



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00931

(22) Data de depozit: 28/11/2014

(41) Data publicării cererii:  
30/06/2016 BOPI nr. 6/2016

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

(72) Inventatori:  
• IORDOC MIHAI NICOLAE,  
ALEEA TERASEI NR.4, BL.E 2, SC.2, ET.1,  
AP.28, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;

• TEIȘANU ARISTOFAN ALEXANDRU,  
STR.PĂDUROIU NR.3, BL.B25, SC.1, AP.1,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;  
• BĂRA ADELA, BD. TIMIȘOARA NR. 17A,  
BL. 106A, SC. A, ET. 6, AP. 23, SECTOR 6,  
TIMIȘOARA, TM, RO;  
• PRIOTEASA PAULA IONELA,  
ȘOS. PANTELIMON NR. 291, BL. 9, SC. C,  
ET. 8, AP. 109, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• BANCIU CRISTINA ANTONELA,  
STR. BALTAGULUI NR. 7E, ET. 1, AP. 3,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(54) SUPERCAPACITOR CU ELECTROLIT GEL

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un supercapacitor cu electrolit gel, destinat stocării energiei electrice. Supercapacitorul este alcătuit dintr-un electrod pozitiv, cu polimer conductiv depus, dintr-un electrod negativ, fără polimer conductiv, o membrană separatoare și un electrolit gel obținut utilizând 2 g de alcool polivinilic, dizolvat în 50 mL de apă ionizată, la temperatura de 70°C, cu agitare timp de 8 h, la care se adaugă acid fosforic,

până se obține o concentrație de 10...50%, iodură de potasiu 0,1 M și chinonă 0,1%, soluția astfel obținută fiind lăsată la temperatura ambiantă timp de 72 h, pentru stabilizare.

Revendicări: 1  
Figuri: 3



## Supercapacitor cu electrolit gel

Invenția se referă la un supercapacitor cu electrolit gel, 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 posibilități de creștere a capacității și stabilității supercapacitorilor prin utilizarea mai multor tipuri de electroliti aposi care sunt: acizi minerali tari în soluție apoasă, baze tari în soluție apoasă și geluri bazate pe polimeri hidrofilii și acizi minerali tari.

Astfel, sunt cunoscuți supercapacitori care conțin electroliti de tip gel, constituiți din amestecuri de componente clasice, de tipul acizilor minerali tari, polimeri hidrofilii coloidalii și mediatori redox anorganici și organici.

Caracteristicile electrolitilor din punct de vedere al conductivității electrice și vitezei de schimb ionic depind de natura componentelor și proporțiilor reactanților.

Electrolitii ionici aposi trebuie să asigure o conductibilitate electrică cât mai mare, o viteză de transfer ionic cât mai mare, să fie stabil din punct de vedere chimic atât intrinsec cât și din punct de vedere al componentelor (suport electrozi, membrana, capsula, garnitura de etansare), într-un interval de temperatură cât mai mare (10-50°C). De asemenea electrolitii trebuie să asigure o umectabilitate cât mai bună față de materialul activ al electrozilor.

Dezavantajele supercapacitorilor cunoscuți sunt următoarele:

- limitarea tensiunii maxime la o valoare mai mică decât tensiunea de descărcare a hidrogenului (1.23V, iar în practică tensiunea maximă nu depășește 1V);
- corozivitate mare în cazul electrolitilor pe baza de acid sulfuric sau hidroxid de potasiu;
- în cazul supercapacitorilor simetrici în care, ca material activ se folosesc faze carbonice nano și polimeri conductivi, se observă degradarea rapidă a materialului activ;
- electrolitii gel cunoscuți prezintă dezavantajul unei mobilități ionice scăzute, al unei rezistențe electrice mai mari în comparație cu electrolitii aposi; de asemenea capacitatea specifică asociată pentru același tip de material activ este mai mică decât în cazul electrolitilor ionici obișnuiți.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este realizarea unui supercapacitor ce conține un electrod pozitiv (cu polimer conductiv depus), un electrod negativ (fără polimer conductiv), adăosurile (K<sup>+</sup> și chinona) ce participă ca mediatori redox în mecanismul de stocare de tip Faraday a sarcinilor electrice îmbunătățind stocarea, micșorând autodescărcarea și un electrolit gel care prin structură, compoziția și morfologia sa, îmbunătățește caracteristicile fizico-chimice (capacitatea 2000-5000mF, stabilitate chimică, umectabilitate, tensiune maximă de lucru 1V, interval marit de temperatură).

Supercapacitor cu electrolit gel, conform invenției, înalătura dezavantajele menționate prin aceea că, în scopul creșterii capacității specifice și a îmbunătățirii caracteristicilor fizico-chimice este alcătuit din electrozi constituiți dintr-un suport de OL 304 peste care se depune un strat nanometric de catalizator de Fe prin evaporare în vid, recristalizat la temperaturi de 700-750°C, pentru creșterea de nanotuburi de carbon (CNT) prin depunere chimică din fază de vapori (CVD); unul dintre electrozi se acoperă cu un strat de polimer conductor, obținut electrochimic prin tehnica voltametriei ciclice; membrana separatoare (netesut) și electrolit gel

obtinut conform urmatoarelor etape: etapa I -se elaboreaza gelul utilizind 2 g de alcool polivinilic dizolvat in 50 mL apa deionizata la temperatura de 70°C, cu agitare timp de 8 ore; etapa II la solutia de alcool polivinilic obtinuta in etapa I se adauga acid fosforic pina se obtine concentratia de 10-50%, iodura de potasiu 0.1M si chinona 0.1%; etapa III solutia obtinuta la etapa II se lasa pentru stabilizare la temperatura ambianta timp de 72 ore; caracteristicile fizico-chimice ale supercapacitorului obtinut sunt: capacitate 2000-5000mF, tensiune maxima de lucru 1V.

Avantajele inventiei sunt urmatoarele:

- dublarea valorii capacitatii pentru acelasi tip de supercapacitor in comparatie cu electrolitii gel cunoscuti, ca o consecinta a cresterii umectabilitatii suprafetei;
- imbunatatirea stabilitatii in timp, in ceea ce priveste capacitatea intrinseca a ansamblului, fapt demonstrat prin valoarea comparativa a 200 cicluri de incarcare-descarcare;
- agresivitate chimica scazuta fata de componentele supercapacitorului;
- stabilitate termica imbunatatita;
- efect de autodescercare mai mic decit in cazul electrolitilor gel cunoscuti.

Se da in continuare un exemplu de realizare a unui supercapacitor cu electrolit gel, conform inventiei, este alcatuit din electrozi constituiti dintr-un suport de OL 304 peste care se depune un strat nanometric de catalizator de Fe prin evaporare in vid, recristalizat la temperaturi de 700-750°C, pentru cresterea de nanotuburi de carbon (CNT) prin depunere chimica din faza de vapori (CVD); unul dintre electrozi se acopera cu un strat de polimer conductor, obtinut electrochimic prin tehnica voltametriei ciclice. Supercapacitorul mai contine o membrana separatoare cunoscuta (netesut acrilic) si electrolit gel.

Pentru obtinerea electrolitului gel conform inventiei, se utilizeaza urmatoarele materii prime: acid fosforic chimic pur, apa deionizata, alcool polivinilic anhidru, iodura de potasiu anhidra si chinona (p>99.9%).

Electrolitul gel se obtine conform urmatoarelor etape:

- etapa I -se elaboreaza gelul utilizind 2 g de alcool polivinilic dizolvat in 50 mL apa deionizata la temperatura de 70°C, cu agitare si ultrasonare timp de 8 ore;
- etapa II la solutia de alcool polivinilic obtinuta in etapa I se adauga 34.66 g acid fosforic, 1.1g iodura de potasiu si 0.1g chinona;
- etapa III solutia obtinuta la etapa II se lasa pentru stabilizare la temperatura ambianta timp de 72 ore cand se obtine electrolitul gel conform inventiei.

In continuare se caracterizeaza supercapacitorul cu electrolit gel, in legatura cu Figurile 1...3:

Figura 1. Diagramele Nyquist trasate la potentialul in circuit deschis;

Figura 2. Curbele de incarcare/descarcare;

Figura 3. Variatia capacitatii cu numarul ciclului de incarcare/descarcare.

Caracteristicile fizico-chimice ale supercapacitorului cu electrolit gel sunt urmatoarele:

- capacitate 2000-5000mF;
- densitatea electrolitului gel 1,66 g/cm<sup>3</sup>;
- tensiunea maxima de lucru a supercapacitorului 1V.

Solutia de electrolit gel conform inventiei se utilizeaza la ansamblarea supercapacitorului astfel: se umecteaza membrana de tip netesut acrilic in gelul conform inventiei; ansamblul supercapacitor contine electrozi din OL304 pe care este depus un strat nanometric de catalizator de Fe prin evaporare in vid, recristalizat la

28-11-2014

temperaturi de 700-750°C, peste care sunt crescute nanotuburi de carbon (CNT) prin depunere chimică din faza de vapori (CVD); unul dintre electrozi este acoperit cu un strat de polimer conductor, obținut electrochimic prin tehnica voltametriei ciclice. Pe suprafața activă a electrozilor se picură 2-3 picături de electrolit gel. După asamblarea sistemului constând din electrozi și membrana se vedează la 1 torr timp de 30 minute la temperatura ambiantă pentru eliberarea aerului și eliminarea apei. Astfel, se îmbunătățește umectabilitatea atât față de membrana cât și față de materialul activ (nanostructura de carbon acoperită cu polimer conductor). Înainte de închiderea ansamblului supercapacitor se verifică integritatea membranei prin măsurarea rezistenței electrice între electrozi ( $<500\Omega$ ); se trece la închiderea finală prin ambutisarea în matrită a marginilor carcasei peste garnitura de etansare.

Supercapacitorul cu electrolit gel, conform invenției funcționează astfel: electrodul pozitiv (cu polimer conductor depus) funcționează prin mecanism de stocare a sarcinilor electrice de tip redox (mecanism Faraday), iar electrodul negativ (fără polimer conductor) funcționează prin mecanism de stocare a sarcinilor electrice de tip Helmholtz (strat dublu electrochimic). Adaosurile (KI și chinona) participă ca mediatori redox în mecanismul de stocare de tip Faraday a sarcinilor electrice îmbunătățind stocarea și micșorând autodescărarea.

În continuare se prezintă caracterizarea supercapacitorului cu electrolit gel conform invenției:

- În Figura 1 se prezintă diagramele Nyquist pentru supercapacitorul cu electrolit gel cunoscut și supercapacitorul cu electrolit gel conform invenției. Se observă în toate cazurile apariția a câte două semicercuri Debye, bine conturate, acest duplex fiind corespunzător răspunsului dat de existența a două interfețe distincte. Prin regresie circulară s-au determinat parametrii electrochimici, corespunzători fiecărui semicerc Debye, prezentați în Tabelul 1. Se constată că valoarea capacității stratului dublu electric în cazul supercapacitorului cu electrolit gel conform invenției este cu 2 ordine de mărime mai mare decât în cazul supercapacitorului cu electrolit gel cunoscut;
- În Figura 2 se prezintă comparativ și selectiv curbele de încărcare-descărcare pentru supercapacitorul cu electrolit gel cunoscut și supercapacitorul cu electrolit gel conform invenției. Se observă că valorile pentru timpul de descărcare (la un curent de descărcare de 0,3mA pentru ambii supercapacitori) și valorile pentru tensiunea de cadere sunt mai mari în cazul supercapacitorului conform invenției (de peste două ori), iar prin calcul, prin integrarea suprafețelor de sub curbele de descărcare rezultă că, capacitatea supercapacitorului conform invenției este de peste două ori mai mare, ceea ce arată superioritatea soluției tehnice conform invenției;
- În Figura 3 sunt prezentate evoluțiile capacității pentru 100 de cicluri de încărcare-descărcare (curent de încărcare 3mA, curent de descărcare 0,3mA), pentru supercapacitorul cu electrolit gel cunoscut și supercapacitorul cu electrolit gel conform invenției. Se observă că valorile capacității pentru supercapacitorul conform invenției sunt mai mari decât valorile capacității pentru supercapacitorul cu electrolit gel cunoscut.

Rezultă următoarele caracteristici fizico-chimice ale materialului conform invenției:

45

**Tabelul 1.** Parametrii electrochimici obtinuti prin regresie circulara din diagramele Nyquist

Proba	Rs, $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Rp, $\Omega \cdot \text{cm}^2$	C, $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
Supercapacitor cu electrolit gel cunoscut	1,81	1050	15,14
	85,35	3981	252,6
Supercapacitor cu electrolit gel conform inventiei	589,9	490,8	64850
	6,34	565,6	4,44

unde:

Rs – rezistenta solutiei;

Rp – rezistenta la polarizare;

C – capacitatea stratului dublu electric.

## REVENDICARE

Supercapacitor cu electrolit gel, conform inventiei, caracterizat prin aceea ca, in scopul cresterii capacitatii si a imbunatatirii caracteristicilor fizico-chimice, este alcatuit din electrozi constituiti dintr-un suport de OL 304 peste care se depune un strat nanometric de catalizator de Fe prin evaporare în vid, recristalizat la temperaturi de 700-750°C, pentru cresterea de nanotuburi de carbon (CNT) prin depunere chimica din faza de vapori (CVD); pe unul dintre electrozi se depune un strat de polimer conductor, obtinut electrochimic prin tehnica voltametriei ciclice; membrana separatoare (netesut) si electrolit gel obtinut conform urmatoarelor etape: etapa I -se elaboreaza gelul utilizind 2 g de alcool polivinilic dizolvat in 50 mL apa deionizata la temperatura de 70°C, cu agitare timp de 8 ore; etapa II la solutia de alcool polivinilic obtinuta in etapa I se adauga acid fosforic pina se obtine concentratia de 10-50%, iodura de potasiu 0.1M si chinona 0.1%; etapa III solutia obtinuta la etapa II se lasa pentru stabilizare la temperatura ambianta timp de 72 ore; caracteristicile fizico-chimice ale supercapacitorului obtinut sunt: capacitate 2000-5000mF, tensiune maxima de lucru 1V.

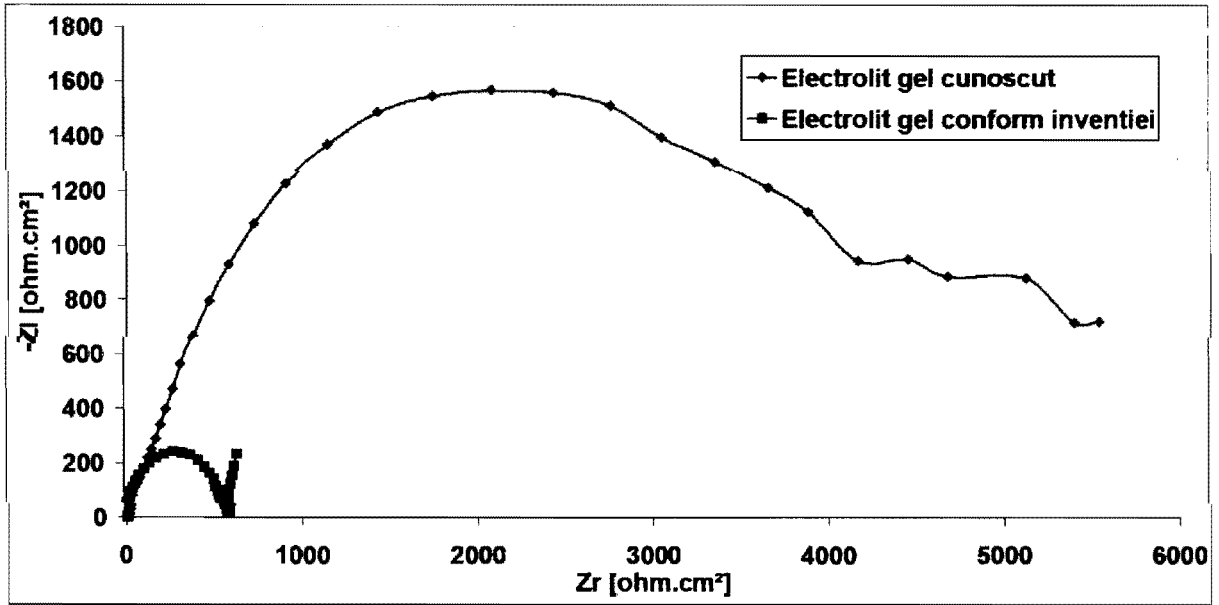


Figura 1.

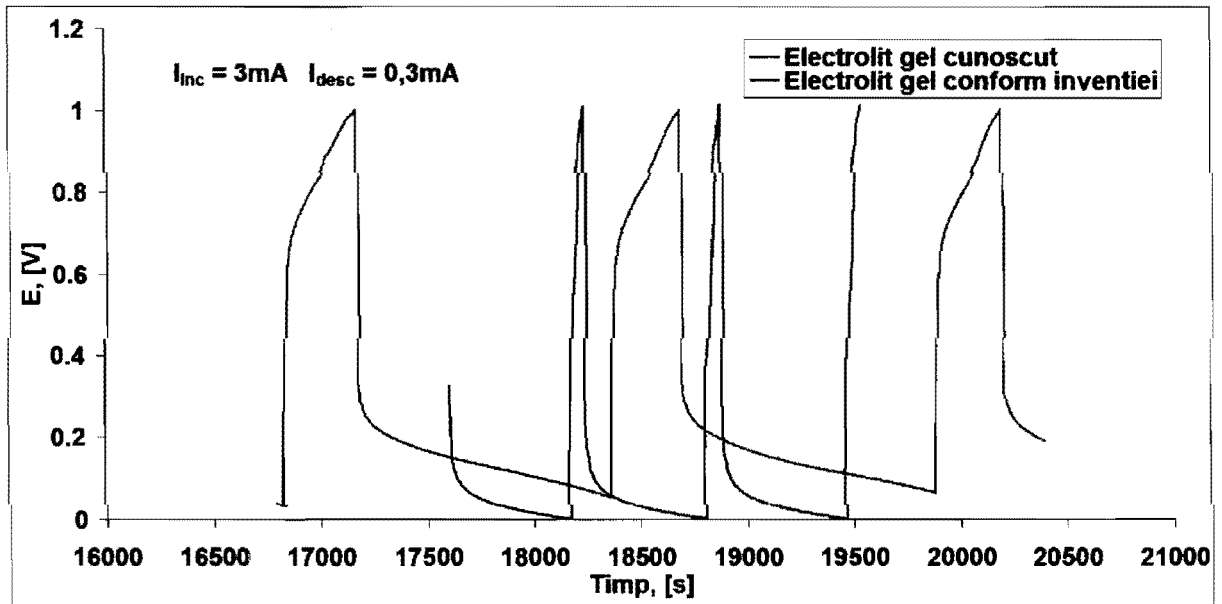


Figura 2.

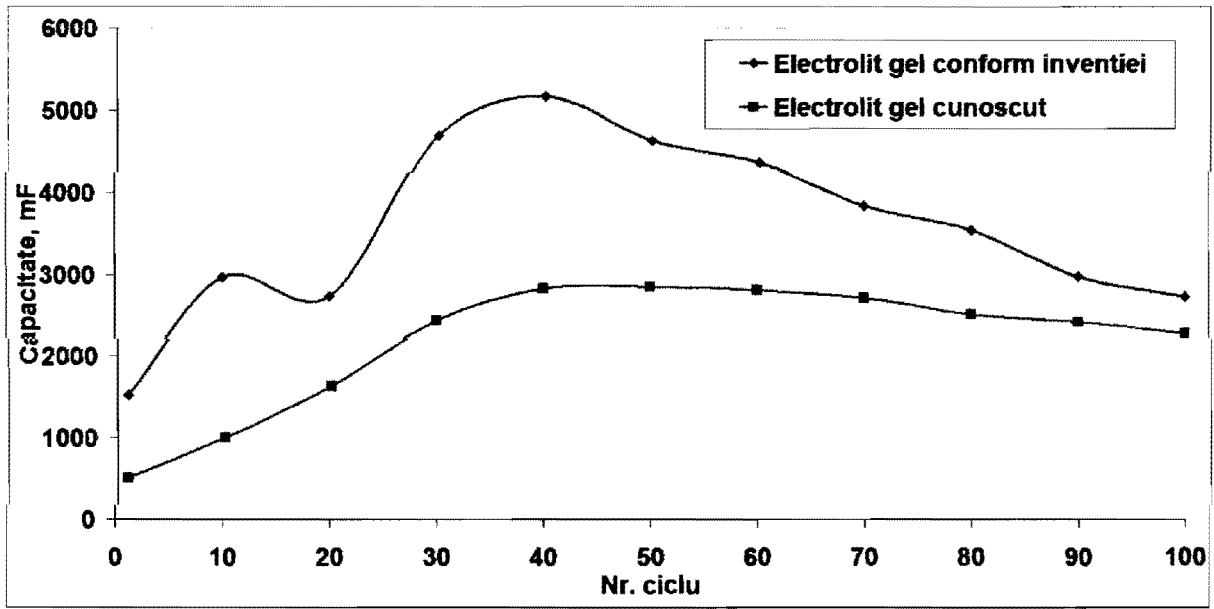


Figura 3.