УКРАЇНА

(19) UA (11) 127110 (13) U

(51) МПК
H01L 31/0735 (2012.01)
C23C 14/02 (2006.01)
G02B 1/10 (2015.01)

МІНІСТЕРСТВО ЕКОНОМІЧНОГО РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2018 03121**

(22) Дата подання заявки: **26.03.2018**

(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **10.07.2018**

(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **10.07.2018, Бюл.№ 13**

(72) Винахідник(и):
Богданов Ігор Тимофійович (UA),
Сичікова Яна Олександрівна (UA),
Вамболь Сергій Олександрович (UA),
Вамболь Віола Владиславівна (UA)

(73) Власник(и):
БЕРДЯНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ,
вул. Шмідта, 4, м. Бердянськ, Запорізька обл., 71100 (UA)

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ОБКЛАДОК СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО ФОСФІДУ ІНДІЮ

(57) Реферат:

Спосіб виготовлення обкладок суперконденсаторів на основі поруватого фосфіду індію шляхом електрохімічного травлення у розчині плавикової кислоти, етилового спирту (C_2H_5OH) та води у відношенні 1:1:1 при використанні режиму фіксованої густини струму, яка склала 150 мА/см^2 протягом 5-20 хв.

UA 127110 U

Корисна модель належить до електрохімії, зокрема до способів отримання наноструктур на поверхні фосфіду індію методом електрохімічного травлення, що можуть служити обкладками для суперконденсаторів.

Суперконденсатори представляють інтерес для зберігання енергії в гібридних електричних пристроях, що живляться від акумуляторів у зв'язку з їх високою питомою потужністю, відмінною оборотністю і великим циклічним життям в порівнянні з батареями. Дослідження в цій галузі спрямовані на розвиток матеріалів електродів (обкладок суперконденсаторів), морфології поруватої поверхні і оптимізації деяких параметрів.

Існує спосіб виготовлення суперконденсаторів, в яких позитивними електродами були композити $Ni(OH)_2$+C і $Ni(OH)_2$+MoO_3+C, що формувалися шляхом механохемічного змішування відповідних компонентів у співвідношенні 70:30 та 70:15:15 відповідно, до та після лазерного опромінення, а негативним електродом - нанопористий вуглець [Хемій О.М. Гібридні конденсатори на основі композитів гідроксиду нікелю, триоксиду молібдену та активованого вуглецю / О.М. Хемій, І.М. Будзуляк, Л.С. Яблонь, Д.І. Попович, О.В. Морушко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. - 2016. - Т. 14, № 1. - С. 147-155]. Накопичення заряду в такій системі відбувається завдяки реакції катіонів з електроактивним матеріалом, з подальшою окислювально-відновною реакцією. Цей метод показує хороші результати, однак потребує використання двох типів електродів одночасно.

Найбільш часто як електроди суперконденсатори використовують активоване вугілля. У роботі [Бахматюк Б.П. Аніонний специфічний ефект на поверхні активованого вугілля в системі суперконденсатора / Б.П. Бахматюк, А.С. Курепа // ФІП. - 2011. - Т. 9, № 4. - С. 322-331.] показано, що обеззолене деревне вугілля, яке отримане високотемпературною карбонізаційною активацією водяною парою деревини при температурі 950 °С може бути використаний як високоємнісний електрод гібридного електрохімічного конденсатора з питомою електричною ємністю 528 Кл/г. Однак такий спосіб вимагає використання не кислотних електролітів, а лугів або солей.

Найбільш близьким за технічною суттю до технічного рішення, що заявляється, є спосіб отримання обкладок суперконденсаторів з поруватих пластин GaAs і GaP [Патент України 108200 Україна, H01G 11/24 (2013.01). Спосіб отримання обкладок суперконденсаторів з поруватих пластин GaAs і GaP / Дяденчук А.Ф., Кідалов В.В.; заявник та патентовласник: Бердянський державний педагогічний університет.:- № U201512588 від 11.07.2016; заяв. 21.12.2015; опубл. 11.07.2016, бюл. № 13/2016]. Корисна модель належить до способів виготовлення обкладок суперконденсаторів з поруватих пластин GaAs і GaP, а саме електрохімічного травлення GaAs та GaP n-типу провідності з подальшим виготовленням на отриманих пластинах електродів для суперконденсаторів. Однак напівпровідники фосфід галію та арсенід галію мають високу розчинність у кислотах, що може призвести до дуже короткого життєвого циклу пристрою.

В основу корисної моделі покладено задачу вдосконалити спосіб виготовлення обкладок електрохімічних суперконденсаторів, а саме використовувати шари поруватого фосфіду індію, що характеризуються розвиненою морфологією та стабільними електрохімічними властивостями.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі виготовлення обкладок суперконденсаторів використовують як електроди поруваті шари фосфіду індію, виготовлені методом електрохімічного травлення у розчині плавикової кислоти. Згідно з пропонованою корисною моделлю, новим є те, що утворення поруватих наноструктур забезпечують за допомогою електрохімічного травлення, а стабілізацію властивостей - пасивацією графітом.

Як вихідний матеріал використовували набори пластин фосфіду індію n-типу з орієнтацією поверхні (111). Як основа електроліту нами була вибрана плавикова кислота (HF), травники на основі якої є найбільш хімічно активні по пороутворенню в монокристалах інтерметалевих сполук A3B5 (електронегативність іонів F- в ряду F-, Cl-, Br- є найвищою). Використовувався розчин плавикової кислоти, етилового спирту (C2H5OH) та води у відношенні 1:1:1. Також було вибрано режим фіксованої густини струму яка склала 150 мА/см^2. Час травлення обирався в діапазоні 5-20 хв. Катодом служила пластина платини.

На фіг. 1 представлено морфологію макропоруватих шарів InP, отриманих в результаті електрохімічного травлення в розчині плавикової кислоти. Рисунок демонструє визначену впорядкованість пор, розмір яких складає від 30 нм до 400 нм. Пори проросли на 40 мкм в глибину. В шарі біля поверхні пори розташовані вільно по всьому об'єму. Поверхня має розвинену морфологію та губчасту структуру, здатну приймати великий об'єм електроліту, що є принципово важливим ля виготовлення суперконденсаторів.

Більшість електролітів на основі кислот та лугів володіють селективністю по відношенню до напівпровідників. Цей фактор ускладнює використання поруватих напівпровідників у якості електродів суперконденсаторів. Подолання цього бар'єру стає можливим за умови нанесення тонкого графітового шару на порувату поверхню напівпровідника.

Графітовий шар було нанесено на поруватий простір фосфіду індію шляхом відпалу у потоці дрібнодисперсного графітового порошку при температурі 350 °С. Час відпалу вибирався у діапазоні 5-25 хв. Дослідження хімічної стійкості отриманого матеріалу проводили шляхом витримки його у розчинах електролітів.

При нанесенні на поруваті зразки графітового шару методом відпалу на поверхні напівпровідника формується тонка плівка графіту.

Метод відпалу володіє рядом переваг, серед яких слід відмітити:

- завдяки використанню дрібнодисперсного порошку графіту не відбувається заростання пор підкладки;
- метод дає можливість використовувати у якості підкладки будь-який матеріал, у тому числі і поруваті шари;
- у цього методу не має небажаних продуктів реакції, що можуть осідати на поверхні отримуваних структур;
- управління здійснюється за рахунок зміни складу речовини, що напилюється і підбору оптимальних режимів напилення;
- отримувані шари володіють високою ступеню поруватості, що забезпечує доступ реагентів до ефективної поверхні електродів;
- висока рівномірність складу, структури, товщини та інших властивостей шарів по площі;
- за рахунок високого коефіцієнту використання матеріалу, високій продуктивності, легкої керованості очікується низька собівартість продукту.

Однак при цьому слід враховувати таку особливість - пори не повинні бути надто дрібними, інакше існує імовірність заростання поверхні поруватого шару суцільною плівкою. Найоптимальнішим варіантом є використання мезо- та макропоруватих шарів з розміром пор від 30 до 300 нм. У цьому випадку графітовий шар вкриває як виступи нанокристалітів, так і мезопорувату структуру.

На фіг. 2 представлено SEM-мікрофотографію поверхні por-InP з плівкою графіту. Можна бачити, що мікрорельєф поверхні зберігає порувату структуру. Шари графіту заповнюють пори і утворюють суцільну плівку.

Товщина плівки корелює з часом відпалу. При коротких термінах процесу (10 хв) плівка має несуцільний характер, порувата поверхня вкрита острівками графіту.

Відомо, що фосфід індію має селективність по відношенню до розчинів кислот і лугів. Для дослідження хімічної стійкості отриманого матеріалу проводили витримку його у розчинах плавикової та соляної кислот протягом 2х годин. У результаті експерименту було встановлено, що шари поруватого фосфіду індію, які проходили відпал протягом 5, 10 та 15 хвилин, селективно протравлювалися кислотами - на поверхні формувалися додаткові пори, ямки травлення тощо. Структури, що створювалися відпалом протягом 20 та 25 хвилин не показали такого результату, за винятком поодиноких місць розтравлювання. Це свідчить про те, що графіт утворює на поверхні por-InP суцільну плівку, яка є хімічно неактивною до розчинів кислот. Наявність розтравлених ділянок свідчить про недосконалість технологічного процесу та потребує подальшого дослідження і оптимізації умов формування плівки. Таким чином, можна стверджувати, що графіт у представленому випадку представляє собою пасивуючий шар для поверхі поруватого фосфіду індію.

Перелік фігур креслення

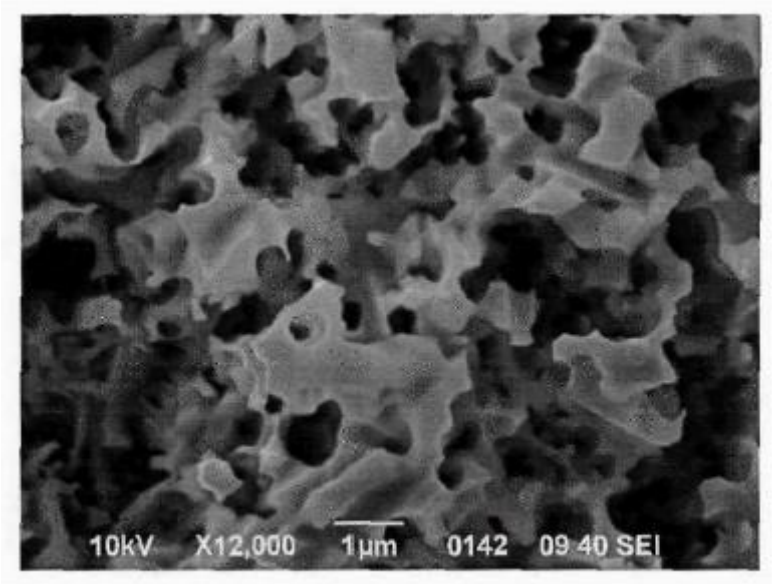
Фіг. 1. SEM-зображення por-InP (j=150 мА/см^2, t=20 хв)

Фіг. 2 - Поверхня поруватого фосфіду індію, вкрита плівкою графіту.

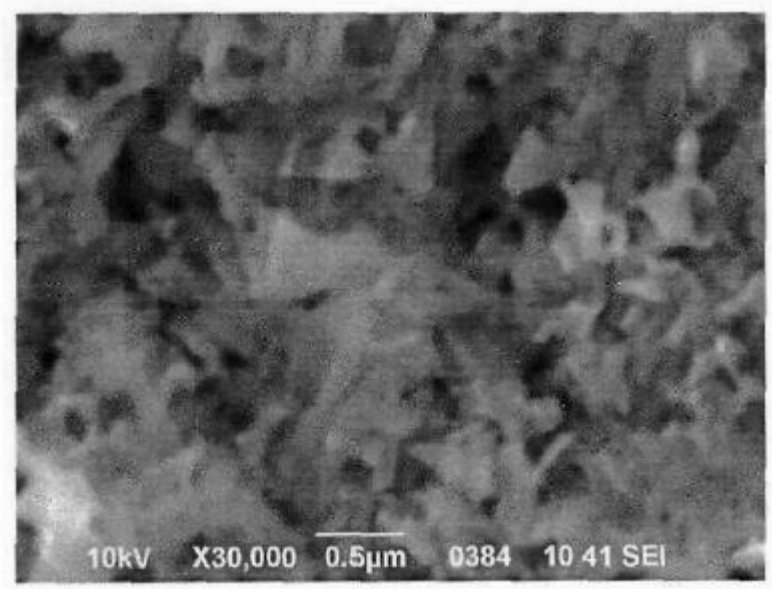
ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб виготовлення обкладок суперконденсаторів на основі поруватого фосфіду індію шляхом електрохімічного травлення у розчині плавикової кислоти, етилового спирту (C_2H_5OH) та води у відношенні 1:1:1 при використанні режиму фіксованої густини струму яка склала 150 мА/см^2 протягом 5-20 хв.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що після електрохімічного травлення пластини фосфіду індію піддаються відпалу у потоці дрібнодисперсного графітового порошку при температурі 350 °С протягом 20-25 хв.



Фіг. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601