

PACS numbers: 68.08.Bc, 81.07.Pr, 81.20.Fw, 82.35.Gh, 82.35.Lr, 82.35.Np, 84.60.Jt

Перспектива використання в сонячній енергетиці Ti-вмісних епоксиретанових композитів

Л. М. Яценко¹, Л. О. Воронцова¹, Т. Т. Алексєєва¹, Т. В. Цебрієнко¹,
Л. П. Стебленко², А. М. Курилюк², О. О. Бровко¹

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48,
02160 Київ, Україна

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13,
01601 Київ, Україна

Золь-гель-методом синтезовано титановмісні епоксиретанові олігомери (Ti-EUO) з різним вмістом політitanоксиду $(-\text{TiO}_2-)_n$, на основі яких одержано епоксиретанові полімери (Ti-EU) ангідридного тверднення. Методом світлової мікроскопії визначено, що зразки полімерних плівок прозорі та гомогенні. Введення політitanоксиду в структуру епоксиретанового полімеру збільшує гідрофобність і зменшує водопоглинення, підвищує твердість та адгезію. Дослідження оптичних характеристик Ti-EU-полімерів показало, що введення малих добавок політitanоксиду приводить до значного збільшення коефіцієнта світлопропускання, — з 59% для вихідного епоксиретану до 88% для Ti-EU, — та зсуву його спектральної залежності в короткохвильову область, що дає перспективу використання їх як захисних оптично прозорих покриттів кремнієвих сонячних елементів (СЕ). Вивчення електрофізичних характеристик структури «сонячний кремній + Ti-EU» засвідчило факт істотного зростання часу життя нерівноважних носіїв заряду при нанесенні покриттів, що вказує на перспективу та можливість підвищення ефективності СЕ.

By means of the sol-gel method, titanium-containing epoxyurethane oligomers (Ti-EUO) with different content of polytitanium oxide $(-\text{TiO}_2-)_n$ are synthesized. Based on them, the anhydride curing epoxy urethane polymers (Ti-EU) are obtained. As determined by means of the light microscopy method, the samples of polymer films are transparent and homogeneous. The introduction of polytitanium oxide into the structure of the epoxy urethane polymer increases hydrophobicity and reduces water absorption, increases the hardness and adhesion. Investigation of the optical

characteristics of Ti-EU polymers has shown that the introduction of small additions of polytitanium oxide leads to a significant increase in the light transmittance from 59% for the initial epoxyurethane to 88% for Ti-EU, and to the shift of its spectral dependence to the short-wave region that gives the prospect of their using as protective optically-transparent coatings for silicon solar cells (SE). The study of the electrophysical characteristics of the 'solar-Si + Ti-EU' structure has shown that the lifetime of nonequilibrium charge carriers increases significantly for coated solar-Si, indicating the prospect and the opportunity of increasing the efficiency of the SE.

Золь-гель-методом синтезовані титансодержачі епоксиретанові олигомери (Ti-ЭУО), що містять різну кількість політитаноксиду $(-\text{TiO}_2-)_n$, і на їх основі отримані епоксиретанові полімери (Ti-ЭУ) ангидридного отвердження. Методом світлової мікроскопії встановлено, що зразки полімерних плінок прозорі і однорідні. Введення політитаноксиду в структуру епоксиретанового полімера збільшує гідрофобність і зменшує водопоглинання, підвищує твердість і адгезію. Дослідження оптичних характеристик Ti-ЭУ-полімерів показало, що введення малих домішок політитаноксиду призводить до значительного підвищення коефіцієнта світлопропускання — від 59% для вихідного епоксиретану до 88% для Ti-ЭУ, а також зсунути його спектральної залежності в короткохвильову область, що дає перспективу їх використання як захисних оптичних прозорих покриттів кремнієвих сонячних елементів (СЭ). Дослідження електрофізичних характеристик структури «сонячний кремній + Ti-ЭУ» показало суттєве зростання часу життя нерівноважних носіїв заряду при нанесенні покриттів, що свідчить про перспективу і можливість підвищення ефективності СЭ.

Ключові слова: золь-гель-метод, епоксиретанові композити, сонячний кремній, твердість, змочуваність, світлопропускання, електрофізичні характеристики.

Key words: sol-gel method, epoxyurethane composites, solar-Si, hardness, wettability, light transmission, electrophysical characteristics.

Ключевые слова: золь-гель-метод, епоксиретанові композити, сонячний кремній, твердість, смачуваність, світлопропускання, електрофізичні характеристики.

(Отримано 3 червня 2019 р.)

1. ВСТУП

Сьогодні науковці інтенсивно досліджують можливості використання в різних галузях гібридних органо-неорганічних матерія-

лів як захисних, терморегулювальних та оптично прозорих покриттів [1–3]. Науковий інтерес до таких матеріалів зумовлений поєднанням у них переваг органічних полімерів (еластичності, малої ваги, хорошої ударостійкості) з такими неорганічних оксидів (твердістю, хемічною стабільністю, прозорістю), що поліпшує загальні властивості гібридних полімерів, такі як стійкість до подряпин і стирання, термічна стабільність тощо. Водночас шляхом зміни складу композиції ці властивості можна легко регулювати, враховуючи умови конкретного застосування [4–7]. Зокрема, захисні оптично прозорі покриття на основі наповнених полімерів уможливають істотно подовжити термін служби та підвищити ефективність напівпровідникових сонячних елементів (СЕ) [8, 9].

Зважаючи на розширення застосування СЕ, актуальною є синтез нових гібридних полімерів з відповідними показниками оптичних характеристик для використання їх як захисних покриттів від впливу зовнішніх дестабілізаційних чинників різного походження.

Зауважимо, що в синтезі наповнених полімерів однією з найбільш важливих і актуальних проблем є введення наповнювача та його рівномірний розподіл у полімерній матриці. Формування наповнювача золь-гель-методом у реакційній суміші (*in situ*) забезпечує гомогенне перемішування та просте регулювання умов реакції однорідно диспергованого неорганічного компонента в органічній полімерній матриці, що запобігає утворенню агломератів, які, зокрема, призводять до пониження механічних характеристик та оптичної прозорості композита [10–12].

Одержана раніше золь-гель-методом оптично прозора Si-вмісна епоксиретанова композиція виявилася перспективною як захисне покриття кремнієвих СЕ щодо підвищення їхньої ефективності [13] та запобігання деградації за функціонування в умовах впливу магнетного поля [14] та рентгенівського випромінювання [15]. Значний інтерес представляють гібридні органо-неорганічні наноккомпозити з різноманітними модифікаціями політитаноксиду, що мають унікальні властивості: оптичні, електричні, хемічні та ін.

Авторами [16] було одержано епоксидні/ TiO_2 гібридні плівки синтезом дигліцидилового ефіру бісфенолу А з ізоціанатопропілтриетоксисиланом як зшивальним агентом, з додаванням сформованого золь-гель-методом колоїдного розчину TiO_2 та подальшим ствердінням метилгексагідрофталеvim ангідридом. Методом диференційної сканувальної калориметрії показано, що температура склування та термостабільність гібридних матеріалів підвищувалися зі збільшенням вмісту TiO_2 . Прозорість гібридних тонких плівок була вищою за 90%, а значення коефіцієнта заломлення

млення (за довжини хвилі у 633 нм) зросло від 1,450 до 1,638 зі збільшенням вмісту TiO_2 від 0 до 50 мас.%. Одержані матеріали демонструють низьку гігроскопічність при високій вологості навколишнього середовища.

В роботі [17] наночастинки TiO_2 , сформовані золь-гель-методом, були дисперговані безпосередньо в полімері на основі епоксидної смоли та метилгексагідрофталевого ангідриду. Одержані гібридні полімери з додаванням золю TiO_2 в кількості 10–90 мас.% характеризуються високим коефіцієнтом пропускання у видимому діапазоні (більше 90%). Цей нанокompозитний матеріал може використовуватися як оптичне покриття з високим показником заломлення, проте при введенні більше 30 мас.% золю TiO_2 на його поверхні з'являються тріщини.

Авторами [18, 19] одержано титановмісні взаємопроникні полімерні сітки (ВПС) на основі титановмісного кополімеру та політитаноксиду, синтезованого золь-гель-методом. Методом оптичної спектрофотометрії встановлено, що одержані зразки титановмісних ВПС, незалежно від способу введення титану, демонструють високу оптичну прозорість зі значеннями коефіцієнта світлопропускання в межах 89–91% ($\lambda = 650$ нм).

В даній роботі як полімерна матриця використані епоксиретанові олігомери, які характеризуються комплексом унікальних властивостей в результаті поєднання в їхній молекулярній структурі гнучких уретанових блоків та активних функціональних епоксидних груп. Тому в синтезі титановмісної епоксиретанової композиції з очікуваною високою прозорістю політитаноксид викликає практичний інтерес як наповнювач, тим паче, що, згідно з [20, 21], навіть його низький вміст у полімерній матриці здатен поліпшити механічні характеристики та підвищити термостабільність полімерного матеріалу.

Мета роботи полягала в одержанні композицій для захисних оптично прозорих покриттів на основі Ti -вмісних епоксиретанових олігомерів ангідридного тверднення з ультрамалим вмістом політитаноксиду $(-\text{TiO}_2-)_n$, синтезованого золь-гель-методом в середовищі поліоксипропіленгліколю (ПОПГ), дослідженні їхніх властивостей і вивченні перспектив використання в сонячній енергетиці для підвищення ефективності СЕ.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Об'єктами дослідження в даній роботі були вихідний епоксиретановий олігомер (ЕУО), титановмісні ЕУО (Ti-EUO), що включають політитаноксид $(-\text{TiO}_2-)_n$, та епоксиретанові полімери на їхній основі (ЕУ, Ti-EU).

Синтезу вихідного ЕУО здійснювали в дві стадії: 1 — синтеза

форполімеру при взаємодії поліоксипропіленгліколю (ПОПГ ММ-1000) та толуїлендіізоціанату (суміш ізомерів 2,4- і 2,6-ТДІ — 80/20 мас.%) при мольному співвідношенні 1:2; 2 — введення в одержаний форполімер епоксидіанової смоли ЕД-20 при співвідношенні NCO:OH = 1:2. Реакцію вели до утворення ЕУО зі вмістом NCO-груп у 0%.

Синтезу неорганічної складової проводили золь-гель-методом за реакцією гідроліза-конденсація ізопропоксиду титану $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в середовищі ПОПГ при співвідношенні $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4:\text{H}_2\text{O} = 1:2$, за температури у 25°C та при постійному перемішуванні протягом 5 годин з подальшим витримуванням протягом 48 годин. Як катализатор гідролізи використовували соляну кислоту ($\text{pH} \approx 1,5-2,0$). Після закінчення реакції ПОПГ зі сформованим золем вакуумували протягом 5 годин за температури у 90°C та вакууму у 0,2 мм рт. ст. для видалення побічних продуктів.

Для синтезу Ti-ЕУО до ПОПГ зі сформованим золем послідовно вводили розрахункову кількість 2,4-, 2,6-ТДІ (для синтезу форполімеру) та епоксидний олігомер ЕД-20 (для синтезу наповненого епоксиретанового олігомеру).

Вміст політитаноксиду в Ti-ЕУО в перерахунку на TiO_2 становив 0,005 і 0,02 мас.%.

Титановмісні епоксиретанові полімери (Ti-ЕУ) одержували при змішуванні Ti-ЕУО із затверджувачем (ізо-метилтетрагідрофталевим ангідридом (і-МТГФА)) і пришвидшувачем тверднення (2,4,6-трис-(N, N-диметиламінометил)фенолом (УП-606/2)); композиції виливали на скляну підкладку, попередньо змащену антиадгезивом. Тверднення композицій проводили в ступеневому режимі: 1 год. — $80^\circ\text{C} + 2$ год. — $100^\circ\text{C} + 2$ год. — 125°C . Кінетику формування Ti-ЕУО досліджували, використовуючи метод інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії з Фур'є-перетвором. Спектри зразків, нанесених тонким шаром на поверхню пластини KBr, реєстрували через певні проміжки часу на ІЧ-спектрофотометрі «Tensor 37» фірми Brucker Optics (Німеччина) в діапазоні частот від 4000 до 400 см^{-1} .

Для аналізу характеру розподілу політитаноксиду в полімерній матриці застосовано метод світлової мікроскопії. Зразки плівок Ti-ЕУ досліджували за допомогою оптичного мікроскопа МБИ-6 в прохідному світлі за збільшення $\times 2250$ (об'єктив з числовою апертурою $A = 1,25$, роздільна здатність $R \approx 300\text{ нм}$).

Розглядаючи одержані Ti-ЕУО як основу для захисних покриттів, були досліджені зразки плівок Ti-ЕУ шляхом аналізу різних властивостей, таких як твердість, змочуваність, адгезійна міцність, оптичні та термічні властивості, водопоглинення.

Дослідження гідрофобності Ti-ЕУ проводили за допомогою вимірювання статичного контактного кута змочування води θ_p

методом «крапля на пластину» [22], використовуючи горизонтальний мікроскоп МГ. За допомогою цифрової камери-окуляра MDC-320 одержували мікросвітлинні п'ятьох капель після досягнення ними рівноважної форми. Одержані знімки обробляли за допомогою програмного пакета оброблення зображень ImageJ [23]. Значення контактних кутів змочування було обчислено за допомогою алгоритму DropSnake [24], реалізованому в плагіні Drop Shape Analysis. Вільну поверхневу енергію епоксиретанових поверхонь було розраховано за допомогою рівняння Юнга:

$$\gamma_m = \gamma_p(1 + \cos \Theta),$$

де γ_m — поверхнева енергія твердого тіла, γ_p — поверхнева енергія рідини, $\cos \Theta$ — косинус крайового кута змочування рідини поверхні твердого тіла.

Методом спектрофотометрії досліджували оптичні властивості ЕУ та Ti-ЕУ плівок товщиною у 0,6 мм. Спектри пропускання знімали на спектрофотометрі Shimadzu UV-2401PC з приставкою ISR-240A. Спектри знімали в діапазоні частот від 800 до 240 нм з товщиною щілини у 5 нм. Як білий стандарт використовували BaSO₄, запресований вручну.

Водопоглинення оцінювали за динамікою зміни ваги зразків Ti-ЕУ, занурених у воду, через певні проміжки часу до повного насичення.

Твердість зразків Ti-ЕУ досліджували методом визначення твердості за олівцевою шкалою (pencil test method) згідно з ASTM D-3363-00. Для експерименту використовували олівці Koh-I-Noor (Чехія).

Рівень адгезії покриття до алюмінійової фолії, яку використовували як модельну підкладку, визначали методом решітчастих надрізів згідно з ASTM D 3359-B. Для цього на алюмінійову фолію наносили ЕУ- та Ti-ЕУ-покриття товщиною у 0,5 мм та тверднули (режим тверднення наведений вище). Після тверднення робили паралельні та перпендикулярні надрізи, внаслідок чого утворювалися надрізи сітчастого виду. Адгезію оцінювали за ступенем відшарування полімерного покриття від фолії від 4 до 1 бала.

Захисна функція полімерної композиції щодо СЕ визначалася дослідженням за допомогою конденсаторного методу [25] кінетики спаду фото-ерс у зразках базових кристалів кремнію «сонячної» якості (s-Si) — вихідних і з нанесеним на поверхню пластин s-Si Ti-ЕУ-покриттям. В роботі використано кристали s-Si, леговані Бором до питомого опору у 5 Ом·см, які мали кристалографічну орієнтацію поверхні {100}. За кінетичними залежностями спаду фото-ерс розраховувалися короткотривала (τ_1) та довготри-

вала (τ_2) компоненти спаду, що відповідають часу життя нерівноважних носіїв заряду на поверхні та в приповерхневій області зразків *s*-Si.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Титановмісні ЕУО одержували з використанням ПОПГ з різним вмістом політитаноксиду $(-\text{TiO}_2-)_n$ у три етапи, кожен з яких підтверджений даними ІЧ-спектроскопії. На першому етапі проводили синтезу неорганічної складової золь-гель-методом за реакцією гідроліза-конденсація ізопропоксиду титану $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в середовищі ПОПГ, особливості формування якого детально вивчено в роботі [26]. Проведені авторами дослідження показали, що в процесі золь-гель-синтези утворюється політитаноксид розгалуженої структури. Окрім цього, при формуванні Ti-вмісних ПОПГ перебігають як реакція переетерифікації з утворенням Ti-вмісного поліефіру за рахунок реакції нуклеофільного заміщення непрогідролізованих ізопропоксидних груп гідроксильними групами ПОПГ, так і утворення комплексних сполук.

На основі одержаних ПОПГ з політитаноксидом через стадію формування форполімеру було синтезовано титановмісні епоксиретанові олігомери (Ti-ЕУО). Формування форполімеру відбувалося при введенні ТДІ в титановмісний ПОПГ, що підтверджується даними спектральних досліджень (спектри не наводяться). В ІЧ-спектрах спостерігається зменшення інтенсивності смуги поглинання при 2270 cm^{-1} , віднесеної до NCO-груп, поява смуги при 1732 cm^{-1} , характерної для уретанової групи, та формування C=O- і N-H-смуг уретанових груп при $1630\text{--}1680 \text{ cm}^{-1}$ і $1518\text{--}1581 \text{ cm}^{-1}$ відповідно.

Одночасно з методом ІЧ-спектроскопії досліджували кінетику формування форполімерів (рис. 1). Показано, що $(-\text{TiO}_2-)_n$ виступає як каталізатор реакції уретаноутворення.

Далі до форполімеру вводили епоксидну смолу ЕД-20. Реакцію контролювали методом ІЧ-спектроскопії. Зникнення смуги поглинання при 2270 cm^{-1} , віднесеної до NCO-груп, підтверджує реакцію між уретановими групами форполімеру та вторинними гідроксильними групами ЕД-20.

За результатами дослідження методом світлової мікроскопії одержано зразки прозорих і гомогенних плівок Ti-ЕУ без видимих включень, що свідчить про відсутність у полімерній матриці агрегатів політитаноксиду, розміри яких близькі або перевищують межу розрізнення $R \cong 300 \text{ нм}$ оптичної системи мікроскопа. До того ж, відомо [27], що, як правило, полімерна композитна плівка є оптично прозорою, коли неорганічні включення мають розміри, значно менші, ніж 200 нм .

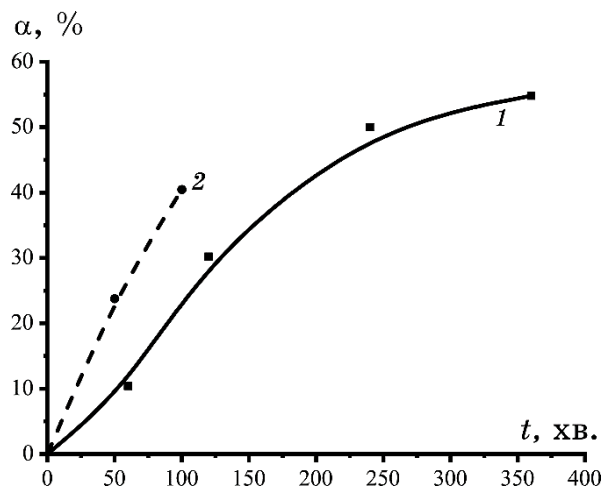


Рис. 1. Конверсія ізоціанатних груп у процесі формування форполімеру: 1 — вихідний форполімер; 2 — форполімер на основі титановмісного ПОПГ з 0,02 мас.% TiO_2 .¹

При вивченні адгезійних властивостей було встановлено наступні особливості.

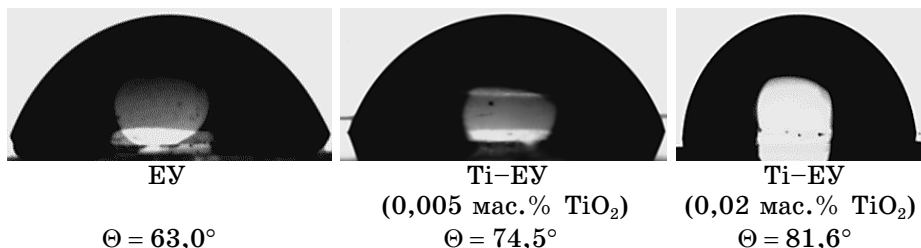
Як видно з таблиці 1, зі збільшенням вмісту TiO_2 адгезія до алюмінієвої поверхні зростає від 3 балів до 1. Результати проведення решітчастих надрізів дуже схожі для всіх типів титановмісних покриттів — краї надрізів і місця їхніх перетинів не мають видимих слідів руйнування або відшарування, що свідчить про високу адгезію покриттів до підкладінок.

Результати визначення твердості зразків плівок за олівцевою шкалою наведено в табл. 1. При порівнянні твердості вихідного ЕУ з Ti -ЕУ спостерігається її значне підвищення за рахунок утворення Ti-O-Ti -зв'язків, що забезпечує збільшення ковалентних зв'язків в ЕУ, внаслідок чого поліпшуються механічні властивості.

Гідрофобність титановмісного епоксиретанового покриття оцінювали за значеннями статичного кута змочування поверхні водою. Значення контактних кутів, яких було засновано на п'ятих вимірах, проведених у п'ятих різних точках поверхні плівки (що доводить однорідність поверхні), та розраховану вільну поверхневу енергію епоксиретанового покриття наведено в табл. 1 і на рис. 2. Як видно з таблиці 1, наявність наповнювача привела до збільшення значення контактного кута — з $63,0^\circ$ (вихідний ЕУ) до $74,5^\circ$ (із 0,005% TiO_2) та $81,6^\circ$ (із 0,02% TiO_2), що вказує на підвищення гідрофобності поверхні покриття при збільшенні вмісту наповнювача. Відповідно, поверхнева енергія зменшилася

ТАБЛИЦЯ 1. Властивості плівок ЕУ та Ti-EУ.²

№	Кількість TiO ₂ , %	Контактний кут Θ , °	g_m , мДж/м ²	Твердість	Адгезія, бали	Водопоглинення, %
1	0	63,0	52,34	2Н	3	1,26
2	0,005	74,5	45,62	5Н	1	0,3
3	0,02	81,6	41,26	5Н	1	0,5


 Рис. 2. Зображення міряння кута контакту з водою Ti-EУ плівок.³

з 52,34 (ЕУ) до 45,62 мДж/м² (із 0,005% TiO₂) та 41,26 мДж/м² (із 0,02% TiO₂).

Проведено дослідження щодо водопоглинення наповнених епоксиретанових плівок (табл. 1). Як видно, водопоглинення вихідного епоксиретану складає 1,26%. Введення ультрамалої кількості політитаноксиду приводить до помітного зменшення (0,3–0,5%) водопоглинення. Це може бути пов'язано зі взаємною фізичною взаємодією між органічною матрицею та неорганічним наповнювачем, що приводить до меншої доступності кисневих груп для взаємодії з водою. Подібне спостереження вказує на вплив наповнювача щодо зменшення водопоглинення титановмісними епоксиретановими плівками.

Передбачаючи використання Ti-EУ як захисних оптично прозорих покриттів, визначали їхню оптичну прозорість. На рисунку 3 наведено спектри світлопропускання, а в табл. 2 — значення коефіцієнта світлопропускання (T) плівок ЕУ та Ti-EУ за довжини хвилі $\lambda = 540$ нм. Для зразків плівок вихідного ЕУ значення коефіцієнта світлопропускання становить 59%, а при введенні від 0,005 до 0,02 мас.% TiO₂ його значення для зразків плівок Ti-EУ зростає до 88 та 86% відповідно.

Також для Ti-EУ наявне зміщення спектральної залежності коефіцієнта світлопропускання в короткохвильову область.

Окрім взаємодії Ti-вмісних покриттів з алюмінійовою поверхнею, яка розглядалась як модельна, в роботі досліджувались особливості впливу цих покриттів на властивості *s*-Si підкладки, яка використовується в СЕ. Дослідження електрофізичних хара-

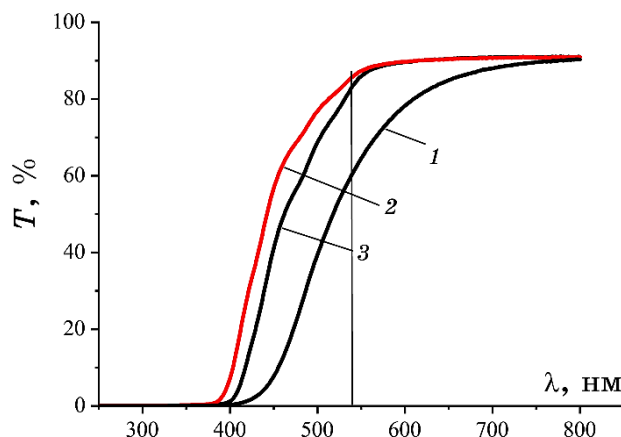


Рис. 3. Спектри пропускання плівок Ti-EU: 1 — 0, 2 — 0,005, 3 — 0,02 мас.% TiO_2 .⁴

ТАБЛИЦЯ 2. Оптичні характеристики плівок EU та Ti-EU при $\lambda = 540$ нм.⁵

TiO_2 , мас.%	T , %
0	59
0,005	88
0,02	86

ктеристик зразків *s*-Si з покриттями здійснювали з використанням кінетичних залежностей спаду фото-ерс. Обчислення, проведені на основі цих залежностей, показали, що нанесення на поверхню пластин *s*-Si композитного Ti-EU-покриття (0,02% TiO_2) привело до істотного зростання короткотривалої та довготривалої компонент спаду фото-ерс, а отже, до зростання часу життя носіїв заряду як на поверхні, так і в приповерхневій області: τ_1 зростає від 5 μs до 25 μs , τ_2 — від 100 μs до 400 μs . Тобто значення параметра τ_1 зростає на 400%, а параметра τ_2 — на 300%. Слід зазначити, що нанесення на поверхню *s*-Si вихідного EU-покриття приводить до того, що τ_1 зростає на 86%, а τ_2 — на 36%. Таким чином, при нанесенні на поверхню *s*-Si Ti-EU-покриттів створюється можливість одержання істотних позитивних результатів з точки зору перспектив практичного використання їх.

Для розуміння одержаних у нашій роботі результатів слід звернутися до такого поняття як поверхневі явища [28]. Поверхневі явища виникають на межі поділу двох фаз з різними фізико-механічними властивостями, у нашому випадку — напівпровід-

ник-полімерне покриття.

Загальний підхід до розгляду поверхневих явищ полягає в тому, що поверхня вважається макроскопічним дефектом, який порушує періодичність потенціалу в кристалі. Внаслідок цього виникають локальні поверхневі електронні стани (ПЕС) в межах забороненої зони.

Збільшення τ при нанесенні полімерних покриттів на поверхню s -Si може бути пов'язано з пасивацією поверхні кремнію, яка зменшує на поверхні кількість ПЕС.

Вміст TiO_2 -компоненти в ЕУ-покритті поліпшує адгезійні, а відтак і пасивувальні властивості покриттів. Методи пасивації поверхні, яким приділялась увага і в нашій роботі, вивчаються в галузі науково-технічних досліджень СЕ [29–31] та спрямовані на з'ясування причин деградації напівпровідникових приладів і нестабільності їхніх параметрів, які пов'язані з поверхневими явищами.

Ймовірно, наявність гібридного Ti-ЕУ-покриття сприяє зменшенню кількості поверхневих електронних станів, які можуть виступати потенційними центрами рекомбінації носіїв заряду, а відтак свідчить про ефективність його захисної функції.

4. ВИСНОВКИ

У даній роботі було синтезовано титановмісні епоксиретанові олігомери, сформовані через синтезу політитаноксиду $(-\text{TiO}_2-)_n$ золь-гель-методом *in situ* в середовищі поліоксипропіленгліколю з подальшим введенням епоксидної смоли ЕД-20, на основі яких одержано полімери ангідридного тверднення. Методом ІЧ-спектроскопії показано, що політитаноксид виступає як каталізатор реакції уретаноутворення при формуванні форполімерів. Показано, що введення малих добавок політитаноксиду значно поліпшує властивості полімерів: збільшує їхню гідрофобність і зменшує водопоглинення, підвищує твердість з $2H$ до $5H$ за олівцевою шкалою й адгезію до алюмінієвої поверхні.

Спостерігається істотне підвищення значення коефіцієнта світлопропускання, — з 59% до 88%, — для титановмісних епоксиретанів; при цьому його спектральна залежність зсувається в короткохвильову область, що співвідносне зі спектральною чутливістю кремнієвих СЕ. Виявлено, що наявність на поверхні пластин s -Si гібридного епоксиретанового покриття приводить до зростання часу життя нерівноважних носіїв заряду. Останнє співвідноситься з пасивувальною функцією використаних у роботі покриттів, що зводиться до зменшення кількості поверхневих електронних станів, які виступають потенційними центрами рекомбінації носіїв. Таким чином, за своїми властивостями Ti-

вмісні епоксиретанові полімери є перспективним матеріалом для використання як захисні оптично прозорі покриття, зокрема, для підвищення ефективності кремнієвих фотоелектричних перетворювачів, які, згідно з аналізом літературних даних, в досяжному майбутньому займатимуть великий сегмент індустрії сонячних елементів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. *Functional Polymer Coatings: Principles, Methods, and Applications* (Eds. L. Wu and J. Baghdachi) (John Wiley & Sons: 2015).
2. G. Malucelli, *Coatings*, **6**, No. 1: 10(2016); <https://doi.org/10.3390/coatings6010010>.
3. M. Sangermano and M. Messori, *Polymer Nanocomposite Coatings* (CRC Press: 2016), Ch. 4.
4. *Organic-Inorganic Hybrid Nanomaterials* (Eds. S. Kalia and Y. Haldorai) (Switzerland: Springer: 2015).
5. R. B. Figueira, C. J. R. Silva, and E. V. Pereira, *Journal of Coatings Technology and Research*, **12**, No. 1: 1 (2015); [doi:10.1007/s11998-014-9595-6](https://doi.org/10.1007/s11998-014-9595-6).
6. S. Li, L. M. Meng, M. S. Toprak, D. K. Kim, and M. Muhammed, *Nano Reviews*, **1**: 5214 (2010); [doi: 10.3402/nano.v1i0.5214](https://doi.org/10.3402/nano.v1i0.5214).
7. H. Beneš, J. Galy, J. F. Gérard, J. Pleštil, and L. Valette, *Journal of Applied Polymer Science*, **125**, No. 2: 1000(2012); <https://doi.org/10.1002/app.36296>.
8. G. Griffini and S. Turri, *Journal of Applied Polymer Science*, **133**, No. 11: 43080 (2016); <https://doi.org/10.1002/app.43080>.
9. S. Gupta, P. C. Ramamurthy, and G. Madras, *Polymer Chemistry*, **2**, No. 1: 221 (2011); [doi: 10.1039/C0PY00270D](https://doi.org/10.1039/C0PY00270D).
10. S. Pandey and S. B. Mishra, *Journal of Sol–Gel Science and Technology*, **59**, No. 1: 73 (2011); [doi: 10.1007/s10971-011-2465-0](https://doi.org/10.1007/s10971-011-2465-0).
11. F. Bondioli, M. E. Darecchio, A. S. Luyt, and M. Messori, *Journal of Applied Polymer Science*, **122**, No. 3: 1792 (2011); <https://doi.org/10.1002/app.34264>.
12. A. Serra, X. Ramis, and X. Fernández-Francos, *Coatings*, **6**, No. 1: 8 (2016); <https://doi.org/10.3390/coatings6010008>.
13. L. P. Steblenko, O. O. Korotchenkov, A. O. Podolyan, T. T. Todosiychuk, L. M. Yashchenko, A. N. Kuryliuk, D. V. Kalinichenko, Yu. L. Kobzar, L. O. Voronzova, O. M. Krit, and S. M. Naumenko, *Sposib Pokrashchennya Elektrofizychnykh Kharakterystyk Sonyachnykh Elementiv* (Patent 110584. 2016) (in Ukrainian); Л. П. Стебленко, О. О. Коротченков, А. О. Подолян, Т. Т. Тодосійчук, Л. М. Ященко, А. Н. Курилюк, Д. В. Калініченко, Ю. Л. Кобзар, Л. О. Воронцова, О. М. Кріт, С. М. Науменко, *Спосіб покращення електрофізичних характеристик сонячних елементів* (Патент 110584. 2016); <http://uapatents.com/4-110584-sposib-pokrashchennya-elektrofizichnykh-kharakteristik-sonyachnykh-elementiv.html>.
14. L. P. Steblenko, O. A. Korotchenkov, A. A. Podolyan, L. M. Yashchenko, D. V. Kalinichenko, A. N. Kuryliuk, Yu. L. Kobzar, A. N. Gorbatenko, A. V. Krit, and S. N. Naumenko, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **7**, No. 2: 02025 (2015); https://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2015/2/articles/en/jnep_eng_2015_V7_No2_02025_Steblenko.pdf.

15. L. P. Steblenko, A. A. Podolyan, L. N. Yashchenko, D. V. Kalinichenko, A. N. Kuryliuk, Yu. L. Kobzar, L. A. Voronzova, V. N. Kravchenko, S. N. Naumenko, and A. N. Krit, *Springer Proceedings in Physics*, **195**: 283 (2017); https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7_20.
16. Y. Y. Yu, Y. C. Rao, and C. C. Chang, *Thin Solid Films*, **546**: 236 (2013); <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.038>.
17. J. L. H. Chau, C. T. Tung, Y. M. Lin, and A. K. Li, *Materials Letters*, **62**, No. 19: 3416 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.02.058>.
18. T. T. Alekseeva, I. S. Martynyuk, N. V. Babkina, and G. Y. Menzheres, *Glass Physics and Chemistry*, **40**, No. 1: 17 (2014); doi: 10.1134/S1087659614010039.
19. T. V. Tsebrienko, T. T. Alekseeva, N. V. Babkina, and N. V. Yarovaia, *J. Advanced Engineering, Management and Science*, **3**, No. 3: 226 (2017); <https://dx.doi.org/10.24001/ijaems.3.3.13>.
20. D. Pinto, L. Bernardo, A. Amaro, and S. Lopes, *Construction and Building Materials*, **95**: 506 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.124>.
21. P. K. Ghosh, A. Pathak, M. S. Goyat, and S. Halder, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **31**, No. 17: 1180 (2012); <https://doi.org/10.1177/0731684412455955>.
22. V. F. Babich, L. N. Perepelitsina, A. L. Tolstov, and Yu. S. Lipatov, *Kauchuk i Rezina*, No. 4: 7 (2005) (in Russian); В. Ф. Бабич, Л. Н. Перепелицына, А. Л. Толстов, Ю. С. Липатов, *Каучук и резина*, **4**: 7 (2005).
23. C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, *Nature Methods*, **9**, No. 7: 671 (2012); <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
24. A. F. Stalder, G. Kulik, D. Sage, L. Barbieri, and P. Hoffmann, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **286**, Nos. 1–3: 92 (2006); doi:10.1016/j.colsurfa.2006.03.008.
25. C. Munakata, S. Nishimatsu, N. Honma, and K. Yagi, *Japanese Journal of Applied Physics*, **23**, No. 11: 1451 (1984); doi:10.1143/jjap.23.1451.
26. T. V. Tsebryenko, T. T. Alekseeva, H. Ya. Menzheres, and S. N. Ostapiuk, *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, **82**, No. 10: 96 (2016) (in Russian); Т. В. Цебриенко, Т. Т. Алексеева, Г. Я. Менжерес, С. Н. Остапюк, *Укр. хим. журнал*, **82**, No. 10: 96 (2016).
27. L. C. Sawyer, D. T. Grubb, and G. F. Meyers, *Polymer Microscopy* (Springer Science & Business Media: 2008).
28. H. P. Peka and V. I. Strikha, *Poverkhnevi ta Kontaktni Yavyschcha u Napivprovidnykakh* (Kyiv: Lybid: 1992) (in Ukrainian); Г. П. Пека, В. І. Стріха, *Поверхневі та контактні явища у напівпровідниках* (Київ: Либідь: 1992).
29. R. S. Bonilla, B. Hoex, P. Hamer, and P. R. Wilshaw, *Phys. Status Solidi A*, **214**, No. 7: 1700293 (2017); <https://doi.org/10.1002/pssa.201700293>.
30. A. F. Thomson and K. R. McIntosh, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, **20**, No. 3: 343 (2012); <https://doi.org/10.1002/pip.1132>.
31. B. Liao, B. Hoex, A. G. Aberle, D. Chi, and C. S. Bhatia, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, No. 25: 253903 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4885096>.

¹Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
48, Kharkivske Shose,
UA-02160 Kyiv, Ukraine

²Taras Shevchenko National University of Kyiv,

64/13, Volodymyrska Str.,
UA-01601 Kyiv, Ukraine

¹ **Fig. 1.** Conversion of isocyanate groups in the process of prepolymer formation: *1*—initial prepolymer; *2*—prepolymer based on titanium-containing POPG with 0.02 wt.% TiO₂.

² **TABLE 1.** Properties of EU and Ti-EU films.

³ **Fig. 2.** Water contact-angle measurement images of Ti-EU films.

⁴ **Fig. 3.** Transmittance spectra of Ti-EU films: *1*—0, *2*—0.005, *3*—0.02 wt.% TiO₂.

⁵ **TABLE 2.** Optical characteristics of EU and Ti-EU films at $\lambda = 540$ nm.