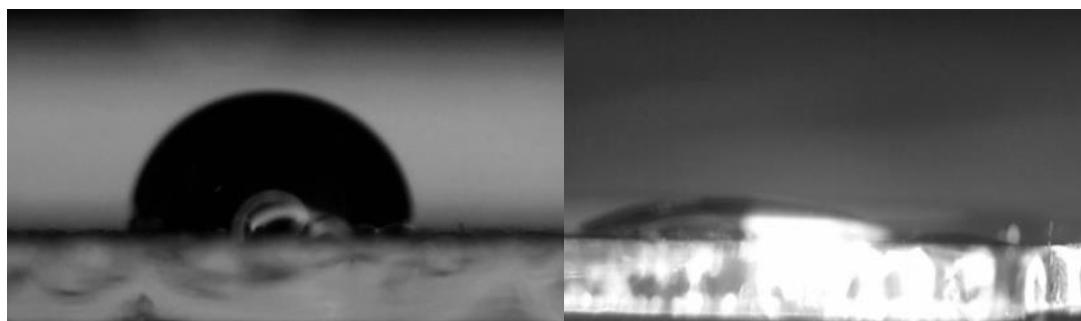


Рисунок 79 – Влияния УФ излучения на гидрофобность покрытия

Совокупность полученных результатов позволяет высказать предположение о том, что при воздействии УФ излучения происходит изменение структуры графена, а именно его окисление. Окисление графеновой структуры характеризуется появлением групп C=O, C-OH и COOH, являющихся гидрофильными, наличие которых оказывается на величине проводимости и повышении интенсивности пиков, отвечающих за дефектность при исследовании методом рамановской спектроскопии.

3.6 Легирование графена и его влияние на свойства покрытия

3.6.1 Принцип легирования графена

Целенаправленное легирование графена или функционализация (введение примесных атомов или функциональных групп) является мощным инструментом для прецизионной настройки его электронных [375], химических [376], оптических [377] и магнитных [378] свойств, преодоления фундаментального ограничения нулевой запрещенной зоны «чистого» графена и расширения сфер его практического применения в электронике, оптоэлектронике, сенсорах и энергетике.

Легирование графена производится химическим [379], замещающим путем [380] или ионной имплантацией [381]. Легирование графена химическим путем может происходить по ковалентному или нековалентному механизму [382].

При ковалентном химическом легировании образуется химическая связь между графеном и легирующим веществом [383]. При образование таких химических связей атомы углерода из sp^2 гибридизации переходят в sp^3 , что приводит к понижению проводимости. Также при ковалентном легировании возможно изменение типа проводимости на p -тип [384, 385] или n -тип [386] в зависимости от задачи.

В нековалентном химическом легировании происходит адсорбция химических групп на поверхность графена. Такого вида легирования происходит за счет образования слабых связей таких как Ван-дер-Ваальсовые силы, π - π взаимодействия, ионного взаимодействия или водородных связей [387]. Такие связи не изменяют гибридизацию атомов углерода и обратимы в отличие от ковалентного легирования. По сравнению с ковалентным, нековалентное легирование незначительно влияет на проводимость графена.

Замещающее легирование графена состоит в замещение атомов углерода в структуре графена на другие элементы. Этот подход схож с легированием материалов традиционной кремниевой электроники, где замена одного атома кремния примесью III группы, превращая материал в материал p -типа с избыточным количеством дырок, или V группы, превращая материал в материал n -типа с избыточным количеством электронов. Экспериментальные и теоретические исследования показали, что замена одного атома углерода на азот или бор сопровождается увеличением числа электронов или дырок соответственно [380]. Такое легирование влияет на электронную структуру графена за счет смещения уровня Ферми в запрещенной зоне к потолку валентной зоны или дну зоны проводимости, при этом изменяются параметры и тип проводимости. Благодаря легированию путем замещения можно производить полевые транзисторы [388].

Метод ионной имплантаций реализуется путем ионно-лучевого облучения, в процессе которого во время столкновения ионного пучка с атомами углерода в графене ионы различной энергии генерируют в графене различные радиационные дефекты [389]. При использование ионных пучков высокой энергии происходит разрушение структуры, что может быть использовано для резки графена на наноленты [390, 391] и изготовления графеновых нанопор [392].

При использований ионов умеренной энергии используются для формирования молекулярных соединений между двумя листами и их соединения вместе [393]. При использование ионного пучка низкой энергии может быть использован для декорирования графена с желаемыми электрическими свойствами [394, 395, 396].

В работе рассматриваются легирование графеновых структур и влияние этого легирования на свойства покрытия для солнечных элементов.

3.6.2 Легирование графена кислородом

3.6.2.1 Химическое легирования наночастиц графена

Легирование графена кислородом часто называют окислением графена. По сравнению с графеном окисленный графен является гидрофильным [397] и уступает ему в проводимости [398]. Такие свойства объясняются появлением на поверхности графеновой структуры гидрофильных групп и нарушениюю конгруэнтности. Отсоединение таких структур называется восстановлением графена.

В качестве технологии окисления углеродных структур широко распространен метод Хаммерса [399]. Метод Хаммерса или Метод Хаммерса – Хоффмана является одним из первых и наиболее распространенных методов получения оксида графена. В основе этого метода лежит окисление графита, которое приводит к разделению слоев графена и образованию оксида графена [400].

Наночастицы графена были окислены по упрощенному методу Хаммерса [401]. 2 г графита и 2 г NaNO_3 были смешаны с 90 мл H_2SO_4 и перемешивались в течение 30 минут на ледяной бане. Затем к полученному раствору было добавлено 10 г KMnO_4 , раствор перемешивался при температуре 50 °C в течение 2 часов. В полученный раствор медленно добавлялось 200 мл дейонизированной воды и 12 мл 35% H_2O_2 с последующей промывкой 300 мл 10% HCl . Дальнейшая промывка 200 мл 37% концентрированной HCl производилась для приведения рН к нейтральному. Полученный раствор центрифугировали и фильтровали через фильтровальную бумагу, пасту сушили и измельчали на мельнице для получения наноразмерного порошка.

Рамановский спектр окисленного графена (рисунок 80) показывает увеличение интенсивности и уширение D пика, что соответствует с рамановскими спектрами, приведенными в литературе [402]. Увеличение интенсивности D пика также указывает на увеличение дефектности структуры.

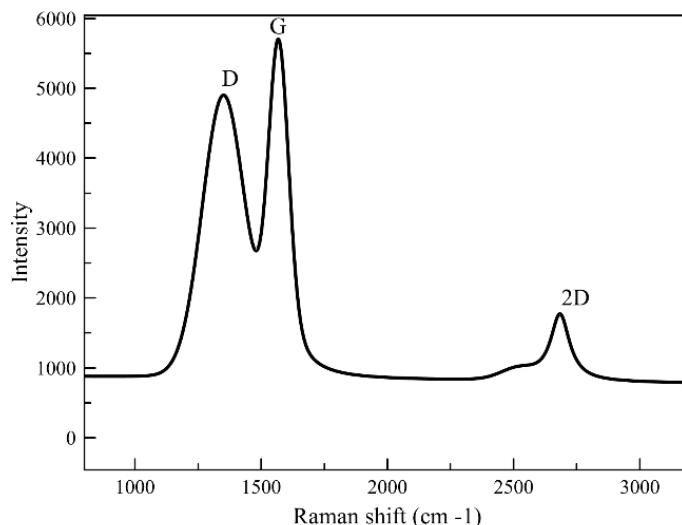


Рисунок 80 – Рамановский спектр химически окисленного графена

Окисленный графен хуже распределяется в органических растворителях с низкой температурой кипения, чем графен [403]. С учетом использования в настоящей работе ацетона покрытия на основе наполнителя в виде окисленного графена не исследовались.

3.6.2.2 Плазменное легирование наночастиц графена

Для окисления графена, полученного методом ХОГФ, более распространены сухие методы окисления с использованием плазмы [404]. Наночастицы графена были окислены в кислородной плазме в установке плазмохимической очистки Harrick Plasma Cleaner PGC-362-2 при давлении 80 Торр в течение 5 минут.

Рамановский спектр графена, окисленного плазмой (рисунок 81), показывает увеличение интенсивности D пика и уширение G пика. Увеличение интенсивности D пика также указывает на увеличение дефектности структуры, как и уширение G пика [405]. Рамановские спектры плазмохимически и химически окисленного графена имеют высокую степень сходства. Отличие в соотношении интенсивностей D/G показывает различие в дефектности структуры [406, 407], что подтверждается тем, что при химическом окислении, наночастицы полностью изменяют окраску (спектр поглощения), а при плазменным окислением только на поверхности. Такой вид окисления подходит к графену, полученному методом ХОГФ, и является более экологичным.

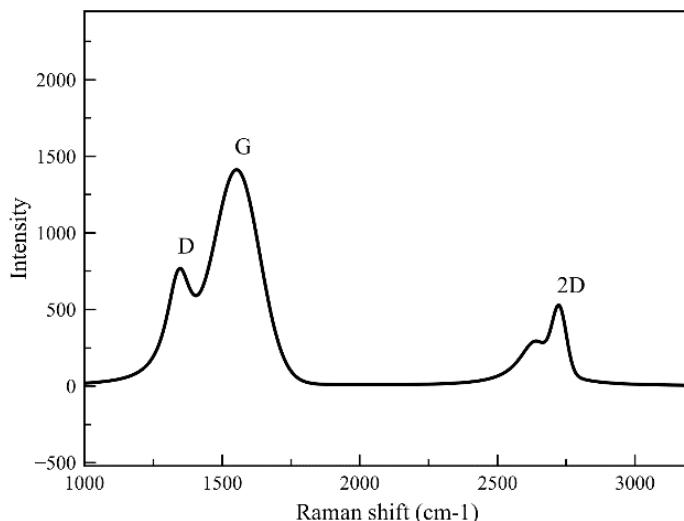
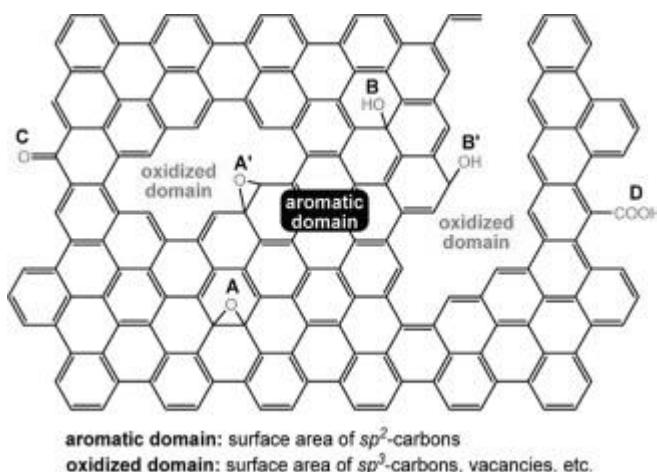


Рисунок 81 – Рамановский спектр плазмохимически окисленного графена

По той же причине, что и с химически окисленным графеном, покрытия с графеном окисленным плазмой не производились.

3.6.2.3 Восстановление оксида графена методом отжига

Восстановление оксида графена состоит в понижение в нем содержания кислорода и связанных с ним дефектов [408]. При окислении кислородом на поверхности графена формируются эпоксидные, гидроксильные, карбонильные и карбоксильные группы в ароматических или окисленных областях (рисунок 82). Самым распространенным процессом восстановления окисленного графена является его обработка гидразином [409]. Однако гидразин является опасным веществом [410] и по экологическим причинам в данной работе восстановление гидразином не проводилось. В работе [411] показано, что восстановление также может происходить в процессе отжига и эффективно для удаления гидроксильных и карбоксильных групп (таблица 15).



А, эпоксидные группы, расположенные внутри ароматической области окисленного графена; А', эпоксидные группы, расположенные на краю ароматической области;

В, гидроксил, расположенный внутри ароматической области; В', гидроксил на краю ароматической области; С, карбонил на краю ароматической области; и D, карбоксил на краю ароматической области

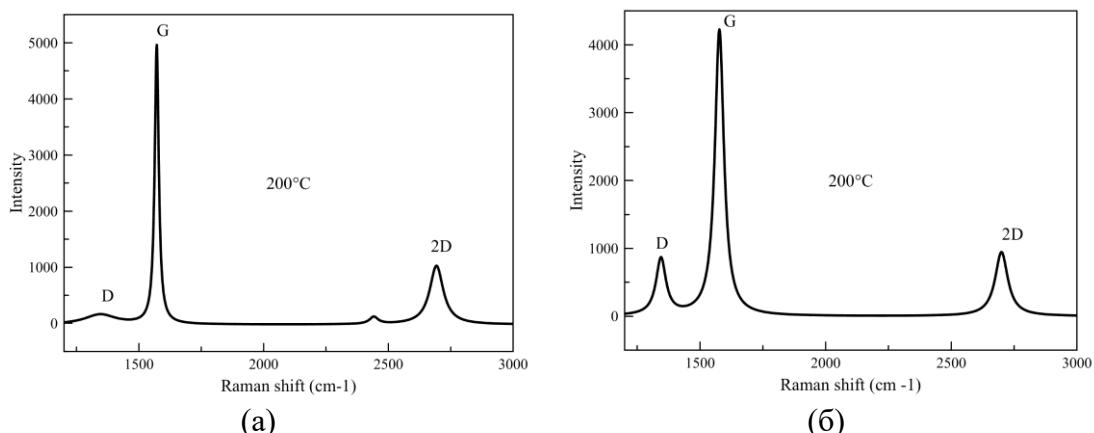
Рисунок 82 – Структура окисленного графена [411]

Таблица 15 – Сравнение термического и химического восстановление графена

Химические группы	Восстановление в гидразине при комнатной температуре	Отжиг	Восстановление в гидразине при комнатной плюс отжиг
A	Удаляется	Не удаляется	Удаляется
A'	Преобразуется в гидразино-спирт	Не удаляется	Не удаляется
B	Удаляется	Удаляется	Удаляется
B'	Не удаляется	Удаляется	Удаляется
C	Не удаляется	Не удаляется	Не удаляется
D	Частично удаляется	Удаляется	Удаляется

Окисленные химическим и плазменным путем наночастицы графена отжигались в вакууме при температурах от 200 до 1000 °С. После отжига частицы исследовались методом раманавской спектроскопии для оценки изменения дефектности (рисунок 83). При 200 °С в обеих структурах понижается интенсивность пика D (рисунки 83а и 83б). Особо низкая интенсивность D пика в плазменно окисленном графене (рисунок 83а) указывает, что большинство химических групп удаляется. Такое явление наблюдается в химически окисленном графене после отжига при температуре 600 °С (рисунок 83г). Это подтверждает тот факт, что при окислении кислородной плазмой окисление происходит только на поверхности.

Для достижения сопоставимого уровня дефектности в химически окисленном графене, как в окисленном плазмой, необходимо повышать температуру отжига до 1000 °С (рисунок 83e). Наличие дефектности структуры после отжига указывает на возможное наличие эпоксидных и карбонильных групп или на разрывы в графеновой структуре.



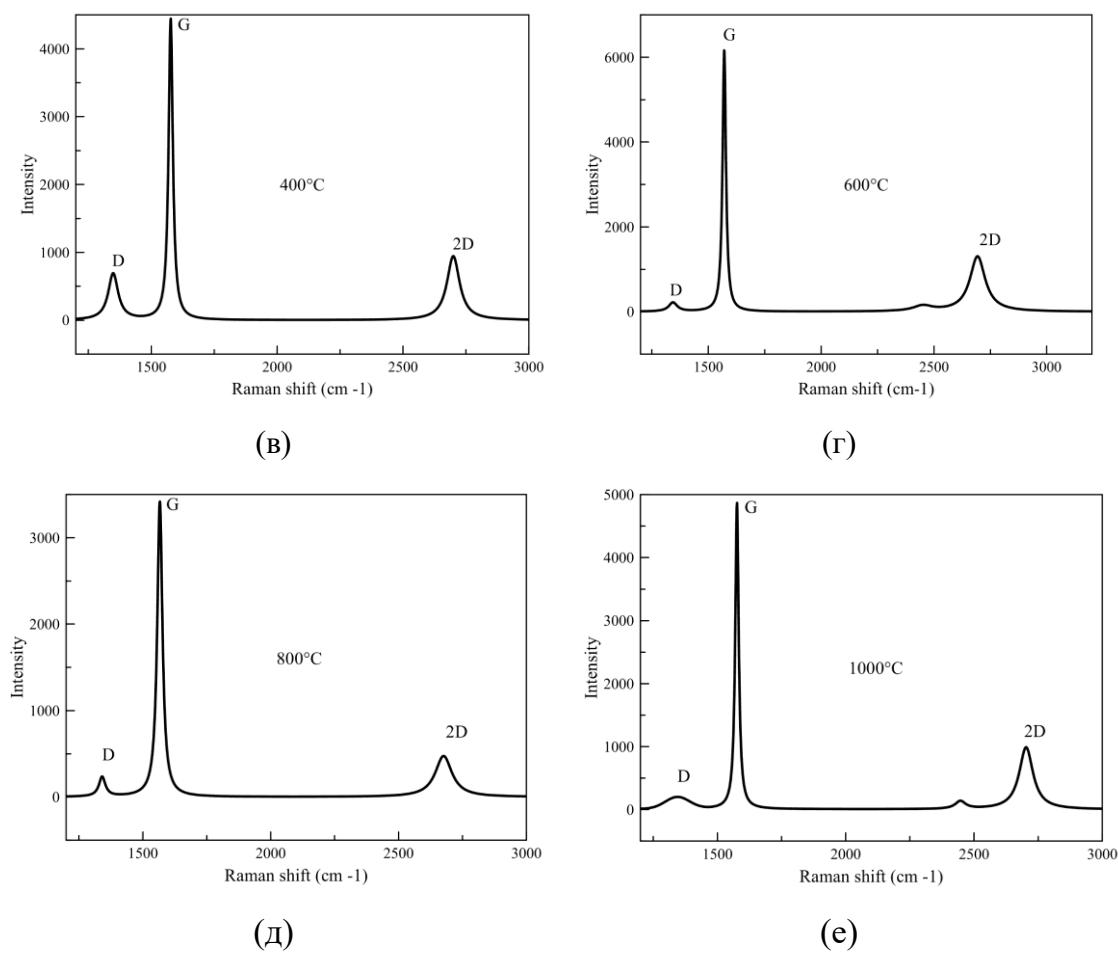


Рисунок 83 – Рамановский спектр восстановленного оксида графена после отжигов. Восстановленный при 200 °C плазмохимически окисленный графен (а), Восстановленный химически окисленный графен при 200 °C (б), 400 °C (в), 600 °C (г), 800 °C (д) и 1000 °C (е)

Схожее поведение поверхностных слоев графена при окислении плазмой и химическом окислении позволяет рассматривать только плазменные процессы окисления ХОГФ графена с учетом их легкодоступности.

3.6.2.4 Плазменное легирование кислородом ХОГФ графена

ХОГФ графен на медной подложке был окислен в кислородной плазме в плазменном очистителе Harrick Plasma Cleaner PGC-362-2 при давлении 280 Торр в течение 10 секунд. При превышении этого времени происходит полная аморфизация графена.

Уровень дефектности в графеновой структуры после обработки кислородной плазмой был оценен методом рамановской спектроскопии. Анализ проводился с лицевой и тыльной стороны подложки. Рамановские спектры (рисунки 84а и 84б) показывают, что дефектность (пик D) после обработки возрастает с обеих сторон. Интенсивность D пика на лицевой стороне выше, чем на тыльной, что можно объяснить более высокой концентрацией дефектов.

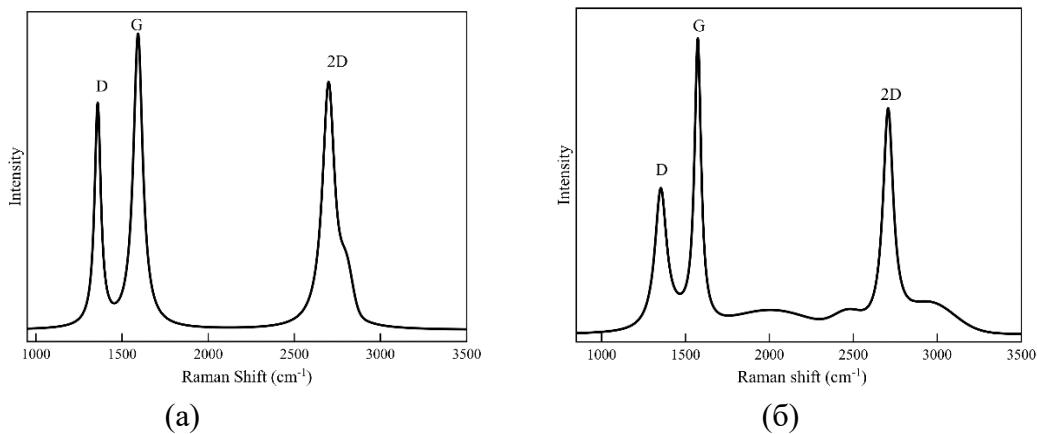


Рисунок 84 – Рамановский спектр окисленного графена с лицевой стороны (а) и тыльной стороны (б)

Для подробного изучения эффективности легирования ХОГФ графен на медной подложке был исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На рисунке 85 показаны образцы на держателе спектрометра под маской. Маркером отмечены две области анализа. Область 1 соответствует тыльной стороне, область 2 лицевой.

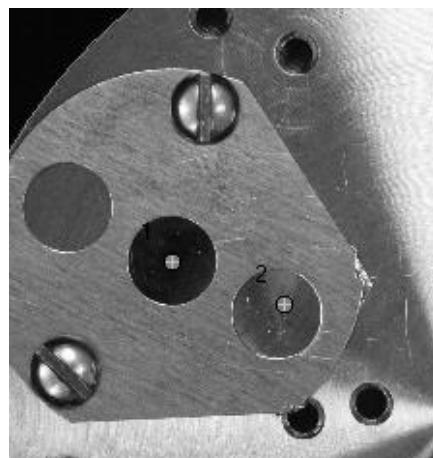


Рисунок 85 – Покрытие на основе окисленного графена на Си-подложке

Концентрации элементов, рассчитанные по обзорным спектрам, (рисунок 86), приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Концентрации на поверхности образцов, ат. %

Область анализа	C	O	Cu	N
1	56,6	26,1	16,5	0,9
2	51,2	28,4	19,9	0,5

Сравнение поверхностной концентрации элементов ранее рассмотренных коммерческих образцов G1 и G2 (таблица 7) и окисленного кислородной плазмой ХОГФ графена (таблица 16) показало, что соотношение кислорода к углероду (O/C) возросло с 15-16,5% до 28,45% на тыльной стороне и 55,47% на лицевой стороне.

Результаты исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии также показали наличие азота, которое можно объяснить адсорбцией азота воздуха на поверхности графена, поскольку концентрация азота в структуре не превышает 1%.

Спектры C1s в областях 1 и 2 имеют схожий вид (рисунок 87). Результаты аппроксимации приведены в таблице 17. Основная часть спектра содержит два пика. Пик 1 имеет асимметричную форму, $E_{\text{cb}} = 284,5$ эВ, что соответствует атомам графена sp^2 – типа гибридизации. Симметричный пик 2 характеризует адсорбированные формы углерода. Пик 3, $E_{\text{cb}} = 288,4$ эВ можно объяснить, как наличием C=O , так и группы COOH . Доля этого пика составляет 5-7%.

Таблица 17 – Параметры аппроксимации спектров ВР

Область	Параметры	C1s			Cu 2p3		Оже-параметр
		1	2	3	1 Cu	2 CuO	
1	E_{cb} , эВ	284,5	284,8	288,4	932,8	934,3	1850,7 (Cu) 1852,2 (CuO)
	ПШПВ, эВ	0,8	1,2	1,3	1,7	2,8	
	%	48	47	5	20	80	
2	E_{cb} , эВ	284,5	284,5	288,4	-	-	
	ПШПВ, эВ	0,8	1,1	1,3	-	-	
	%	49	44	7	-	-	

На рисунке 88 приведены спектры Cu 2p3 и Cu LMM. Наличие пиков сателлитов 941,4 и 943,9 эВ свидетельствует о присутствии оксида CuO , что подтверждается результатами аппроксимации Cu 2p3 и значений оже-параметра.

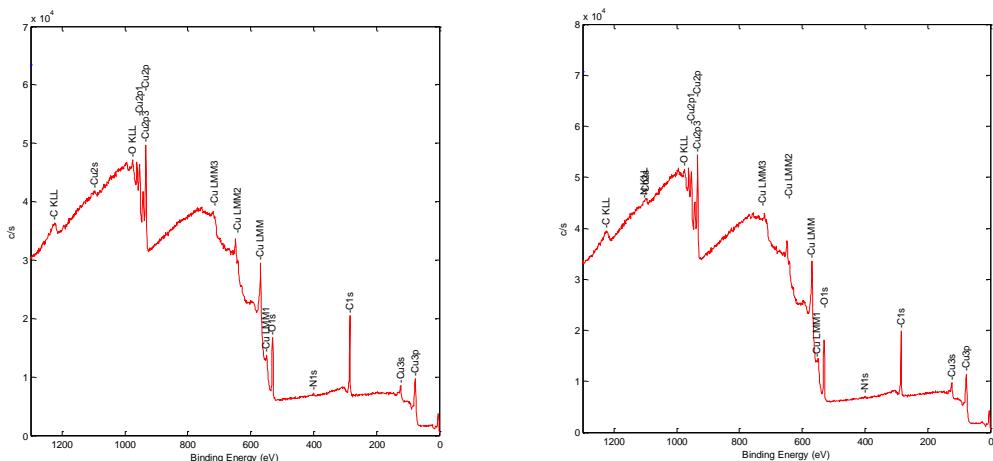


Рисунок 86 – Обзорные спектры в областях 1 и 2

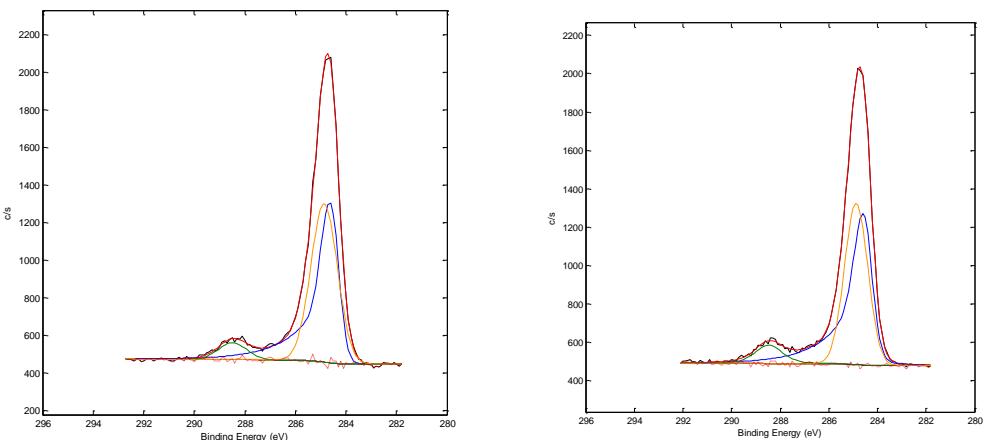


Рисунок 87 – Спектры C 1s в областях 1 и 2

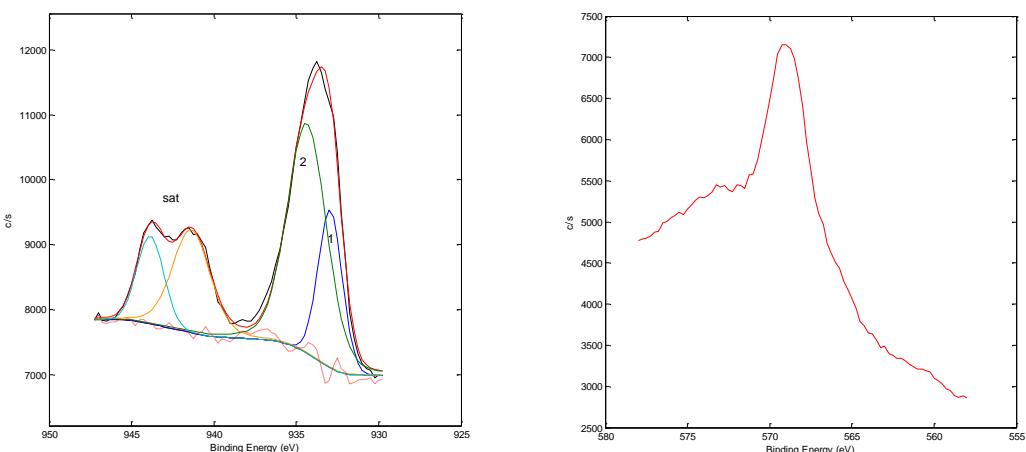


Рисунок 88 – Спектры Cu 2p3 и Cu LMM в области 1

3.6.3 Легирование графена азотом

Легирование графена азотом может эффективно изменять его оптические и электрические свойства, что приводит к повышению электрокаталитической активности и проводимости [413].

Легирование графена азотом производилось в установке химического осаждения из газовой фазы Planar Tech Planar Grow 25. На первом этапе медная подложка отжигалась в потоке водорода (15 sccm) при температуре 1070 °C в течение 135 минут. На втором этапе отжиг производился при этой же температуре в потоке азота в течение 2 минут. Далее производился отжиг в плазме азота на частоте 100 кГц. При таком взаимодействии происходит адсорбция атомарного азота на поверхность подложки и рост нитридов меди [414]. Далее проводился рост графена вокруг азотсодержащих островков при 1070 °C в потоке 3 sccm ацетилена и 15 sccm водорода в течение 15 минут. Дополнительно производился отжиг в потоке 15 sccm водорода в течение 15 минут с последующим охлаждением в потоке водорода.

Сторона, подвергавшаяся плазменному взаимодействию, становится матовой, в то время, как тыльная сторона не отличалась визуально от обычного процесса роста графена

на медной подложке. Уровень дефектности графеновой структуры был оценен методом рамановской спектроскопии. Анализ проводился с лицевой и тыльной стороны подложки. Рамановский спектр (рисунок 89а) показывает, что дефектность (пик D) особенно высока на лицевой стороне и соответствует дефектности, вызванной наличием внедренного в графен азота. Присутствие D пика на спектре тыльной стороны можно обосновать дефектами, возникающими в процессе росте. Также слой графена на тыльной стороне толще, чем на лицевой.

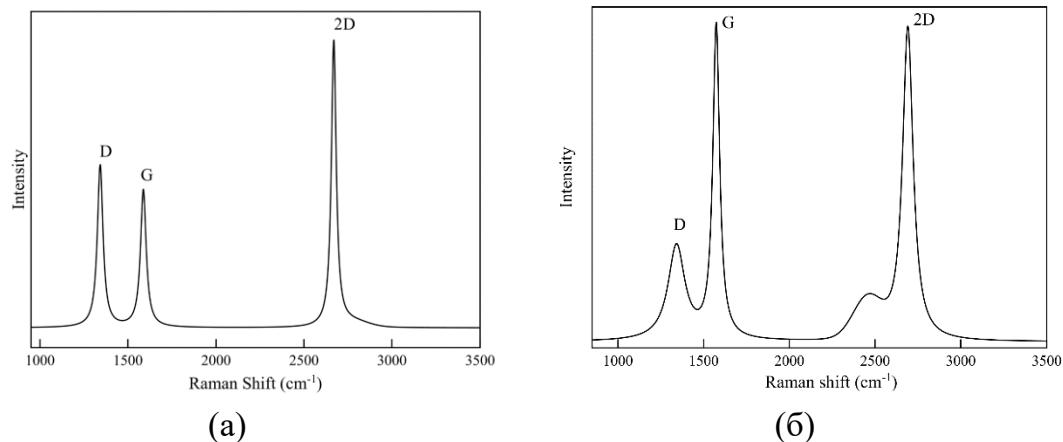


Рисунок 89 – Рамановский спектр окисленного графена, с лицевой (а) и тыльной стороны (б)

Для подробного изучения эффективности легирования ХОГФ графен на медной подложке исследовался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На рисунке 90 показаны образцы на держателе спектрометра под маской. Маркером отмечены две области анализа. Область 1 соответствует лицевой стороне, область 2 тыльной.

Оже-параметр $\alpha' = h\nu - E_{\text{св}}(\text{Cu LMM}) + E_{\text{св}}(\text{Cu}2\text{p}3)$ позволяет различать два состояния меди: Cu и Cu₂O. $E_{\text{св}}$ – энергия связи электрона в атоме, эВ.

Отношение $I(\text{Cu}3\text{p})/I(\text{C}1\text{s})$ позволяет оценить толщину покрытия графена в рамках плоскопараллельной модели сплошного слоя на подложке, как и в случае с нелегированным графеном на медной подложке.



Рисунок 90 – Графеновое покрытие, легированное азотом, на Си-подложке

Концентрации элементов, рассчитанные по обзорным спектрам (рисунок 91), приведены в таблице 18. Результаты указывают на то, что легирование графена азотом происходит только на лицевой стороне. В таблице также приведены значения отношения интенсивностей $I(\text{Cu}3\text{p})/I(\text{C}1\text{s})$ и вычисленные значения толщин покрытия графена d по методике, описанной в главе об исследовании ХОГФ графена.

Таблица 18 – Характеристики графенового покрытия, легированного азотом, полученные методом РФЭС

Сторона	Концентрация, ат. %						$\text{OCu}_2\text{O}/\text{Cu}$	$I(\text{Cu}3\text{p})/I(\text{C}1\text{s})$	$d, \pm 0.1 \text{ нм}$
	C	O	Cu	N	F	Si			
лицевая	62,0	5,2	29,9	1,1	5,8	3,2	0,05	1,2	1,6
тыльная	42,7	5,1	46,1	-	5,2	0,9	0,07	3,2-3,5	0,7

Спектры C1s всех образцов, рисунки 92 и 93, имеют асимметричную форму, что характерно для атомов sp^2 – типа гибридизации. E_{cb} основного пика 1 составляет 284,4-284,5 эВ (Таблица 19). Пик 2 π – сателлита ($\Delta = 6,2$ эВ) присутствует в двух образцах, но доля его очень мала, что предполагает наличие атомов sp^3 – типа гибридизации. Для высокоориентированного пиролитического графита (далее HOPG) ПШПВ составляет 0,56 эВ, асимметрия, доля π - сателлита составляет 10-13 %.

Таблица 19 – Параметры аппроксимации спектров ВР

Сторона	Параметры	C1s			O1s		Оже-параметр
		1	2Δ	3	$1\text{ Cu}_2\text{O}$	2	
лицевая	$E_{\text{cb}}, \text{эВ}$	284,4	6,2	288,2	530,0	532,3	-
	ПШПВ, эВ	0,75	3.1	1,5	1,4	2,1	
	%	97	1	2	26	74	
обратная	$E_{\text{cb}}, \text{эВ}$	284,4	-	288,0	530,2	531,5	1851,3
	ПШПВ, эВ	0,75	-	1,1	1,7	2,0	
	%	98	-	2	63	37	

Хвостовые части спектров C 1s имеют отличия. В трех образцах присутствует пик 3 288,0-288,4 эВ, что можно объяснить, как наличием одинарной связи C-F, так и двойной связи C=O. Максимальная доля этого пика отмечается на лицевой стороне с самым высоким содержанием фтора и составила 4 %. В образце разрешаются пики 4 и 5, $E_{\text{св}}$ которых соответствует группам CF₂ и CF₃ [415].

Пики фтора F 1s всех образцов локализованы на $E_{\text{св}} - 689$ эВ, (Рисунок 91).

Оже-параметр α' (Cu LMM – Cu 2p3), равный 1851,3 эВ, и $E_{\text{св}}$ Cu 2p3 – 932,5 эВ соответствуют металлической меди, однако, в спектрах O 1s всех образцов присутствует пик 1 (таблица 13), который отвечает за наличие закиси меди Cu₂O (рисунки 94, 95). Вклад этого оксида невелик, значения отношения концентраций OCu₂O/Cu приведены в таблице 19 и характеризуют слабое окисление.

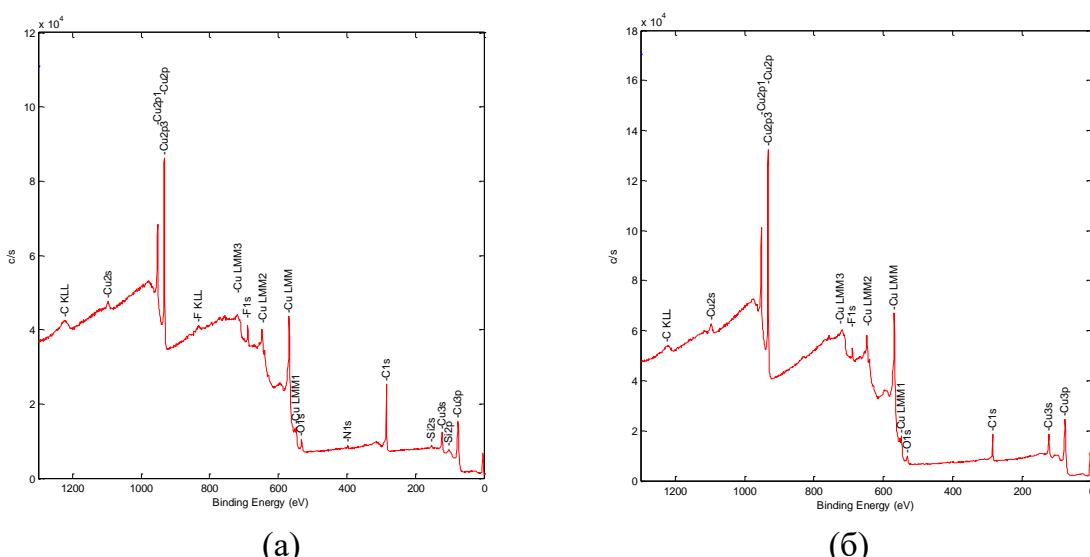


Рисунок 91 – Обзорные спектры образца, легированного азотом, с лицевой (а) и тыльной стороны (б)

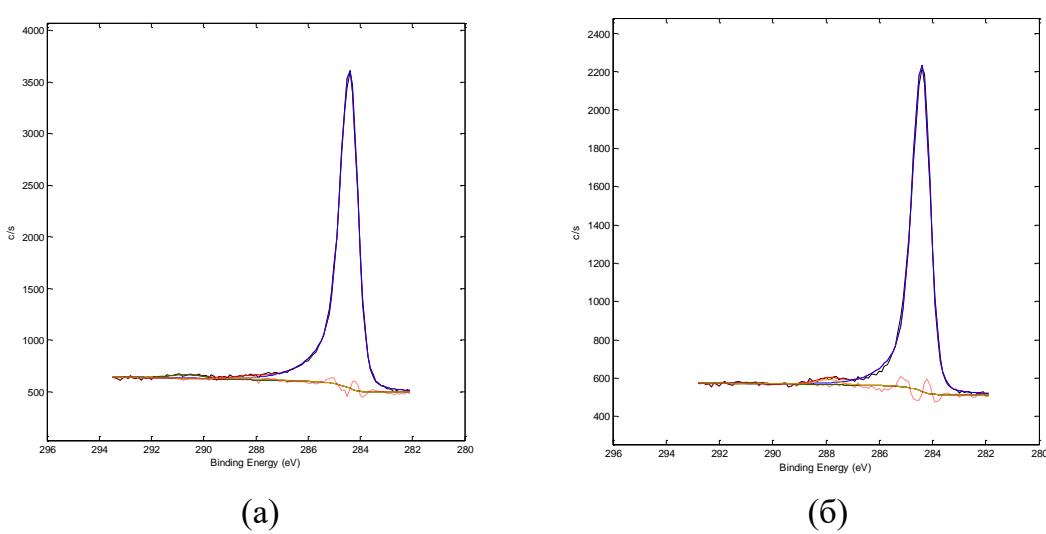


Рисунок 92 – Спектры C 1s образца, легированного азотом, с лицевой (а) и тыльной стороны (б)

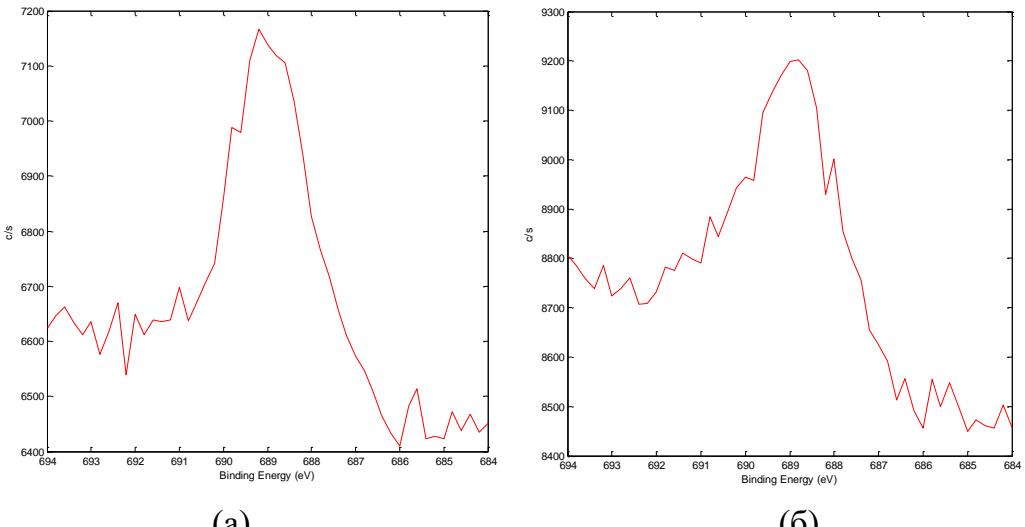


Рисунок 93 – Спектры C 1s слева-направо образца, легированного азотом, с лицевой (а) и тыльной (б) стороны

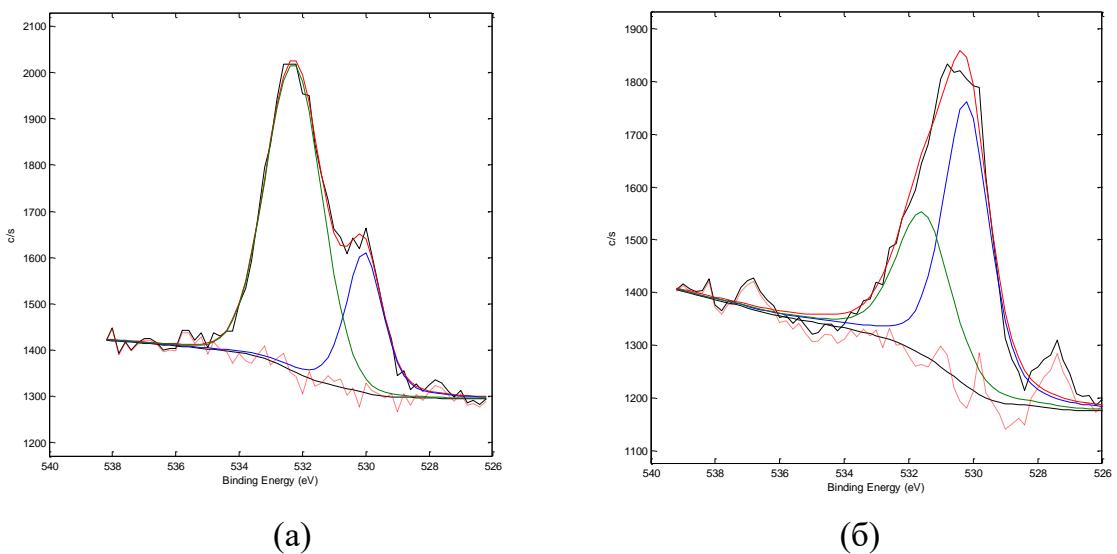


Рисунок 94 – Спектры O 1s образца, легированного азотом, с лицевой (а) и тыльной (б) стороны

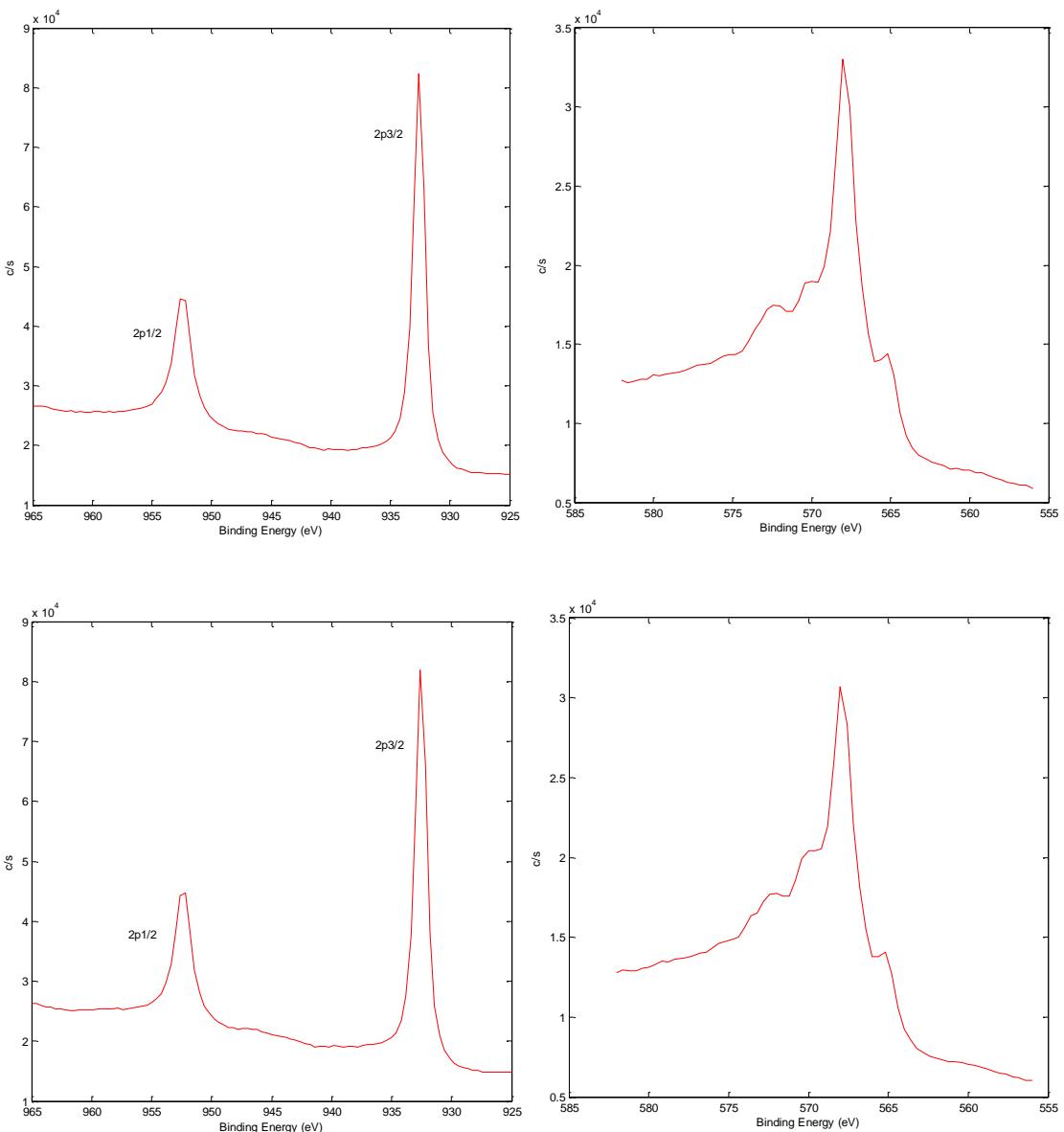


Рисунок 95 – Спектры Cu 2p (слева) и Cu LMM (справа): верхние – образца, легированного азотом, с лицевой (а) и тыльной стороны (б)

На рисунке 96 приведен спектр N 1s лицевой стороны образца. Наиболее часто пик N 1s интерпретируется, как пиридиновый (398,2-399,1 эВ), графитовый-N (401,1-402,7 эВ), оксид азота (402,6 эВ), аминовый (400,0 эВ) и пиррольный (400,1-401,2 эВ) [416].

В образце отмечается наличие пика в области 399,5 эВ, который соответствует наличию аминогрупп. На него накладывается пик 403,5 эВ, соответствующий группам, содержащим кислород. Также имеется пик 406,2 эВ, который указывает на присутствие молекулярного азота между слоев графена или между подложкой и покрытием.

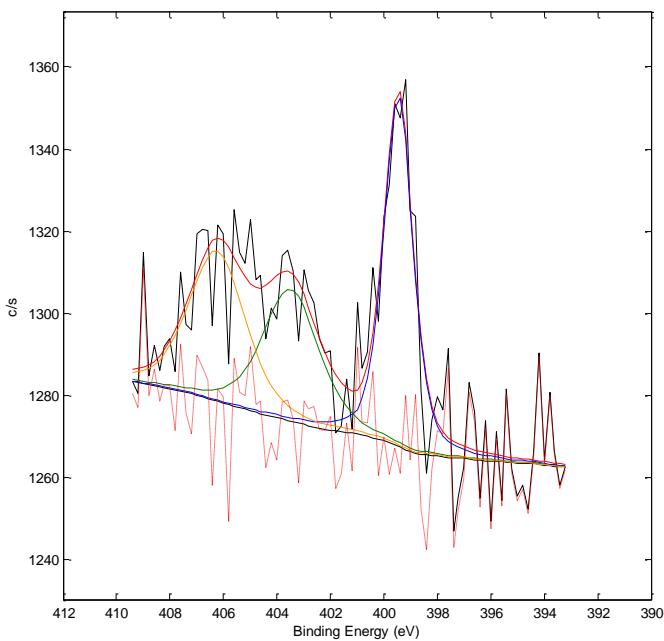


Рисунок 96 – Спектр N 1s тыльной стороны образца, легированного графеном

Более подробное исследование легированного образца (Рисунок 97) позволяет предположить наличие пиридиновой аминогруппы [417], из чего следует, что в процессе легирования азотом происходит образование пиридиновых групп и молекулярного азота между слоев графена или между подложкой и покрытием. Пиридиновые группы представляют собой замещение атома углерода азотом в ароматическом кольце (Рисунок 98) без изменения числа его связей.

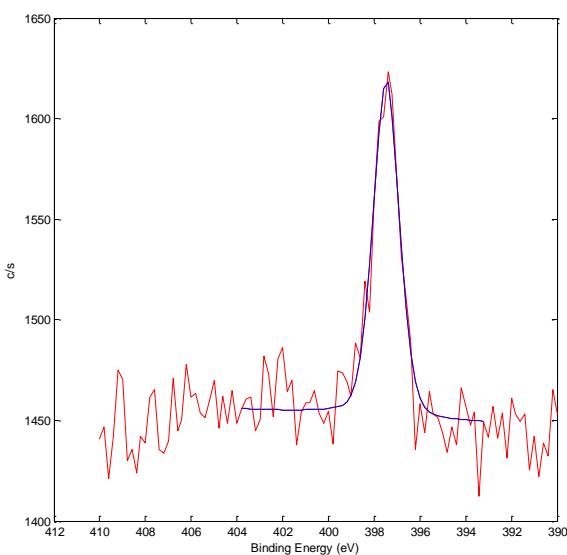


Рисунок 97 – Спектр N 1s образца, легированного азотом, лицевая сторона

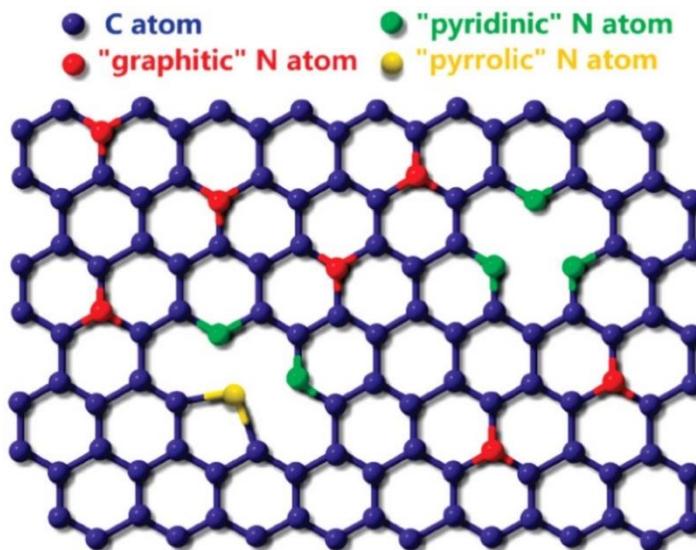


Рисунок 98 – Схематическое изображение N-легированного графена [418]

3.6.4 Исследование изменения структуры графена

3.6.4.1 Влияние легирования на вольтамперные характеристики

В литературе отмечается, что легирование графена влияет на его проводимость [419]. Актуальной задачей является изучение влияния легирования графена на вольтамперные характеристики покрытия.

Легированные графеновые покрытия были перенесены с медных подложек на полимерную матрицу. Измерение вольтамперных характеристик производилось методом ван дер Пау аналогично измерениям удельного сопротивления.

На образце с графеном, легированным кислородом, присутствуют области, в которых сопротивление превышает 1 ГОм/кв. На рисунке 99 показан график изменения напряжения во времени при протекающем токе 0,2 А. Поскольку напряжение нестабильно, измерить вольтамперные характеристики не представляется возможным. Подобное поведение материала можно объяснить тем, что при легировании кислородом число носителей заряда снижается, поэтому в этих областях покрытие себя ведет как конденсатор с малой емкостью.

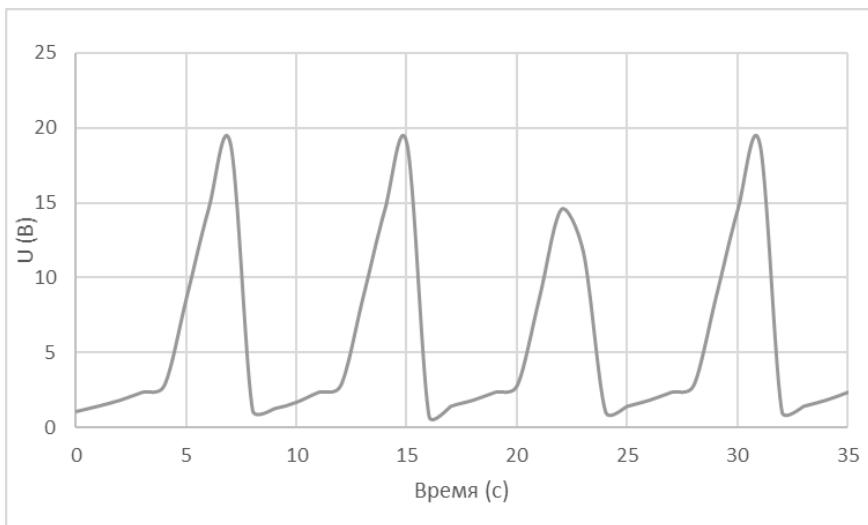


Рисунок 99 – График изменения напряжения во времени

Из-за неравномерности поверхностной проводимости покрытия на основе графена, легированного кислородом, его нельзя охарактеризовать как антистатическое.

На образце с графеном, легированным азотом, измерение вольтамперных характеристик возможно на всей поверхности, что можно объяснить тем, что при легировании азотом к носителям заряда, свойственным для атомов углерода в sp^2 конфигурации, добавляются сгенерированные атомами азота, встроенными в ароматические кольца (пиридиновые аминогруппы).

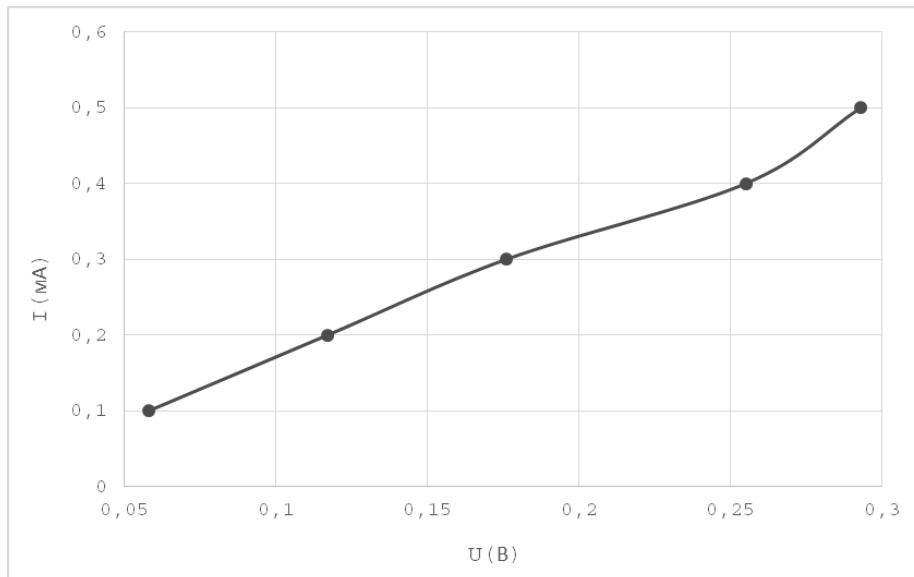


Рисунок 100 – Вольтамперная характеристика графена, легированного азотом

Вид вольтамперных характеристик легированного азотом графена (рисунок 100) соответствует вольтамперным характеристикам чистого графена, удельное сопротивление такого покрытия составляет 2,656 кОм/кв и полностью подходит в качестве антистатического покрытия.

3.6.4.2 Исследование методом атомно-силовой микроскопии (ACM)

Атомно-силовая микроскопия (ACM) – широко используемый метод измерения толщины графена, однако из-за шероховатости поверхности, обусловленной самим графеном, и вариаций, возникающих при измерении при помощи ACM, точное определение толщины графена методом ACM затруднено [420]. Он также позволяет исследовать морфологию поверхности и работу выхода из материала.

Измерения методом зонда Кельвина выполнены на атомно-силовом микроскопе NTEGRA Prima (NT-MDT SI, Россия) с использованием кантileверов NSG10/Pt (Tipsnano), покрытых Pt. Высота второго прохода 50 нм.

Метод зонда Кельвина основывается на двухпроходной методике. При первом проходе определяется рельеф поверхности образца с использованием прерывисто-контактного метода (колебания кантileвера возбуждаются механически). При втором проходе этот рельеф отслеживается при прохождении над образцом на некоторой высоте для определения поверхностного электрического потенциала $\Phi(x)$. В течение этого второго прохода колебания кантileвера возбуждаются не механически, а электрически путем приложения к зонду напряжения смещения V_{tip} содержащего статическую и динамическую компоненты:

$$V_{tip} = V_{DC} + V_{AC} \sin(\omega t) \quad (26)$$

Система обратной связи изменяет переменную составляющую потенциала зонда V_{DC} пока ω компонента колебаний кантileвера (и, соответственно, ω компонента силы зонд-образец) не исчезнет, т.е. пока $V_{DC}(x)$ не станет равной $\Phi(x)$. В результате распределение $V_{DC}(x)$ будет отражать распределение поверхностного потенциала по поверхности образца.

Метод зонда Кельвина зарекомендовал себя в качестве метода измерения характеристик поверхностного потенциала или работы выхода полупроводников [421-423]. В качестве эталонного образца для калибровки работы выхода кантileвера (NSG30/Pt, Tipsnano), использовался HOPG, работа выхода которого равна (4,65 эВ) [424].

Перед измерением образцов «графен на медной подложке», «графен-ПнБМА» и легированный азотом графен выполнено измерение потенциала на HOPG и определена работа выхода зонда $\sim 4,77$ эВ (рисунок 101). После измерения поверхностного потенциала для данных образцов сигнал пересчитан в эВ. Полученная работа выхода соответствует литературным данным [425].

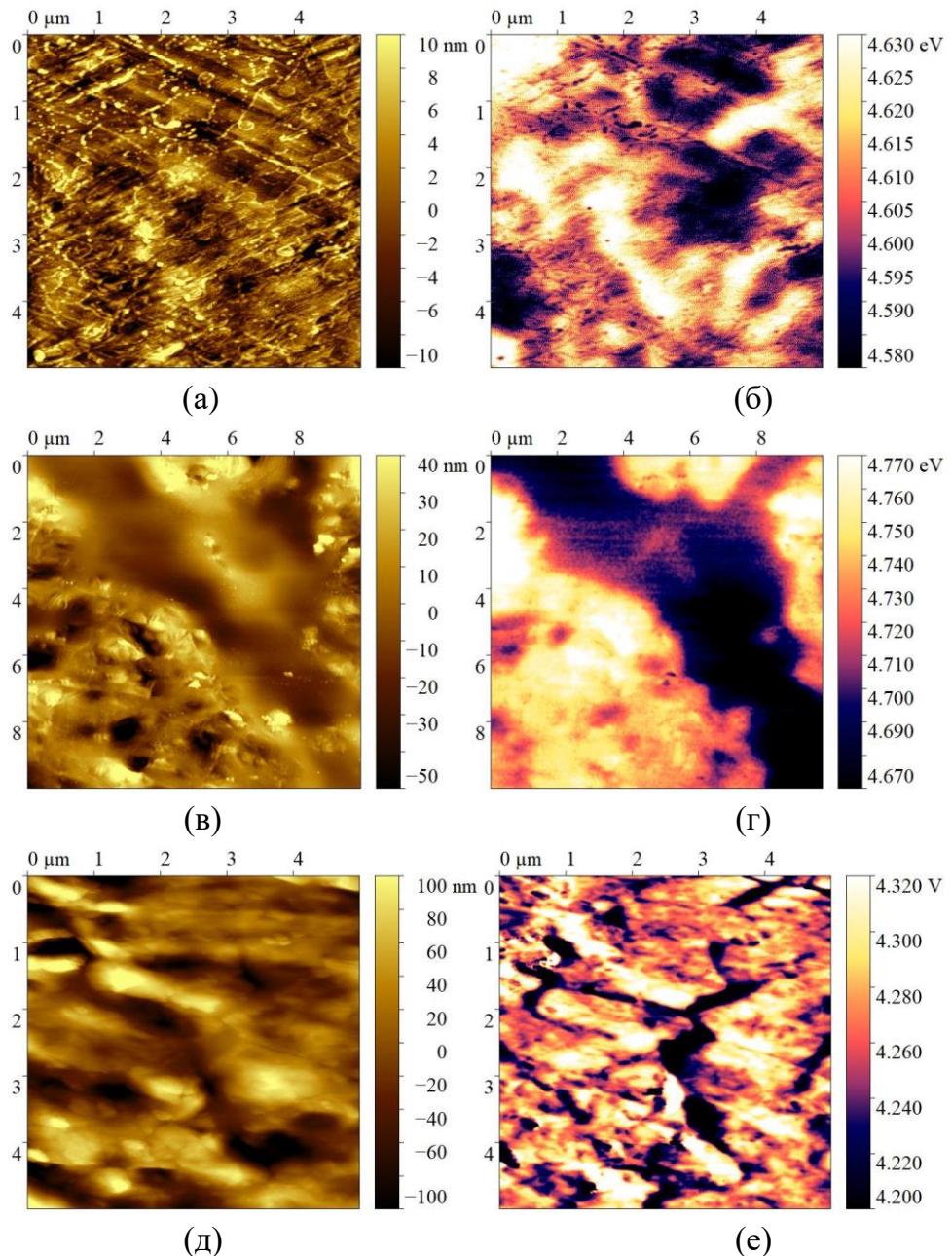


Рисунок 101 – Сравнение гистограмм распределения графена на медной подложке – топография (а) и работа выхода (б), $R_{ms} = 4,64 \text{ нм}$; распределения графена на полимерной подложке – топография (в) и работа выхода (г), $R_{ms} = 17,76 \text{ нм}$; распределения легированного графена на медной подложке – топография (д) и работа выхода (е), $R_{ms} = 45,16 \text{ нм}$

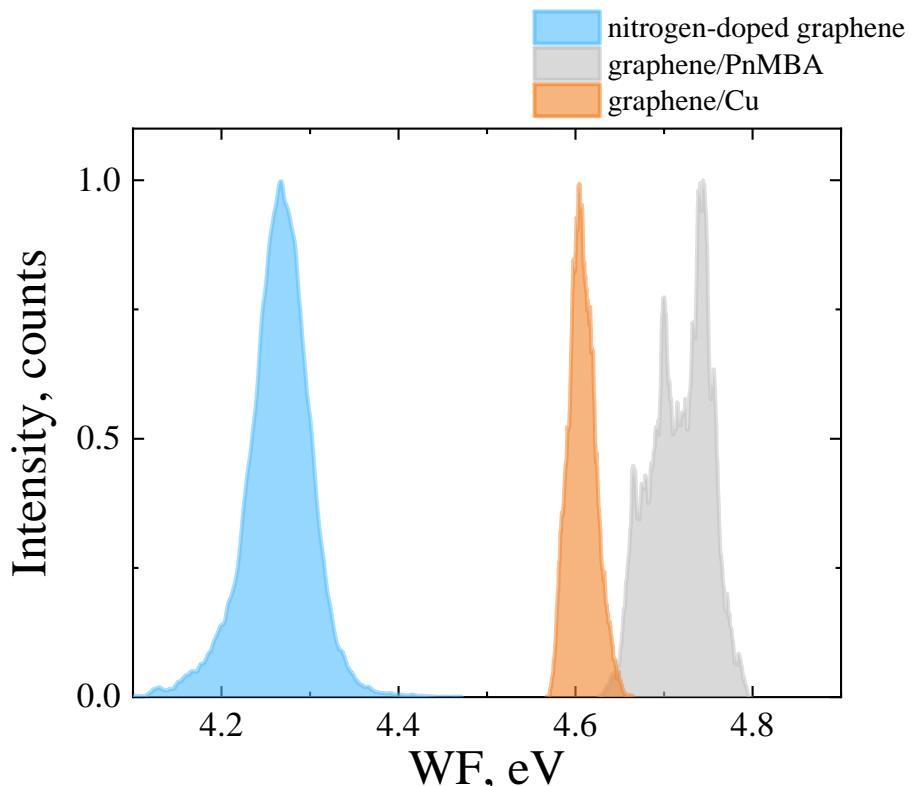
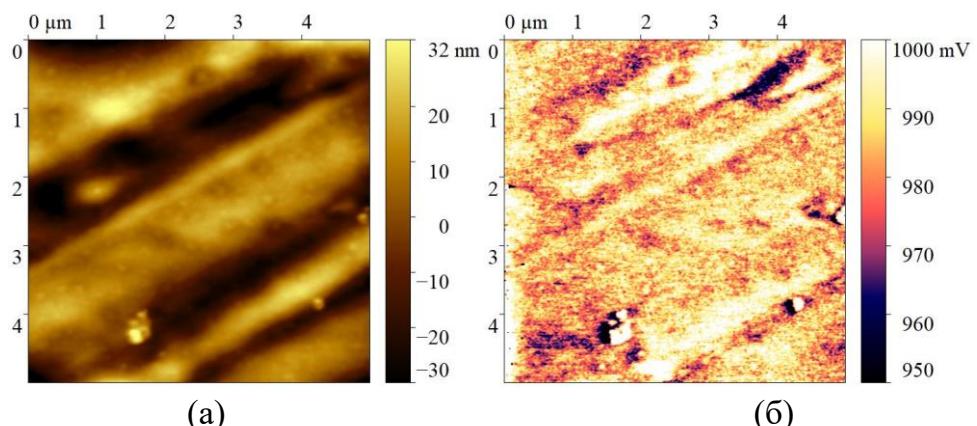


Рисунок 102 – Сравнение гистограмм распределения интенсивности работы выхода, легированного азотом графена, графена на полимерной подложке и нелегированного графена на медной подложке

Гистограмма распределения указывает на то, что работа выхода понижается при легировании графена азотом, однако равномерность распределения работы выхода по поверхности также понижается. В отличии от легирования взаимодействие графена с полимерной матрицей повышает работу выхода, а также равномерность распределения. Несмотря на отклонения работа выхода остается в диапазоне значений, характерных для нелегированного графена [425].

На рисунке 103 представлено сравнение поверхностного потенциала ПнБМА и структуры «графен/ПнБМА» после воздействия кислородной плазмы.



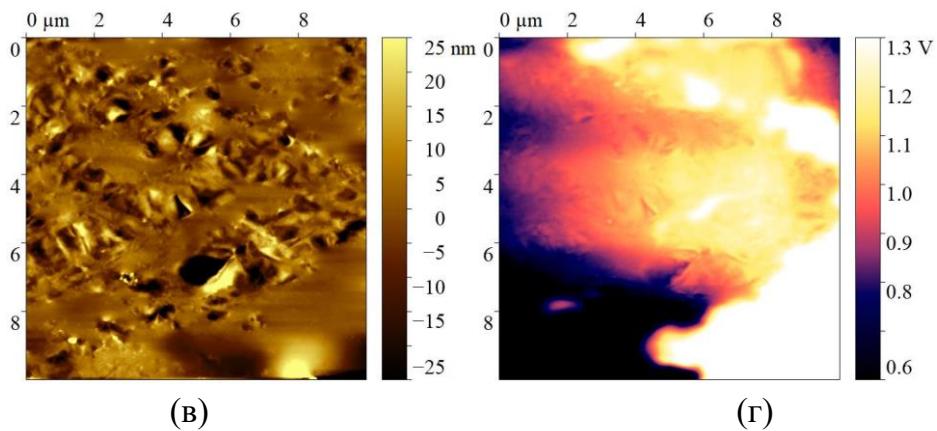


Рисунок 103 – Сравнение гистограмм распределения поверхностного потенциала ПнБМА – топография (а) и работа выхода (б), $R_{\text{ms}} = 14,09$ нм; распределение работы выхода легированного графена на полимерной подложке – топография (в) и работа выхода (г), $R_{\text{ms}} = 12,94$ нм;

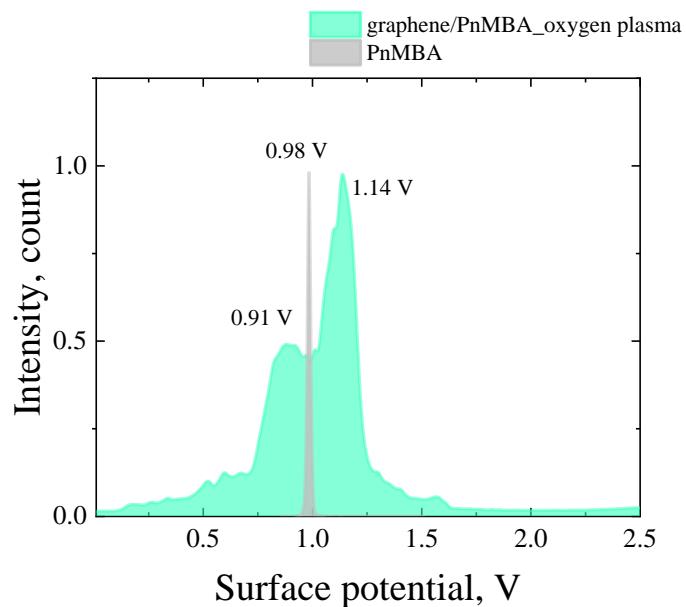


Рисунок 104 – Сравнение гистограмм распределения интенсивности работы выхода легированного кислородом графена и полимерной подложки

Гистограмма распределения указывает, что потенциал поверхности полимерной матрицы составляет 0,98 В. При перерасчете работа выхода составила $\sim 3,67$ эВ, что ниже чем у графена и большинства металлов [426]. В случае диэлектриков медленная релаксация зарядов на их поверхности препятствует быстрому достижению равновесного зарядового состояния, что приводит к тому, что сигнал, регистрируемый методом зонда Кельвина, отражает не стабильную работу выхода, а локальное распределение поверхностного потенциала. По этой причине работа выхода полимера в работе не учитывалась.

С учетом того, что графен, легированный кислородом, по сути является диэлектриком, для его исследования изучался поверхностный потенциал. В соответствии с неравномерным легированием графена, поверхностный потенциал также неравномерен с зонами, в которых он ниже и выше, чем у полимера (рисунки 98 и 100).

3.6.4.3 Влияние легирования на устойчивость

Облучение графена УФ излучением приводит к росту его дефектности (рисунок 76). С учетом того, что легирование также приводит к росту дефектности, интерес вызывает исследование влияния легирования графена на устойчивость к УФ излучению. Оценить влияние на дефектность методом рамановской спектроскопии невозможно, поскольку легирование также вызывает рост интенсивности D пика (рисунки 80 и 81). Оценку влияния легирования на устойчивость к УФ излучению можно проводить по результатам измерения удельного сопротивления покрытия. С учетом неравномерности распределения сопротивления по поверхности покрытия, легированного кислородом (рисунки 98 и 100), его устойчивость к УФ не исследовалась.

При взаимодействии с УФ излучением сопротивление графеновой структуры, легированной кислородом, понижается, как и в нелегированной, при этом величина удельного сопротивления поверхности позволяет отнести подобное покрытие к антистатическим.

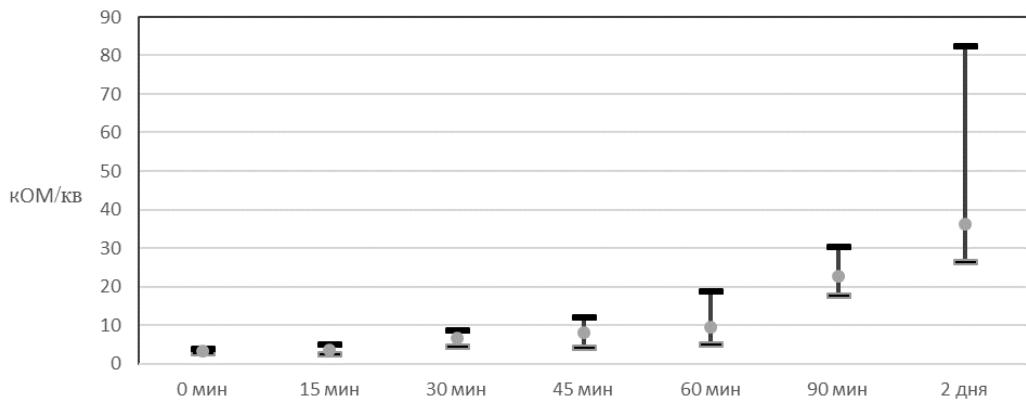


Рисунок 105 – Влияние УФ излучения на удельное сопротивление покрытия с легированным графеном

3.6.4.4 Влияние легирования на фотокаталитические свойства

В литературе исследовано влияние легирования кислородом и азотом на положение уровня Ферми в графене, что влияет на его фотокаталитические свойства [427]. Результаты исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что при легировании азотом в графене образуются пиридиновые группы и атомарный азот между слоями и медной подложкой. Наличие азота между слоями и медной подложкой может способствовать отслоению покрытия при переносе, по этой причине фотокаталитические свойства графена исследовались на медной подложке без переноса на полимерную матрицу. Однако, медная подложка также обладает фотокаталитическими свойствами [428]. Во избежание влияния медной подложки на результаты фотокатализа, также рассматривались фотокаталитические свойства легированного и нелегированного

графена на полимерной матрице. В качестве контрольных образцов использовались полимерные и медные подложки.

Для исследования фотокаталитических свойств покрытия использовался раствор 0,001 М метиленового синего. Образцы площадью 1 см² помещались в 25 мл водного раствора МС и облучались светом со спектральным максимумом порядка 320 нм. Также рассматривались покрытия, легированные кислородом и азотом. Первые 8 часов образцы не подвергались облучению для определения объема растворителя, который впитывается покрытием.

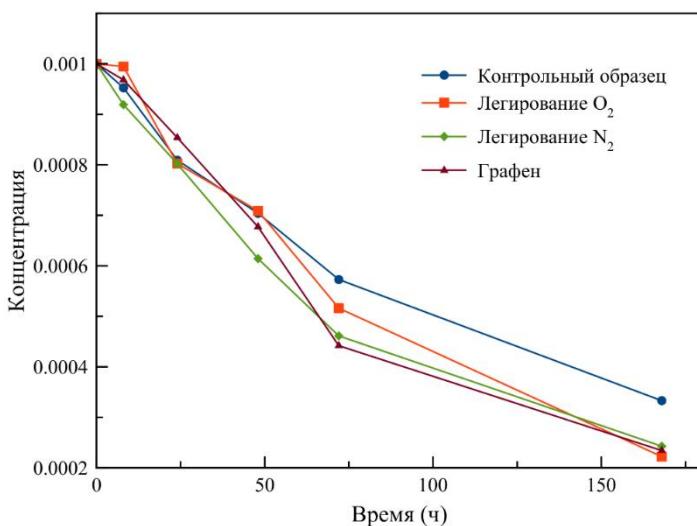


Рисунок 106 – Фотокаталитические свойства покрытий на медной подложке

Разложение МС на поверхности медной подложки (рисунок 106) составляет 66,6%, что указывает на высокий уровень фотокатализа и соответствует данным литературы [428]. Присутствие графеновых структур на поверхности медной подложки повышает их каталитические свойства до 76-78%. Неравномерная кинетика разложения на поверхности графена, легированного кислородом, может привести к неравномерному окислению. Кинетика разложения на поверхности графена, легированного азотом, превышает кинетику разложения на поверхности других форм графена.

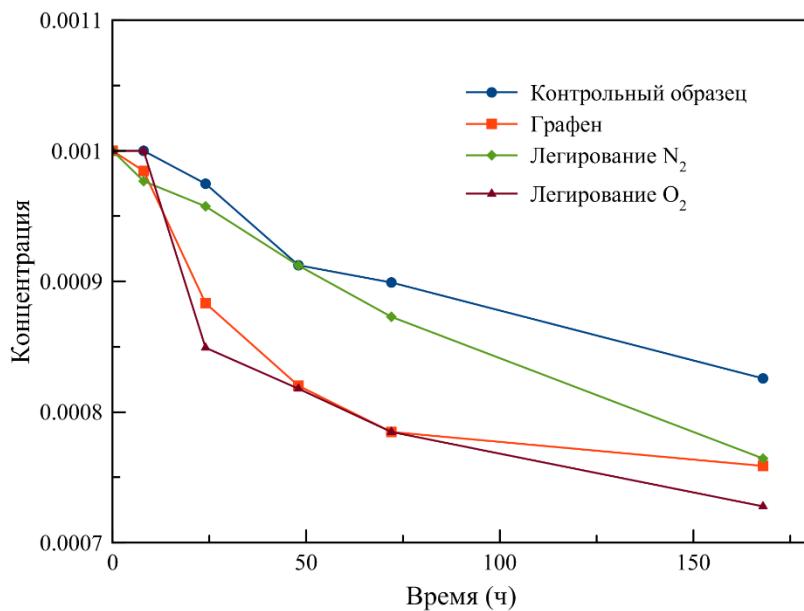


Рисунок 107 – Фотокаталитические свойства покрытий на полимерной подложке

Поскольку медная подложка сама обладает фотокаталитическими свойствами, более точную картину фотокаталитического разложения за счет графеновых структур можно изучить при исследовании покрытий на полимерной матрице (рисунок 107). На полимерной подложке также происходит разложение МС и составляет 17,43%, что можно объяснить разложением хромофорных связей МС под воздействием УФ излучения.

Эффективность разложения МС на поверхности полимерных покрытий со сформированной графеновой структурой составляет до 25,56-28,23%. Эффективности фотокаталитического разложения МС на поверхности нелегированного и легированного азотом графена схожи. Более интенсивное разложение отмечается на графене, окисленным кислородом.

Сравнение фотокаталитических свойств графеновых структур, сформированных на медной подложке, и без нее показывает, что графеновые структуры влияют на интенсивность разложения органических загрязнений. Легирование кислородом является более эффективным, но подобное покрытие не является антистатическим. Легирование азотом понижает кинетику разложения. Самым оптимальным является применение нелегированного покрытия для фотокатализа.

3.6 Выводы к третьей главе

1. Композиционное покрытие на основе ПнБМА обладает хорошим светопропусканием, адгезий к стеклу, низким водопоглощением. Использование ПнБМА в качестве полимера для переноса графена позволяет лучше сохранить структуру графена, что в перспективе поможет заменить ПММА в процессе мокрого переноса графена.

2. ПнБМА в сравнении с ПММА обладает существенно более высокой величиной упругой деформации. Введение 20% по массе полимера понижает поверхностное сопротивление до $14 \cdot 10^4$ Ом/□ для ПММА и до $2 \cdot 10^3$ Ом/□ в ПнБМА. Минимальное содержание графеновых наночастиц для ПММА составляет 17,5 % и 10 % для ПнБМА, однако в этом случае покрытия не могут быть использованы в солнечной энергетике ввиду малого светопропускания. Отличной альтернативой стал ХОФГ графен. На поверхности ПнБМА его поверхностное сопротивление составляет 8 кОм/□ и поглощает меньше 2% в диапазоне 350–2500 нм. Такое покрытие также является гидрофобным. Перенос с помощью ПММА и ПнБМА показывает, что ПнБМА лучше сохраняет структуру графена.

3. Оптимальная температура для переноса ХОФГ графена с медной подложки равна 130° С при длительности отжига 30 минут. Травление медной подложки для снижения дефектности графена необходимо проводить в персульфате аммония.

4. Устойчивость покрытия «полимер-графен» к ультрафиолетовому излучению в естественной среде зависит от толщины графенового слоя. Поверхностное сопротивление покрытия после облучения ультрафиолетовым излучением может повышаться до 62 кОм/□ для многослойного графена и 362 кОм/□ для однослойного, что позволяет считать покрытие антистатическим.

Основные выводы и результаты

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 $2 \cdot 10^4$ Ом/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 $62 \cdot \text{k}\Omega/\text{кв}$ для многослойного и с 5,9 до $362 \text{ к}\Omega/\text{кв}$ для однослоиного графена, что удовлетворяет требованиям ISO 1853:2018 к значениям удельного сопротивления для антистатических покрытий.

Результаты данной диссертационной работы также предложены для испытаний в реальных условиях космического пространства на аппаратах, запускаемых ООО «Бюро 1440» и ООО «Спутникс» (Приложение 1).

Список сокращений и словарь терминов

ХОГФ – химического осаждения из газовой фазы
 CVD – chemical vapor deposition (химического осаждения из газовой фазы)
 ITO – indium tin oxide (оксид индия-олова)
 EDS – electrodynamic dust shield (электродинамический экран)
 ЭВА – этиленвинилацетат
 ПУ – полиуретан
 ПВБ – поливинилбутират
 ТПО – термопластичный полиолефин
 ПДМС – полидиметилсилоксан
 ПММА – полиметилметакрилат
 HOMO – highest occupied molecular orbital (высшая занятая молекулярная орбиталь)
 LUMO – lowest unoccupied molecular orbital (низшая незаполненная молекулярная орбиталь)
 PEDOT – поли (3,4-этилендиокситиофен)
 УНТ – углеродные нанотрубки
 GO – оксид графена
 RGO – востановленный оксид графена
 HOPG – высокоориентированный пиролитический графит
 ДРС – динамическое рассеяние света
 BSE - backscattered-Electron (режим отраженных электронов)
 TGA - thermogravimetric analysis (термогравиметрический анализ)
 DSC - differential scanning calorimetry (дифференциальная сканирующая калориметрия)
 СЭМ - сканирующая электронная микроскопия
 RBM - режим радиального дыхания
 РФЭС - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
 ПБМА - поли(бутилметакрилат)
 ПнБМА - поли н(бутилметакрилат)
 ПтБМА - поли т(бутилметакрилат)
 FTIR - инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье
 ИК – инфракрасный
 ЯМР - Спектроскопия ядерного магнитного резонанса
 CV - коэффициент вариации
 IQR - межквартильный размах
 МС - метиленовый синий
 УФ – ультрафиолетовый
 АСМ - атомно-силовая микроскопия

Список публикаций

Основные результаты опубликованы следующих работах:

- 1- Tamboura M., Gosteva E. A. Overview of Factors Affecting Dust Deposition on Photo-voltaic Cells and Cleaning Methods // Smart Grid and Renewable Energy. 2024. – Т. 15. – №. 01. – С. 49–78. – DOI. 10.4236/sgre.2024.151004.
- 2- Щербаков 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 EA, Chichkov MV 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>

Список цитируемой литературы

1. Huang B., Zhao J., Chai J., Xue B., Zhao F., Wang X. Environmental influence assessment of China's multi-crystalline silicon (multi-Si) photovoltaic modules considering recycling process // Solar Energy. 2017. – Т. 143. – С. 132–141. – DOI. 10.1016/j.solener.2016.12.038.
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. Sayyah A., Horenstein M. N., Mazumder M. K. Energy yield loss caused by dust deposition on photovoltaic panels // Solar Energy. 2014. – Т. 107. – С. 576–604. – DOI. 10.1016/j.solener.2014.05.030.
4. Mani M., Pillai R. Impact of dust on solar photovoltaic (PV) performance: Research status, challenges and recommendations // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2010. – Т. 14. – №. 9. – С. 3124–3131. – DOI. 10.1016/j.rser.2010.07.065.
5. Javed W., Wubulikasimu Y., Figgis B., Guo B. Characterization of dust accumulated on photovoltaic panels in Doha, Qatar // Solar Energy. 2017. – Т. 142. – С. 123–135. – DOI. 10.1016/j.solener.2016.11.053.
6. Garg H. P. Effect of dirt on transparent covers in flat-plate solar energy collectors // Solar Energy. 1974. – Т. 15. – №. 4. – С. 299–302. – DOI. 10.1016/0038-092X(74)90019-X.
7. Kinch K. M., Bell J. F., Goetz W., Johnson J. R., Joseph J., Madsen M. B., Sohl-Dickstein J. Dust deposition on the decks of the Mars Exploration Rovers: 10 years of dust dynamics on the Panoramic Camera calibration targets // Earth and Space Science. 2015. – Т. 2. – №. 5. – С. 144–172. – DOI. 10.1002/2014EA000073.
8. Jong S., Auping W., Oosterveld W. T., Usanov A. The Geopolitical Impact of Climate Mitigation Policies / S. Jong, W. Auping, W. T. Oosterveld, A. Usanov, 2017.
9. Darwish Z. A., Kazem H. A., Sopian K., Al-Goul M. A., Alawadhi H. Effect of dust pollutant type on photovoltaic performance // Renewable & Sustainable Energy Reviews. 2015. – Т. 41. – С. 735–744.
10. Adebiyi A. [и др.]. A review of coarse mineral dust in the Earth system // Aeolian Research. 2023. – Т. 60. – С. 100849. – DOI. 10.1016/j.aeolia.2022.100849.
11. Chanchangi Y. N., Ghosh A., Sundaram S., Mallick T. K. An analytical indoor experimental study on the effect of soiling on PV, focusing on dust properties and PV surface material // Solar Energy. 2020. – Т. 203. – С. 46–68. – DOI. 10.1016/j.solener.2020.03.089.
12. Wu Y., Du J., Liu G., Ma D., Jia F., Klemeš J. J., Wang J. A review of self-cleaning technology to reduce dust and ice accumulation in photovoltaic power generation using superhydrophobic coating // Renewable Energy. 2022. – Т. 185. – С. 1034–1061. – DOI. 10.1016/j.renene.2021.12.123.

13. Almukhtar H., Lie T. T., Al-Shohani W. A. M., Anderson T., Al-Tameemi Z. Comprehensive Review of Dust Properties and Their Influence on Photovoltaic Systems: Electrical, Optical, Thermal Models and Experimentation Techniques // Energies. 2023. – Т. 16. – №. 8. – С. 3401. – DOI. 10.3390/en16083401.
14. Figgis B., Ennaoui A., Ahzi S., Rémond Y. Review of PV soiling particle mechanics in desert environments // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. – Т. 76. – С. 872–881. – DOI. 10.1016/j.rser.2017.03.100.
15. Guan Y., Zhang H., Xiao B., Zhou Z., Yan X. In-situ investigation of the effect of dust deposition on the performance of polycrystalline silicon photovoltaic modules // Renewable Energy. 2017. – Т. 101. – С. 1273–1284. – DOI. 10.1016/j.renene.2016.10.009.
16. Alnasser T. M. A., Mahdy A. M. J., Abass K. I., Chaichan M. T., Kazem H. A. Impact of dust ingredient on photovoltaic performance: An experimental study // Solar Energy. 2020. – Т. 195. – С. 651–659. – DOI. 10.1016/j.solener.2019.12.008.
17. Müller T., Schladitz A., Massling A., Kaaden N., Kandler K., Wiedensohler A. Spectral absorption coefficients and imaginary parts of refractive indices of Saharan dust during SAMUM-1 // Tellus B: Chemical and Physical Meteorology. 2009. – Т. 61. – №. 1. – С. 79. – DOI. 10.1111/j.1600-0889.2008.00399.x.
18. Chever L., Pavía S., Howard R. Physical properties of magnesian lime mortars // Materials and Structures. 2010. – Т. 43. – №. 1–2. – С. 283–296. – DOI. 10.1617/s11527-009-9488-9.
19. Linke C., Möhler O., Veres A., Mohácsi Á., Bozóki Z., Szabó G., Schnaiter M. Optical properties and mineralogical composition of different Saharan mineral dust samples: a laboratory study // Atmospheric Chemistry and Physics. 2006. – Т. 6. – №. 11. – С. 3315–3323. – DOI. 10.5194/acp-6-3315-2006.
20. Adıgüzel E., Subaşı N., Mumcu T. V., Ersoy A. The effect of the marble dust to the efficiency of photovoltaic panels efficiency by SVM // Energy Reports. 2023. – Т. 9. – С. 66–76. – DOI. 10.1016/j.egyr.2022.10.358.
21. Kazem H. A., Chaichan M. T. Experimental analysis of the effect of dust's physical properties on photovoltaic modules in Northern Oman // Solar Energy. 2016. – Т. 139. – С. 68–80. – DOI. 10.1016/j.solener.2016.09.019.
22. Xingcai L., Kun N. Effectively predict the solar radiation transmittance of dusty photovoltaic panels through Lambert-Beer law // Renewable Energy. 2018. – Т. 123. – С. 634–638. – DOI. 10.1016/j.renene.2018.02.046.
23. Boyle L., Flinchbaugh H., Hannigan M. P. Natural soiling of photovoltaic cover plates and the impact on transmission // Renewable Energy. 2015. – Т. 77. – С. 166–173. – DOI. 10.1016/j.renene.2014.12.006.
24. Wu Z., Yan S., Ming T., Zhao X., Zhang N. Analysis and modeling of dust accumulation-composed spherical and cubic particles on PV module relative transmittance // Sustainable Energy Technologies and Assessments. 2021. – Т. 44. – С. 101015. – DOI. 10.1016/j.seta.2021.101015.
25. Hachicha A. A., Al-Sawafta I., Ben Hamadou D. Numerical and experimental investigations of dust effect on CSP performance under United Arab Emirates weather conditions

- // Renewable Energy. 2019. – T. 143. – C. 263–276. – DOI. 10.1016/j.renene.2019.04.144.
26. The Effects of Dust and Heat on Photovoltaic Modules: Impacts and Solutions под ред. A. Al-Ahmed, Inamuddin, F. A. Al-Sulaiman, F. Khan, Cham: Springer International Publishing, 2022. [Электронный ресурс]. URL: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-030-84635-0> (дата обращения: 25.10.2023). – DOI. 10.1007/978-3-030-84635-0.
 27. Santiago I., Trillo-Montero D., Moreno-Garcia I. M., Pallarés-López V., Luna-Rodríguez J. J. Modeling of photovoltaic cell temperature losses: A review and a practice case in South Spain // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018. – T. 90. – C. 70–89. – DOI. 10.1016/j.rser.2018.03.054.
 28. Skoplaki E., Palyvos J. A. Operating temperature of photovoltaic modules: A survey of pertinent correlations // Renewable Energy. 2009. – T. 34. – №. 1. – C. 23–29. – DOI. 10.1016/j.renene.2008.04.009.
 29. Skoplaki E., Palyvos J. A. On the temperature dependence of photovoltaic module electrical performance: A review of efficiency/power correlations // Solar Energy. 2009. – T. 83. – №. 5. – C. 614–624. – DOI. 10.1016/j.solener.2008.10.008.
 30. Skoplaki E., Boudouvis A. G., Palyvos J. A. A simple correlation for the operating temperature of photovoltaic modules of arbitrary mounting // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2008. – T. 92. – №. 11. – C. 1393–1402. – DOI. 10.1016/j.solmat.2008.05.016.
 31. Del Cueto J. A. Comparison of energy production and performance from flat-plate photovoltaic module technologies deployed at fixed tilt New Orleans, LA, USA: IEEE, 2002. – C. 1523–1526. – DOI. 10.1109/PVSC.2002.1190901.
 32. Bardhi M., Grandi G., Tina G. Comparison of PV Cell Temperature Estimation by Different Thermal Power Exchange Calculation Methods 2012.
 33. Nottou G., Cristofari C., Mattei M., Poggi P. Modelling of a double-glass photovoltaic module using finite differences // Applied Thermal Engineering. 2005. – T. 25. – №. 17–18. – C. 2854–2877. – DOI. 10.1016/j.applthermaleng.2005.02.008.
 34. Tina G. M., Tang W. H., Mahdi A. J. Thermal parameter identification of photovoltaic module using genetic algorithm Edinburgh, UK: IET, 2011. – C. 21–21. – DOI. 10.1049/cp.2011.0106.
 35. Silva J. P., Nofuentes G., Muñoz J. V. Spectral Reflectance Patterns of Photovoltaic Modules and Their Thermal Effects // Journal of Solar Energy Engineering. 2010. – T. 132. – №. 4. – C. 041016. – DOI. 10.1115/1.4002246.
 36. Rawat R., Kaushik S. C., Lamba R. A review on modeling, design methodology and size optimization of photovoltaic based water pumping, standalone and grid connected system // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. – T. 57. – C. 1506–1519. – DOI. 10.1016/j.rser.2015.12.228.
 37. Goudelis G., Lazaridis P. I., Dhimish M. A Review of Models for Photovoltaic Crack and Hotspot Prediction // Energies. 2022. – T. 15. – №. 12. – C. 4303. – DOI. 10.3390/en15124303.

38. Abderrezek M., Fathi M. Experimental study of the dust effect on photovoltaic panels' energy yield // Solar Energy. 2017. – Т. 142. – С. 308–320. – DOI. 10.1016/j.solener.2016.12.040.
39. Ilse K. K., Figgis B. W., Naumann V., Hagendorf C., Bagdahn J. Fundamentals of soiling processes on photovoltaic modules // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018. – Т. 98. – С. 239–254. – DOI. 10.1016/j.rser.2018.09.015.
40. El-Shobokshy M. S., Mujahid A., Zakzouk A. K. M. Effects of dust on the performance of concentrator photovoltaic cells // IEE Proceedings I Solid State and Electron Devices. 1985. – Т. 132. – №. 1. – С. 5. – DOI. 10.1049/ip-i-1.1985.0002.
41. Liu X., Yue S., Lu L., Li J. Investigation of the Dust Scaling Behaviour on Solar Photovoltaic Panels // Journal of Cleaner Production. 2021. – Т. 295. – С. 126391. – DOI. 10.1016/j.jclepro.2021.126391.
42. Chaichan M. T., Kazem H. A., Al-Waeli A. H. A., Sopian K. The effect of dust components and contaminants on the performance of photovoltaic for the four regions in Iraq: a practical study // Renewable Energy and Environmental Sustainability. 2020. – Т. 5. – С. 3. – DOI. 10.1051/rees/2019009.
43. Ramirez C. E., Quinete N., Rojas De Astudillo L., Arroyo-Mora L. E., Seba D., Gardinali P. Elemental composition of airborne particulate matter from coastal South Florida area influenced by African dust events // Aeolian Research. 2022. – Т. 54. – С. 100774. – DOI. 10.1016/j.aeolia.2022.100774.
44. Plcoste T. Multiscale analysis of the dynamic relationship between particulate matter (PM 10) and meteorological parameters using CEEMDAN: A focus on "Godzilla" African dust event // Atmospheric Pollution Research. 2022. – Т. 13. – №. 1. – С. 101252. – DOI. 10.1016/j.apr.2021.101252.
45. Weinzierl B. [и др.]. The Saharan Aerosol Long-Range Transport and Aerosol–Cloud-Interaction Experiment: Overview and Selected Highlights // Bulletin of the American Meteorological Society. 2017. – Т. 98. – №. 7. – С. 1427–1451. – DOI. 10.1175/BAMS-D-15-00142.1.
46. Sharif S. Chemical and mineral composition of dust and its effect on the dielectric constant // IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing. 1995. – Т. 33. – №. 2. – С. 353–359. – DOI. 10.1109/36.377935.
47. Looyenga H. Dielectric constants of heterogeneous mixtures // Physica. 1965. – Т. 31. – №. 3. – С. 401–406. – DOI. 10.1016/0031-8914(65)90045-5.
48. Neelakantaswamy P. S., Chowdari B. V. R., Rajaratnam A. Estimation of permittivity of a compact crystal by dielectric measurements on its powder: A stochastic mixture model for the powder-dielectric // Journal of Physics D: Applied Physics. 1983. – Т. 16. – №. 9. – С. 1785–1799. – DOI. 10.1088/0022-3727/16/9/026.
49. Mamun M. A. A., Islam M. M., Hasanuzzaman M., Selvaraj J. Effect of tilt angle on the performance and electrical parameters of a PV module: Comparative indoor and outdoor experimental investigation // Energy and Built Environment. 2022. – Т. 3. – №. 3. – С. 278–290. – DOI. 10.1016/j.enbenv.2021.02.001.

50. Li X., Peng J., Li N., Wang M., Wang C. Study on Optimum Tilt Angles of Photovoltaic Shading Systems in Different Climatic Regions of China // Procedia Engineering. 2017. – Т. 205. – С. 1157–1164. – DOI. 10.1016/j.proeng.2017.10.185.
51. Abdeen E., Orabi M., Hasaneen E.-S. Optimum tilt angle for photovoltaic system in desert environment // Solar Energy. 2017. – Т. 155. – С. 267–280. – DOI. 10.1016/j.solener.2017.06.031.
52. Archer M. D., Hill R. Clean Electricity from Photovoltaics / M. D. Archer, R. Hill, published by imperial college press and distributed by world scientific publishing co., 2001. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/p139> (дата обращения: 06.04.2023). – DOI. 10.1142/p139.
53. Asl-Soleimani E., Farhangi S., Zabihi M. S. The effect of tilt angle, air pollution on performance of photovoltaic systems in Tehran // Renewable Energy. 2001. – Т. 24. – №. 3–4. – С. 459–468. – DOI. 10.1016/S0960-1481(01)00029-5.
54. Elminir H. K., Ghitas A. E., Hamid R. H., El-Hussainy F., Beheary M. M., Abdel-Moneim K. M. Effect of dust on the transparent cover of solar collectors // Energy Conversion and Management. 2006. – Т. 47. – №. 18–19. – С. 3192–3203. – DOI. 10.1016/j.enconman.2006.02.014.
55. Pruppacher H. R., Klett J. D. Microphysics of clouds and precipitation / H. R. Pruppacher, J. D. Klett, 2., rev.enl. ed., [Nachdr.]-е изд., Dordrecht Heidelberg: Springer, 2010. – С. 954.
56. Reid J. S., Jonsson H. H., Maring H. B., Smirnov A., Savoie D. L., Cliff S. S., Reid E. A., Livingston J. M., Meier M. M., Dubovik O., Tsay S. Comparison of size and morphological measurements of coarse mode dust particles from Africa // Journal of Geophysical Research: Atmospheres. 2003. – Т. 108. – №. D19. – С. 2002JD002485. – DOI. 10.1029/2002JD002485.
57. Clarke A. D. [и др.]. Size distributions and mixtures of dust and black carbon aerosol in Asian outflow: Physiochemistry and optical properties // Journal of Geophysical Research: Atmospheres. 2004. – Т. 109. – №. D15. – С. 2003JD004378. – DOI. 10.1029/2003JD004378.
58. McConnell C. L., Highwood E. J., Coe H., Formenti P., Anderson B., Osborne S., Nava S., Desboeufs K., Chen G., Harrison M. A. J. Seasonal variations of the physical and optical characteristics of Saharan dust: Results from the Dust Outflow and Deposition to the Ocean (DODO) experiment // Journal of Geophysical Research: Atmospheres. 2008. – Т. 113. – №. D14. – С. 2007JD009606. – DOI. 10.1029/2007JD009606.
59. Wagner F., Bortoli D., Pereira S., Costa M. J., Silva A. M., Weinzierl B., Esselborn M., Petzold A., Rasp K., Heinold B., Tegen I. Properties of dust aerosol particles transported to Portugal from the Sahara desert // Tellus B: Chemical and Physical Meteorology. 2009. – Т. 61. – №. 1. – С. 297. – DOI. 10.1111/j.1600-0889.2008.00393.x.
60. Johnson B. T., Osborne S. R. Physical and optical properties of mineral dust aerosol measured by aircraft during the GERBILS campaign // Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society. 2011. – Т. 137. – №. 658. – С. 1117–1130. – DOI. 10.1002/qj.777.

61. Weinzierl B., Sauer D., Esselborn M., Petzold A., Veira A., Rose M., Mund S., Wirth M., Ansmann A., Tesche M., Gross S., Freudenthaler V. Microphysical and optical properties of dust and tropical biomass burning aerosol layers in the Cape Verde region—an overview of the airborne in situ and lidar measurements during SAMUM-2 // Tellus B: Chemical and Physical Meteorology. 2011. – Т. 63. – №. 4. – С. 589. – DOI. 10.1111/j.1600-0889.2011.00566.x.
62. Ryder C. L. [и др.]. Coarse-mode mineral dust size distributions, composition and optical properties from AER-D aircraft measurements over the tropical eastern Atlantic // Atmospheric Chemistry and Physics. 2018. – Т. 18. – №. 23. – С. 17225–17257. – DOI. 10.5194/acp-18-17225-2018.
63. Smits A. J., Dussauge J.-P. Turbulent shear layers in supersonic flow / A. J. Smits, J.-P. Dussauge, 2nd ed-e изд., New York: Springer, 2006. – С. 410.
64. Javed W., Guo B. Effect of relative humidity on dust removal performance of electrodynamic dust shield // Journal of Electrostatics. 2020. – Т. 105. – С. 103434. – DOI. 10.1016/j.elstat.2020.103434.
65. Quan Z., Lu H., Zhao W., Zheng C., Zhu Z., Qin J., Yue M. A Review of Dust Deposition Mechanism and Self-Cleaning Methods for Solar Photovoltaic Modules // Coatings. 2022. – Т. 13. – №. 1. – С. 49. – DOI. 10.3390/coatings13010049.
66. Hegazy A. A. Effect of dust accumulation on solar transmittance through glass covers of plate-type collectors // Renewable Energy. 2001. – Т. 22. – №. 4. – С. 525–540. – DOI. 10.1016/S0960-1481(00)00093-8.
67. Ilse K. K., Figgis B. W., Werner M., Naumann V., Hagendorf C., Pöllmann H., Bagdahn J. Comprehensive analysis of soiling and cementation processes on PV modules in Qatar // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2018. – Т. 186. – С. 309–323. – DOI. 10.1016/j.solmat.2018.06.051.
68. Figgis B., Nouviaire A., Wubulikasimu Y., Javed W., Guo B., Ait-Mokhtar A., Belarbi R., Ahzi S., Rémond Y., Ennaoui A. Investigation of factors affecting condensation on soiled PV modules // Solar Energy. 2018. – Т. 159. – С. 488–500. – DOI. 10.1016/j.solener.2017.10.089.
69. Ilse K. K., Rabanal J., Schonleber L., Khan M. Z., Naumann V., Hagendorf C., Bagdahn J. Comparing Indoor and Outdoor Soiling Experiments for Different Glass Coatings and Microstructural Analysis of Particle Caking Processes // IEEE Journal of Photovoltaics. 2018. – Т. 8. – №. 1. – С. 203–209. – DOI. 10.1109/JPHOTOV.2017.2775439.
70. Burgo T. A. D. L., Rezende C. A., Bertazzo S., Galembeck A., Galembeck F. Electric potential decay on polyethylene: Role of atmospheric water on electric charge build-up and dissipation // Journal of Electrostatics. 2011. – Т. 69. – №. 4. – С. 401–409. – DOI. 10.1016/j.elstat.2011.05.005.
71. Elajnaf A., Carter P., Rowley G. The Effect of Relative Humidity on Electrostatic Charge Decay of Drugs and Excipient Used in Dry Powder Inhaler Formulation // Drug Development and Industrial Pharmacy. 2007. – Т. 33. – №. 9. – С. 967–974. – DOI. 10.1080/03639040601134207.

72. Sayyah A., Crowell D. R., Raychowdhury A., Horenstein M. N., Mazumder M. K. An experimental study on the characterization of electric charge in electrostatic dust removal // *Journal of Electrostatics*. 2017. – Т. 87. – С. 173–179. – DOI. 10.1016/j.elstat.2017.04.001.
73. Smestad G. P. [и др.]. Modelling photovoltaic soiling losses through optical characterization // *Scientific Reports*. 2020. – Т. 10. – №. 1. – С. 58. – DOI. 10.1038/s41598-019-56868-z.
74. Al Garni H. Z. The Impact of Soiling on PV Module Performance in Saudi Arabia // *Energies*. 2022. – Т. 15. – №. 21. – С. 8033. – DOI. 10.3390/en15218033.
75. Tanesab J., Parlevliet D., Whale J., Urmee T. Dust Effect and its Economic Analysis on PV Modules Deployed in a Temperate Climate Zone // *Energy Procedia*. 2016. – Т. 100. – С. 65–68. – DOI. 10.1016/j.egypro.2016.10.154.
76. Cuddihy E. F. Theoretical considerations of soil retention // *Solar Energy Materials*. 1980. – Т. 3. – №. 1–2. – С. 21–33. – DOI. 10.1016/0165-1633(80)90047-7.
77. Zjavka L. Solar and Wind Quantity 24 h—Series Prediction Using PDE-Modular Models Gradually Developed according to Spatial Pattern Similarity // *Energies*. 2023. – Т. 16. – №. 3. – С. 1085. – DOI. 10.3390/en16031085.
78. Mekhilef S., Saidur R., Kamalisarvestani M. Effect of dust, humidity and air velocity on efficiency of photovoltaic cells // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012. – Т. 16. – №. 5. – С. 2920–2925. – DOI. 10.1016/j.rser.2012.02.012.
79. El-Nashar A. M. The effect of dust accumulation on the performance of evacuated tube collectors // *Solar Energy*. 1994. – Т. 53. – №. 1. – С. 105–115. – DOI. 10.1016/S0038-092X(94)90610-6.
80. Van Der Does M., Korte L. F., Munday C. I., Brummer G.-J. A., Stuut J.-B. W. Particle size traces modern Saharan dust transport and deposition across the equatorial North Atlantic // *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2016. – Т. 16. – №. 21. – С. 13697–13710. – DOI. 10.5194/acp-16-13697-2016.
81. Kok J. F., Ridley D. A., Zhou Q., Miller R. L., Zhao C., Heald C. L., Ward D. S., Albani S., Haustein K. Smaller desert dust cooling effect estimated from analysis of dust size and abundance // *Nature Geoscience*. 2017. – Т. 10. – №. 4. – С. 274–278. – DOI. 10.1038/ngeo2912.
82. Adebiyi A. A., Kok J. F. Climate models miss most of the coarse dust in the atmosphere // *Science Advances*. 2020. – Т. 6. – №. 15. – С. eaaz9507. – DOI. 10.1126/sci-adv.aaz9507.
83. Di Biagio C., Boucher H., Caquineau S., Chevaillier S., Cuesta J., Formenti P. Variability of the infrared complex refractive index of African mineral dust: experimental estimation and implications for radiative transfer and satellite remote sensing // *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2014. – Т. 14. – №. 20. – С. 11093–11116. – DOI. 10.5194/acp-14-11093-2014.
84. Li L. [и др.]. Aerosols/Atmospheric Modelling/Troposphere/Physics (physical properties and processes). Quantifying the range of the dust direct radiative effect due to source mineralogy uncertainty. 2020 – DOI. 10.5194/acp-2020-547.

85. Mahowald N. M. [и др.]. Observed 20th century desert dust variability: impact on climate and biogeochemistry // Atmospheric Chemistry and Physics. 2010. – Т. 10. – №. 22. – С. 10875–10893. – DOI. 10.5194/acp-10-10875-2010.
86. Hooper J., Marx S. A global doubling of dust emissions during the Anthropocene? // Global and Planetary Change. 2018. – Т. 169. – С. 70–91. – DOI. 10.1016/j.gloplacha.2018.07.003.
87. Kok J. F., Storelvmo T., Karydis V. A., Adebiyi A. A., Mahowald N. M., Evan A. T., He C., Leung D. M. Mineral dust aerosol impacts on global climate and climate change // Nature Reviews Earth & Environment. 2023. – Т. 4. – №. 2. – С. 71–86. – DOI. 10.1038/s43017-022-00379-5.
88. Stanelle T., Bey I., Raddatz T., Reick C., Tegen I. Anthropogenically induced changes in twentieth century mineral dust burden and the associated impact on radiative forcing // Journal of Geophysical Research: Atmospheres. 2014. – Т. 119. – №. 23. – DOI. 10.1002/2014JD022062.
89. Kok J. F., Ward D. S., Mahowald N. M., Evan A. T. Global and regional importance of the direct dust-climate feedback // Nature Communications. 2018. – Т. 9. – №. 1. – С. 241. – DOI. 10.1038/s41467-017-02620-y.
90. Cabanillas R. E., Munguía H. Dust accumulation effect on efficiency of Si photovoltaic modules // Journal of Renewable and Sustainable Energy. 2011. – Т. 3. – №. 4. – С. 043114. – DOI. 10.1063/1.3622609.
91. Jiang H., Lu L., Sun K. Experimental investigation of the impact of airborne dust deposition on the performance of solar photovoltaic (PV) modules // Atmospheric Environment. 2011. – Т. 45. – №. 25. – С. 4299–4304. – DOI. 10.1016/j.atmosenv.2011.04.084.
92. Appels R., Muthirayan B., Beerten A., Paesen R., Driesen J., Poortmans J. The effect of dust deposition on photovoltaic modules Austin, TX, USA: IEEE, 2012. – С. 001886–001889. – DOI. 10.1109/PVSC.2012.6317961.
93. Hee J. Y., Kumar L. V., Danner A. J., Yang H., Bhatia C. S. The Effect of Dust on Transmission and Self-cleaning Property of Solar Panels // Energy Procedia. 2012. – Т. 15. – С. 421–427. – DOI. 10.1016/j.egypro.2012.02.051.
94. Corn M. The Adhesion of Solid Particles to Solid Surfaces, I. a Review // Journal of the Air Pollution Control Association. 1961. – Т. 11. – №. 11. – С. 523–528. – DOI. 10.1080/00022470.1961.10468032.
95. 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. – Т. 191. – С. 413–421. – DOI. 10.1016/j.solmat.2018.11.031.
96. Herrmann W., Polke R. Der Wasserdampfeinfluß auf die Zugfestigkeit von Preßlingen // Chemie Ingenieur Technik. 1971. – Т. 43. – №. 13. – С. 764–768. – DOI. 10.1002/cite.330431307.
97. Schubert H. Kapillardruck und Zugfestigkeit von feuchten Haufwerken aus körnigen Stoffen // Chemie Ingenieur Technik. 1973. – Т. 45. – №. 6. – С. 396–401. – DOI. 10.1002/cite.330450613.

98. Podczeck F., Newton J. M., James M. B. Influence of Relative Humidity of Storage Air on the Adhesion and Autoadhesion of Micronized Particles to Particulate and Compacted Powder Surfaces // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1997. – Т. 187. – №. 2. – С. 484–491. – DOI. 10.1006/jcis.1996.4684.
99. Jones R., Pollock H. M., Cleaver J. A. S., Hodges C. S. Adhesion Forces between Glass and Silicon Surfaces in Air Studied by AFM: Effects of Relative Humidity, Particle Size, Roughness, and Surface Treatment // *Langmuir*. 2002. – Т. 18. – №. 21. – С. 8045–8055. – DOI. 10.1021/la0259196.
100. Price R., Young P. M., Edge S., Staniforth J. N. The influence of relative humidity on particulate interactions in carrier-based dry powder inhaler formulations // *International Journal of Pharmaceutics*. 2002. – Т. 246. – №. 1–2. – С. 47–59. – DOI. 10.1016/S0378-5173(02)00359-9.
101. Cleaver J. A. S., Tyrrell J. W. G. The Influence of Relative Humidity on Particle Adhesion – a Review of Previous Work and the Anomalous Behaviour of Soda-lime Glass // *KONA Powder and Particle Journal*. 2004. – Т. 22. – №. 0. – С. 9–22. – DOI. 10.14356/kona.2004008.
102. Butt H.-J., Kappl M. Normal capillary forces // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009. – Т. 146. – №. 1–2. – С. 48–60. – DOI. 10.1016/j.cis.2008.10.002.
103. Bocquet L., Charlaix E., Ciliberto S., Crassous J. Moisture-induced ageing in granular media and the kinetics of capillary condensation // *Nature*. 1998. – Т. 396. – №. 6713. – С. 735–737. – DOI. 10.1038/25492.
104. Halsey T. C., Levine A. J. How Sandcastles Fall // *Physical Review Letters*. 1998. – Т. 80. – №. 14. – С. 3141–3144. – DOI. 10.1103/PhysRevLett.80.3141.
105. Figgis B., Brophy B. PV Coatings and Particle Adhesion Forces 2015.
106. Rabinovich Y. I., Adler J. J., Esayanur M. S., Ata A., Singh R. K., Moudgil B. M. Capillary forces between surfaces with nanoscale roughness // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2002. – Т. 96. – №. 1–3. – С. 213–230. – DOI. 10.1016/S0001-8686(01)00082-3.
107. Moutinho H. R., Jiang C.-S., To B., Perkins C., Muller M., Al-Jassim M. M., Simpson L. Adhesion mechanisms on solar glass: Effects of relative humidity, surface roughness, and particle shape and size // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017. – Т. 172. – С. 145–153. – DOI. 10.1016/j.solmat.2017.07.026.
108. Gauthier E., Alvo E., Dejeu O., Tamadazte B., Rougeot P., Regnier Analysis and Specificities of Adhesive Forces Between Microscale and Nanoscale // *IEEE Transactions on Automation Science and Engineering*. 2013. – Т. 10. – №. 3. – С. 562–570. – DOI. 10.1109/TASE.2013.2248150.
109. Bowling R. A. An Analysis of Particle Adhesion on Semiconductor Surfaces // *Journal of The Electrochemical Society*. 1985. – Т. 132. – №. 9. – С. 2208–2214. – DOI. 10.1149/1.2114320.
110. Sternovsky Z., Horányi M., Robertson S. Charging of dust particles on surfaces // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2001. – Т. 19. – №. 5. – С. 2533–2541. – DOI. 10.1116/1.1392398.

111. Deputatova L. V., Filinov V. S., Lapitsky D. S., Pecherkin V. Y., Syrovatka R. A., Vasilyak L. M., Vladimirov V. I. Measurement of the charge of a single dust particle // Journal of Physics: Conference Series. 2015. – T. 653. – C. 012129. – DOI. 10.1088/1742-6596/653/1/012129.
112. Tamboura M., Gosteva E. A. Overview of Factors Affecting Dust Deposition on Photovoltaic Cells and Cleaning Methods // Smart Grid and Renewable Energy. 2024. – T. 15. – №. 01. – C. 49–78. – DOI. 10.4236/sgre.2024.151004.
113. Nicoll K. A., Harrison R. G., Ulanowski Z. Observations of Saharan dust layer electrification // Environmental Research Letters. 2011. – T. 6. – №. 1. – C. 014001. – DOI. 10.1088/1748-9326/6/1/014001.
114. Renard J.-B., Dulac F., Durand P., Bourgeois Q., Denjean C., Vignelles D., Couté B., Jeannot M., Verdier N., Mallet M. In situ measurements of desert dust particles above the western Mediterranean Sea with the balloon-borne Light Optical Aerosol Counter/sizer (LOAC) during the ChArMEx campaign of summer 2013 // Atmospheric Chemistry and Physics. 2018. – T. 18. – №. 5. – C. 3677–3699. – DOI. 10.5194/acp-18-3677-2018.
115. Huang Y., Kok J. F., Kandler K., Lindqvist H., Nousiainen T., Sakai T., Adebiyi A., Jokinen O. Climate Models and Remote Sensing Retrievals Neglect Substantial Desert Dust Asphericity // Geophysical Research Letters. 2020. – T. 47. – №. 6. – C. e2019GL086592. – DOI. 10.1029/2019GL086592.
116. Mallios S. A., Daskalopoulou V., Amiridis V. Modeling of the electrical interaction between desert dust particles and the Earth's atmosphere // Journal of Aerosol Science. 2022. – T. 165. – C. 106044. – DOI. 10.1016/j.jaerosci.2022.106044.
117. Soklič A., Tasbihi M., Kete M., Štangar U. L. Deposition and possible influence of a self-cleaning thin TiO₂/SiO₂ film on a photovoltaic module efficiency // Catalysis Today. 2015. – T. 252. – C. 54–60. – DOI. 10.1016/j.cattod.2014.10.021.
118. Todorova N., Giannakopoulou T., Pomoni K., Yu J., Vaimakis T., Trapalis C. Photocatalytic NO_x oxidation over modified ZnO/TiO₂ thin films // Catalysis Today. 2015. – T. 252. – C. 41–46. – DOI. 10.1016/j.cattod.2014.11.008.
119. Syafiq A., Pandey A. K., Adzman N. N., Rahim N. A. Advances in approaches and methods for self-cleaning of solar photovoltaic panels // Solar Energy. 2018. – T. 162. – C. 597–619. – DOI. 10.1016/j.solener.2017.12.023.
120. Sims R., Biris A., Wilson J., Yurteri C., Mazumder M. K., Calle C., Buhler C. Development of a transparent self-cleaning dust shield for solar panels // Proc. ESA-IEEE Joint Meeting Electrostatics. 2003.
121. Calle C., Buhler C., Mantovani J., Clements J., Chen A., Mazumder M. K., Biris A., Nowicki A. Electrodynamic Dust Shield for Solar Panels on Mars 2004.
122. Deschamps C., Simpson N., Dornbusch M. Antistatic properties of clearcoats by the use of special additives // Journal of Coatings Technology and Research. 2020. – T. 17. – №. 3. – C. 693–710. – DOI. 10.1007/s11998-019-00283-6.

123. Bergström L. Hamaker constants of inorganic materials // Advances in Colloid and Interface Science. 1997. – Т. 70. – С. 125–169. – DOI. 10.1016/S0001-8686(97)00003-1.
124. Ensikat H. J., Ditsche-Kuru P., Neinhuis C., Barthlott W. Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus leaf // Beilstein Journal of Nanotechnology. 2011. – Т. 2. – С. 152–161. – DOI. 10.3762/bjnano.2.19.
125. Jalili Jamshidian F., Gorjani S., Far M. An Overview of Solar Thermal Power Generation Systems 2018. – Т. 3. – С. 301–312.
126. Salamah T., Ramahi A., Alamara K., Juaidi A., Abdallah R., Abdelkareem M. A., Amer E.-C., Olabi A. G. Effect of dust and methods of cleaning on the performance of solar PV module for different climate regions: Comprehensive review // Science of The Total Environment. 2022. – Т. 827. – С. 154050. – DOI. 10.1016/j.scitotenv.2022.154050.
127. Adak D., Bhattacharyya R., Saha H., Maiti P. S. Sol-gel processed silica based highly transparent self-cleaning coatings for solar glass covers // Materials Today: Proceedings. 2020. – Т. 33. – С. 2429–2433. – DOI. 10.1016/j.matpr.2020.01.331.
128. Carneiro J. O., Teixeira V., Portinha A., Magalhães A., Coutinho P., Tavares C. J., Newton R. Iron-doped photocatalytic TiO₂ sputtered coatings on plastics for self-cleaning applications // Materials Science and Engineering: B. 2007. – Т. 138. – №. 2. – С. 144–150. – DOI. 10.1016/j.mseb.2005.08.130.
129. Wang P., Xie J., Ni L., Wan L., Ou K., Zheng L., Sun K. Reducing the effect of dust deposition on the generating efficiency of solar PV modules by super-hydrophobic films // Solar Energy. 2018. – Т. 169. – С. 277–283. – DOI. 10.1016/j.solener.2017.12.052.
130. Fu G., Vary P. S., Lin C.-T. Anatase TiO₂ Nanocomposites for Antimicrobial Coatings // The Journal of Physical Chemistry B. 2005. – Т. 109. – №. 18. – С. 8889–8898. – DOI. 10.1021/jp0502196.
131. 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.
132. 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.
133. Mohamed A. M. A., Abdullah A. M., Younan N. A. Corrosion behavior of super-hydrophobic surfaces: A review // Arabian Journal of Chemistry. 2015. – Т. 8. – №. 6. – С. 749–765. – DOI. 10.1016/j.arabjc.2014.03.006.
134. Dalton J. S., Janes P. A., Jones N. G., Nicholson J. A., Hallam K. R., Allen G. C. Photocatalytic oxidation of NO x gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach // Environmental Pollution. 2002. – Т. 120. – №. 2. – С. 415–422. – DOI. 10.1016/S0269-7491(02)00107-0.

135. Nahar N. M., Gupta J. P. Effect of dust on transmittance of glazing materials for solar collectors under arid zone conditions of India // Solar & Wind Technology. 1990. – T. 7. – №. 2–3. – C. 237–243. – DOI. 10.1016/0741-983X(90)90092-G.
136. Caron J. R., Littmann B. Direct Monitoring of Energy Lost Due to Soiling on First Solar Modules in California // IEEE Journal of Photovoltaics. 2013. – T. 3. – №. 1. – C. 336–340. – DOI. 10.1109/JPHOTOV.2012.2216859.
137. Dahlioui D., Traore L., Laarabi B., Barhdadi A. Ecological cleaning of PV panels by exploitation of dew water in Morocco // Materials Today: Proceedings. 2022. – T. 66. – C. 130–134. – DOI. 10.1016/j.matpr.2022.04.024.
138. Anderson C. B., Picotti G., Schmidt T., Cholette M. E., Bern G., Steinberg T. A., Manzolini G. The impact of condensation on solar collector soiling: An experimental study // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2024. – T. 275. – C. 112998. – DOI. 10.1016/j.solmat.2024.112998.
139. Hottel H., Woertz B. Performance of flat-plate solar-heat 1942.
140. Aljaghoub H., Abumadi F., AlMallahi M. N., Obaideen K., Alami A. H. Solar PV cleaning techniques contribute to Sustainable Development Goals (SDGs) using Multi-criteria decision-making (MCDM): Assessment and review // International Journal of Thermofluids. 2022. – T. 16. – C. 100233. – DOI. 10.1016/j.ijft.2022.100233.
141. Mahmoud M., Pullen K., Ramadan M., Baroutaji A., Abdelkareem M. A., Olabi A.-G., Naher S. Phase Change Materials Integrated Into Solar Parabolic Collectors Elsevier, 2022. – C. 613–620. – DOI. 10.1016/B978-0-12-815732-9.00084-X.
142. Kazem H. A., Chaichan M. T., Al-Waeli A. H. A., Sopian K. A review of dust accumulation and cleaning methods for solar photovoltaic systems // Journal of Cleaner Production. 2020. – T. 276. – C. 123187. – DOI. 10.1016/j.jclepro.2020.123187.
143. Badi H. A., Boland J., Bruce D., Albadi M. Dust Event Impact on Photovoltaic Systems : Role of humidity in soiling and self-cleaning Oshawa, ON: IEEE, 2018. – C. 342–345. – DOI. 10.1109/SEGE.2018.8499442.
144. Arabatzis I., Todorova N., Fasaki I., Tsesmeli C., Peppas A., Li W. X., Zhao Z. Photocatalytic, self-cleaning, antireflective coating for photovoltaic panels: Characterization and monitoring in real conditions // Solar Energy. 2018. – T. 159. – C. 251–259. – DOI. 10.1016/j.solener.2017.10.088.
145. Yu H., Zhang K., Rossi C. Experimental Study of the Photocatalytic Degradation of Formaldehyde in Indoor Air using a Nano-particulate Titanium Dioxide Photocatalyst // Indoor and Built Environment. 2007. – T. 16. – №. 6. – C. 529–537. – DOI. 10.1177/1420326X07083513.
146. Zaihidee F. M., Mekhilef S., Seyedmahmoudian M., Horan B. Dust as an unalterable deteriorative factor affecting PV panel's efficiency: Why and how // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. – T. 65. – C. 1267–1278. – DOI. 10.1016/j.rser.2016.06.068.

147. Rifai A., Abu-Dheir N., Khaled M., Al-Aqeeli N., Sami Yilbas B. Characteristics of oil impregnated hydrophobic glass surfaces in relation to self-cleaning of environmental dust particles // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2017. – T. 171. – C. 8–15. – DOI. 10.1016/j.solmat.2017.06.017.
148. Pedrazzi S., Allesina G., Muscio A. Are Nano-Composite Coatings the Key for Photovoltaic Panel Self-Maintenance: An Experimental Evaluation // Energies. 2018. – T. 11. – №. 12. – C. 3448. – DOI. 10.3390/en11123448.
149. 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. – T. 38. – C. 100740. – DOI. 10.1016/j.esr.2021.100740.
150. Maghami M. R., Hizam H., Gomes C., Radzi M. A., Rezadad M. I., Hajighorbani S. Power loss due to soiling on solar panel: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. – T. 59. – C. 1307–1316. – DOI. 10.1016/j.rser.2016.01.044.
151. Burger S. P., Jenkins J. D., Huntington S. C., Perez-Arriaga I. J. Why Distributed?: A Critical Review of the Tradeoffs Between Centralized and Decentralized Resources // IEEE Power and Energy Magazine. 2019. – T. 17. – №. 2. – C. 16–24. – DOI. 10.1109/MPE.2018.2885203.
152. Kant K., Shukla A., Sharma A., Biwole P. H. Thermal response of poly-crystalline silicon photovoltaic panels: Numerical simulation and experimental study // Solar Energy. 2016. – T. 134. – C. 147–155. – DOI. 10.1016/j.solener.2016.05.002.
153. Khadka N., Bista A., Adhikari B., Shrestha A., Bista D., Adhikary B. Current Practices of Solar Photovoltaic Panel Cleaning System and Future Prospects of Machine Learning Implementation // IEEE Access. 2020. – T. 8. – C. 135948–135962. – DOI. 10.1109/ACCESS.2020.3011553.
154. Al-Dhaheri S. M., Lamont L. A., El-Chaar L., Al-Ameri O. A. Automated design for boosting offshore Photovoltaic (PV) performance New Orleans, LA, USA: IEEE, 2010. – C. 1–6. – DOI. 10.1109/TDC.2010.5484258.
155. Al-Qubaisi E. M., Al-Ameri M. A., Alobaidi A., Rabia M., El Chaar L., Lamont L. Microcontroller based dust cleaning system for a standalone photovoltaic system / E. M. Al-Qubaisi, M. A. Al-Ameri, A. Alobaidi, M. Rabia, L. El Chaar, L. Lamont, 2009. – C. 1.
156. Lu X., Zhang Q., Hu J. A linear piezoelectric actuator based solar panel cleaning system // Energy. 2013. – T. 60. – C. 401–406. – DOI. 10.1016/j.energy.2013.07.058.
157. Adothu B., Bhatt P., Zele S., Oderkerk J., Costa F. R., Mallick S. Investigation of newly developed thermoplastic polyolefin encapsulant principle properties for the c-Si PV module application // Materials Chemistry and Physics. 2020. – T. 243. – C. 122660. – DOI. 10.1016/j.matchemphys.2020.122660.
158. Kumar Trivedi H., Meshram A., Gupta R. Removal of encapsulant Ethylene-vinyl acetate (EVA) from solar cells of photovoltaic modules (PVMs) // Materials Today: Proceedings. 2024. – T. 112. – C. 73–76. – DOI. 10.1016/j.matpr.2023.08.109.

159. Li X., Liu H., You J., Diao H., Zhao L., Wang W. Back EVA recycling from c-Si photovoltaic module without damaging solar cell via laser irradiation followed by mechanical peeling // Waste Management. 2022. – T. 137. – C. 312–318. – DOI. 10.1016/j.wasman.2021.11.024.
160. Jin J., Chen S., Zhang J. UV aging behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) with different vinyl acetate contents // Polymer Degradation and Stability. 2010. – T. 95. – №. 5. – C. 725–732. – DOI. 10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.020.
161. Badiee A., Ashcroft I. A., Wildman R. D. The thermo-mechanical degradation of ethylene vinyl acetate used as a solar panel adhesive and encapsulant // International Journal of Adhesion and Adhesives. 2016. – T. 68. – C. 212–218. – DOI. 10.1016/j.ijadhadh.2016.03.008.
162. Pern F. J., Glick S. H. Thermal processing of EVA encapsulants and effects of formulation additives [for solar cells] Washington, DC, USA: IEEE, 1996. – C. 1251–1254. – DOI. 10.1109/PVSC.1996.564359.
163. Horenstein M. N., Mazumder M. K., Sumner R. C., Stark J., Abuhamed T., Boxman R. Modeling of Trajectories in an Electrodynamic Screen for Obtaining Maximum Particle Removal Efficiency // IEEE Transactions on Industry Applications. 2013. – T. 49. – №. 2. – C. 707–713. – DOI. 10.1109/TIA.2013.2244192.
164. Mazumder M., Horenstein M., Stark J., Hudelson J. N., Sayyah A., Heiling C., Yellowhair J. Electrodynamic removal of dust from solar mirrors and its applications in concentrated solar power (CSP) plants Vancouver, BC, Canada: IEEE, 2014. – C. 1–7. – DOI. 10.1109/IAS.2014.6978347.
165. Alghamdi, Bahaj, Blunden, Wu Dust Removal from Solar PV Modules by Automated Cleaning Systems // Energies. 2019. – T. 12. – №. 15. – C. 2923. – DOI. 10.3390/en12152923.
166. Sarver T., Al-Qaraghuli A., Kazmerski L. L. A comprehensive review of the impact of dust on the use of solar energy: History, investigations, results, literature, and mitigation approaches // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. – T. 22. – C. 698–733. – DOI. 10.1016/j.rser.2012.12.065.
167. Boratto M. H., Ramos R. A., Congiu M., Graeff C. F. O., Scalvi L. V. A. Memristive behavior of the SnO₂/TiO₂ interface deposited by sol–gel // Applied Surface Science. 2017. – T. 410. – C. 278–281. – DOI. 10.1016/j.apsusc.2017.03.132.
168. Huang X., Lin Y., Fang G. Thermal properties of polyvinyl butyral/graphene composites as encapsulation materials for solar cells // Solar Energy. 2018. – T. 161. – C. 187–193. – DOI. 10.1016/j.solener.2017.12.051.
169. Behúnová A., Knapčíková L., Behún M., Mandičák T., Mésároš P. Intelligent Designing and Increasing the Variability of Healthy Residential Buildings by Customizing Recycled Polyvinyl Butyral // Sustainability. 2021. – T. 13. – №. 16. – C. 9073. – DOI. 10.3390/su13169073.
170. Ahmad J., Bazaka K., Anderson L. J., White R. D., Jacob M. V. Materials and methods for encapsulation of OPV: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. – T. 27. – C. 104–117. – DOI. 10.1016/j.rser.2013.06.027.

171. Huang L.-M., Hsu S. H.-Y., Lai R.-C., Lin F.-M., Peng C.-Y., Yeh F.-Y. Physical Properties of EVA and PVB Encapsulant Materials for Thin Film Photovoltaic Module Applications 2008.
172. Segbefia O. K., Imenes A. G., Sætre T. O. Moisture ingress in photovoltaic modules: A review // Solar Energy. 2021. – Т. 224. – С. 889–906. – DOI. 10.1016/j.solener.2021.06.055.
173. Yin H., Zadshir M., Pao F. Solar cell manufacture and module packaging Elsevier, 2022. – С. 129–193. – DOI. 10.1016/B978-0-12-821064-2.00012-2.
174. Gaddam S. K., Pothu R., Boddula R. Advanced polymer encapsulates for photovoltaic devices – A review // Journal of Materomics. 2021. – Т. 7. – №. 5. – С. 920–928. – DOI. 10.1016/j.jmat.2021.04.004.
175. Wang Y., Ahmad I., Leung T., Lin J., Chen W., Liu F., Ng A. M. C., Zhang Y., Djurišić A. B. Encapsulation and Stability Testing of Perovskite Solar Cells for Real Life Applications // ACS Materials Au. 2022. – Т. 2. – №. 3. – С. 215–236. – DOI. 10.1021/acsmaterialsau.1c00045.
176. Kempe M. Overview of scientific issues involved in selection of polymers for PV applications Seattle, WA, USA: IEEE, 2011. – С. 000085–000090. – DOI. 10.1109/PVSC.2011.6185851.
177. Aitola K., Gava Sonai G., Markkanen M., Jaqueline Kaschuk J., Hou X., Miettunen K., Lund P. D. Encapsulation of commercial and emerging solar cells with focus on perovskite solar cells // Solar Energy. 2022. – Т. 237. – С. 264–283. – DOI. 10.1016/j.solener.2022.03.060.
178. Alshammari A. A., Salilih E. M., Almatrafi E., Rady M. Polymeric coatings for passive radiative cooling of PV modules in hot and humid weather: Design, optimization, and performance evaluation // Case Studies in Thermal Engineering. 2024. – Т. 57. – С. 104341. – DOI. 10.1016/j.csite.2024.104341.
179. Tracy J., Bosco N., Delgado C., Dauskardt R. Durability of ionomer encapsulants in photovoltaic modules // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2020. – Т. 208. – С. 110397. – DOI. 10.1016/j.solmat.2020.110397.
180. Ali U., Karim K. J. Bt. A., Buang N. A. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA) // Polymer Reviews. 2015. – Т. 55. – №. 4. – С. 678–705. – DOI. 10.1080/15583724.2015.1031377.
181. Hughes D., Spence M., Thomas S. K., Apanavicius R., Griffiths C., Carnie M. J., Tsoi W. C. Effectiveness of poly(methyl methacrylate) spray encapsulation for perovskite solar cells // Journal of Physics: Energy. 2024. – Т. 6. – №. 2. – С. 025001. – DOI. 10.1088/2515-7655/ad20f5.
182. Hsu H.-C., Hong S.-T., Wu S.-H., Shih C.-F. A poly(methyl methacrylate)-encapsulated perovskite solar antenna with a long lifespan // Organic Electronics. 2023. – Т. 114. – С. 106748. – DOI. 10.1016/j.orgel.2023.106748.
183. V.G. Mohan B., Mayandi J., Pearce J. M., Muniasamy K., Veerapandy V. Demonstration of a simple encapsulation technique for prototype silicon solar cells // Materials Letters. 2020. – Т. 274. – С. 128028. – DOI. 10.1016/j.matlet.2020.128028.

184. Ocaña L., Montes C., González-Díaz B., González-Pérez S., Llarena E. Evaluation of Ethylene-Vinyl Acetate, Methyl Methacrylate, and Polyvinylidene Fluoride as Encapsulating Materials for Perovskite-Based Solar Cells, Using the Low-Temperature Encapsulation Method in a Cleanroom Environment // Energies. 2023. – T. 17. – №. 1. – C. 60. – DOI. 10.3390/en17010060.
185. Conforti P. F., Yingling Y. G., Garrison B. J. Computational studies of ultraviolet ablation of poly(methyl methacrylate) // Journal of Physics: Conference Series. 2007. – T. 59. – C. 322–327. – DOI. 10.1088/1742-6596/59/1/068.
186. Althumairi N. A., El-Bashir S. New PMMA-InP/ZnS nanohybrid coatings for improving the performance of c-Si photovoltaic cells // e-Polymers. 2024. – T. 24. – №. 1. – C. 20240030. – DOI. 10.1515/epoly-2024-0030.
187. Zahid M. A., Park H., Cho Y. H., Yi J. Plasma etched PMMA/CaF₂ anti-reflection coating for light weight PV module // Optical Materials. 2021. – T. 112. – C. 110813. – DOI. 10.1016/j.optmat.2021.110813.
188. Chen J. Y., Chang W.-L., Huang C. K., Sun K. W. Biomimetic nanostructured antireflection coating and its application on crystalline silicon solar cells // Optics Express. 2011. – T. 19. – №. 15. – C. 14411. – DOI. 10.1364/OE.19.014411.
189. Chu Q.-Q., Sun Z., Wang D., Cheng B., Wang H., Wong C.-P., Fang B. Encapsulation: The path to commercialization of stable perovskite solar cells // Matter. 2023. – T. 6. – №. 11. – C. 3838–3863. – DOI. 10.1016/j.matt.2023.08.016.
190. Zhang H., Shi J., Zhu L., Luo Y., Li D., Wu H., Meng Q. Polystyrene stabilized perovskite component, grain and microstructure for improved efficiency and stability of planar solar cells // Nano Energy. 2018. – T. 43. – C. 383–392. – DOI. 10.1016/j.nanoen.2017.11.024.
191. Li M., Yan X., Kang Z., Huan Y., Li Y., Zhang R., Zhang Y. Hydrophobic Polystyrene Passivation Layer for Simultaneously Improved Efficiency and Stability in Perovskite Solar Cells // ACS Applied Materials & Interfaces. 2018. – T. 10. – №. 22. – C. 18787–18795. – DOI. 10.1021/acsami.8b04776.
192. Peter Amalathas A., Alkaisi M. Nanostructures for Light Trapping in Thin Film Solar Cells // Micromachines. 2019. – T. 10. – №. 9. – C. 619. – DOI. 10.3390/mi10090619.
193. Castro Monsores K. G. D., Silva A. O. D., Sant' Ana Oliveira S. D., Weber R. P., Filho P. F., Monteiro S. N. Influence of ultraviolet radiation on polystyrene // Journal of Materials Research and Technology. 2021. – T. 13. – C. 359–365. – DOI. 10.1016/j.jmrt.2021.04.035.
194. Tachibana T., Shirasawa K., Tanahashi K. Development of lightweight and flexible crystalline silicon solar cell modules with PET film cover for high reliability in high temperature and humidity conditions // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2023. – T. 262. – C. 112541. – DOI. 10.1016/j.solmat.2023.112541.
195. Vasylius M., Tadžijevas A., Šapalas D., Kartašovas V., Janutėnienė J., Mažeika P. Degradation of Mechanical Properties of A-PET Films after UV Aging // Polymers. 2023. – T. 15. – №. 20. – C. 4166. – DOI. 10.3390/polym15204166.

196. Sang T., Wallis C. J., Hill G., Britovsek G. J. P. Polyethylene terephthalate degradation under natural and accelerated weathering conditions // European Polymer Journal. 2020. – Т. 136. – С. 109873. – DOI. 10.1016/j.eurpolymj.2020.109873.
197. Starokadomsky D., Reshetnyk M., Matveeva L. Structure and characteristics of epoxy composites with microdispersed cement filler // Plasticheskie massy. 2020. – Т. 1. – №. 11–12. – С. 23–27. – DOI. 10.35164/0554-2901-2020-11-12-23-27.
198. Acevedo-Gómez D., Velásquez-López A., Osorio-Gómez G., Mejía-Gutiérrez R. Influence of epoxy resin as encapsulation material of silicon photovoltaic cells on maximum current // MATEC Web of Conferences. 2017. – Т. 108. – С. 14001. – DOI. 10.1051/matecconf/201710814001.
199. Soares G. A., Bicalho I. S., Castro-Hermosa S., Corrêa L. D. Q., Miranda B. H. S., Marques A. D. S., Fernandes S. L., Cunha T., De Freitas V. V., Vilaça R. D. Q., Wouk L., Bagnis D. A comparative study of acrylic and epoxy-based adhesives for perovskite solar cells encapsulation // Solar Energy. 2024. – Т. 273. – С. 112496. – DOI. 10.1016/j.solener.2024.112496.
200. Naveen R., Kumar M., Ramesh M., Abinaya R., Prasath M. An investigation on effect of ultraviolet (UV) rays on mechanical properties of epoxy laminates // Materials Today: Proceedings. 2023. – С. S2214785323036489. – DOI. 10.1016/j.matpr.2023.06.257.
201. Lu T., Solis-Ramos E., Yi Y., Kumosa M. UV degradation model for polymers and polymer matrix composites // Polymer Degradation and Stability. 2018. – Т. 154. – С. 203–210. – DOI. 10.1016/j.polymdegradstab.2018.06.004.
202. Gao X.-H., Wang J.-W., Liu D.-N., Wang X.-Z., Wang H.-Q., Wei L., Ren H. Enhanced dielectric properties of acrylic resin elastomer (AE)-based percolative composite with modified MXene // Polymer Testing. 2021. – Т. 102. – С. 107344. – DOI. 10.1016/j.polymertesting.2021.107344.
203. MacDiarmid A. G., Mammone R. J., Kaner R. B., Porter, Lord The concept of ‘doping’ of conducting polymers: the role of reduction potentials // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. 1985. – Т. 314. – №. 1528. – С. 3–15. – DOI. 10.1098/rsta.1985.0004.
204. Kazim H., Sabri M., Al-Othman A., Tawalbeh M. Functionalized conducting polymers in photocatalysis and opportunities for artificial intelligence applications // Nano-Structures & Nano-Objects. 2024. – Т. 40. – С. 101371. – DOI. 10.1016/j.nanoso.2024.101371.
205. Zhang N., Jiang W., An Y., Liu Q., Du G., Xia T., Chen D., Wong C., Zeng X. C., Lin F. R., Jen A. K. -Y., Yip H. Enhancing UV Stability and Charge Extraction in Organic Solar Cells with Phenyl-Linked Aromatic Self-Assembled Monolayer // Advanced Functional Materials. 2025. – С. 2423178. – DOI. 10.1002/adfm.202423178.
206. Deng K., Chen Q., Shen Y., Li L. Improving UV stability of perovskite solar cells without sacrificing efficiency through light trapping regulated spectral modification // Science Bulletin. 2021. – Т. 66. – №. 23. – С. 2362–2368. – DOI. 10.1016/j.scib.2021.06.022.

207. Meng F., Dehouche Z., Ireland T. G., Fern G. R. Improved photovoltaic performance of monocrystalline silicon solar cell through luminescent down-converting $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}^{3+}$ phosphor // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2019. – Т. 27. – №. 7. – С. 640–651. – DOI. 10.1002/pip.3139.
208. Yelshibay A., Bukari S. D., Baptayev B., Balanay M. P. Conducting Polymers in Solar Cells: Insights, Innovations, and Challenges // Organics. 2024. – Т. 5. – №. 4. – С. 640–669. – DOI. 10.3390/org5040034.
209. Gornicka B., Mazur M., Sieradzka K., Prociow E., Lapinski M. Antistatic Properties of Nanofilled Coatings // Acta Physica Polonica A. 2010. – Т. 117. – №. 5. – С. 869–872. – DOI. 10.12693/APhysPolA.117.869.
210. 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.
211. Ponte C., Grosche L. C., Kolen'ko Y. V., Sousa J. P. S. Efficient UV-shielding coatings with carbon quantum dots // Sustainable Materials and Technologies. 2025. – Т. 43. – С. e01301. – DOI. 10.1016/j.susmat.2025.e01301.
212. Yu I., Jo Y., Ko J., Kim D.-Y., Sohn D., Joo Y. Making Nonconjugated Small-Molecule Organic Radicals Conduct // Nano Letters. 2020. – Т. 20. – №. 7. – С. 5376–5382. – DOI. 10.1021/acs.nanolett.0c01730.
213. Li W., Liu J., Zhao D. Mesoporous materials for energy conversion and storage devices // Nature Reviews Materials. 2016. – Т. 1. – №. 6. – С. 16023. – DOI. 10.1038/natrevmats.2016.23.
214. Dadash T., Gordin Y., Krahne R., Khivrich I., Mahalu D., Frydman V., Sperling J., Yacoby A., Bar-Joseph I. Measurement of the conductance of single conjugated molecules // Nature. 2005. – Т. 436. – №. 7051. – С. 677–680. – DOI. 10.1038/nature03898.
215. Lewis N. S. Toward Cost-Effective Solar Energy Use // Science. 2007. – Т. 315. – №. 5813. – С. 798–801. – DOI. 10.1126/science.1137014.
216. Jia C. [и др.]. Covalently bonded single-molecule junctions with stable and reversible photoswitched conductivity // Science. 2016. – Т. 352. – №. 6292. – С. 1443–1445. – DOI. 10.1126/science.aaf6298.
217. Bayley H., Cremer P. S. Stochastic sensors inspired by biology // Nature. 2001. – Т. 413. – №. 6852. – С. 226–230. – DOI. 10.1038/35093038.
218. Ramanathan K., Bangar M. A., Yun M., Chen W., Myung N. V., Mulchandani A. Bioaffinity Sensing Using Biologically Functionalized Conducting-Polymer Nanowire // Journal of the American Chemical Society. 2005. – Т. 127. – №. 2. – С. 496–497. – DOI. 10.1021/ja0444861.
219. Physics of organic semiconductors под ред. W. Brütting, C. Adachi, R. J. D. Holmes, 2nd completely new rev. ed-е изд., Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2012. – С. 634.
220. Yuan Y., Giri G., Ayzner A. L., Zoombelt A. P., Mannsfeld S. C. B., Chen J., Nordlund D., Toney M. F., Huang J., Bao Z. Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method // Nature Communications. 2014. – Т. 5. – №. 1. – С. 3005. – DOI. 10.1038/ncomms4005.

221. Facchetti A. π -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications // Chemistry of Materials. 2011. – T. 23. – №. 3. – C. 733–758. – DOI. 10.1021/cm102419z.
222. Cai W., Gong X., Cao Y. Polymer solar cells: Recent development and possible routes for improvement in the performance // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2010. – T. 94. – №. 2. – C. 114–127. – DOI. 10.1016/j.solmat.2009.10.005.
223. Wang M., Hu X., Liu P., Li W., Gong X., Huang F., Cao Y. Donor–Acceptor Conjugated Polymer Based on Naphtho[1,2- c :5,6- c]bis[1,2,5]thiadiazole for High-Performance Polymer Solar Cells // Journal of the American Chemical Society. 2011. – T. 133. – №. 25. – C. 9638–9641. – DOI. 10.1021/ja201131h.
224. Olla T. Ingénierie moléculaire de polymères semi-conducteurs halogénés : influence de la nature et de la position des halogènes 2019.
225. The concept of ‘doping’ of conducting polymers: the role of reduction potentials // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. 1985. – T. 314. – №. 1528. – C. 3–15. – DOI. 10.1098/rsta.1985.0004.
226. Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. 1977. – №. 16. – C. 578. – DOI. 10.1039/c39770000578.
227. Ullmann’s polymers and plastics: products and processes под ред. B. Elvers, F. Ullmann, Weinheim: Wiley-VCH, 2016.
228. Bridwell L. B., Giedd R. E., Wang Y. Q., Mohite S. S., Jahnke T., Brown I. M., Bedell C. J., Sofield C. J. Ion implantation of polymers for electrical conductivity enhancement // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 1991. – T. 56–57. – C. 656–659. – DOI. 10.1016/0168-583X(91)96118-5.
229. Kroto H. W., Heath J. R., O’Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. C60: Buckminsterfullerene // Nature. 1985. – T. 318. – №. 6042. – C. 162–163. – DOI. 10.1038/318162a0.
230. Su C., Chang H.-C., Wang J.-K., Lin J.-C. Hydrogen chemistry on diamond surfaces: adsorption, desorption, and vibrational spectroscopy Elsevier, 2001. – C. 315–355. – DOI. 10.1016/B978-012513910-6/50027-X.
231. Kalathil S., Patil S. A., Pant D. Microbial Fuel Cells: Electrode Materials Elsevier, 2018. – C. 309–318. – DOI. 10.1016/B978-0-12-409547-2.13459-6.
232. Astefanei A., Núñez O., Galceran M. T. Characterisation and determination of fullerenes: A critical review // Analytica Chimica Acta. 2015. – T. 882. – C. 1–21. – DOI. 10.1016/j.aca.2015.03.025.
233. Krätschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. Solid C60: a new form of carbon // Nature. 1990. – T. 347. – №. 6291. – C. 354–358. – DOI. 10.1038/347354a0.

234. Malhotra B. D., Ali Md. A. Functionalized Carbon Nanomaterials for Biosensors Elsevier, 2018. – C. 75–103. – DOI. 10.1016/B978-0-323-44923-6.00002-9.
235. Bakry R., Vallant R., Najam-ul-Haq M., Rainer M., Szabo Z., Huck C., Bonn G. Medicinal applications of fullerenes // International journal of nanomedicine. 2007. – T. 2. – C. 639–49.
236. Harris P. J. F. Fullerene Polymers: A Brief Review // C. 2020. – T. 6. – №. 4. – C. 71. – DOI. 10.3390/c6040071.
237. Bhosale R., Osmani R., Ghodake P., Harkare B., Shaikh S., Chavan S. NANODIAMONDS: A NEW-FANGLED DRUG DELIVERY SYSTEM // Indo American Journal of Pharmaceutical Research. 2013. – T. 3. – C. 1395–1403.
238. Bhogale D., Mazahir F., Yadav A. K. Recent Synergy of Nanodiamonds: Role in Brain-Targeted Drug Delivery for the Management of Neurological Disorders // Molecular Neurobiology. 2022. – T. 59. – №. 8. – C. 4806–4824. – DOI. 10.1007/s12035-022-02882-8.
239. Gautam R. K., Verma A. Electrocatalyst Materials for Oxygen Reduction Reaction in Microbial Fuel Cell Elsevier, 2019. – C. 451–483. – DOI. 10.1016/B978-0-444-64052-9.00018-2.
240. Bokobza L., Bruneel J.-L., Couzi M. Raman Spectra of Carbon-Based Materials (from Graphite to Carbon Black) and of Some Silicone Composites // C. 2015. – T. 1. – №. 1. – C. 77–94. – DOI. 10.3390/c1010077.
241. Gautam R. K., Kar K. K. Synergistic Effects of Carbon Fillers of Phenolic Resin Based Composite Bipolar Plates on the Performance of PEM Fuel Cell // Fuel Cells. 2016. – T. 16. – №. 2. – C. 179–192. – DOI. 10.1002/fuce.201500051.
242. Ulfah I. M., Fidyaningsih R., Rahayu S., Fitriani D. A., Saputra D. A., Winarto D. A., Wisojodharmo L. A. Influence of Carbon Black and Silica Filler on the Rheological and Mechanical Properties of Natural Rubber Compound // Procedia Chemistry. 2015. – T. 16. – C. 258–264. – DOI. 10.1016/j.proche.2015.12.053.
243. Endo M., Strano M. S., Ajayan P. M. Potential Applications of Carbon Nanotubes Topics in Applied Physics / под ред. A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. – C. 13–62. – DOI. 10.1007/978-3-540-72865-8_2.
244. Odom T. W., Huang J.-L., Kim P., Lieber C. M. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes // Nature. 1998. – T. 391. – №. 6662. – C. 62–64. – DOI. 10.1038/34145.
245. Lee R. K. F., Cox B. J., Hill J. M. The geometric structure of single-walled nanotubes // Nanoscale. 2010. – T. 2. – №. 6. – C. 859. – DOI. 10.1039/b9nr00433e.
246. Galano A. Carbon nanotubes: promising agents against free radicals // Nanoscale. 2010. – T. 2. – №. 3. – C. 373. – DOI. 10.1039/b9nr00364a.
247. Kim J. H., Hwang J.-Y., Hwang H. R., Kim H. S., Lee J. H., Seo J.-W., Shin U. S., Lee S.-H. Simple and cost-effective method of highly conductive and elastic carbon nanotube/polydimethylsiloxane composite for wearable electronics // Scientific Reports. 2018. – T. 8. – №. 1. – C. 1375. – DOI. 10.1038/s41598-017-18209-w.

248. Qadir A., Pinke P., Dusza J. Silicon Nitride-Based Composites with the Addition of CNTs—A Review of Recent Progress, Challenges, and Future Prospects // Materials. 2020. – Т. 13. – №. 12. – С. 2799. – DOI. 10.3390/ma13122799.
249. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. // Science (New York, N.Y.). 2004. – Т. 306. – №. 5696. – С. 666–669. – DOI. 10.1126/science.1102896.
250. Castro Neto A. H., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S., Geim A. K. The electronic properties of graphene // Reviews of Modern Physics. 2009. – Т. 81. – №. 1. – С. 109–162. – DOI. 10.1103/RevModPhys.81.109.
251. Bonaccorso F., Sun Z., Hasan T., Ferrari A. C. Graphene photonics and optoelectronics // Nature Photonics. 2010. – Т. 4. – №. 9. – С. 611–622. – DOI. 10.1038/nphoton.2010.186.
252. Wang X. [и др.]. Graphene Dirac point tuned by ferroelectric polarization field // Nanotechnology. 2018. – Т. 29. – №. 13. – С. 134002. – DOI. 10.1088/1361-6528/aaa852.
253. Ferrari A. C., Basko D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene // Nature Nanotechnology. 2013. – Т. 8. – №. 4. – С. 235–246. – DOI. 10.1038/nnano.2013.46.
254. Gao H., Xue C., Hu G., Zhu K. Production of graphene quantum dots by ultrasound-assisted exfoliation in supercritical CO₂/H₂O medium // Ultrasonics Sonochemistry. 2017. – Т. 37. – С. 120–127. – DOI. 10.1016/j.ultsonch.2017.01.001.
255. KN., Ramana G V., D S., V V. Synthesis of Graphene Oxide by Modified Hummers Method and Hydrothermal Synthesis of Graphene-NiO Nano Composite for Supercapacitor Application // Journal of Material Science & Engineering. 2016. – Т. 05. – №. 06. – DOI. 10.4172/2169-0022.1000284.
256. Yang C.-R., Tseng S.-F., Chen Y.-T. Characteristics of Graphene Oxide Films Reduced by Using an Atmospheric Plasma System // Nanomaterials. 2018. – Т. 8. – №. 10. – С. 802. – DOI. 10.3390/nano8100802.
257. Zólyomi V., Kolai J., Kürti J. Resonance Raman spectroscopy of graphite and graphene: Resonance Raman spectroscopy of graphite and graphene // physica status solidi (b). 2011. – Т. 248. – №. 11. – С. 2435–2444. – DOI. 10.1002/pssb.201100295.
258. Wang G., Wang B., Park J., Yang J., Shen X., Yao J. Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method // Carbon. 2009. – Т. 47. – №. 1. – С. 68–72. – DOI. 10.1016/j.carbon.2008.09.002.
259. Stankovich S., Dikin D. A., Dommett G. H. B., Kohlhaas K. M., Zimney E. J., Stach E. A., Piner R. D., Nguyen S. T., Ruoff R. S. Graphene-based composite materials // Nature. 2006. – Т. 442. – №. 7100. – С. 282–286. – DOI. 10.1038/nature04969.
260. Yu A., Ramesh P., Itkis M. E., Belyarova E., Haddon R. C. Graphite Nanoplatelet-Epoxy Composite Thermal Interface Materials // The Journal of Physical Chemistry C. 2007. – Т. 111. – №. 21. – С. 7565–7569. – DOI. 10.1021/jp071761s.

261. Stankovich S., Piner R. D., Nguyen S. T., Ruoff R. S. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets // Carbon. 2006. – Т. 44. – №. 15. – С. 3342–3347. – DOI. 10.1016/j.carbon.2006.06.004.
262. Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene // Nature Materials. 2007. – Т. 6. – №. 3. – С. 183–191. – DOI. 10.1038/nmat1849.
263. Yoon Y., Kye H., Yang W. S., Kang J.-W. Comparing Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide as Blending Materials for Polysulfone and Polyvinylidene Difluoride Membranes // Applied Sciences. 2020. – Т. 10. – №. 6. – С. 2015. – DOI. 10.3390/app10062015.
264. Sverchkov I. P., Matveeva V. A., Chukaeva M. A. Determination of carbon, oxygen, hydrogen and nitrogen content in coals using WDXRF scattering spectra // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2023. – Т. 207. – С. 106738. – DOI. 10.1016/j.sab.2023.106738.
265. Streli C., Wobrauschek P., Kregsamer P. X-ray Fluorescence Spectroscopy, Applications Elsevier, 1999. – С. 2478–2487. – DOI. 10.1006/rwsp.2000.0337.
266. 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. – Т. 6. – №. 1. – С. 38239. – DOI. 10.1038/srep38239.
267. Pitois O., Chateau X. Small Particle at a Fluid Interface: Effect of Contact Angle Hysteresis on Force and Work of Detachment // Langmuir. 2002. – Т. 18. – №. 25. – С. 9751–9756. – DOI. 10.1021/la020300p.
268. Aramrak S., Flury M., Harsh J. B. Detachment of Deposited Colloids by Advancing and Receding Air–Water Interfaces // Langmuir. 2011. – Т. 27. – №. 16. – С. 9985–9993. – DOI. 10.1021/la201840q.
269. Albuquerque E. L., Vasconcelos M. S. Structural, electronics and optical properties of CaO // Journal of Physics: Conference Series. 2008. – Т. 100. – №. 4. – С. 042006. – DOI. 10.1088/1742-6596/100/4/042006.
270. Fang P. H., Brower W. S. Dielectric Constant of Cr₂O₃ Crystals // Physical Review. 1963. – Т. 129. – №. 4. – С. 1561–1561. – DOI. 10.1103/PhysRev.129.1561.
271. Wypych A., Bobowska I., Tracz M., Opasinska A., Kadlubowski S., Krzywaniak-Kaliszewska A., Grobelny J., Wojciechowski P. Dielectric Properties and Characterisation of Titanium Dioxide Obtained by Different Chemistry Methods // Journal of Nanomaterials. 2014. – Т. 2014. – С. 1–9. – DOI. 10.1155/2014/124814.
272. Haynes W. M. CRC Handbook of Chemistry and Physics / W. M. Haynes, CRC Press, 2014. [Электронный ресурс]. URL: <https://books.google.ru/books?id=bNDMBQAAQBAJ>.
273. Lunt R. A., Jackson A. J., Walsh A. Dielectric response of Fe₂O₃ crystals and thin films // Chemical Physics Letters. 2013. – Т. 586. – С. 67–69. – DOI. 10.1016/j.cplett.2013.09.023.
274. Bonkerud J., Zimmermann C., Weiser P. M., Vines L., Monakhov E. V. On the dielectric constant of titanium dioxide // 2021. – DOI. 10.21203/rs.3.rs-301495/v1.

275. Bonkerud J., Zimmermann C., Weiser P. M., Vines L., Monakhov E. V. On the permittivity of titanium dioxide // *Scientific Reports*. 2021. – T. 11. – №. 1. – C. 12443. – DOI. 10.1038/s41598-021-92021-5.
276. Bessergenev V. High-temperature anomalies of dielectric constant in TiO₂ thin films // *Materials Research Bulletin*. 2009. – T. 44. – №. 8. – C. 1722–1728. – DOI. 10.1016/j.materresbull.2009.03.014.
277. 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.
278. Hasikova J., Sokolov A., Titov V., Dirba A. On-line XRF Analysis of Phosphate Materials at Various Stages of Processing // *Procedia Engineering*. 2014. – T. 83. – C. 455–461. – DOI. 10.1016/j.proeng.2014.09.078.
279. Solé J., Enrique P. X-ray fluorescence analysis for the determination of potassium in small quantities of silicate minerals for K–Ar dating // *Analytica Chimica Acta*. 2001. – T. 440. – №. 2. – C. 199–205. – DOI. 10.1016/S0003-2670(01)01060-1.
280. 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.
281. Da-Col J. A., Bueno M. I. M. S., Melquiades F. L. Fast and Direct Na and K Determination in Table, Marine, and Low-Sodium Salts by X-ray Fluorescence and Chemometrics // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2015. – T. 63. – №. 9. – C. 2406–2412. – DOI. 10.1021/jf504941z.
282. 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 K₂O-(25-x)Na₂O-12.5MgO-12.5BaO-50B₂O₃ glasses // *Journal of Taibah University for Science*. 2016. – T. 10. – №. 3. – C. 442–449. – DOI. 10.1016/j.jtusci.2015.09.002.
283. Sasaki K. Basic Principles of Raman Spectroscopy for Graphene // *NTT Technical Review*. 2013. – T. 11. – №. 8. – C. 10–14. – DOI. 10.53829/ntr201308fa2.
284. Hong J., Park M. K., Lee E. J., Lee D., Hwang D. S., Ryu S. Origin of New Broad Raman D and G Peaks in Annealed Graphene // *Scientific Reports*. 2013. – T. 3. – №. 1. – C. 2700. – DOI. 10.1038/srep02700.
285. Eckmann A., Felten A., Mishchenko A., Britnell L., Krupke R., Novoselov K. S., Casiraghi C. Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy // *Nano Letters*. 2012. – T. 12. – №. 8. – C. 3925–3930. – DOI. 10.1021/nl300901a.
286. Malard L. M., Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. Raman spectroscopy in graphene // *Physics Reports*. 2009. – T. 473. – №. 5–6. – C. 51–87. – DOI. 10.1016/j.physrep.2009.02.003.
287. Lei X.-W., Ni Q.-Q., Shi J.-X., Natsuki T. Radial breathing mode of carbon nanotubes subjected to axial pressure // *Nanoscale Research Letters*. 2011. – T. 6. – №. 1. – C. 492. – DOI. 10.1186/1556-276X-6-492.

288. Mansano R. D., Mousinho A. P. Electro-Optical Properties of Carbon Nanotubes Obtained by High Density Plasma Chemical Vapor Deposition // Materials Sciences and Applications. 2011. – T. 02. – №. 05. – C. 381–389. – DOI. 10.4236/msa.2011.25049.
289. Azira A. A., Suriani A. B., Rusop M. Carbon nanotubes formation from Fe/Ni/Mg by camphor oil decomposition // Journal of the Ceramic Society of Japan. 2011. – T. 119. – №. 1386. – C. 125–128. – DOI. 10.2109/jcersj2.119.125.
290. Jorio A., Saito R. Raman spectroscopy for carbon nanotube applications // Journal of Applied Physics. 2021. – T. 129. – №. 2. – C. 021102. – DOI. 10.1063/5.0030809.
291. Telg H., Fouquet M., Maultzsch J., Wu Y., Chandra B., Hone J., Heinz T. F., Thomsen C. G- and G+ in the Raman spectrum of isolated nanotube: a study on resonance conditions and lineshape // physica status solidi (b). 2008. – T. 245. – №. 10. – C. 2189–2192. – DOI. 10.1002/pssb.200879658.
292. Mbayachi V. B., Ndayiragije E., Sammani T., Taj S., Mbuta E. R., Khan A. U. Graphene synthesis, characterization and its applications: A review // Results in Chemistry. 2021. – T. 3. – C. 100163. – DOI. 10.1016/j.rechem.2021.100163.
293. Berger C., Song Z., Li T., Li X., Ogbazghi A. Y., Feng R., Dai Z., Marchenkov A. N., Conrad E. H., First P. N., De Heer W. A. Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics // The Journal of Physical Chemistry B. 2004. – T. 108. – №. 52. – C. 19912–19916. – DOI. 10.1021/jp040650f.
294. Berger C., Song Z., Li X., Wu X., Brown N., Naud C., Mayou D., Li T., Hass J., Marchenkov A. N., Conrad E. H., First P. N., De Heer W. A. Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene // Science. 2006. – T. 312. – №. 5777. – C. 1191–1196. – DOI. 10.1126/science.1125925.
295. Hong H.-K., Kim N. Y., Yoon A., Lee S. W., Park J., Yoo J.-W., Lee Z. Synthesis of high-quality monolayer graphene by low-power plasma // Current Applied Physics. 2019. – T. 19. – №. 1. – C. 44–49. – DOI. 10.1016/j.cap.2018.11.003.
296. Muñoz R., Gómez-Aleixandre C. Review of CVD Synthesis of Graphene // Chemical Vapor Deposition. 2013. – T. 19. – №. 10-11–12. – C. 297–322. – DOI. 10.1002/cvde.201300051.
297. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J. W., Potts J. R., Ruoff R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications // Advanced Materials. 2010. – T. 22. – №. 35. – C. 3906–3924. – DOI. 10.1002/adma.201001068.
298. Borin Barin G., Song Y., De Fátima Gimenez I., Souza Filho A. G., Barreto L. S., Kong J. Optimized graphene transfer: Influence of polymethylmethacrylate (PMMA) layer concentration and baking time on graphene final performance // Carbon. 2015. – T. 84. – C. 82–90. – DOI. 10.1016/j.carbon.2014.11.040.
299. Li X., Cai W., An J., Kim S., Nah J., Yang D., Piner R., Velamakanni A., Jung I., Tutuc E., Banerjee S. K., Colombo L., Ruoff R. S. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils // Science. 2009. – T. 324. – №. 5932. – C. 1312–1314. – DOI. 10.1126/science.1171245.

300. Li X., Magnuson C. W., Venugopal A., Tromp R. M., Hannon J. B., Vogel E. M., Colombo L., Ruoff R. S. Large-Area Graphene Single Crystals Grown by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of Methane on Copper // *Journal of the American Chemical Society*. 2011. – Т. 133. – №. 9. – С. 2816–2819. – DOI. 10.1021/ja109793s.
301. Li X., Zhu Y., Cai W., Borysiak M., Han B., Chen D., Piner R. D., Colombo L., Ruoff R. S. Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes // *Nano Letters*. 2009. – Т. 9. – №. 12. – С. 4359–4363. – DOI. 10.1021/nl902623y.
302. Kim K. S., Zhao Y., Jang H., Lee S. Y., Kim J. M., Kim K. S., Ahn J.-H., Kim P., Choi J.-Y., Hong B. H. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes // *Nature*. 2009. – Т. 457. – №. 7230. – С. 706–710. – DOI. 10.1038/nature07719.
303. Reina A., Jia X., Ho J., Nezich D., Son H., Bulovic V., Dresselhaus M. S., Kong J. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition // *Nano Letters*. 2009. – Т. 9. – №. 1. – С. 30–35. – DOI. 10.1021/nl801827v.
304. Chen S., Cai W., Piner R. D., Suk J. W., Wu Y., Ren Y., Kang J., Ruoff R. S. Synthesis and Characterization of Large-Area Graphene and Graphite Films on Commercial Cu–Ni Alloy Foils // *Nano Letters*. 2011. – Т. 11. – №. 9. – С. 3519–3525. – DOI. 10.1021/nl201699j.
305. Wood J. D. [и др.]. Annealing free, clean graphene transfer using alternative polymer scaffolds // *Nanotechnology*. 2015. – Т. 26. – №. 5. – С. 055302. – DOI. 10.1088/0957-4484/26/5/055302.
306. Mattevi C., Kim H., Chhowalla M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper // *J. Mater. Chem.* 2011. – Т. 21. – №. 10. – С. 3324–3334. – DOI. 10.1039/C0JM02126A.
307. Batzill M. The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects // *Surface Science Reports*. 2012. – Т. 67. – №. 3–4. – С. 83–115. – DOI. 10.1016/j.surrep.2011.12.001.
308. Sharma K. P., Mahyavanshi R. D., Kalita G., Tanemura M. Influence of copper foil polycrystalline structure on graphene anisotropic etching // *Applied Surface Science*. 2017. – Т. 393. – С. 428–433. – DOI. 10.1016/j.apsusc.2016.10.018.
309. Ding Y., Liu Z., Zhou D., Cai C. Synthesis and characterization of graphene on copper foil via atmospheric pressure chemical vapor deposition method and its impact on electrical properties // *Carbon*. 2024. – Т. 230. – С. 119640. – DOI. 10.1016/j.carbon.2024.119640.
310. Reed B. P., Marchesini S., Chemello G., Morgan D. J., Vyas N., Howe T., Radnik J., Clifford C. A., Pollard A. J. The influence of sample preparation on XPS quantification of oxygen-functionalised graphene nanoplatelets // *Carbon*. 2023. – Т. 211. – С. 118054. – DOI. 10.1016/j.carbon.2023.118054.
311. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database (Beamson, G.; Briggs, D.) // *Journal of Chemical Education*. – 1993. – Vol. 70. – High Resolution XPS of Organic Polymers. – № 1. – Р. А25.

312. Vasile C. Handbook of Polyolefins / C. Vasile, 2-е изд., Boca Raton: CRC Press, 2000. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.taylorfrancis.com/books/9780429208287> (дата обращения: 18.01.2025). – DOI. 10.1201/9780203908716.
313. Campos E., Branquinho J., Carreira A. S., Carvalho A., Coimbra P., Ferreira P., Gil M. H. Designing polymeric microparticles for biomedical and industrial applications // European Polymer Journal. 2013. – Т. 49. – №. 8. – С. 2005–2021. – DOI. 10.1016/j.eurpolymj.2013.04.033.
314. Corsaro C., Neri G., Santoro A., Fazio E. Acrylate and Methacrylate Polymers' Applications: Second Life with Inexpensive and Sustainable Recycling Approaches // Materials. 2021. – Т. 15. – №. 1. – С. 282. – DOI. 10.3390/ma15010282.
315. Fenouillot F., Terrisse J., Rimlinger T. Thermal Polymerization of Methyl Methacrylate at High Temperature // International Polymer Processing. 1998. – Т. 13. – №. 2. – С. 154–161. – DOI. 10.3139/217.980154.
316. Ullah M. W., Haraguchi N., Ali M. A., Alam M. R., Mahiuddin M., Ahamed S. K. Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene and Acrylates: Effects of Catalyst, Ligand, Solvent, and Initiator // Journal of Scientific Research. 2021. – Т. 13. – №. 3. – С. 999–1010. – DOI. 10.3329/jsr.v13i3.53347.
317. Li Q., Bao Y., Wang H., Du F., Li Q., Jin B., Bai R. A facile and highly efficient strategy for esterification of poly(meth)acrylic acid with halogenated compounds at room temperature promoted by 1,1,3,3-tetramethylguanidine // Polymer Chemistry. 2013. – Т. 4. – №. 9. – С. 2891. – DOI. 10.1039/c3py00155e.
318. Yogurtcu B., Cebi N., Koçer A. T., Erarslan A. A Review of Non-Destructive Raman Spectroscopy and Chemometric Techniques in the Analysis of Cultural Heritage // Molecules. 2024. – Т. 29. – №. 22. – С. 5324. – DOI. 10.3390/molecules29225324.
319. Zhang S., Qi Y., Tan S. P. H., Bi R., Olivo M. Molecular Fingerprint Detection Using Raman and Infrared Spectroscopy Technologies for Cancer Detection: A Progress Review // Biosensors. 2023. – Т. 13. – №. 5. – С. 557. – DOI. 10.3390/bios13050557.
320. Ojeda J. J., Dittrich M. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Molecular Analysis of Microbial Cells Methods in Molecular Biology / под ред. A. Navid, Totowa, NJ: Humana Press, 2012. – С. 187–211. – DOI. 10.1007/978-1-61779-827-6_8.
321. Jafari, M. Application of Vibrational Spectroscopy in Organic Electronics : PhD Thesis / M. Jafari. – 2017.
322. Segtnan V. H., Hildrum K. I., Wold J. P. New methods for analysis of factors affecting meat eating quality Elsevier, 2009. – С. 519–538. – DOI. 10.1533/9781845695439.4.519.
323. Thomas K. J., Sheeba M., Nampoori V. P. N., Vallabhan C. P. G., Radhakrishnan P. Raman spectra of polymethyl methacrylate optical fibres excited by a 532 nm diode pumped solid state laser // Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. 2008. – Т. 10. – №. 5. – С. 055303. – DOI. 10.1088/1464-4258/10/5/055303.

324. Willis H. A., Zichy V. J. I., Hendra P. J. The laser-Raman and infra-red spectra of poly(methyl methacrylate) // Polymer. 1969. – T. 10. – C. 737–746. – DOI. 10.1016/0032-3861(69)90101-3.
325. Xu X. Stimulated Raman spectrum threshold in poly(methyl methacrylate) optical fibers // Optics Communications. 2001. – T. 199. – №. 1–4. – C. 89–93. – DOI. 10.1016/S0030-4018(01)01554-1.
326. Xingsheng X., Hai M., Qijing Z., Yunsheng Z. Properties of Raman spectra and laser-induced birefringence in polymethyl methacrylate optical fibres // Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. 2002. – T. 4. – №. 3. – C. 237–242. – DOI. 10.1088/1464-4258/4/3/303.
327. Chen J., Li J., Xu L., Hong W., Yang Y., Chen X. The Glass-Transition Temperature of Supported PMMA Thin Films with Hydrogen Bond/Plasmonic Interface // Polymers. 2019. – T. 11. – №. 4. – C. 601. – DOI. 10.3390/polym11040601.
328. Visser T., Van Der Maas J. H. Systematic interpretation of Raman spectra of organic compounds. III—carbonyl compounds // Journal of Raman Spectroscopy. 1978. – T. 7. – №. 3. – C. 125–129. – DOI. 10.1002/jrs.1250070304.
329. Lin-Vien D. The Handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules / D. Lin-Vien, Boston: Academic Press, 1991.
330. Stuart, B. H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications : Analytical Techniques in the Sciences. Infrared Spectroscopy / B. H. Stuart. – 1. – Wiley, 2004. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0470011149> (date accessed: 14.06.2025). – Text : electronic.
331. Gremlich, H. Infrared and Raman Spectroscopy / H. Gremlich. – Text : electronic // Handbook of Analytical Techniques / eds. H. Günzler, A. Williams. – Wiley, 2001. – P. 465-507. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527618323.ch17> (date accessed: 14.06.2025).
332. Griffiths, P. R. Fourier Transform Infrared Spectrometry / P. R. Griffiths, J. A. De Haseth. – 1. – Wiley, 2007. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/047010631X> (date accessed: 14.06.2025). – Text : electronic.
333. Colthup, N. B. Introduction to infrared and Raman spectroscopy / N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley. – 3rd ed. – Boston : Academic Press, 1990. – 547 c.
334. Mirabella, F. M. Principles, Theory and Practice of Internal Reflection Spectroscopy / F. M. Mirabella. – Text : electronic // Handbook of Vibrational Spectroscopy / eds. J. M. Chalmers, P. R. Griffiths. – Wiley, 2001. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0470027320.s2301> (date accessed: 14.06.2025).
335. Kazarian, S. G. ATR-FTIR spectroscopic imaging: recent advances and applications to biological systems / S. G. Kazarian, K. L. A. Chan // The Analyst. – 2013. – Vol. 138. – ATR-FTIR spectroscopic imaging. – № 7. – P. 1940.
336. Handbook of Vibrational Spectroscopy / eds. J. M. Chalmers, P. R. Griffiths. – 1. – Wiley, 2001. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0470027320> (date accessed: 14.06.2025). – Text : electronic.

337. Spectroscopy of Polymers. – Elsevier, 1999. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444100313X50002> (date accessed: 14.06.2025). – Text : electronic.
338. Third Generation Photovoltaics : Springer series in photonics. Vol. 12. – Springer Berlin Heidelberg, 2006. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/b137807> (date accessed: 17.06.2025). – Text : electronic.
339. Optical losses in silicon heterojunction solar cells: analysis of record-efficiency devices and practical limits based on ray-tracing simulations / E. M. Spaans, S. Venkataraj, K. Singh [et al.] // EES Solar. – 2025. – Vol. 1. – Optical losses in silicon heterojunction solar cells. – № 2. – P. 157-171.
340. Optical Constants of UV Transparent EVA and the Impact on the PV Module Output Power under Realistic Irradiation / M. R. Vogt, H. Holst, H. Schulte-Huxel [et al.] // Energy Procedia. – 2016. – Vol. 92. – P. 523-530.
341. Murdan, S. To what extent do in vitro tests correctly predict the in vivo residence of nail lacquers on the nail plate? / S. Murdan, L. Kerai, B. Hossin // Journal of Drug Delivery Science and Technology. – 2015. – Vol. 25. – P. 23-28.
342. Marmur, A. Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be? / A. Marmur // Langmuir. – 2003. – Vol. 19. – Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces. – № 20. – P. 8343-8348.
343. Warema, R. S. Analysis of Electrical Properties Using the four point Probe Method / R. S. Warema, P. Betaubun // E3S Web of Conferences. – 2018. – T. 73. – C. 13019.
344. The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO₂ / A. Pirkle, J. Chan, A. Venugopal [et al.] // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 99. – № 12. – P. 122108.
345. Graphene transfer methods: A review / S. Ullah, X. Yang, H. Q. Ta [et al.] // Nano Research. – 2021. – Vol. 14. – Graphene transfer methods. – № 11. – P. 3756-3772.
346. Robust graphene wet transfer process through low molecular weight polymethylmethacrylate / S. Kim, S. Shin, T. Kim [et al.] // Carbon. – 2016. – Vol. 98. – P. 352-357.
347. Çakır, O. Chemical etching of Cu-ETP copper / O. Çakır, H. Temel, M. Kiyak // Journal of Materials Processing Technology. – 2005. – Vols. 162-163. – P. 275-279.
348. Study of the impact of chemical etching on Cu surface morphology, graphene growth and transfer on SiO₂/Si substrate / A. Ibrahim, G. Nadhreen, S. Akhtar [et al.] // Carbon. – 2017. – Vol. 123. – P. 402-414.
349. Sperling, L. H. Introduction to Physical Polymer Science / L. H. Sperling. – 1. – Wiley, 2005. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0471757128> (date accessed: 16.06.2025). – Text : electronic.
350. Painter, P. C. Essentials of polymer science and engineering / P. C. Painter, M. M. Coleman. – Lancaster, Pa : DEStech Publications, 2009. – 525 c.
351. Gedde, U. W. Essential Classical Thermodynamics : SpringerBriefs in Physics / U. W. Gedde. – Cham : Springer International Publishing, 2020. – URL:

- <http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-38285-8> (date accessed: 16.06.2025). – Text : electronic.
352. Physical Properties of Polymers Handbook / ed. J. E. Mark. – New York, NY : Springer New York, 2007. – URL: <https://link.springer.com/10.1007/978-0-387-69002-5> (date accessed: 16.06.2025). – Text : electronic.
353. Blumstein, R. B. Thermal Characterization of Polymeric Materials. Second Edition Volumes 1 and 2 Edited by Edith A. Turi (Polytechnic University, New York). Academic Press: San Diego. 1997. xxiv + 2420 pp. ISBN 0-12-703783-7. / R. B. Blumstein // Journal of the American Chemical Society. – 1997. – Vol. 119. – Thermal Characterization of Polymeric Materials. Second Edition Volumes 1 and 2 Edited by Edith A. Turi (Polytechnic University, New York). Academic Press. – № 40. – P. 9589-9590.
354. Glass transition in temperature-responsive poly(butyl methacrylate) grafted polymer brushes. Impact of thickness and temperature on wetting, morphology, and cell growth / Y. Stetsyshyn, J. Raczkowska, O. Lishchynskyi [et al.] // Journal of Materials Chemistry B. – 2018. – Vol. 6. – № 11. – P. 1613-1621.
355. Structure and Electronic Transport in Graphene Wrinkles / W. Zhu, T. Low, V. Perebeinos [et al.] // Nano Letters. – 2012. – Vol. 12. – № 7. – P. 3431-3436.
356. Influence of the copper substrate roughness on the electrical quality of graphene / G. D. Kwon, E. Moyen, Y. J. Lee [и др.] // Materials Research Express. – 2017. – Т. 4. – № 1. – С. 015604.
357. Reducing Extrinsic Performance-Limiting Factors in Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition / J. Chan, A. Venugopal, A. Pirkle [et al.] // ACS Nano. – 2012. – Vol. 6. – № 4. – P. 3224-3229.
358. Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum / L. Gao, W. Ren, H. Xu [et al.] // Nature Communications. – 2012. – Vol. 3. – № 1. – P. 699.
359. Graphene Annealing: How Clean Can It Be? / Y.-C. Lin, C.-C. Lu, C.-H. Yeh [et al.] // Nano Letters. – 2012. – Vol. 12. – Graphene Annealing. – № 1. – P. 414-419.
360. Enhancing the adhesion of graphene to polymer substrates by controlled defect formation / G. Anagnostopoulos, L. Sygellou, G. Paterakis [и др.] // Nanotechnology. – 2019. – Т. 30. – № 1. – С. 015704.
361. Optimized poly(methyl methacrylate)-mediated graphene-transfer process for fabrication of high-quality graphene layer / H. Park, C. Lim, C.-J. Lee [и др.] // Nanotechnology. – 2018. – Т. 29. – № 41. – С. 415303.
362. Chen, Y. Progress and Challenges in Transfer of Large-Area Graphene Films / Y. Chen, X. Gong, J. Gai // Advanced Science. – 2016. – Vol. 3. – № 8. – P. 1500343.
363. Creation of Nanostructures with Poly(methyl methacrylate)-Mediated Nanotransfer Printing / L. Jiao, B. Fan, X. Xian [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – Vol. 130. – № 38. – P. 12612-12613.
364. High-quality graphene transfer via directional etching of metal substrates / X. Zhang, Z. Wu, H. Zheng [et al.] // Nanoscale. – 2019. – Vol. 11. – № 34. – P. 16001-16006.

365. Enhancing the Consistency and Performance of Graphene-Based Devices via Al Intermediate-Layer-Assisted Transfer and Patterning / Y. Wang, N. Su, S. Wei [et al.] // Nanomaterials. – 2024. – Vol. 14. – № 7. – P. 568.
366. Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy / M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann [et al.] // Nano Letters. – 2010. – Vol. 10. – № 3. – P. 751-758.
367. Albero, J. Graphene-Based Materials as Efficient Photocatalysts for Water Splitting / J. Albero, D. Mateo, H. García // Molecules. – 2019. – Vol. 24. – № 5. – P. 906.
368. Fujishima, A. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode / A. Fujishima, K. Honda // Nature. – 1972. – Vol. 238. – № 5358. – P. 37-38.
369. Linsebigler, A. L. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results / A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates // Chemical Reviews. – 1995. – Vol. 95. – Photocatalysis on TiO₂ Surfaces. – № 3. – P. 735-758.
370. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials / J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi [et al.] // Chemical Reviews. – 2014. – Vol. 114. – Understanding TiO₂ Photocatalysis. – № 19. – P. 9919-9986.
371. Konstantinou, I. K. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations / I. K. Konstantinou, T. A. Albanis // Applied Catalysis B: Environmental. – 2004. – Vol. 49. – TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution. – № 1. – P. 1-14.
372. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends / S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado [et al.] // Catalysis Today. – 2009. – Vol. 147. – Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis. – № 1. – P. 1-59.
373. Harris, D. C. Quantitative chemical analysis / D. C. Harris, C. A. Lucy. – Tenth edition. – Austin : Macmillan Learning, 2020. – 1 c.
374. The effect of ultraviolet light on structural properties of exfoliated and CVD graphene / A. V. Emelianov, D. Kireev, D. D. Levin, I. I. Bobrinetskiy // Applied Physics Letters. – 2016. – Vol. 109. – № 17. – P. 173101.
375. Mukherjee, S. Electronic properties of boron- and nitrogen-doped graphene: a first principles study / S. Mukherjee, T. P. Kaloni. – Text : electronic // Journal of Nanoparticle Research. – 2012. – Vol. 14. – Electronic properties of boron- and nitrogen-doped graphene. – № 8. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/s11051-012-1059-2> (date accessed: 14.07.2025).
376. Shanmugam, S. DFT study of adsorption of ions on doped and defective graphene / S. Shanmugam, S. Nachimuthu, V. Subramaniam // Materials Today Communications. – 2020. – Vol. 22. – P. 100714.
377. Electronic and optical properties of doped graphene / P.-H. Shih, T.-N. Do, G. Gumbs, M.-F. Lin // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2020. – Vol. 118. – P. 113894.
378. Advances and Trends in Chemically Doped Graphene / S. Ullah, Q. Shi, J. Zhou [et al.]. – Text : electronic // Advanced Materials Interfaces. – 2020. – Vol. 7. – № 24. –

- URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/admi.202000999> (date accessed: 14.07.2025).
379. Liu, H. Chemical doping of graphene / H. Liu, Y. Liu, D. Zhu // J. Mater. Chem. – 2011. – Vol. 21. – № 10. – P. 3335-3345.
380. Tsetseris, L. Substitutional doping of graphene: The role of carbon divacancies / L. Tsetseris, B. Wang, S. T. Pantelides. – Text : electronic // Physical Review B. – 2014. – Vol. 89. – Substitutional doping of graphene. – № 3. – URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.035411> (date accessed: 14.07.2025).
381. Doping of Graphene by Low-Energy Ion Beam Implantation: Structural, Electronic, and Transport Properties / P. Willke, J. A. Amani, A. Sinterhauf [et al.] // Nano Letters. – 2015. – Vol. 15. – Doping of Graphene by Low-Energy Ion Beam Implantation. – № 8. – P. 5110-5115.
382. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications / V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos [et al.] // Chemical Reviews. – 2012. – Vol. 112. – Functionalization of Graphene. – № 11. – P. 6156-6214.
383. Park, J. Covalent Functionalization of Graphene with Reactive Intermediates / J. Park, M. Yan // Accounts of Chemical Research. – 2013. – Vol. 46. – № 1. – P. 181-189.
384. p-Type Doping of Graphene with Cationic Nitrogen / S. Chae, G. Panomsuwan, M. A. Bratescu [et al.] // ACS Applied Nano Materials. – 2019. – Vol. 2. – № 3. – P. 1350-1355.
385. Analysis of p-Type Doping in Graphene Induced by Monolayer-Oxidized TMDs / T. Huynh, T. D. Ngo, H. Choi [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2024. – Vol. 16. – № 3. – P. 3694-3702.
386. N-Doped Graphene and Its Derivatives as Resistive Gas Sensors: An Overview / A. Mirzaei, S. P. Bharath, J.-Y. Kim [et al.] // Chemosensors. – 2023. – Vol. 11. – N-Doped Graphene and Its Derivatives as Resistive Gas Sensors. – № 6. – P. 334.
387. Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications / V. Georgakilas, J. N. Tiwari, K. C. Kemp [et al.] // Chemical Reviews. – 2016. – Vol. 116. – № 9. – P. 5464-5519.
388. Controllable N-Doping of Graphene / B. Guo, Q. Liu, E. Chen [et al.] // Nano Letters. – 2010. – Vol. 10. – № 12. – P. 4975-4980.
389. Doping of graphene using ion beam irradiation and the atomic mechanism / X. Wu, H. Zhao, D. Yan, J. Pei // Computational Materials Science. – 2017. – Vol. 129. – P. 184-193.
390. Etching of Graphene Devices with a Helium Ion Beam / M. C. Lemme, D. C. Bell, J. R. Williams [et al.] // ACS Nano. – 2009. – Vol. 3. – № 9. – P. 2674-2676.
391. Patterning, Characterization, and Chemical Sensing Applications of Graphene Nanoribbon Arrays Down to 5 nm Using Helium Ion Beam Lithography / A. N. Abbas, G. Liu, B. Liu [et al.] // ACS Nano. – 2014. – Vol. 8. – № 2. – P. 1538-1546.
392. Wu, X. Fabrication of nanopore in graphene by electron and ion beam irradiation: Influence of graphene thickness and substrate / X. Wu, H. Zhao, J. Pei // Computational

- Materials Science. – 2015. – Vol. 102. – Fabrication of nanopore in graphene by electron and ion beam irradiation. – P. 258-266.
393. Molecular dynamics simulation of graphene sheets joining under ion beam irradiation / X. Wu, H. Zhao, M. Zhong [et al.] // Carbon. – 2014. – Vol. 66. – P. 31-38.
394. Doping of Graphene by Low-Energy Ion Beam Implantation: Structural, Electronic, and Transport Properties / P. Willke, J. A. Amani, A. Sinterhauf [et al.] // Nano Letters. – 2015. – Vol. 15. – Doping of Graphene by Low-Energy Ion Beam Implantation. – № 8. – P. 5110-5115.
395. Ion Implantation of Graphene—Toward IC Compatible Technologies / U. Bangert, W. Pierce, D. M. Kepaptsoglou [et al.] // Nano Letters. – 2013. – Vol. 13. – № 10. – P. 4902-4907.
396. Doping of few-layered graphene and carbon nanotubes using ion implantation / U. Bangert, A. Bleloch, M. H. Gass [et al.]. – Text : electronic // Physical Review B. – 2010. – Vol. 81. – № 24. – URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.245423> (date accessed: 23.07.2025).
397. Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method / G. Wang, B. Wang, J. Park [et al.] // Carbon. – 2009. – Vol. 47. – № 1. – P. 68-72.
398. Study on Morphological, Optical and Electrical Properties of Graphene Oxide (GO) and Reduced Graphene Oxide (rGO) / E. Jaafar, M. Kashif, S. K. Sahari, Z. Ngaini // Materials Science Forum. – 2018. – T. 917. – C. 112-116.
399. High-quality preparation of graphene oxide via the Hummers' method: Understanding the roles of the intercalator, oxidant, and graphite particle size / Y. Hou, S. Lv, L. Liu, X. Liu // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46. – High-quality preparation of graphene oxide via the Hummers' method. – № 2. – P. 2392-2402.
400. Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties / H. L. Poh, F. Šaněk, A. Ambrosi [et al.] // Nanoscale. – 2012. – Vol. 4. – № 11. – P. 3515.
401. Facile synthesis of reduced graphene oxide by modified Hummer's method as anode material for Li-, Na- and K-ion secondary batteries / J. Jo, S. Lee, J. Gim [et al.] // Royal Society Open Science. – 2019. – Vol. 6. – № 4. – P. 181978.
402. White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm region / S. Perumbilavil, P. Sankar, T. Priya Rose, R. Philip. – Text : electronic // Applied Physics Letters. – 2015. – Vol. 107. – № 5. – URL: <https://pubs.aip.org/apl/article/107/5/051104/29691/White-light-Z-scan-measurements-of-ultrafast> (date accessed: 27.07.2025).
403. Qamar, S. Graphene dispersion, functionalization techniques and applications: A review / S. Qamar, N. Ramzan, W. Aleem // Synthetic Metals. – 2024. – Vol. 307. – Graphene dispersion, functionalization techniques and applications. – P. 117697.
404. Electrical and Structural Properties of CVD-Graphene Oxidized Using KMnO₄/H₂SO₄ Solution / J.-S. Choi, K.-S. Im, T.-K. Lee [et al.] // Crystals. – 2022. – Vol. 12. – № 4. – P. 439.

405. Origin of New Broad Raman D and G Peaks in Annealed Graphene / J. Hong, M. K. Park, E. J. Lee [et al.] // *Scientific Reports.* – 2013. – Vol. 3. – № 1. – P. 2700.
406. Quantitative characterization of defect size in graphene using Raman spectroscopy / A. J. Pollard, B. Brennan, H. Stec [et al.] // *Applied Physics Letters.* – 2014. – Vol. 105. – № 25. – P. 253107.
407. Measuring disorder in graphene with the G and D bands / A. Jorio, E. H. M. Ferreira, M. V. O. Moutinho [et al.] // *physica status solidi (b).* – 2010. – Vol. 247. – № 11-12. – P. 2980-2982.
408. Stepwise reduction of graphene oxide and studies on defect-controlled physical properties / P. Das, S. Ibrahim, K. Chakraborty [et al.] // *Scientific Reports.* – 2024. – Vol. 14. – № 1. – P. 294.
409. Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide / S. Park, J. An, J. R. Potts [et al.] // *Carbon.* – 2011. – Vol. 49. – № 9. – P. 3019-3023.
410. Carcinogenicity and chronic toxicity of hydrazine monohydrate in rats and mice by two-year drinking water treatment / M. Matsumoto, H. Kano, M. Suzuki [et al.] // *Regulatory Toxicology and Pharmacology.* – 2016. – Vol. 76. – P. 63-73.
411. Pei, S. The reduction of graphene oxide / S. Pei, H.-M. Cheng // *Carbon.* – 2012. – Vol. 50. – № 9. – P. 3210-3228.
412. Gao, X. Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design / X. Gao, J. Jang, S. Nagase // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2010. – Vol. 114. – Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide. – № 2. – P. 832-842.
413. Pareek, A. Graphene and Its Applications in Microbial Electrochemical Technology / A. Pareek, S. Venkata Mohan. – Text: electronic // *Microbial Electrochemical Technology.* – Elsevier, 2019. – P. 75-97. – URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444640529000042> (date accessed: 07.08.2025).
414. Écija, D. The adsorption of atomic N and the growth of copper nitrides on Cu(1 0 0) / D. Écija, J. M. Gallego, R. Miranda // *Surface Science.* – 2009. – Vol. 603. – № 15. – P. 2283-2289.
415. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database (Beamson, G.; Briggs, D.) // *Journal of Chemical Education.* – 1993. – Vol. 70. – High Resolution XPS of Organic Polymers. – № 1. – P. A25.
416. Deconvoluting the XPS spectra for nitrogen-doped chars: An analysis from first principles / M. Ayiania, M. Smith, A. J. R. Hensley [et al.] // *Carbon.* – 2020. – Vol. 162. – Deconvoluting the XPS spectra for nitrogen-doped chars. – P. 528-544.
417. Nitrogen-doped graphene oxide with enhanced bioelectricity generation from microbial fuel cells for marine sewage treatment / P. Li, X. Li, J. Huang [et al.] // *Journal of Cleaner Production.* – 2022. – Vol. 376. – P. 134071.
418. Kunisada, Y. Chemical modification of graphene for atomic-scale catalyst supports / Y. Kunisada, N. Sakaguchi // *Nano Express.* – 2022. – T. 3. – № 4. – C. 042001.

419. Effects of Graphene Doping on the Electrical Conductivity of Copper / C. Zhang, Z. Xiao, R. Paddock [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2024. – Vol. 34. – № 45. – P. 2407569.
420. Histogram method for reliable thickness measurements of graphene films using atomic force microscopy (AFM) / Y. Yao, L. Ren, S. Gao, S. Li // Journal of Materials Science & Technology. – 2017. – Vol. 33. – № 8. – P. 815-820.
421. Work function of GaAs(hkl) and its modification using PEI: mechanisms and substrate dependence / S. D. Seddon, C. Benjamin, J. I. Bryant [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2019. – Vol. 21. – Work function of GaAs(hkl) and its modification using PEI. – № 44. – P. 24666-24673.
422. Kelvin probe force microscopy and its application / W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, S. Lee // Surface Science Reports. – 2011. – Vol. 66. – № 1. – P. 1-27.
423. Phase space approach for modeling of epileptic dynamics / Y. Wang, M. Goodfellow, P. N. Taylor, G. Baier. – Text : electronic // Physical Review E. – 2012. – Vol. 85. – № 6. – URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.85.061918> (date accessed: 17.07.2025).
424. Sun, L. Nanoelectronic Properties of a Model System and of a Conjugated Polymer: A Study by Kelvin Probe Force Microscopy and Scanning Conductive Torsion Mode Microscopy / L. Sun, J. Wang, E. Bonaccurso // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Vol. 114. – Nanoelectronic Properties of a Model System and of a Conjugated Polymer. – № 15. – P. 7161-7168.
425. Rut'kov, E. V. Graphene and graphite work function depending on layer number on Re / E. V. Rut'kov, E. Y. Afanas'eva, N. R. Gall // Diamond and Related Materials. – 2020. – Vol. 101. – P. 107576.
426. Derry, G. N. Recommended values of clean metal surface work functions / G. N. Derry, M. E. Kern, E. H. Worth // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2015. – Vol. 33. – № 6. – P. 060801.
427. Heteroatom doped graphene in photocatalysis: A review / L. K. Putri, W.-J. Ong, W. S. Chang, S.-P. Chai // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 358. – Heteroatom doped graphene in photocatalysis. – P. 2-14.
428. Photocatalytic CO₂ reduction over copper-based materials: A review / W. Wang, L. Wang, W. Su, Y. Xing // Journal of CO₂ Utilization. – 2022. – Vol. 61. – Photocatalytic CO₂ reduction over copper-based materials. – P. 102056.

Приложение №1:



ТЕЛЕКОМ-СТВ
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

124498, Россия, Москва, Зеленоград,
Георгиевский проспект, дом 5,
строение 1, этаж 1, комн.139

ИНН 7735002381 / КПП 773501001 / ОКПО 11405198 / ОГРН 1037700020907

Исх. № 274 от 08.10.2025

На № от



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор АО «ТЕЛЕКОМ-СТВ»

Звероловлев В.М.

2025 г.

об использовании результатов диссертационной работы Тамбура Мамаду на соискание
ученой степени кандидата технических наук.

Комиссия в составе:

Председатель Попов В.И., зам. генерального директора по качеству и новым разработкам

Члены комиссии: Гришин М.В., руководитель направления

Алексеев А.В., заместитель генерального директора по производству

Белоусов В.С., советник генерального директора

составила настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Тамбура Мамаду
«ФОРМИРОВАНИЕ ТОКОПРОВОДЯЩЕГО ЗАЩИТНОГО ГИДРОФОРБНОРГО
ПОКРЫТИЯ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ С ГРАФЕНОМ», представленной на соискание ученой степени кандидата
технических наук, были использованы при проведении внутренней НИР «Создание
защитных полимерных покрытий для кремниевых солнечных элементов, работающих в
космическом пространстве».

В результате проведения работ было подтверждено, что разработанные в
диссертационной работе полимерные покрытия обладают хорошими антистатическими
свойствами, обеспечивают хорошее пропускание светового потока солнечного излучения
в диапазоне длин волн 0,35-1,2 мкм (более 95% при толщине покрытия 20 мкм), обладают
хорошей адгезией к защитным стеклам.

Разработанные полимерные покрытия в комбинации с другими полимерными защитными
покрытиями предложены для испытаний в реальных условиях космического пространства
на аппаратах, запускаемых ООО «Бюро1440» и ООО «Спутникс».

Председатель комиссии

Члены комиссии

Попов В.И.

Гришин М.В.

Алексеев А.В.

Белоусов В.С.