



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00994**

(22) Data de depozit: **28/11/2017**

(41) Data publicării cererii:
28/06/2019 BOPI nr. **6/2019**

(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;**
• **ION IOANA, STR. LILIACULUI NR.7B,
SAT PRUNI, MĂGURELE, IF, RO;**

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

(54) **SUPERCAPACITOR CU ELECTROZI DIN MATERIAL
ELECTROACTIV PE BAZĂ DE MATERIALE GRAFENICE**

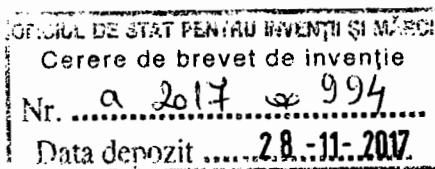
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un supercapacitor cu electrozi din material electroactiv pe bază de materiale grafenice, destinat stocării energiei electrice. Supercapacitorul, conform invenției, este alcătuit din electrozi constituiți dintr-un suport de OL 304, peste care se depun prin raclare nanostructuri 3D de carbon, electrodul pozitiv cu polimer depus prin voltametrie ciclică și electrodul negativ fără polimer conductiv fiind polarizați anodic cu o supratensiune de 10 V în impulsuri cu o durată de 100 ms într-un electrolit compus dintr-un amestec 1:1 de 3M H₂SO₄; 3M HNO₃, dintr-o membrană separatoare

din material neșesut și dintr-un electrolit gel mediat redox 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 34,66 g acid fosforic până se obține o concentrație de 10...50% și VOSO₄, soluția astfel obținută fiind lăsată la temperatura ambiantă timp de 72 h, pentru stabilizare.

Revendicări: 1
Figuri: 2





Supercapacitor cu electrozi din material electroactiv pe bază de materiale grafenice

Invenția se referă la un supercapacitor cu electrozi din material electroactiv pe bază de materiale grafenice, 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 electrozi din materiale electroactive cu suprafața specifică și umectabilitate mare.

Astfel, sunt cunoscuți supercapacitorii care conțin electrozi din material electroactiv pe baza de materiale grafenice, constituiți din nanostructuri 3D de carbon și polimeri conductivi și electrolit gel mediat redox.

Dezavantajele supercapacitorilor cunoscuți sunt următoarele:

- umectabilitate scăzută în cazul electrozilor constituiți din materiale grafenice cunoscute;
- suprafața electrochimic activă mică;
- în cazul supercapacitorilor simetrici în care, ca material activ se folosesc faze carbonice nano și polimeri conductivi, se observă degradarea rapidă a materialului activ;
- electrolitul gel cunoscut prezintă dezavantajul unei mobilități ionice scăzute, al unei rezistențe electrice mai mari în comparație cu electrolitul apos; de asemenea capacitatea specifică asociată pentru același tip de material activ este mai mică decât în cazul electrolitelor ionice obișnuite.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este realizarea unui supercapacitor ce conține un electrod pozitiv (cu polimer conductiv electrodepus in situ pe nanostructuri 3D de carbon), un electrod negativ (fără polimer conductiv), adaos de (VOSO₄) ce participă ca mediator redox în mecanismul de stocare de tip Faraday a sarcinilor electrice îmbunătățind stocarea, micșorând autodescărarea 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).

Supercapacitor cu electrozi din material electroactiv pe bază de materiale grafenice, conform invenției, înalță 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 depun prin raclare nanostructuri 3D de carbon care se funcționalizează electrochimic ulterior pentru mărirea gradului de umectabilitate și, implicit, a suprafeței electrochimic active (electrodul se polarizează anodic cu o supratensiune de 10V în impulsuri cu o durată de 100ms într-un electrolit compus dintr-un amestec 1:1 de 3M H₂SO₄: 3M HNO₃); pe electrodul pozitiv se depune in-situ polimer conductiv prin voltametrie ciclică; membrana separatoră (netesut) și electrolit gel mediat redox obținut conform următoarelor etape: etapa I -se elaborează gelul utilizând 2 g de alcool polivinilic dizolvat în 50 mL apă

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 pana se obtine concentratia de 10-50% si VOSO₄; 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:

- marirea valorii capacitatii ca o consecinta a cresterii umectabilitatii suprafetei in urma functionalizarii electrochimice;
- imbunatatirea stabilitatii in timp, in ceea ce priveste capacitatea intrinseca a ansamblului;
- agresivitate chimica scazuta fata de componentele supercapacitorului;
- stabilitate termica imbunatatita;
- efect de autodescarcare mai mic decit in cazul supercapacitorilor cu electrolit gel cunoscuti datorita adaosului de mediator redox VOSO₄.

Se da in continuare un exemplu de realizare a unui Supercapacitor cu electrozi din material electroactiv pe bază de materiale grafenice, conform inventiei, este alcatuit din electrozi constituiti dintr-un suport de OL 304 peste care se depun prin raclare nanostructuri 3D de carbon care se functionalizeaza electrochimic ulterior pentru marirea gradului de umectabilitate si, implicit, a suprafetei electrochimic active (electrodul se polarizeaza anodic cu o supratensiune de 10V in impulsuri cu o durata de 100ms intr-un electrolit compus dintr-un amestec 1:1 de 3M H₂SO₄: 3M HNO₃); pe electrodul pozitiv se depune in-situ polimer conductiv prin voltametrie ciclica. 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, VOSO₄.

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, VOSO₄;
- 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. 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/cm³;
- tensiunea maxima de lucru a supercapacitorului >1V.

Solutia de electrolit gel mediat redox conform inventiei se utilizeaza la ansamblarea supercapacitorului astfel: se umecteaza membrana de tip netesut

acrilic in gelul conform inventiei; ansamblul supercapacitor contine electrozi din OL 304 peste care se depun prin raclare nanostructuri 3D de carbon care se functionalizeaza electrochimic ulterior pentru marirea gradului de umectabilitate si, implicit, a suprafetei electrochimic active (electrodul se polarizeaza anodic cu o supratensiune de 10V in impulsuri cu o durata de 100ms intr-un electrolit compus dintr-un amestec 1:1 de 3M H_2SO_4 : 3M HNO_3); pe electrodul pozitiv se depune in-situ polimer conductiv prin voltametrie ciclica. Pe suprafata activa a electrozilor se picura 2-3 picaturi de electrolit gel. Dupa asamblarea sistemului constand din electrozi si membrana se videaza la 1 torr timp de 30 minute la temperatura ambianta pentru eliberarea aerului si eliminarea apei. Astfel, se imbunatateste umectabilitatea atat fata de membrana cat si fata de materialul activ (nanostructura de carbon acoperita cu polimer conductor). Inainte de inchiderea ansamblului supercapacitor se verifica integritatea membranei prin masurarea rezistentei electrice intre electrozi ($<500\Omega$); se trece la inchiderea finala prin ambutisarea in matrita a marginilor carcasei peste garnitura de etansare.

Supercapacitorul cu electrolit gel, conform inventiei functioneaza astfel: electrodul pozitiv (cu polimer conductiv depus) functioneaza prin mecanism de stocare a sarcinilor electrice de tip redox (mecanism Faraday), iar electrodul negativ (fara polimer conductiv) functioneaza prin mecanism de stocare a sarcinilor electrice de tip Helmholtz (strat dublu electrochimic). Adaosul de $VOSO_4$ participa ca mediator redox in mecanismul de stocare de tip Faraday a sarcinilor electrice, nu doar contribuind la capacitatea totala a supercapacitorului ci si furnizand ioni suplimentari in electrolit, imbunatatind stocarea si micșorand autodescarea.

In continuare se prezinta caracterizarea supercapacitorului cu electrozi din material electroactiv pe bază de materiale grafenice conform inventiei:

- In Figura 1 se prezinta diagramele Nyquist pentru supercapacitorul cu electrolit gel cunoscut si supercapacitorul cu electrozi din material electroactiv pe bază de materiale grafenice conform inventiei. Se observa in toate cazurile aparitia a cate doua semicercuri Debye, bine conturate, acest duplex fiind corespunzator raspunsului dat de existenta a doua interfete distincte. Prin regresie circulara s-au determinat parametrii electrochimici, corespunzatori fiecarui semicerc Debye, prezentati in Tabelul 1. Se constata ca valoarea capacitatii stratului dublu electric in cazul supercapacitorului cu electrolit gel conform inventiei este cu un ordin de marime mai mare decat in cazul supercapacitorului cu electrolit gel cunoscut;
- In Figura 2 sunt prezentate evolutiile capacitatii pentru 100 de cicluri de incarcare-descarcare (curent de incarcare 3mA, curent de descarcare 0,3mA), pentru supercapacitorul cu electrolit gel cunoscut si supercapacitorul cu electrozi din material electroactiv pe bază de materiale grafenice conform inventiei. Se observa ca valorile capacitatii pentru supercapacitorul conform inventiei sunt mai mari decat valorile capacitatii pentru supercapacitorul cu electrolit gel cunoscut.

Rezulta urmatoarele caracteristici fizico-chimice ale materialului conform inventiei:

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

Proba	$R_s, \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_p, \Omega \cdot \text{cm}^2$	$C, \mu\text{F}/\text{cm}^2$
Supercapacitor cu electrolit gel cunoscut	1,81	1050	15,14
	85,35	3981	252,6
Supercapacitor cu electrolit gel mediat redox conform inventiei	6,355	104	7
	173,6	2346	6781

unde:

R_s – rezistenta solutiei;

R_p – rezistenta la polarizare;

C – capacitatea stratului dublu electric.

REVENDICARE

Supercapacitor cu electrozi din material electroactiv pe bază de materiale grafenice, conform invenției, caracterizat prin aceea că, în scopul creșterii capacității și a îmbunătățirii caracteristicilor fizico-chimice, este alcătuit din electrozi constituiți dintr-un suport de OL 304 peste care se depun prin raclare nanostructuri 3D de carbon care se funcționalizează electrochimic ulterior pentru mărirea gradului de umectabilitate și, implicit, a suprafeței electrochimic active (electrodul se polarizează anodic cu o supratensiune de 10V în impulsuri cu o durată de 100ms într-un electrolit compus dintr-un amestec 1:1 de 3M H₂SO₄: 3M HNO₃); pe electrodul pozitiv se depune in-situ polimer conductiv prin voltametrie ciclică; membrana separatoare (netesut) și electrolit gel mediat redox obținut conform următoarelor etape: etapa I -se elaborează gelul utilizând 2 g de alcool polivinilic dizolvat în 50 mL apă deionizată la temperatura de 70°C, cu agitare timp de 8 ore; etapa II la soluția de alcool polivinilic obținută în etapa I se adaugă acid fosforic până se obține concentrația de 10-50% și VOSO₄; etapa III soluția obținută la etapa II se lasă pentru stabilizare la temperatura ambiantă timp de 72 ore; caracteristicile fizico-chimice ale supercapacitorului obținut sunt: capacitate 2000-5000mF, tensiune maximă de lucru >1V.

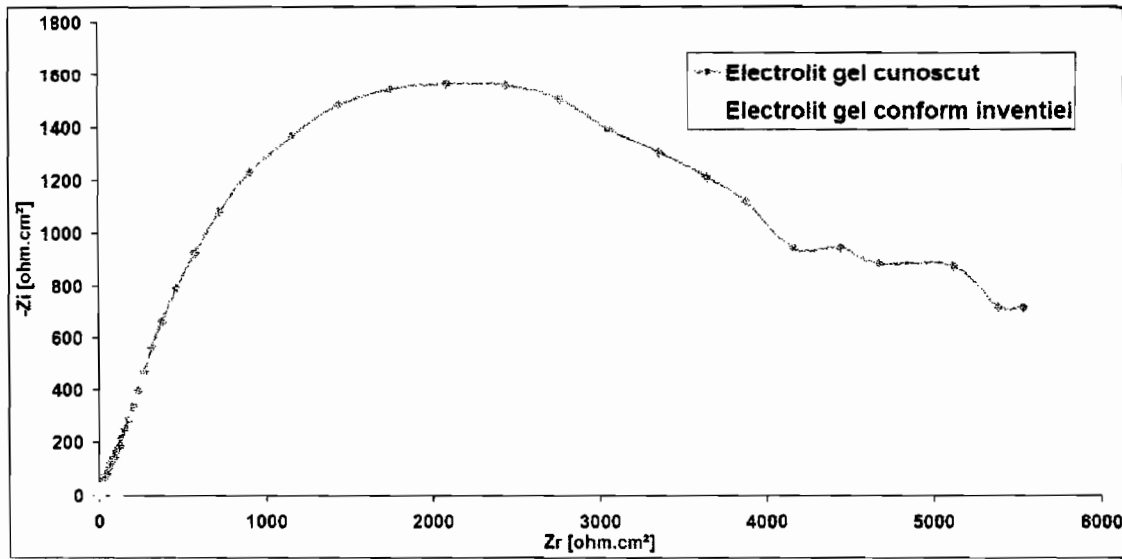


Figura 1.

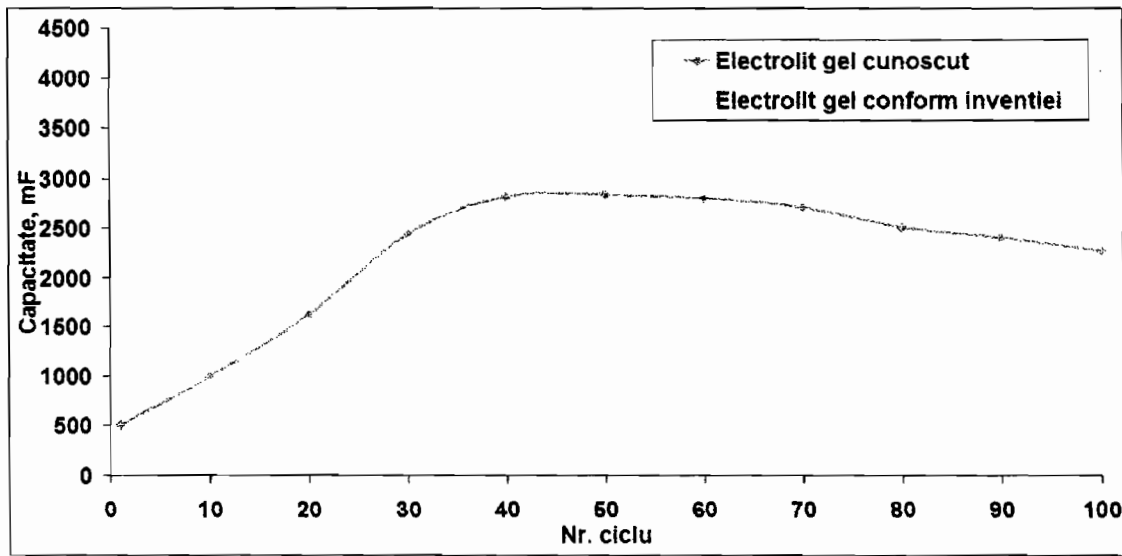


Figura 2.