



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00931**

(22) Data de depozit: **28/11/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2019** BOPI nr. 7/2019

(41) Data publicării cererii:
30/06/2016 BOPI nr. 6/2016

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **IORDOC MIHAI NICOLAE,
ALEEA TERASEI NR.4, BL.E 2, SC.2, ET.1,
AP.28, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **TEIȘANU ARISTOFAN ALEXANDRU,
STR.PĂDURIU NR.3, BL.B25, SC.1, AP.1,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BĂRA ADELA, BD. TIMIȘOARA NR. 17A,
BL. 106A, SC. A,ET. 6, AP. 23, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PRIOTEASA PAULA IONELA,
ȘOS. PANTELIMON NR. 291, BL. 9, SC. C,
ET. 8, AP. 109, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **BANCIU CRISTINA ANTONELA,
STR. BALTAGULUI NR. 7E, ET. 1, AP. 3,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**HAIJUN YU, JIHUAN WU, LEQING FAN,
KAIQING XU, XIN ZHONG, ZOUZHEN LIN,
JIANMING LIN, "IMPROVEMENT OF THE
PERFORMANCE FOR
QUASI-SOLID-STATE SUPERCAPACITOR
BY USING PVA-KOH-KI POLIMER GEL
ELECTROLIT", ELECTROCHIMICA ACTA,
ISSUE 20, VOL. 56, PP. 6881-6886, 2011;
CN 103400702; HAOJIE FEI, CHONGYANG
YANG, HUA BAO, GENGCHAO WANG,
"FLEXIBLE ALL-SOLID-STATE
SUPERCAPACITORS BASED ON
GRAPHENE/CARBON BLACK
NANOPARTICLE FILM ELECTRODES
AND CROSS-LINKED POLY (VINYL)
ALCOHOL-H₂SO₄ POROUS GEL
ELECTROLYTES, JOURNAL OF POWER
SOURCES", VOL. 266, PP. 488-495, 2014**

(54) **SUPERCAPACITOR CU ELECTROLIT GEL**



1 Invenția se referă la un supercapacitor cu electrolit gel, destinat stocării energiei electrice
2 într-o serie de aplicații în produse electronice de consum și surse alternative de energie, de
3 exemplu, pentru mașini electrice și aplicații on chip.

4 Sunt cunoscute posibilități de creștere a capacității și stabilității supercapacitorilor prin
5 utilizarea mai multor tipuri de electroliți apoși, care sunt: acizi minerali tari în soluție apoasă,
6 baze tari în soluție apoasă și geluri bazate pe polimeri hidrofilii și acizi minerali tari.

7 Astfel, sunt cunoscuți supercapacitori care conțin electroliți de tip gel, constituiți din
8 amestecuri de componente clasice, de tipul acizilor minerali tari, polimeri hidrofilii coloidali și
9 mediatori redox anorganici și organici.

10 Caracteristicile electroliților din punct de vedere al conductivității electrice și vitezei, de
11 schimb ionic, depind de natura componentelor și proporțiilor reactanților.

12 Electroliții ionici apoși trebuie să asigure o conductibilitate electrică cât mai mare, o
13 viteză de transfer ionic cât mai mare, și să fie stabili din punct de vedere chimic atât intrinsec,
14 cât și din punct de vedere al componentelor (suport electrozi, membrana, capsula, garnitura de
15 etanșare), într-un interval de temperatură cât mai mare (10...50°C). De asemenea, electroliții
16 trebuie să asigure o umectabilitate cât mai bună față de materialul activ al electrozilor.

17 Dezavantajele supercapacitorilor cunoscuți sunt următoarele:

18 - limitarea tensiunii maxime la o valoare mai mică decât tensiunea de descărcare a
19 hidrogenului (1,23 V, iar în practică tensiunea maximă nu depășește 1 V);

20 - corozivitate mare în cazul electroliților pe bază de acid sulfuric sau hidroxid de potasiu;

21 - în cazul supercapacitorilor simetrici în care, ca material activ, se folosesc faze
22 carbonice nano- și polimeri conductivi, se observă degradarea rapidă a materialului activ;

23 - electroliții gel cunoscuți prezintă dezavantajul unei mobilități ionice scăzute, al unei
24 rezistențe electrice mai mari în comparație cu electroliții apoși; de asemenea, capacitatea
25 specifică asociată pentru același tip de material activ este mai mică decât în cazul electroliților
26 ionici obișnuiți.

27 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este realizarea unui supercapacitor ce
28 conține un electrod pozitiv (cu polimer conductiv depus), un electrod negativ (fără polimer
29 conductiv), adaosurile (KI și chinonă) ce participă ca mediatori redox în mecanismul de stocare
30 de tip Faraday a sarcinilor electrice îmbunătățind stocarea și micșorând autodescărcarea, și un
31 electrolit gel care, prin structura, compoziția și morfologia sa, îmbunătățește caracteristicile
32 fizico-chimice (capacitatea 2000...5000 mF, stabilitate chimică, umectabilitate, tensiune maximă
33 de lucru 1 V, interval mărit de temperatură).

34 Supercapacitorul cu electrolit gel, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate
35 prin aceea că, în scopul creșterii capacității specifice și a îmbunătățirii caracteristicilor fizico-
36 chimice, este alcătuit din electrozi constituiți dintr-un suport de OL 304, peste care se depune
37 un strat nanometric de catalizator de Fe prin evaporare în vid, recristalizat la temperaturi de
38 700...750°C, pentru creșterea de nanotuburi de carbon (CNT) prin depunere chimică din faza
39 de vapori (CVD); unul dintre electrozi se acoperă cu un strat de polimer conductor, obținut
40 electrochimic prin tehnica voltametriei ciclice; membrană separatoare (nețesut) și electrolit gel
41 obținut conform următoarelor etape: etapa I - se elaborează gelul utilizând 2 g de alcool
42 polivinilic dizolvat în 50 ml apă deionizată la temperatura de 70°C, cu agitare timp de 8 h; etapa
43 II - la soluția de alcool polivinilic obținută în etapa I se adaugă acid fosforic până se obține
44 concentrația de 10...50%, iodură de potasiu 0,1M și chinonă 0,1%; etapa III - soluția obținută
45 în etapa II se lasă pentru stabilizare la temperatura ambiantă timp de 72 h; caracteristicile fizico-
46 chimice ale supercapacitorului obținut sunt capacitate 2000...5000 mF, tensiune maximă de
47 lucru 1 V.

Avantajele invenției sunt următoarele:	1
- dublarea valorii capacității pentru același tip de supercapacitor în comparație cu electroliții gel cunoscuți, ca o consecință a creșterii umectabilității suprafeței;	3
- îmbunătățirea stabilității în timp, în ceea ce privește capacitatea intrinsecă a ansamblului, fapt demonstrat prin valoarea comparativă a 200 de cicluri de încărcare-descărcare;	5
- agresivitate chimică scăzută față de componentele supercapacitorului;	
- stabilitate termică îmbunătățită;	7
- efect de autodescărcare mai mic decât în cazul electroliților gel cunoscuți.	
Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a unui supercapacitor cu electrolit gel,	9
conform invenției, care este alcătuit din electrozi constituiți dintr-un suport de OL 304 peste care se depune un strat nanometric de catalizator de Fe prin evaporare în vid, recristalizat la	11
temperaturi de 700...750°C, pentru creșterea de nanotuburi de carbon (CNT) prin depunere chimică din faza de vapori (CVD); unul dintre electrozi se acoperă cu un strat de polimer	13
conductor, obținut electrochimic prin tehnica voltametriei ciclice. Supercapacitorul mai conține o membrană separatoare cunoscută (nețesut acrilic) și electrolit gel.	15
Pentru obținerea electrolitului gel conform invenției, se utilizează următoarele materii prime: acid fosforic chimic pur, apă deionizată, alcool polivinilic anhidru, iodură de potasiu	17
anhidru și chinonă ($p > 99,9\%$).	
Electrolitul gel se obține conform următoarelor etape:	19
- etapa I - se elaborează gelul utilizând 2 g de alcool polivinilic dizolvat în 50 ml apă deionizată la temperatura de 70°C, cu agitare și ultrasonare timp de 8 h;	21
- etapa II - la soluția de alcool polivinilic obținută în etapa I se adaugă 34,66 g acid fosforic, 1,1 g iodură de potasiu și 0,1 g chinonă;	23
- etapa III - soluția obținută la etapa II se lasă pentru stabilizare la temperatura ambiantă timp de 72 h când se obține electrolitul gel conform invenției.	25
În continuare, se caracterizează supercapacitorul cu electrolit gel, în legătură cu fig. 1...3, care reprezintă:	27
- fig. 1, diagramele Nyquist trasate la potențialul în circuit deschis;	
- fig. 2, curbele de încărcare-descărcare;	29
- fig. 3, variația capacității cu numărul ciclului de încărcare-descărcare.	
Caracteristicile fizico-chimice ale supercapacitorului cu electrolit gel sunt următoarele:	31
- capacitate 2000...5000 mF;	
- densitatea electrolitului gel 1,66 g/cm ³ ;	33
- tensiunea maximă de lucru a supercapacitorului 1 V.	
Soluția de electrolit gel conform invenției se utilizează la asamblarea supercapacitorului	35
astfel: se umectează membrana de tip nețesut acrilic în gelul conform invenției; ansamblul supercapacitor conține electrozi din OL304, pe care este depus un strat nanometric de	37
catalizator de Fe prin evaporare în vid, recristalizat la temperaturi de 700...750°C, peste care sunt crescute nanotuburi de carbon (CNT) prin depunere chimică din faza de vapori (CVD); unul	39
dintre electrozi este acoperit cu un strat de polimer conductor, obținut electrochimic prin tehnica voltametriei ciclice. Pe suprafața activă a electrozilor se picură 2...3 picături de electrolit gel.	41
După asamblarea sistemului care constă din electrozi și membrană, acesta se videază la 1 torr timp de 30 min la temperatura ambiantă, pentru eliberarea aerului și eliminarea apei. Astfel, se	43
îmbunătățește umectabilitatea atât față de membrană, cât și față de materialul activ (nanostructura de carbon acoperită cu polimer conductor). Înainte de închiderea ansamblului super-	45
capacitor, se verifică integritatea membranei prin măsurarea rezistenței electrice între electrozi (< 500 Ω); se trece la închiderea finală prin ambutisarea în matriță a marginilor carcasei peste	47
garnitura de etanșare.	

Supercapacitorul cu electrolit gel, conform invenției, funcționează astfel: electrodul pozitiv (cu polimer conductiv depus) funcționează prin mecanism de stocare a sarcinilor electrice de tip redox (mecanism Faraday), iar electrodul negativ (fără polimer conductiv) funcționează prin mecanism de stocare a sarcinilor electrice de tip Helmholtz (strat dublu electrochimic). Adaosurile (KI și chinonă) participă ca mediatori redox în mecanismul de stocare de tip Faraday a sarcinilor electrice, îmbunătățind stocarea și micșorând autodescărcarea.

În continuare, se prezintă caracterizarea supercapacitorului cu electrolit gel conform invenției:

- în fig. 1, se prezintă diagramele Nyquist pentru supercapacitorul cu electrolit gel cunoscut și supercapacitorul cu electrolit gel conform invenției. Se observă în toate cazurile apariția a câte două semicercuri Debye, bine conturate, acest duplex fiind corespunzător răspunsului dat de existența a două interfețe distincte. Prin regresie circulară s-au determinat parametri electrochimici, corespunzători fiecărui semicerc Debye, prezentați în tabelul 1. Se constată că valoarea capacității stratului dublu electric, în cazul supercapacitorului cu electrolit gel conform invenției, este cu 2 ordine de mărime mai mare decât în cazul supercapacitorului cu electrolit gel cunoscut;

- în fig. 2, se prezintă comparativ și selectiv curbele de încărcare-descărcare pentru supercapacitorul cu electrolit gel cunoscut și supercapacitorul cu electrolit gel conform invenției. Se observă că valorile pentru timpul de descărcare (la un curent de descărcare de 0,3 mA pentru ambii supercapacitori) și valorile pentru tensiunea de cădere sunt mai mari în cazul supercapacitorului conform invenției (de peste două ori), iar prin calcul, prin integrarea suprafețelor de sub curbele de descărcare, rezultă că valoarea capacității supercapacitorului conform invenției este de peste două ori mai mare, ceea ce arată superioritatea soluției tehnice conform invenției;

- în fig. 3, sunt prezentate evoluțiile capacității pentru 100 de cicluri de încărcare-descărcare (curent de încărcare 3 mA, curent de descărcare 0,3 mA), pentru supercapacitorul cu electrolit gel cunoscut și supercapacitorul cu electrolit gel conform invenției. Se observă că valorile capacității pentru supercapacitorul conform invenției sunt mai mari decât valorile capacității pentru supercapacitorul cu electrolit gel cunoscut.

Rezultă următoarele caracteristici fizico-chimice ale materialului conform invenției:

Parametrii electrochimici obținuți prin regresie circular din diagramele Nyquist

Proba	$R_p, \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_p, \Omega \cdot \text{cm}^2$	$C, \mu\text{F}/\text{cm}^2$
Supercapacitor cu electrolit gel cunoscut	1,81	1050	15,14
	85,35	3981	252,6
Supercapacitor cu electrolit gel conform invenției	589,9	490,8	64850
	6,34	565,6	4,44

unde: R_s - rezistența soluției; R_p - rezistența la polarizare; C - capacitatea stratului dublu electric.

1. Supercapacitor cu electrolit gel constituit din electrozi, o membrană separatoare și un electrolit gel pe bază de alcool polivinilic și iodură de potasiu, **caracterizat prin aceea că** electrozii sunt realizați dintr-un suport de oțel pe care se depune un strat nanometric de catalizator de fier pe care vor crește nanotuburi de carbon, iar pe electrozii pozitivi se va depune, suplimentar, un strat de polimer conductor; membrana este constituită dintr-un material nețesut, iar electrolitul gel este obținut din alcool polivinilic, acid fosforic, iodură de potasiu și chinonă, supercapacitorul astfel obținut având o capacitate de 2000...5000 mF și o tensiune maximă de lucru de 1 V.

2. Supercapacitor cu electrolit gel conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** electrozii sunt realizați dintr-un suport de oțel de tip OL 304 peste care se depune un strat nanometric de catalizator de fier prin evaporare în vid, recristalizare la temperaturi de 700...750°C, pe care cresc nanotuburi de carbon prin depunere chimică în fază de vapori, iar pe electrodul pozitiv se depune, suplimentar, un strat de polimer conductor obținut electrochimic prin tehnica voltametriei ciclice.

3. Supercapacitor cu electrolit gel conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** electrolitul gel se obține conform următoarelor etape:

- elaborarea gelului prin utilizarea a 2 g de alcool polivinilic dizolvat în 50 ml apă deionizată la o temperatură de 70°C cu agitare timp de 8 h;

- adăugarea la soluția de alcool polivinilic obținută anterior de acid fosforic până la o concentrație de 10...50%, iodură de potasiu 0,1 M și chinonă 0,1%;

- stabilizarea soluției obținute, la temperatura mediului ambiant, timp de 72 h.

(51) Int.Cl.

H01G 11/30 (2013.01),

H01G 11/36 (2013.01),

H01G 11/56 (2013.01)

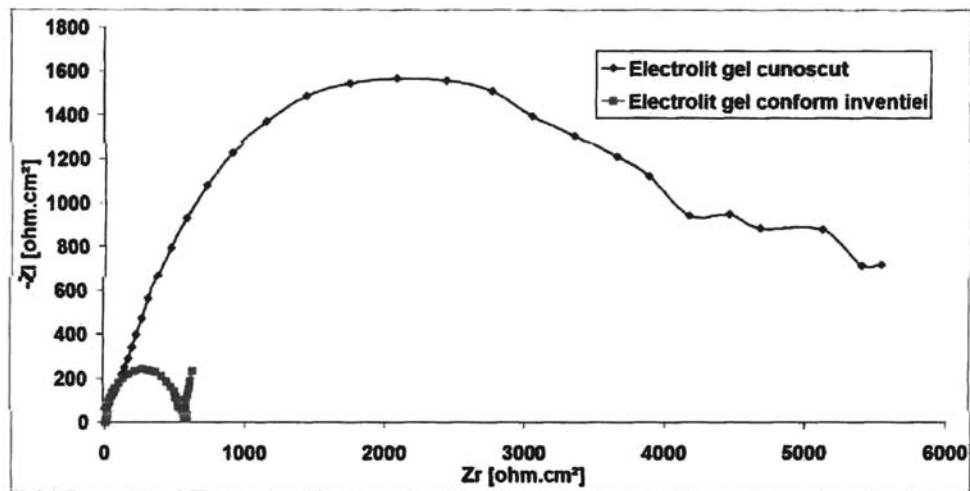


Fig. 1

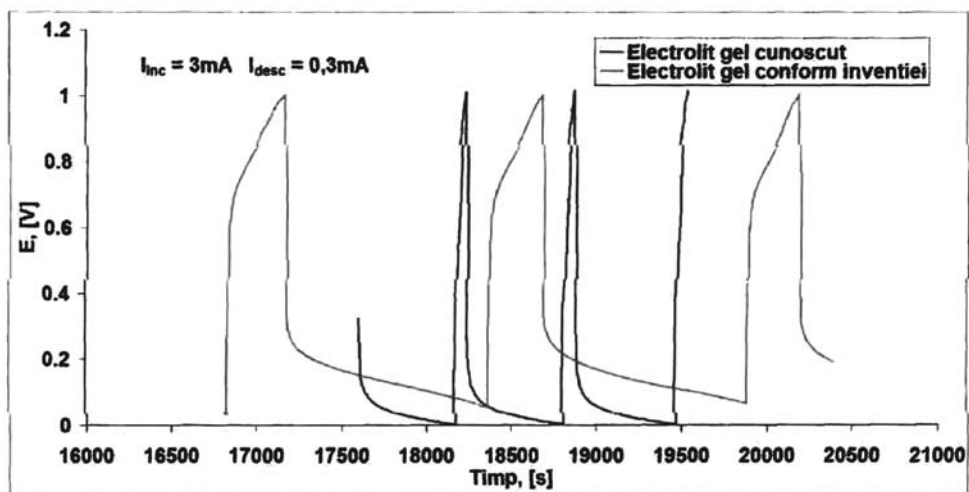


Fig. 2

(51) Int.Cl.

H01G 11/30 (2013.01),

H01G 11/36 (2013.01),

H01G 11/56 (2013.01)

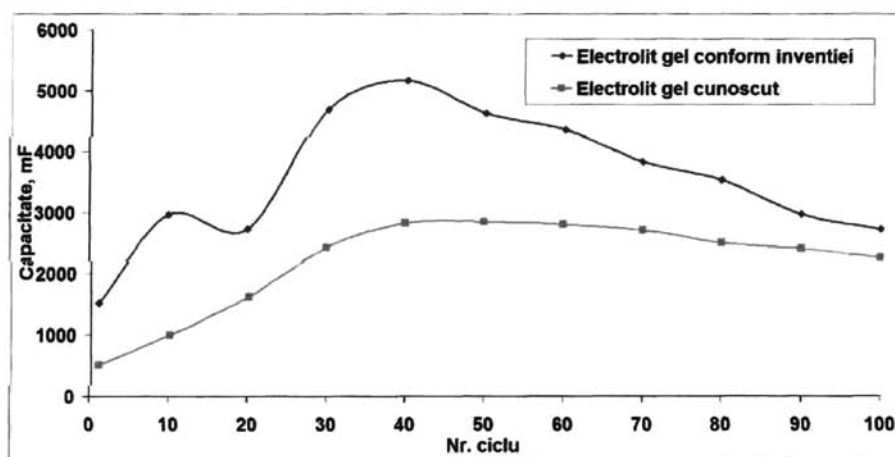


Fig. 3

