

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2023 503**
(22) Paraiškos padavimo data: **2023-01-23**
(41) Paraiškos paskelbimo data: **2024-07-25**
(45) Patento paskelbimo data: **2024-08-26**

(73) Patento savininkas:
Valstybinis mokslinių tyrimų institutas Fizinių ir technologijos mokslų centras, Savanorių pr. 231, LT-02300 Vilnius, LT
(72) Išradėjas:
Eimutis JUZELIŪNAS, LT
Putinas KALINAUSKAS, LT
Asta GRIGUCEVIČIENĖ, LT
Konstantinas LEINARTAS, LT
Laurynas STAIŠIŪNAS, LT
(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Virgina Adolfina DRAUGELIENĖ, 8, UAB TARPINĖ, A.P.Kavoliuko g. 24-152, LT-04328 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Kompozitinis elektrodas, skirtas fotoelektrocheminiu būdu vandeniliui išskirti iš vandens ir jo gaminimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas yra skirtas vandens skaldymo fotoelektrodų sričiai. Elektrodas yra sudarytas iš p-tipo silicio, ultraplono oksido (pvz. Al_2O_3) sluoksnio ir mikrometrinių nikelio intarpų. Apšviečiant silicį yra generuojami fotoelektronai, oksido sluoksnis ilgina krūvininkų gyvavimo trukmę ir apsaugo substratą nuo korozijos, tuo tarpu nikelio mikrokatalizatorius didina vandenilio fotoelektrocheminio išskyrimo našumą. Nikelio katalizatoriaus mikrointarpai yra formuojami fotoelektrochemiškai, nusodinant juos ant Si/Al_2O_3 paviršiaus nikelio jonų (Ni^{2+}) turinčiame elektrolite. Nikelio mikrokatalizatorius greitina fotoelektrocheminę vandenilio redukciją iš vandens ir kompensuoja silicio aktyvumo sumažėjimą dėl pasyvinimo oksidiniu apsauginiu sluoksniu. Toks hibridinis elektrodas vienu metu pasižymi ir aukštu pasyvumu agresyvioje aplinkoje, ir dideliu aktyvumu vandenilio išskyrimo atžvilgiu.

TECHNIKOS SRITIS

Išradimas priklauso fotoelektrocheminiam vandenilio išskyrimui iš vandens sričiai.

TECHNIKOS LYGIS

Tvariosios energetikos technologijų pažanga yra tamptai susijusi su energijos kaupimo sritimi. Viena perspektyviausių energijos kaupimo formų yra jos akumuliavimas cheminėse jungtyse, panašiai kaip tai yra augaluose, kurie saulės energiją konvertuoja į cheminių jungčių energiją. Perspektyvus saulės energijos nešėjas yra vandenilis, kuris gali būti fotoelektrochemiškai išskirtas iš vandens. Jame sukaupta energija gali būti atpalaiduojama kuro celėse – įrenginiuose kurie pasižymi ypatingai aukštu energijos konversijos našumu. Fotoelektrocheminei vandenilio gamybai saulė ir jūra suteikia neribotus ir nemokamus energijos ir žaliavos resursus.

Silicis (Si) yra ypatingai svarbi medžiaga fotoelektrodų gamybai, nes (i) šio elemento gausu Žemės plutoje; (ii) jis yra pigus, tvirtas ir draugiškas aplinkai; (iii) Si draudžiamosios energijos tarpas (1,12 eV) gerai atitinka saulės spektro energiją. Tačiau, fotoelektrocheminiame procese Si paviršius yra oksiduojamas ir pasidengia nelaidžiu SiO_2 sluoksniu, kuris stabdo elektronų pernašą ir mažina fotoelektrocheminės celės funkcionalumą. Siekiant išlaikyti fotoelektrocheminio proceso metu aukštą konversijos našumą, Si paviršius turi būti apsaugotas nuo oksidavimo ir degradacijos. Perspektyviu korozijos inhibitoriumi yra aliuminio oksidas (Al_2O_3). Šis oksidas yra stabilus rūgštinėje terpėje; jis mažina aktyvių Si jungčių skaičių paviršiuje (angl. dangling bonds) ir ilgina krūvininkų gyvavimo trukmę. Tačiau, šis oksidas, apsaugodamas Si paviršių, taip pat ir stabdo elektronų pernašą, kuri lemia vandenilio išskyrimo greitį. Šis kliuvinys gali būti įveikiamas panaudojant brangius tauriųjų metalų katalizatorius, pvz., platiną (Pt), rutenį (Ru), rodį (Rh), ar iridį (Ir).

Pagal techninę paskirtį artimiausias analogas yra aprašytas straipsnyje Feng, J.; Gong, M.; Kenney, M.; Wu, J.; Zhang, B.; Li, Y.; Dai, H. Nickel-coated silicon photocathode for water splitting in alkaline electrolytes. Nano Res. 2015, 8, 1577–1583. DOI:10.1007/s12274-014-0643-4. Žinomas fotokatodas vandeniliui išskirti yra sudarytas iš nikelio/titano/silicio (Ni/Ti/p-Si) struktūros, kuri yra formuojama ištisiniu Ti ir Ni sluoksnių pavidalu ant Si substrato. Metalų dengimas yra atliekamas

EBPVD (angl. electron-beam physical vapor deposition (fizikinis nusodinimas iš garų elektronų pluoštu)) metodu.

Žinomo analogo trūkumai yra šie: (I) skirtingai nuo aukštos dielektrinės konstantos metalų oksidų (pvz., Al_2O_3 , SiO_2 , HfO_2 , ZrO_2 , TiO_2), Ni metalo danga nepasižymi Si paviršiaus elektronine pasyvacija; (II) Ni danga nemažina Si gardelės defektų ir laisvų jungčių (angl. dangling bonds) skaičiaus ir neslopina krūvininkų rekombinacijos; (III) fizikinio dengimo metu yra galimybė formuotis Si/Ni tarpfaziui (Šotki barjerui), kuris mažina elektrodo fotoelektrocheminį funkcionalumą; (IV) skirtingai nuo oksidų (pvz., Al_2O_3 , HfO_2), Ni danga nepasižymi stacionariu elektros krūviu ir lauko pasyvacine geba (angl. field passivation effect); (V) fizikinai nusodinimo metodai, lyginant juos su elektrocheminiais metodais, turi ribotas taikymo galimybes masinėje gamyboje dėl naudojamos palyginti brangios įrangos ir elektronikos; (VI) fizikinių garinimo metodų panaudojimas yra ribotas siekiant padengti sudėtingos geometrijos vidinius paviršius, pvz., juodąjį silicį – nanostruktūrizuotą medžiagą, kurios šviesos sugertis yra artima 100%.

IŠRADIMO ESMĖS ATSKLEIDIMAS

Išradimu siekiama padidinti vandenilio išskyrimo iš vandens efektyvumą, pagerinti fotoelektrodo atsparumą (elektro)cheminei degradacijai (korozijai), praplėsti taikymo galimybes masinėje gamyboje dėl mažesnės kainos.

Uždavinio sprendimo esmė pagal pasiūlytą išradimą yra ta, kad kompozitiniame elektrode vandeniliui išskirti iš vandens, turinčiame p-tipo silicio sluoksnį ir nikelį, ant p-tipo silicio sluoksnio yra suformuotas nanometrų eilės aliuminio oksido sluoksnis (Al_2O_3), kuriame yra suformuoti Ni mikrodarinių tarpai, veikiantys elektrolite kaip mikrokatalizatoriai.

Suformuoto nanometrų eilės aliuminio oksido sluoksnio (Al_2O_3) optimalus storis yra ribose nuo 10 nm iki 30 nm.

Bet kurio iš suformuoto intarpo iš Ni mikrodarinio optimalus skersmuo yra ribose nuo 1 μm iki 10 μm ir geriau, kai intarpas tiesiogiai kontaktuoja su Si sluoksniu.

Pagal pasiūlyto išradimo kitą realizavimo pavyzdį kompozitinio elektrodo vandeniliui išskirti iš vandens gamybos būde, apimančiame p-tipo silicio dengimą

nikeliu (Ni), kur ant p-tipo silicio suformuoja ultraplona nm-eilės aliuminio oksido (Al_2O_3) sluoksnį, gaunant silicio/aliuminio oksido elektrodą (p-Si/ Al_2O_3), o po to suformuotame Al_2O_3 sluoksnyje fotoelektrocheminiu būdu formuoja Ni mikrodarinių tarpus, kurie veikia kaip katalizatoriai elektrolite.

Ultraplona nm-eilės aliuminio oksido (Al_2O_3) sluoksniui formuoti naudoja atominio sluoksnio nusodinimą.

Ni mikrodarinių tarpus formuoja, poliarizuojant silicio/aliuminio oksido elektrodą (p-Si/ Al_2O_3) elektrolite, turinčiame Ni^{2+} jonų ir minėtą elektrodą apšviečiant regimojo spektro šviesa.

Apšvietimui naudojamos šviesos bangos ilgio energija yra didesnė už Si draudžiamą juostą.

Formuojant Ni mikrodarinių tarpus Al_2O_3 sluoksnyje jį apšviečiant regimojo spektro

šviesa, pasiskirsto ant Al_2O_3 sluoksnyje atsitiktine tvarka.

Kaip elektrolitas naudojamas 1 M NaClO_4 + 0.1 M NiSO_4 (pH 3).

Išradimo naudingumas

Pasiūlytas išradimas aprašo vandenilio generavimo iš vandens fotoelektrodą, kurį sudaro p-tipo silicis (p-Si), ultraplona (nanometrų eilės) aliuminio oksido (Al_2O_3) sluoksnis ir Ni katalizatorius, fotoelektrochemiškai įterptas mikrodalelių pavidalu į Al_2O_3 sluoksnį. Minėti Ni tarpus pasižymi aukšta fotoelektrocheminio vandenilio išskyrimo katalitine geba. Pasiūlytas kompozitinis fotoelektrodas vienu metu pasižymi ir lėtinimo, ir greitinimo efektais: aliuminio oksidas pasyvina Si paviršių, mažina laisvų jungčių ir defektų skaičių bei efektyvina krūvininkų generavimą. Tuo pačiu, šis sluoksnis apsaugo silicio paviršių nuo oksidavimo elektrocheminės konversijos metu. Į Al_2O_3 sluoksnį įterpti Ni mikrodarinių tarpus veikia kaip mikrokatalizatoriai ir lokaliai greitina vandenilio išskyrimą, didina fotoelektrocheminės konversijos našumą, todėl padidėja vandenilio išskyrimo iš vandens efektyvumas, pagerėja atsparumas (elektro)cheminei degradacijai.

Ni mikrodarinių tarpus įterpiami panaudojant techniškai nesudėtingą fotoelektrocheminį nusodinimą iš Ni jonų elektrolito. Ekonominiu, masinės gamybos požiūriu siūlomo elektrodo gamybos būdas yra pigesnis ir pažangesnis už artimiausią

analogą, kuriame naudoja fizikinius garų metodus (Physical Vapor Deposition, PVD). Skirtingai nuo fizikinių metodų, fotoelektrocheminiame Ni mikrokatalizatoriaus darinių nusodinime nenaudojama brangi vakuuminė įranga ir elektronika. Pasiūlyto išradimo realizavimui nenaudojamos ir brangios medžiagos, pvz., taurieji metalai, todėl dėl mažesnės kainos praplečiama jo taikymo galimybės masinėje gamyboje.

TRUMPAS PAVEIKSLŲ APRAŠYMAS

Pav. 1 - pavaizduota principinė fotoelektrodo sandara.

Pav.2a - pavaizduoti profilometriniai vaizdai, charakterizuojantys suformuotų intarpų iš Ni mikrodarinių pasiskirstymą elektrodo paviršiuje,

Pav.2b - pavaizduota atskiro intarpo iš Ni mikrodarinio centro geometrija,

Pav.3 - pavaizduotos katodinės voltamperogramos, kurių srovės dydžiai parodo vandenilio redukcijos iš vandens intensyvumą.

Pav.1 pavaizduota siūlomo kompozitinio elektrodo struktūra, sudaryta iš Si sluoksnio, padengto nanometrų eilės aliuminio oksido sluoksnio (Al_2O_3), kurio optimalus storis yra parenkamas ribose nuo 10 nm iki 30 nm Al_2O_3 . Aliuminio oksido sluoksnyje yra suformuoti Ni mikrodarinių intarpai, veikiantys elektrolite kaip vandenilio redukcijos mikrokatalizatoriai. Elektrodo efektyvumas didesnis kai Al_2O_3 sluoksnyje suformuoti Ni mikrodarinių intarpai tiesiogiai kontaktuoja su siliciu.

Kompozitinio elektrodo vandeniliui išskirti iš vandens gamyba apima šiuos etapus: suformuoja p-tipo silicio sluoksnį, ant kurio formuoja nanometrų eilės aliuminio oksido sluoksnį (Al_2O_3), pavyzdžiui, (10 nm) storio Al_2O_3 sluoksnį, panaudojant atominio sluoksnio nusodinimą (angl. atomic layer deposition, ALD), gaunant Si/ Al_2O_3 elektrodą. Po to Al_2O_3 sluoksnyje fotoelektrochemiškai formuoja Ni mikrodarinių intarpus, kurie veikia elektrolite kaip mikrokatalizatoriai. Kaip elektrolitas naudojamas 1 M NaClO_4 + 0.1 M NiSO_4 (pH 3). Formuojant fotoelektrocheminį Ni mikrodarinį, Si/ Al_2O_3 elektrodas yra talpinamas į rūgštų Ni^{2+} jonų elektrolitą ir jam suteikiama neigiama įtampa. Ni nusodinimas pasiekiamas apšviečiant visą elektrodo Si/ Al_2O_3 paviršių bangos ilgiu, kurio energija yra didesnė nei Si draudžiamoji juosta (pvz., panaudojant regimąją spinduliuotę). Pav. 2 yra pateikiami profilometriniai vaizdai, charakterizuojantys suformuotų Ni mikrodarinių atsitiktinį pasiskirstymą elektrodo

paviršiuje. Taip pat demonstruojama atskiro katalitinio centro geometrija, rodanti, kad darinys yra kelių mikronų dydžio (apie 3 mikronus, Pav. 2(b)). Šis elektrodas yra talpinamas į rūgštų tirpalą ir potenciodinamiškai poliarizuojamas periodiškai jį visą apšviečiant (Pav. 3). Pav. 2. parodyti fotoelektrodo paviršiaus vaizdai, gauti optinės profilometrijos būdu. Jie charakterizuoja Ni mikrodarinių tarpų kaip katalizatorių atsitiktinį pasiskirstymą elektrodo paviršiuje (tamsūs taškai, Pav. 2a) bei atskiro katalitinio mikrodarinio geometriją (Pav. 2b). Ant p-Si buvo suformuotas ultraplonas (10 nm) Al_2O_3 sluoksnis, panaudojant atominio sluoksnio nusodinimą (angl. atomic layer deposition, ALD), o po to buvo fotoelektrochemiškai suformuoti Ni mikrokatalizatoriaus tarpai elektrolite 1 M NaClO_4 + 0.1 M NiSO_4 (pH 3). Formavimo sąlygos: potenciodinaminis potencialo skleidimas 5 mV s⁻¹ greičiu nuo elektrodo potencialo 0,0 V iki -1,8 V (lyginamojo sidabro/sidabro chlorido elektrodo atžvilgiu), aktyvuojant fotoelektrodą 505 nm bangos ilgio šviesa, $N = 50 \text{ mW cm}^{-2}$.

Vandenilio skyrimosi iš vandens greitį charakterizuoja katodinės voltamperogramos, kurių srovės dydžiai parodo vandenilio redukcijos intensyvumą (Pav. 3). Katodinė srovė yra inicijuojama šviesa, fotosrovė dėsningai auga poliarizuojant elektrodą neigiama kryptimi. Pav. 3 yra palyginami elektrodai su Ni katalizatoriumi ir be jo. Akivaizdu, kad vandenilio išskyrimas iš vandens ant Ni-modifikuoto elektrodo yra daugiau nei viena dydžio eile intensyvesnis.

Pav. 3. Katalitinio vandenilio išskyrimo iš vandens pavyzdys: 1) p-Si elektrodas su 10 nm Al_2O_3 apsauginiu sluoksniu; 2) p-Si su 10 nm Al_2O_3 ir Ni mikrokatalitiniais dariniais, kurie parodyti 2 pav.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Kompozitinis elektrodas vandeniliui išskirti iš vandens, turintis p-tipo silicio sluoksnį ir nikelį, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad ant p-tipo silicio sluoksnio yra suformuotas nanometrų eilės aliuminio oksido sluoksnis (Al_2O_3), kuriame yra suformuoti Ni mikrodarinių intarpai, veikiantys elektrolite kaip mikrokatalizatoriai.

2. Kompozitinis elektrodas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad suformuoto nanometrų eilės aliuminio oksido sluoksnio (Al_2O_3) optimalus storis yra ribose nuo 10 nm iki 30 nm.

3. Kompozitinis elektrodas pagal bet kurį iš 1 - 2 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad bet kurio iš suformuoto intarpo iš Ni mikrodarinio optimalus skersmuo yra ribose nuo 1 μm iki 10 μm ir geriau, kai intarpas tiesiogiai kontaktuoja su Si sluoksniu.

4. Kompozitinio elektrodo vandeniliui išskirti iš vandens gamybos būdas, apimantis p-tipo silicio sluoksnio suformavimą ir dengimą nikelio (Ni), b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad ant p-tipo silicio suformuoja ultraploną nm eilės aliuminio oksido (Al_2O_3) sluoksnį, gaunant silicio/aliuminio oksido elektrodą (p-Si/ Al_2O_3), o po to suformuotame Al_2O_3 sluoksnyje fotoelektrocheminiu būdu formuoja Ni mikrodarinių tarpus, veikiančius kaip katalizatoriai elektrolite.

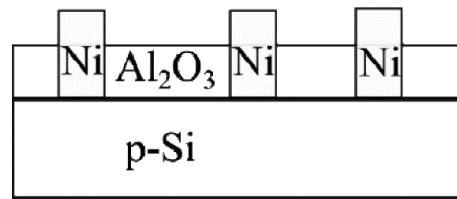
5. Būdas pagal 4 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad ultraplonom nm eilės aliuminio oksido (Al_2O_3) sluoksniui formuoti naudoja atominio sluoksnio nusodinimą.

6. Būdas pagal bet kurį iš 4-5 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad Ni mikrodarinių tarpus formuoja, poliarizuojant silicio/aliuminio oksido elektrodą (p-Si/ Al_2O_3) elektrolite, turinčiame Ni^{2+} jonų ir minėtą elektrodą apšviečia regimojo spektro šviesa.

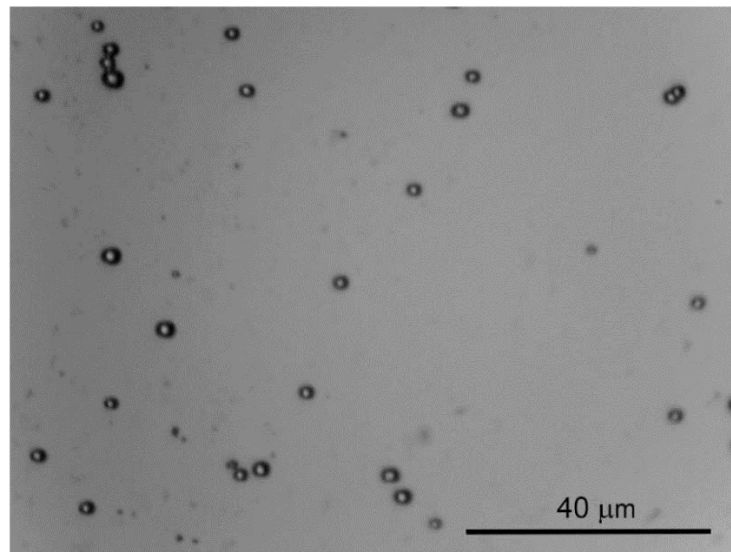
7. Būdas pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad apšvietimui naudojamos šviesos bangos ilgio energija yra didesnė už Si draudžiamąją juostą.

8. Būdas pagal bet kurį iš 4-7 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad formuojami Ni mikrodarinių intarpai Al_2O_3 sluoksnyje, jį apšviečiant regimojo spektro šviesa, pasiskirsto Al_2O_3 sluoksnyje atsitiktine tvarka.

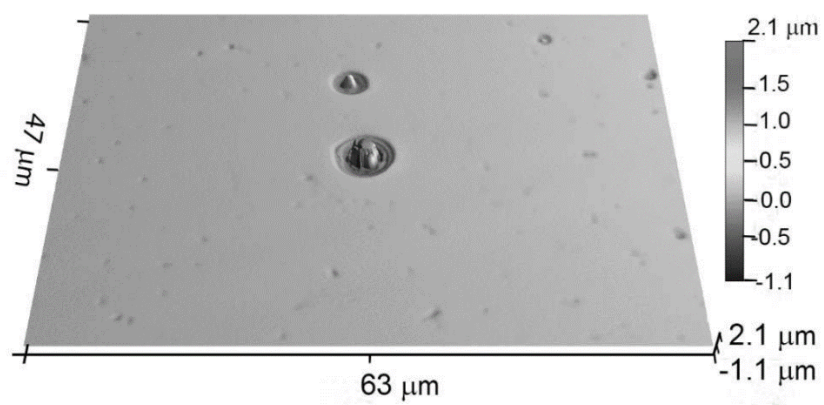
9. Būdas pagal bet kurį iš 4-7 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad kaip elektrolitą naudoja 1 M NaClO_4 + 0.1 M NiSO_4 (pH 3).



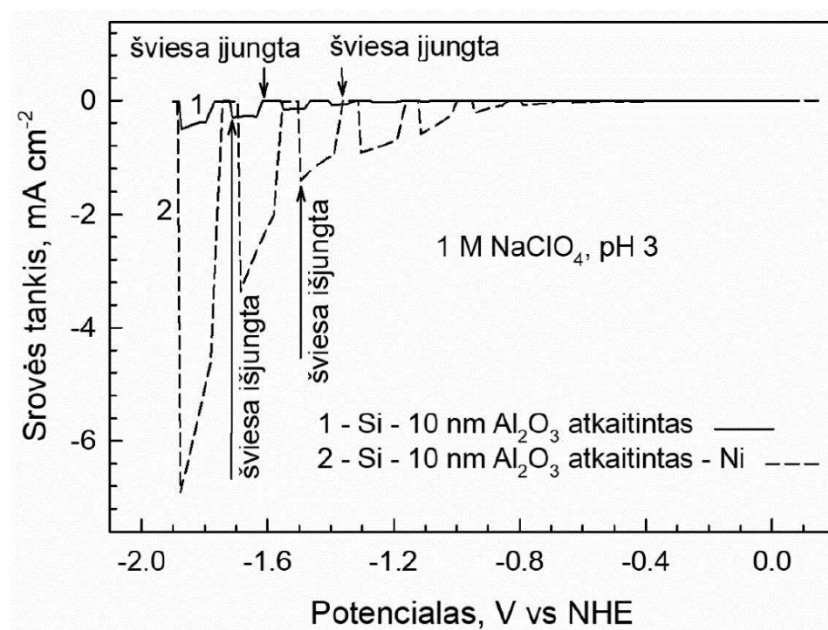
Pav. 1



Pav. 2a



Pav. 2b



Pav. 3