



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00814**

(22) Data de depozit: **17/10/2018**

(41) Data publicării cererii:
29/05/2020 BOPI nr. **5/2020**

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

(72) Inventatori:
• **BĂRA ADELA, BD. TIMIȘOARA NR. 17A,
BL. 106A, SC. A, ET. 6, AP. 23, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **BANCIU CRISTINA ANTONELA,
STR. BALTAGULUI NR. 7E, ET. 1, AP. 3,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **IORDOC MIHAI NICOLAE,
ALEEA TERASEI NR.4, BL.E 2, SC.2, ET.1,
AP.28, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PRIOTEASA PAULA IONELA,
STR.JEAN ALEXANDRU STERIADI, NR.27,
BL.L15, SC.3, ET. 4, AP.106, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MARINESCU VIRGIL EMANUEL,
CALEA CĂLĂRAȘI NR.94, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **MATERIAL GRAFENIC PENTRU SUPERCAPACITORI ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material grafenic pentru supercapacitori. Procedeul, conform invenției, constă în aceea că o pastă formată din oxid de grafenă redus și negru de fum conductiv, în raport masic 1:1, amestecate cu liant de tip copolimer tetrafluoretilenă, este raclată pe un suport de oțel inox sub formă de disc și uscată la temperatura camerei,

peste care se depune un strat conductiv de polipirol rezultat prin electropolimerizare prin voltametrie ciclică, rezultând un material grafenic având o capacitate specifică de 55...65 mF/cm².

Revendicări: 2
Figuri: 3



Material grafenic pentru supercapacitori și procedeu de obținere a acestuia

Invenția se referă la un material grafenic pentru supercapacitori, destinat stocării energiei electrice într-o serie de aplicații în produse electronice și surse alternative de energie, și la procedeul de obținere a acestuia.

Sunt cunoscute materiale utilizate pentru obținerea electrozilor în supercapacitori pe bază de materiale clasice, de tipul nanotuburi de carbon, grafene, polimeri conductivi, oxizi metalici.

Astfel, sunt cunoscute posibilități de creștere a capacității și stabilității supercapacitorilor prin utilizarea de compozite de tip grafene/oxizi metalici (de exemplu MnO_2 , RuO_2 , NiO , Co_3O_4 , Fe_3O_4) și grafene/polimeri conductivi (de exemplu polianilina, polipiroli, politiofeni) [1-8].

Grafenele sunt monostraturi bidimensionale compuse din atomi de carbon cu hibridizare sp^2 , având unele dintre cele mai interesante proprietăți, precum greutate scăzută, conductivitate electrică și termică ridicate, cu o suprafață specifică mare (de până la $2675 \text{ m}^2/\text{g}$), rezistență mecanică ridicată ($\sim 1 \text{ TPa}$) și stabilitate chimică [9-11]. Combinația dintre aceste proprietăți fizice, mecanice și chimice remarcabile face ca materialele pe bază de grafene să fie mai atractive pentru stocarea energiei electrochimice și generarea de energie durabilă, ca de exemplu bateriile Li-ion, celulele de combustie, supercapacitorii și celulele fotovoltaice și solare [12].

Materialele pe bază de grafene au fost investigate în mare măsură ca o rețea conductoare pentru a susține reacțiile redox ale oxizilor metalelor tranziționale, hidroxizilor și polimerilor conductori.

Oxizii de grafenă (GO) sunt un alt membru important al familiei grafenă-grafit, care sunt considerați ca derivați ai grafenei. Ei pot fi obținuți cu ușurință din grafit, prezintă structură stratificată și proprietăți legate de suprafață [13, 14]. În funcție de metodele de sinteză, pot exista în oxizii de grafenă diferite grupări de suprafață, precum și o distribuție a acestora pe suprafață. Oxizii de grafenă se pot transforma rapid în grafene prin diferite procese de reducere. Reducerea oxidului de grafenă (GO) se poate realiza atât prin metoda termică, cât și cu agenți reducători [15, 16]. Ca precursor pentru obținerea grafenelor, GO poate fi obținut ușor prin oxidarea grafitului natural pe scară largă și cu costuri reduse. Reducerea GO este o metodă cu cost scăzut de producere a grafenelor [17].

Prelucrarea foițelor subțiri de grafenă și a hârtiei este împiedicată datorită aglomerării și restivuirii foițelor de grafenă rezultate din interacțiunea interplanară π - π și a forțelor van der Waals, ceea ce poate reduce considerabil suprafețele și limitează difuzia ionilor electroliți între straturile de grafenă [18-20].

Separarea prin distanțiere adecvate reprezintă o abordare eficientă pentru a îmbunătăți stivuirea foițelor de grafene. Distanțierile cel mai bine investigate sunt materialele carbonice (de exemplu, particulele de carbon, nanotuburile de carbon), metalele (de exemplu Pt, Au) sau oxizii metalici (de exemplu SnO_2) și alte materiale pseudocapacitive (de exemplu oxizi de metale tranziționale, hidroxizi și polimeri conductivi) [21-24].

Grafenele intercalate cu polimerii conductivi au prezentat un interes sporit [25, 26]. Cheng și colab. au raportat un proces de fabricație pentru pregătirea hârtiei compozite grafenă-PANI prin utilizarea electropolimerizării anodice a monomerului de anilină pe hârtia grafenică.

Polimerii conductivi prezintă capacitate specifică ridicată, deoarece procesul de încărcare implică întreaga masă, și conductivitate ridicată în stare încărcată, ceea ce duce la rezistență serie echivalentă mică și densitate de putere ridicată.

Principalul dezavantaj al utilizării polimerilor în supercapacitori este stabilitatea slabă la ciclare datorată contracției și apariției de fisuri sau crăpături în timpul ciclurilor ulterioare. Acest dezavantaj poate fi preîntâmpinat prin utilizarea unor compozite grafenă-polimer.

Brevetul US 20140293513 A1 prezintă materiale pentru electrozi pe bază de grafene care sunt realizate sub forma unui film subțire care este format din agregate de grafene sub formă de pulbere care sunt amestecate cu un liant care poate fi polivinil pirolidonă, fluorură de poliviniliden, copolimeri ai polivinil pirolidonei, sau copolimeri ai fluorurii de poliviniliden. Filmul poate include materiale adiționale pentru a obține caracteristicile dielectrice și mecanice dorite pentru aplicație, cum ar fi nanobaghetă ceramică feroelectrică cu un raport de aspect ridicat și constantă dielectrică ridicată și/sau foițe de grafene. Materialele ceramice utilizate sunt nanomateriale ceramice feroelectrice precum: BaTiO_3 (titanat de bariu), $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (titanat zirconat de plumb) denumit de asemenea PZT, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), titanat zirconat de calciu și bariu ($\text{Ba}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{Zr}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3$, BCZT).

Brevetul WO 2014028978 A1 prezintă materiale pe bază de grafene cu aplicații pentru electrozi care se prezintă ca o spumă pe bază de grafene, având o structură definită printr-o rețea tridimensională de celule deschise interconectate și ordonate, pereții celulelor fiind formați din foițe de grafenă, foițe de oxid de grafenă redus parțial, foițe de oxid de grafenă redus sau o combinație a acestora.

Brevetul WO 2014072877 A2 se referă la o cerneală printabilă pe bază de grafene cu utilizare în supercapacitori. Cerneala printabilă este compusă din plachete de grafene obținute prin reducerea oxidului de grafenă, un polimer cuprinzând unități monomerice de anilină și cel puțin un solvent polar.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este realizarea unei compoziții de material de electrod pentru supercapacitori, care prin structura și morfologia sa, să îmbunătățească caracteristicile fizico-chimice (capacitate specifică îmbunătățită, stabilitate chimică și mecanică, aderență).

Materialul grafenic pentru supercapacitori, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că, în scopul creșterii capacității specifice și a îmbunătățirii caracteristicilor fizico-chimice, este constituit dintr-o pastă formată din 300 mg oxid de grafenă redus, care a fost adus la o granulație fină prin mojarare în alcool izopropilic, și negru de fum conductiv de tip Ketjen Black în raport masic 1:1, amestecate cu 0,5 mL liant (copolimer tetrafluoroetilenă, PTFE, concentrație 5% masic), raclată pe un suport de oțel inox sub formă de disc și uscată la temperatura camerei, peste care se depune un strat conductiv de polipirol obținut prin electropolimerizare prin voltametrie ciclică prin ciclarea potențialului (50 cicluri consecutive) între 0,2-0,85 V / Ag/AgCl, la o viteză de baleiere de 20 mV/s, pentru obținerea materialului grafenic final cu capacitatea specifică de 55-65 mF/cm².

De asemenea, în procedeul de obținere a materialului grafenic pentru supercapacitori se utilizează ca materii prime 1 g grafit cu granulația 10-100 μm, 1 g NaNO_3 și 100 ml H_2SO_4 care se agită ultrasonic la 5°C, 1 oră, apoi cu agitatorul magnetic la o temperatură < 20°C, 3 ore, se adaugă 6 g KMnO_4 și se amestecă la o temperatură < 10°C, 1 oră, se încălzește la 35°C și se menține sub agitare 1 oră, se adaugă 100 ml apă distilată, se omogenizează prin agitare și se încălzește la 95°C, unde se menține 2 ore, se răcește la temperatura camerei, se adaugă 200 ml apă distilată și se agită 1 oră, se adaugă apoi 40 ml apă oxigenată 30% și se agită la temperatura camerei 1 oră, se filtrează suspensia obținută și se spală cu HCl 5% și cu apă distilată până la pH neutru, oxidul de grafenă obținut după spălare se usucă în etuva cu vid la 60°C, 24 ore; se amestecă 1 g de oxid de grafenă cu 200 ml apă

distilată și se ultrasonează la temperatura camerei 2 ore, se adaugă 15 g acid ascorbic și se continuă agitarea 2 ore la 90-95°C, apoi 20 ore la temperatura camerei, se filtrează suspensia și se spală cu HCl 5% și cu apă distilată până la pH neutru, oxidul de grafenă redus obținut după spălare se usucă în etuva cu vid la 60°C, 24 ore.

Materialul grafenic pentru supercapacitori, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- creșterea valorii capacității specifice ca o consecință a creșterii suprafeței electrochimic active;
- îmbunătățirea aderenței materialului activ pe suport.

În continuare se prezintă un exemplu de procedeu de obținere a materialului grafenic pentru supercapacitori, conform invenției, în legătură cu figurile 1...3 care reprezintă:

- figura 1 - Imaginile SEM ale materialului grafenic înainte și după depunerea polipirolului;
- figura 2 - Curbele de variație a capacității cu tensiunea trasată la frecvența de 40 mHz în soluție de 0,2 M H_2SO_4 pentru materialul cunoscut și materialul conform invenției;
- figura 3 - Diagramele Nyquist comparative pentru materialul cunoscut și pentru materialul conform invenției trasată la potențialul de +1000 mV și +950 mV în soluție de 0,2 M H_2SO_4 .

Materialul grafenic pentru supercapacitori, conform invenției, este constituit dintr-o structură hibridă polimer – carbon realizată prin depunerea de polimer conductiv (polipirol) pe un material grafenic compozit obținut din oxid de grafenă redus și negru de fum conductiv de tip Ketjen Black în raport masic 1:1.

Procedeul de obținere a materialului grafenic pentru supercapacitori cuprinde următoarele etape: obținerea oxidului de grafenă (GO), obținerea oxidului de grafenă redus (rGO) și obținerea de acoperiri polimerice conductive de polipirol.

Obținerea oxidului de grafenă (GO)

Se amestecă 1 g grafit cu granulația 10-100 μm cu 1 g $NaNO_3$ și 100 ml H_2SO_4 prin agitare ultrasonică la temperatura de 5°C timp de 1 oră, după care se continuă agitarea cu agitatorul magnetic la o temperatură < 20°C timp de 3 ore. Se adaugă treptat 6 g $KMnO_4$ și se amestecă mecanic la o temperatură < 10°C timp de 1 oră. Se îndepărtează baia de gheață și se încălzește la temperatura de 35°C și se menține sub agitare timp de 1 oră. Se adaugă 100 ml apă distilată, se omogenizează prin agitare și se încălzește la temperatura de 95°C. Se menține la temperatura de 90-95°C timp de 2 ore, după care se îndepărtează încălzirea și se lasă să se răcească la temperatura camerei. Se adaugă 200 ml apă distilată și se agită amestecul timp de 1 oră. Se adaugă apoi 40 ml apă oxigenată 30% și se agită la temperatura camerei timp de 1 oră, timp în care se formează oxidul de grafenă, un precipitat de culoare maro. Se filtrează suspensia obținută și se spală cu HCl 5% și cu apă distilată până la pH neutru. Oxidul de grafenă obținut după spălare se usucă în etuva cu vid la 60°C timp de 24 ore.

Obținerea oxidului de grafenă redus (rGO)

Se amestecă 1 g de oxid de grafenă (GO) obținut prin metoda de mai sus cu 200 ml apă distilată și se ultrasonează la temperatura camerei timp de 2 ore. Se

adaugă 15 g acid ascorbic și se continuă agitarea timp de 2 ore la temperatura de 90-95°C. Se agită în continuare timp de 20 ore la temperatura camerei, timp în care se formează oxidul de grafenă redus (rGO), un precipitat de culoare neagră. Se filtrează suspensia și se spală cu HCl 5% și cu apă distilată până la pH neutru. Oxidul de grafenă redus obținut după spălare se usucă în etuva cu vid la 60°C timp de 24 ore.

Obținerea de acoperiri polimerice conductive

Experimentările de obținere a acoperirilor polimerice conductive se realizează utilizând un potențiostat/galvanostat Voltalab 40, având inclus softul specific de achiziție și procesare electrochimică a datelor (VoltaMaster 4), prin tehnica de voltametrie ciclică, utilizând o celulă care conține pe lângă electrodul de lucru, un contraelectrod din Pt și un electrod de referință de Ag/AgCl.

Utilizând aparatura și tehnica precizate mai sus, se realizează experimentări de obținere de acoperiri conductive de polipirol pe un material grafenic compozit.

Materialul grafenic compozit este obținut din oxid de grafenă redus și negru de fum conductiv de tip Ketjen Black în raport masic 1:1, în care oxidul de grafit redus a fost adus la o granulație fină prin mojarare în alcool izopropilic.

Pentru realizarea depunerii de polipirol (PPy) prin polimerizarea pirolului (Py) din soluție cu ajutorul voltametriei ciclice a fost necesară realizarea electrodului sub formă de disc cu suprafața de 1,5 cm² parcurgând următoarele etape: formarea unei paste din 300 mg pulbere de material carbonic (rGO și negru de fum conductiv de tip Ketjen Black în raport masic 1:1) și 0,5 mL liant (copolimer tetrafluoroetilenă, PTFE, concentrație 5% masic), raclarea pastei pe suportul de oțel inox sub formă de disc și uscarea la temperatura camerei.

Electropolimerizarea pirolului s-a realizat în condiții staționare, prin voltametrie ciclică prin ciclarea potențialului (50 cicluri consecutive) între 0,2-0,85 V / Ag/AgCl, la o viteză de baleiere de 20 mV/s.

În continuare se prezintă un exemplu de caracterizare a materialului conform invenției:

- În figura 2 sunt prezentate curbele de variație a capacității cu tensiunea trasată la frecvența de 40 mHz în soluție de 0,2 M H₂SO₄ pentru materialul cunoscut și materialul conform invenției. Se observă faptul că în intervalul de potențial analizat se înregistrează variații mici ale capacității, aceasta înregistrând o creștere în intervalul 0,9-1 V pentru materialul conform invenției.
- În figura 3 se prezintă diagramele Nyquist comparative pentru materialul cunoscut și pentru materialul conform invenției trasate la potențialele de +1000 mV și +950 mV în soluție de 0,2 M H₂SO₄. Pentru materialul conform invenției se observă apariția unei bucle capacitive bine conturate (un semicerc Debye), corespunzătoare caracterului capacitiv al răspunsului sistemului în cazul existenței unei interfețe distincte. Prin regresie circulară s-au determinat parametri electrochimici corespunzători semicercului Debye, prezentați în tabelul 1.

Rezultă următoarele caracteristici fizico-chimice ale materialului cunoscut și ale materialului conform invenției:

Tabelul 1. Parametrii electrochimici obținuți prin regresie circulară din diagramele Nyquist

Proba	Potențial, mV / Ag/AgCl	Rs, $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Rp, $\Omega \cdot \text{cm}^2$	C, mF/cm ²
Material cunoscut	+1000	9,96	38,27	0,16
		25,69	171,20	2,32
		67,93	339,70	18,73
Material conform invenției	+950	8,26	21,41	59,45

unde:

E – potențialul la care s-au efectuat măsurătorile de spectroscopie de impedanță electrochimică, față de potențialul electrodului de Ag/AgCl;

Rs – rezistența soluției;

Rp – rezistența la polarizare;

C – capacitatea specifică.

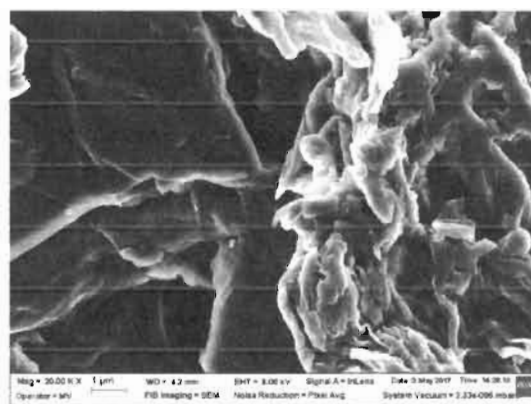
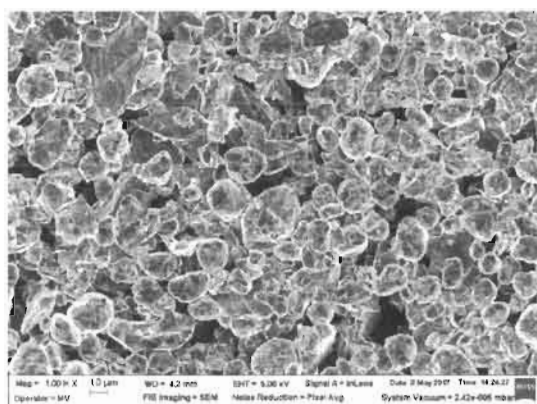
Materialul cunoscut se definește ca: structură hibridă polimer – carbon realizată prin depunerea de polimer conductiv (polipirol - PPy) prin polimerizarea pirolului (Py) din soluție cu ajutorul voltametriei ciclice pe un material grafenic (oxid de grafenă – GO) obținut din grafit.

Materialul realizat conform invenției conduce la creșterea semnificativă a capacității specifice a electrodului (valoarea capacității specifice se triplează) și elimină apariția de fisuri în materialul activ, conducând astfel la creșterea stabilității electrodului la ciclare.

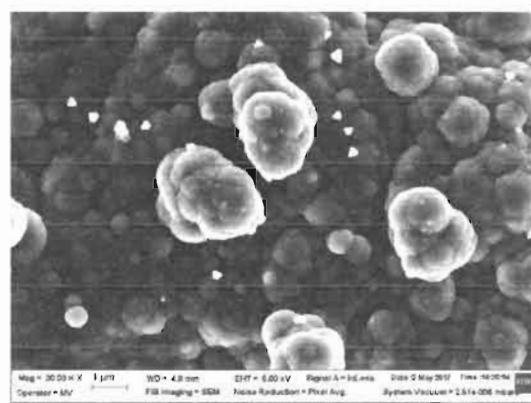
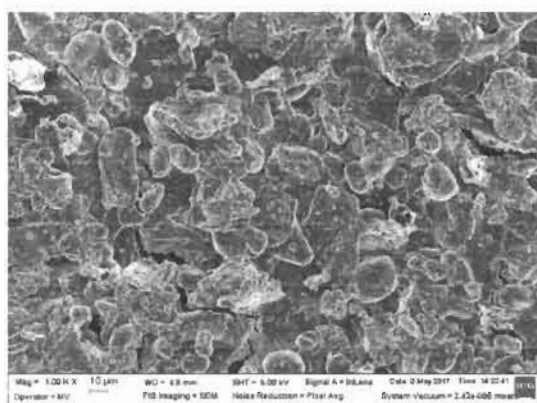
REVENDICĂRI

1. Material grafenic pentru supercapacitori, caracterizat prin aceea că, în scopul creșterii capacității specifice și a îmbunătățirii caracteristicilor fizico-chimice, este constituit dintr-o pastă formată din 300 mg oxid de grafenă redus, care a fost adus la o granulație fină prin mojarare în alcool izopropilic, și negru de fum conductiv de tip Ketjen Black în raport masic 1:1, amestecate cu 0,5 mL liant (copolimer tetrafluoroetilenă, PTFE, concentrație 5% masic), raclată pe un suport de oțel inox sub formă de disc și uscată la temperatura camerei, peste care se depune un strat conductiv de polipirol obținut prin electropolimerizare prin voltametrie ciclică prin ciclarea potențialului (50 cicluri consecutive) între 0,2-0,85 V / Ag/AgCl, la o viteză de baleiere de 20 mV/s, pentru obținerea materialului grafenic final cu capacitatea specifică de 55-65 mF/cm².

2. Procedeu de obținere a materialului grafenic pentru supercapacitori, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că se utilizează ca materii prime 1 g grafit cu granulația 10-100 μm, 1 g NaNO₃ și 100 ml H₂SO₄ care se agită ultrasonic la 5°C, 1 oră, apoi cu agitatorul magnetic la o temperatură < 20°C, 3 ore, se adaugă 6 g KMnO₄ și se amestecă la o temperatură < 10°C, 1 oră, se încălzește la 35°C și se menține sub agitare 1 oră, se adaugă 100 ml apă distilată, se omogenizează prin agitare și se încălzește la 95°C, unde se menține 2 ore, se răcește la temperatura camerei, se adaugă 200 ml apă distilată și se agită 1 oră, se adaugă apoi 40 ml apă oxigenată 30% și se agită la temperatura camerei 1 oră, se filtrează suspensia obținută și se spală cu HCl 5% și cu apă distilată până la pH neutru, oxidul de grafenă obținut după spălare se usucă în etuva cu vid la 60°C, 24 ore. Se amestecă 1 g de oxid de grafenă cu 200 ml apă distilată și se ultrasonează la temperatura camerei 2 ore, se adaugă 15 g acid ascorbic și se continuă agitarea 2 ore la 90-95°C, apoi 20 ore la temperatura camerei, se filtrează suspensia și se spală cu HCl 5% și cu apă distilată până la pH neutru, oxidul de grafenă redus obținut după spălare se usucă în etuva cu vid la 60°C, 24 ore. Materialul grafenic pentru supercapacitori este obținut dintr-o pastă formată din 300 mg oxid de grafenă redus, care a fost adus la o granulație fină prin mojarare în alcool izopropilic, și negru de fum conductiv de tip Ketjen Black în raport masic 1:1, amestecate cu 0,5 mL liant (copolimer tetrafluoroetilenă, PTFE, concentrație 5% masic), raclată pe un suport de oțel inox sub formă de disc și uscată la temperatura camerei, peste care se depune un strat conductiv de polipirol obținut prin electropolimerizare prin voltametrie ciclică prin ciclarea potențialului (50 cicluri consecutive) între 0,2-0,85 V / Ag/AgCl, la o viteză de baleiere de 20 mV/s, pentru obținerea materialului grafenic final.



a)



b)

Figura 1. Morfologia materialului grafenic: a) înainte de depunerea polipirrolului, b) după depunerea polipirrolului

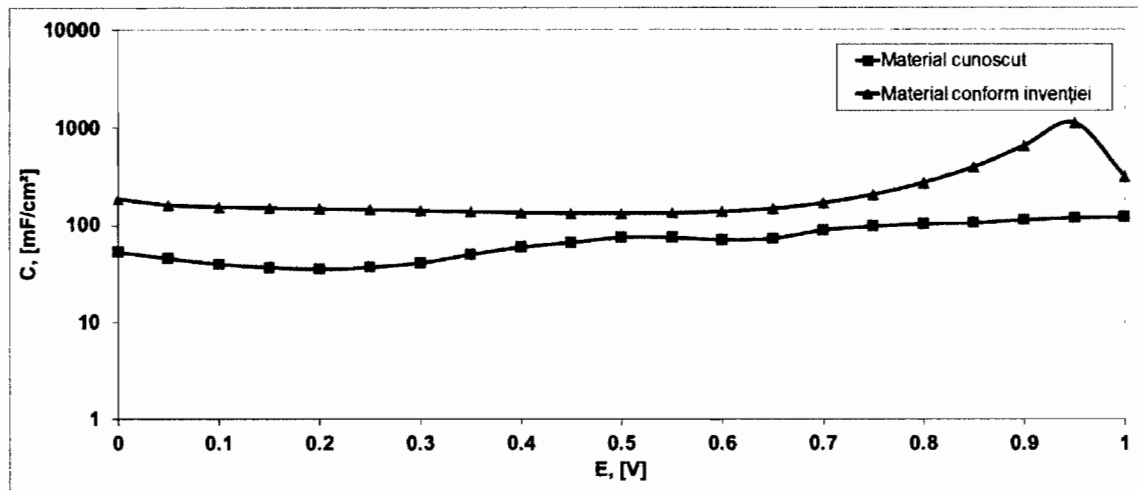


Figura 2. Curbele de variație a capacității cu tensiunea trasată la frecvența de 40 mHz în soluție de 0,2 M H_2SO_4 pentru materialul cunoscut și materialul conform invenției

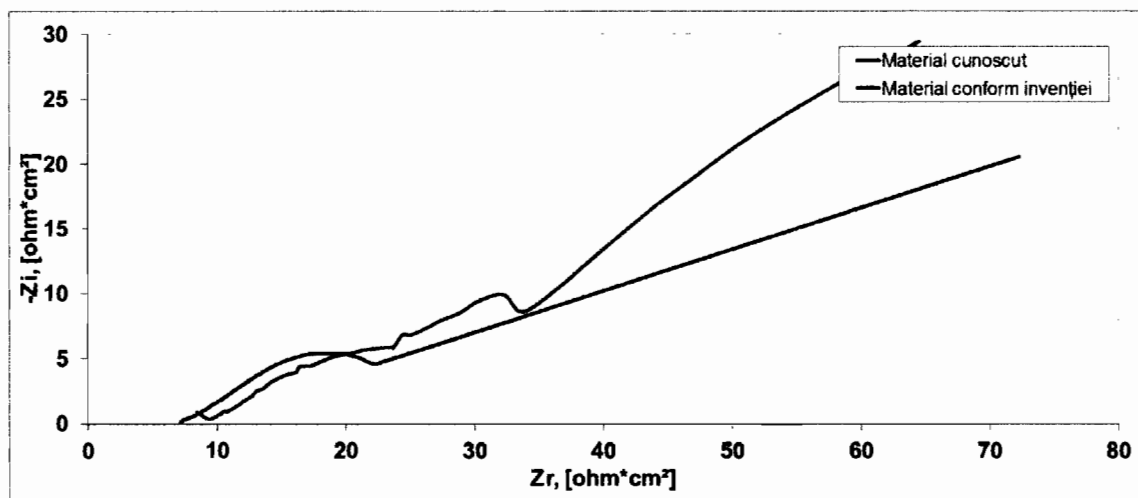


Figura 3. Diagrame Nyquist comparative pentru materialul cunoscut și pentru materialul conform invenției trasate la potențialele de +1000 mV și +950 mV în soluție de 0,2 M H_2SO_4