



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00643**

(22) Data de depozit: **21/08/2014**

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

(41) Data publicării cererii:
26/02/2016 BOPI nr. **2/2016**

(73) Titular:
• **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;**
• **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. DOROBANȚI NR. 43,
ROȘIORI DE VEDE, TR, RO;**

• **TEIȘANU ARISTOFAN ALEXANDRU,
STR.PĂDUROIU NR.3, BL.B25, SC.1, AP.1,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**F. ESTALINE AMITHA, A. LEELA MOHANA
REDDY, S. RAMAPRABHU,
"A NON-AQUEOUS
ELECTROLYTE-BASED ASYMMETRIC
SUPERCAPACITOR WITH POLYMER AND
METAL OXIDE/MULTIWALLED CARBON
NANOTUBE ELECTRODES", JOURNAL
OF NANOPARTICLE RESEARCH, VOL.11,
PP.725-729, 2009; C. PENG, S. ZHANG,
D. JEWEL, G. Z. CHEN, "CARBON
NANOTUBE AND CONDUCTING
POLYMER COMPOSITES FOR
SUPERCAPACITORS", PROGRESS IN
NATURAL SCIENCE, VOL.18, PP.777-788,
2008; KR 20100042672 (A)**

(54) **MATERIAL COMPOZIT CU NANOTUBURI DE CARBON,
PENTRU SUPERCAPACITORI, ȘI PROCEDEU DE OBTINERE
A ACESTUIA**



RO 130923 B1

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

5 Sunt cunoscute materiale pentru supercapacitori care sunt bazate pe materiale clasice,
de tipul nanotuburilor de carbon, polimeri conductori, oxizi.

7 Astfel, sunt cunoscute posibilități de creștere a capacității și stabilității supercapacitorilor
prin utilizarea de compozite cu nanotuburi de carbon (CNT) de tip CNT/oxizi și CNT/polimeri
conductori.

9 Caracteristicile structurale, electrice și mecanice ale nanotuburilor de carbon (distribuția
îngustă a dimensiunilor la nivel nanometric, suprafața specifică mare, rezistivitatea electrică
11 scăzută și stabilitatea ridicată) [1-6] au determinat interesul crescut pentru utilizarea lor ca
materiale de electrod [7-13]. Pornind de la aceste considerente privind calitățile nanotuburilor
13 de carbon, dezvoltarea de noi materiale compozite prin încorporarea nanotuburilor în diverse
faze active cu proprietăți pseudocapacitive, cum ar fi diverse tipuri de oxizi sau polimeri, a
15 deschis calea de dezvoltare de noi generații de supercapacitori [14, 15-19], prin:

17 - percolația mai eficientă a particulelor active în cazul CNT decât al altor materiale
carbonice tradiționale (negru de fum);

19 - rețeaua mezoporoasă deschisă formată de nanotuburi permite ionilor să difuzeze cu
ușurință la suprafața activă a compozitelor;

21 - materialele nanotubulare sunt caracterizate printr-o mare reziliență, electrozii compoziți
se pot adapta cu ușurință la modificări volumetrice în timpul ciclului de încărcare și descărcare,
ceea ce contribuie la îmbunătățirea drastică a performanțelor.

23 Polimerii conductori prezintă următoarele caracteristici ca materiale pentru
supercapacitori:

25 - capacitanța specifică ridicată, deoarece procesul de încărcare implică întreaga masă;

27 - conductivitate ridicată în stare încărcată, ceea ce duce la o rezistență tip serie
echivalentă mică și densitate de putere ridicată.

29 Principalul dezavantaj al utilizării polimerilor în supercapacitori este stabilitatea slabă la
ciclare, datorată contracției și apariției de fisuri sau crăpături în timpul ciclurilor ulterioare. Este
cunoscut faptul că acest dezavantaj poate fi preîntâmpinat prin introducerea de CNT în polimer,
31 astfel de materiale de electrod compozite fiind caracterizate de faptul că rețeaua mezoporoasă
formată prin prinderea de CNT în polimer se poate adapta la modificările de volum [20].

33 Dezavantajele materialelor cunoscute, de tipul polimer conductor - material carbonic,
constau în faptul că prezintă caracteristici fizico-chimice inferioare:

35 - capacitatea specifică redusă ($< 5 \text{ mF/cm}^2$);

37 - aderența materialului activ la suport este relativ slabă (materialul activ, care constă
într-un compozit de tip polimer conductiv-material carbonic, se desprinde de pe suportul de
Si/SiO₂ în timpul testării).

39 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unei compoziții de
material de electrod pentru supercapacitori, cu straturi subțiri de nanotuburi de carbon și polimer
41 electroconductiv, care, prin structura și morfologia lui, să îmbunătățească caracteristicile fizico-
chimice, de capacitate de stocare a sarcinii electrice și de stabilitate chimică și mecanică.

43 Procedeele de obținere a materialului compozit pentru supercapacitori, conform invenției,
rezolvă această problemă tehnică prin aceea că, în scopul creșterii capacității specifice și a
45 îmbunătățirii caracteristicilor fizico-chimice, este constituit dintr-un suport de Si (100) tip n, peste
care se crește un strat de SiO₂ de 500 nm, apoi se depune un strat nanometric de catalizator
47 de Ni, obținut prin evaporare cu fascicul de electroni (e-beam), recristalizat la temperaturi de
700...750°C, timp de 5...15 min în interiorul tubului de cuarț al echipamentului CVD, la o

RO 130923 B1

presiune de 760 torr cu un debit de H_2 de $500 \text{ cm}^3/\text{min}$, cu rol de catalizator pentru creșterea de nanotuburi de carbon (CNT) prin depunere chimică din faza de vapori (CVD), utilizând ca sursă gazoasă de carbon C_2H_4 , cu un debit de $300 \text{ cm}^3/\text{min}$, la temperaturi de $700...750^\circ\text{C}$, presiunea de 760 torr, debit de Ar $1\text{L}/\text{min}$, debit de H_2 $400 \text{ cm}^3/\text{min}$; în continuare se depune un strat mixt format din polimer conductor și CNT funcționalizate, obținut electrochimic prin tehnica voltametriei ciclice, caracterizată prin 50 cicluri consecutive între $0,2...0,85 \text{ V}/\text{SCE}$, la o viteză de baleiere de $20 \text{ mV}/\text{s}$; pentru dizolvarea pirolului, sunt adăugați $3...5 \text{ ml}$ etanol în electrolitul care conține $0,1 \text{ M}$ pirol, $0,2 \text{ M}$ H_2SO_4 , la care se adaugă 50 mg CNT funcționalizate pentru obținerea materialului compozit final cu următoarele caracteristici fizico-chimice: capacitatea specifică de $55,3 \text{ mF}/\text{cm}^2$ și forța critică de zgâriere până la exfoliere de 1050 mN .

Materialul compozit conform invenției este obținut cu un substrat plan de depunere constituit dintr-un suport de Si (100) tip n, peste care este dispus un strat de SiO_2 de 500 nm , apoi un strat nanometric de catalizator de Ni, peste care se află depus un strat de nanotuburi de carbon (CNT) urmat de un strat mixt, format dintr-un polimer electroconductor și nanotuburi de carbon funcționalizate.

Avantajele invenției sunt următoarele:

- triplarea valorii capacității specifice ca o consecință a creșterii suprafeței electrochimic active;

- îmbunătățirea aderenței materialului activ pe suport.

Invenția este prezentată pe larg în continuare printr-un exemplu de realizare a invenției și caracterizarea materialului obținut conform invenției, în legătură cu fig. 1...3, care reprezintă:

- fig. 1, variația capacității cu potențialul în soluție de H_2SO_4 $0,2\text{M}$ la frecvența de 1 Hz pentru materialul cunoscut și respectiv materialul conform invenției;

- fig. 2, diagramele Nyquist trasate la potențialul de $850 \text{ mV}/\text{SCE}$ pentru materialul cunoscut, și respectiv, $500 \text{ mV}/\text{SCE}$ pentru materialul conform invenției în soluție de H_2SO_4 $0,2 \text{ M}$;

- fig. 3, imagine optică (Panorama) a profilului topografic al materialului conform invenției, după zgâriere, pentru începutul exfolierii cu perforare ductilă continuă a acoperirii ($Lc1 = 726 \text{ mN}$) și exfoliere totală ($Lc2 = 1050 \text{ mN}$).

Procedeele de obținere a unui material compozit cu nanotuburi de carbon, pentru supercapacitori, conform invenției, este realizat prin următoarea succesiune de faze:

- creșterea, pe un suport de Si (100) tip n, a unui strat de SiO_2 de 500 nm , apoi a unui strat nanometric de catalizator de Ni, obținut prin metoda evaporării cu fascicul de electroni (e-beam) și recristalizat la temperatura de 750°C , timp de 15 min , în interiorul tubului de cuarț al unui echipament de depunere chimică din fază de vapori, la o presiune de 760 torr, cu un debit de H_2 de $500 \text{ cm}^3/\text{min}$;

- depunerea peste stratul nanometric de Ni a unui strat de nanotuburi de carbon prin depunere chimică din fază de vapori, utilizând ca sursă gazoasă de carbon C_2H_4 cu un debit de $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ la 750°C și presiunea de 760 torr cu debit de Ar $1\text{L}/\text{min}$ și debit de H_2 $400 \text{ cm}^3/\text{min}$;

- depunerea peste acest strat de nanotuburi de carbon a unui strat mixt, format dintr-un polimer electroconductor și nanotuburi de carbon funcționalizate, obținut electrochimic prin tehnica voltametriei ciclice, caracterizată prin 50 de cicluri consecutive între $0,2...0,85 \text{ V}/\text{SCE}$ la o viteză de baleiere de $20 \text{ mV}/\text{s}$, prin adăugare, pentru dizolvarea pirolului, a $3...5 \text{ ml}$ de etanol în electrolitul care conține $0,1 \text{ M}$ pirol și $0,2 \text{ M}$ H_2SO_4 , la care se mai adaugă 50 mg CNT funcționalizate, pentru obținerea materialului compozit.

Materialul compozit conform invenției este obținut pe un substrat plan de depunere constituit dintr-un suport de Si (100) tip n, peste care este depus un strat de SiO_2 de 500 nm , apoi un strat nanometric de catalizator de Ni, peste care se află depus un strat de nanotuburi de carbon (CNT) urmat de un strat mixt format dintr-un polimer electroconductor și nanotuburi de carbon funcționalizate și are capacitatea specifică de $55,3 \text{ mF}/\text{cm}^2$ și forța critică de zgâriere până la exfoliere de 1050 mN .

RO 130923 B1

1 Conform exemplului de realizare, pentru obținerea materialului conform invenției, se
urmărește construirea de structuri hibride polimer-carbon prin realizarea unei codepuneri de
3 polimer conductiv (polipirol - PPy) și nanotuburi de carbon (CNT) funcționalizate pe o structură
3D de CNT crescute prin depunere chimică din faza de vapori (CVD) pe stratul de catalizator
5 de Ni, obținut printr-o metodă fizică de depunere cu fascicul de electroni (e-beam), pe substratul
de Si și acoperit cu SiO₂.

7 *Obținerea catalizatorului de Ni*

Stratul nanometric de catalizator de Ni se obține prin metoda evaporării cu fascicul de
9 electroni (e-beam). Prin încălzirea materialului țintă (Ni metalic) la temperatura de topire, vaporii
suprasaturați condensează la suprafața substratului formând un film subțire cu grosimea de
11 10 nm.

Stratul nanometric de Ni este supus unui tratament de recristalizare în hidrogen la tem-
13 peratura de 750°C, la o presiune de 760 torr cu un debit de H₂ de 500 cm³/min, timp de 15 min
în interiorul tubului de cuarț al echipamentului CVD utilizat pentru creșterea ulterioară a nano-
15 tuburilor de carbon.

17 *Obținerea rețelelor 3D de CNT*

Rețeaua 3D de CNT se obține prin creștere CVD pe substrat de Si (100) tip n, acoperit
cu SiO₂, cu strat de catalizator pe bază de Ni, obținut prin metoda e-beam și recristalizat în
19 hidrogen.

În cadrul procedurii experimentale de creștere a CNT prin metoda CVD se utilizează
21 ca sursă gazoasă de carbon C₂H₄. Parametrii generali ai procesului CVD de creștere a
nanotuburilor pe substrat [Si (100) tip n, acoperit cu SiO₂] cu catalizator de Ni, sunt prezentați
23 în tabelul 1:

Tabelul 1

Parametrii procesului de creștere a nanotuburilor de carbon

Temperatura [°C]	Timp [min]	Presiune [atm]	Debit Ar [L/min]	Debit H ₂ [cm ³ /min]	Debit C ₂ H ₄ [cm ³ /min]
750	300	760	1	400	300

29 *Obținerea de acoperiri polimerice conductive în prezența sau în absența CNT 31 funcționalizate*

Experimentările de obținere a acoperirilor polimerice conductive se realizează utilizând
33 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
35 care conține, pe lângă electrodul de lucru, un contraelectrod din Pt și un electrod de referință
de calomel saturat (SCE). Utilizând aparatura și tehnica precizate mai sus, se realizează experi-
37 mentări de obținere de acoperiri conductive de polipirol cu și fără CNT funcționalizate. Acope-
rirea obținută prin electropolimerizarea pirolului, în prezența sau absența CNT funcționalizate,
39 se realizează prin ciclarea potențialului (50 cicluri consecutive) între 0,2...0,85 V/SCE, la o
viteză de baleiere de 20 mV/s.

Toate experimentele pentru materialele cunoscute de acest tip sunt realizate în condiții
41 staționare. Soluțiile de pirol sunt preparate înainte de începerea fiecărei polimerizări electrochi-
43 mice și păstrate la întuneric pentru a evita oxidarea în aer și polimerizarea acestuia. Pentru a
favoriza dizolvarea pirolului, sunt adăugați 3...5 ml etanol în electrolitul care conține 0,1 M pirol,
45 0,2 M H₂SO₄.

Conform invenției, soluția de electrolit conține și 50 mg CNT funcționalizate.

RO 130923 B1

În continuare, se prezintă caracterizarea materialului conform invenției: 1

În fig. 1 sunt prezentate curbele de variație a capacității în funcție de potențial, la frecvențe fixe, pentru material cunoscut și material conform invenției în soluție de H_2SO_4 0,2 M (la frecvența constantă de 1 Hz). Se observă, în cazul ambelor materiale, o creștere a capacității odată cu creșterea potențialului aplicat, creștere mai pronunțată în cazul materialului conform invenției. Valorile maxime ale capacității se înregistrează la 850 mV/SCE în cazul materialului cunoscut și, respectiv, 500 mV/SCE, în cazul materialului conform invenției. 7

În fig. 2 se prezintă diagramele Nyquist pentru materialul cunoscut și materialul conform invenției, în soluție de H_2SO_4 0,2 M la potențialele corespunzătoare capacităților maxime din diagrama $C = f(E)$ (850 mV/SCE și, respectiv, 500 mV/SCE). Se observă în toate cazurile apariția câte unui semicerc Debye, bine conturat, iar în cazul materialului conform invenției, se observă prezența unui duplex corespunzător răspunsului dat de apariția a două interfețe distincte. Prin regresie circulară s-au determinat parametri electrochimici, corespunzători fiecărui semicerc Debye, prezentați în tabelul 2. 13

Valorile capacităților calculate prin regresie circulară sunt în concordanță cu diagramele $C = f(E)$. 15

În fig. 3 se prezintă profilul topografic al materialului conform invenției, după zgâriere, pentru începutul exfolierii cu perforare ductilă continuă a acoperirii ($Lc_1 = 726$ mN) și exfoliere totală ($Lc_2 = 1050$ mN). 19

Rezultă următoarele caracteristici fizico-chimice ale materialului conform invenției: 21

Tabelul 2

Parametrii electrochimici obținuți prin regresie circulară din diagramele Nyquist 23

Probă	E, mV/SCE	R_s , $\Omega \cdot cm^2$	R_p , $\Omega \cdot cm^2$	C, $\mu F/cm^2$
Material cunoscut	850	16,06	57,30	17550
Material conform invenției	500	25,97	287,3	55380

 27

unde:

E - potențialul la care s-au efectuat măsurătorile de spectroscopie de impedanță electrochimică, față de potențialul electrodului de calomel saturat (SCE); 29

R_s - rezistența soluției; 31

R_p - rezistența la polarizare; 33

C - capacitatea specifică. 33

Materialul cunoscut se definește ca: structuri nanocompozite tip polimer-carbon obținute prin electrodepunerea unui polimer conductiv (polipirol - PPy) pe o structură 3D de CNT crescute prin depunere chimică din fază de vapori (CVD) pe stratul de catalizator de Ni, obținut printr-o metodă fizică de depunere cu fascicul de electroni (e-beam), pe substratul de Si acoperit cu SiO_2 . 39

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. 41

43

RO 130923 B1

Revendicări

1

3

1. Material compozit cu nanotuburi de carbon, pentru supercapacitori, realizat dintr-un substrat plan pe care se află deus un ansamblu de straturi cuprinzând un strat catalitic, un strat de nanotuburi de carbon și un strat de polimer electroconductor, **caracterizat prin aceea că** substratul plan de depunere este constituit dintr-un suport de Si (100) tip n, peste care este deus un strat de SiO₂ de 500 nm, apoi un strat nanometric de catalizator de Ni, peste care se află deus un strat de nanotuburi de carbon (CNT) urmat de un strat mixt, format dintr-un polimer electroconductor și nanotuburi de carbon funcționalizate.

9

11

2. Material compozit cu nanotuburi de carbon, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** are capacitatea specifică de 55,3 mF/cm² și forța critică de zgâriere până la exfoliere de 1050 mN.

13

15

17

19

21

23

25

27

29

3. Procedeu de obținere a unui material compozit cu nanotuburi de carbon, pentru supercapacitori, care cuprinde o fază de depunere pe un substrat plan a unui strat catalitic, o fază de depunere a unui strat de nanotuburi de carbon și o fază de depunere a unui strat de polimer electroconductor, **caracterizat prin aceea că** este realizat prin următoarea succesiune de faze: creșterea, pe un suport de Si (100) tip n, a unui strat de SiO₂ de 500 nm, apoi a unui strat nanometric de catalizator de Ni, obținut prin metoda evaporării cu fascicul de electroni (e-beam) și recristalizat la temperatura de 750°C, timp de 15 min, în interiorul tubului de cuarț al unui echipament de depunere chimică din fază de vapori, la o presiune de 760 torr, cu un debit de H₂ de 500 cm³/min, depunerea peste stratul nanometric de Ni a unui strat de nanotuburi de carbon prin depunere chimică din fază de vapori, utilizând ca sursă gazoasă de carbon C₂H₄ cu un debit de 300 cm³/min la 750°C și presiunea de 760 torr cu debit de Ar 1 L/min și debit de H₂ 400 cm³/min, și depunerea peste acest strat de nanotuburi de carbon a unui strat mixt, format dintr-un polimer electroconductor și nanotuburi de carbon funcționalizate, obținut electrochimic prin tehnica voltametriei ciclice, caracterizată prin 50 de cicluri consecutive între 0,2...0,85 V/SCE la o viteză de baleiere de 20 mV/s, prin adăugare, pentru dizolvarea pirolului, a 3...5 ml de etanol în electrolitul care conține 0,1 M pirol și 0,2 M H₂SO₄, la care se mai adaugă 50 mg CNT funcționalizate, pentru obținerea materialului compozit final.

(51) Int.Cl.

H01G 11/36 (2013.01),

H01G 4/005 (2006.01),

C23C 14/00 (2006.01)

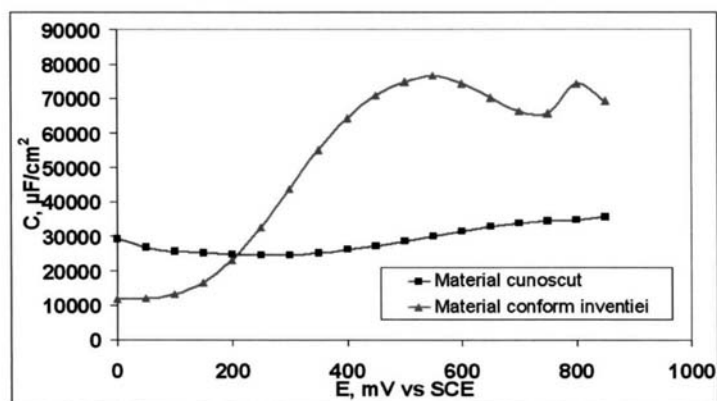


Fig. 1

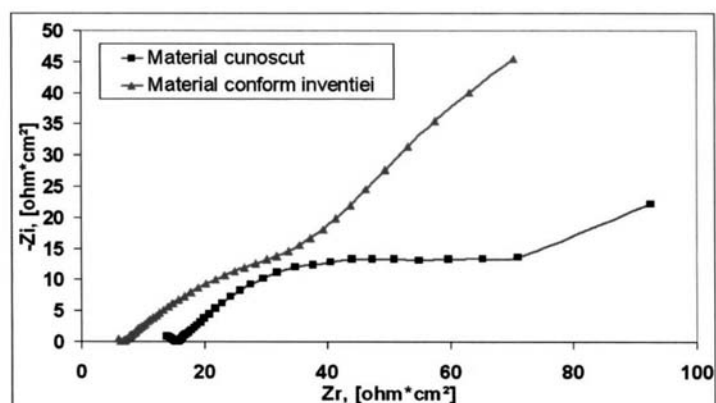


Fig. 2

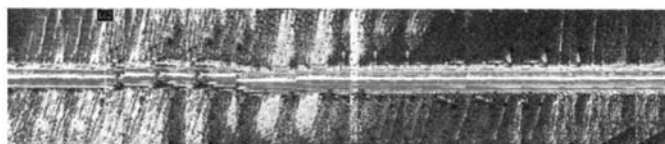


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 278/2019