



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00816

(22) Data de depozit: 28/11/2019

(41) Data publicării cererii:
28/05/2021 BOPI nr. 5/2021

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• PRUNĂ ALINA, STR. LABORATOR,
NR 134, BL. S22, AP.42, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **STRUCTURĂ DE ELECTROD CONDUCTOR, ACOPERIRE
HIBRIDĂ DE OXID DE GRAFENĂ, NANOCONURI
DE CARBON ȘI POLIPIROL ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE
A UNUI ELECTROD CONDUCTOR**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o structură de electrod conductor realizat prin acoperire hibridă cu oxid de grafenă - nanoconuri de carbon - polimer conductor și la un procedeu de obținere a electrodului. Structura conform invenției este formată dintr-un substrat non - conductor realizat din material textil din fibră de bumbac, ceramică sau alte materiale asemenea și o acoperire hibridă alcătuită dintr-un prim strat hibrid de oxid de grafenă - nanoconuri de carbon, unde nanoconurile de carbon au un perete unic și pot avea o lungime cuprinsă între 30...50 nm și un diametru variabil cuprins între 5 nm la bază și 2 nm la vârf și un al doilea strat de polimer conductor care poate fi polipirol sau alți polimeri conductori. Procedeu conform invenției are următoarele etape:

a) pregătirea substratului non - conductor în baie de ultrasunete timp de 10 min. prin imersie în acetonă, alcool etilic și apă distilată,

b) pretratarea substratului non - conductor cu un film metallic prin depunere autocatalitică prin pulverizare cu aer comprimat în trei pași, uscarea la 60°C timp

de 1,5 ore după pulverizarea unei cerneli autocatalitice, urmată de activarea catalizatorului la 150...200°C timp de 2...4 ore și depunerea filmului metallic de Ni - Mo - P prin imersie într-o baie de depunere,

c) depunerea unei acoperiri hibride stratificate de oxid de grafenă - nanoconuri de carbon - polipirol în 1...3 serii de imersare a substratului în dispersia hibridă oxid de grafenă - nanoconuri de carbon timp de 15 min. urmată de uscare la 60°C timp de 1 oră, urmată de reducere chimică într-o soluție de acid ascorbic în raport masic oxid de grafenă: acid ascorbic de 1: 10 la o temperatură de 80°C timp de 1 oră și depunerea electrochimică a unui al doilea film de polipirol dintr-o soluție de 0,1 M paratoluensulfonat de sodiu care conține 0,1 M pirol și 20 mM dodecilsulfat de sodiu, prin baleierea potențialului în domeniul 0...1 V, pentru 30 cicluri.

Revendicări: 3
Figuri: 3



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2019 816
Data depozit 28-11-2019

DESCRIEREA BREVETULUI DE INVENȚIE

Titlu: Structura de electrod conductor, acoperire hibrida de oxid de grafena, nanoconuri de carbon si polipirol si procedeu de obținere a unui electrod conductor

Prezenta invenție se refera la un procedeu prin care se face functional un substrat non-conductor si anume prin acoperirea lui cu un film hibrid oxid de grafena - polipirol in scopul imbunatatirii performantelor electrochimice pentru aplicatii in dispozitive de stocare de energie portabile.

Textilele electronice sau asa-zisele textile inteligente au cunoscut un avans rapid in ultimii ani, indus de potentialul lor pentru sisteme de stocare de energie portabile precum si alte dispozitive precum biosenzorii, pielea artificiala sau generarea de caldura. Materialul textil reprezinta substratul ideal pentru aceste domenii datorita structurii poroase, a proprietatilor elastice inerente si a costurilor scazute de mentenanta iar bumbacul este unul din cele mai utilizate materiale textile.

Abordarile curente de obtinere a electrozilor textili conductori implica incorporarea nanomaterialelor de carbon. Dintre acestea, nanotuburile de carbon prezinta capacitanta inerenta scazuta ceea ce limiteaza aplicatia practica in stocarea de energie si, in plus, solicita utilizarea de lianti din cauza dificultatilor de dispersare a acestora. Oxidul de grafena prezinta o arie superficiala imbunatatita si este decorat cu grupări funcționale de oxigen ce pot fi exploatate pentru o mai buna dispersabilitate in solutii apoase. CN109183459 (A) propune o metoda de finisare a produselor textile de bumbac prin imersie intr-o dispersie de oxid de grafena urmat de un procedeu de fixare a oxidului de grafena. Documentul CN109594328 (A) prezinta un procedeu de finisare a unui material din amestec poliester-bumbac cu oxid de grafena prin secvente de impregnare si reducere. Documentul CN109267316 (A) prezinta un procedeu de finisare a unui material textil de bumbac/matase pentru dispozitive electronice portabile prin tamponare cu o solutie apoasa de oxid de grafena fluorurat urmata de reducerea oxidului de grafena. Documentul N108867031 (A) prezinta un procedeu de imbunatatire a conductivitatii unui material textil de bumbac prin impregnarea acestuia intr-o solutie apoasa de oxid de grafena de concentratie 0.5...2mg/ml timp de 2h, controland raportul baii la 1:20, dupa de a fost in prealabil modificat cu anioni si periodat de sodiu.

Folosite singure, nanomaterialele de carbon au o utilizare limitata ca electrozi flexibili pentru dispozitive de stocare de energie. Performanta acestor electrozi se poate imbunatati utilizand prin hibridizare cu polimeri conductori, care pot contribui cu pseudocapacitanta lor. Documentul CN108914583 (A) prezinta un procedeu de obtinere a unui material textil de bumbac modificat cu polipirol/argint cu conductivitate imbunatatita prin grefarea cu agent de cuplare silanic la suprafata materialului textil care sa permita formarea stratului de polipirol.

Proprietatile acoperirii hibride nanomaterial de carbon-polimer conductor precum porozitatea, conductivitatea, aria activa influenteaza in mod direct proprietatile electrochimice in vederea aplicarii in dispozitive de stocare de energie. O abordare obisnuita pentru controlul morfologiei, dimensiunilor și structurii materialului hibrid este cea a depunerii electrochimice a acestuia. Depunerea electrochimica este o procedură de obținere extrem de versatilă și economică care permite un control ridicat asupra proprietatilor materialului imobilizat la substrat prin intermediul condițiilor electrochimice, in condiții de presiune atmosferică și temperatură joasă, dar care solicita un substrat conductor. Posibilitatea de obținere de polimer conductor prin folosirea procedurii prin electrodepunere chimică la suprafața substrat textil a fost demonstrata (Qi Xu, Meixia Li, Peng Yan, Chengzhuo Wei, Lingling Fang, Wei Wei, Haifeng Bao, Jie Xu, Weilin Xu, Polypyrrole-coated cotton fabrics prepared by electrochemical polymerization as textile counter electrode for dye-sensitized solar cells, Organic Electronics 29 (2016) 107-113). Substratul textil de bumbac a fost in prealabil metalizat prin depunere autocatalitica de Ni apoi o acoperire de polipirol a fost depusa electrochimic la curent constant. Astfel, s-a obtine un electrod textil conductor usor si flexibil. Hibridizarea nanomaterialelor de carbon cu polimer conductor se poate realiza electrochimic prin diverse metode, cea mai obisnuita fiind cea a imobilizarii fizice a nanomaterialului de carbon in matricea polimerica pe masura ce aceasta se obtine. Prin aceasta abordare inasa, oxidul de grafena prezinta proprietati izolatoare, deoarece este decorat cu grupari functionale de oxigen. Pentru proprietati electrochimice imbunatatite, oxidul de grafena necesita un procedeu de reducere.

Un obiectiv al acestei inventii este de a defini un procedeu prin care se poate face functional un substrat non-conductor, prin acoperirea lui cu un film hibrid de oxid de grafena – nanoconuri de carbon – polipirol, procedeu cu avantaje economice si care permite controlul proprietatilor electrochimice ale electrodului modificat pentru aplicatii in supercondensatori. Un alt obiectiv al acestei inventii este de a produce o acoperire hibrida stratificata care sa acopere un substrat non-conductor si care datorita proprietatilor face functional substratul, rezolvand simultan problemele in dispozitivele de stocare a energiei, si anume conductivitate, arie superficiala activa si capacitanta imbunatatite

Referitor la procedeu de obtinere a electrodului conductor, prezenta invenție prezinta avantajele: permite obtinerea de electrozi conductori la scala larga; permite depunerea de film hibrid cu un consum redus de material; confera o buna aderenta acoperirii la substrat; pastreaza morfologia suprafetei substratului, proprietățile specifice ale electrodului și implicit funcționalitatea se pot modifica prin alegerea condițiilor de lucru pentru fiecare pas al procedului.

Referitor la electrodul conductor obtinut, avantajele inventiei sunt: conductivitate imbunatatita, capacitanta imbunatatita, rezistenta la coroziune, cost redus.

Se da un exemplu de realizare al inventiei, în legătură și cu fig. 1...3, care reprezintă:

-fig. 1 - noua structura de electrod conductor propusa;

-fig. 2 - spectrul de difracție cu raze X al substratului non-conductor metalizat conform inventiei, unde substratul este material textil din fibra de bumbac;

-fig. 3 - micrografia prin baleiaj de electroni a acoperirii hibride depuse la suprafata unui substrat non-conductor textil din fibra de bumbac, conform invenției;

Substratul non-conductor (1) poate fi din material textil dar si alt tip de material non-conductor precum ceramica. El este acoperit cu un film hibrid stratificat (2), dupa ce este in prealabil modificat prin depunere autocatalitica cu un film metalic. Filmul hibrid stratificat (2) este format din oxid de grafena hibridizat cu nanoconuri de carbon si un polimer conductor care poate fi polipirol dar si alt polimer conductor.

Modul de lucru:

1. Se pregateste substratul non-conductor pentru acoperire: se curata substratul in 3 pasi in baie de ultrasunete timp de 10 minute: curatare in acetona, alcool etilic si apa distilata. La final se usuca la 60 °C timp de 1.5 ore.

2. Se pre-trateaza substratul non-conductor cu un film metalic Ni-Mo-P prin depunere autocatalitica pentru a imbunatati aderența acoperirii hibride oxid de grafena – nanoconuri de carbon -polipirol si a forma un substrat conductor.

- Se obtine cerneala catalitica: prin adaugarea unei dispersii de 1 g rasina butiral polivinilica Butvar B-98 in 50 mL izopropanol omogenizata prin agitare timp de 2 ore peste o solutie de 0.19 g acetat de Pd in 0.5 mL hidroxid de amoniu. Cerneala obtinuta se omogenizeaza timp de 24 ore la 250 rotatii pe minut;
- Se acopera substratul cu cerneala catalitica: se efectueaza 3 pasi de pulverizare cu aer comprimat, substratul este uscat la 60 °C timp de 1.5 ore dupa fiecare pulverizare;
- Se activeaza catalizatorul la 150...200 °C timp de 2...4 ore;
- Se depune filmul metalic Ni-Mo-P: substratul acoperit cu catalizator este imersat in baia de depunere care consta in 7 g L⁻¹ NiSO₄, 3.9 g L⁻¹ Na₂MoO₄ care are rol de precursor metalic, 10 g L⁻¹ NaH₂PO₂ cu rol de agent reductor, 10.0 g L⁻¹ C₆H₁₂O₇ si 15 g L⁻¹ Na₂C₄H₄O₆, ce au rolul de agenti de stabilizare si NH₄OH cu rol de agent de complexare. Depunerea autocatalitica se efectueaza la pH 10, 80 °C timp de 30 min si sub agitare magnetica la 300 rpm.

3. Se modifica electrodul metalizat obtinut la pasul 2 cu o acoperire hibrida stratificata oxid de grafena- nanoconuri de carbon – polipirol:

- Se obtine dispersia hibrida oxid de grafena – nanoconuri de carbon: se adauga nanoconuri de grafena caracterizate prin faptul ca au perete unic, lungime 30-50 nm și diametru variabil, la baza 5 nm iar la varf 2 nm, peste o dispersie 1.3 mg/mL oxid de grafena omogenizata in prealabil in baie de ultrasunete timp de 15 minute, unde raportul masic oxid de grafena:nanoconuri de carbon este de 1:1...1:2.5. Dispersia hibrida se omogenizeaza in baie de ultrasunete timp de 15 minute;
- Se acopera substratul metalizat cu filmul hibrid oxid de grafena-nanoconuri de carbon in baie de ultrasunete in 1...3 serii de imersie a substratului in dispersia hibrida oxid de grafena – nanoconuri de carbon timp 15 minute urmata de uscare la 60 °C timp de 1 ora;
- Se imerseaza substratul modificat cu filmul hibrid oxid de grafena-nanoconuri de carbon intr-o solutie de acid ascorbic, unde raportul masic oxid de grafena:acid ascorbic este 1:10, temperatura este 80 °C timp de 1 ora; se obtine un electrod modificat cu film hibrid oxid de grafena-nanoconuri de carbon, unde oxidul de grafena este redus chimic;
- Se depune un film de polimer conductor la suprafata electrodului modificat cu filmul hibrid oxid de grafena-nanoconuri de carbon redus chimic: se utilizeaza un sistem electrolitic cu 3 electrozi, unde electrolitul este o solutie de 0.1M para-toluensulfonat de sodiu ce contine 0.1 M pirol si 20mM dodecilsulfat de sodiu, electrodul de lucru este electrodul modificat cu film hibrid oxid de grafena-nanoconuri de carbon redus chimic, contra-electrodul este o placa de Pt iar electrodul de referință este electrodul de Ag/AgCl in solutie saturata de KCl. Electrodepunerea polipirolului se realizeaza prin baleierea potentialului in domeniul 0-1 V, pentru 30 cicli.

Structura de electrod conductor are aspectul din figura 1, unde substratul non-conductor este acoperit cu un film hibrid stratificat (2) ce contine oxid de grafena, nanoconuri de carbon si polimer conductor.

In tabel sunt prezentate valorile capacitantei obtinute prin metoda voltametriei ciclice intr-o solutie 0.5 M sulfat de sodiu in domeniul de potential -0.1-0.7V la o viteza de baleiere de 50 mV/s, pentru diferite structuri de electrozi conductori realizati conform inventiei:

Structura	Conditii	Capacitanta (mF/cm ²)
Substrat din fibra de bumbac acoperit cu strat metalic Ni-Mo-P	Conform procedului	0.042
Substrat din fibra de bumbac acoperit cu strat metalic Ni-Mo-P si apoi modificat cu un film de oxid de grafena si un al doilea strat de	Filmul de oxid de grafena obtinut conform procedului prin aplicare a 1 serie de imersie/uscare	4.75

polipirol		
Substrat din fibra de bumbac acoperit cu strat metalic Ni-Mo-P si apoi modificat cu un film de oxid de grafena si un al doilea strat de polipirol	Filmul de oxid de grafena obtinut conform procedului prin aplicare a 3 serii de imersie/uscarea	17.5
Substrat din fibra de bumbac acoperit cu strat metalic Ni-Mo-P si apoi modificat cu un film hibrid de oxid de grafena – nanoconuri de carbon si un al doilea strat de polipirol	Filmul hibrid de oxid de grafena-nanoconuri de carbon, cu raport masic oxid de grafena:nanoconuri de carbon de 1:2.5 obtinut conform procedului prin aplicare a 3 serii de imersie/uscarea	30

Titlu: Structura de electrod conductor, acoperire hibrida de oxid de grafena, nanoconuri de carbon si polipirol si procedeu de obtinere a unui electrod conductor

Revendicări

1. **Procedeu** prin care se face functionala suprafata unui substrat non-conductor, prin acoperirea lui cu un film hibrid stratificat conductor, **procedeu caracterizat prin aceea ca are urmatoarele etape: (a) pregatirea substratului non-conductor (1)** in 3 pasi in baie de ultrasunete timp de 10 minute prin imersie in: acetona, alcool etilic si apa distilata, parametri ce se adapteaza in functie de natura materialului; **(b) pre-tratarea substratului non-conductor cu un film metalic prin depunere autocatalitica (3)** prin pulverizarea cu aer comprimat in 3 pasi si respectiv uscarea la 60 °C timp de 1.5 ore dupa fiecare pulverizare a unei cerneli catalitice obtinute prin adaugarea unei dispersii de 1 g rasina butiral polivinilica Butvar B-98 in 50 mL izopropanol omogenizata timp de 2 ore peste o solutie de 0.19 g acetat de Pd in 0.5 mL hidroxid de amoniu si omogenizarea timp de 24 ore la 250 rotatii pe minut, urmata de activarea catalizatorului la 150...200 °C timp de 2...4 ore si depunerea filmului metalic Ni-Mo-P prin imersie intr-o baie de depunere formata din 7 g L⁻¹ NiSO₄, 3.9 g L⁻¹ Na₂MoO₄, 10 g L⁻¹ NaH₂PO₂, 10.0 g L⁻¹ C₆H₁₂O₇, 15 g L⁻¹ Na₂C₄H₄O₆ si NH₄OH, ajustata la pH 10, la o temperatura de 80 °C timp de 30 min si sub agitare magnetica la 300 rpm; **(c) depunerea unei acoperiri hibride stratificate oxid de grafena- nanoconuri de carbon – polipirol (2)** prin depunerea unui **prim film de oxid de grafena-nanoconuri de carbon (4)** in 1...3 serii de imersie/uscarea a substratului, unde imersia se realizeaza intr-o dispersie hibrida oxid de grafena – nanoconuri de carbon timp 15 minute in baie de ultrasunete iar uscarea in aer la 60 °C timp de 1 ora, dispersia fiind obtinuta prin adaugarea de nanoconuri de grafena peste o dispersie 1.3 mg/mL oxid de grafena in raport masic oxid de grafena:nanoconuri de carbon de 1:1...1:2.5 si omogenizarea in baie de ultrasunete timp de 15 minute **urmata de reducere chimica** intr-o solutie de acid ascorbic in raport masic oxid de grafena:acid ascorbic de 1:10 la o temperatura de 80 °C timp de 1 ora **si depunerea electrochimica a unui al doilea film de polipirol (5)** dintr-o solutie de 0.1M paratoluensulfonat de sodiu ce contine 0.1 M pirol si 20mM dodecilsulfat de sodiu, prin baleierea potentialului in domeniul 0-1 V, pentru 30 cicli, celula electrochimica continand un contra-electrod de Pt si electrod de Ag/AgCl in solutie saturata de KCl drept electrod de referință.
2. **Compozitia acoperirii hibride** depuse la suprafata substratului non-conductor conform revendicarii 1, **caracterizata prin aceea ca este alcatuita dintr-un prim strat hibrid (a) de oxid de grafena-nanoconuri de carbon**, unde nanoconurile de carbon ca au perete unic si pot fi in lungime de 30-50 nm și diametru variabil in

lungime, la baza 5 nm iar la varf 2 nm dar si in alte dimensiuni si **un al doilea strat (b) de polimer conductor** care poate fi polipirol dar si alti polimeri conductori.

3. **Structura de electrod conductor** destinata utilizarii in stocarea de energie, **caracterizata prin aceea ca** este formata dintr-un substrat non-conductor care poate fi material textil din fibra de bumbac **dar si alt tip de substrat non-conductor** precum ceramica si o acoperire hibrida de oxid de grafena-nanoconuri de carbon-polimer conductor ce are compozitia conform revendicarii 2 si este depusa conform revendicarii 1.

2

2	acoperire hibrida oxid de grafena-
1	nanoconuri de carbon-polimer conductor substrat non-conductor

Figura 1.

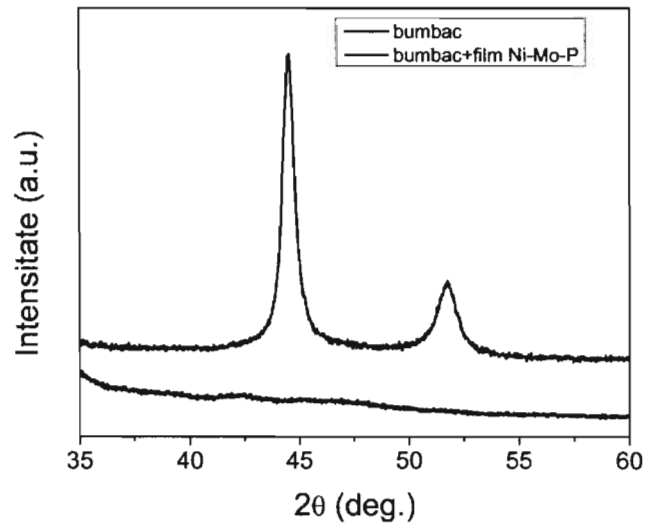


Figura 2



Fig.3

20