03;07

Водорастворимый комплекс полианилина для формирования оптоэлектронных устройств методом струйной печати

© *О.Л. Грибкова*[1], *Л.В. Сафьянова*[2], *А.Р. Тамеев*[1], *Д.А. Лыпенко*[1], *В.А. Тверской*[2], *А.А. Некрасов*[1]

[1] Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
[2] Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: oxgribkova@gmail.com

Поступило в Редакцию 29 ноября 2017 г.

Исследовано влияние соотношения компонентов комплекса полианилина и полисульфокислоты на вязкость его водных растворов и электропроводность сформированных из них слоев. Изучены оптические свойства и морфология слоев комплекса полианилина, полученных методом струйной печати. Найдено оптимальное соотношение компонентов этого комплекса для применения в качестве анодных буферных слоев в органических солнечных элементах.

DOI: 10.21883/0000000000

Струйная печать функциональных слоев оптоэлектронных устройств является перспективным и высокотехнологичным методом, позволяющим формировать элементы сложной пространственной конфигурации, что недоступно таким традиционным методам, как центрифугирование, вытягивание из раствора, полив на горизонтальную подложку. Основной проблемой, связанной с технологией микропечати, является разработка технологии получения расходных материалов, т.е. „чернил“. На качество струйной печати существенное влияние оказывают физические свойства „чернил“: вязкость, поверхностное натяжение, плотность, летучесть растворителя.

Полимеры с дырочной проводимостью перспективны для применения в качестве функциональных слоев в оптоэлектронике, например анодных буферных слоев (АБС) в органических солнечных элементах (ОСЭ) [1]. Наибольшую популярность получили слои на основе

вододиспергируемого комплекса поли-3, 4-этилендиокситиофена с полистиролсульфокислотой (ПЭДОТ–ПССК) [1] благодаря их высокой прозрачности, электропроводности и удобству нанесения. Ранее в качестве АБС ОСЭ были протестированы вододиспергируемые сополимер полианилина (ПАНИ) с полистиролсульфокислотой (ПССК) [2] и комплекс ПАНИ–ПССК с добавками поверхностно-активного вещества [3]. В работе [4] нами была показана возможность использования вододиспергируемого комплекса ПАНИ с поли-(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой) кислотой (ПАМПСК) и его композита с графеном в качестве АБС в ОСЭ. В отличие от ПЭДОТ–ПССК электрические и оптические свойства слоев комплекса ПАНИ–ПАМПСК (при соотношении компонентов 1 : 2 mol/g-equivalent) остаются неизменными при хранении его раствора в течение, как минимум, двух лет [5], что делает его перспективным материалом в качестве „чернил“ для струйной печати. В литературе нанесение слоев ПАНИ методом струйной печати в основном описано для создания био- и химических сенсоров и суперконденсаторов [6–8]. При этом для печати используется ПАНИ, полученный в присутствии камфорсульфоновой, додецилбензолсульфоновой кислот и ПССК, который в основном диспергируют в высококипящих органических растворителях (диметилсульфоксид, N-метилпиролидон). В настоящей работе мы впервые использовали метод струйной печати водных растворов комплексов ПАНИ–ПАМПСК для нанесения АБС для ОСЭ.

Целью работы является определение оптимальных соотношений компонентов водорастворимых комплексов ПАНИ–ПАМПСК для струйной печати АБС ОСЭ.

ПАНИ синтезировался методом окислительной полимеризации анилина при комнатной температуре в присутствии ПАМПСК ($Mw \sim 2 \cdot 10^6$, Sigma-Aldrich) [3,9] при различных соотношениях анилин: ПАМПСК — 1 : 1.25, 1 : 1.5; 1 : 1.75 и 1 : 2 mol/g-equivalent сульфокислотных групп. Во всех синтезах в качестве окислителя использовался персульфат аммония (ПСА) при соотношении анилин: ПСА 1 : 1 mol/mol и концентрации анилина 0.01 M. По окончании полимеризации раствор очищали диализом против дистиллированной воды, используя целлюлозную мембрану (ZelluTrans, MWCO 8000-10000).

Вязкость растворов ПАНИ–ПАМПСК определялась на вискозиметре Уббелоде при 30°C. Электронные спектры пропускания слоев комплекса ПАНИ–ПАМПСК в УФ-видимой и ближней ИК-

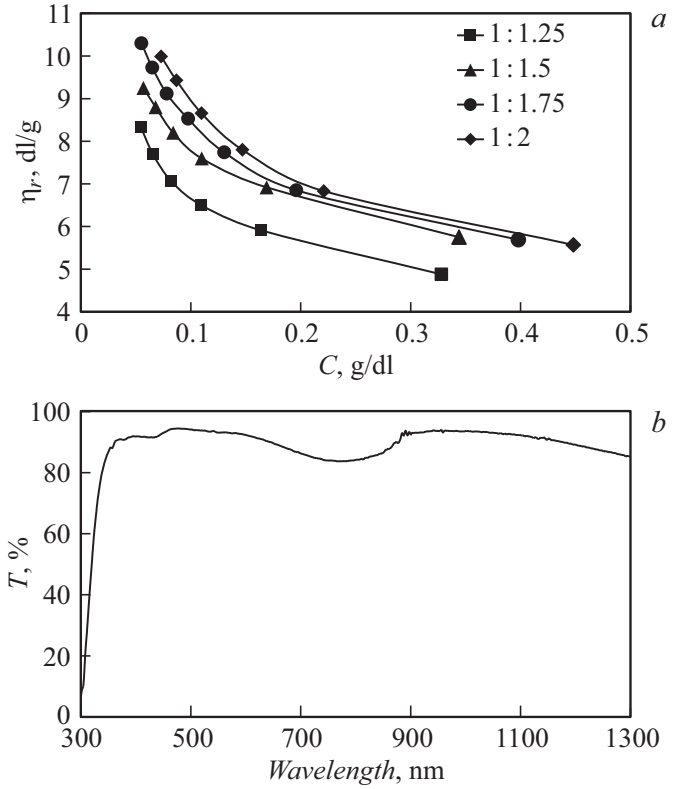
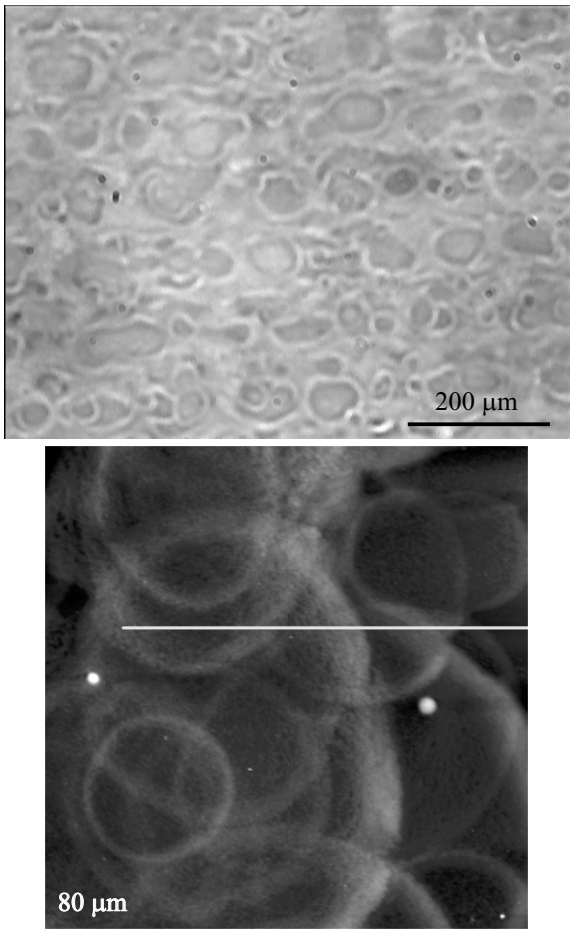


Рис. 1. Вискозиметрия растворов комплексов ПАНИ–ПАМПСК, полученных при различных соотношениях концентраций анилина и ПАМПСК (указаны на рисунке mol/g-equivalent) (*a*), и спектр пропускания слоя ПАНИ–ПАМПСК, нанесенного методом струйной печати (*b*).

области спектра регистрировались на двулучевом спектрофотометре „Shimadzu UV-3101PC“. Проводимость слоев ПАНИ-ПАМПСК измеряли четырехзондовым методом, используя приборы Keithley 236 и Keithley 2400 [10,11]. Атомная силовая микроскопия (АСМ) слоев ПАНИ–ПАМПСК проводилась на Enviroscope АСМ-микроскопе с контроллером Nanoscope V (Bruker).



a

b

Рис. 2. Микрофотография (*a*) и АСМ-изображение (*b*) с профилем сечения (*c*) слоя ПАНИ–ПАМПСК, приготовленного методом струйной печати.

С помощью струйного принтера Epson Stylus Photo P50, модернизированного элементами системы непрерывной подачи чернил, слои на основе комплексов ПАНИ–ПАМПСК печатали на стеклянные подложки с оптически прозрачным проводящим слоем ITO. Печать

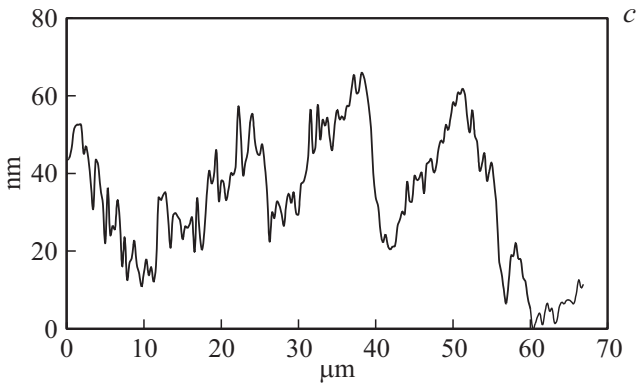


Рис. 2 (*продолжение*).

на жесткие подложки осуществлялась в режиме печати на CD-дисках с использованием специально изготовленного лотка, оборудованного поворотным держателем для фиксации подложки, обеспечивающим возможность печати последующего слоя под углом 45 или 90° к предыдущему для получения более равномерного покрытия. Печать растворов ПАНИ–ПАМПСК с различными соотношениями компонентов осуществлялась на подогретую до 28–30°C подложку в три слоя с поворотом на 45 и 90°.

Напечатанные слои были протестированы в качестве АБС в ОСЭ с фотоактивным слоем (ФС) на основе известного композита поли-3-гексилтиофена (P3HT, Rieke Metals) и производного фуллерена $PC_{71}BM$ (SES Research), в котором формируется объемный гетеропереход. Условия приготовления ФС и катода, а также измерения описаны в работе [4].

Результаты исследований методом вискозиметрии водных растворов комплекса ПАНИ–ПАМПСК с различными соотношениями компонентов представлены на рис. 1, *a*. Во всех случаях наблюдается полиэлектролитный эффект, т.е. с разбавлением растворов комплексов ПАНИ–ПАМПСК их приведенная вязкость (η_r) растет. Кроме того, с уменьшением содержания полимерной кислоты в комплексе приведенная вязкость растворов уменьшается. Это связано с увеличением

Таблица 1. Динамическая вязкость и концентрации растворов комплексов ПАНИ–ПАМПСК и электропроводность их слоев

[Анилин]/[ПАМПСК], mol/g-equivalent	Вязкость, cP	Концентрация, mg/ml	Электропроводность, S/cm
1 : 1.25	2.3	3.2	$1.24 \cdot 10^{-1}$
1 : 1.5	2.7	3.4	$6.39 \cdot 10^{-2}$
1 : 1.75	3.0	3.8	$4.79 \cdot 10^{-2}$
1 : 2	3.3	4.3	$4.24 \cdot 10^{-2}$

степени свернутости макромолекулы ПАМПСК при замене протона на органический поликатион–протонированный ПАНИ.

На рис. 1, *b* показан типичный спектр пропускания ПАНИ–ПАМПСК, нанесенного в три слоя методом струйной печати на подложку ITO–стекло. Вариация пропускания в зависимости от состава комплекса не превышает 2%. Слои демонстрируют пропускание на уровне 80% в широком спектральном диапазоне, что делает их перспективными для применения в качестве полимерных электродов или АБС в таких устройствах органической оптоэлектроники, как светодиоды и солнечные элементы.

На микрофотографии и АСМ-изображении слоя (рис. 2) видно, что по всей площади напечатанных слоев наблюдается периодичность рельефа с амплитудой высот 40–50 nm, что может приводить к увеличению тока короткого замыкания в ОСЭ [12].

Характеристики растворов и слоев, полученных из них методом струйной печати, представлены в табл. 1. Со снижением содержания полимерной кислоты в комплексе ПАНИ–ПАМПСК концентрация и динамическая вязкость раствора снижаются, а проводимость слоев увеличивается. Однако для состава 1 : 1.25 значение вязкости становится критическим и приводит к снижению выброса раствора из дюз принтера, сопровождающемуся уменьшением толщины и ухудшением качества напечатанного слоя. Кроме того, снижение содержания ПАМПСК в комплексе (до 1 : 1.25 и менее) приводит к образованию твердой фазы ПАНИ в растворе [5], что исключает использование такого состава для струйной печати.

Таблица 2. Характеристики ОСЭ-структуры ITO/АБС/ФС/LiF/Al с АБС на основе комплексов ПАНИ–ПАМПСК, полученных методом струйной печати (V_{oc} — напряжение открытой цепи)

[Анилин]/[ПАМПСК], mol/g-equivalent	J_{sc}, mA/cm^2	V_{oc}, V	FF	PCE,%
1 : 1.25	7.72	0.63	0.52	2.53
1 : 1.5	7.30	0.62	0.52	2.40
1 : 1.75	7.00	0.65	0.43	1.98
1 : 2	6.94	0.63	0.44	1.96

В табл. 2 представлены основные характеристики ОСЭ с АБС на основе комплекса ПАНИ–ПАМПСК при различных соотношениях компонентов. С уменьшением доли поликислоты в комплексе ПАНИ–ПАМПСК фотовольтаический ток короткого замыкания (J_{sc}) в ОСЭ растет, как и электропроводность ПАНИ–ПАМПСК (табл. 1). При этом увеличивается и фактор заполнения FF, так как с ростом доли ПАНИ повышаются подвижность дырок в АБС и темп переноса дырок из ФС в АБС и соответственно понижается вероятность рекомбинации носителей заряда. Наибольшие (и близкие) значения коэффициента полезного действия (power conversion efficiency, PCE) ОСЭ наблюдаются для комплексов с соотношениями компонентов 1 : 1.25 и 1 : 1.5. С учетом упомянутых выше особенностей струйной печати растворов комплекса соотношение 1 : 1.5 является оптимальным при использовании его слоев в качестве АБС в ОСЭ.

Таким образом, определен оптимальный состав электропроводящего комплекса ПАНИ–ПАМПСК для нанесения тонких слоев методом струйной печати из водной дисперсии. Эти слои показали перспективность их применения в роли АБС в ОСЭ благодаря равномерности по толщине, достаточной электрической проводимости, высокому светопропусканию.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (научный проект № 15-13-00170). Атомная силовая микроскопия и спектральные измерения проведены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

Список литературы

[1] *Po R., Carbonera C., Bernardi A., Camaioni N.* // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. P. 285–310.

[2] *Jung J.W., Lee J.U., Jo W.H.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 633–637.

[3] *Lee K., Cho K.H., Ryu J., Yun J., Yu H., Lee J., Na W., Jang J.* // Electrochim. Acta. 2017. V. 224. P. 600–607 .

[4] *Грибкова О.Л., Омельченко О.Д., Тамеев А.Р., Лыпенко Д.А., Некрасов А.А., Посудиевский О.Ю., Кошечко В.Г., Ванников А.В.* // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. С. 139–143.

[5] *Якобсон О.Д., Грибкова О.Л., Некрасов А.А., Тверской В.А., Иванов В.Ф., Мельников П.В., Поленов Е.А., Ванников А.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. С. 613–620.

[6] *Bocchini S., Chiolerio A., Porro S., Accardo D., Garino N., Bejtka K., Perrone D., Pirri C.F.* // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. P. 5101–5109.

[7] *Kulkarni M.V., Apte S.K., Naik S.D., Ambekar J.D., Kale B.B.* // Sensors Actuators B. 2013. V. 178. P. 140–143.

[8] *Crowley K., Smyth M.R, Killard A.J., Morrin A.* // Chem. Papers. 2013. V. 67. P. 771–780.

[9] *Gribkova O.L., Nekrasov A.A., Trchova M., Ivanov V.F., Sazikov V.I., Razova A.B., Tverskoy V.A., Vannikov A.V.* // Polymer. 2011. V. 52. P. 2474–2484.

[10] *Омельченко О.Д., Грибкова О.Л., Тамеев А.Р., Новиков С.В., Ванников А.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. С. 512–518.

[11] *Омельченко О.Д., Грибкова О.Л., Тамеев А.Р., Ванников А.В.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 18. С. 66–71.

[12] *Тамеев А.Р., Крюков А.Ю., Ванников А.В.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1993. Т. 35. С. 330–333.