



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00598

(22) Data de depozit: 26/09/2019

(41) Data publicării cererii:
28/02/2020 BOPI nr. 2/2020

(71) Solicitant:
• PROSUPPORT CONSULTING S.R.L.,
STR.PETRE CULIANU, NR.29,
VALEA LUPULUI, COM.VALEA LUPULUI,
IS, RO

(72) Inventatori:
• OLARIU MARIUS ANDREI, STR. GĂRII
NR. 18, BL. L 25, SC. A, ET. 3, AP. 6, IAȘI,
IS, RO;
• SCARLATACHE VLAD ANDREI,
SAT ȘULETEA, COM.ȘULETEA, VS, RO

(54) **MICRO-SUPERCONDENSATOR PLAN FLEXIBIL IMPRIMAT
CU MICROELECTROZI INTERDIGITAȚI CU SPAȚIERE
CONICĂ CU ELECTROLIT SOLID**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un micro-supercondensator plan flexibil imprimat cu microelectrozi interdigitați cu spațiere conică cu electrolit solid și la un procedeu de realizare a acestuia, micro-condensatorul fiind realizat sub formă geometrică cu spațiere conică, ceea ce permite generarea unei energii superioare pe baza faptului că rezistența electrică a sistemului este diminuată, micro-condensatorul funcționând la temperatură ambientală prezintă o rezistență electrică minimizată care nu afectează capacitatea de stocare datorită controlului conductivității crescute a polielectrolitului. Micro-condensatorul conform invenției este constituit dintr-un suport flexibil din material compozit nanoimidic cu microelectrozi interdigitați cu spațiere conică, realizați prin serigrafie din cerneală pe bază de Ag și onion-like carbon OLC, polielectrolit solid și strat dielectric cu rol de încapsulare mecanică și electrică. Procedeu conform invenției constă în

sintetizarea stratului flexibil pe bază de nanocompozit poliimidă/silice, cu rol de suport al micro-condensatorului, prin metoda sol-gel, pentru care se folosesc ca monomeri diamina 1,2-bis (4-aminofenoxi) benzen și dianhidra 2,2-bis (3,4-dicarboxifenil) hexafluorpropan în solvent de N-metil-2-pirolidonă, după care se realizează microelectrodul interdigital cu formă geometrică de tip pieptăn cu spațiere conică, format din doi electrozi întrepătrunși, prin imprimarea de straturi subțiri pe baza procedurii de serigrafie pe stratul suport polimeric flexibil, iar în final are loc imprimarea substratului depolielectrolit cu ajutorul tehnicii de serigrafie sau screen-printing.

Revendicări: 6
Figuri: 5



Micro-supercondensator plan flexibil imprimat cu microelectrozi interdigitați cu spațiere conică cu electrolit solid

Invenția se referă la un micro-supercondensator printat integral pe suport flexibil destinat înmagazinării de energie la temperatura ambientală. Micro-supercondensatorul conform invenției folosește pentru înmagazinarea energiei un strat de alcool polivinilic în combinație cu SiO₂, TiO₂, Sb₂O₃.

Creșterea accelerată a pieței dispozitivelor electronice flexibile conduce la creșterea nevoii de dezvoltare de noi soluții alternative de stocare a energiei electrice care să înlăture limitările tehnologice ale tehnologiilor consacrate (supercondensatori convenționali) ce pot fi sumarizate astfel: (1) flexibilitate limitate, utilizarea electrolitelor lichizi cu stabilitate scăzută și (2) posibilități minime de integrare. Supercondensatorul cu microelectrozi interdigitați poate fi integrat mult mai ușor la nivelul dispozitivelor de tip MEMS or CMOS demonstrând densitate de energie sau de putere superioară în comparație cu cea a supercondensatorilor convenționali.

Din punct de vedere constructiv, supercondensatoarele sunt formate din două armături ce permit dezvoltarea de straturi duble la interfața armătură/electrolit. Practic, într-un supercondensator clasic se regăsesc două straturi duble pentru stocarea energiei. Contactul electric dintre cele două straturi duble este realizat prin utilizarea unei membrane separatoare subțiri. Pentru o densitate de putere cât mai mare suprafața armăturilor este prelucrată utilizându-se în cele mai multe cazuri materiale pe bază de carbon (nanotuburi de carbon, grafenă). Electrolitul influențează semnificativ densitatea de putere, și în general, rezistivitatea electrolitului atinge valori foarte mari afectând valoarea densității de putere. Mai mult, o atenție deosebită la construcția supercondensatorului trebuie acordată tensiunii de străpungere a electrolitului care trebuie să fie cât mai mare.

În ceea ce privește structurile de supercondensatori pe bază de microelectrozi interdigitați performanța acestora este puternic influențată de geometria, dimensiunile și topologia dinților acestor dispozitive. Astfel, lățimea dinților și distanța dintre aceștia conduc la o creștere a densității de putere așa cum prezintă literatura de specialitate, iar minimizarea acestor structuri permite o creștere a difuziei de ioni. De asemenea, mai mulți electrozi în aceeași structură interdigitați vor reduce, prin urmare, calea de difuzie ionică medie, care duce la scăderea rezistenței electrolitelor între micro-electrozi. În esență, cu cât mai mulți electrozi pe unitate de suprafață cu atât mai multă putere poate fi obținută.



ProSupport Consulting SRL
Sat Valea Lupului, com. Valea Lupului, jud. Iași
CUI 31995282 / J22/1198/11.07.2013

Tel: +40-744-474232
Fax: +40-332-461232
www.prosupport-consulting.ro

Sunt cunoscute brevetele de invenție US 2014/0029161 A1, JP6325462B2, CN108428566A, CN108511207A, CN101325130B WO2014097015A1. Toate soluțiile tehnologice propuse de aceste brevete se referă la micro-supercondensatori plani dezvoltăți care au în componență din punct de vedere constructiv microelectrozi interdigitați dar toți aceștia sunt fie realizați pe substraturi rigide care practic limitează flexibilitatea dispozitivelor făcându-i neutilizabili la nivelul dispozitivelor electronice flexibile, fie dinții acestora sunt foarte mari limitând densitatea de putere, fie presupun procese complicate de producție precum fotolitografiere, foto-etching, sau impuls laser la nivelul unor discuri optice de tip CD/DVD sau tehnologii caracteristice proceselor de fabricație a MEMS-urilor în camere curate.

Micro-supercondensatorul **conform invenției** înalatura dezavantajele supercondensatorilor prezentați prin aceea că are o structură ce presupune utilizarea unui electrolit solid printat la nivelul unor microelectrozi interdigitați cu dimensiuni predefinite și suprafață crescută de înmagazinare a energiei datorită cernelei pe bază de argint utilizate în formula căreia se regăsesc în cantități fixe fulerene (mai exact, așa numitele „nano-cepe” cunoscute în literatura de specialitate ca onion-like carbon (OLC) sau nano-onion).

Dimensiunile microelectrozilor interdigitați sunt următoarele:

- Grosimea fiecăruia dintre dinți cuprinsă între 60 - 100 um.
- Distanța dintre doi dinți este de 60 - 100um.
- Grosimea electrodului de contact de 400um.
- Grosimea terminalului: 1000 um
- Distanța dintre electrodul de contact și dinte: 100um

Micro-supercondensatorul **conform invenției** prezintă următoarele avantaje:

- nu utilizează electroliți lichizi;
- necesita o metoda simpla de fabricare pe baza tehnologiei de serigrafiei;
- necesita un consum redus energetic;
- este construit pe suport flexibil fiind în totalitate deformabil reversibil;
- are un impact minim asupra mediului;
- procesul de producție nu necesită cameră curată;
- prezintă o rezistență internă foarte mică ce nu afectează capacitatea de stocare a energiei.

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătura cu figurile 1-5, care se referă la:

- Figura 1. Geometrie cu spațiere conică a microelectrodului interdigitat;
- Figura 2. Procedură de realizare a micro-supercondensatorului prin serigrafie;
- Figura 3. Detaliu calitate linie microelectrod interdigitat printat cu cerneală pe bază de argint
- Figura 4. Schematizare a fullerenei „nano-ceapă” - onion-like carbon (OLC) sau nano-onion;
- Figura 5. Dependența de temperatură a constantei dielectrice (permitivitatea reală) de la 113.15K la 273.15K a materialului compozit utilizat la dezvoltarea substratului flexibil.

In **figura 1** este prezentată o structură abstractizată de microelectrozi cu spațiere conică. Densitatea de curent între cei doi dinți rămâne practic constantă de-a lungul spațierii în întreg ansamblul. Diferența de potențial întâlnește practic o rezistență similară de-a lungul stratului sensibil și practic o cantitate mică de curent trece prin stratul sensibil. La cealaltă extremitate, datorită distanței mai mici dintre dinți, rezistența spațierii va fi mai mică. La variația potențialului și rezistenței cu același factor, conform legii lui Ohm curentul prin spațiu va avea aceeași valoare de-a lungul întregii lungimi a dinților. Proiectarea microelectrozilor cu spațieri conice poate fi ușor adaptată și la nivelul microelectrozilor interdigați, fapt ce va permite uniformizarea curentului care străbate microelectrodul.

In **figura 2** este prezentată tehnologia de fabricare a dispozitivului cu ajutorul tehnicii de serigrafie. Tehnologia presupune ca primă etapă transferul pe substratul nanocompozit flexibil a microelectrozilor cu ajutorul serigrafiei. Astfel, cu ajutorul măștii de serigrafie se transferă cerneala pe bază de argint. Imediat după transfer se solidifică cerneala fie prin procedeu termic la o temperatură de 100°C pentru o perioadă de 3 minute, fie prin expunere pentru 15 secunde la UV. După uscare are loc transferul polielectrolitului printr-o mască de serigrafie. Practic, are loc o imprimare umed-uscat. Imediat după transfer se solidifică cerneala fie prin procedeu termic la o temperatură de 100°C pentru o perioadă de 3 minute, fie prin expunere pentru 15 secunde la UV.

In **figura 3** este prezentată o imagine la microscop **dinților** microelectrodului interdigitat cu forma geometrică de pieptane format din doi electrozi interpatrunși imprimați din cerneală pe bază de argint prin serigrafie pe suport polimeric flexibil.

In **figura 4** este prezentată o nanoparticulă de OLC obținută prin detonarea nanodiamantului în vid sau atmosferă controlată la presiune ușor pozitivă în prezența heliului (He). Acest proces a dus la obținerea unei productivități de peste 90% și o puritate crescută a nanodiamantului. Nanodiamantul utilizat a avut dimensiunea de 5-7nm, iar OLC-urile produse șase până la opt straturi. OLC-urile sferice au fost obținute prin detonarea nanodiamantului la 1650°C (2). Dimensiunile nanoparticulelor au fost confirmate cu pe baza imaginilor transmise de un microscop electronic cu transmisie de înaltă rezoluție LIBRA® 200FE (Carl Zeiss AG).

proSupportProSupport Consulting SRL
Sat Valea Lupului, com. Valea Lupului, jud. Iași
CUI 31995282 / J22/1198/11.07.2013Tel: +40-744-474232
Fax: +40-332-461232
www.prosupport-consulting.ro

In **figura 5** se prezintă o caracteristică a constantei dielectrice a substratului compozit utilizat pentru dezvoltarea micro-supercondensatorului. Se observă o foarte bună stabilitate termică a constantei dielectrice la variația temperaturii de la 113.15K la 273.15K. La scăderea temperaturii valorile constantei dielectrice scad ușor, dar rămân totuși relativ constante într-un domeniu de frecvență cuprins între 0,01 Hz și 10MHz.

Ali



ProSupport Consulting SRL
Sat Valea Lupului, com. Valea Lupului, jud. Iași
CUI 31995282 / J22/1198/11.07.2013

Tel: +40-744-474232
Fax: +40-332-461232
www.prosupport-consulting.ro

Revendicari

1. Micro-supercondensator imprimat integral cu ajutorul tehnologiei de serigrafie („serigrafie”), **caracterizat prin aceea ca** este constituit din suport flexibil din material compozit nanoimdic cu microelectrozi interdigitați cu spațiere conică realizați prin serigrafie din cerneală pe bază de argint și „nano-cepe” (onion-like carbon (OLC) sau nano-onion), polielectrolit solid și strat dielectric cu rol de încapsulare mecanică și electrică.

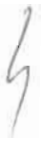
2. Micro-supercondensator conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** microelectrozii interdigitați sunt realizați sub formă geometrică cu spațiere conică fapt ce permite generarea unei energii superioare pe baza faptului că rezistența electrică a sistemului este diminuată.

3. Micro-supercondensator conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** funcționează la temperatura ambientală și prezintă rezistență electrică minimizată care nu afectează capacitatea de stocare datorită controlului conductivității crescute a polielectrolitului.

4. Micro-supercondensator conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** utilizează ca substrat un material pe bază de poliimidă nanocompozită cu permitivitate dielectrică mică și factor de pierderi foarte mic .

5. Procedeu de realizare a unui Micro-supercondensator conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** se sintetizează stratul flexibil pe bază de nanocompozit poliimidă/silice cu rol de suport al micro-supercondensatorului prin metoda sol-gel pentru care se folosesc ca monomeri diamina 1,2-bis(4-aminofenoxi)benzen și dianhidridă 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)hexafluorpropan în solvent de N-metil-2-pirolidona, după care se realizează microelectrodul interdigital cu forma geometrică de tip pieptane cu spațiere conică, format din doi electrozi interpatrunși, prin imprimarea de straturi subțiri pe baza procedurii de serigrafie pe stratul suport polimeric flexibil, iar la final, are loc imprimarea substratului de polielectrolit pe bază de cu ajutorul tehnicii de serigrafie sau screen-printing.

6. Procedeu conform revendicarii 2, **caracterizat prin aceea ca** se controlează raportul de nanoparticule de fulerenă, mai exact „nano-cepe” (onion-like carbon (OLC) sau nano-onion), pentru a asigura o suprafață crescută de înmagazinare a energiei la nivelul micro-supercondensatorului.



FIGURI

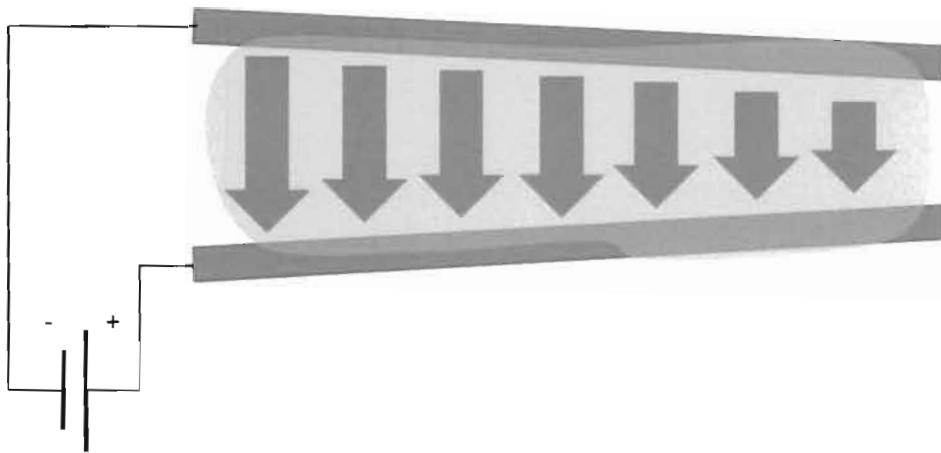


Figura 1



Figura 2



ProSupport Consulting SRL
Sat Valea Lupului, com. Valea Lupului, jud. Iași
CUI 31995282 / J22/1198/11.07.2013

Tel: +40-744-474232
Fax: +40-332-461232
www.prosupport-consulting.ro

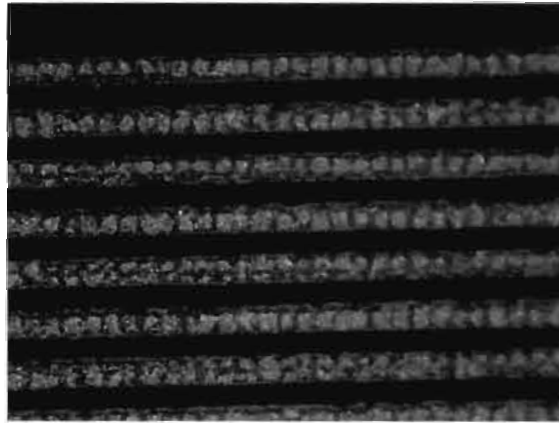


Figura 3

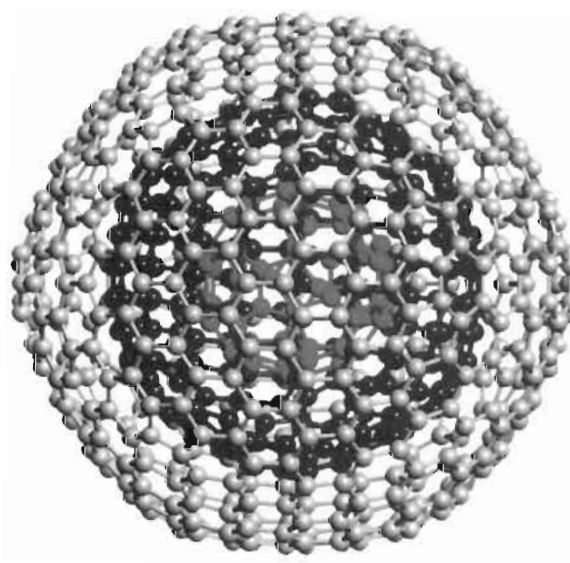


Figura 4



ProSupport Consulting SRL
Sat Valea Lupului, com. Valea Lupului, jud. Iasi
CUI 31995282 / J22/1198/11.07.2013

Tel: +40-744-474232
Fax: +40-332-461232
www.prosupport-consulting.ro

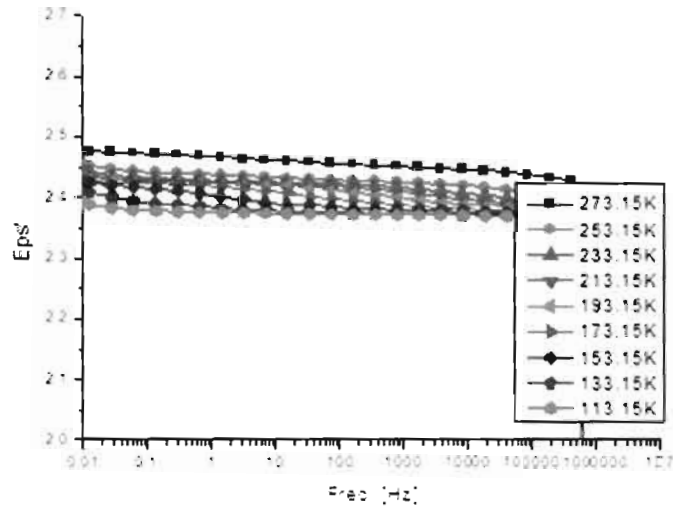


Figura 5