

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00583

(22) Data de depozit: 27/09/2021

(41) Data publicării cererii:
30/03/2023 BOPI nr. 3/2023

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIĂȚIEI-INFLPR, STR.ATOMIȘTILOR
NR.409, MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:
• SCARISOREANU NICU DOINEL,
STR.VOINICULUI, NR.5, MĂGURELE, IF,
RO;

• ENEA NICOLETA,
STR. TUDOR VLADIMIRESCU,
BL.SELECT 5, AP.28, MOINEȘTI, BC, RO;
• ANDREI FLORIN, ALEEA CĂTĂUȚIA,
NR.1, BL.M21, SC.3, AP.141, BUCUREȘTI,
B, RO;
• ANDREI ANDREEA, STR. PANSELELOR,
NR.1, BL. B 8, AP.18, MĂGURELE, IF, RO;
• ION VALENTIN, STR.FIZICIENILOR,
NR.19, BL.M2, SC.A, ET.1, AP.5,
MĂGURELE, IF, RO

(54) PROCEDU DE OBTINERE DE STRATURI SUBȚIRI OXIDICE
DE WO₃ CU EFICIENȚĂ FOTOELECTROCHIMICĂ RIDICATĂ
ÎN MEDIU ALCALIN

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere de straturi subțiri de trioxid de wolfram cu eficiență fotoelectrochimică ridicată în mediu alcalin ce pot fi integrate în dispozitive folosite pentru generare de energie. Procedeu conform invenției constă în depunerea straturilor active fotoelectrochimic pe suporturi conductoare de Pt/Si folosind ablația laser pulsată, în cadrul procesului de ablație fiind folosite: o țintă ceramică de WO₃, un laser cu NdYag cu o lungime de undă de 1064 nm și o fluență laser de 1.5 J/cm², un substrat de Pt/Si care este montat pe un sistem de încălzire electric, setat la temperatura de 600°C și menținut la o distanță de 4 cm de țintă, în timpul procesului de depunere, în camera de ablație fiind introdus un amestec de oxigen și argon, în proporții egale, la o presiune de 0.1 mbar, iar ținta este rotită și traslatată evitându-se ablația unei singure zone și deteriorarea acesteia. Încălzirea substratului este făcută cu o viteză de 20°/min, iar răcirea cu o viteză de 10°/min.

Revendicări: 5
Figuri: 3

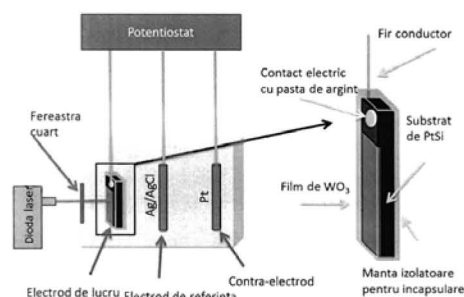


Fig. 1



Descrierea inventiei

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2021 0583
Data depunții	27-09-2021

PROCEDEU DE OBTINERE DE STRATURI SUBTIRI OXIDICE DE WO₃ CU EFICIENȚA FOTOELECTROCHIMICĂ RIDICATĂ ÎN MEDIU ALCALIN

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere de straturi subțiri oxidice de WO₃ cu eficiența fotoelectrochimică de disociere a moleculei de apă ridicată ($J_{photo} = 14 \text{ mA/cm}^2$) și stabilitate fotoelectrochimică ridicată în mediu alcalin, prin procesare laser PLD pe substraturi conductoare de PtSi ce pot fi integrate în dispozitive folosite pentru generare de energie.

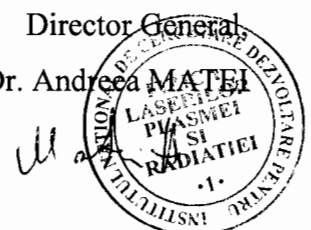
Este cunoscut ca cererea de energie pe piața crește dramatic, fiind în prezent, una dintre marile probleme ale umanității. Combustibilii pe baza de carbon sunt una dintre cele mai utilizate resurse pentru producerea de energie, însă, acestea sunt resurse limitate, iar cererea ridicată de energie va conduce în final la epuizarea lor. Mai mult decât atât, utilizarea acestui tip de combustibil are un efect negativ asupra mediului înconjurător datorită emisiilor ce sunt eliberate în timpul proceselor de ardere [1]. Hidrogenul este considerat una dintre cele mai eficiente și potrivite soluții în rezolvarea acestor dezavantaje majore menționate anterior. Acesta este unul dintre cele mai abundente elemente din univers, iar generarea energiei prin intermediul acestuia nu implică emisiile gazelor toxice [2, 3].

O metoda de obținere a hidrogenului, foarte intens studiată și cunoscută, este descompunerea fotoelectrochimică a moleculei de apă. În această reacție, fotoelectrozii aflați în condiții experimentale favorabile, sunt capabili de disocierea moleculelor de apă în O₂ și H₂. **Există numeroase materiale** care pot îndeplini proprietățile unui fotoelectrod, însă, eficiențele reacțiilor de disociere a moleculei de apă diferă foarte mult în funcție de natura materialului ales (TiO₂, WO₃, etc) [2, 3]. Aceste materiale folosite ca fotoelectrod **prezintă o serie de dezavantaje**, cum ar fi o valoare mare a benzii interzise sau a degradării în timp a performanțelor fotoelectrochimice sub acțiunea corozivă a electrolitului de lucru [2, 3, 4].

Trioxidul de wolfram (WO₃) este un semiconductor de tip n cu aplicații în diferite domenii, una dintre cele mai importante fiind descompunerea fotoelectrochimică a moleculei de apă [5,6,7].

Director General

Dr. Andreea MATEI



Acesta prezinta o valoarea a benzii interzise de $\sim 2.6-2.7$ eV, astfel fiind capabil sa absoarba lumina, atat din domeniul vizibil, cat si din ultra-violet ($\lambda \leq 470$ nm) [4].

Acest oxid prezinta stabilitate ridicata in medii acide ($\text{pH} < 4$), dizolvandu-se in medii chimice bazice [4]. Utilizarea electrolitilor acizi este considerata un mare risc, numerosi cercetatori facand eforturi mari in inlocuirea acestora cu electroliti neutri sau alcalini (NaOH, KOH) [8].

Sunt cunoscute metode de obtinere a straturilor subtiri de trioxid de wolfram WO_3 , precum pulverizare magnetron [9], evaporare cu fascicul de electroni [10], sol-gel [11], depunere din vapori chimici, etc.

Aceste metode **prezinta o serie de dezavantaje**, precum obtinerea de straturi amorfe, straturi ce necesita tratamente termice/chimice ulterioare, suprafete neuniforme, grosimi variabile pe suprafata depusa; etc.

Scopul inventiei este de a obtine, prin ablatie laser pulsata, straturi subtiri oxidice de WO_3 , straturi care prezinta o stabilitate ridicata in conditii alcaline, capabile sa absoarba efficient lumina si sa genereze, la iradierea cu un fascicul luminos, un fotocurent mai mare de 12 mA/cm^2 . Stabilitatea in mediu alcalin (bazic) cu pH mare prezinta un avantaj major, deoarece in multe aplicatii se doreste inlocuirea mediilor de lucru acide cu cele bazice, reducand astfel riscul de operare.

METODA conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate mai sus prin aceea ca folosind ablatia laser pulsata ca metoda de depunere a straturilor de trioxid de wolfram (WO_3), se obtin straturi cristaline, cu suprafete compacte si nanostructurate, grosimi controlabile pe intreaga suprafata a substratului depus, cu indici de refractie mari ($n=2.1524$ la lungimea de unda $\lambda=405$ nm) si absorbtii optice mari pe un interval larg de lungimi de unda si cu stabilitatea ridicata in electrolit alcalin -NaOH.

Problema pe care o rezolva inventia de fata, este realizarea unui procedeu de obtinere a unor straturi subtiri in vederea obtinerii unui dispozitiv cu **stabilitate ridicata in conditii alcaline**, capabil sa **absoarba eficient lumina** in domeniul vizibil si ultraviolet si sa genereze un curent electric.

Metoda, conform inventiei, prezinta urmatoarele avantaje:

- permite obtinerea de straturi subtiri de trioxid de wolfram WO₃ cristaline uniforme, omogene si nanostructurate, cu indici de refractie mari ($n=2.1524$) si coefficient de extinctie $k=0.02739$ la lungimea de unda de $\lambda=405$ nm
- Permite generarea de fotocurenti mai mari de 12 mA/cm²
- permite obtinerea straturilor de WO₃ stabile in mediu alcalin (electrolit NaOH cu pH=10)

Problema tehnica pe care o rezolva prezenta inventia consta in obtinerea de noi straturi oxidice, eficiente fotoelectrochimic, capabile sa genereze o densitate de fotocurent de ordinul miliamperilor/cm² si stabile in medii bazice, cu pH=10. Straturile subtiri descrise in aceasta inventie se utilizeaza in designul unui dispozitiv capabil sa genereze un current sub actiunea undelor luminoase dintr-un spectrul larg de lungimi de unda, ce este inserat intr-un sistem de 3 electrozi (electrod de lucru:WO₃/PtSi; contra electrod:Pt; electrod de referinta:Ag/AgCl) cuplat la o celulala fotoelectrochimica din cuar.

Sinteza straturilor oxidice de WO₃, capabile sa genereze o densitate de fotocurent de ordinul miliamperilor/cm², se realizează prin metoda ablatiei laser, **sensibilitatea si stabilitatea** marita a acestor straturi obtinandu-se prin variatia parametrilor de depunere.

Conform metodei de obtinere a dispozitivelor cu activitate si stabilitate fotoelectrochimica ridicata, bazate pe straturi oxidice de WO₃ relizeaza prin depunerea straturilor active fotoelectrochimic pe suporturi conductoare de Pt/Si folosind tehnica depunerii laser pulsate (PLD). Pentru aceasta, in procesul de ablatie a fost folosita o tinta ceramica comerciala de WO₃, cu o densitate mai mare de 95% din densitatea teoretica. Lungimea de unda folosita a fost de 1064 nm (laser cu NdYag), fluenta laser a fost de 1.5 J/cm². Substratul a fost montat pe un sistem de incalzire electric, setat la temperatura de 600 Celsius, si mentinut la distanta de 4 cm de tinta. In timpul procesului de depunere, in camera de ablatie a fost introdus un amestec in proportii egale de oxigen si argon la presiunea totala de 0.1 mbar. Numarul de pulsuri a fost de 20.000. In timpul depunerilor, tinta au fost rotita si translata evitandu-se astfel ablarea consecutive a unei singure zone si deteriorarea acestia. Incalzirea substraturilor a fost facuta cu o viteza de 20⁰/min iar racirea cu 10⁰/min.

Director General,
Dr. Andreea MATEI



Eficiența fotoelectrochimică a probei de WO₃ depusă pe substrat de PtSi prin tehnica laser PLD a fost studiată cu ajutorul măsurătorilor potenciostatice- Figura 2. Experimentele s-au realizat într-un sistem de 3 electrozi (electrod de lucru: WO₃/PtSi; contra electrod: Pt; electrod de referință: Ag/AgCl) cuplat la o celulă fotoelectrochimică din cuarț, atent proiectată pentru acest tip de măsurători. Intervalul de potențial în care proba a fost testată a fost 0.2-1.6 V vs Ag/AgCl. Electrolițul utilizat în cazul acestor măsurători a fost o soluție de NaOH diluat, pH-ul acesteia fiind 10.

Se da în continuare, un exemplu de realizare a dispozitivelor cu activitate și stabilitate fotoelectrochimică ridicată, bazate pe straturi oxidice de WO₃:

-Figura 1: dispozitive pe baza de straturi subțiri WO₃ pentru măsurarea răspunsului fotoelectrochimic

Referitor la Figura 1, metoda de obținere a dispozitivelor cu activitate și stabilitate fotoelectrochimică ridicată pe baza de WO₃, utilizând ablatia laser pulsată, presupune următoarele etape:

- Substratul policristalin conductor de Pt/Si este curățat timp de 5 minute în baia de ultrasonare utilizând secvențial volume egale de acetonă, etanol, apă deionizată;
- Substratul se montează în camera de ablatie, paralel cu tinta ceramică de WO₃;
- se pornesc sistemul de pompe de vid (presiunea finală înainte de începerea procesului de ablatie fiind de 5×10^{-5} bar);
- Se introduce amestecul de gaz în camera de reacție (oxigen și argon în proporții egale) până la presiunea de 0.1 mbar;
- se încălzește substratul de Pt/Si cu o viteză de 20 Celsius/minut;
- se direcționează fasciculul laser, cu lungimea de undă de 1064 nm, către tinta ceramică de WO₃ care se rotește și translatează; cu o rată de repetiție de 10 Hz și un număr de 20000 de pulsuri;
- la finalul procesului de ablatie, proba se răcește cu o viteză de 10 Celsius/min;
- evaluarea calității suprafeței straturilor subțiri obținute prin tehnica PLD se face prin analize de microscopie electronică de baleaj ;

Director General,
Dr. Andreea MATEI



- coeficientul de absorbtie optica necesar in evaluarea fotoelectrochimica se determina prin masuratori de spectro-elipsometrie;
- dupa extragerea probei din camera de ablatie si evaluarea preliminara a proprietatilor straturilor depuse, pentru realizarea contactelor electrice necesare efectuarii operatiunii de masurare, se lipesc fire metalice din aur pe substratul de platina;
- dupa lipirea firelor metalice, proba ce urmeaza a fi introdusa in mediul bazic se incapsuleaza in plastic, lasand expusa doar suprafata straturilor de WO₃. Incapsularea are rolul de a proteja substratul de Pt/Si de actiunea mediului bazic;

Aplicatie practica a dispozitivelor cu activitate si stabilitate fotoelectrochimica ridicata bazate pe strat-uri subtiri de WO₃:

- dispozitivele bazate pe strat-uri subtiri de WO₃ au fost testate in conditii de laborator , raspunsul fotoelectrochimic al acestora in mediu bazic (pH=10) si iradiate cu ajutorul unei diode laser (405 nm, 4.5 mW) fiind prezentat in figurile 2 si 3. Raspunsul fotoelectrochimic maxim al probei de WO₃ depusa pe sustrat de PtSi prin PLD a fost obtinut cu ajutorul masuratorilor potentiostatice (pana la 1.6 V vs Ag/AgCl). Rezultatul obtinut in cazul masuratorilor potentiostatice este prezentat in figura de mai jos Figura 2.. Intervalul de potential in care proba a fost testata a fost 0.2-1.6 V vs Ag/AgCl. Electrolitul utilizat in cazul acestor masuratori a fost o solutie de NaOH diluat, pH-ul acesteia fiind 10. Se poate observa ca proba studiata raspunde rapid la interactia cu lumina, densitatea de fotocurent crescand brusc atunci cand proba este iradiata. De asemenea, efectul invers este observat atunci cand se opreste iradierea probei, densitatea de fotocurent tinzand spre 0. Valoarea maxima a densitatii de fotocurent obtinuta in cazul acestei probe a fost de aproximativ 14 mA/cm², valoare foarte mare pentru acest tip de material. De asemenea, bine cunoscut este faptul ca oxidul de wolfram prezinta instabilitatea ridicata in mediul bazic, mai ales in NaOH. In cazul probei prezentate in acest studiu, se poate observa ca pe langa valoarea mare a densitatii de fotocurent, proba de WO₃ prezinta stabilitatea ridicata in NaOH. Acest lucru prezinta un avantaj major, deoarece in multe studii se doreste inlocuirea mediilor de lucru acide cu cele bazice, reducand astfel riscul de operare.

Director General,

Dr. Andreea MATEI



Stabilitatea filmelor de WO₃ depuse pe substraturi de PtSi a fost studiată cu ajutorul măsurătorilor potenciostatice- Figura 3. În cazul acestor măsurători, densitatea de fotocurent generată este măsurată în funcție de timp, la un potențial aplicat (0.4 V vs Ag/AgCl). Stabilitatea filmelor studiate se menține, aproape neschimbata, chiar și după un interval de 900 s.

În urma testelor putem concluziona:

- Densitatea de curent generată de structurile WO₃/Pt/Si a fost de 14 mA/cm².
- Răspuns fotoelectrochimic stabil în intervalul de măsură 0-900s.

Director General,

Dr. Andreea MATEI

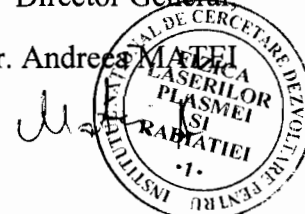


Bibliografie:

- [1] Yogesh, M.; Seyed, E.H.; Brayden, B.; Hisham A.; Bhi, T.F.S., Turaj, A.; John, K. Hydrogen fuel cell vehicles; Current status and future prospect. Appl. Sci. 2019, 9, 2296
- [2] Fujishima A, Honda K (1972) Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature 238:37–8.
- [2] Takashi, H.; Kazunari, D. Reaction systems for solar hydrogen production via water splitting with particulate semiconductor photocatalysts. Nat. Catal. 2019, 2, 387–399
- [3] Heumann, Th.; Stolica, N. The electrochemical behaviour of tungsten—II. The dissolution of tungsten in NaOH solutions. Electrochim. Acta 1971, 16, 1635
- [4] Rania, B.J.; Kumarb, M.P.; Ravichandranb, S.; Ravia, G.; Ganeshc, V.; Gudurud, R.K.; Yuvakkumara, R.; Honge; S.I. WO₃ nanocubes for photoelectrochemical water-splitting applications. J. Phys. Chem. Solids 2019, 134, 149–156
- [5] Patent TW201123463A/2011-07-01, CHEN HONG-REN [TW]; GAO MING-ZHENG [TW]; YANG SHANG-LIN [TW], HSIUPING INST TECHNOLOGY, Working electrode, dye-sensitized solar cell manufactured by using the same and manufacturing method thereof.
- [6] Patent TW201000208A·2010 - MURATA MAKOTO [JP]; OKUSAKO KENSEN [JP]; SAKATANI YOSHIAKI [JP], Photocatalyst dispersion liquid and process for producing the same
- [7] Patent CN110743535A·2020 FENG CHENGYANG; LIU YANI; TANG LIN; WANG JIAJIA; ZENG GUANGMING, Tungsten oxide homogeneous junction composite photocatalyst as well as preparation method and application thereof
- [8] Yuan-Chang Liang 1, and Che-Wei Chang, Preparation of Orthorhombic WO₃ Thin Films and Their Crystal Quality-Dependent Dye Photodegradation Ability, Coatings 2019, 9, 90; doi:10.3390/coatings9020090
- [9] S. Velumani and N. Muthukumarasamy, Preparation and Characterization of Tungsten Trioxide (WO₃) Thin Films, Advanced Materials Research Vol. 678, pages 32-36, 2013
- [10] Sharbatdaran, Masoomah; Novinrooz, Abdoljavad*+; Noorkojouri, Hassan, Preparation and Characterization of WO₃ Electrochromic Films Obtained by the Sol-Gel Process, Iran. J. Chem. Chem. Eng. Vol. 25, No.2, 2006
- [11] Siamak Ziakhodadadian and Tianhui Ren, Structural and tribological properties of tungsten oxide thin film on a silicon substrate, Journal of Chemical Research, 2020, Vol. 44(11-12) 744 –749

Director General

Dr. Andreia MATEI



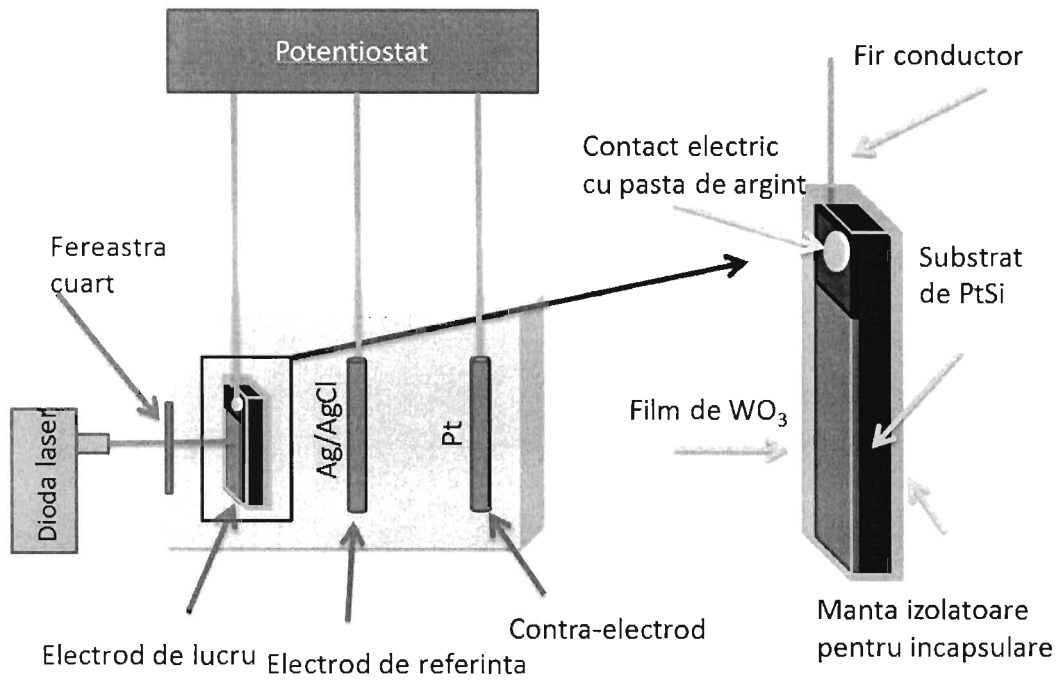
REVENDICARI

1. Metoda de obtinere de straturi subtiri policristaline de trioxid de wolfram, caracterizata prin aceea ca se obtin straturi subtiri de (WO₃) depuse pe substraturi policristaline de Pt/Si, care prezinta activitate si stabilitate fotoelectrochimica ridicata in medii bazice;
2. straturile oxidice de WO₃, utilizate în condițiile revendicării 1, se caracterizează prin aceea că se pot sintetiza prin ablatie laser pulsata.
3. straturile de WO₃, utilizate în condițiile revendicării 1, sintetizate prin ablatie laser, se caracterizează prin aceea că la aplicarea unui potential de 1.6 V vs Ag/AgCl prezinta o densitate de fotocurent de 14 mA/cm².
4. substratul policristalin utilizat în conditiile revendicării 1 se caracterizează prin aceea că raspunsul fotoelectrochimic este stabil in intervalul de masura 0-900s
5. straturile senzitive de WO₃ descrise în condițiile revendicării 1 se caracterizează prin aceea că se utilizează în dispozitive pentru generare de energie in medii bazice

Director General,
Dr. Andreea MATEI



Figura 1.

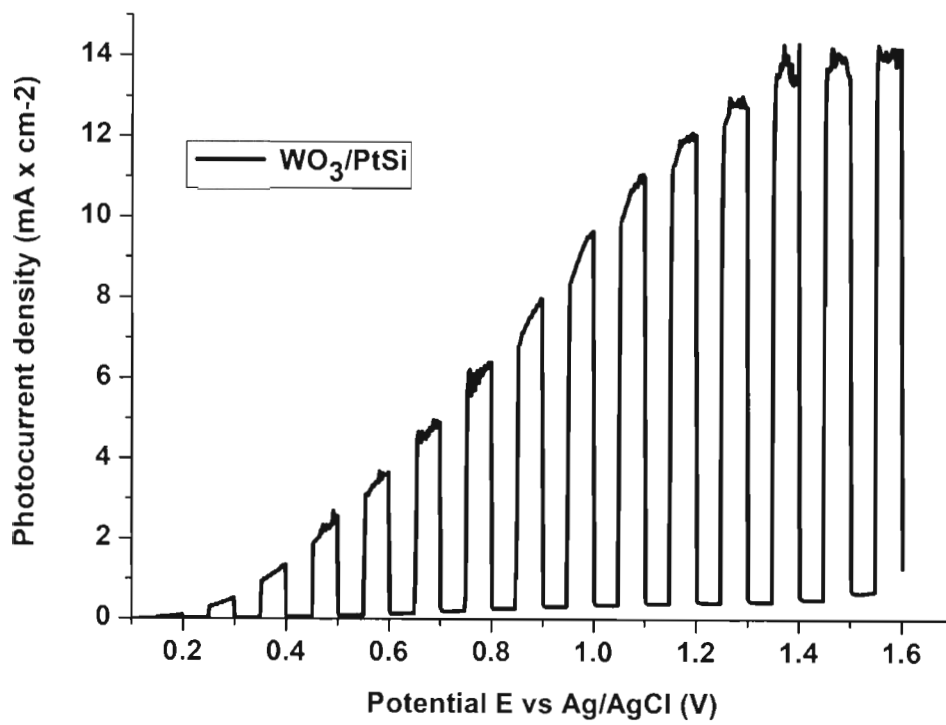


Director General,

Dr. Andreea MATEI



Figura 2.

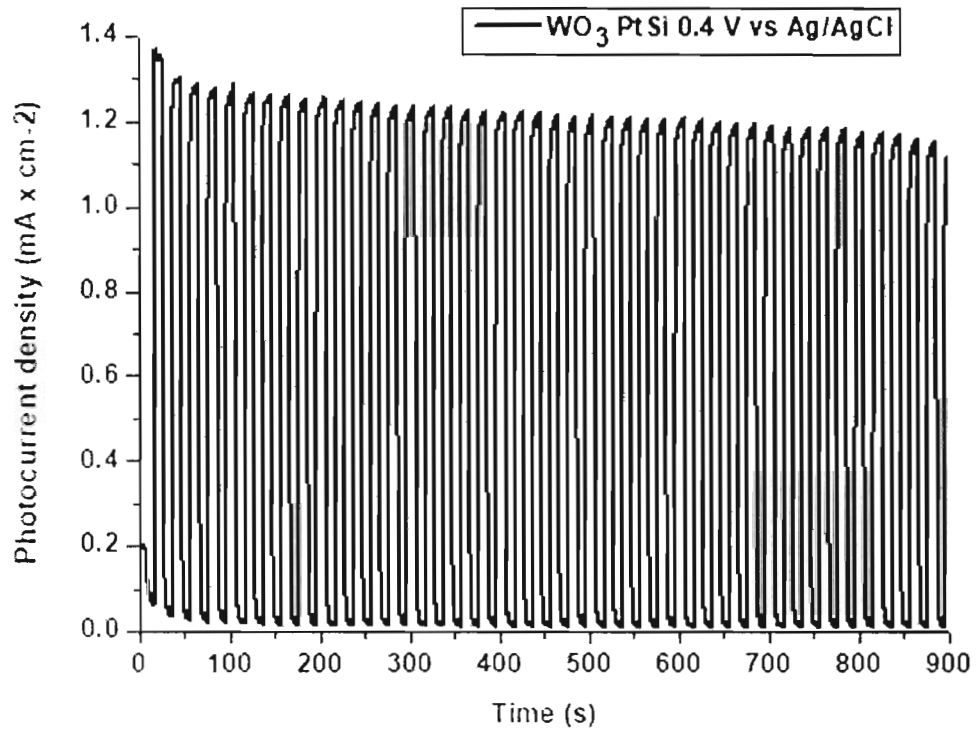


Director General,

Dr. Andreea MATIU



Figura 3.



Director General,

Dr. Andreea MATEI

