

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00550

(22) Data de depozit: 08/09/2022

(41) Data publicării cererii:
30/05/2023 BOPi nr. 5/2023

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR. UZINEI
NR. 4, OP RÂUURENI, CP 7,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(72) Inventatori:
• TILIAKOS ATHANASIOS, STR.CALEA LUI
TRAIAN, NR.171, BL.7, SC.D, AP.5,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• RABUGA ROBERT VALENTIN,
STR.CAPORAL HANCIU, NR.33,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• MARINOIU TEODORA ADRIANA,
STR.TUDOR VLADIMIRESCU NR.93, BL.K,
SC.A, ET.2, AP.5, BĂILE GOVORA, VL, RO

(54) **DISPOZITIVE DE SUPERCONDENSATORI 3D BAZATE
PE ARHITECTURA DE UMLERE A SPAȚIULUI FRACTAL
ȘI METODA DE OBȚINERE A ACESTORA PRIN FABRICAȚIE
ADITIVĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la dispozitive de stocare a energiei și la metoda de fabricație a acestora. Dispozitivele de stocare a energiei, conform invenției, cuprind supracondensatoare și condensatoare bazate pe o arhitectură fractală care utilizează mai mulți electrozi încorporați, proiecțiați conform curbei de umplere a spațiului Peano, electrozii fiind realizați prin alungirea proiecției 2D în dimensiunea Z, adică pe înălțime, pentru a crește energia volumetrică și puterea. Dispozitivele de stocare a energiei, conform invenției, sunt realizate prin fabricație aditivă.

Revendicări: 3
Figuri: 8

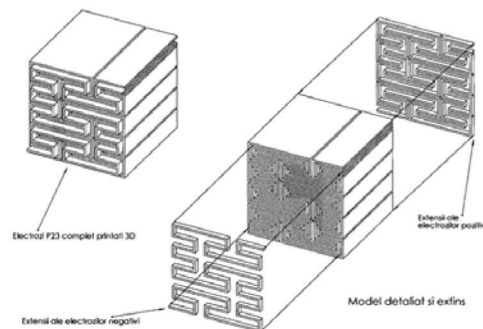


Fig. 6

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



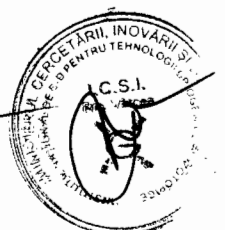
OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	2 2022 SC 550
Data depozit	08-09-2022

60

Documentație tehnică**Dispozitive de supercondensatori 3D bazate pe arhitectura de umplere a spațiului fractal și metoda de obținere a acestora prin fabricație aditivă****Descrierea invenției**

Această invenție se referă la dispozitive de stocare a energiei, adică la supercondensatori, realizate într-un format modular 3D care permite portabilitatea și aplicarea acolo unde și când este necesar, la fel ca și supercondensatorii comerciali. Electrozii supercondensatorilor sunt proiectați conform unei arhitecturi fractale bazate pe curba de umplere a spațiului Peano [1]. Această proiectare asigură o acoperire mai mare a planului 2D (adică o acoperire mai mare decât cea a elementelor de electrozi liniare paralele între ele, precum arhitectura interdigitată convențională a micro-supracondensatoarelor plane, sau a straturilor concentrice rulate într-un cilindru, ca în arhitectura bateriilor comerciale), rezultând astfel suprafețe mai mari de electrozi care contribuie la creșterea capacităților de stocare a energiei. Electrozii dispozitivului 3D sunt realizați prin alungirea fractalilor 2D în dimensiunea Z (adică înălțimea) pentru a crește energia volumetrică și puterea în mod corespunzător. Adică modelare prin depunere fuzionată (FDM) folosind filamente conductoare disponibile în comerț, prin sinterizare selectivă cu laser (SLS) folosind pulberi metalice, prin imprimare FDM sau stereolitografică (SLA) din rășini mixte adecvate. Toate metodele de mai sus pot fi aplicate cu ajutorul imprimantelor 3D disponibile în comerț de tipul corespunzător.

Supercondensatorii sunt dispozitive de stocare a energiei care fac legătura între baterii și condensatorii convenționali. Aceștia pot stoca mai multă energie decât condensatorii și pot furniza puteri mai mari decât bateriile: în mod obișnuit, aceștia stochează de 10 până la 100 de ori mai multă energie pe unitate de volum sau masă decât condensatorii electrolitici, pot accepta și furniza sarcina mult mai rapid decât bateriile și tolerează mult mai multe cicluri de încărcare/descărcare decât bateriile reîncărcabile. Supercondensatorii sunt utilizați în aplicații care necesită multe cicluri rapide de încărcare/descărcare în loc de stocarea compactă a energiei pe termen lung: în automobile, autobuze, trenuri, macarale și lifturi, unde sunt utilizați pentru frânarea regenerativă, stocarea energiei pe termen scurt sau livrarea +instantanee de energie. Unitățile mai mici (micro-supercondensatorii) sunt utilizate ca rezerve de energie pentru memoria statică cu acces aleatoriu (SRAM). Supercondensatorii nu utilizează dielectricul solid convențional al condensatorilor normali, ci formează o capacitate electrostatică cu dublu strat sau o (pseudo)capacitate electrochimică la interfața dintre electrod și un electrolit lichid sau gelificat. Supercondensatorii cu strat dublu electrostatic (EDLC) utilizează electrozi de carbon (sau derivați și alotropii de carbon, de exemplu grafenul) cu capacitate electrostatică cu strat dublu, realizând o separare a sarcinilor într-un strat dublu Helmholtz la interfața dintre suprafața activă a electrodului conductiv și electrolit. Pseudo-condensatorii electrochimici utilizează electrozi de oxizi metalici sau polimeri conductori cu o pseudo-capacitanța electrochimică mare pe lângă capacitatea DL. Pseudo-capacitanța este obținută prin transferul de sarcină de electroni Faradaic cu reacții de redox, intercalare sau electrosorbție între stratul activ și ionii din electrolit [2-14].



În varianta de realizare prezentată aici, aplicăm metode de fabricație aditivă (imprimare 3D) pentru a adăuga o înălțime considerabilă la designul Peano de electrozi multipli încorporați. Acest lucru are ca rezultat supercondensatoare modulare 3D cu dimensiuni la nivel macro (de ordinul centimetrelor pentru dispozitivele cubice simetrice), depășind nivelul micro al realizării anterioare și având ca rezultat un concept și o aplicație radical diferite. Supercondensatorii 3D fractali sunt concepuți să stocheze și să livreze o putere și o energie mult mai mari decât predecesorii lor micro-supercondensatorii, în timp ce a treia dimensiune adăugată permite o mai mare libertate în plasarea colectorului de curent, eliminând astfel problemele legate de pierderile rezistive ridicate care au afectat versiunile 2D. Noile modele sunt ideale pentru aplicații care necesită un conținut mai mare de energie și putere, cum ar fi frânarea regenerativă și sursele de energie secundare, și, prin urmare, nu mai pot fi descrise ca fiind microelectronice, aparținând în schimb domeniului bateriilor și supercondensatorilor de dimensiuni comerciale.

Descrierea detaliată a invenției

-Principii de proiectare

Arhitectura convențională pentru micro-supercondensatorii plani bazați pe electrozi liniari paraleli (interdigitați) introduce un efect de capacitate distribuită, modelat ca o rețea de scară finită care stabilește un circuit echivalent de celule de condensator formate pe perechi succesive de electrozi [9]. Capacitatea totală este dată de formula:

$$C_{1,2} + C_{2,3} + \dots + C_{N-1,N} = \sum_{n=1}^{N-1} C_{n,n+1} = \sum_{n=1}^{N-1} \frac{C_n C_{n+1}}{C_n + C_{n+1}} = \frac{N-1}{2} C_n \quad (1)$$

unde C_n reprezintă capacitatea unui singur electrod dintr-un total de N electrozi. În această configurație, fiecare cuplu de electrozi corespunde la doi electrozi conectați în serie [8]. Astfel, capacitatea totală a matricei crește odată cu numărul de electrozi proporțional cu $(N-1)/2$.

În conformitate cu modelul Helmholtz simplificat care descrie separarea sarcinilor la interfața electrod-electrolit ce formează o capacitate cu dublu strat C_H , capacitatea totală a unei rețele de N electrozi este proporțională cu lungimea L_0 a unui singur electrod:

$$C_H = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} \Rightarrow C_{total} = \frac{N-1}{2} C_H = \frac{N-1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} \propto \frac{N-1}{2} L_0 \quad (2)$$

unde ϵ_0 este permitivitatea de vid ($8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m), ϵ_r permitivitatea relativă a electrolitului dielectric, S suprafața electrodului și d lungimea Debye aproximând grosimea stratului dublu.

Considerând curbele de umplere a spațiului ca o alternativă la arhitectura convențională, am examinat proprietățile a cinci construcții reprezentative: curbele de umplere a spațiului Peano, Gosper, H-Tree, Hilbert și Moore (**Figura 1**) [1,15-17]. Lungimea euclidiană globală L a fiecărei curbe și rata de creștere a acesteia în raport cu iterațiile succesive sunt derivate din regulile de scalare și de cartografiere pentru fiecare curbă și sunt verificate prin măsurarea directă a lungimilor corespunzătoare ale curbelor compuse cu ajutorul unui software CAD adecvat [18,21]. Lungimile iterațiilor i din Peano sunt cu cel puțin un ordin de mărime mai mari decât cele ale

curbei Hilbert, care se situează pe locul al doilea, iar toate celelalte curbe urmează cu performanțe mai mici. Lungimile acestor curbe și gradul lor de creștere sunt date de:

$$L_{Peano}(i) = 3^i - 3^{-i} \Rightarrow \frac{dL_{Peano}(i)}{di} = 3^{-i} (1 + 3^{2i}) \log 3 \quad (3)$$

$$L_{Hilbert}(i) = 2^i - 2^{-i} \Rightarrow \frac{dL_{Hilbert}(i)}{di} = 2^{-i} (1 + 2^{2i}) \log 2 \quad (4)$$

unde i este iterația pentru care lungimea este calculată. În general, lungimea euclidiană a curbelor de umplere a spațiului crește exponențial cu iterația algoritmului lor, dar curba Peano are cea mai mare rată de creștere datorită algoritmului său de construcție (**Fig.1**). În comparație, lungimea curbei Peano la a treia iterație crește la 8,88 unități, în timp ce curba Hilbert de la a treia iterație crește la 7,88.

Pentru a proiecta aranjamentul de electrozi în plan bazat pe curba Peano, urmăm o abordare diferită față de implementările anterioare ale curbelor de umplere a spațiului ce urmează un design dualist în care electrodul primar constă într-o curbă Hilbert sau Moore și un electrod complementar ce este format ca o reflexie pozitivă-negativă a electrodului primar. Astfel de aranjamente cu electrozi duali au ca rezultat o singură celulă de condensator formată din cei doi electrozi în serie și o capacitate proporțională doar cu $L/2$. Prin urmare, avantajele proiectului de umplere a spațiului sunt atenuate de absența celulelor condensatoare paralele, care reprezintă principalul avantaj oferit de arhitectura interdigitală convențională. În abordarea noastră, încorporăm succesiv doi electrozi complementari pe ambele părți ale electrodului primar prin aplicarea unui design în serie cu un număr total impar de electrozi $N=2k+1$. Electrocul primar constă într-o curbă Peano; electrozii complementari sunt construiți prin transformări afine (scalare anizotropă și reflexie) ale celui primar, prin care raportul dintre segmentele liniare constitutive ale acestora este modificat pentru a compune curbe Peano alternative de lungimi egale (**Fig.2**). Deoarece fiecare pereche de electrozi formează o celulă de condensator, celulele conectate în paralel formând o matrice, această dispunere în serie păstrează avantajele arhitecturii convenționale. De exemplu, un aranjament cu 5 electrozi construit pe cea de-a doua iterație Peano (**Fig.3**) oferă o capacitate totală de:

$$C_{i=2,N=5} = C_{1,2} + C_{2,3} + C_{3,4} + C_{4,5} = \dots = 2C_n \propto 2L_{Peano,i=2} = 2(3^2 - 3^{-2})L_0 = 17.78L_0 \quad (5)$$

unde L_0 este lungimea unitară în funcție de scara de construcție. În comparație, un supercondensator convențional cu o matrice de electrozi paraleli ar avea nevoie de un total de 36 de electrozi pentru a egala capacitatea modelului P25, fiecare electrod având o lungime egală cu lungimea laturii P25 (Ecuțiile 2 și 5). Pe baza metodei de proiectare descrise mai sus, modelele (în format vectorial) pentru versiunile 2D ale ansamblurilor bazate pe a doua și a treia iterație a curbei Peano, care încorporează 3, 5 și 7 electrozi, sunt prezentate ca exemple în **Fig.3**. Proiectele cu iterații mai mari și cu un număr mai mare de electrozi sunt fezabile, dar nu sunt prezentate deoarece proiectele sunt prea mari pentru a încăpea pe o pagină A4.

Aceste modele vectoriale constituie machetele brute ale fundațiilor dispozitivelor 3D. Inițial, acestea au servit drept planuri primare pentru fabricarea micro- supercondensatoarelor 2D pe pelicule flexibile de poliimidă cu ajutorul CNC-urilor cu laser, care necesită modele vectoriale pentru a le ghida funcționarea. Cu toate acestea, pentru imprimarea 3D este nevoie de o formă de proiectare diferită, unde trebuie definite dimensiunile fiecărui element imprimat. În **Fig.4**, reprezentăm

modelele P23 și P25 (de exemplu, P23 este abrevierea de la Peano, a doua iterație, 3 electrozi) utilizând parametri operaționali minimi ai unei imprimante 3D FDM tipice care utilizează un filament cu diametrul de 1,75 mm și o duză de 0,4 mm. Astfel, dimensiunile fiecărui electrod imprimat au fost stabilite la lățimea de 0,4 mm, înălțimea fiecărui strat imprimat fiind definită de setarea de calitate a imprimantei 3D: 0,08, 0,16 și 0,24 mm pentru setările de calitate înaltă, normală și, respectiv, rapidă. Canalele dintre electrozi, care sunt umplute cu electrolit lichid sau gel, sunt, de asemenea, proiectate cu o lățime de 0,4 mm. În **Fig.4**, schițele pentru P23 și P25 sunt desenate la aceeași dimensiune, dar sunt la scări diferite; P23 are o amprentă de 21,2 mm x 21,2 mm, în timp ce P25 este mai mare, cu o amprentă de 35,6 mm x 35,6 mm (toate dimensiunile sunt orientative și sunt calculate pe baza parametrilor utilizați pentru imprimarea 3D, așa cum sunt indicați în secțiunea "Metode și materiale de fabricație").

Dispozitivul 3D complet este construit strat cu strat prin depunerea de material peste stratul anterior, începând cu desenele 2D care formează fundația. În esență, modelele 3D pornesc de la versiunile 2D și apoi alungesc dimensiunea Z prin adăugarea de înălțime. Din motive de simetrie, dispozitivele 3D finale au fost proiectate în formă cubică, așa cum este ilustrat în **Fig.5**. Cu toate acestea, această înălțime poate varia în funcție de cerințele aplicației și pot fi fabricate dispozitive 3D atât de subțiri la scară milimetrică sau lungi la scară metrică – dimensiunea maximă fiind determinată de limitările echipamentului de imprimare 3D.

Polaritatea electrozilor este determinată prin proiectare la prima încărcare a dispozitivului. Deoarece electrozii alternativi trebuie să fie de polaritate opusă, acest lucru duce la împărțirea numărului total de electrozi în două seturi: un set de $k=(N-1)/2$ electrozi de o polaritate și un set de $k+1=1+(N-1)/2$ electrozi de polaritate opusă. De exemplu, pentru P25 cu $N=5$ electrozi în total, 2 pot fi încărcăți pozitiv și 3 pot fi încărcăți negativ (și invers). Capacitățile se vor dezvolta în mod corespunzător între suprafețele opuse ale electrozilor vecini – singurii electrozi care nu pot contribui cu ambele suprafețe pentru capacitate sunt cei externi.

Această împărțire a electrozilor alternativi în pozitivi și negativi simplifică procesul de conectare a acestora la terminale separate care acționează ca și colectoare de curent. Prin alungirea pe o distanță mică doar a electrozilor de o singură polaritate de o parte și de alta (superioară sau inferioară) a corpului principal al dispozitivului, fiecare polaritate poate fi conectată (prin recoacere sau lipire) la o placă de cupru corespunzătoare (**Fig.6**).

Această amplasare a colectoarelor de curent minimizează pierderile rezistive, care au reprezentat o problemă critică pentru versiunile 2D ale supercondensatoarelor fractale. În arhitectura 2D, colectorii de curent au fost conectați la electrozii de polaritatea lor respectivă la capătul lungimii electrozilor, adică în părțile laterale ale dispozitivului. Acest lucru a însemnat că sarcinile colectate în cel mai îndepărtat punct de la colector ar trebui să parcurgă întreaga lungime a electrodului până la sosirea lor la colector. Astfel, au fost înregistrate pierderi rezistive extrem de mari, în special pentru dispozitivele 2D cu iterații ridicate (adică de la 3 și peste, pierderile rezistive consumând 50% din energia disponibilă). Acest lucru a făcut ca arhitectura fractală 2D să fie realizabilă doar la a 2-a iterație (adică cea mai mică). În schimb, arhitectura 3D înregistrează aceleași pierderi rezistive pentru toate sarcinile colectate de-a lungul unui electrod, pierderile fiind cele mai mari la capătul opus al înălțimii electrodului

(atunci când colectorul se află în poziția superioară, sarcinile colectate aproape de partea inferioară a înălțimii electrodului vor prezenta cele mai mari pierderi). Acest lucru menține pierderile rezistive la un nivel minim, în special atunci când materialul pentru electrozi este foarte conductiv.

Ansamblul este completat prin încapsularea într-un capac izolator de 0.8 mm grosime, care este imprimat 3D folosind filament PLA (acid polilactic) (**Fig.7**). Capacul poate glisa peste corpul principal al electrodului și este deschis de sus și de jos pentru a permite accesul la colectorii de curent. Rigiditatea și duritatea capacului pot fi controlate prin ajustarea grosimii pereților sau pot fi utilizate alte materiale. Alternativ, există, de asemenea, opțiunea de a înveli corpul dispozitivului cu o peliculă izolatoare subțire, cum ar fi Kapton.

Metode și materiale de fabricație

Electrolitul conducător de ioni care umple spațiul dintre electrozi se poate baza pe diverse substanțe și este tipic pentru electroliții utilizați în dispozitivele supercondensatoare. Electroliții pot fi anorganici (apoși), cum ar fi soluții de acizi (de exemplu, acid sulfuric), baze (de exemplu, hidroxid de sodiu) sau săruri (de exemplu, clorură de litiu, LiCl), la o molaritate de 1 M. Electroliții pot fi, de asemenea, organici, folosind carbonatul de propilenă sau acetonitrilul ca solvenți și bis(oxalat) borat de litiu sau alți solvenți ca donatori de ioni. Există, de asemenea, opțiunea electroliților solizi, care utilizează fluorura de poliviniliden ca solvent și lichide ionice, cum ar fi BMIM-BF₄. Utilizarea de electroliți organici permite creșterea tensiunii operaționale a dispozitivului (și, prin urmare, a densității maxime de energie) la 3,5 V în loc de 1 V, care este limita pentru electroliții apoși din cauza riscului de electroliză la 1,1 V. Electroliții lichizi, anorganici sau organici, trebuie să fie transformați în gel vâscos, prin adăugarea de alcool polivinilic (PVA) și uscarea (evaporarea) după depunerea pe electrozii dispozitivelor. Introducerea electrolitului, sub orice formă, în interiorul dispozitivului se realizează înainte de atașarea colectorului de curent. În prototipurile testate, am folosit un electrolit apos pe bază de LiCl (1 M), transformat în formă de gel prin PVA.

Pentru fabricarea dispozitivului 3D fractal de supercondensator se pot utiliza o serie de metode, materiale și echipamente de imprimare 3D diferite. De exemplu, modelare prin depunere fuzionată (FDM) folosind filamente conductoare disponibile în comerț, sau sinterizarea selectivă cu laser (SLS) folosind pulberi metalice, sau imprimarea stereolitografică (SLA) din rășini mixte adecvate (de exemplu, metacrilat amestecat cu acid poliamic sau rășină epoxidică fenolică) care pot fi transformate ulterior în materiale de carbon prin laser sau prin piroliză termică.

Pentru fabricarea prototipurilor testate, am ales să folosim cea mai simplă metodă disponibilă, FDM, folosind filamente conductoare disponibile în comerț. Există o varietate de filamente adecvate disponibile pe piață prin intermediul următoarelor companii: Protopasta pe bază de PLA, NinjaTek pe bază de TPU, Sunlu pe bază de ABS, Recreus pe bază de TPU, Amolen pe bază de PLA, 3dk.berlin pe bază de PLA. Cu toate acestea, am folosit unul dintre cele mai noi filamente de pe piață, filamentul conductiv Electrifi de la compania americană Multi3D, care are la bază PLA îmbunătățit cu nanoparticule de cupru. Filamentul Electrifi are cea mai mare conductivitate disponibilă în prezent, ajungând la 0,006 Ohm·cm și poate fi imprimat la temperaturi foarte scăzute, de 130-160 °C.

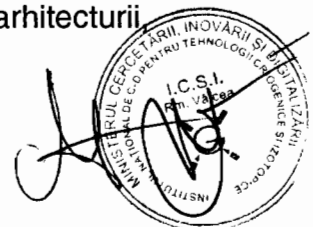
Imprimarea 3D a fost realizată pe o imprimantă 3D Snapmaker 1.0, utilizând software-ul Luban. Parametrii operaționali pentru imprimarea 3D au fost: 130-160 °C de temperatură a duzei, viteză de imprimare de 10-30 mm/s, grosimea peretelui de 0,4 mm, înălțimea stratului de 0,16 mm, rețracția activată și o placă de suport. Modelele au fost plasate cu geometria fractală complicată orientată în jos, astfel încât straturile succesive să fie pur și simplu depuse peste cele anterioare. Acest lucru simplifică și accelerează procesul de imprimare și nu necesită suporturi. Timpii de imprimare variază, fiind nevoie de aproximativ 3 ore pentru cel mai mic model P23 (lungime laterală de 2,1 cm, volumul de 9,261 cm³), până la 45 de ore pentru modelul mare și complicat P33 (lungime laterală de 6,5 cm, volumul de 274,625 cm³).

După ce imprimarea este finalizată, modelul este detașat de la baza imprimantei fără a rupe placa de suport, care este utilizat ca ajutor pentru procesarea ulterioară. Deoarece suprafețele electrozilor tipăriți nu sunt poroase, nu se poate obține o capacitate normală cu dublu strat (DL). Cu toate acestea, un strat subțire de oxid de metal poate fi depus pe suprafețele electrozilor pentru a crea o pseudocapacitanță, care poate crește de 10 ori mai mult decât capacitatea DL. Acest lucru se realizează prin electrodepunere folosind un echipament tipic de laborator potențostat cu o configurație cu 3 electrozi. Modelul imprimat este conectat la electrodul de lucru, care este scufundat într-o soluție apoasă care conține acetat de mangan 0,01 M la 60 °C. Folia de platină servește drept contraelectrod, iar Ag/AgCl drept electrod de referință. Se aplică o densitate constantă de curent de 1 mA/cm² pentru o perioadă de timp determinată pentru a asigura o bună depunere a oxidului de mangan (MnO₂) pe probă. Cantitatea de MnO₂ este controlată prin reglarea timpului de depunere. După electrodepunere, proba este retrasă și spălată cu apă deionizată (DI) pentru a elimina excesul de electrolit și apoi plasată într-un desicator în vid peste noapte.

După electrodepunere, electrolitul sub formă de gel se toarnă în spațiul dintre electrozi și se lasă să se usuce peste noapte. Apoi, colectorul de curent de sus este atașat la extensiile electrozilor de sus, prin recoacerea unei plăci de cupru la 130 °C. Apoi, placa de suport este îndepărtată, iar cel de-al doilea colector de cupru este atașat în partea de jos, în locul plăcii de suport. Apoi, dispozitivul este introdus în carcasa izolatoare. În cele din urmă, dispozitivul este reconectat la potențostat și încărcat cu un curent redus până când se atinge tensiunea operațională completă (1 V pentru LiCl apos, 3,5 V pentru electrolitii organici). Polaritatea electrozilor este selectată în această etapă a încărcării, prin conectarea fiecărui set de electrozi la terminalul pozitiv sau negativ corespunzător al potențostatului.

Indicatori reprezentativi de performanță

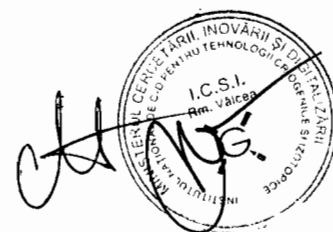
Măsurătorile de performanță pentru supercondensatorii fractali 3D depind de parametri de fabricație și de proiectare (grosimea peretelui, distanța dintre spații) și de materialele utilizate pentru stratul pseudocapacitiv activ și pentru electrolit. Pentru dimensiunile și materialele utilizate la fabricarea prototipurilor, așa cum au fost prezentate mai sus, valorile minime ale capacității înregistrate pentru modelele celei de-a doua iterații au fost: 7,5 F pentru P23, 22 F pentru P25 și 36 F pentru P27. Modelele de a 3-a iterație prezintă valori de capacitate crescute proporțional, începând cu 50 F pentru P23. În general, datorită algoritmului de proiectare a arhitecturii



indicatorii de performanță cresc pe baza unui raport exponențial (1:3:5 pentru numărul de electrozi 3:5:7) [45]. Măsurătorile de putere și energie se formează în mod corespunzător pe baza curenților de descărcare din timpul funcționării dispozitivului.

Avantaje

1. Configurații compacte, simetrice și modulare pentru stocarea energiei, care pot fi adaptate în funcție de aplicație.
2. Capacitate volumetrică crescută, cu parametri corespunzători de performanță energetică și de putere, care se adaptează proporțional cu complexitatea geometrică și cu numărul de elemente electrice încorporate.
3. Capacitate, și parametri corespunzători de putere și energie, care cresc semnificativ mai mult decât sistemele convenționale de același volum și funcție, datorită creșterii suprafețelor active interne ale electrozilor.
4. Capacitate, și parametri corespunzători de putere și energie, care cresc semnificativ mai mult decât alte implementări ale unor arhitecturi similare care utilizează forme geometrice fractale, datorită încorporării mai multor electrozi în locul arhitecturii binare convenționale (un electrod pozitiv și unul negativ).
5. Posibilitatea de a utiliza diverse materiale pentru fabricație, în funcție de tehnologia de imprimare 3D utilizată, de la filamente la pulberi și de la metale la polimeri conductivi, cu proprietăți asociate care influențează performanța produsului final.
6. Posibilitatea de a utiliza diverse materiale pentru prepararea electrolitului, de la soluții anorganice la soluții organice și de la stare lichidă la stare solidă (gel sau chiar ceramică), cu proprietăți asociate care influențează performanța dispozitivelor finale.
7. Posibilitatea de a utiliza diverse materiale pentru prepararea stratului activ de pe suprafețele electrozilor, de la materiale carbonice tipice pentru capacitatea cu dublu strat până la oxizi metalici pentru pseudocapacitanță, cu proprietăți asociate care influențează performanța dispozitivelor finale.
8. Posibilitatea de a utiliza diverse tehnologii și echipamente de imprimare 3D, inclusiv modelare prin depunere fuzionată (FDM), sinterizarea selectivă cu laser (SLS), stereolitografia (SLA), depunerea de metal legat (BMD), imprimarea cu jet de liant etc.
9. Reducerea timpilor de fabricație în comparație cu fabricația substractivă prin convecție (CNC), în funcție de tehnologia de imprimare 3D utilizată, care poate ajunge până la 50% din timpul de prelucrare necesar, cu o reducere semnificativă a utilizării materialelor și a costurilor asociate.
10. Reducerea semnificativă a pierderilor rezistive și a curenților de scurgere datorită amplasării opuse a colectoarelor de curent care nu este afectată de lungimea electrozilor.



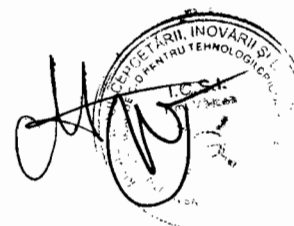
Bibliografie

1. Peano G. Sur une courbe, qui remplit toute une aire plane. *Mathematische Annalen* 1890;36(1):157-60.
2. Gassmann F *et al.* Supercapacitors boost the fuel cell car. *Europhys. News* 2003;34(5):176-80.
3. Portet C *et al.* Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled nanotubes in electrical double layer capacitors. *Carbon* 2007;45(13):2511-8.
4. Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.* 2008;7(11):845.
5. Liu C *et al.* Advanced materials for energy storage. *Adv. Mater.* 2010;22(8).
6. Conway BE. *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. Springer Science & Business Media; 2013.
7. Esfahani MZ, Khosravi M. Stamp-assisted flexible graphene-based micro-supercapacitors. *J. Power Sources* 2020; 462:228166.
8. Béguin F *et al.* Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. *Adv. Mater.* 2014;26(14):2219-51.
9. Chen Q *et al.* Effect of different gel electrolytes on graphene-based solid-state supercapacitors. *RSC Adv.* 2014;4(68):36253-6.
10. Gao H, Lian K. Proton-conducting polymer electrolytes and their applications in solid supercapacitors: a review. *RSC Adv.* 2014;4(62):33091–33113.
11. Yan J *et al.* Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities. *Adv. Energy Mater.* 2014;4(4).
12. Kyeremateng NA *et al.* Microsupercapacitors as miniaturized energy-storage components for on-chip electronics. *Nat. Nanotechnol.* 2017;12(1):7.
13. Tehrani Z *et al.* Large-area printed supercapacitor technology for low-cost domestic green energy storage. *Energy* 2017;118:1313-21.
14. Bueno PR. Nanoscale origins of super-capacitance phenomena. *J. Power Sources* 2019;414:420-34.
15. Hilbert D. Ueber die stetige Abbildung einer Line auf ein Flächenstück. *Mathematische Annalen.* 1891;38(3):459-60.
16. Moore EH. On certain crinkly curves. *Trans. Am. Math. Soc.* 1900;1(1):72-90.
17. Beeler M *et al.* *Memorandum 239*, Artificial Intelligence Lab., MIT, Boston; 1972.
18. Mandelbrot BB. *The fractal geometry of nature*. New York: WH freeman; 1983.
19. Allaart PC, Kawamura K. Dimensions of the coordinate functions of space-filling curves. *J. Mat. Anal. Applic.* 2007;335(2):1161-76.
20. Sagan H. *Space-filling curves*. Springer Science & Business Media; 2012.
21. Prusinkiewicz P, Hanan J. *Lindenmayer systems, fractals, and plants*. Springer Science & Business Media; 2013.
22. Kocarev L, *et al.* *Intelligent computing based on chaos*. Springer; 2009.
23. Samavati H, *et al.* Fractal capacitors. *IEEE J. Solid-State Circuits.* 1998;33(12):2035-41.
24. Aparicio R, Hajimiri A. Capacity limits and matching properties of integrated capacitors. *IEEE J. Solid-State Circuits.* 2002;37(3):384-93.



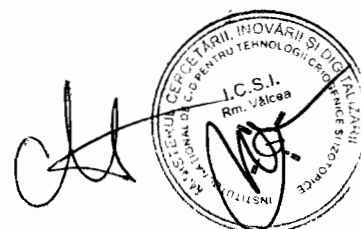

25. Moselhy T *et al.* Investigation of space filling capacitors. In: *Microelectronics, 2003. ICM 2003. IEEE Proc. 15th International Conference 2003* (pp. 287-290).
26. Park BY *et al.* A case for fractal electrodes in electrochemical applications. *J. Electrochem. Soc.* 2007;154(2):P1-5.
27. Werner DH, Werner PL. Frequency-independent features of self-similar fractal antennas. *Radio Sci.* 1996;31(6):1331-43.
28. Werner DH, Ganguly S. An overview of fractal antenna engineering research. *IEEE Antennas Propag. Mag.* 2003;45(1):38-57.
29. Best SR. A comparison of the resonant properties of small space-filling fractal antennas. *IEEE Antennas Wireless Propag. Lett.* 2003;2(1):197-200.
30. Tripathi S *et al.* Ultra-wideband antenna using Minkowski-like fractal geometry. *Microw. Opt. Technol. Lett.* 2014;56(10):2273-9.
31. Chakraborty A, Gupta B. Development of compact 180° phase shifters based on MEMS technology. *Sens. Actuator A Phys.* 2016;247:187-98.
32. Zhou L *et al.* Reflectivity of planar metallic fractal patterns. *Appl. Phys. Lett.* 2003;82(7):1012-4.
33. Wen W *et al.* Subwavelength photonic band gaps from planar fractals. *Phys. Rev. Lett.* 2002;89(22):223901.
34. Hou B *et al.* Three-dimensional metallic fractals and their photonic crystal characteristics. *Phys. Rev. B.* 2008;77(12):125113.
35. Xu S *et al.* Stretchable batteries with self-similar serpentine interconnects and integrated wireless recharging systems. *Nat. Commun.* 2013;4:1543.
36. Fan JA *et al.* Fractal design concepts for stretchable electronics. *Nat. Commun.* 2014;5:3266.
37. Hota MK *et al.* Fractal electrochemical microsupercapacitors. *Adv. Electr. Mater.* 2017; 3(10):1700185.
38. Thekkekara LV, Gu M. Bioinspired fractal electrodes for solar energy storages. *Sci. Rep.* 2017 Mar 31;7:45585.
39. Huang KH *et al.* Study of fractal electrode designs for buckypaper-based micro-supercapacitors. *J. Appl. Phys.* 2019; 125(1):014902.
40. Yun J *et al.* A fractal-designed stretchable and transparent microsupercapacitor as a skin-attachable energy storage device. *Chem. Eng. J.* 2020; 387:124076.
41. Yang L *et al.* Screen-printable and flexible in-plane micro-supercapacitors with fractal electrode design. *Flex. Print. Electron.* 2021; 6(2):025008.
42. Tiliakos A, Varlam M. *Innovative fractal architecture for applications in microelectronics / Arhitectură fractală inovativă pentru aplicații în microelectronică.* Cerere de brevet (în curs de examinare). OSIM. RO A/00509/2021.08.25.
43. Tiliakos A. *Novel material architecture for electrochemical energy storage.* Teză de doctorat, Universitatea din București, România; 2015.
44. Tiliakos A *et al.* Morphic transitions of nanocarbons via laser pyrolysis of polyimide films. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2016;121:275-86.
45. Tiliakos A *et al.* Space-Filling Supercapacitor Carpets: Highly scalable fractal architecture for energy storage. *J. Power Sources.* 2018;384:145-55.





Revendicări

1. Dispozitivele de stocare a energiei 3D, care includ supercondensatoare și condensatoare, bazate pe arhitectura fractală care utilizează mai mulți electrozi încorporați pe baza curbei de umplere a spațiului Peano.
2. Proiectele (arhitectura) pentru dispozitive de stocare a energiei 3D care se bazează pe alungirea pe axa z a proiecției 2D a multiplelor curbe Peano încorporate, care a fost descrisă în cererea noastră anterioară de brevet.
3. Metoda de fabricație bazată pe tehnologia de imprimare 3D, care poate include toate metodele de imprimare 3D relevante și materialele asociate pentru realizarea modelelor, incluzând, de asemenea, toate materialele relevante pentru electroliți sau dielectrici.



49

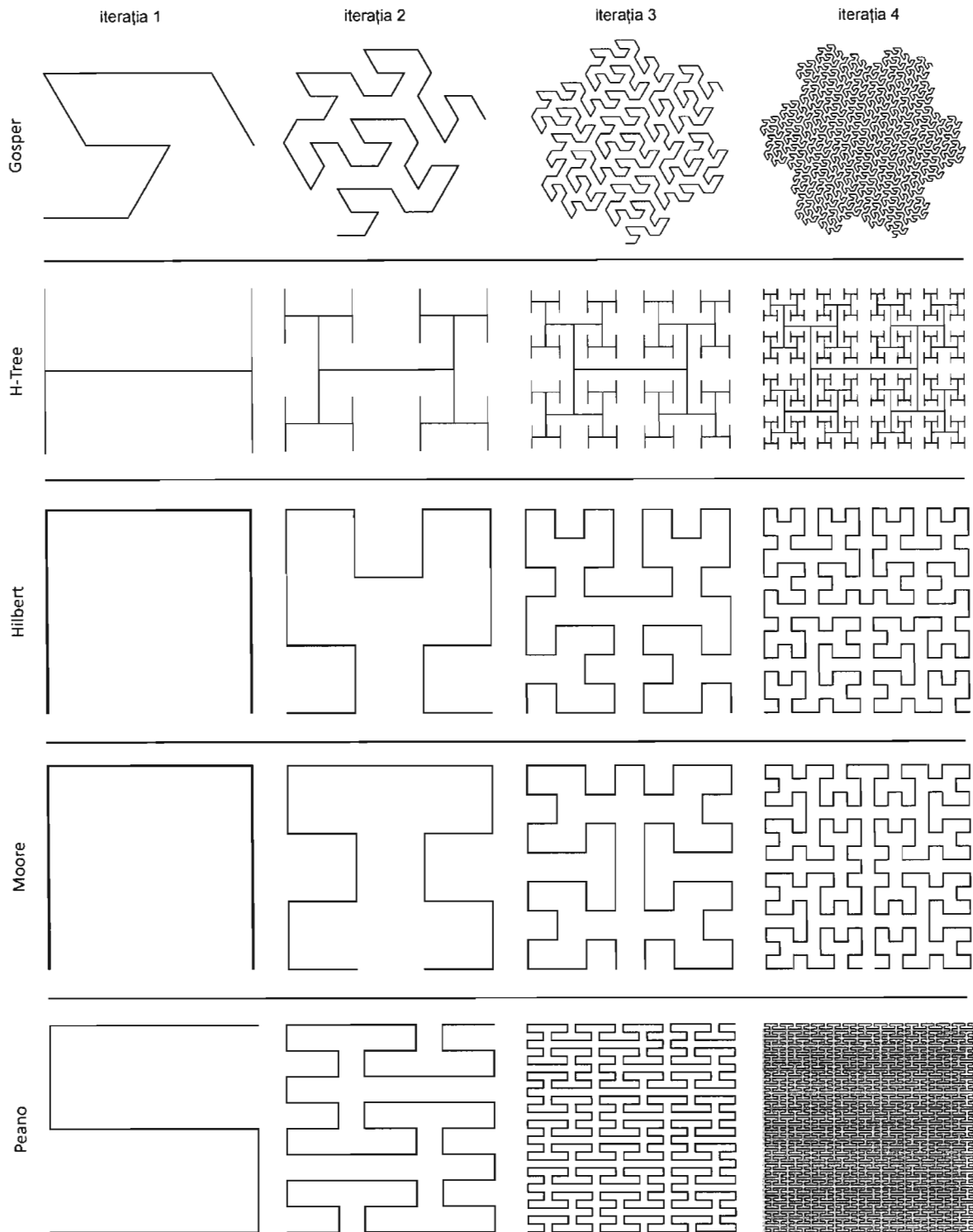


Figura 1. Algoritmi de cartografiere și iterații succesive ale curbelor de umplere a spațiilor H-Tree, Hilbert, Moore și Peano.

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]
 INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETĂRI ȘI ÎNOVĂRI ÎN DOMENIUL ȘTIINȚELOR INFORMAȚIONALE ȘI ALIATE
 I.C.S.I.
 Rm. Văcea

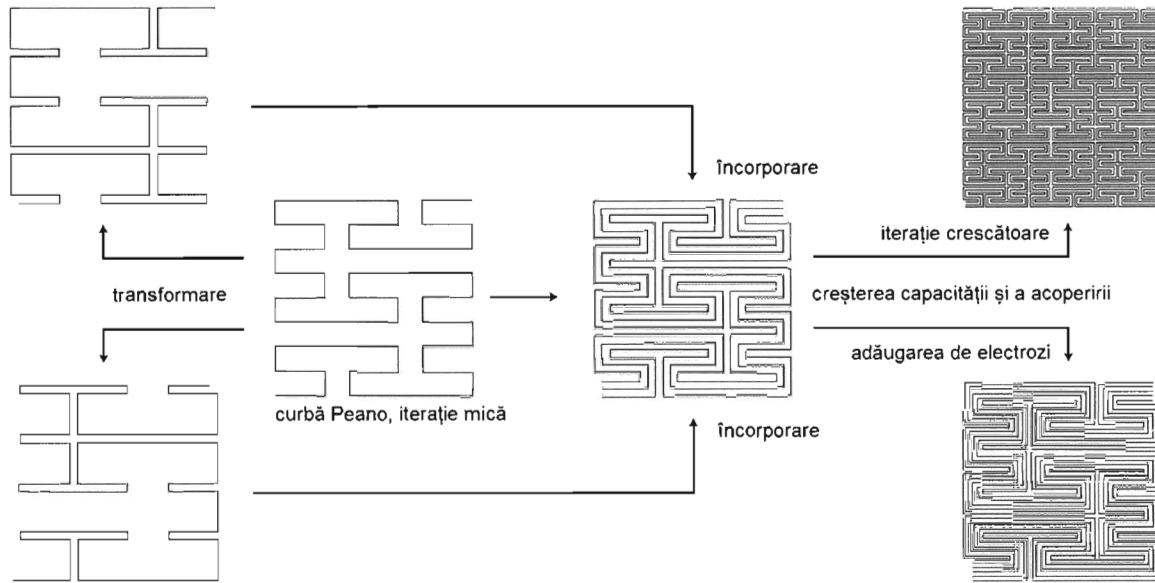


Figura 2. Schemă a principiului de proiectare a arhitecturii fractale bazate pe curba de umplere a spațiului Peano, în formă 2D. Electrozii complementari sunt încorporați în paralel cu electrodul primar. Proiectele cu amprente mai mari și parametri de performanță mai mari se construiesc prin creșterea numărului de electrozi încorporați și/sau prin creșterea iterației curbei Peano. Electrozii sunt reprezentați în format vectorial ca simple linii fără dimensiuni suplimentare.

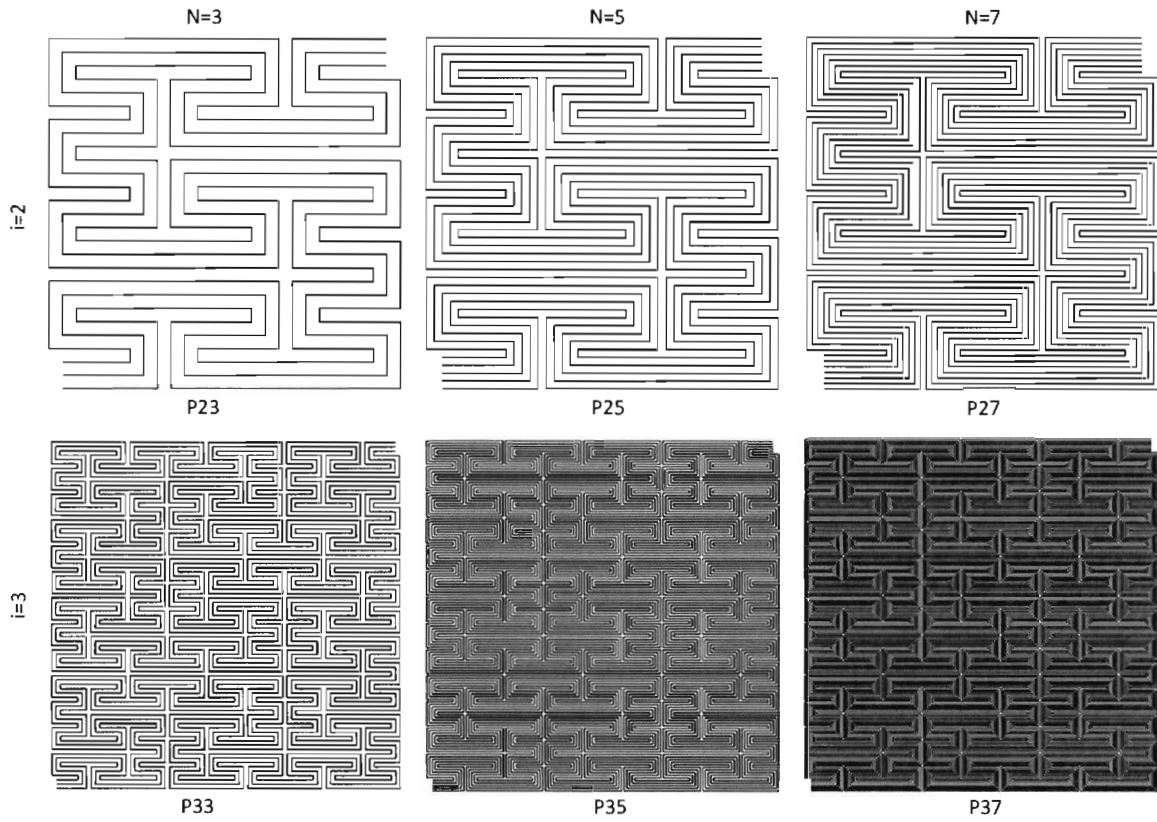
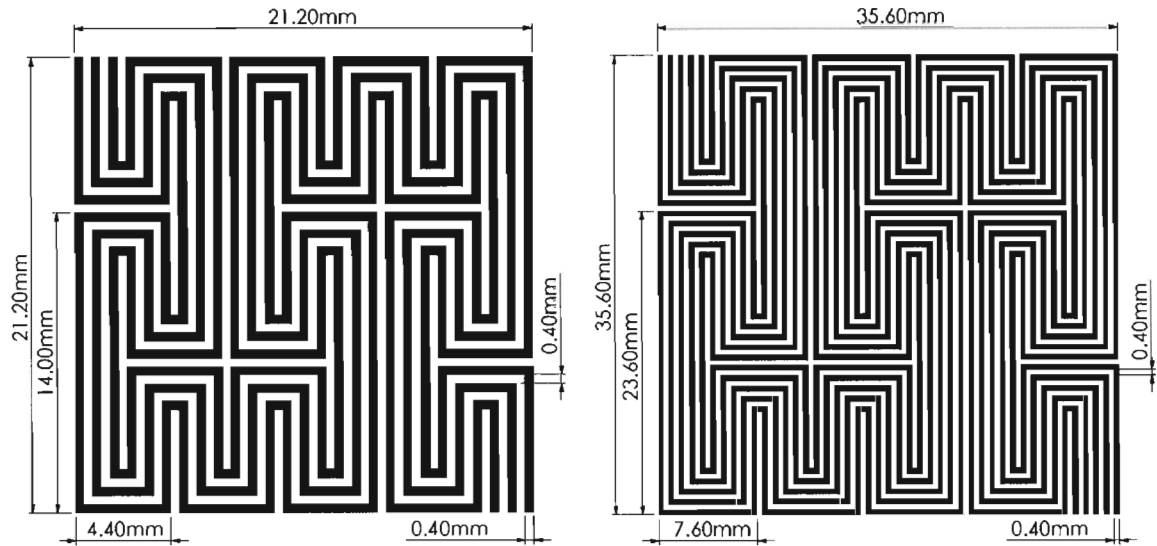


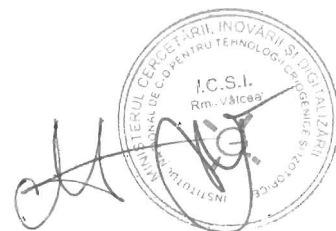
Figura 3. Proiecte bazate pe iterațiile 2 și 3 ale curbei Peano care încorporează un număr din ce în ce mai mare de electrozi (desenele P23, P25, P27, P33, P35, P37). Figurile nu sunt desenate la scară pentru economie de spațiu. Electrozii sunt reprezentați în format vectorial ca simple linii fără dimensiuni suplimentare.



Model 2D P23

Model 2D P25

Figura 4. Schițe ale proiecțiilor 2D care formează bazele (straturile inițiale) pentru modelele P23 și P25 (a doua iterație, 3 și, respectiv, 5 electrozi încorporați). Toate dimensiunile sunt date în conformitate cu parametrii utilizați pentru imprimarea 3D a prototipurilor 3D ale dispozitivelor respective: grosimea peretelui și distanța interspațială la 0,4 mm. Modelele nu sunt desenate la scară pentru economie de spațiu. Electrozii sunt reprezentați în negru, iar spațiile intermediare în alb.



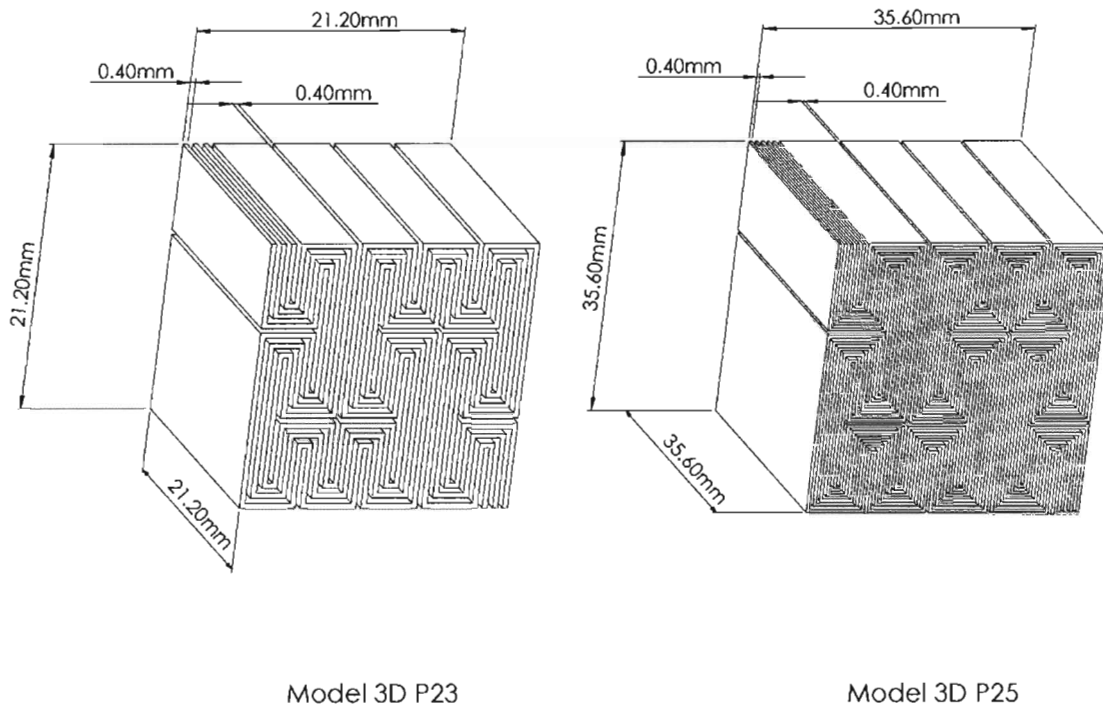


Figura 5. Schițe ale modelelor 3D P23 și P25 (a doua iterație, 3 și, respectiv, 5 electrozi încorporați). Toate dimensiunile sunt date în conformitate cu parametrii utilizați pentru imprimarea 3D: grosimea peretelui și distanța interspațială la 0,4 mm. Modelele nu sunt desenate la scară pentru economie de spațiu. Bazele (straturile inițiale în timpul imprimării 3D) modelelor sunt orientate în afara paginii. Modelele sunt desenate în perspectivă izometrică.



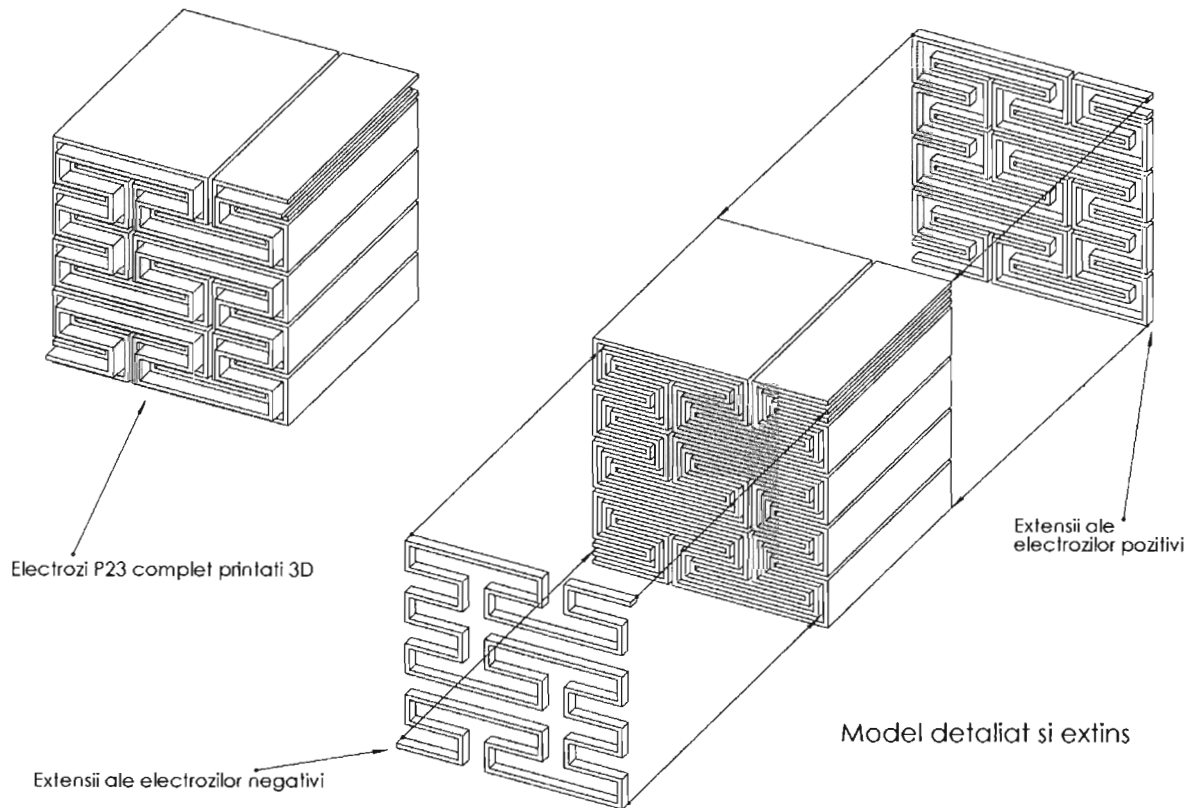


Figura 6. Schițe ale modelului 3D P23 și amplasarea extensiilor electrozilor. Electrozii pozitivi sunt prelungiți spre o parte a dispozitivului, în timp ce electrozii negativi sunt prelungiți spre cealaltă parte. Modelele sunt desenate în perspectivă izometrică.

Circular stamp: INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETĂRI ȘI INOVĂRI ȘI DEZVOLTĂRI PENTRU TEHNOLOGII DE AVANȚATĂ
I.C.S.I.
Rm. Vâlcea

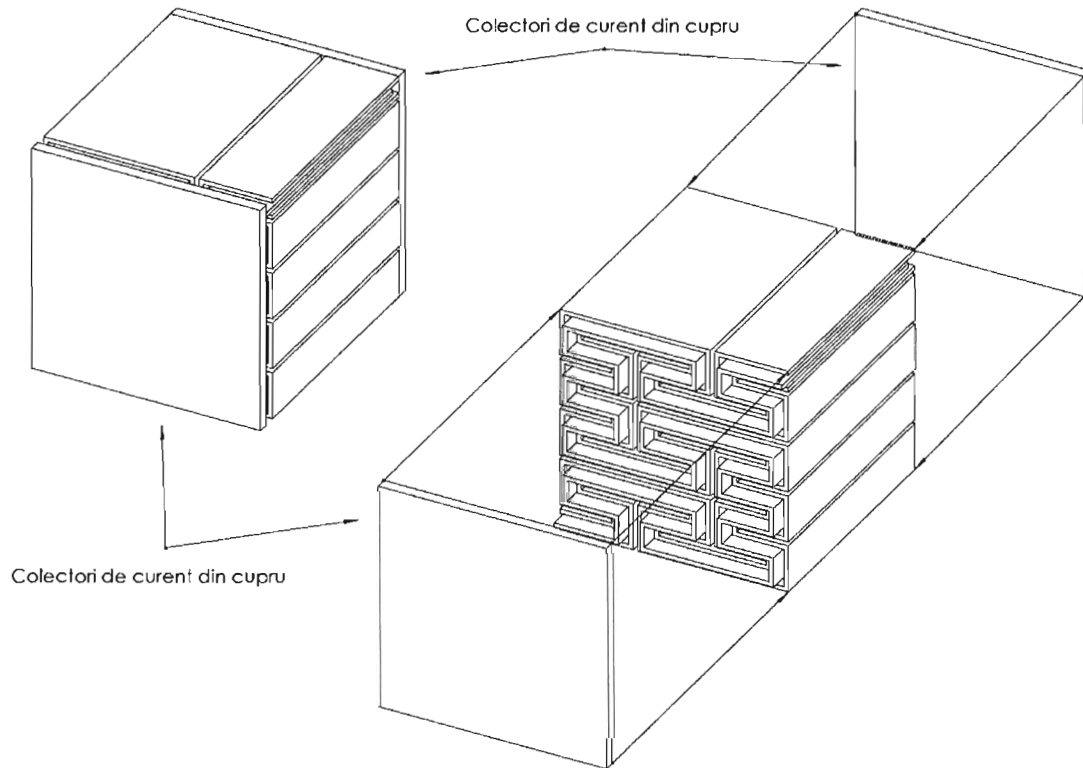
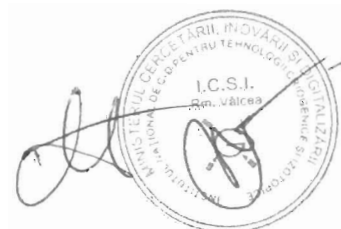


Figura 7. Schițe ale modelului 3D P23 și amplasarea colectoarelor de curent din cupru, atașate la extensiile electrozilor. Colectorul de curent pozitiv este atașat prin recoacere la prelungirile electrozilor pozitivi, în timp ce colectorul de curent negativ este atașat la prelungirile electrozilor negativi. Modelele sunt desenate în perspectivă izometrică.



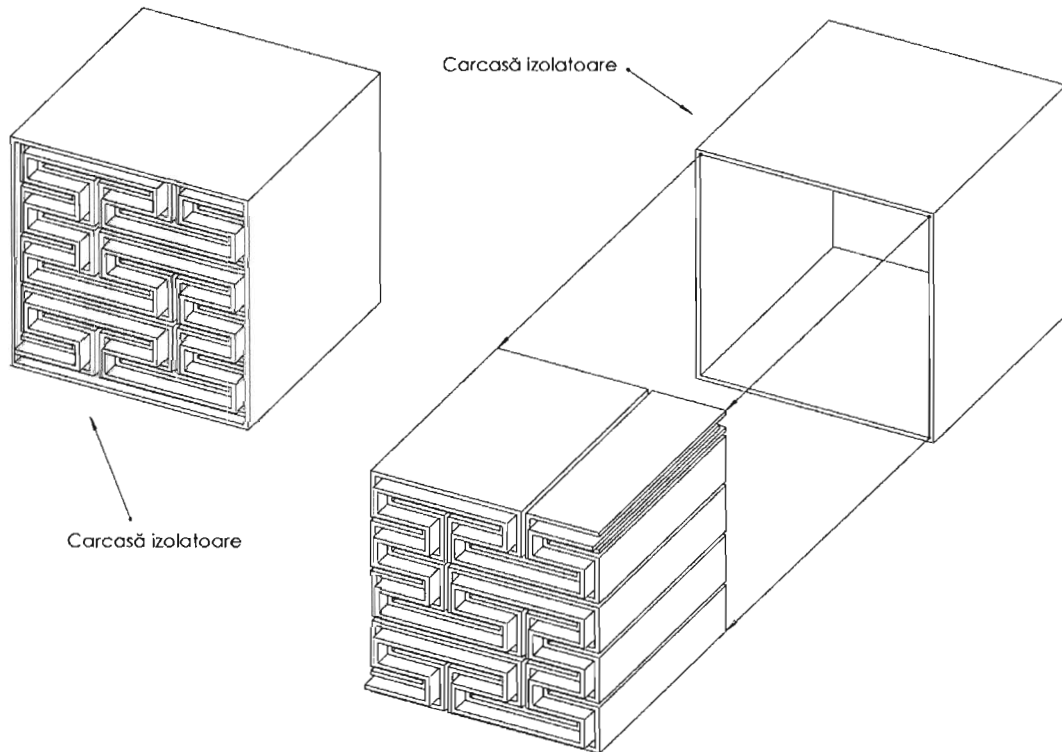


Figura 8. Schițe ale modelului 3D P23 și amplasarea carcasei izolatoare. Părțile laterale ale dispozitivului sunt neacoperite pentru a permite accesul la colectoarele de curent. Modelele sunt desenate în perspectivă izometrică.

