



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00494

(22) Data de depozit: 14/08/2019

(41) Data publicării cererii:
26/02/2021 BOPI nr. 2/2021

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
MICROTEHNOLOGIE-IMT BUCUREȘTI,
STR.EROU IANCU NICOLAE 126A,
VOLUNTARI, IF, RO

(72) Inventatori:
• ROMANITAN COSMIN, STR.BAICULEȘTI
NR.23, BL.E9, SC.D, ET.8, AP.154,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• SIMION MONICA, STR.LIBERTĂȚII 13A,
TUNARI, IF, RO;

• KUSKO MIHAELA, INTRAREA BARSEI
NR.4, BL.G8, SC.B, ET.V, AP.81,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• RĂDOI ANTONIO, ALEEA ISTRU NR.7,
BL.A3, SC.E, ET.4, AP.75, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• IONESCU OCTAVIAN, STR.GOLEȘTI
NR.15, PLOIEȘTI, PH, RO

Această publicație include și modificările descrierii,
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35 alin.
(20) din HG nr. 547/2008

(54) CONDENSATOR CU ELECTROZI DIN SILICIU POROZIFICAT
ACOPERIȚI CU UN FILM GRAFITIZAT, CONTINUU,
DE GROSIME NANOMETRICĂ DESTINAT APLICAȚIILOR
DE STOCARE DE ENERGIE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un condensator destinat aplicațiilor de stocare a energiei. Condensatorul, conform invenției, este compus din doi electrozi (1, 2) realizați din siliciu porozificat și acoperiți cu un film grafitizat, continuu, de grosime nanometrică, unseparator (4) realizat dintr-o membrană, și un electrolit lichid obținut prin amestecarea a 6 g de alcool polivinilic dizolvate în 60 ml apă deionizată încălzită la 85°C conținând 6 g de acid sulfuric.

Revendicări inițiale: 6
Revendicări amendate: 6
Figuri: 6

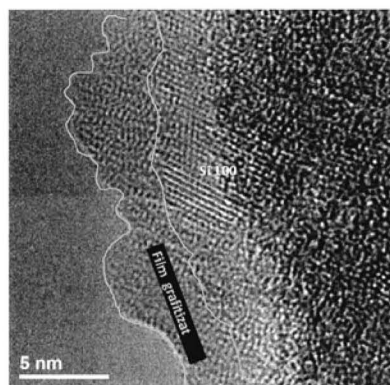


Fig. 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI Cerere de brevet de invenție Nr. <u>a 2019 co 494</u> Data depozit <u>1.4.08.2019.</u>
--

Condensator cu electrozi din siliciu porozificat acoperiți cu un film grafitizat, continuu, de grosime nanometrică, destinat aplicațiilor de stocare de energie.

Descriere

Condensatorul cu strat dublu electric pe baza de siliciu porozificat și grafitizat are electrozii realizați prin modificarea substratului de siliciu poros cu o moleculă organică derivat al naftalinei, (2,6-dihidroxi-naftalină sau 2,6-DHN) prin polimerizare electrochimică, la curent constant, proces urmat de un tratament termic (800 °C, în atmosfera de azot, timp de 4 ore). Condensatorul folosește un electrolit pe baza de alcool polivinilic și acid sulfuric și este destinat aplicațiilor de stocare de energie. Parametrii funcționali determinați ai unui astfel de condensator sunt domeniul de potențial: 2.1 V; energia specifică: 24.8 Wh/kg și densitatea de putere: 420 W/kg.

Problema tehnică pe care o rezolvă această invenție constă în realizarea unui dispozitiv electronic de tip capacitor cu dublu strat electric pe bază de siliciu porozificat și grafitizat, capabil să realizeze un raport îmbunătățit în ceea ce privește cantitatea de energie stocată / masă activă dispozitiv și o densitate mare de putere înmagazinată. Descoperirea de noi dispozitive și/sau îmbunătățirea performanțelor dispozitivelor existente pentru stocarea energiei este o necesitate recunoscută atât la nivel național cât și la nivel internațional, datorită în primul rând dezvoltării deosebite a producției de energie electrică din resurse regenerabile precum energia solară și eoliană. Singura soluție pentru asigurarea unei stabilități a energiei electrice în rețelele de transport fiind folosirea de dispozitive pentru stocarea energiei atunci când există vârfuri de producție neacoperite de cererea din rețea, respectiv injecția energiei stocate în rețea când cererea depășește capacitatea de producție.

Reacțiile la interfața care implică adsorbția/desorbția ionilor și transferul de electroni la interfața electrod/electrolit pot conduce la acumularea de sarcini electrice, care pot fi folosite la obținerea dispozitivelor de stocare de sarcina electrică, acestea din urma fiind cunoscute și sub denumirea de condensatoare cu strat dublu electric (EDLC).

Siliciul sub forma de nanofire sau porozificat este utilizat în dezvoltarea de dispozitive pentru stocarea de sarcina, nanostructurarea siliciului conferindu-i acestuia o suprafață utilă crescută de până la 800 m²/g.

Complementaritatea carbon-siliciu poate fi folosită pentru obținerea unor capacități de până la 325 mF/cm² atunci când firele poroase de siliciu au fost acoperite cu un strat de carbon¹. Carbonul este elementul chimic cel mai folosit la dezvoltarea EDLC-urilor, în special carbonul activat, acesta fiind caracterizat de o suprafață utilă mare (500–3000 m²/g)² și o conductibilitate electrică bună.



Materiale pe baza de carbon precum nanotuburile de carbon³, carbura⁴, carbonul mezoporos⁵, aerogelul pe bază de carbon⁶ sau grafenă⁷ au fost folosite cu succes pentru obținerea unor structuri active capabile să stocheze sarcina, astfel încât dispozitive de tip EDLC să fie obținute cu succes și să fie performante.

Creșterea performanțelor (domeniul de potențial, căderea ohmică, timp de încărcare/descărcare, ciclabilitate ridicată, etc.) dispozitivelor de tip EDLC poate fi obținută și prin grefarea unor grupări funcționale de tip redox⁸ (i.e. capabile să transfere electroni) precum gruparea chinonă/hidrochinonă.⁹

Descrierea invenției:

Condensatorul cu strat dublu electric pe baza de siliciu porozificat și grafitizat, destinat aplicațiilor de stocare de energie, prezentat în cadrul acestei depuneri de cerere de brevet diferă de celelalte dispozitive dezvoltate până în acest moment prin următoarele aspecte:

- a fost executată o modificare a substratului de siliciu poros cu o moleculă organică derivat al naftalinei (2,6-dihidroxi-naftalina sau 2,6-DHN) prin polimerizare electrochimică, la curent constant;

- substratul obținut a fost supus unui tratament termic (800 °C, în atmosfera de azot, timp de 4 ore)

- asamblarea electrozilor este simetrică și se utilizează un separator (60 μm) și un electrolit pe bază de alcool polivinilic și acid sulfuric.

Parametrii funcționali ai unui astfel de condensator au fost: *i*) domeniu de potențial: 2.1 V; *ii*) energie specifică: 24.8 Wh/kg și *iii*) densitate de putere: 420 W/kg.

Procesul tehnologic de fabricare a condensatorului cu strat dublu electric pe bază de siliciu porozificat și grafitizat

Obținerea electrozilor din siliciu poros grafitizat

Ca element de plecare în obținerea electrozilor poroși grafitizați sunt folosite plachete de siliciu de tip p (dopate cu bor, 1 – 5 mΩ·cm) și cu o orientare cristalografică 100.

Plachetele de siliciu sunt anodizate (corodate electrochimic), în baie de acid fluorhidric/etanol (1:1 v/v, 40% HF/98% etanol), la o densitate de curent de 10 mA/cm² timp de 300 s. La sfârșitul procesului de anodizare (sau corodare electrochimică), plachetele porozificate astfel obținute sunt menținute timp de 30 minute în izopropanol pentru a se relaxa, din punct de vedere structural.

Ulterior procesului de anodizare, plachetele de siliciu sunt tăiate în bucăți (1.2 × 1.8 cm), menținute 5 minute în HF 5% (v/v) și clătite cu apă deionizată. Bucățile de siliciu poros astfel rezultate sunt folosite drept electrod de lucru (WE) într-o celulă electrochimică alcătuită dintr-un electrod de

referință (RE, electrod de calomel saturat), electrod auxiliar de platina (CE) și având drept electrolit suport o soluție tampon fosfat salin (10 mM), pH 7.4, conținând 0.1 M KCl.

Depunerea 2,6-dihidroxi-naftalinei (2 mM dizolvată în soluția de electrolit) este efectuată pe cale potențiometrică, la un curent aplicat de 1 mA, timp de 120 s, așa cum este prezentat în figura 1.

La finalul procesului de depunere electrochimică, electrodul de lucru a fost spălat cu apa deionizată, uscat cu azot și tratat la 800 °C, în atmosfera de azot, timp de 4 ore. În figura 2 se poate observa imaginea obținută prin microscopie de baleiaj electronic ilustrând morfologia siliciului poros înainte (A) și după grafitezare (B).

În figura 3 reprezentând imaginea de microscopie de transmisie electronică a unei secțiuni în electrod se poate observa formarea filmului grafitizat realizat pe suprafața electrodului.

Asamblarea condensatorului

Asamblarea condensatorului a fost executată așa cum este prezentat în figura 4. Separatorul folosit a fost o membrană (Meltonix™) având grosimea de 60 μm și aria expusă de 7 × 7 mm², iar electrolitul a fost preparat prin amestecarea a 6 g de alcool polivinilic (masă moleculară cuprinsă între 85 000 și 124 000) dizolvate în 60 mL apă deionizată încălzită (85 °C) conținând 6 g de H₂SO₄ (98%). În figura 5 este prezentată o fotografie a plachetelor de siliciu grafitizate și a dispozitivului asamblat.

Avantajele introduse de condensatorul cu electrozi din siliciu porozificat acoperiți cu un film grafitizat, continuu, de grosime nanometrică.

Depunerea electrochimică și tratamentul termic conferă condensatorului câteva avantaje semnificative:

- i) depunerea uniformă a derivatului naftalenic și ficționalizarea cu structuri grafenice;
- ii) creșterea rezistenței mecanice astfel încât pe parcursul ciclurilor de încărcare/descărcare formarea de interfețe/interfaze între solid și electrolit este minimizată;
- iii) îmbunătățirea rezistenței la transferul de sarcină, fenomen evidențiat cu ajutorul studiilor de spectroscopie electrochimică (figura 6).

Revendicări

1. Condensator destinat aplicațiilor de stocare de energie **caracterizat prin aceea că** este compus din doi electrozi (1),(2) realizați din siliciu porozificat acoperiți cu un film grafitizat, continuu, de grosime manometrică, un separator (4), și un electrolit lichid.
2. Separator utilizat în condițiile revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** a fost realizat dintr-o membrana (Meltonix™) având grosimea de 60 μm și aria expusă de $7 \times 7 \text{ mm}^2$.
3. Electrolit lichid, utilizat în condițiile revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** se sintetizează prin amestecarea a 6 g de alcool polivinilic (masă moleculară cuprinsă între 85 000 și 124 000) dizolvate în 60 mL apă deionizată încălzită (85 °C) conținând 6 g de H_2SO_4 (98%).
4. Metoda de porozificare a electrozilor (1),(2) **caracterizată prin aceea că** plachetele de siliciu sunt anodizate (corodate electrochimic) , în baie de acid fluorhidric / etanol (1:1 v/v, 40% HF/98% etanol), la o densitate de curent de 10 mA/cm² timp de 300 s. La sfârșitul procesului de anodizare (sau corodare electrochimică), plachetele porozificate astfel obținute sunt menținute timp de 30 minute în izopropanol pentru a se relaxa, din punct de vedere structural.
- 5 Metoda de acoperire conformă a electrozilor (1),(2) este **caracterizată prin aceea că** ulterior procesului de anodizare, plachetele de siliciu sunt tăiate în bucăți (1.2 $\times$ 1.8 cm), menținute 5 minute în HF 5% (v/v) și clătite cu apă deionizată. Bucățile de siliciu poros astfel rezultate sunt folosite drept electrod de lucru (WE) într-o celula electrochimică alcătuită dintr-un electrod de referință (RE, electrod de calomel saturat), electrod auxiliar de platina (CE) și având drept electrolit suport o soluție tampon fosfat salin (10 mM), pH 7.4, conținând 0.1 M KCl. Depunerea 2,6-dihidroxinaftalinei (2 mM dizolvată în soluția de electrolit) este efectuată pe cale potențimetrică, la un curent aplicat de 1 mA, timp de 120 s, așa cum este prezentat în figura 1. La finalul procesului de depunere electrochimică, electrodul de lucru a fost spălat cu apă deionizată, uscat cu azot și tratat la 800 °C, în atmosfera de azot, timp de 4 ore
6. Condensator destinat aplicațiilor de stocare de energie **caracterizat prin aceea că** pentru un domeniu de potențial de 2.1 V are ca parametrii funcționali o energie energia specifică de 24.8 Wh/kg și o densitate de putere: 420 W/kg

Figura 1

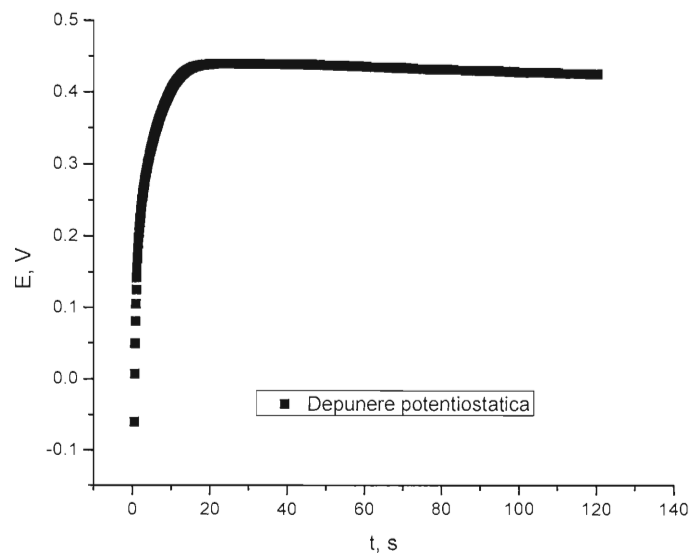


Figura 2

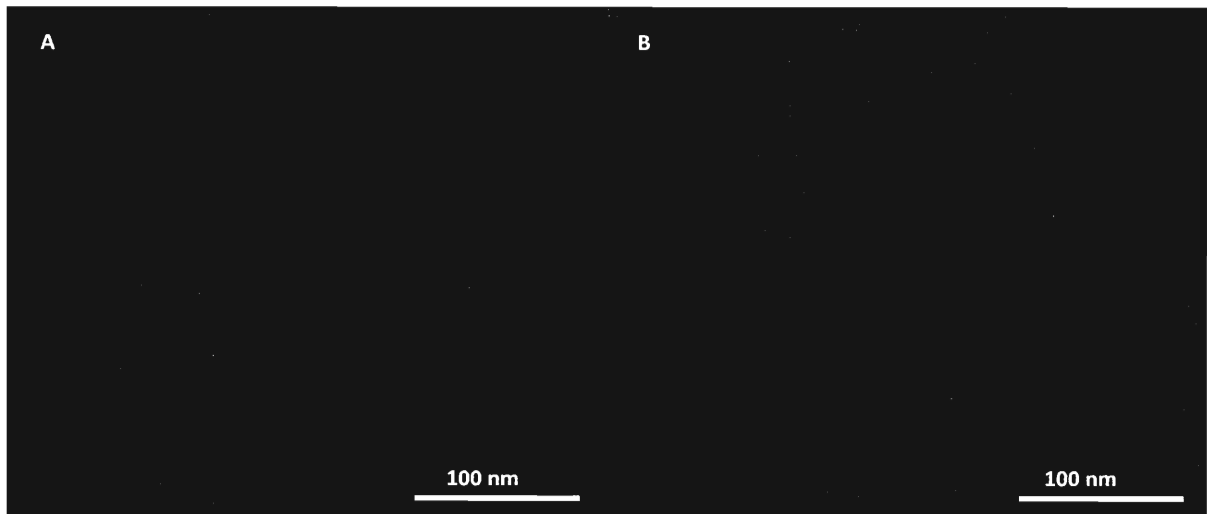


Figura 3

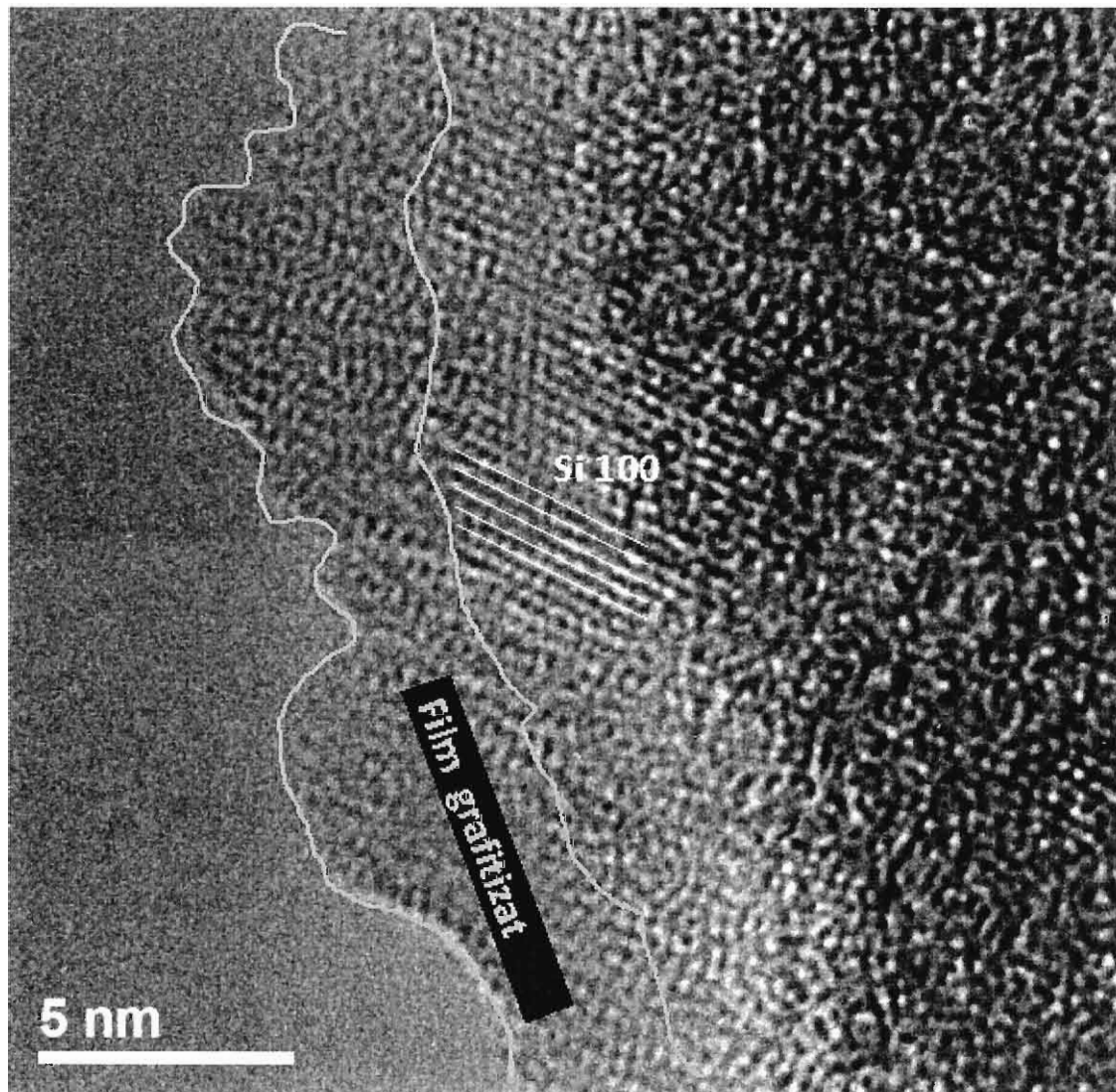


Figura 4

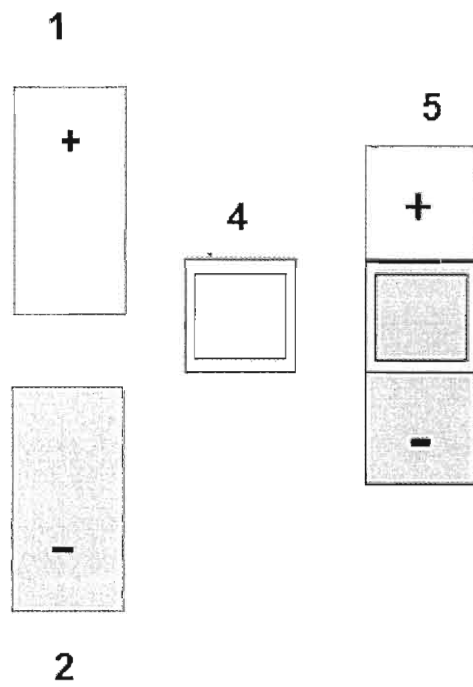


Figura 5

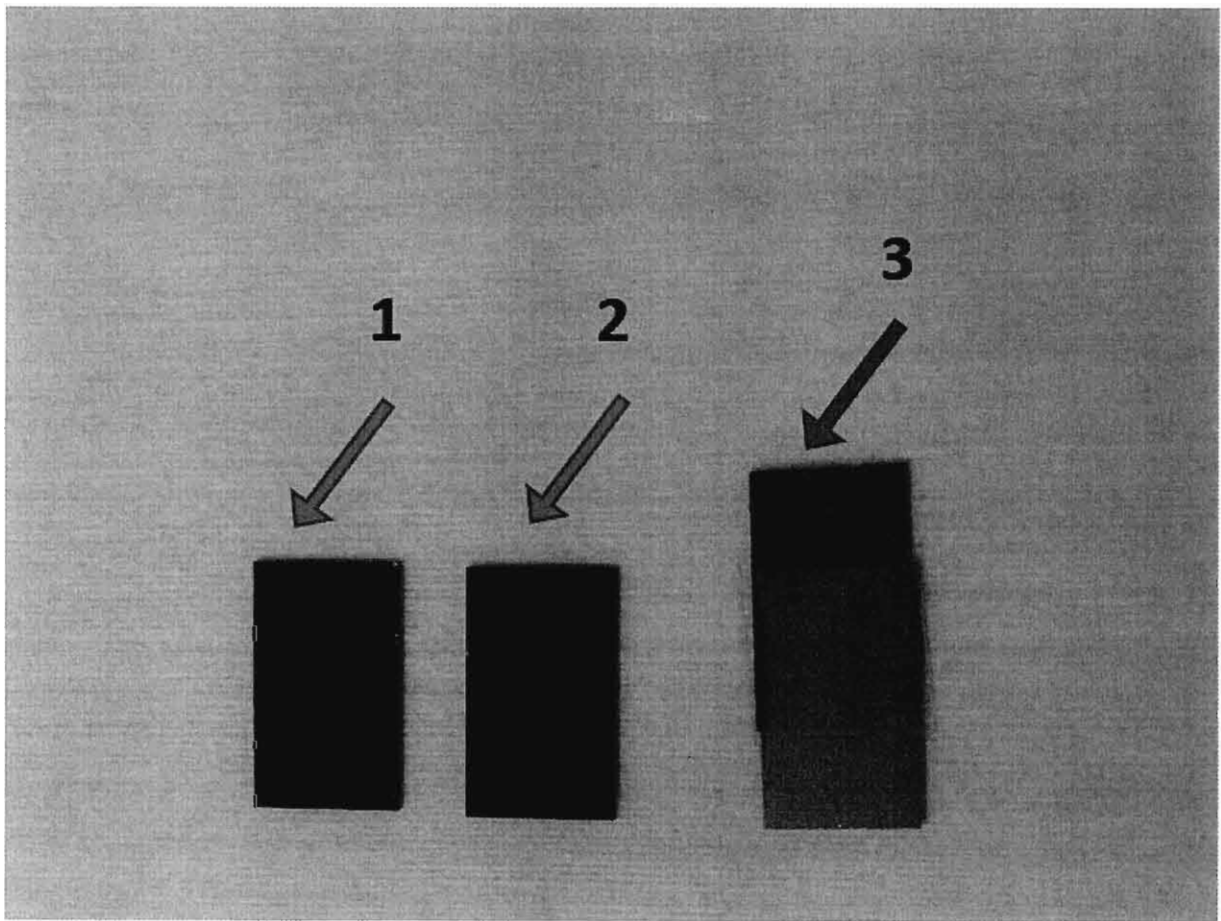
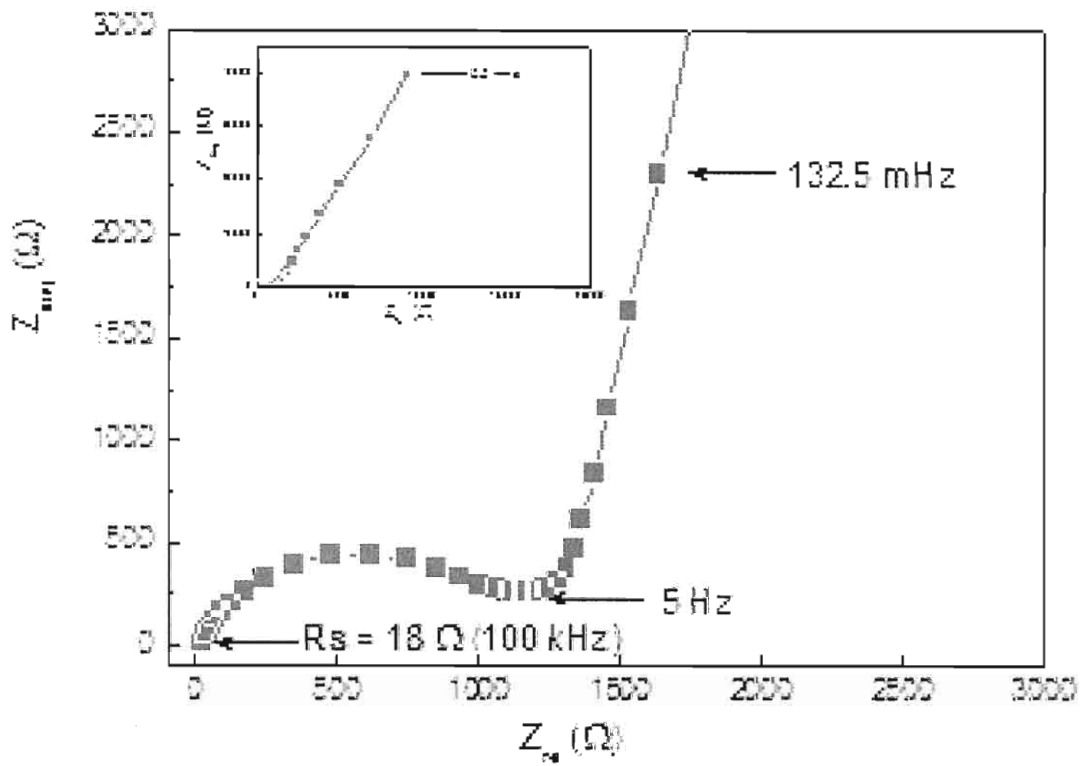


Figura 6



Condensator cu electrozi din siliciu porozificat acoperiți cu un film grafitizat, continuu, de grosime nanometrică, destinat aplicațiilor de stocare de energie.

Revendicări

Vechi

1. Condensator destinat aplicațiilor de stocare de energie **caracterizat prin aceea că** este compus din doi electrozi (1),(2) realizați din siliciu porozificat si acoperiți cu un film grafitizat, continuu, de grosime nanometrică, un separator (4), și un electrolit lichid.

Nou:

1. Supercapacitor cu strat dublu electric pe baza de siliciu porozificat și grafitizat destinat aplicațiilor de stocare de energie **caracterizat prin aceea că** are parametrii funcționali determinați prin masuratori: domeniul de potențial: 2.1 V; energia specifică: 24.8 Wh/kg și densitatea de putere: 420 W/kg si este compus din doi electrozi (1) (2) realizați prin modificarea substratului de siliciu poros cu o moleculă organică derivat al naftalinei, (2,6-dihidroxi-naftalină sau 2,6-DHN) prin polimerizare electrochimică, la curent constant, proces urmat de un tratament termic (800 °C, în atmosfera de azot, timp de 4 ore), un separator (4) si un electrolit pe baza de alcool polivinilic și acid sulfuric.

Restul nu se poate modifica

2. Separator utilizat în condițiile revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** a fost realizat dintr-o membrana specială având grosimea de 60 μm și aria expusă de $7 \times 7 \text{ mm}^2$.
3. Electrolit lichid, utilizat în condițiile revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** se sintetizează prin amestecarea a 6 g de alcool polivinilic (masă moleculară cuprinsă între 85 000 și 124 000) dizolvate în 60 mL apă deionizată încălzită (85 °C) conținând 6 g de H₂SO₄ (98%).
4. Metoda de porozificare a electrozilor (1),(2) **caracterizată prin aceea că** plachetele de siliciu sunt anodizate (corodate electrochimic) , în baie de acid fluorhidric / etanol (1:1 v/v, 40% HF/98% etanol), la o densitate de curent de 10 mA/cm² timp de 300 s. La sfârșitul procesului de anodizare (sau corodare electrochimică), plachetele porozificate astfel obținute sunt menținute timp de 30 minute în izopropanol pentru a se relaxa, din punct de vedere structural.
- 5 Metoda de acoperire conformă a electrozilor (1),(2) este **caracterizată prin aceea că** ulterior procesului de anodizare, plachetele de siliciu sunt tăiate în bucăți (1.2 × 1.8 cm), menținute 5 minute în HF 5% (v/v) și clătite cu apa deionizată. Bucățile de siliciu poros astfel rezultate sunt folosite drept electrod de lucru (WE) într-o celula electrochimică alcătuită dintr-un electrod de referință (RE, electrod de calomel saturat), electrod auxiliar de platina (CE) și având drept electrolit suport o soluție tampon fosfat salin (10 mM), pH 7.4, conținând 0.1 M KCl. Depunerea 2,6-dihidroxi-naftalinei (2 mM dizolvată în soluția de electrolit) este efectuată pe cale potențiometrică, la un curent aplicat de 1 mA, timp de 120 s, așa cum este prezentat în figura 1.

La finalul procesului de depunere electrochimică, electrodul de lucru a fost spălat cu apă deionizată, uscat cu azot și tratat la 800 °C, în atmosfera de azot, timp de 4 ore.

6. Condensator destinat aplicațiilor de stocare de energie **caracterizat prin aceea că** pentru un domeniu de potențial de 2.1 V are ca parametri funcționali o energie energia specifică de 24.8 Wh/kg și o densitate de putere: 420 W/kg