



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00509**

(22) Data de depozit: **26/08/2021**

(41) Data publicării cererii:
29/04/2022 BOPI nr. **4/2022**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR. UZINEI
NR. 4, OP RÂURENI, CP 7,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(72) Inventatori:
• **TILIAKOS ATHANASIOS,
STR.MIRĂSLĂU, NR.39A, MĂGURELE, IF,
RO;**
• **VARLAM MIHAI,
STR. VASILE OLĂNESCU NR. 14, BL.C10,
SC.B, ET.1, AP.13, RÂMNICU VÂLCEA, VL,
RO**

(54) **COVOARE SUPERCAPACITOR DE UMLERE A SPAȚIULUI:
ARHITECTURĂ FRACTALĂ PENTRU APLICAȚII ÎN
DISPOZITIVE EXTENSIBILE DE STOCARE A ENERGIEI;
METODE DE FABRICAȚIE BAZATE PE IMPRIMARE
LASER 2D**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la supercapacitori planari cu arhitectură fractală de umplere a spațiului pentru aplicații în dispozitive extensibile de stocare a energiei. Arhitectura fractală a supercapacitorilor conform invenției cuprinde electrozi în serie realizați pe baza curbei fractale Peano pentru umplerea spațiului, electrozii fiind aranjați într-o structură simetrică ce încorporează celule paralele de condensatori ce împart electrozii pentru o eficiență maximă și pentru o distribuție optimă a suprafeței în raport cu aria. Datorită proprietăților geometrice unice ale curbei fractale Peano, electrozii complementari pereche sunt așezați de o parte și de alta a electrodului primar, aplicând o arhitectură în serie cu un număr impar de electrozi ($N=2k+1$). Acest design al electrozilor integrați îmbină atât conexiunile paralele cât și cele în serie ale unui capacitor. Scalabilitatea dispozitivelor de stocare a energiei este realizată prin creșterea numărului de electrozi pereche încorporați și/sau prin creșterea repetată a curbei Peano, rezultând dispozitive cu arhitectură mult mai amplă ce oferă randamente sporite ale capacității, energiei și puterii.

Revendicări: 15

Figuri: 16

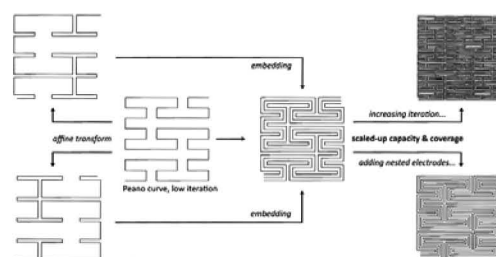
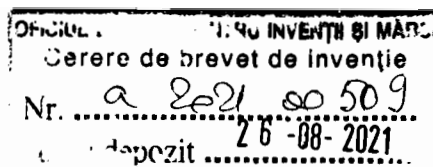


Fig. 4





102

Covoare Supercapacitor de Umplere a Spațiului: arhitectură fractală pentru aplicații în dispozitive extensibile de stocare a energiei; metode de fabricație bazate pe imprimare laser 2D.

Descriere

A. Istoric și condiții tehnice

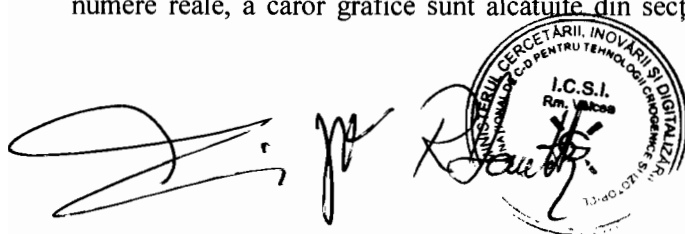
Supercapacitorii (SC) sunt dispozitive reîncărcabile ce stochează energie în stratul dublu electrochimic (DL) la interfața electrod-electrolit. Cu capacități mai mari decât capacitorii convenționali, viteza lor de încărcare-descărcare prezintă valori mai mari decât bateriile primare și secundare. SC sunt considerate aplicații promițătoare în domeniul electronicii, comunicațiilor și transporturilor, deoarece nu prezintă niciunul din dezavantajele asociate bateriilor, nefiind poluante, putând fi operate ușor și având o durată de funcționare aproape nelimitată. Aplicațiile SC propuse includ (*Portet et al., 2007; Simon and Gogotsi, 2008; Liu et al., 2010; Conway, 2013; Béguin et al., 2014; Yan et al., 2014*): surse de alimentare ce funcționează neîntrerupt (protecție de rezervă împotriva întreruperii alimentării cu energie electrică); reîncărcabile (putere de rezervă pentru microelectronică); surse auxiliare de energie pentru vehiculele electrice în combinație cu celulele de combustie sau cu bateriile - cu condiția ca densitățile lor energetice să poată fi amplificate fără a sacrifica densitățile mari de putere ale acestora.

Cerința principală pentru următoarea generație de SC a fost identificată ca fiind capacitatea de a menține conformitatea (i.e. conservarea unghiului) la deformare, menținându-și în același timp funcționalitatea electrochimică: SC-urile trebuie să fie flexibile, pliabile și extensibile pentru a se adapta la dispozitivele electronice portabile, cum ar fi electronicele portabile, hârtia electronică și dispozitive medicale implantabile (*Liu et al., 2013*). Din acest motiv, arhitectura clasică a SC-urilor convenționale s-a dovedit a fi complicată.

Pe de altă parte, arhitectura micro-supercapacitorilor (MSC) oferă un potențial considerabil, concentrându-se pe următoarele modele: filme subțiri de electrozi într-o configurație de tip „sandwich”, electrozi în formă de fibră cu structura de bază de tip „cochilie”, și rețele planare de unități de microelectrozi într-un aranjament în stil de „pieptene” (*Qi et al., 2017*). În mod particular, designul matricei în plan se înregistrează ca un concurent superior pentru electronica flexibilă, având următoarele avantaje: setul de microelectrozi maximizează expunerea materialelor active ale electrodului la electrolit, măbind astfel densitatea de putere a dispozitivului; interspațiul dintre microelectrozi și absența unui separator minimizează rezistența ionică a electrolitului; mărimea mică a electrozilor este ideală pentru sistemele microelectromecanice (MEMS) și electronicele „on-chip”.

Parametrii cheie ai factorului de formă SC pentru arhitectura planară sunt geometria electrodului și eficiența aranjamentului pe o anumită suprafață (*Kyeremateng et al., 2017*).

Introduse în secolul al XIX-lea ca excentricități matematice, curbele de umplere a spațiului sunt construite frecvent ca secvențe de curbe liniare continue liniar (i.e. funcții cu valoare reală definite pe un set de numere reale, a căror grafice sunt alcătuite din secțiuni liniare), cu iterații succesive mai apropiate de



limita de umplere a spațiului (i.e. suprafața lor conține întreaga unitate pătrată 2D) (Sagan, 2012). Contrar parerii comune, curbele de umplere a spațiului nu sunt pur fractale: acestea preced începutul geometriei fractale cu aproximativ un secol și, ca atare, au fost desemnate ca prefractale (Mandelbrot, 1983). Cu toate acestea, iterațiile individuale ale algoritmilor de umplere a spațiului pot fi descrise folosind parametrii fractali, iar iterațiile mari prezintă o proprietate fractală distinctivă: maximizarea măsurii Lebesgue a spațiului D Euclidian încorporat într-o dimensiune $D+1$ (de exemplu, maximizarea lungimii unei linii 1D încorporată într-o suprafață 2D) (Mandelbrot, 1983).

Utilizarea fractalilor și a curbelor de umplere a spațiului în microelectronică nu este o idee nouă (Kocarev et al., 2009). În cadrul stocării de energie, capacitatorii pe bază de fractali izolați Koch au fost propuși încă din anul 1998 (Samavati et al., 1998), urmați de: capacitatori cu configurații cvasi-fractale pentru implementarea CMOS (Aparicio și Hajimiri, 2002); supercapacitori ce folosesc particule de carbon cu perimetru fractal în rol de materiale de electrod (Gassmann et al., 2003); cercetări teoretice ale modelelor de umplere a spațiului pentru capacitatori și electrozi SC (Moselhy et al., 2003; Park et al., 2007); și modele fizico-matematice ale comportamentului SC bazat pe fractali (Conway, 2013; Zhang and Pan, 2015). În domeniul comunicațiilor, fractalii și curbele de umplere a spațiului au fost dezvoltate în special pentru antene și rezonatoare (Werner and Werner, 1996; Werner and Ganguly, 2003; Best, 2003; Tripathi et al., 2014) și, de asemenea, pentru găsirea de aplicații ale schimbătorilor de faze (Chakraborty și Gupta, 2016), reflectorilor cu bandă multiplă (Zhou et al., 2003) și cristalelor fotonice (Wen et al., 2002; Hou et al., 2008). În plus, progresul recent a demonstrat avantajele mecanice ale curbelor de umplere a spațiului în domeniul electronicii extensibile (Xu et al., 2013; Fan et al., 2014).

Proiectele de umplere a spațiului bazat pe curba de umplere a spațiului de tip Hilbert și Moore au fost implementate în trecut asupra supercapacitorilor și capacitatorilor convenționali (Tiliakos, 2015), cu implementări tipice care susțin proiectele de supercapacitor cu doi electrozi bazat pe curba de umplere a spațiului de tip Hilbert (Thekkekara și Gu, 2017).

B. Arhitectura convențională pentru supercapacitorii planari

Datorită arhitecturii comune cu condensatori și senzori convenționali, designul de tip pieptene a fost analizat și modelat în mod adecvat în cercetările anterioare, motiv pentru care arhitectura poate fi elaborată în cazul MSC-urilor planari (**Figura 1a**) (Igreja și Dias, 2004; Liu et al., 2013). Pentru cazul simplu al unui design interdigital periodic (i.e. unități de microelectrozi care se repetă cu aceeași structură în întreaga matrice), numărul N de unități cu lățime w și intervalul de distanță g care poate fi adaptat cu lungimea laterală H a unei matrice la un raport de împachetare η este dat de:

$$H \cong wN + (N-1)g \Rightarrow N = \lfloor \eta(H/w - 1) + 1 \rfloor$$

unde $N \in \mathbb{N}$ și $H, w, g, \eta \neq 0$ (**Figura 1b**).



Arhitectura de tip pieptene introduce un efect de capacitate distribuită, modelat ca o rețea de scări finite ce stabilește un circuit echivalent de celule de capacitatori formate pe de-a curmezișul perechilor succesive de electrozi (Liu et al., 2013; Chen et al., 2014):

$$C_{total} = C_{1,2} + C_{2,3} + \dots + C_{N-1,N} = \sum_{n=1}^{N-1} C_{n,n+1} = \sum_{n=1}^{N-1} \frac{C_n C_{n+1}}{C_n + C_{n+1}} = \frac{N-1}{2} C_n$$

unde C_n denotă capacitanța din strat dublu („double layer capacitance”, DL) a unui singur electrod; capacitatea unei celule $C_{n,n+1}$ care combină electrozii C_n și C_{n+1} corespunde a doi electrozi conectați în serie (Béguin et al., 2014). Astfel, capacitatea totală a unei matrice de tip „pieptene” crește cu numărul de electrozi, ceea ce reprezintă o funcție a raportului de împachetare pentru o anumită dimensiune a matricei.

Conform modelului simplificat Helmholtz ce descrie separarea sarcinii la interfața electrod-electrolit formând astfel o capacitanța dublu-strat C_H , capacitanța totală a unei matrice de tip pieptene cu N electrozi fiind proporțională cu lungimea L_0 a unui singur electrod (Béguin et al., 2014):

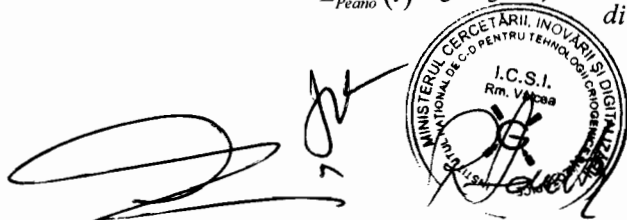
$$C_H = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} \Rightarrow C_{total} = \frac{N-1}{2} C_H = \frac{N-1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} \propto \frac{N-1}{2} L_0$$

unde ϵ_0 este permitivitatea de vid ($8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m), ϵ_r permitivitatea relativă a electrolitului dielectric, S suprafața electrodului, și d lungimea Debye aproximând grosimea stratului dublu.

C. Arhitectură tip „Covoare Supercapacitor de Umplere a Spațiului” pentru supercapacitorii planari

Studiind curbele de umplere a spațiului ca alternativă a arhitecturii de tip ”pieptene”, am examinat proprietățile a cinci construcții reprezentative: curbele de umplere a spațiului Peano, Gosper, H-Tree, Hilbert și Moore (Figura 2) (Peano, 1890; Hilbert, 1891; Moore, 1900; Beeler et al., 1972; Kaloshin și Saprykina, 2012). Pornind de la parametrii fractali obișnuiți ai dimensiunii D_B și de la lacunaritatea A (Figura 3a), lungimea globală Euclidiană L a fiecărei curbe și gradul de creștere a acesteia față de iterațiile succesive sunt derivate din regulile de scalare/rescriere pentru fiecare curbă și sunt verificate măsurând direct lungimile corespunzătoare ale compuşilor printr-un software adecvat (Figura 3b) (Mandelbrot, 1983; Tolle et al., 2003; Prusinkiewicz și Hanan, 2013). Curbele Gosper și H-Tree au fost descalificate din cauza numărului lor scăzut în parametri fractali primari; comparația dintre curbele Peano și Hilbert/Moore a dus la observația izbitoare că lungimile iterațiilor Peano sunt mai mari cu cel puțin un ordin de mărime (Figura 3b). Acest lucru este justificat de principala diferență dintre construcțiile Peano și Hilbert: Peano cartografiază intervalele de lungime 3^{-2i} în pătrate de dimensiunea $3^i \times 3^i$, în timp ce Hilbert desenează intervale de lungime 2^{-2i} în pătrate de dimensiunea $2^i \times 2^i$ (Moselhy et al., 2003; Allaart și Kawamura, 2007; Xie et al., 2016). Lungimile acestor curbe și gradul lor de creștere sunt date de:

$$L_{Peano}(i) = 3^i - 3^{-i} \Rightarrow \frac{dL_{Peano}(i)}{di} = 3^{-i} (1 + 3^{2i}) \log 3$$



$$L_{Hilbert}(i) = 2^i - 2^{-i} \Rightarrow \frac{dL_{Hilbert}(i)}{di} = 2^{-i} (1 + 2^{2i}) \log 2$$

unde i este iterația pentru care lungimea este calculată ($i \in \mathbb{N}$). În general, lungimea euclidiană a curbelor de umplere a spațiului crește exponențial cu iterația algoritmului lor.

Cu toate acestea, în funcție de construcția lor (adică de principiul de cartografiere), fiecare curbă este potrivită în mod optim pentru aplicații specifice, curba arhicunoscută Hilbert fiind dominantă în aplicații care necesită aglomerări eficiente (Moon *et al.*, 2001). Curba Peano nu își poate păstra orientarea la fel de eficient ca și curbele Hilbert/Moore, dar prezintă o creștere exponențială a lungimii care este potrivită pentru implementarea în electrozi SC cu raporturi optime de împachetare.

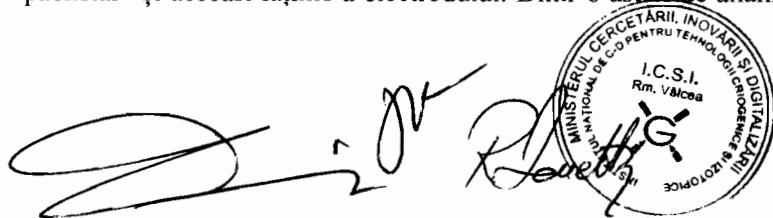
Pentru a proiecta aranjamentul electrozilor în plan pe baza curbei Peano, urmăm o abordare diferită față de implementările anterioare ale curbelor de umplere a spațiului ce urmau un design dualist, unde electrodul principal consta dintr-o curbă Hilbert/Moore și un electrod complementar era format ca o reflectare de tip pozitiv-spre-negativ a electrodului primar (Moselhy *et al.*, 2003; Tiliakos, 2015; Thekkekara și Gu, 2017). Astfel de aranjamente cu electrod dublu au ca rezultat o singură celulă de condensator formată de cei doi electrozi în serie și o capacitate dublu-strat proporțională numai cu $L/2$. Prin urmare, beneficiile designului de umplere a spațiului sunt atenuate de absența celulelor de capacitor în paralel, ceea ce reprezintă principalul avantaj oferit de structura matricei în formă de „pieptene”.

În abordarea noastră, am încorporat succesiv doi electrozi complementari pe ambele laturi ale celui primar prin aplicarea unui design în serie cu un număr impar total de electrozi $N=2k+1$. Electrodul principal constă într-o curbă Peano; electrozii complementari sunt construiți prin transformările afinice (scalarea anizotropică și reflexia) ale celui primar, prin care raportul dintre segmentele lor liniare constituente este modificat pentru a compune curbe alternative Peano de lungimi egale (Figurile 4, 5, 6) (Tiliakos *et al.*, 2018). Deoarece fiecare pereche de electrozi formează o celulă de capacitor, cu celule conectate în paralel ce formează o rețea, acest aranjament în serie păstrează avantajele arhitecturii tip „pieptene”. De exemplu, un aranjament de 5 electrozi construit pe a doua iterație Peano (Figura 5) oferă o capacitate totală de:

$$C_{i=2, N=5} = C_{1,2} + C_{2,3} + C_{3,4} + C_{4,5} = \dots = 2C_n \propto 2L_{Peano, i=2}$$

Pentru un dispozitiv SFSC cu o suprafață de electrod egală cu unitatea, aceasta reprezintă o creștere a capacității de 27 de ori mai mare în comparație cu un SC ideal de tip „pieptene” cu același număr de unități de lungime de electrod la același raport de împachetare. În general, creșterea capacității va fi de ordinul lui $3i$ (Moselhy *et al.*, 2003).

Cu toate acestea, această comparație este înșelătoare: pentru a compara în mod realist cele două arhitecturi, trebuie să calculăm numărul echivalent de unități N_E ale rețelei de tip „pieptene” necesare pentru a furniza aceeași capacitanță ca și designul de umplere a spațiului, urmărind același raport de împachetare și aceeași lățime a electrodului. Dintr-o astfel de analiză comparativă, ajungem la concluzia

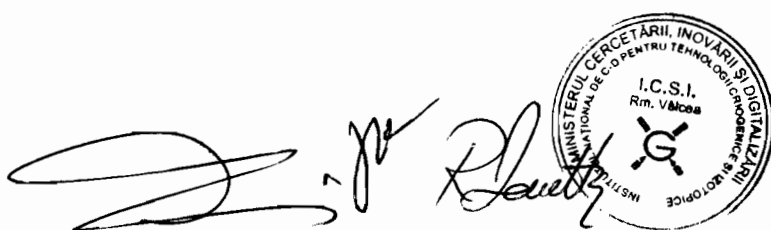


că arhitectura SFSC oferă mijloace de asamblare a unităților de supercapacitor cu amprente echilaterale simetrice cu suprafață din ce în ce mai mare și cu un raport lungime-suprafață optim, pe când arhitectura de tip „pieptene” ar necesita un număr impractic de cifre ($10 \leq N_E \leq 100$ pentru echivalentul arhitecturii de tip „pieptene” cu cele mai simple modele SFSC) pentru a atinge aceleași niveluri de capacitanță ca unitățile asimetrice cu amprente alungite (**Figura 7**) (Tiliakos et al., 2018).

Simetria inerenta a geometriei Peano transmite proprietăți suplimentare arhitecturii SFSC: izomorfismul, adică configurații multiple ale curbei Peano bazate pe celule unitare constituite cu orientări alternative care permit adaptarea SFSC la aplicații specifice; funcționalitatea, adică posibilitatea de a opera după ce sistemul suferă deteriorări structurale ce se datorează partiționării simetrice a celulei; și durabilitatea îmbunătățită a electrozilor Peano sub tensiune elastică în comparație cu alte curbe de umplere a spațiului (**Figura 8**). Simetria curbei Peano provine din regulile de rescriere a construcției sistemului „L”: fiecare unitate simetrică auto-afine provine dintr-o reflexie a „seminței” pe direcția axei x sau a axei y . De exemplu, trecerea de la prima iterație la cea de-a doua se obține prin cartografierea intervalelor de lungime 3^{-2i} în pătrate cu mărimea $3^{-i} \times 3^{-i}$, astfel încât unitatea pătrată este împărțită în 9 pătrate auto-afine, fiecare prezentând reflexia redusă a „semințelor” originale. Aceste 9 substructuri sunt desfășurate astfel încât direcțiile lor transversale să se alinieze pentru a menține conectivitatea curbei. Există două moduri de a alinia „semințele” pentru a menține conectivitatea pentru fiecare din cele patru direcții posibile, rezultând 272 de construcții Peano alternative. Astfel, electrozi Peano personalizați pot fi proiectați în funcție de cerințele aplicației. Iterațiile următoare vor repeta algoritmul de cartografiere prin împărțirea fiecărei substructuri în alte 9 structuri auto-afine, pentru un total de 81 de structuri în cea de-a treia iterație.

În general, teselarea curbei Peano corespunde unui număr total de $3^{2(i-1)}$ structuri simetrice cu latura de $3^{(1-i)}$ ori dimensiunea laterală H a curbei, pe iterație i . Structura simetrică a curbei unice este asociată tuturor modelelor SFEC cu electrozi multipli, fiecare electrod în serie constituie o transformare auto-afină a curbei inițiale. Orice deteriorare structurală de diametru $d_0 \leq 3^{(1-i)}H$ va perturba SFSC împărțind-ul în două dispozitive funcționale, dacă electrozii sunt reconectați la colectorii de curent. Capacitanța fiecărui dispozitiv va depinde de poziționarea daunelor structurale conform diagramei de teselare care descrie curba (Tiliakos et al., 2018). De exemplu, dacă o a doua iterație P2N a unui SFSC cu capacitanța C suferă daune la cea de-a patra structură, aceasta va fi împărțită în două dispozitive independente de capacitanță C_A și C_B :

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{(3^{2(i-1)} - 4)3^{2(1-i)}C}{(4-1)3^{2(1-i)}C} \bigg|_{i=2} \Rightarrow \begin{cases} C_A = \frac{5}{9}C \\ C_B = \frac{3}{9}C \end{cases}$$



Menținerea funcționalității după afectarea structurii constituie o proprietate esențială pentru un SFSC cu o amprenta mai mare decât micro-SC datorită posibilelor aplicații ale unor astfel de dispozitive, de ex. unități de stocare a energiei în instalații fotovoltaice în aer liber.

Studiile recente au evidențiat performanța mecanică superioară a dispozitivelor cu arhitectură de umplere a spațiului Peano la întindere elastică: dispozitivele pe bază de curba Peano sunt capabile să susțină o presiune de până la 75% înainte de atingerea punctului său de rupere, în comparație cu dispozitivele pe bază de curba Hilbert ce rezista la o presiune de 40% și cu dispozitivele pe bază de curba Moore ce rezista la o presiune de 35% (**Figura 8**) (Fan et al., 2014). Această elasticitate este reținută în cazul electrozilor SFSC pe baza de curba Peano, depășind astfel performanța modelelor similare pentru dispozitivele flexibile de stocare a energiei (Tiliakos et al., 2018).

D. Conceptul invenției: Dispozitive SFSC realizate conform unei metode modificate prin metoda grafenelor induse de laser (LIG)

Supercapacitorii planari cu arhitectură de umplere a spațiului (SFSC) au fost imprimate cu laserul în conformitate cu metoda prin piroliza cu laser (metoda grafenelor induse de laser, LIG), care utilizează CNC-uri comerciale cu laser CO₂ pentru a fotopiroliza precursorii poliimidici (PI) în structuri grafitice poroase (spume pe bază de grafene) cu capacitanță a stratului dublu și conductivitate electrică mari (Lee et al., 1996; Lin et al., 2014; Peng et al., 2015). Metoda originală (brevet: Tiliakos et al., 2016, RO 132432 B1, emis în 2020) a fost modificată în conformitate cu specificațiile descrise în cercetările noastre anterioare (Tiliakos, 2015; Tiliakos et al., 2016), în timp ce procedurile noi (înlocuirea metodei de printare raster cu metoda vectorială, utilizarea de laminate poliimidice pe suport de cupru) descrise în cercetarea noastră (Tiliakos et al., 2018) au fost de asemenea introduse pentru a permite imprimarea detaliată fină necesară desenelor complicate.

În mod specific, am folosit laminate unilaterale pe suport de cupru (Pyrallux® LF9150R, DuPont) din film Kapton (127 μm) pe folie de cupru (13 μm, răsucite) pentru a furniza o rezistență la încovoiere pentru dispozitivele autonome și deformări minime la temperaturile ridicate ale pirolizei laser. Metoda de printare laser a fost reconfigurată pentru a utiliza o scanare continuă cu o singură linie (vector-mod) în loc de metoda raster. Performanța filmului de Pyrallux a fost comparată cu filmele fără suport metalic (55 μm, Kapton® HN, DuPont); Filmele Pyrallux s-au dovedit a rezista la niveluri mai ridicate de intensitate laser, variind de la 4,4 până la 8,8 J/mm². Factorul determinant pentru alegerea calității tipăririi a fost rădăcina medie pătrată a rugozității R_{RMS} liniilor LIG, care este redusă de la niveluri ridicate de intensitate cu consecința micșorării diametrului liniei – acest lucru este compensat de distanțe interspațiale reduse, ce conduc la scurtarea căilor de difuzie ionică. Prin selectarea diferitelor combinații de parametri laser s-a ajuns la un compromis între o rugozitate suficient de redusă (R_{RMS} de 13,95, gradul N4 ISO) și dimensiunile liniei: lățime medie w de 250 μm și distanță interspațială g de 220 μm, la un raport de



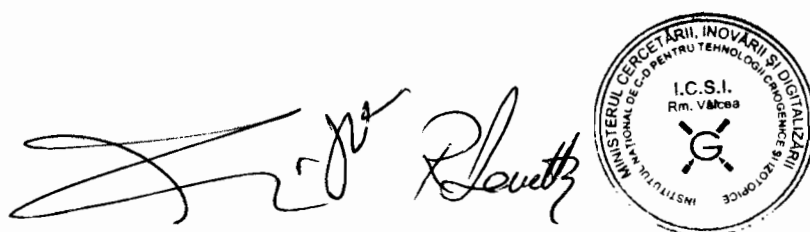
ambalare η de 0,54. Înălțimea medie h a liniilor LIG a fost determinată prin microscopie electronică de scanare (SEM) la 60 μm .

Peliclele imprimate Pyralux au fost suspendate într-o baie de decapare cu clorură ferică (FeCl_3) pentru a îndepărta folia de cupru și pentru a elimina riscul de scurtcircuit. Figurile tipărite au fost prevăzute cu colectoare de curent de-a lungul laturilor, vopsite cu pastă de argint. Perimetrul zonei de electrozi a fost încadrat cu bandă Kapton pentru a proteja colectorii prin încapsularea electrolitului.

A fost introdus un electrolit gel realizat din amestecul unui acid cu un polimer, ușor de pregătit, ce prezintă o stabilitate ambientală și chimică rezonabilă la un preț redus (Gao și Lian, 2014). Electrolitul gel a fost preparat conform unei proceduri uzuale în aplicațiile SC (Peng et al., 2015). Pe scurt, 1 g de pulbere de alcool polivinilic (PVA, masa moleculară medie de 30000-70000, Sigma-Aldrich) a fost dizolvat în 10 ml apă distilată prin încălzire la 95°C sub agitare continuă, după care s-au adăugat 0,09 moli de acid fosforic, H_3PO_4 , la concentrația optimă pentru electrozii pe bază de grafene (Chen et al., 2014). Electrolitul gel ($\text{PVA-H}_3\text{PO}_4$) a fost depus pe suprafața electrodului, dispozitivul fiind depozitat într-o nișă ventilată pentru a permite infiltrarea treptată a electrolitului în electrozi și evaporarea excesului de apă.

În continuare, dispozitivele vor fi menționate în conformitate cu nomenclatura $P|i,N$, ce prezintă un model SFSC bazat pe curba Peano a iterației i cu N electrozi în serie. Implementarea până la cea de-a doua iterație a curbei Peano cu maxim 7 electrozi în serie a fost testată ca dovadă a conceptului. Cu toate acestea, aceleași principii se aplică și în cazul iterațiilor mai mari și a unui număr mai mare de electrozi în serie (**Figurile 5, 6, 9**), cu parametrii geometrici menționați în **Tabelul 1** (Tiliakos et al., 2018).

Caracterizarea materialului arată că metoda LIG modificată de noi se încadrează în specificațiile stabilite în cercetările anterioare (**Figura 10**) (Lin et al., 2014; Peng et al., 2015; Tiliakos, 2015; Tiliakos et al., 2016; Tiliakos et al., 2018). Cu toate acestea, imagistica SEM (**Figura 11**) a scos în evidență diferențe notabile între LIG realizate folosind printarea în mod vectorial față de cea convențională în modul raster aplicat în cercetarea anterioară. Profilele SEM indică un contur concav al liniilor LIG, cu o vale centrală formată de calea fasciculului laser și picuri (creste) identice ce se ridică de-a lungul traseului la o înălțime medie de 60 μm . Modul reconfigurat de printare vectorial formează un canal cu o vale centrală cu o adâncime a bazei de 30 μm , în timp ce gazele ce curg spre exterior, sub presiuni înalte, precipită de-a lungul creștelor paralele datorită răcirii adiabactice rapide (Tiliakos et al., 2016; Tiliakos et al., 2018). Efectele pulsului laser de 14 μs sunt vizibile pe conturul periodic în direcția transversală de-a lungul canalului. Carbonul amorf se aglomerează în principal pe pereții laterali și la baza canalului central, cu suprafața exterioară a creștelor acoperită de lamele de grafene în formațiuni de tip burete. Analiza imaginii micrografelor SEM la scări diferite a evidențiat atât mezoporozitatea (media ϕ de 14 nm), cât și macroporozitatea (media ϕ de 141 nm).



Tabelul 1: Parametrii de proiectare SFSC pentru creșterea iterațiilor i și multiplicarea electrozilor în serie N , cu notația modelului bazată pe nomenclatura $P|i,N$. Lungimea laterală H , suprafața totală A și volumul efectiv V_E ce corespund cu dispozitivul SFSF; lungimea L corespunde lungimii compuse a electrodului fractal; suprafața efectivă A_E corespunde suprafeței electrodului ce este în contact cu electrolitul.

SFSC	Lungime laterală, H [cm]	Lungime, L [cm]	L/H	Aria totală, A [cm ²]	Acoperirea [%]	Aria efectivă, A_E [cm ²]	Volumul efectiv, V_E [cm ³]
P23	1.30	12.00	9	1.69	54.20	0.14	0.010
P25	2.20	20.00	9	4.84	52.90	0.48	0.029
P27	3.10	28.00	9	9.61	52.58	1.01	0.058
P33	4.00	109.20	27	16.00	52.10	1.31	0.096
P35	6.70	182.00	27	44.89	51.58	4.37	0.269
P37	9.40	254.80	27	88.36	51.36	9.17	0.530
P43	12.10	984.33	81	146.49	51.30	11.81	0.879
P45	20.20	1640.49	81	408.22	51.13	39.37	2.449
P47	28.31	2296.75	81	801.28	51.06	82.68	4.808

Voltametria ciclică (CV) a fost efectuată pe trei intervale distincte de viteze de scanare pentru a investiga comportamentul dispozitivelor SFSC în diverse condiții de funcționare; Curbele CV mențin o formă pseudo-dreptunghiulară, indicând un bun comportament capacitiv chiar și la viteze de scanare ridicate (**Figura 12**). Înclinarea curbelor CV crește odată cu creșterea vitezelor de scanare, deoarece influențele rezistive devin mai pronunțate. Capacitanța specifică C_A [mF cm⁻²] la o viteză de scanare de 20 mV/s pentru familia de modele $P2N$ rămâne relativ stabilă depășind intervalul de valori raportate anterior pentru SC-urile bazate pe LIG (4,0 mF/cm²) la aceeași viteză de scanare, și semnificativ mai mari decât valorile raportate pentru SC-urile pe bază de GO pirolizate cu laserul (*El-Kady et al., 2012; El-Kady et al., 2013; Lin et al., 2014; Peng et al., 2015; Tiliakos, 2015*). Mediile statistice pe întregul interval de scanare sunt derivate ca: P23 la 6,1 mF/cm², P25 la 5,4 mF/cm² și P27 la 4,2 mF/cm². Capacitanța volumetrică C_V [mF/cm³] corespunzătoare volumului total al suprafețelor electrozilor este: 86,9 mF/cm³ pentru P23, 80,9 mF/cm³ pentru P25, și 72,9 mF/cm³ pentru P27. Capacitatea absolută C [mF] se obține prin înmulțirea C_A cu aria efectivă a fiecărui dispozitiv; valorile capacității obținute cresc în cazul modelului $P2N$ în raport cu raportul 1:3:5, confirmând ipoteza teoretică. Capacitanțele absolute pe întregul interval de scanare sunt: 0,9 mF pentru P23, 2,6 mF pentru P25, și 4,3 mF pentru P27.

Evaluarea duratei de funcționare și determinarea flexibilității (**Figura 13**) au fost efectuate prin voltametrie ciclică: modelul P25, scanat la 250 mV/s, arată o capacitate de retenție completă la 1000 de cicluri cu o epuizare minoră (<1%) după cel de-al 500-lea ciclu. Modelul P25, scanat la 20 mV/s, prezintă un comportament de flexibilitate excelent cu pierderi minime (<10%) la un unghi abrupt de 90°.

Masuratorile galvanostatice de incarcare- descărcare (GCDC) s-au efectuat utilizând valori de curent ajustate, în funcție de modelul SFSC, pentru a realiza ciclurile de încărcare-descărcare în

intervalele de timp necesare SC uzuale. Perioadele de eșantionare au fost ajustate pentru a descrie corect forma de undă a curbelor GCDC, care păstrează același model în toate măsurătorile (**Figura 14**). Porțiunile inițiale ale curbelor GCDC prezintă scăderea curent-rezistență (IR) caracteristică, care este amplificată proporțional cu creșterea curentului electric și se termina tipic liniar. Valorile prelevate ale energiei și puterii în raport cu valorile curenților de descărcare, precum și densitățile de energetice și de putere volumetrică sunt afișate în formatul graficelor Ragone (**Figura 15**). Nivelurile absolute de putere ale micro-supercapacitorilor P2N sunt în concordanță cu scara stabilită de analiza teoretică: modelul P23 variază de la 7,6 μW în cazul celui mai mic curent de descărcare la 38,7 μW în cazul valorilor mai mari de curenți; P25 variază de la 19,6 μW la 101,6 μW ; iar P27 se intensifică de la 37,6 μW la 206,3 μW . Nivelurile de energie stocate ating rate de până la 0,4 μWh pentru modelele mai mari, datorită utilizării de electroliți apoși.

Pe de altă parte, reprezentarea bazată pe parametrii specifici oferă o perspectivă asupra eficienței comparative a dispozitivelor P2N: densitățile volumetrică înregistrează valori mai mari pentru modelul cel mai mic P23, deși această diferență nu este pronunțată. Motivul din spatele acestui fapt poate fi urmărit la diferitele rapoarte de împachetare ale electrozilor fractali în raport cu suprafața totală efectivă a dispozitivelor (**Tabelul 1**). În general, densitățile de putere variază de la 0,7 mW/cm^3 la 3,9 mW/cm^3 , și densitățile de energie cresc de la 0,4 $\mu\text{Wh}/\text{cm}^3$ la 15,1 $\mu\text{Wh}/\text{cm}^3$.

Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) a fost efectuată pentru a investiga comportamentul rezistiv al SFSC. Spectrele EIS, obținute în intervalul de frecvențe de la 0,1 Hz până la 100 kHz, au fost fitate utilizând software-ul dedicat modelării EIS. O variație a circuitului Randles se comporta ca un circuit echivalent comun tuturor dispozitivelor; constă dintr-o rezistență activă la electroliți R_S în serie cu o combinație paralelă a unui element cu fază constantă (CPE) și o rezistență la scurgere R_L , terminându-se cu un element deschis Warburg legat în serie (**Figura 16**). CPE modelează comportamentul capacității DL, în timp ce elementul deschis Warburg descrie impedanța difuziei cu lungime finită cu o limită reflexivă. Atât R_S , cât și R_L afișează modelul de rezistență descrescător cu următoarele valori perechi: 870 Ω și 835 Ω pentru P23, 538 Ω și 361 Ω pentru P25, 480 Ω și 293 Ω pentru P27, respectiv R_S și R_L . ESR scade proporțional cu numărul de unități paralele din formația P2N, confirmând ipoteza teoretică.



Handwritten signatures and official stamp of the Ministry of Research, Innovation and Digitalization, I.C.S.I. Rm. Vâlcea.

Avantaje

Pe scurt, arhitectura SFSC introduce următoarele avantaje pentru dispozitivele de stocare a energiei în plan:

- i. repartizarea optimă a lungimii unităților de electrod pe toată suprafață dispozitivului, conducând la amprente echilaterale compacte ce ar fi fost imposibil sau impractic de realizat în cazul dispozitivelor de tip pieptene de același calibru;
- ii. scalabilitate simetrică ce depășește limitele de dimensiune ale micro-supercapacitorilor în domeniul SC-urilor convenționale. Astfel modele SFSC cu iterație mică prezintă urme miniaturale ($1,69 \text{ cm}^2$ pentru P23), ce își dublează dimensiunea prin adăugarea de seturi electrozi, iar modelele cu iterație mare prezintă valori mai ridicate ($801,28 \text{ cm}^2$ pentru P47) la o limită teoretică nelimitată;
- iii. capacitanță și energie/putere scalabile pentru modele SFSC succesive realizate la nivele ESR personalizabile datorită efectului de capacitate distribuită al electrozilor paraleli în serie, cu valori de capacități specifice și gravimetrice ce depind de materialul electrodului și, în special, de intervalului stabilit de aplicațiile LIG anterioare, $4,0 \text{ mF/cm}^2$ și 120 F/g ; aceste valori fiind mult mai mari decât intervalul stabilit de alte SC-uri flexibile bazate pe grafene;
- iv. flexibilitate pentru toate dimensiunile de substraturi flexibile, cu extensibilitate atunci când sunt transferate pe substraturi elastomerice;
- v. orientări și configurații alternative în cazul electrozilor fractali datorită simetriei și izomorfismului, permițând adaptarea dispozitivului SFSC la aplicație și pentru conectarea mai multor dispozitive în formațiuni modulare extinse tip „covor”;
- vi. rezistență considerabilă a electrodului fractal bazat pe curba Peano la un ciclu de viață extins tipic pentru supercapacitori. Acest fapt se datorează partiționării sale mozaicate, permițând dispozitivului să reziste la deteriorarea structurală datorită împărțirii sale în subunități funcționale independente.

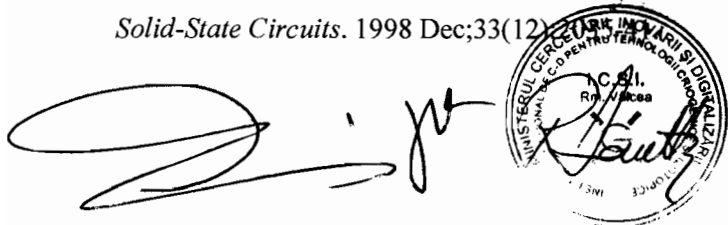


Bibliografie

- Allaart PC, Kawamura K. Dimensions of the coordinate functions of space-filling curves. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*. 2007 Nov 15;335(2):1161-76.
- Aparicio R, Hajimiri A. Capacity limits and matching properties of integrated capacitors. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*. 2002 Mar;37(3):384-93.
- Beeler M, Gosper RW, Schroeppe R, Hakmem. *Memorandum 239*, Artificial Intelligence Laboratory, MIT, Boston; 1972.
- Béguin F, Presser V, Balducci A, Frackowiak E. Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. *Advanced Materials*. 2014 Apr 1;26(14):2219-51.
- Best SR. A comparison of the resonant properties of small space-filling fractal antennas. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*. 2003;2(1):197-200.
- Chakraborty A, Gupta B. Development of compact 180° phase shifters based on MEMS technology. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2016 Aug 15;247:187-98.
- Chen Q, Li X, Zang X, Cao Y, He Y, Li P, Wang K, Wei J, Wu D, Zhu H. Effect of different gel electrolytes on graphene-based solid-state supercapacitors. *RSC Advances*. 2014;4(68):36253-6.
- Conway BE. *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. Springer Science & Business Media; 2013 Apr 17.
- El-Kady MF, Kaner RB. Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage. *Nature Communications*. 2013 Feb 12;4:ncomms2446.
- El-Kady MF, Strong V, Dubin S, Kaner RB. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors. *Science*. 2012 Mar 16;335(6074):1326-30.
- Fan JA, Yeo WH, Su Y, Hattori Y, Lee W, Jung SY, Zhang Y, Liu Z, Cheng H, Falgout L, Bajema M. Fractal design concepts for stretchable electronics. *Nature Communications*. 2014 Feb 7;5:3266.
- Gao H, Lian K. Proton-conducting polymer electrolytes and their applications in solid supercapacitors: a review. *RSC Advances*. 2014;4(62):33091-33113.
- Gassmann F, Kötz R, Wokaun A. Supercapacitors boost the fuel cell car. *Europhysics News*. 2003 Sep;34(5):176-80.
- Hilbert D. Ueber die stetige Abbildung einer Linie auf ein Flächenstück. *Mathematische Annalen*. 1891 Sep 1;38(3):459-60.
- Hou B, Xie H, Wen W, Sheng P. Three-dimensional metallic fractals and their photonic crystal characteristics. *Physical Review B*. 2008 Mar 11;77(12):125113.
- Igreja R, Dias CJ. Analytical evaluation of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2004 May 1;112(2-3):291-301.
- Kaloshin V, Saprykina M. An example of a nearly integrable Hamiltonian system with a trajectory dense in a set of maximal Hausdorff dimension. *Communications in Mathematical Physics*. 2012 Nov 1;315(3):643-97.



- Kocarev L, Galias Z, Lian S, editors. *Intelligent computing based on chaos*. Springer; 2009 Feb 3.
- Kyeremateng NA, Brousse T, Pech D. Microsupercapacitors as miniaturized energy-storage components for on-chip electronics. *Nature Nanotechnology*. 2017 Jan;12(1):7.
- Lee EH, Ghosh MK, Mittal KL. *Polyimides: fundamentals and applications*. Marcel. Dekker. New York. 1996;471.
- Lin J, Peng Z, Liu Y, Ruiz-Zepeda F, Ye R, Samuel EL, Yacaman MJ, Yakobson BI, Tour JM. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. *Nature Communications*. 2014 Dec 10;5:5714.
- Liu B, Tan D, Wang X, Chen D, Shen G. Flexible, planar-integrated, all-solid-state fiber supercapacitors with an enhanced distributed-capacitance effect. *Small*. 2013 Jun 10;9(11):1998-2004.
- Liu C, Li F, Ma LP, Cheng HM. Advanced materials for energy storage. *Advanced Materials*. 2010 Feb 23;22(8).
- Mandelbrot BB. *The fractal geometry of nature*. New York: WH freeman; 1983 Mar 1.
- Moon B, Jagadish HV, Faloutsos C, Saltz JH. Analysis of the clustering properties of the Hilbert space-filling curve. *IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering*. 2001 Jan;13(1):124-41.
- Moore EH. On certain crinkly curves. *Transactions of the American Mathematical Society*. 1900 Jan 1;1(1):72-90.
- Moselhy T, Ghali H, Ragaie HF, Haddara H. Investigation of space filling capacitors. In: *Microelectronics, 2003. ICM 2003. Proceedings of the 15th International Conference on* 2003 Dec 9 (pp. 287-290). IEEE.
- Park BY, Zaouk R, Wang C, Madou MJ. A case for fractal electrodes in electrochemical applications. *Journal of the Electrochemical Society*. 2007 Feb 1;154(2):P1-5.
- Peano G. Sur une courbe, qui remplit toute une aire plane. *Mathematische Annalen*. 1890 Mar 1;36(1):157-60.
- Peng Z, Lin J, Ye R, Samuel EL, Tour JM. Flexible and stackable laser-induced graphene supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015 Jan 28;7(5):3414-9.
- Portet C, Yushin G, Gogotsi Y. Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled nanotubes in electrical double layer capacitors. *Carbon*. 2007 Nov 1;45(13):2511-8.
- Prusinkiewicz P, Hanan J. *Lindenmayer systems, fractals, and plants*. Springer Science & Business Media; 2013 Nov 11.
- Qi D, Liu Y, Liu Z, Zhang L, Chen X. Design of architectures and materials in in-plane micro-supercapacitors: current status and future challenges. *Advanced Materials*. 2017 Feb 1;29(5).
- Sagan H. *Space-filling curves*. Springer Science & Business Media; 2012 Dec 6.
- Samavati H, Hajimiri A, Shahani AR, Nasserbakht GN, Lee TH. Fractal capacitors. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*. 1998 Dec;33(12):1811-1816.



Handwritten signature and official circular stamp of the Ministry of National Education, Republic of Turkey. The stamp contains the text: "BİLİMLERİN GELİŞİMİ VE YAYGINLAŞTIRILMASI İÇİN", "T.C. MİLLÎ EĞİTİM BAKANLIĞI", "NCE", "Rm. Arşiv", "T.C. MİLLÎ EĞİTİM BAKANLIĞI", "BİLİMLERİN GELİŞİMİ VE YAYGINLAŞTIRILMASI İÇİN".

- Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*. 2008 Nov;7(11):845.
- Thekkekara LV, Gu M. Bioinspired fractal electrodes for solar energy storages. *Scientific Reports*. 2017 Mar 31;7:45585.
- Tiliakos A, *Novel material architecture for electrochemical energy storage*. University of Bucharest, Romania; 2015.
- Tiliakos A, Ceaus C, Iordache SM, Vasile E, Stamatin I. Morphic transitions of nanocarbons via laser pyrolysis of polyimide films. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2016 Sep 1;121:275-86.
- Tiliakos A, Trefilov AM, Tanasă E, Balan A, Stamatin I. Space-Filling Supercapacitor Carpets: Highly scalable fractal architecture for energy storage. *Journal of Power Sources*. 2018 Apr 30;384:145-55.
- Tolle CR, McJunkin TR, Rohrbaugh DT, LaViolette RA. Lacunarity definition for ramified data sets based on optimal cover. *Physica D: Nonlinear Phenomena*. 2003 May 15;179(3-4):129-52.
- Tripathi S, Mohan A, Yadav S. Ultra-wideband antenna using Minkowski-like fractal geometry. *Microwave and Optical Technology Letters*. 2014 Oct 1;56(10):2273-9.
- Wen W, Zhou L, Li J, Ge W, Chan CT, Sheng P. Subwavelength photonic band gaps from planar fractals. *Physical Review Letters*. 2002 Nov 12;89(22):223901.
- Werner DH, Ganguly S. An overview of fractal antenna engineering research. *IEEE Antennas and Propagation Magazine*. 2003 Feb;45(1):38-57.
- Werner DH, Werner PL. Frequency-independent features of self-similar fractal antennas. *Radio Science*. 1996 Nov;31(6):1331-43.
- Whitehouse DJ. *Handbook of surface and nanometrology*. CRC press; 2010 Dec 20.
- Xie B, Wang Y, Lai W, Lin W, Lin Z, Zhang Z, Zou P, Xu Y, Zhou S, Yang C, Kang F. Laser-processed graphene based micro-supercapacitors for ultrathin, rollable, compact and designable energy storage components. *Nano Energy*. 2016 Aug 1;26:276-85.
- Xu S, Zhang Y, Cho J, Lee J, Huang X, Jia L, Fan JA, Su Y, Su J, Zhang H, Cheng H. Stretchable batteries with self-similar serpentine interconnects and integrated wireless recharging systems. *Nature Communications*. 2013 Feb 26;4:1543.
- Yan J, Wang Q, Wei T, Fan Z. Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities. *Advanced Energy Materials*. 2014 Mar 1;4(4).
- Zhang S, Pan N. Supercapacitors performance evaluation. *Advanced Energy Materials*. 2015 Mar 1;5(6).
- Zhou L, Wen W, Chan CT, Sheng P. Reflectivity of planar metallic fractal patterns. *Applied Physics Letters*. 2003 Feb 17;82(7):1012-4.



Handwritten signature and circular official stamp of the Ministry of National Education and Research (MNE) of Romania, I.C.S.I. Rm. Vâlcea.

Legendă figuri și tabele

Figura 1: Reprezentarea schematică a configurației în formă de „pieptene” ce ilustrează efectul de capacitate distribuită (a); și numărul pozițiilor de electrozi din configurația în forma de „pieptene” în funcție de suprafața electrodului pentru diferite rapoarte de împachetare (b), în care inserția indică dependența raportului de împachetare de parametrii geometrici ai electrodului.

Figura 2: Reguli de rescriere a sistemului L pentru curbele de umplere a spațiului Gosper, H-Tree, Hilbert, Moore și Peano. Studiind regulile sistemului L, pot fi făcute următoarele observații: i) cu excepția curbei Gosper, toate obiectele sunt construite pe unghiuri ortogonale; ii) curbele Peano, Gosper și H-Tree prezintă o complexitate mai mare a iterațiilor succesive decât curbele Hilbert și Moore; și iii) curbele Hilbert și Moore prezintă aceleași „semințe”, deoarece curba Moore este o variantă a curbei clasice Hilbert - deși ele evoluează diferit deoarece regulile lor de rescriere urmează aranjamente alternative.

Figura 3: Analiza fractală a curbelor de umplere a spațiului studiate (a); și lungimea curbei compuse ca o funcție a iterației (b), cu inserție ce reprezintă lungimea curbei care se extinde la iterații mari.

Figura 4: Schema principiului de proiectare pentru arhitectura SFSC bazată pe curba de umplere a spațiului Peano. Electrozii complementari sunt construiți prin transformări afine și sunt încorporați în paralel cu electrodul primar. Modelele SFSC dinspre final, cu amprente mai mari și parametri de performanță mai ridicați, sunt construite prin creșterea numărului de electrozi încorporați și/sau prin creșterea iterației curbei Peano.

Figura 5: Modele SFSC bazate pe iterațiile 2 și 3 ale curbei Peano care încorporează un număr din ce în ce mai mare de electrozi în serie. Terminalele electrozilor sunt descrise fără colectorii de curent.

Figura 6: Reprezentarea schematică SFSC bazată pe a patra iterație a curbei Peano cu 3 electrozi în serie de lungimi egale (P43).

Figura 7: Numărul echivalent de electrozi digitizați și raportul de poziționare al unei matrice de TIP „pieptene” cu aceeași capacitanță ca un dispozitiv SFSC bazat pe o iterație dată (a), analiza comparativă a împachetării areale a electrozilor între dispozitivele echivalente de tip „pieptene” și SFSC-urile pe baza curbei Peano (b).

Figura 8: Argumente geometrice privind simetria curbei Peano, producând diferite aranjamente ale curbei pe baza structurii de tip „sămânță” și acoperiri alternative a planurilor cu poligoane regulate (teselări) (a); defectele ce există pe oricare dintre unitățile de teselări împart dispozitivul SFSC în două dispozitive funcționale dacă sunt conectate la colectoarele de curent. Performanța mecanică comparativă a curbelor de umplere a spațiului la îndoire (b), evidențiază flexibilitatea superioară a curbei Peano.



Figura 9: Dispozitive SFSC planare integrate cu electrolit ce au fost încapsulate (P23 și P27), dispozitiv SFSC flexibil cu iterații mari (P43) atașat la suprafața cilindrică exterioară a unei cani de cafea printr-un substrat simplu de hârtie și electrozii SFSC printați cu laserul (P23, P25 și P27).

Figura 10: Analiza termogravimetrică (TGA) a precursorului PI și LIG în atmosferă inertă și în aer (a); Spectrul Raman al LIG (b); spectrele difracției de raze X (XRD) ale LIG cu semnale spectrale, în care indicii Miller (roșu) indică constituenții oxidați de suprafață (c); și spectrele din spectroscopie în infraroșu transformată Fourier (FT-IR) ale LIG (d).

Figura 11: Imaginile din microscopie prin scanare electronica (SEM) ale profilelor concave SFSC la amplificare (a); și imaginile SEM ale rețelei poroase de spumă LIG (b).

Figura 12: Profilurile de voltametrie ciclică (CV) ale dispozitivelor P2N testate la viteze de scanare mici – 2 până la 10 mV/s (a), medii – 20 până la 200 mV/s (b), și mari – 250 până la 1000 mV/s (c); și valorile de capacitanță specifice (areale) și absolute (integrale) calculate pe baza profilurilor voltametrice (d).

Figura 13: Evaluarea ciclului de funcționare prin voltametrie ciclică (CV) a modelului P25 pentru primele 1000 de cicluri la 250 mV/s, prezentând retenția de capacitanță maximă după primele 20 de cicluri de inversare a polarizării (a); și peste unghiurile de îndoire cuprinse între 0° și 90° la 20 mV/s, care arată flexibilitatea excelentă cu pierderi de capacitanță minime ($<10\%$) la un unghi abrupt de 90° (b).

Figura 14: Profilele galvanostatice (GCDC) de încărcare-descărcare a dispozitivelor P2N la curenți GCDC mici (a) și înalți (b), cu densități de curent corespunzătoare; și valorile de capacitanță specifice (areale) și absolute (integrale) bazate pe profilurile GCDC (c).

Figura 15: Diagrame Ragone de evaluare pentru dispozitivele testate P2N: a puterii și a energiei asupra curenților GCDD (a); a puterii volumetrice și a densităților energetice asupra densităților de curent (b).

Figura 16: Profiluri de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) ale dispozitivelor testate P2N prezentate sub formă de diagramă Nyquist (a), cu insertul ce descrie circuitul echivalent; diagramele Bode împărțite în componente de magnitudine (b) și în componente de schimbare de fază (c).

Tabelul 1: Parametrii de proiectare SFSC pentru creșterea iterațiilor i și multiplicarea electrozilor în serie N , cu notația modelului bazată pe nomenclatura $P|i,N$. Lungimea laterală H , suprafața totală A și volumul efectiv V_E ce corespund cu dispozitivul SFSF; lungimea L corespunde lungimii compuse a electrodului fractal; suprafața efectivă A_E corespunde suprafeței electrodului ce este în contact cu electrolitul.



73

Tabelul 1

SFSC	Lungime laterală, H [cm]	Lungime, L [cm]	L/H	Aria totală, A [cm ²]	Acoperirea [%]	Aria efectivă, A_E [cm ²]	Volumul efectiv, V_E [cm ³]
P23	1.30	12.00	9	1.69	54.20	0.14	0.010
P25	2.20	20.00	9	4.84	52.90	0.48	0.029
P27	3.10	28.00	9	9.61	52.58	1.01	0.058
P33	4.00	109.20	27	16.00	52.10	1.31	0.096
P35	6.70	182.00	27	44.89	51.58	4.37	0.269
P37	9.40	254.80	27	88.36	51.36	9.17	0.530
P43	12.10	984.33	81	146.49	51.30	11.81	0.879
P45	20.20	1640.49	81	408.22	51.13	39.37	2.449
P47	28.31	2296.75	81	801.28	51.06	82.68	4.808



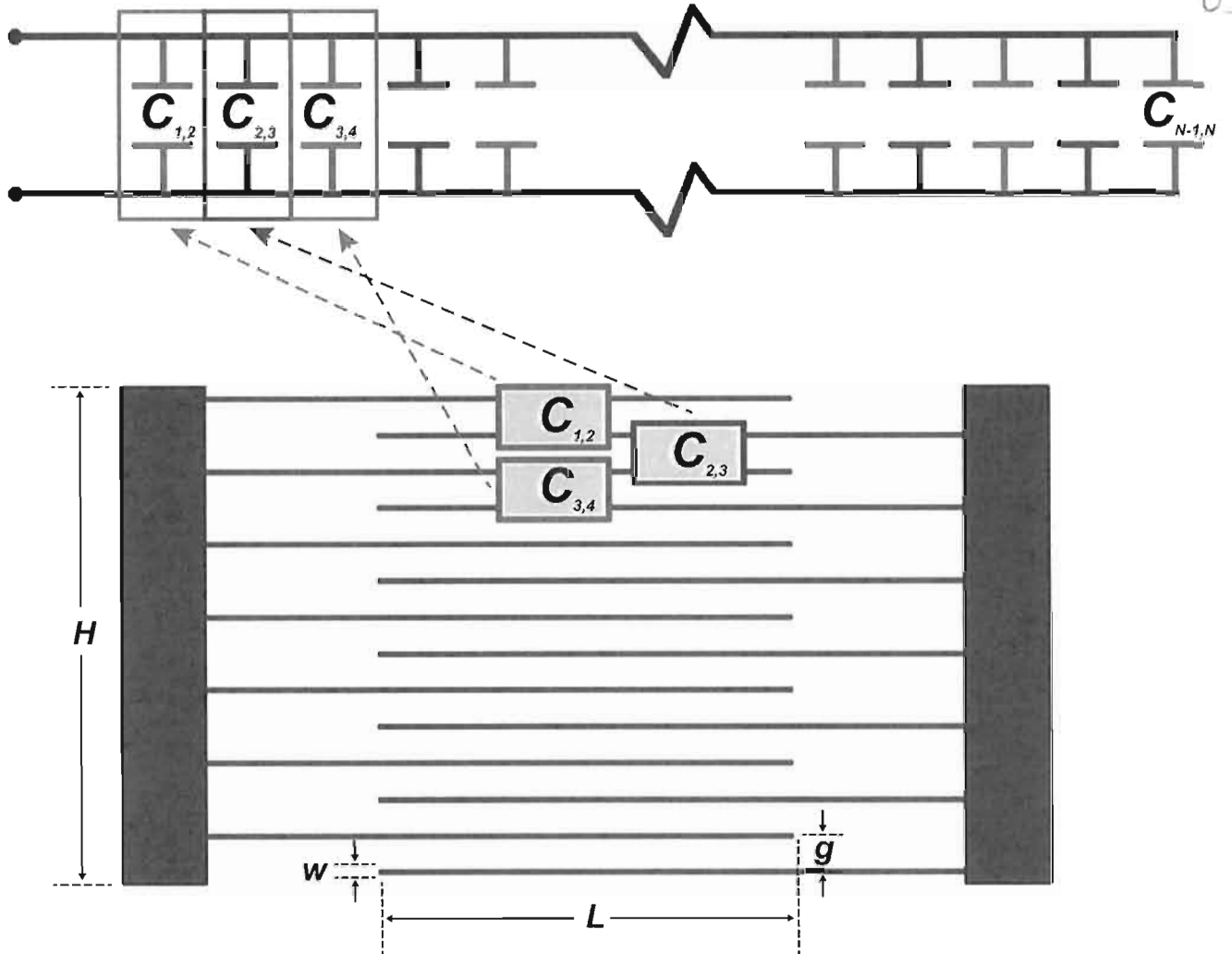


Revendicări

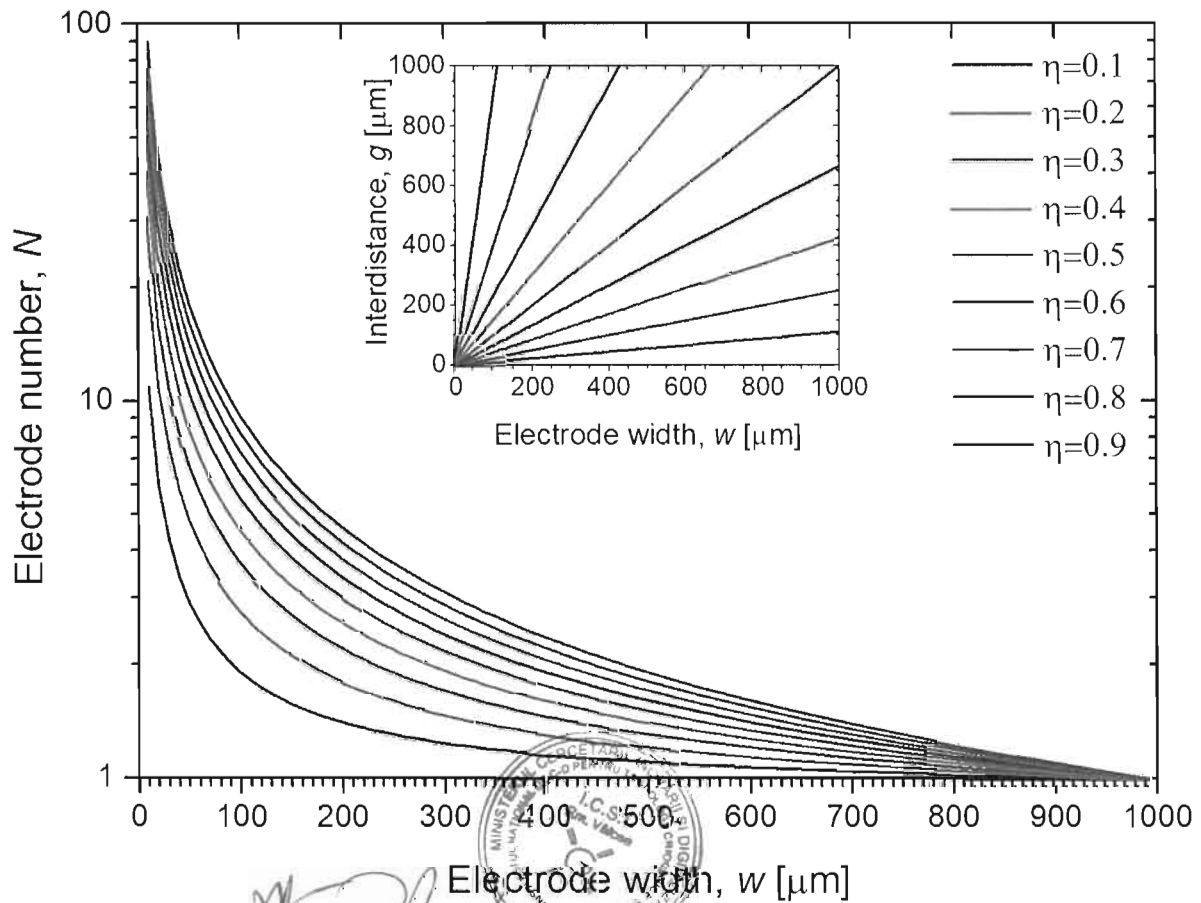
- i. numele și designul arhitecturii de umplere a spațiului a supercapacitorilor planari (SFSC), conform descrierii și planurilor furnizate;
- ii. designul arhitecturii SFSC bazat pe curba de umplere a spațiului Peano, și toate permutările acestei curbe ce sunt bazate pe mapări trigonale (în loc de mapări binare ca în geometriile lui Hilbert și Moore), în conformitate cu descrierea și schițele furnizate;
- iii. designul arhitecturii SFSC bazat pe un număr scăzut de iterații ale curbei Peano, așa cum s-a demonstrat în aplicație și în rezultatele cercetărilor științifice publicate de inventator;
- iv. arhitectura SFSC bazată pe un număr mare de iterații ale curbei Peano, așa cum a fost prezentată de inventator în această aplicație precum și în rezultatele științifice publicate, inclusiv limitele teoretice ale iterațiilor;
- v. arhitectura SFSC bazată pe curba Peano cu orice număr de electrozi complementari, în conformitate cu principiile de proiectare descrise;
- vi. arhitectura SFSC realizată prin metoda de producere a grafenelor cu ajutorul laserului (LIG), excluzând metoda LIG deja brevetată;
- vii. arhitectura SFSC realizată prin orice metodă și orice material precursor;
- viii. modificarea metodei vectoriale aplicată procedurii LIG pentru obținerea unei imprimări detaliate fine, cu modificările morfologice ale materialului LIG discutat;
- ix. utilizarea de laminate poliimidice pe suport de cupru (Pyrallux® LF9150R, DuPont™) pentru un comportament termic mai bun al substraturilor de poliimidă spre diferență de foliile fără suport de cupru folosite în metoda clasică LIG;
- x. arhitectura SFSC și metoda de producere a supercapacitorilor de orice tip, incluzând pseudocapacitori și supercapacitori hibridi;
- xi. arhitectura SFSC și metoda de producere a supercapacitorilor utilizând orice tip de electrolit (inclusiv electroliti gel apoși, electroliti organici și lichide ionice);
- xii. arhitectura SFSC și metoda de producere a supercapacitorilor convenționali utilizând orice tip de material dielectric în locul electrolitului;
- xiii. arhitectura SFSC și metoda de producere a oricărui tip de dispozitiv de stocare a energiei, inclusiv baterii;
- xiv. arhitectura SFSC și metoda pentru producerea oricărui dispozitiv generator de energie, incluzând pilele de combustie, pilele de combustie microbiale, generatorii termoelectrice, generatorii piezoelectrice, generatorii piezoelectrice, etc.;
- xv. arhitectura SFSC și metoda de producere a oricărui tip de dispozitiv microelectronic cu sau fără electrolit, inclusiv antene, rezistori, rezonatori, etc.



(a)



(b)



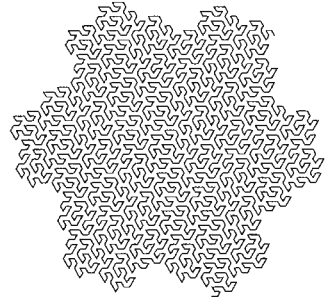
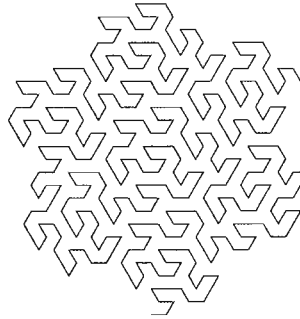
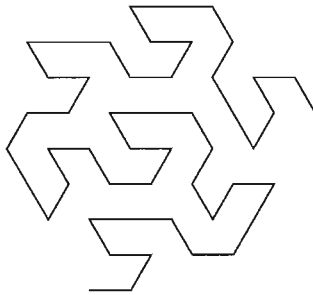
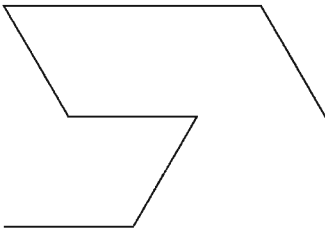
Iteration 1

Iteration 2

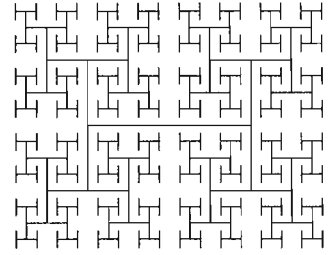
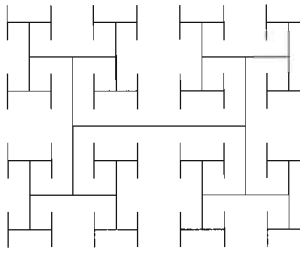
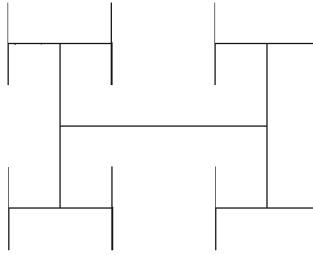
Iteration 3

Iteration 4

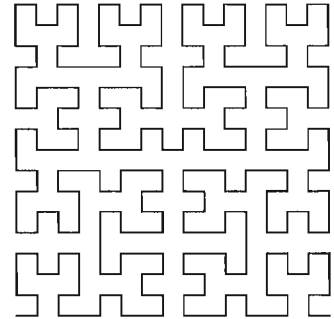
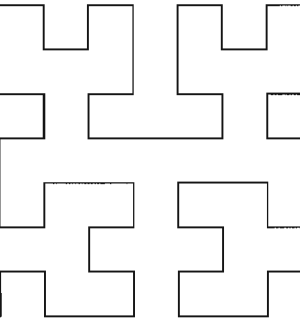
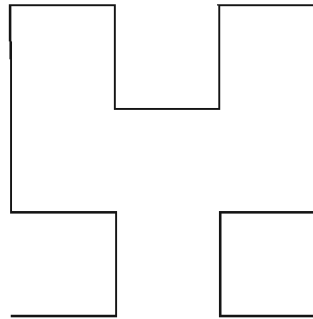
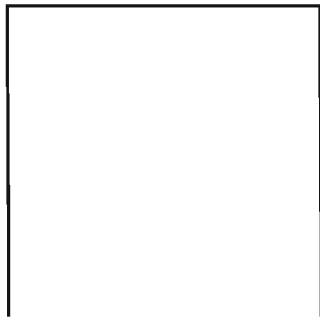
Gosper



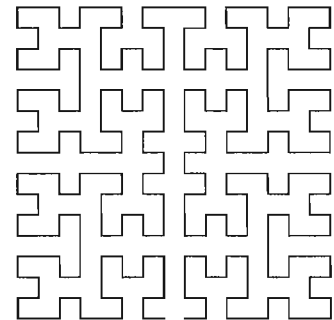
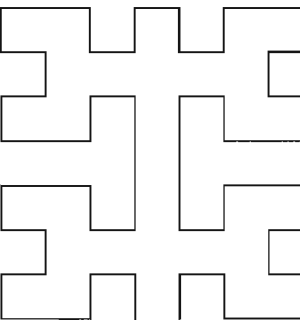
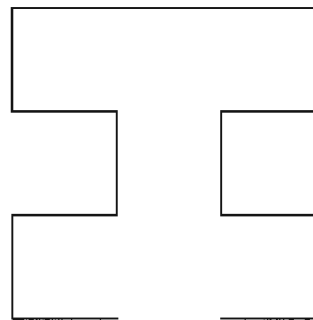
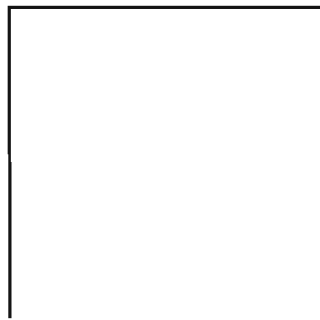
H-Tree



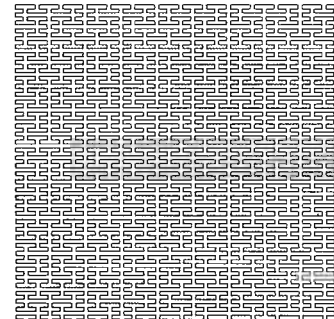
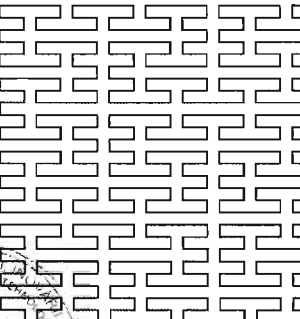
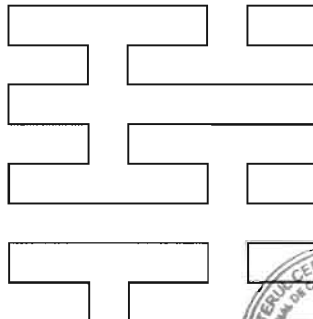
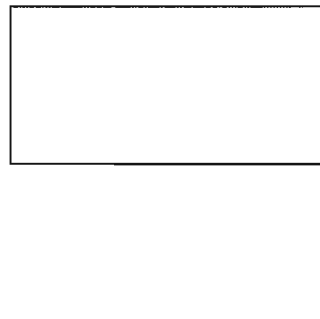
Hilbert



Moore

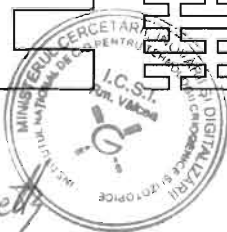


Peano

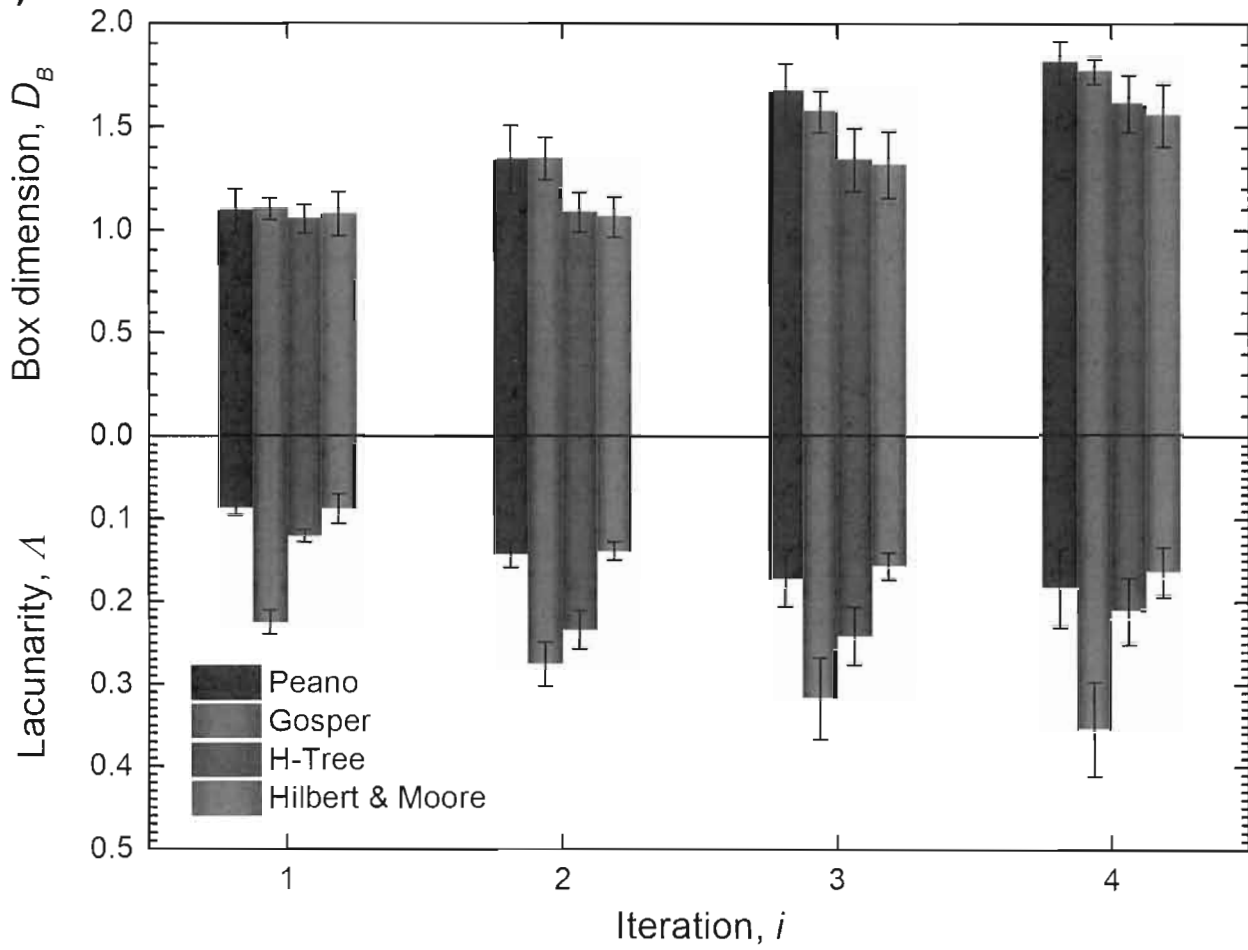


[Handwritten signature]

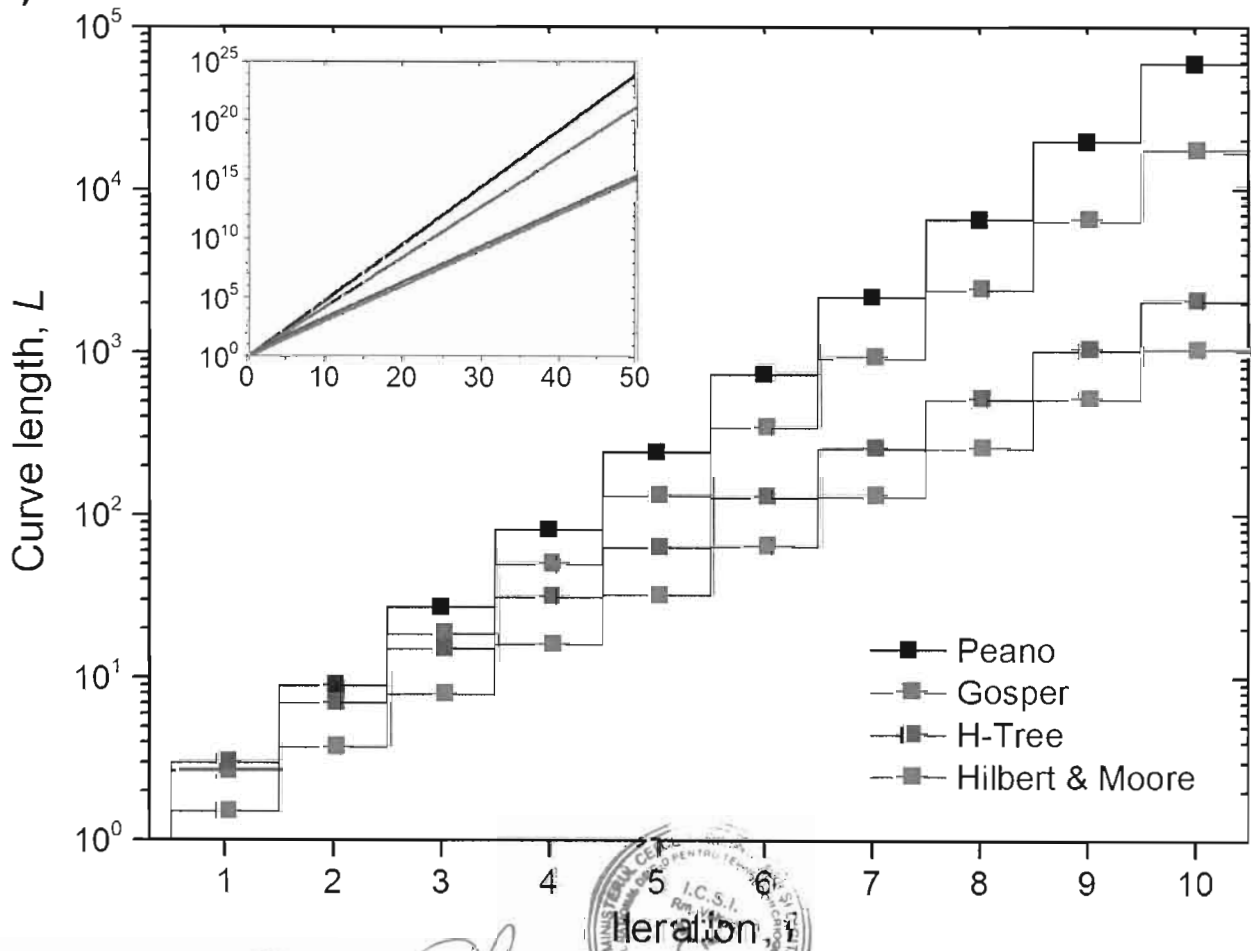
[Handwritten signature]



(a)



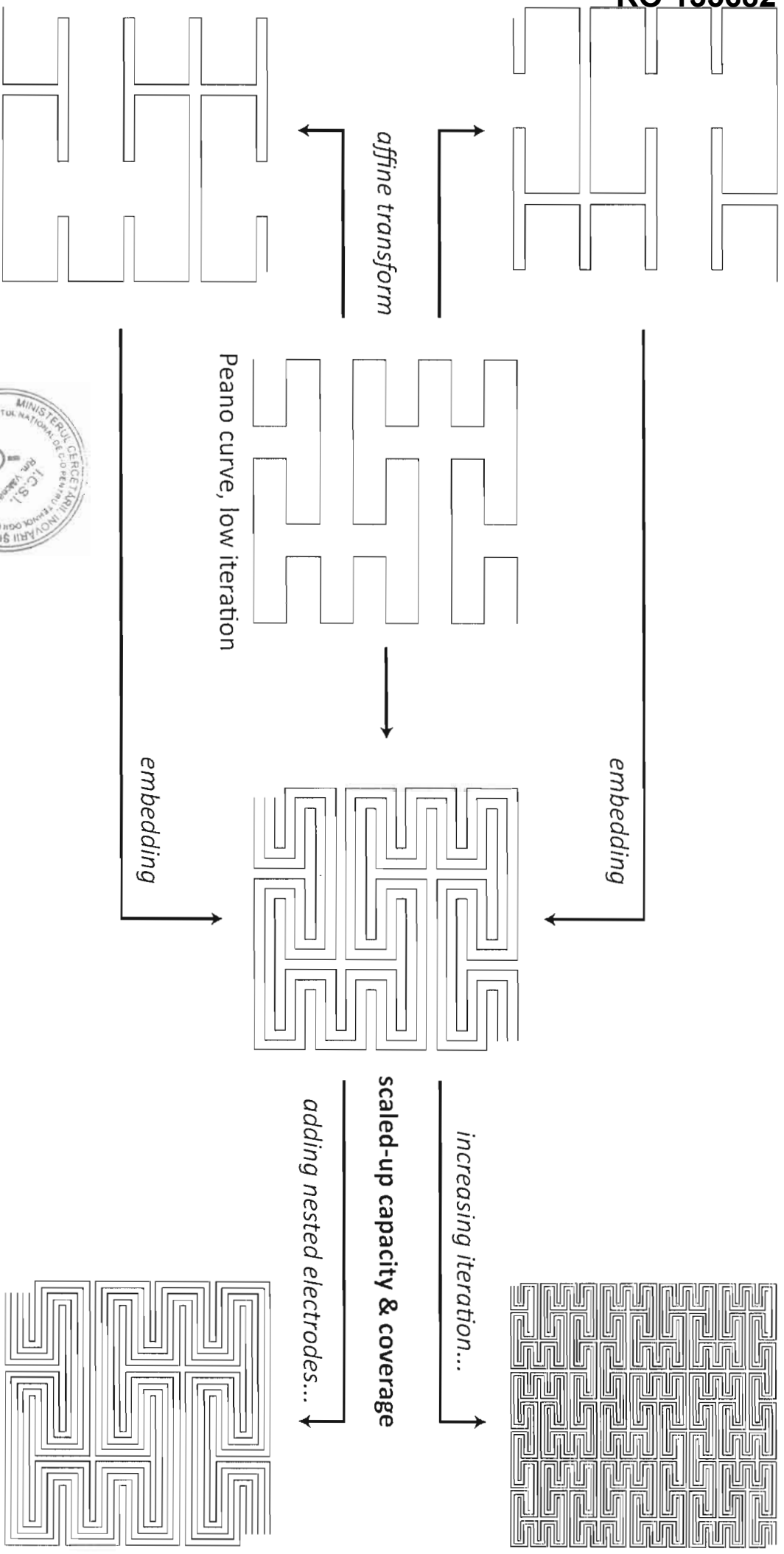
(b)



Handwritten signature and stamp.



FIGURA 4

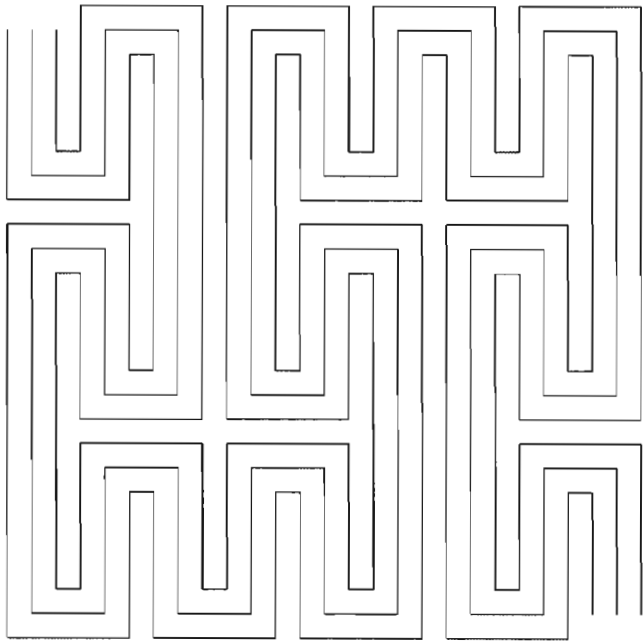


Handwritten signature

85

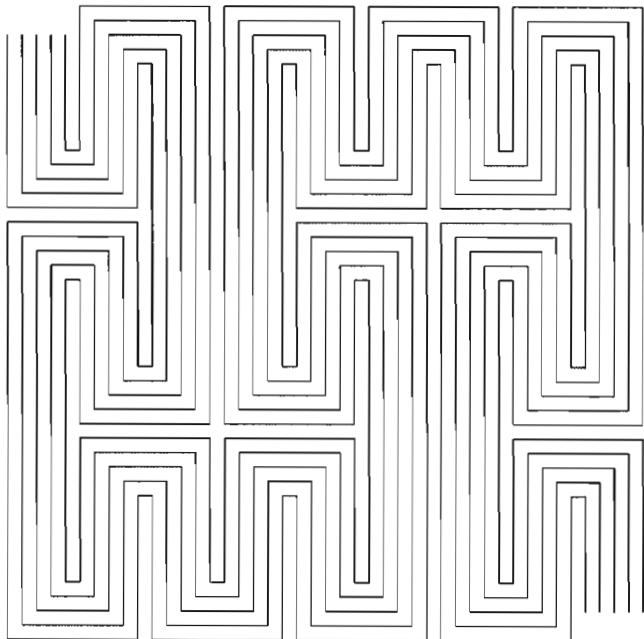
Peano iteration, $i=2$

Electrode number, $N=3$



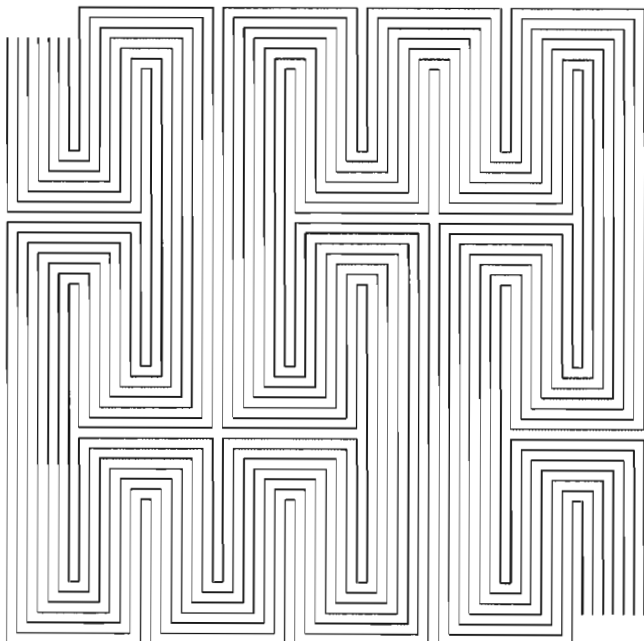
SFSC-P23

Electrode number, $N=5$



SFSC-P25

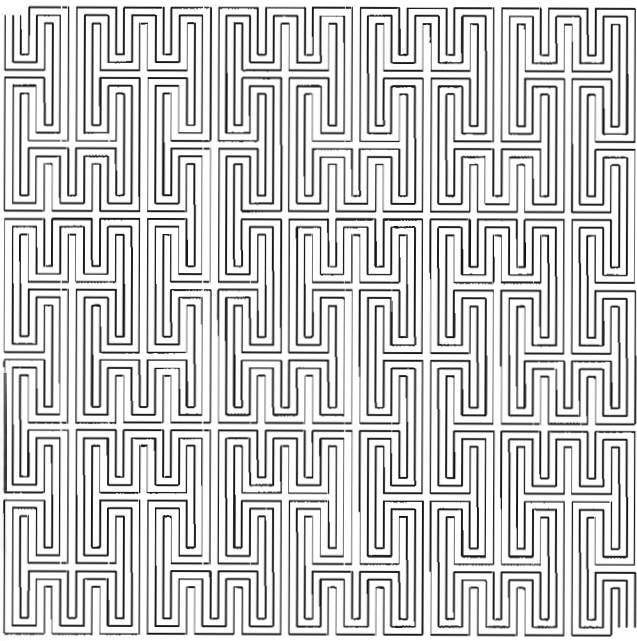
Electrode number, $N=7$



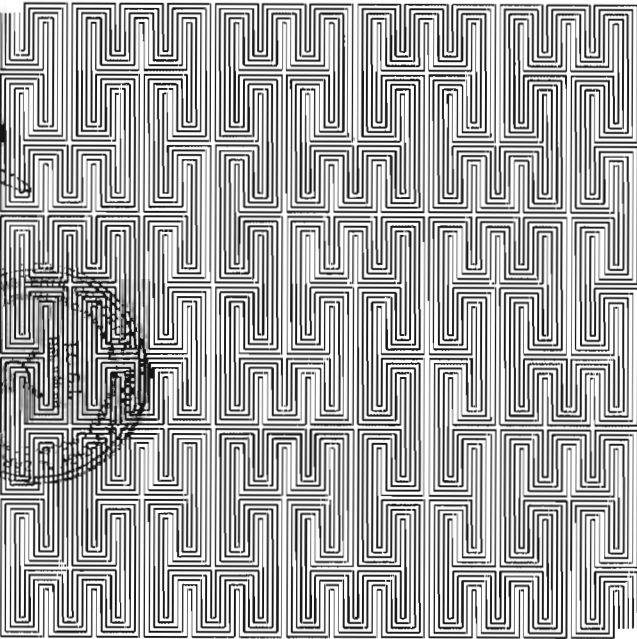
SFSC-P27

Peano iteration, $i=3$

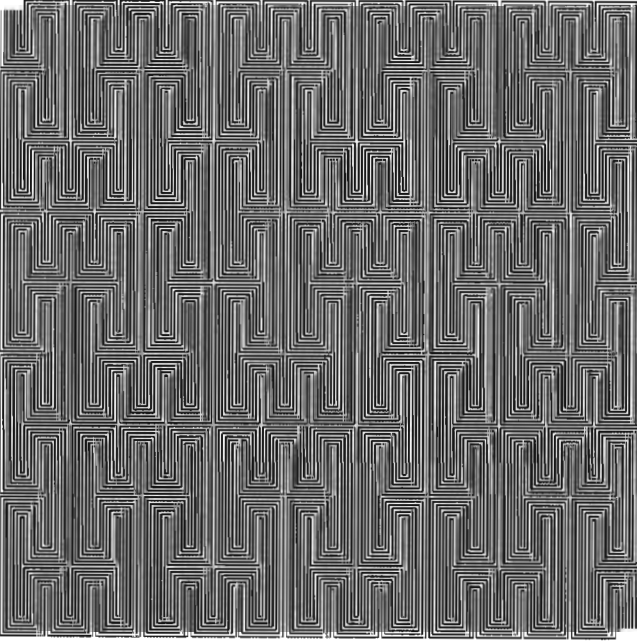
SFSC-P33



SFSC-P35



SFSC-P37



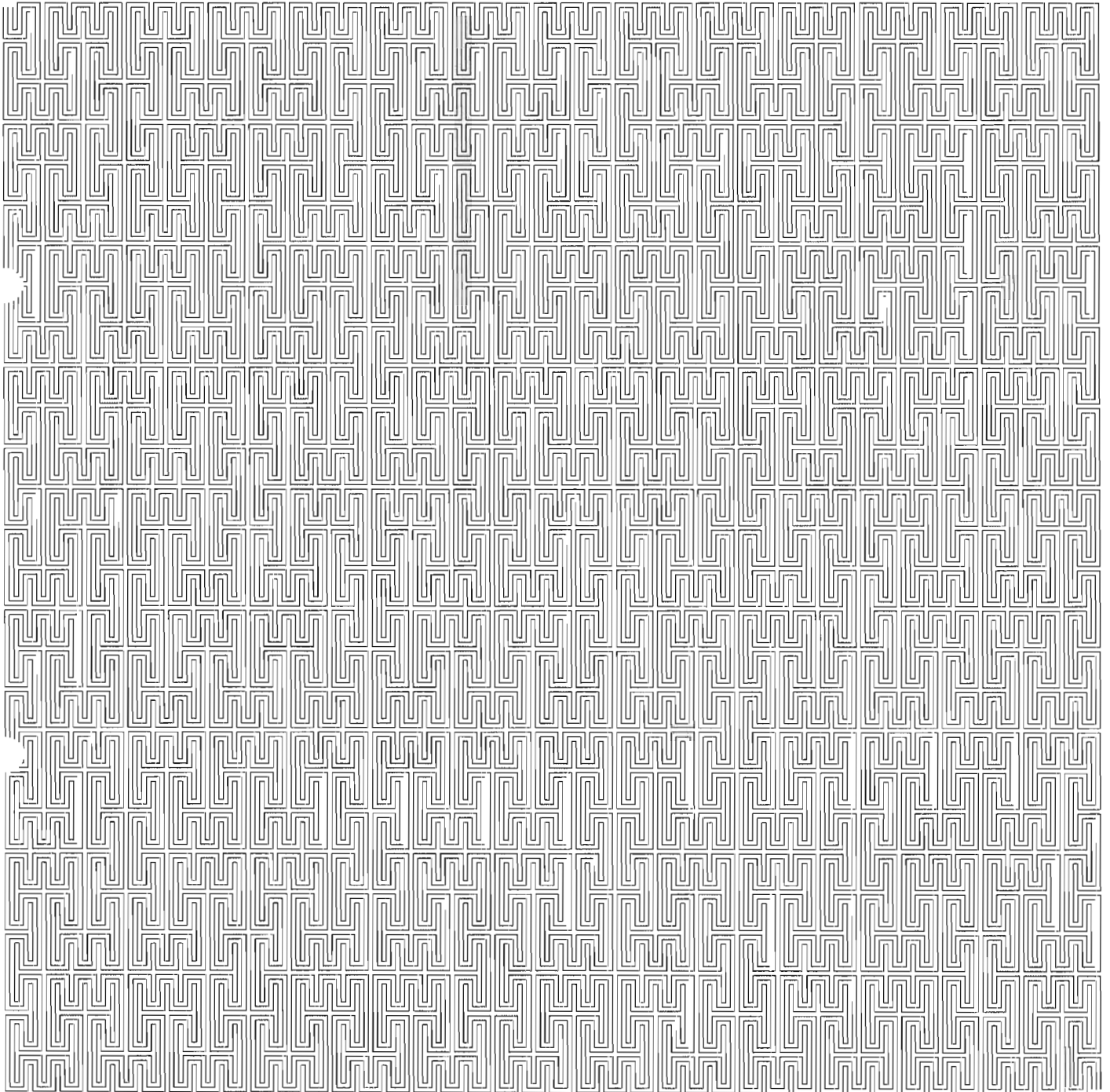
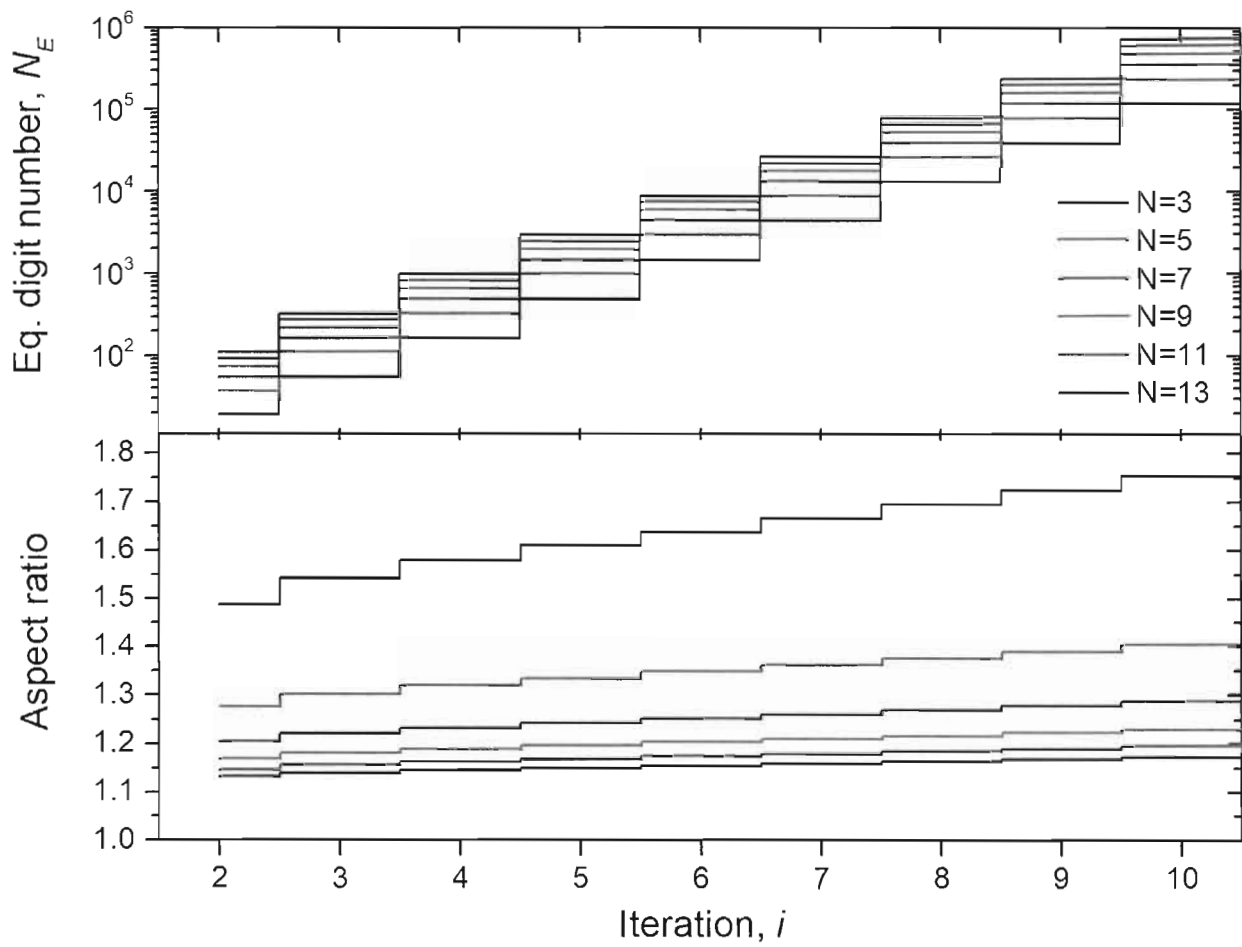
Peano iteration, $i=4$ Electrode number, $N=3$

FIGURE 6

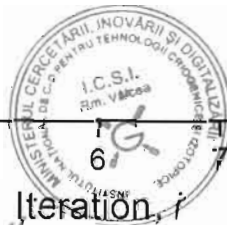
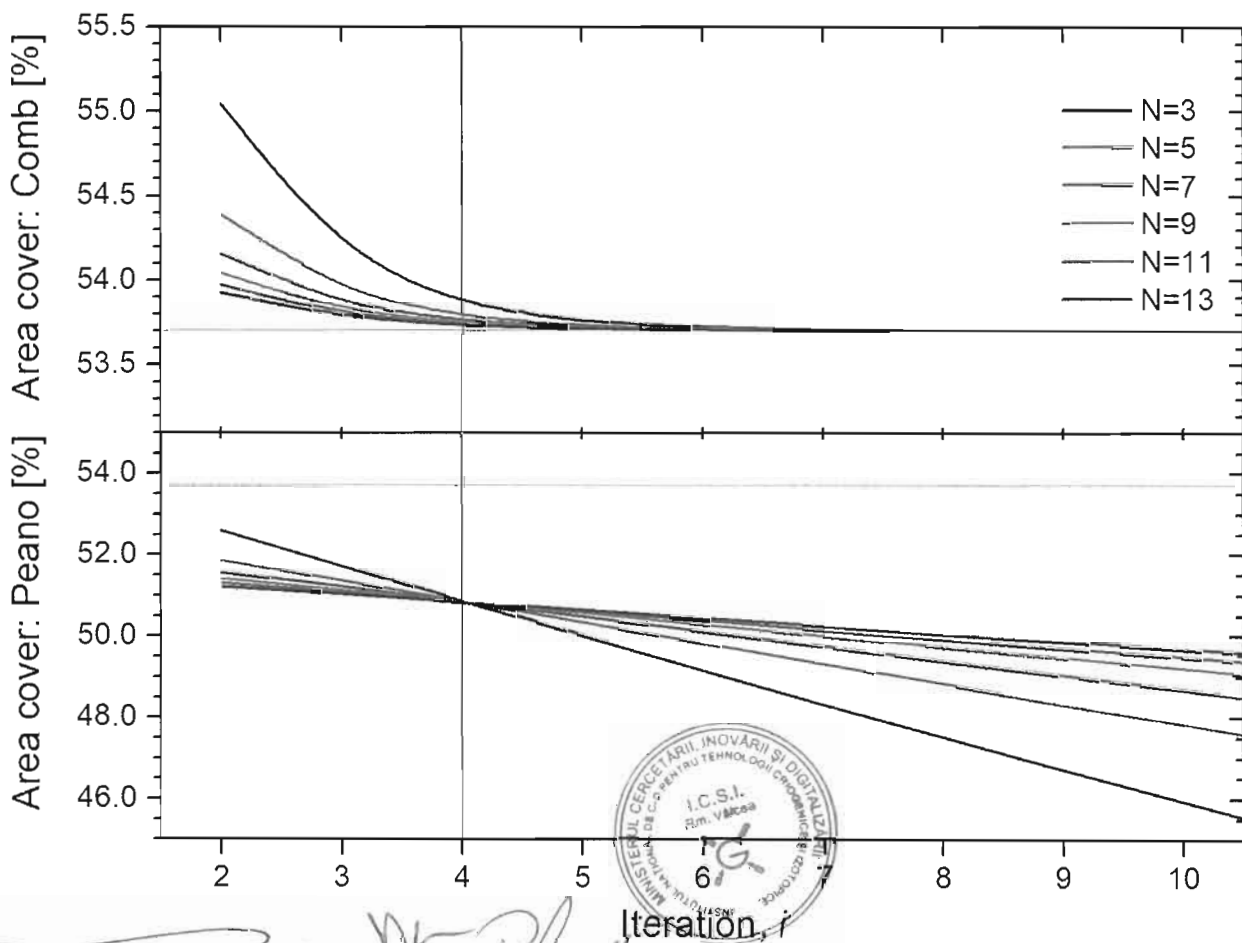


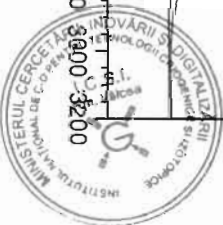
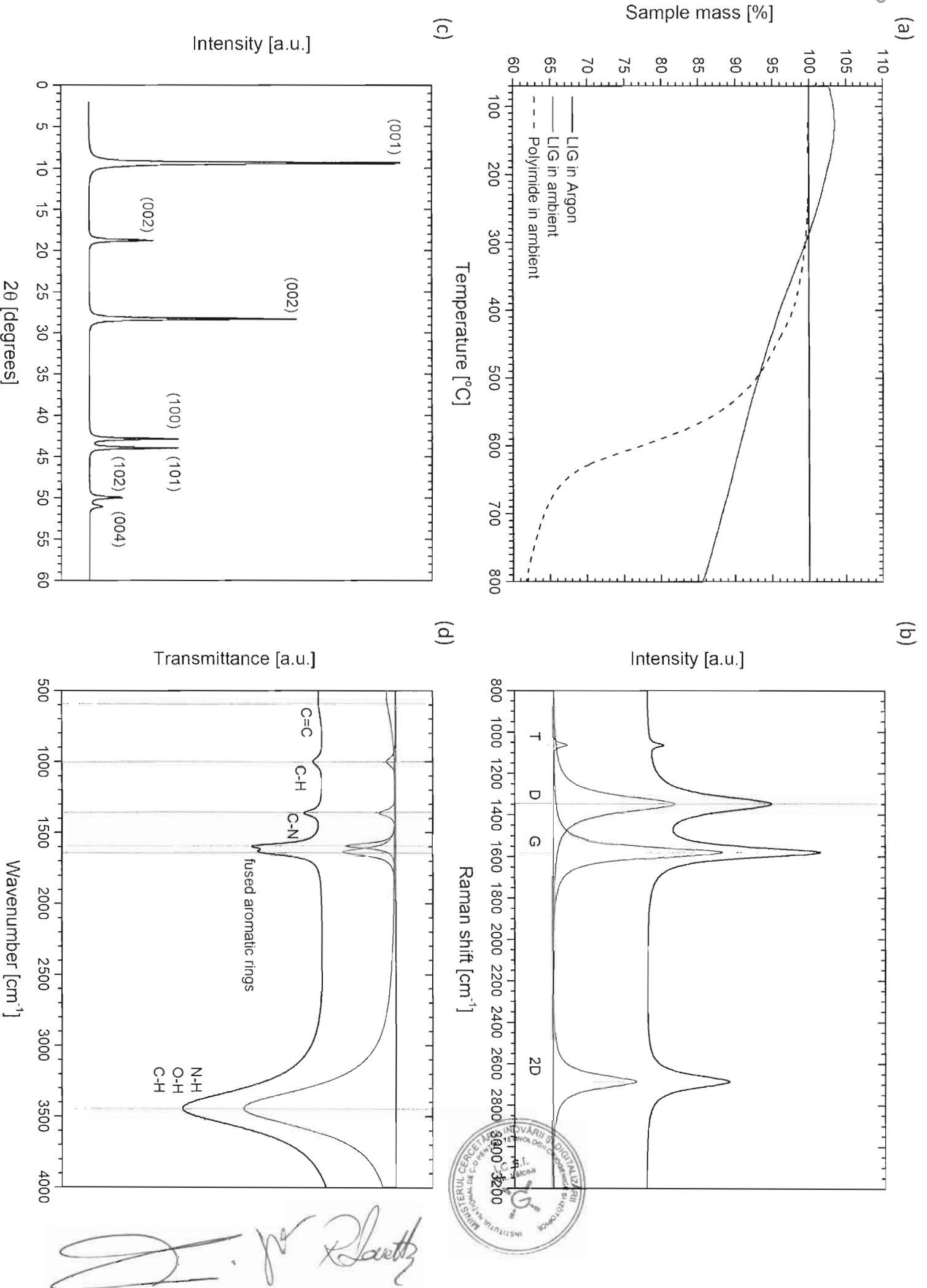
(a)

FIGURA 7



(b)





Handwritten signature and initials.

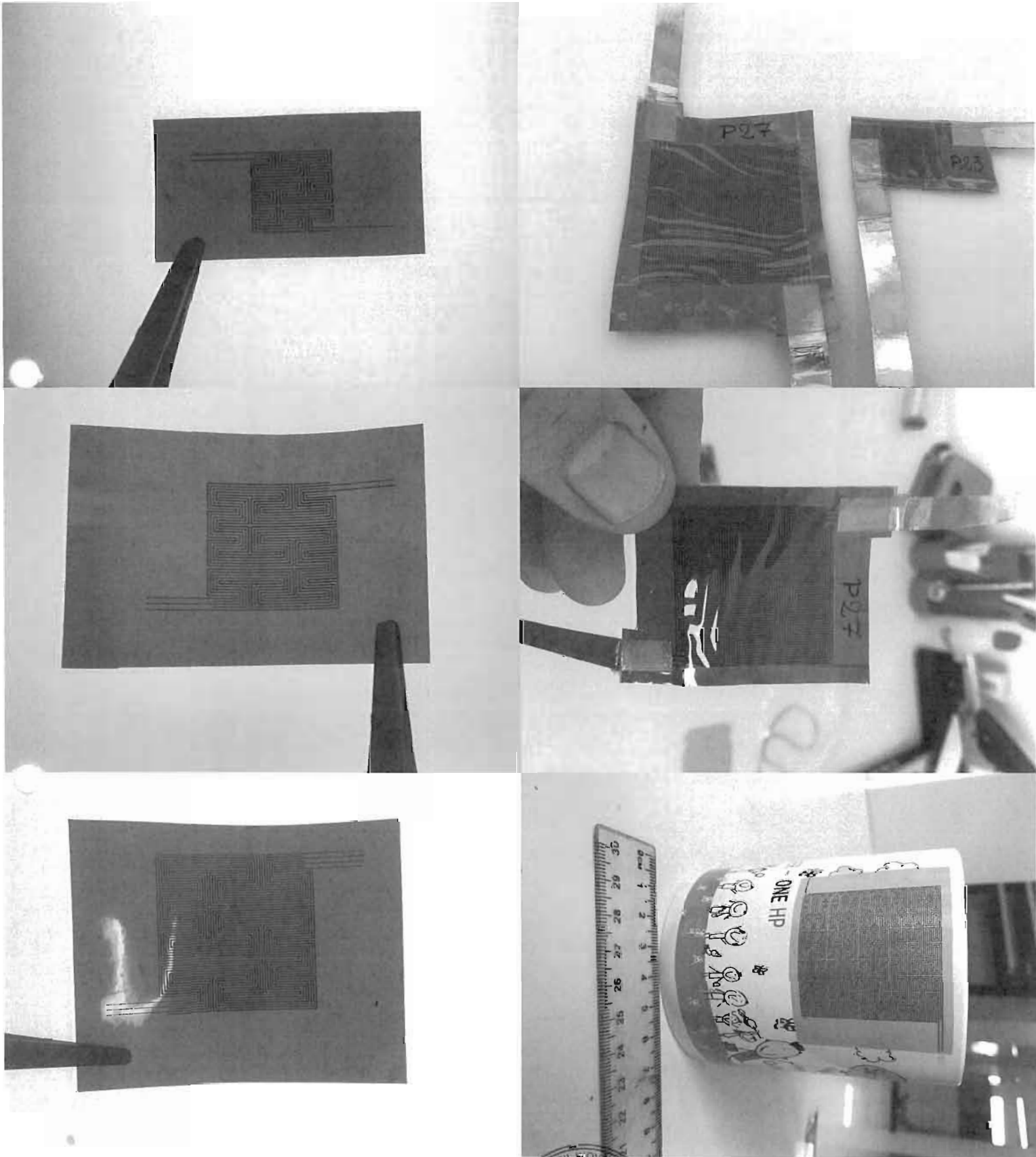


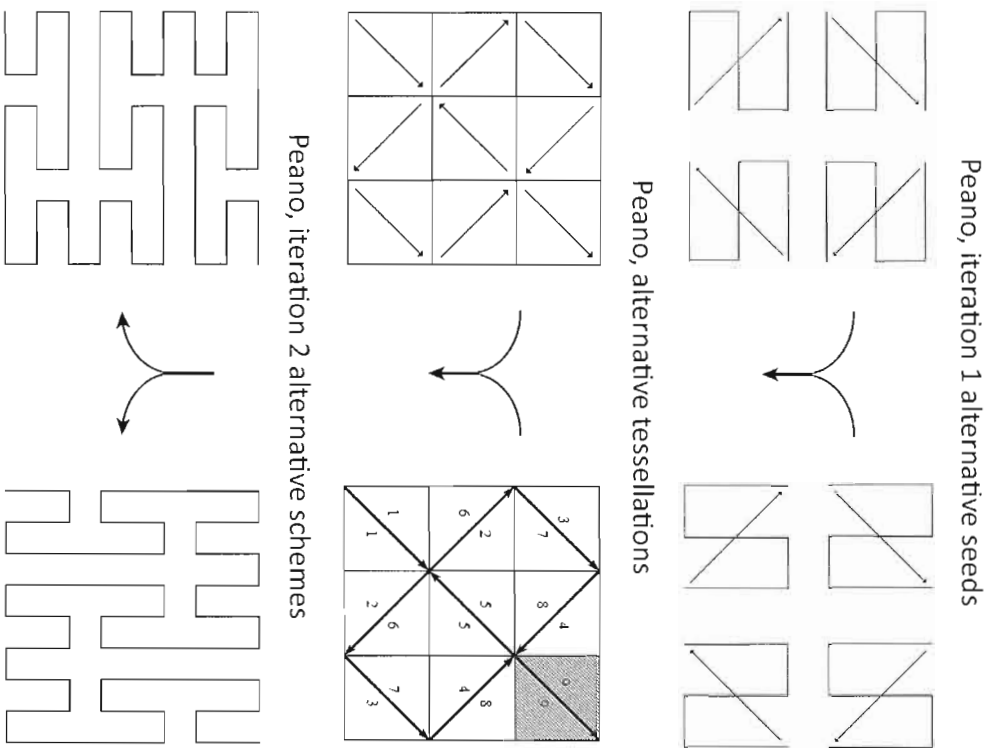
FIGURA 9

[Handwritten signature]

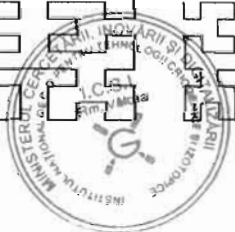
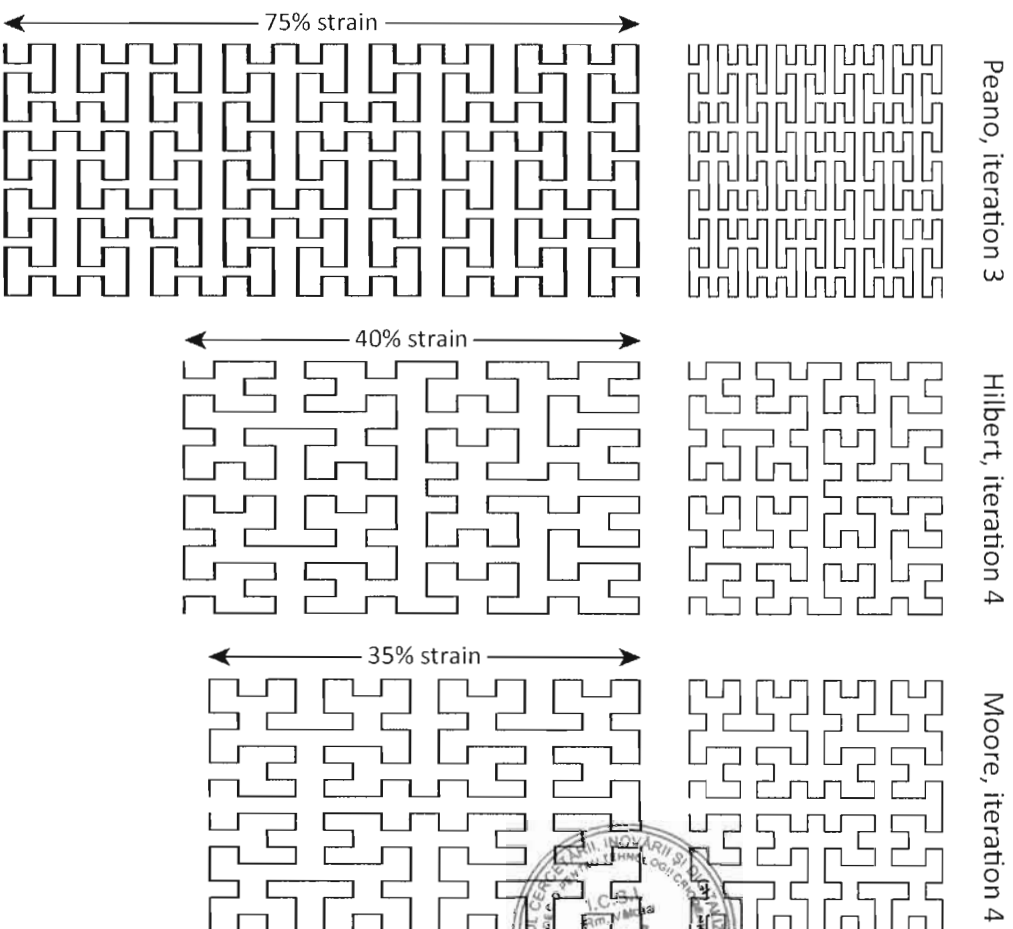
80

FIGURA 10

(a)



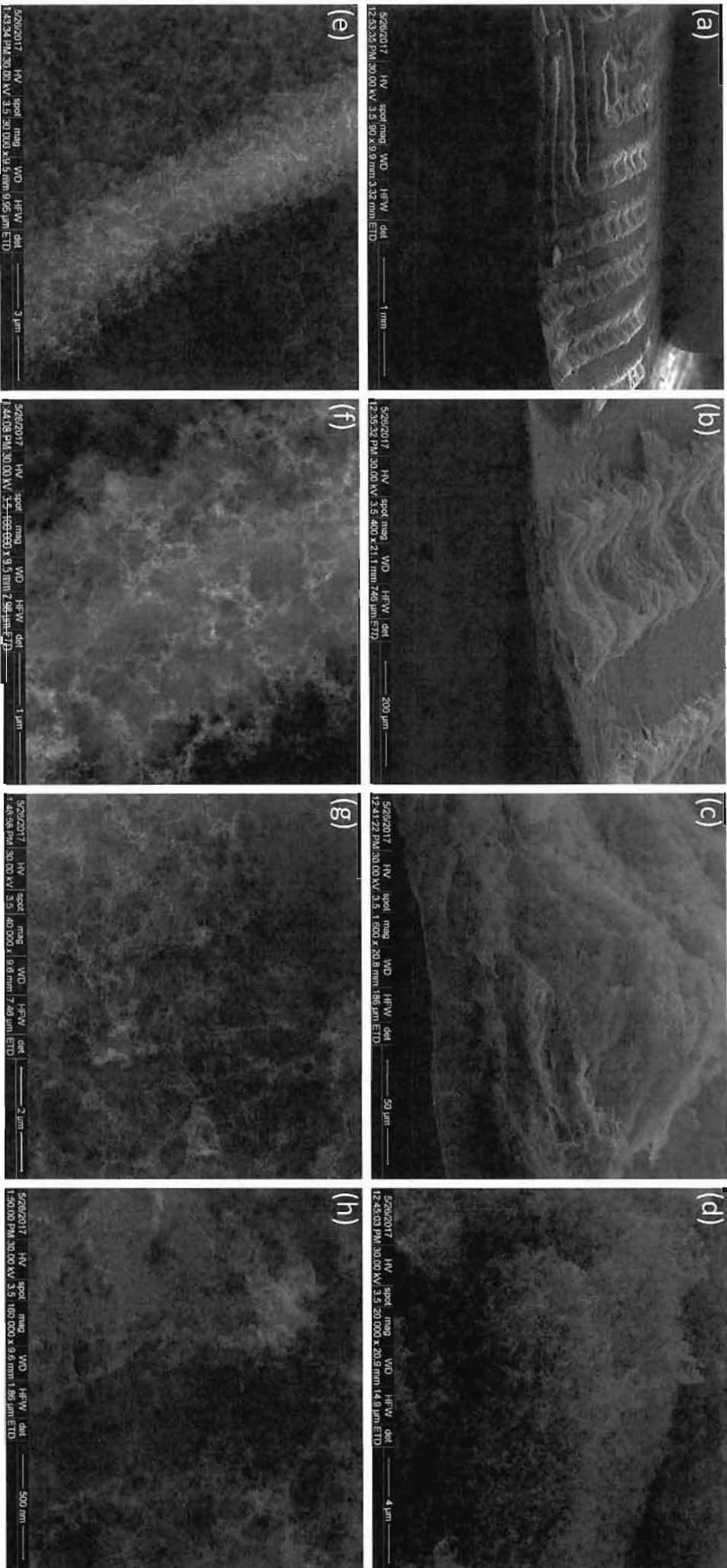
(b)



[Handwritten signature]

79

FIGURA 11

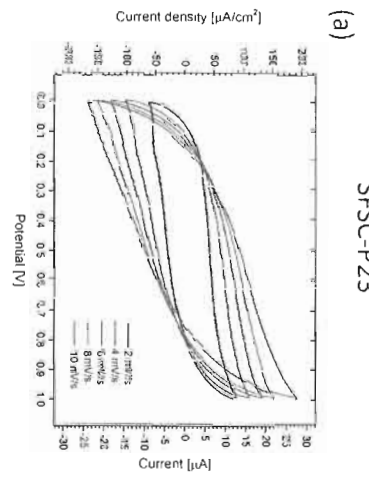


[Handwritten signature]

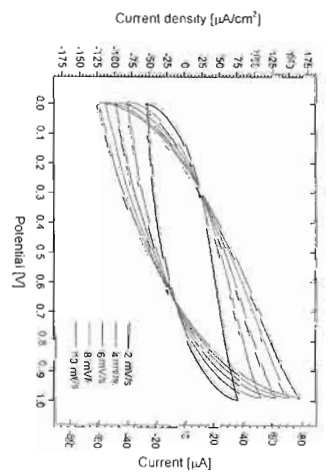
[Handwritten signature]

78

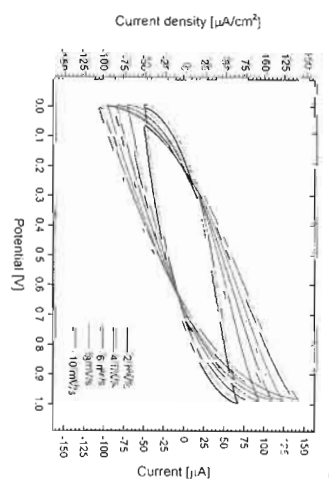
SFSC-P23



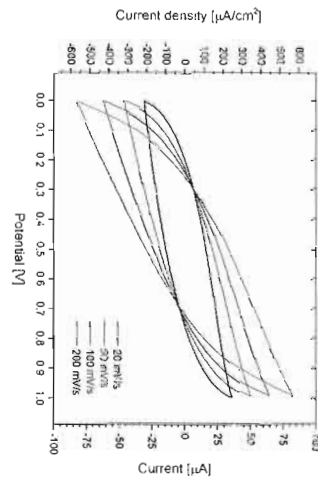
SFSC-P25



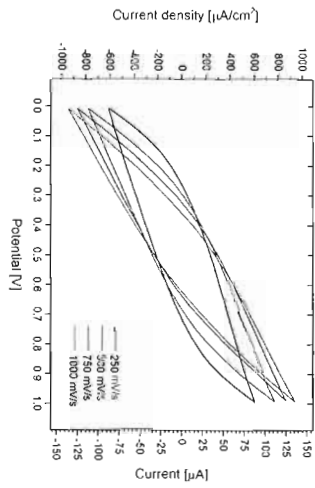
SFSC-P27



(b)



(c)



(d)

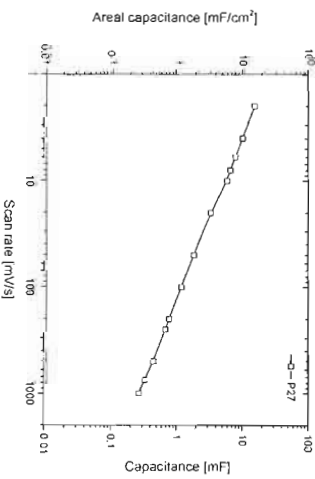
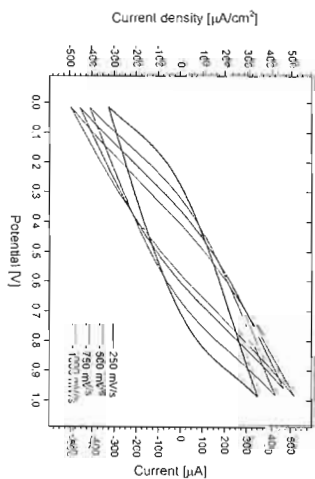
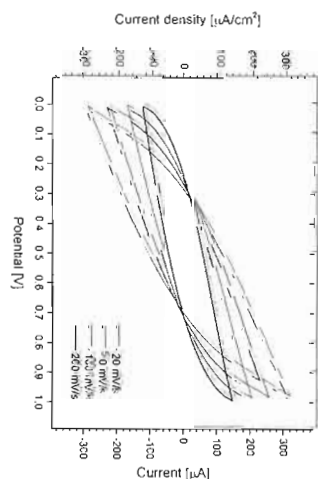
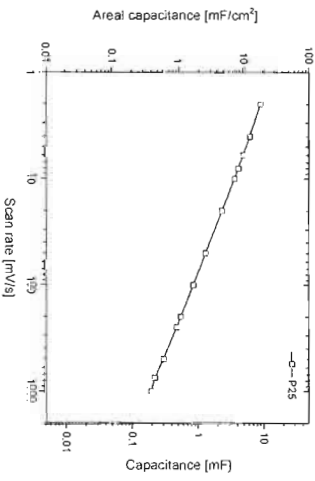
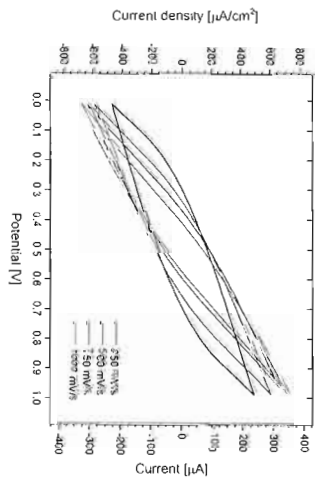
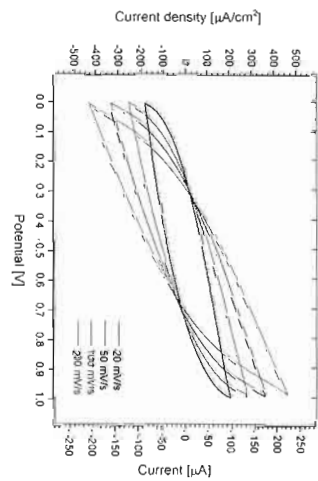
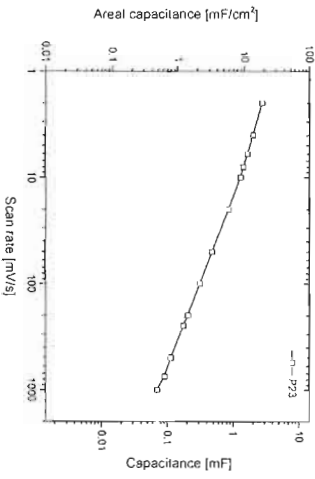
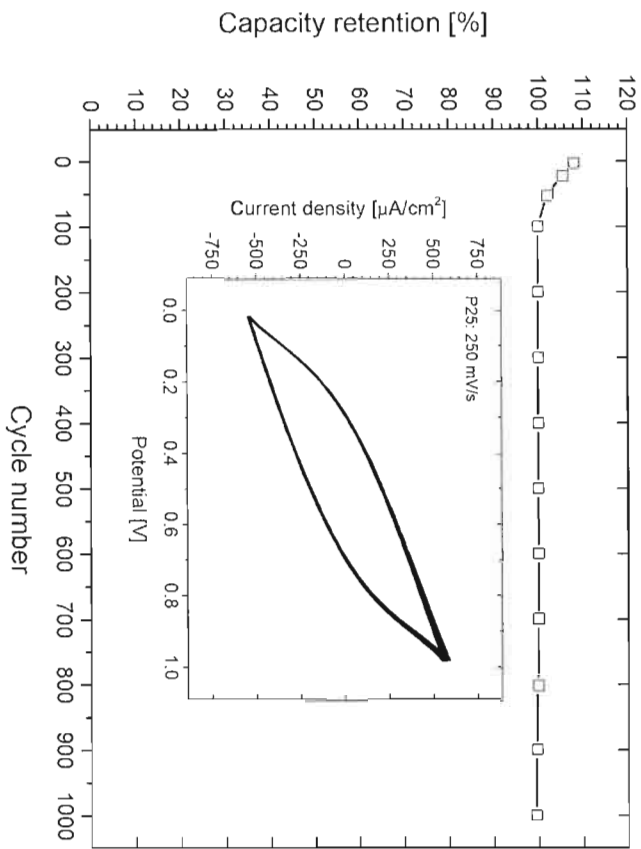


FIGURA 12

77



(b)

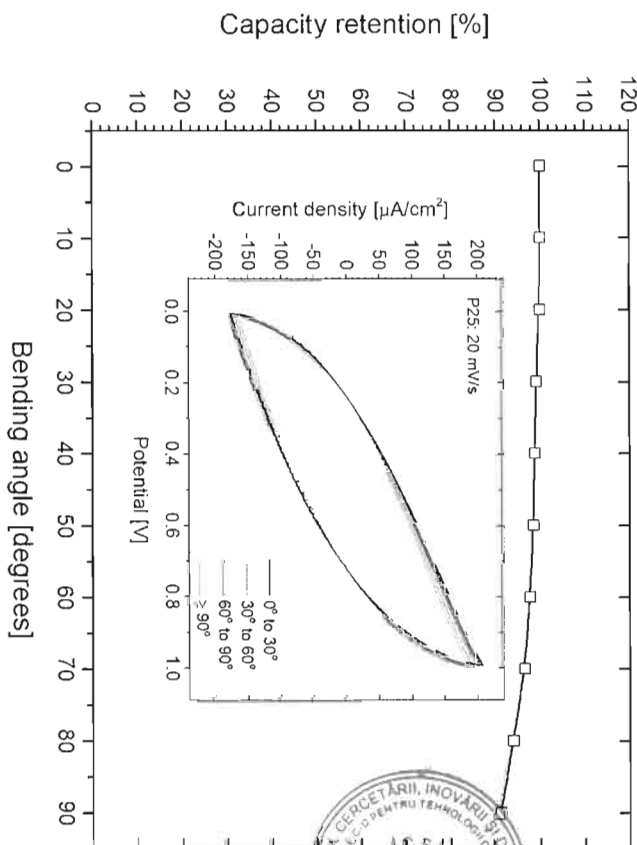


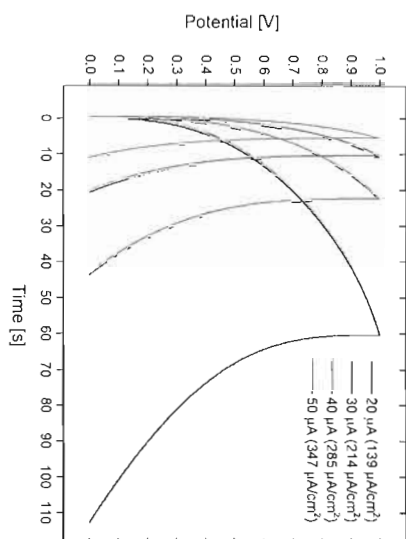
FIGURA 13

[Handwritten signature]

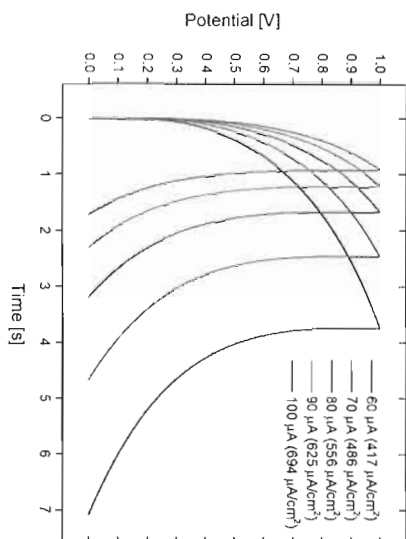


(a)

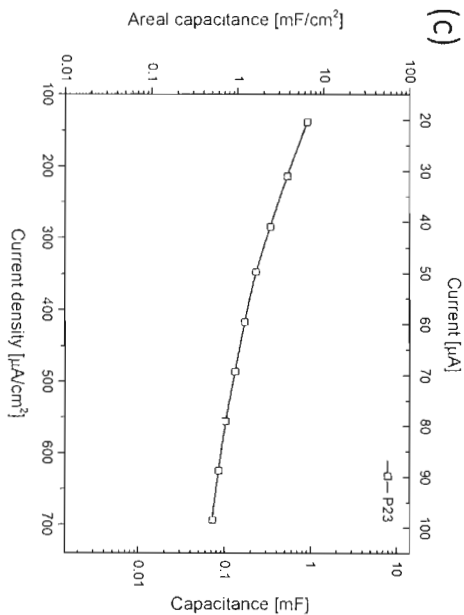
SFSC-P23



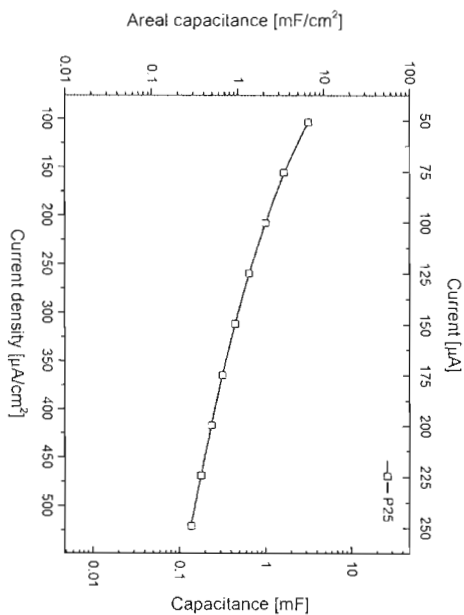
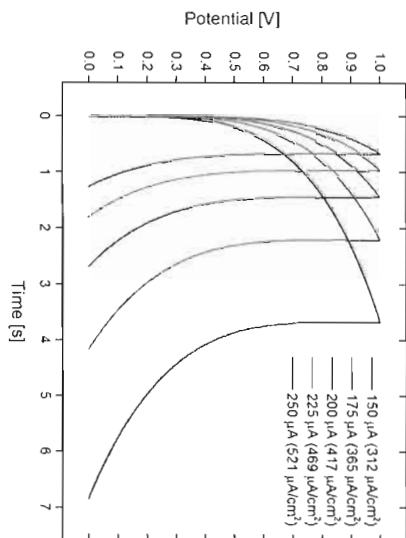
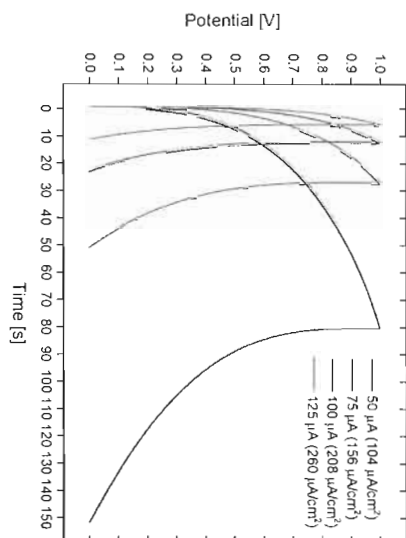
(b)



(c)



SFSC-P25



SFSC-P27

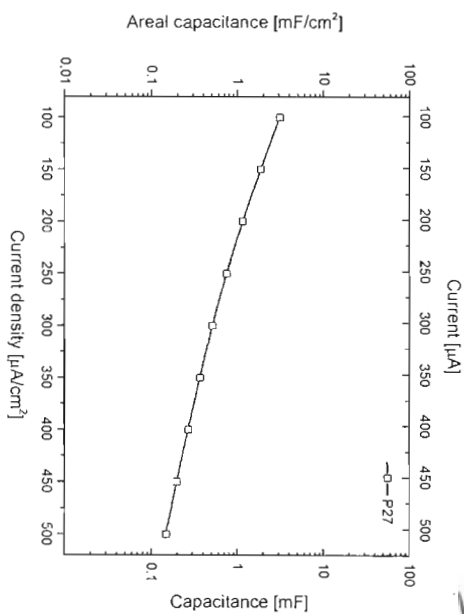
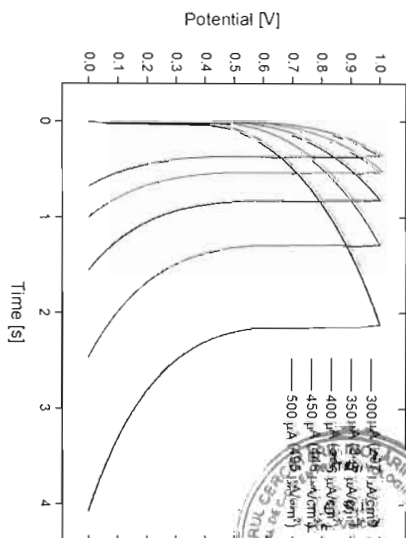
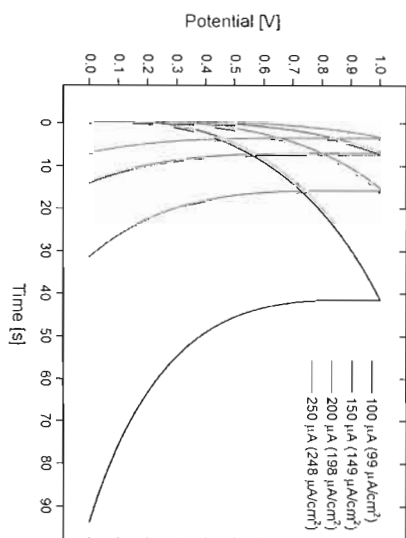


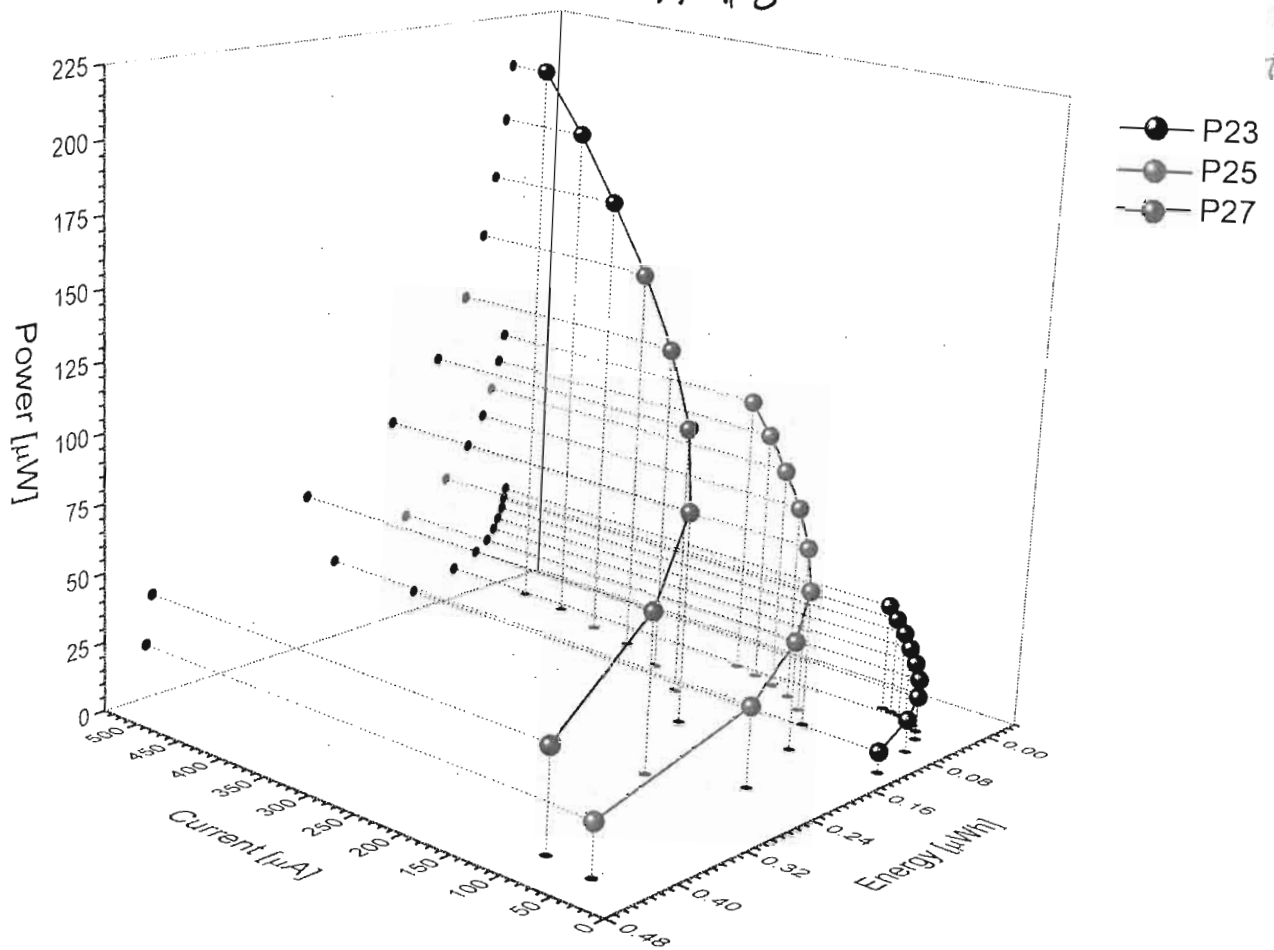
FIGURA 11

(a)

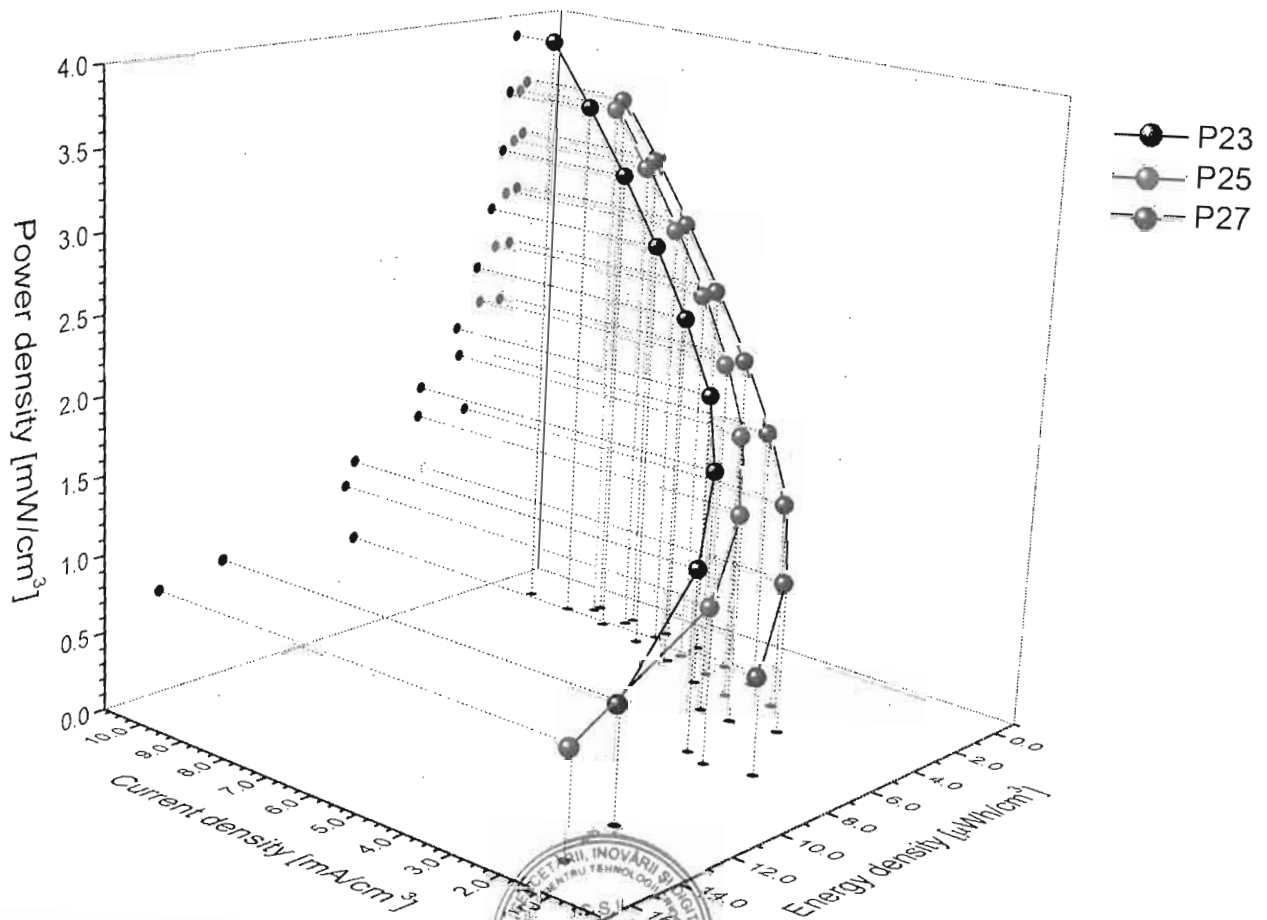
FIGURA 15

RO 135682 A0

75



(b)

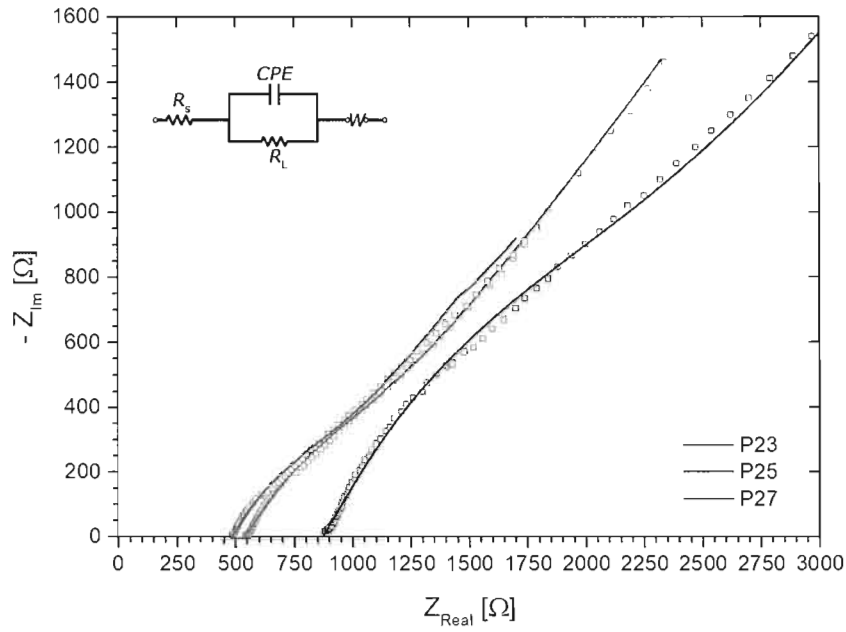


[Handwritten signature]

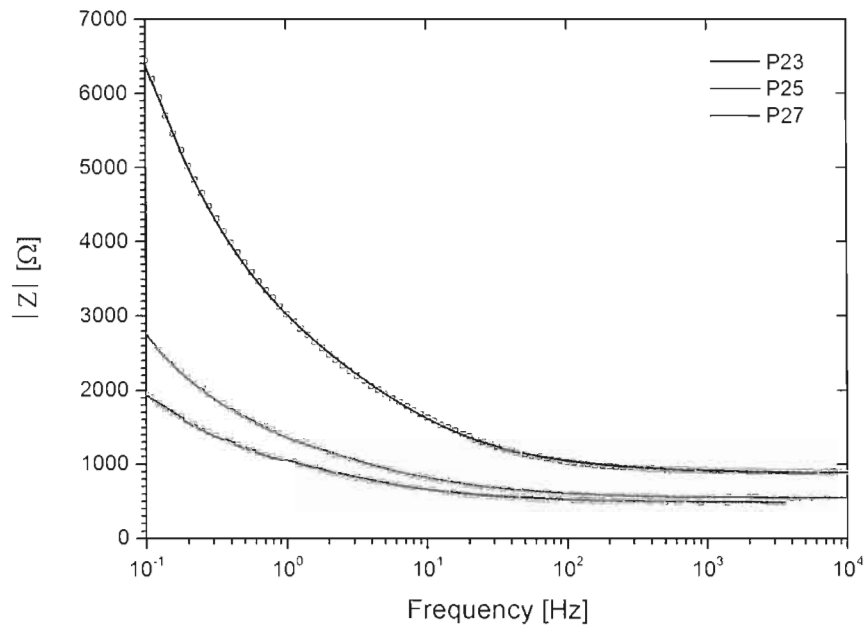


74

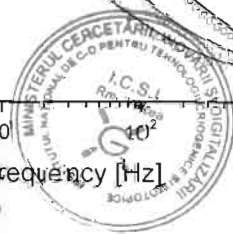
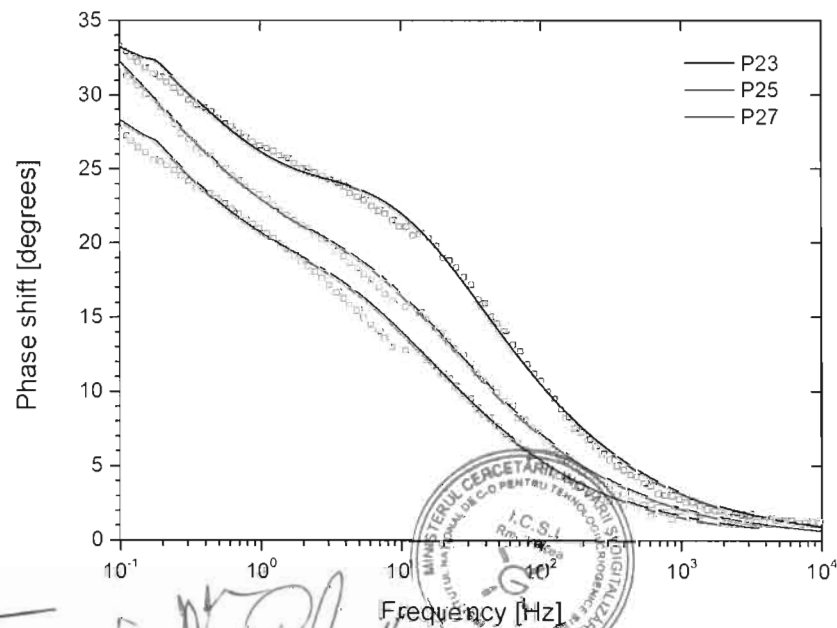
(a)



(b)



(c)



Handwritten signature and initials.