



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2021 00650**

(22) Data de depozit: **27/10/2021**

(41) Data publicării cererii:  
**28/04/2023** BOPI nr. **4/2023**

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
TEXTILE ȘI PIELĂRIE - BUCUREȘTI,  
STR. LUCREȚIU PĂTRĂȘCANU NR. 16,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **AILENI RALUCA MARIA,  
PIAȚA VOIEVOZILOR NR. 25, BL.A12, ET.4,  
AP.18, IAȘI, IS, RO;**  
• **TOMA DOINA, STR. AUREL BOTEA,  
NR. 9, BL. B5, SC.1, AP. 15, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **CHIRIAC LAURA, ȘOS. PANTELIMON  
NR.291, BL.9, SC.A, ET.9, AP.35,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **MATERIALE DE ELECTROD COMPOZITE PE BAZĂ  
DE GRAFIT**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materialele compozite de electrozi pe bază de grafit, care utilizează pelicule polimerice pe bază de matrice polimerică PVA și la un procedeu de obținere a acestora, electrozii fiind utilizați pentru realizarea capacitorilor, bateriilor, senzorilor și a altor aplicații tehnice pentru electronică. Materialele compozite conform invenției sunt obținute într-o singură etapă prin amestecarea cu ajutorul unui agitator mecanic timp de 10...20 minute a următoarelor două grupe de componente după cum urmează:

a) grafit, soluție de alcool polivinilic și apă distilată, obținându-se o pastă electroconductivă cu următorul conținut exprimat în procente masice: 80...85% soluție de PVA și 20...15% grafit și

b) grafit, aluminiu și soluție de alcool polivinilic, obținându-se o pastă electroconductivă cu următorul conținut exprimat în procente masice: 71...73% soluție

PVA, 10...7% grafit și 19...20% aluminiu. Procedeu de obținere a materialelor compozite funcționalizate conform invenției constă în depunerea unei pelicule polimerice pe suprafața unei țesături realizată 100% din bumbac, care în prealabil a fost pregătită prin fierbere - albire și clătiri succesive, prin procedeu de imprimărie directă sau raclării a celor două paste electroconductive și uscare liberă la o temperatură cuprinsă între 16...18°C timp de 24 ore, urmată de reticulare la temperatura de 100...105°C timp de 5...10 minute, utilizând un sistem de încălzire pe bază de rezistențe electrice, obținându-se materiale compozite de electrod cu proprietăți electroconductive având rezistență electrică de suprafață cuprinsă între  $10^3...10^5 \Omega$ .

Revendicări: 5



f

## DESCRIERE

## Materiale de electrod compozite pe bază de grafit

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <u>a 2021 00650</u>
Data depozit <u>27-10-2021</u>

Invenția se referă la materiale de electrod compozite pe bază de grafit cu proprietăți electroconductive, procedeul de realizare a materialelor de electrod compozite utilizând pelicule polimerice pe bază de matrice polimerică PVA și grafit sau pe bază de matrice polimerică PVA, grafit și aluminiu, și compoziția chimică a filmelor polimerice. Materialele de electrod compozite sunt destinate realizării de electrozi pentru condensatori, baterii, senzori și aplicațiilor tehnice pentru electronică.

Materialele de electrod compozite sunt obținute într-o singură etapă:

1. Depunerea unui peliculei polimerice  $S_B$  (pe bază de matrice polimerică PVA și grafit) sau a unei pelicule polimerice  $S_C$  (pe bază de PVA, grafit și aluminiu) pe țesătura  $S_A$  din bumbac 100% prin procedeul raclării sau imprimării directe, rezultând suprafața  $S_{A1}$  sau  $S_{A2}$  funcționalizată.

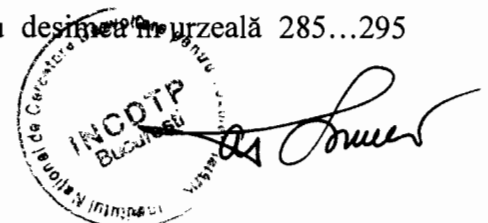
Astfel, pe țesătura  $S_A$  se depune o peliculă polimerică ( $S_B$ ) conținând matricea polimerică PVA și grafit prin raclare sau imprimare directă, sau pelicula polimerică ( $S_C$ ) pe bază de PVA, grafit și aluminiu, urmată de uscare liberă la 16...18°C timp de 24h și de reticulare la 100-105° C, ulterior pregătirii, constând în fierbere-albire și clătiri succesive, și rezultând țesătura funcționalizată  $S_{A1}$  sau  $S_{A2}$ .

Cercetările științifice privind realizarea materialelor de electrod compozite pe bază de grafit evidențiază și utilitatea acestora pentru textile inteligente [1, 2], senzori [3, 4], electrozi pentru supercondensatori și electrozilor pe bază de grafit utilizați pentru tratarea apelor uzate [5, 6].

De asemenea, din literatura științifică se cunoaște faptul că grafitul prezintă o serie de avantaje pentru utilizarea în materiale compozite de electrod, deoarece prezintă conductivitate termică și electrică foarte bună, fiind extrem de rezistent la temperaturi ridicate și foarte rezistent la substanțe chimice [7, 8, 9, 10, 11].

La nivel mondial există brevetele **US3107152A**, **US3174895A**, **US3116975A**, **US5824996A**, **US20140246415A1** și **US20210244332A1** care prezintă invenții de materiale compozite conductive pe bază de grafit depus pe filamente, fire de bumbac, structuri țesute și tricotate prin laminare pentru obținerea de electrozi [12, 13, 14, 15, 16, 17].

Suportul textil  $S_A$  se realizează prin țesere pe mașini de țesut convenționale și are în urzeală fire cu densitatea de lungime 50x2 tex din 100% fibre de bumbac și în bătătură fire cu densitatea de lungime 50x3 tex, din 100% fibre de bumbac cu densitatea de lungime în urzeală 285...295



fire/10 cm, iar în bătătură 90...100 fire/10 cm, cu legatura pânză. Masa pe unitatea de suprafață a țesăturii  $S_A$  este cuprinsă între 475 și 480 g/m<sup>2</sup>.

Procedeul de realizare a materialelor electrodice compozite, conform invenției, se compune din operațiile de pregătire a suportului țesut  $S_A$  constând în curățare alcalină și albire, operația de depunere a peliculei polimerice ( $S_B$ ) sau a peliculei polimerice ( $S_C$ ) pe țesătura  $S_A$  prin procedeul imprimării directe sau raclării urmată de uscare liberă la 16...18°C timp de 24h și de reticulare la 100...105° C timp de 5...10 minute.

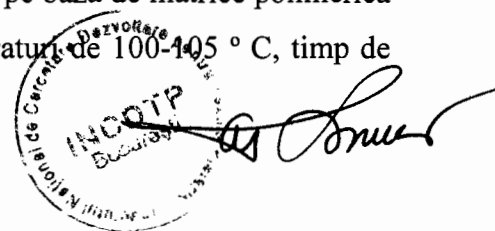
Operația de pregătire a țesăturii  $S_A$  prin procedeul de epuizare, se realizează la un raport de flotă de 1:5...1:10, constând în curățare alcalină cu o soluție care conține 8...10 g/L hidroxid de sodiu 50%, 2...4 g/L carbonat de sodiu, 1...2 g/L agent tensioactiv de udare – spălare neionic, la temperatura de 95...98° C, timp de 60...90 minute, clătiri succesive cu apă fierbinte și caldă, albire cu 10...20 mL/L apă oxigenată 30% p.a., 2...4 g/l hidroxid de sodiu 50%, 1...2 g/L agent tensioactiv de udare – spălare neionic, 0,5...1 g/l agent de stabilizare a apei oxigenate, la temperatura de 95...98° C, timp de 60 minute, clătiri succesive cu apă fierbinte și caldă, neutralizare cu 0,5...1 ml/l acid acetic 60%, uscare prin convecție.

Operațiile de pregătire a suportului țesut  $S_A$  constând în curățare alcalină și albire au ca scop stabilizarea dimensională, îndepărtarea însoțitorilor naturali și tehnologici ai fibrelor și țesăturii, îmbunătățirea hidrofiliei și capacității de absorbție a substanțelor polimerice, astfel încât suportul textil  $S_A$  să devină o suprafață curățată în profunzime și hidrofilă, la care pelicula polimerică  $S_B$  pe bază de matrice polimerică PVA și grafit, sau pelicula polimerică  $S_C$  pe bază de matrice polimerică PVA, grafit și aluminiu, să adere. Pelicula polimerică  $S_B$  pe bază de PVA și grafit sau pelicula  $S_C$  pe bază de PVA, grafit și aluminiu, este depusă pe țesătura  $S_A$ , în strat continuu și uniform și asigură un nivel al rezistenței electrice de suprafață cuprinse între  $10^3...10^5 \Omega$  pe suprafața țesăturii  $S_A$ .

Operația de realizare a materialelor electrodice compozite constă în:

-obținerea țesăturii  $S_{A1}$  sau  $S_{A2}$  funcționalizată prin depunerea peliculei polimerice  $S_B$ , pe bază de matrice polimerică PVA și grafit, sau a peliculei polimerice  $S_C$ , pe bază de matrice polimerică PVA, grafit și aluminiu, urmată de uscare liberă la 16...18°C timp de 24h și reticulare controlată utilizând un sistem de încălzire pe bază de rezistențe electrice, la o temperatură de 100...105 °C, timp de 5...10 minute;

Obținerea suprafeței  $S_{A1}$  electroconductive după depunerea peliculei  $S_B$  electroconductive, pe bază de matrice polimerică PVA și grafit sau a suprafeței electroconductive  $S_{A2}$  după depunerea peliculei  $S_C$  electroconductive, pe bază de matrice polimerică PVA, grafit și aluminiu, se realizează prin reticulare la temperatură de 100-105 ° C, timp de



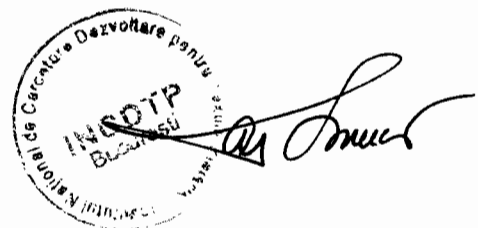
5...10 minute, prin convecție, de preferință utilizând un sistem de încălzire cu aer cald pe bază de rezistențe electrice.

**Invenția prezintă următoarele avantaje:**

- prin procedeele de imprimare directă sau raclare se pot obține materiale de electrod compozite pentru realizarea de electrozilor textili pentru condensatori electrice, baterii, senzori sau aplicații tehnice pentru electronică;
- datorită uscării libere timp de 24 de ore și reticulării termice, pelicula polimerive electroconductive  $S_B$  sau  $S_C$  se fixează pe țesătura  $S_A$  și permite obținerea de materiale de electrod compozite cu proprietăți electroconductive pentru realizarea de electrozi textili având valori ale rezistenței de suprafață cuprinse între  $10^3 \dots 10^5 \Omega$ .
- datorită peliculei polimerice  $S_B$  pe bază de matrice polimerică alcool polivinilic (PVA) și grafit, suprafața textilă devine conductivă sau semiconductoră după reticularea la temperatura de  $100 \dots 105^\circ C$  timp de 5...10 minute. Valorile pentru rezistența de suprafață sunt între  $10^3 - 10^4 \Omega$  pentru pelicula polimerică  $S_B$ , pe bază de PVA și grafit, depus pe țesătura  $S_A$ , respectiv de  $10^5 \Omega$  pentru pelicula polimerică obținută pe baza de grafit și aluminiu  $S_C$  pe țesătura  $S_A$ .
- datorită conținutului de grafit sau/și aluminiu, materialul compozit poate fi utilizat la realizarea unor electrozi textili.
- datorită peliculei polimerice  $S_B$  pe bază de matrice polimerică PVA și grafit, sau peliculei polimerice  $S_C$  pe bază de matrice polimerică PVA, grafit și aluminiu, depuse prin imprimare directă, raclare și reticulate pe suprafața țesăturii  $S_A$ , se obține un compozit cu rezistența electrică de suprafață între  $10^3 - 10^5 \Omega$ .

Caracterul de noutate al invenției constă în aceea că, pelicula polimerică  $S_B$  sau  $S_C$ , este aderentă la suprafața țesăturii  $S_A$  și reticulează la  $100-105^\circ C$ , după 5...10 minute, prezentând valori ale rezistenței electrice de suprafață reduse ( $10^3 \dots 10^5 \Omega$ ), caracteristice materialelor electroconductive cu potențial de utilizare pentru electrozii textili, baterii și condensatori electrice.

De asemenea, caracterul de noutate constă și în utilizarea pentru realizarea materialului de electrod compozit a peliculei polimerice electroconductive  $S_B$  pe bază de PVA și grafit sau a peliculei polimerice  $S_C$  pe bază de PVA, grafit și aluminiu, depuse prin raclare sau imprimare directă pe suprafața țesăturii  $S_A$ .



### Bibliografie

1. Marra, F., Minutillo, S., Tamburrano, A., & Sarto, M. S. (2021). Production and characterization of Graphene Nanoplatelet-based ink for smart textile strain sensors via screen printing technique. *Materials & Design*, 198, 109306.
2. Senthilkumar, R., Pillai, M. M., & Bhattacharyya, A. (2020). Carbon Nanomaterial-Based Conductive Polymeric Nanocomposite Coatings for Smart Textile Applications. In *Nanotechnology in Textiles* (pp. 759-798). Jenny Stanford Publishing.
3. Sibinski, M., Jakubowska, M., & Sloma, M. (2010). Flexible temperature sensors on fibers. *Sensors*, 10(9), 7934-7946.
4. Yi, W., Wang, Y., Wang, G., & Tao, X. (2012). Investigation of carbon black/silicone elastomer/dimethylsilicone oil composites for flexible strain sensors. *Polymer Testing*, 31(5), 677-684.
5. Kong, Y., Yuan, J., Wang, Z., Yao, S., & Chen, Z. (2009). Application of expanded graphite/attapulgite composite materials as electrode for treatment of textile wastewater. *Applied Clay Science*, 46(4), 358-362.
6. Saleh, M., Yildirim, R., Isik, Z., Karagunduz, A., Keskinler, B., & Dizge, N. (2021). Optimization of the electrochemical oxidation of textile wastewater by graphite electrodes by response surface methodology and artificial neural network. *Water Science and Technology*, 84(5), 1245-1256.
7. Tamashausky, A. V. (1998). Graphite. *American Ceramic Society Bulletin*, 77, 102-104.
8. Tian, X., Itkis, M. E., Bekyarova, E. B., & Haddon, R. C. (2013). Anisotropic thermal and electrical properties of thin thermal interface layers of graphite nanoplatelet-based composites. *Scientific reports*, 3(1), 1-6.
9. Luo, X., Chugh, R., Biller, B. C., Hoi, Y. M., & Chung, D. D. L. (2002). Electronic applications of flexible graphite. *Journal of Electronic Materials*, 31(5), 535-544.
10. Thakur, S., Thakur, K. K., & Singh, H. (2017). A review paper on abrasive wear and tribology of graphite. *AGU Int. J. Eng. Technol*, 4, 62-69.
11. Powell, R. W., & Schofield, F. H. (1939). The thermal and electrical conductivities of carbon and graphite to high temperatures. *Proceedings of the Physical Society* (1926-1948), 51(1), 153.
12. Cross, C. B., Ecker, D. R., & Stein, O. L. (1964). U.S. Patent No. 3,116,975. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
13. Gibson, D. W., McGhee, K. B., & Stroup, R. C. (1965). U.S. Patent No. 3,174,895. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
14. Ford, C. E., & Mitchell, C. V. (1963). U.S. Patent No. 3,107,152. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
15. Kochman, A., & Gurevich, A. (1998). U.S. Patent No. 5,824,996. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
16. Wittkowski, T. (2014). U.S. Patent Application No. 14/349,717.
17. Hagihara, Y., & Okuji, S. (2021). U.S. Patent Application No. 16/972,942.



## REVENDICĂRI

1. Compoziția peliculei polimerice  $S_B$  se **caracterizează prin aceea că** este obținută dintr-o pastă electroconductivă cu conținut: 80...85% soluție de PVA și 20...15% grafit.
2. Compoziția peliculei polimerice  $S_C$  se **caracterizează prin aceea că** este obținută dintr-o pastă electroconductivă cu conținut: 71...73% soluție de PVA, 10...7% grafit și 19...20% aluminiu.
3. Procedul de obținere a peliculei polimerice electroconductive  $S_B$  pe bază de matrice polimerică PVA și grafit **conform revendicării 1**, constă în aceea că pelicula polimerică  $S_B$  este obținută prin amestecarea cu ajutorul unui agitator mecanic timp la 10...20 minute a următoarelor componente: grafit, soluție de alcool polivinilic și apă distilată.
4. Procedul de obținere a peliculei polimerice electroconductive  $S_C$  pe bază de matrice polimerică PVA, grafit și aluminiu **conform revendicării 2**, constă în aceea că pelicula polimerică  $S_C$  este obținută prin amestecarea cu ajutorul unui agitator mecanic timp la 10...20 minute a următoarelor componente: grafit, aluminiu și soluție de alcool polivinilic.
5. Materialul de electrod compozit funcționalizat prin depunerea peliculei polimerice  $S_B$  sau a peliculei polimerice  $S_C$  cu proprietăți electroconductive se **caracterizează prin aceea că** este funcționalizat prin aplicarea peliculei  $S_B$ , având compoziția **conform revendicării 1** și fiind obținută **conform revendicării 3**, sau a peliculei polimerice  $S_C$ , având compoziția **conform revendicării 2** și fiind obținută **conform revendicării 4**, pe suprafața țesăturii  $S_A$  prin procedeul imprimării directe sau raclării pe suprafața țesăturii urmată de uscare liberă la 16...18°C timp de 24h, de reticulare la temperatura de 100...105 ° C timp de 5...10 minute, utilizând un sistem de încălzire pe bază de rezistențe electrice, ulterior pregătirii, constând în fierbere-albire, clătiri successive. Procedeul de funcționalizare conduc la obținerea unor materiale de electrod compozite cu proprietăți electroconductive având rezistența electrică de suprafață  $10^3...10^5 \Omega$ , fiind destinate realizării electrozilor textili și aplicațiilor tehnice pentru electronică.

