



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00643

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

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

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

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

• IORDOC MIHAI NICOLAE,
ALEEA TERASEI NR.4, BL.E2, 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

(54) MATERIAL COMPOZIT PENTRU SUPERCAPACITORI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material compozit pentru supercapacitori, utilizat în componența surselor de stocare a energiei electrice, în produsele electronice de consum și în sursele alternative de energie, ca, de exemplu, pentru mașini electrice și aplicații on chip. Materialul conform invenției este constituit dintr-un suport de Si (100) tip n, peste care se crește un strat de SiO₂ de 500 nm, apoi un strat nanometric de catalizator de Ni, obținut prin metoda evaporării cu fascicul de electroni (e-beam), recristalizat la temperatura de 750°C, timp de 15 min, în interiorul tubului de cuarț al echipamentului de depunere chimică din fază de vapori (CVD), la o presiune de 760 torr, cu un debit de H₂ de 500 cm³/min, apoi se depune un strat de nanotuburi de carbon (CNT) crescute prin CVD, utilizând ca sursă gazoasă de carbon C₂H₄ cu un debit de 300 cm³/min; în

continuare se depune un strat mixt, format dintr-un polimer conductor și nanotuburi de carbon (CNT) 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, adăugându-se, pentru dizolvarea pirolului, 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, având următoarele caracteristici fizico-chimice: capacitate specifică de 55,3 mF/cm² și forța critică de zgâriere până la exfoliere de 1050 mN.

Revendicări: 2
Figuri: 3



Material compozit pentru supercapacitori

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 de energie, de exemplu, pentru mașini electrice și aplicații on chip.

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

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.

Caracteristicile structurale, electrice și mecanice ale nanotuburilor de carbon (distribuția îngustă a dimensiunilor la nivel nanometric, suprafața specifică mare, rezistivitatea electrică 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 CNT, dezvoltarea de noi materiale compozite prin incorporarea nanotuburilor în diverse faze active cu proprietăți pseudocapacitive, cum ar fi diverse tipuri de oxizi sau polimeri, a deschis calea de dezvoltare de noi generații de supercapacitori [14, 15-19], prin:

- percolatia mai eficientă a particulelor active în cazul CNT decât al altor materiale carbonice tradiționale (negru de fum);
- rețeaua mezoporoasă deschisă formată de nanotuburi permite ionilor de a difuza cu ușurință la suprafața activă a compozitelor;
- materialele nanotubulare sunt caracterizate printr-o mare reziliență, electrozii compoziti se pot adapta cu ușurință la modificări volumetrice în timpul ciclului de încărcare și descărcare, ceea ce contribuie la îmbunătățirea drastică a performanțelor.

Polimerii conductori prezintă următoarele caracteristici ca materiale pentru supercapacitori:

- capacitanta specifică ridicată deoarece procesul de încărcare implică întreaga masă;
- conductivitate ridicată în stare încărcată, ceea ce duce la rezistență serie echivalentă mică și densitate de putere ridicată.

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

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

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

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

Materialul compozit pentru supercapacitori, conform invenției, înalță dezavantajele menționate prin aceea că, în scopul creșterii capacității specifice și a

imbunatatirii caracteristicilor fizico-chimice, este constituit dintr-un suport de Si (100) tip n peste care se creste un strat de SiO₂ de 500 nm, apoi se depune un strat nanometric de catalizator de Ni, obtinut prin evaporare cu fascicul de electroni (e-beam), recrystalizat la temperaturi de 700-750°C, timp de 5-15 minute în interiorul tubului de quartz al echipamentului CVD, la o presiune de 760 torr cu un debit de H₂ de 500 cm³/min, cu rol de catalizator pentru cresterea de nanotuburi de carbon (CNT) prin depunere chimica din faza de vapori (CVD) utilizand ca sursă gazoasă de carbon C₂H₄, cu un debit de 300 cm³/min, la temperaturi de 700-750°C, presiunea de 760 torr, debit de Ar 1L/min, debit de H₂ 400 cm³/min; in continuare se depune un strat mixt format din polimer conductor si CNT functionalizate, obtinut electrochimic prin tehnica voltametriei ciclice, caracterizata prin 50 cicluri consecutive între 0.2-0.85V/ SCE, la o viteza de baleiere de 20mV/s; pentru dizolvarea pirolului, sunt adaugati 3-5 ml etanol in electrolitul care contine 0,1M pirol, 0,2M H₂SO₄, la care se adauga 50 mg CNT functionalizate pentru obtinerea materialului compozit final cu urmatoarele caracteristici fizico-chimice: capacitatea specifica de 55,3 mF/cm², si forta critica de zgariere pana la exfoliere de 1050 mN.

Avantajele inventiei sunt urmatoarele:

- triplarea valorii capacitatii specifice ca o consecinta a cresterii suprafetei electrochimic active;
- imbunatatirea aderenței materialului activ pe suport;

Se da in continuare un exemplu de realizare al inventiei si caracterizare a materialului obtinut conform inventiei, in legatura cu Figurile 1...3:

- Figura 1. Variatia capacitatii cu potentialul in solutie de H₂SO₄ 0,2M la frecventa de 1Hz pentru materialul cunoscut si respectiv materialul conform inventiei;
- Figura 2. Diagramele Nyquist trasate la potentialul de 850mV/SCE pentru materialul cunoscut si respectiv 500mV/SCE pentru materialul conform inventiei in solutie de H₂SO₄ 0,2M;
- Figura 3. Imagine optica (Panorama) a profilului topografic al materialului conform inventiei, dupa zgariere, pentru inceputul exfolierii cu perforare ductila continua a acoperirii (Lc1 = 726mN) si exfoliere totala (Lc2 = 1050 mN).

Pentru obtinerea materialului conform inventiei, se urmareste construirea de structuri hibride polimer – carbon prin realizarea unei codepuneri de polimer conductiv (polipirol – PPy) si nanotuburi de carbon (CNT) functionalizate pe o structura 3D de CNT crescute prin depunere chimica din faza de vapori (CVD) pe stratul de catalizator de Ni, obtinut printr-o metoda fizica de depunere cu fascicul de electroni (e-beam), pe substratul de Si acoperit cu SiO₂.

Obtinerea catalizatorului de Ni

Stratul nanometric de catalizator de Ni se obtine prin metoda evaporarii cu fascicul de electroni (e-beam). Prin incalzirea materialului tinta (Ni metalic) la temperatura de topire, vaporii suprasaturati condenseaza la suprafata substratului formand un film subtire cu grosimea de 10 nm.

Stratul nanometric de Ni este supus unui tratament de recrystalizare în hidrogen la temperatura de 750°C, la o presiune de 760 torr cu un debit de H₂ de 500 cm³/min, timp de 15 minute în interiorul tubului de quartz al echipamentului CVD utilizat pentru cresterea ulterioara a nanotuburilor de carbon.

Obținerea rețelor 3D de CNT

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

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

Tabel 1. Parametrii procesului de creștere a nanotuburilor de carbon

Temperatura [°C]	Timp [minute]	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

În cadrul procedurii experimentale de creștere a CNT prin metoda CVD se utilizează ca sursă gazoasă de carbon C₂H₄. Parametrii generali ai procesului CVD de creștere a nanotuburilor pe substrat (siliciu (100) tip *n*, acoperit cu SiO₂) cu catalizator Ni, sunt prezentați în tabelul 2.

Tabel 2. Parametrii procesului de creștere a nanotuburilor de carbon

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

Obținerea de acoperiri polimerice conductive în prezența sau în absența CNT funcționalizate

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

Utilizând aparatura și tehnica precizate mai sus, se realizează experimentări de obținere de acoperiri conductive de polipirol cu și fără CNT funcționalizate.

Acoperirea obținută prin electropolimerizarea pirolului în prezența sau absența CNT funcționalizate, se realizează prin ciclarea potențialului (50 cicluri consecutive) între 0.2- 0.85V/ SCE, la o viteză de baleiere de 20mV/s.

Toate experimentele pentru materialele cunoscute de acest tip, sunt realizate în condiții staționare. Soluțiile de pirol sunt preparate înainte de începerea fiecărei polimerizări electrochimice și pastrate 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 0,1M pirol, 0,2M H₂SO₄.

Conform invenției, soluția de electrolit conține și 50 mg CNT funcționalizate. În continuare se prezintă caracterizarea materialului conform invenției:

- In Figura 1 sunt prezentate curbele de variatie a capacitatii in functie de potential, la frecvente fixe, pentru material cunoscut si material conform inventiei in solutie de H_2SO_4 0,2M (la frecventa constanta de 1Hz). Se observa, in cazul ambelor materiale, o crestere a capacitatii odata cu cresterea potentialului aplicat, crestere mai pronuntata in cazul materialului conform inventiei. Valorile maxime ale capacitatii se inregistreaza la 850mV/SCE in cazul materialului cunoscut si respectiv 500 mV/SCE in cazul materialului conform inventiei.
- In Figura 2 se prezinta diagramele Nyquist pentru materialul cunoscut si materialul conform inventiei, in solutie de H_2SO_4 0,2M la potentialele corespunzatoare capacitatiilor maxime din diagrama $C = f(E)$ (850mV/SCE si respectiv 500mV/SCE). Se observa in toate cazurile aparitia cate unui semicerc Debye, bine conturat, iar in cazul materialului conform inventiei se observa prezenta unui duplex corespunzator raspunsului dat de aparitia a doua interfete distincte. Prin regresie circulara s-au determinat parametrii electrochimici, corespunzatori fiecarui semicerc Debye, prezentati in Tabelul 3. Valorile capacitatiilor calculate prin regresie circulara sunt in concordanta cu diagramele $C = f(E)$;
- In Figura 3 se prezinta profilului topografic al materialului conform inventiei, dupa zgariere, pentru inceputul exfolierii cu perforare ductila continua a acoperirii ($Lc1 = 726mN$) si exfoliere totala ($Lc2 = 1050 mN$)

Rezulta urmatoarele caracteristici fizico-chimice ale materialului conform inventiei:

Tabelul 3. Parametrii electrochimici obtinuti prin regresie circulara din diagramele Nyquist

Proba	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 inventiei	500	25.97	287.3	55380

unde:

E – potentialul la care s-au efectuat masuratorile de spectroscopie de impedanta electrochimica, fata de potentialul electrodului de calomel saturat (SCE);

R_s – rezistenta solutiei;

R_p – rezistenta la polarizare;

C – capacitatea specifica.

Materialul cunoscut se defineste ca: structuri nanocompozite polimer – carbon obtinute prin electrodepunerea unui polimer conductiv (polipirol – PPy) pe o structura 3D de CNT crescute prin depunere chimica din faza de vapori (CVD) pe stratul de catalizator de Ni, obtinut printr-o metoda fizica de depunere cu fascicul de electroni (e-beam), pe substratul de Si acoperit cu SiO_2 .

Materialul realizat conform inventiei conduce la cresterea semnificativa a capacitatii specifice a electrodului (valoarea capacitatii specifice se tripleaza) si elimina aparitia de fisuri in materialul activ, conducand astfel la cresterea stabilitatii electrodului la ciclare.

REVEDICARI

1. Material compozit pentru supercapacitori, caracterizat prin aceea că, in scopul cresterii capacitatii specifice si a imbunatatirii caracteristicilor fizico-chimice, este constituit dintr-un suport de Si (100) tip n peste care se creste un strat de SiO₂ de 500 nm, apoi un strat nanometric de catalizator de Ni, obtinut prin metoda e-beam, recristalizat la temperatura de 750°C, timp de 15 minute în interiorul tubului de quartz al echipamentului CVD, la o presiune de 760 torr cu un debit de H₂ de 500 cm³/min, apoi se depune un strat de CNT crescute prin CVD utilizand ca sursă gazoasă de carbon C₂H₄, cu un debit de 300 cm³/min, la temperatura de 750°C, presiunea de 760 torr, debit de Ar 1L/min, debit de H₂ 400 cm³/min; in continuare se depune un strat mixt format din polimer conductor si CNT functionalizate, obtinut electrochimic prin tehnica voltametriei ciclice, caracterizata prin 50 cicluri consecutive intre 0.2- 0.85V/SCE, la o viteza de baleiere de 20mV/s; pentru dizolvarea pirolului, sunt adaugati 3-5 ml etanol in electrolitul care contine 0,1M pirol, 0,2M H₂SO₄, la care se adauga 50 mg CNT functionalizate pentru obtinerea materialului compozit final.
2. Material compozit pentru supercapacitori, conform revendicarii 1, caracterizat prin aceea ca prezinta urmatoarele caracteristici fizico-chimice: capacitatea specifica de 55,3 mF/cm², si forta critica de zgariere pana la exfoliere de 1050 mN.

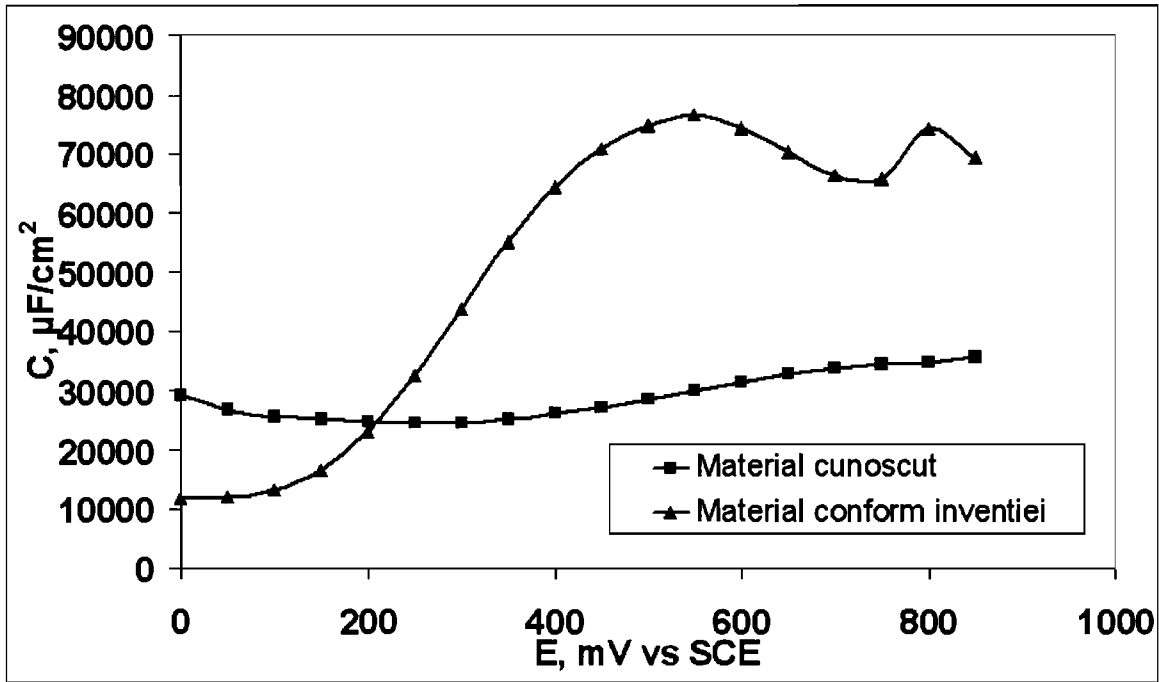


Figura 1.

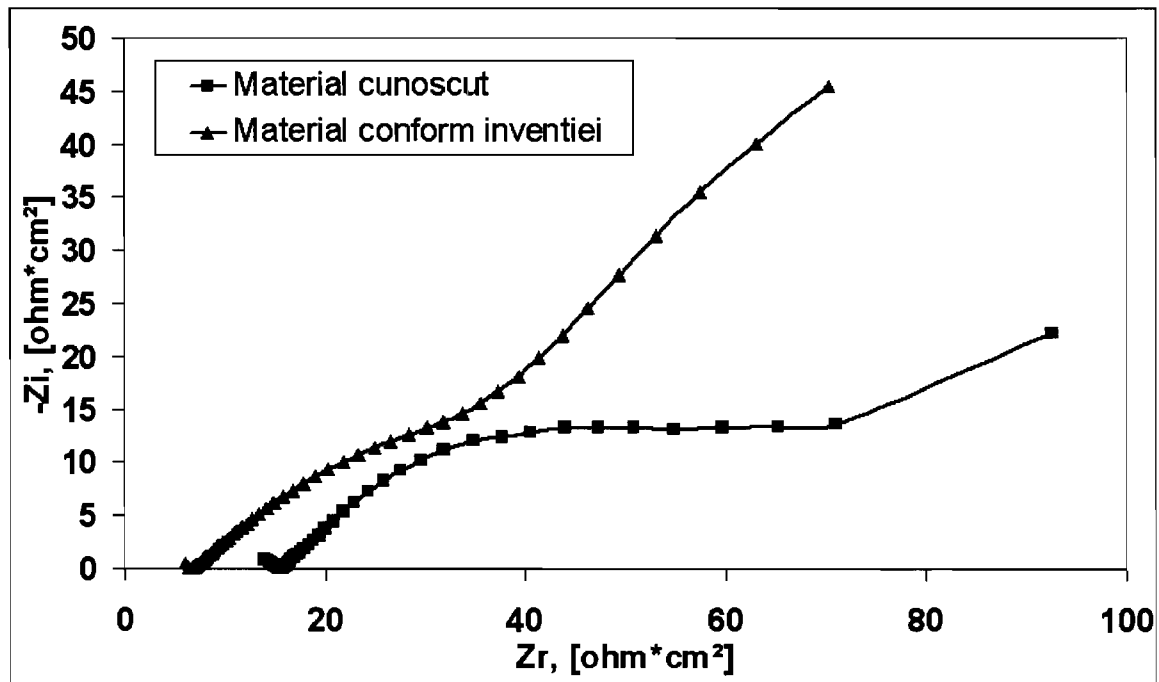


Figura 2.

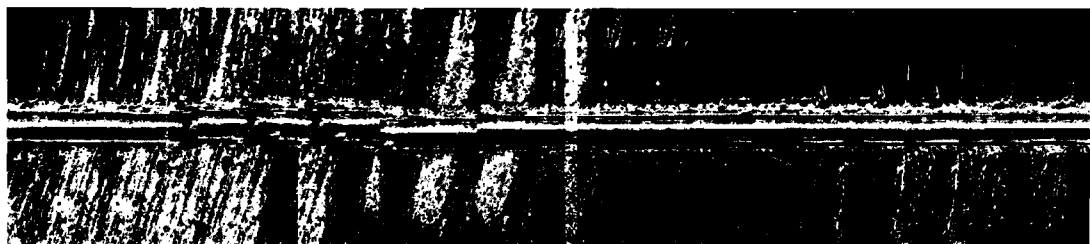


Figura 3.