

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2018-728

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

H01G 11/86 (2013.01)
H01G 11/30 (2013.01)
H01G 11/24 (2013.01)
H01G 11/32 (2013.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20.12.2018**

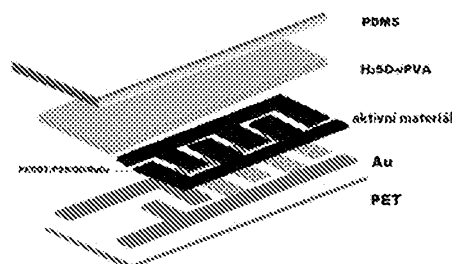
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **01.07.2020**
(Věstník č. 27/2020)

(71) Přihlašovatel:
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, CZ

(72) Původce:
MSc. Tatiana Babkova, Ph.D., Zlín, CZ
Ing. Robert Moučka, Ph.D., Zlín, CZ
doc. Ing. Natalia Kazantseva, Ph.D., Zlín, CZ
MSc. Fei Haojie, Ph.D., Zlín, CZ
doc. Ing. Jarmila Vilčáková, Ph.D., Zlín, CZ
Ing. Pavel Urbánek, Ph.D., Zlín, CZ

(74) Zástupce:
UTB ve Zlíně, Ing. Dana Kreizlová, nám. T. G.
Masaryka 5555, 760 01 Zlín

uzavření povrchu superkondenzátoru nanesením
ochranné vrstvy.



(54) Název přihlášky vynálezu:
**Flexibilní superkondenzátor a způsob jeho
výroby**

(57) Anotace:
Flexibilní superkondenzátor je vytvořen na ohebném polymerním substrátu tloušťky 0,025 až 0,1 mm na bázi polyetylentereftalátu s plazmovou úpravou povrchu, na němž je nanesen tenký vodivý potisk elektrod v tloušťce 0,5 až 10 μm o složení 40 až 80 % hmotn. směsi ionomerů poly(3,4-ethylenedioxythiophen):polystyren sulfonát (PEDOT:PSS), dále 0,1 až 10 % hmotn. grafenoxidu, dále 10 až 50 % hmotn. RuO_2 , na této vrstvě je nanesen polymerní gelový elektrolyt v tloušťce 0,1 až 0,3 mm a na něm je umístěna ochranná vrstva v tloušťce 0,1 až 0,3 mm. Způsob výroby flexibilního superkondenzátoru zahrnuje následující kroky: 1) příprava inkoustu pro tenký vodivý potisk elektrod, 2) úprava povrchu ohebného polymerního substrátu plazmou a naprášení Au elektrod, 3) vytvoření tenkého vodivého potisku elektrod metodou inkjet tisku na povrchu substrátu předehřátého na 65 - 70 °C, 4) příprava polymerního gelového elektrolytu a jeho nanesení na tenký vodivý potisk elektrod, 5)

Flexibilní superkondenzátor a způsob jeho výroby

Oblast techniky

Vynález se týká flexibilního superkondenzátoru a způsobu jeho výroby. Řešení je určeno primárně pro mikro-aplikace vyžadující vedle vysoké kapacity i dobrou ohebnost, například u mikrosenzorů a biomedicínských implantátů.

Dosavadní stav techniky

V současnosti se flexibilní mikroelektronika těší značnému zájmu zejména díky vlastnostem jako je miniaturní velikost, vysoká ohebnost, nízká hmotnost. Jedním z klíčových požadavků při návrhu flexibilní mikroelektroniky a zejména superkondenzátorů je dostatečná kapacita a dobré mechanické vlastnosti umožňující vysokou flexibilitu.

Tato elektrická zařízení nacházejí uplatnění jako mikrosenzory, mikrobaterie, biomedicínské implantáty a mikrosystémy pro získávání energie.

Jednou z nejslibnějších technik pro výrobu těchto flexibilních elektronických součástí je inkjet tisk. Mezi jeho hlavní výhody patří kompatibilita s různými substráty, bezkontaktní technologie tisku, skutečnost, že není třeba užívat žádných tiskových masek a možnost tisku za nižších teplot (70 °C) než u jiných technologií.

Obecně adaptací ink-tisku pro sériovou výrobu se zabývá např. CN107053840 (A). Konkrétněji zaměřený, a to na tisk superkondenzátoru, je dokument CN108122685 (A), kde je popsána výroba vrstveného superkondenzátoru. Nicméně dané konstrukční řešení superkondenzátoru neumožňuje dosažení dostatečné flexibility finálního zařízení.

Elektrodové materiály v tisknutelné elektronice obecně a zejména pak v superkondenzátorech jsou vyrobeny na bázi grafenu (US 2014334065 (A), US 8810996) Nevýhodou vynálezu US 8810996 je poměrně vysoký teplotní rozsah (140-800°C) potřebný pro tisk ve srovnání s naším řešením (cca 70°C). Další známé řešení využívá vodivých polymerů (N. Peřinka. *Study of functional systems on base of electrically conducting polymer layers*, disertace, Pardubice, 2014). Tyto elektrodové materiály naopak vykazují nízkou kapacitu a flexibilitu.

Současným trendem je výroba tištěné elektroniky na bázi vodivých polymerů. Sem patří poly(3,4-ethylenedioxythiophen) : polystyren sulfonát, což je polymerní směs dvou ionomerů (obvykle označovaná jako PEDOT: PSS), která se jeví pro inkjet tisk jako nejvhodnější díky schopnosti snadno vytvořit uniformní tenký film, který vydrží i na ohebném substrátu.

Jednou složkou směsi je surfaktant - polystyrensulfonát sodný (PSS), který je sulfonovaný polystyren. Část sulfonylových skupin je deprotonována a má negativní náboj.

Druhá složka - poly(3,4-ethylenedioxy)thiophen (PEDOT) je konjugovaný polymer. Nese pozitivní náboj a je na bázi polythiophenu. Nabité makromolekuly tvoří makromolekulární sůl. Je používán jako transparentní vodivý polymer s vysokou tažností v různých aplikacích, například pro fotografické filmy, kde působí jako antistatické činidlo zabráňující tvorbě elektrostatického náboje během výroby a užívání filmu, nezávisle na vlhkosti. Další aplikační oblastí je užití jako elektrolyt v polymerních elektrolytických kondenzátorech.

Inkoust na bázi PEDOT:PSS má omezenou kapacitu a problémem je i to, že ve vodných elektrolytech botná. Pro účely elektrických tištěných prvků je třeba vyšší kapacity a flexibility, ale navíc se v aplikacích pro mikroelektroniku vyskytuje i problém s botnáním.

Podstata vynálezu

5 Uvedené nevýhody a nedostatky dosud známých výrobků tištěné elektroniky a mikroelektroniky do značné míry odstraňuje flexibilní superkondenzátor podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že superkondenzátor je vytvořen na ohebném polymerním substrátu tloušťky 0,025 až 0,1 mm na bázi polyetylentereftalátu s plazmovou úpravou povrchu, na němž je nanesen tenký vodivý potisk elektrod v tloušťce 0,5 až 10 μm o složení 40 až 80 % hmotn. směsi ionomerů poly(3,4-ethylenedioxythiophen):polystyren sulfonát (PEDOT:PSS), dále 0,1 až 10 % hmotn. grafenoxidu (GO), dále 10 až 50 % hmotn. RuO_2 ; na této vrstvě je nanesen polymerní gelový elektrolyt v tloušťce 0,1 až 0,3 mm a na něm je umístěna ochranná vrstva v tloušťce 0,1 až 0,3 mm.

15 Flexibilní superkondenzátor podle vynálezu má s výhodou polymerní gelový elektrolyt na bázi polyvinylalkohol/ H_2SO_4 nebo polyvinylalkohol/ H_3PO_4 .

Ochranná vrstva flexibilního superkondenzátoru podle vynálezu je s výhodou na bázi látky ze skupiny obsahující polydimetylsiloxan, polyetylentereftalát, polyimid.

20 Způsob výroby flexibilního superkondenzátoru podle vynálezu spočívá v tom, že zahrnuje následující kroky: 1) příprava inkoustu pro tenký vodivý potisk elektrod, 2) úprava povrchu ohebného polymerního substrátu plazmou a naprášení Au elektrod, 3) vytvoření tenkého vodivého potisku elektrod metodou inkjet tisku na povrchu substrátu předehřátého na 65 – 70 $^{\circ}\text{C}$, 25 4) příprava polymerního gelového elektrolytu a jeho nanesení na tenký vodivý potisk elektrod, 5) uzavření povrchu superkondenzátoru nanesením ochranné vrstvy.

Úprava povrchu ohebného polymerního substrátu plazmou se s výhodou provede pomocí mikrovlnného reaktoru pracujícím na frekvenci 2,45 GHz s výkonem 25-35 W v pracovní atmosféře s čistotou alespoň 99,95 %, s průtokem pracovního plynu 3-7 standardních $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ při tlaku 40-70 Pa, s dobou opracování 30-90 s. Pracovní atmosféra je s výhodou tvořena kyslíkem nebo argonem.

35 Základem flexibilních superkondenzátorů podle vynálezu je vrstva PEDOT:PSS/GO/ RuO_2 která má vysokou životnost a velmi dobrou elektrochemickou charakteristiku. Flexibilní superkondenzátory na této bázi byly stabilní po 1000 nabíjecích/vybíjecích cyklech a vykazovaly elektrickou kapacitu v rozmezí od 5 do 40 mF cm^{-2} dle poměru složek inkoustu. Další důležitou předností flexibilních superkondenzátorů podle vynálezu je jejich ohebnost, která je předurčuje pro užití v náročných aplikacích, například u mikrosenzorů a biomedicínských implantátů. 40 Výhodná je i symetrická konstrukce superkondenzátorů podle vynálezu, kdy katoda i anoda jsou vyrobeny ze stejného materiálu.

Vedle vysoké úrovně užitných vlastností je výhodou způsobu výroby flexibilních superkondenzátorů podle vynálezu možnost využití aktuální metody inkjet-tisku k efektivnímu 45 vytvoření tenké vodivé vrstvy elektrod na ohebném substrátu.

Objasnění výkresů

50 - obr. 1 – schéma flexibilního superkondenzátoru;

- obr. 2 – znázornění konstrukce flexibilního superkondenzátoru v řezu;

- obr. 3 - CV- křivky superkondenzátoru (zařízení 1) při skenovací rychlosti: 1- 5 mV/s, 2- 10 mV/s, 3- 20 mV/s, 4- 50 mV/s, 5- 100 mV/s, 6- 200 mV/s;

- obr. 4 - graf galvanostatického nabíjení/vybíjení (zařízení 1) při proudové hustotě: 1- 0,2 mA/cm², 2- 0,15 mA/ cm², 3 – 0,1 mA/ cm², 4 – 0,08 mA/ cm², 5 – 0,05 mA/cm²;
- 5 - obr. 5 - CV křivky superkondenzátoru (zařízení 2) při skenovací rychlosti: 1-5 mV/s, 2- 10 mV/s, 3- 20 mV/s, 4- 50 mV/s, 5- 100 mV/s, 6- 200 mV/s;
- obr. 6 - graf galvanostatického nabíjení/vybíjení (zařízení 2) při proudové hustotě: 1- 0,2 mA/cm², 2- 0,15 mA/ cm², 3 – 0,1 mA/ cm², 4 – 0,08 mA/ cm², 5 – 0,05 mA/ cm²;
- 10 - obr. 7 - povrchová kapacita stanovená pro všechna zařízení;
- obr. 8 - výkon zařízení při cyklickém zatěžování (při 0,1 mA/cm²)
- 15 - obr. 9 - závislost proudu na napětí před a po ohybovém testu (poloměr ohybu 3 mm);
- obr. 10 - výkon zařízení při cyklickém zatěžování (při 0.1 mA/ cm²) kombinovaném s ohybovým testem (vždy po 50 cyklech).

20

Příklady uskutečnění vynálezu

Příprava a složení inkoustu

- 25 Tenká vodivá vrstva elektrod na bázi PEDOT:PSS matrice interkalované grafenoxidem (GO) a částicemi RuO₂ byla připravena inkjet tiskem.

K tomuto účelu byl připraven vodorozpustný inkoust ultrazvukovým mícháním směsi s DMSO (aprotické polární rozpouštědlo) nebo Surfonylem (surfaktant) a vytvořením disperze složek:

30 PEDOT: PSS, GO a oxid ruthenia.

Inkoust představuje disperzi založenou na vodivém polymeru, a to poly-3,4 etylendioxidthiofenu (PEDOT) smíchaného kvůli lepší chemické stabilitě se surfaktantem (PSS) do výsledné disperze PEDOT:PSS, grafen oxidu (GO) a RuO₂. Jeho příprava byla následující:

35

K vodnému roztoku (1,3 hm. %) PEDOT:PSS byla přidána disperze GO (c = 1 mg/ml) a jako rozpouštědlo dimetylsulfoxid (DMSO) a disperze (c = 1,3 mg/ml) RuO₂.

40 Koloidní disperze GO byly získány Hummerovou metodou. Disperze nanočástic RuO₂ byly syntetizovány hydrotermální úpravou RuCl₃. Obě složky byly následně smíchány s roztokem PEDOT: PSS - DMSO disperze. Takto připravené disperze byly míchány v ultrazvukové lázni po dobu 1 hodiny, tak aby byla konečná disperze byla vhodná pro inkjet tisk.

45 *Tab. 1. Poměr (hmotnostní) mezi složkami pro pět různých kompozic inkoustu.*

Složka	PEDOT:PSS	GO	RuO ₂
kompozice 1	90	1	9
kompozice 2	80	1	19
kompozice 3	70	1	29
kompozice 4	60	1	39
kompozice 5	50	1	49

Příprava/opravování substrátu

Výsledný film byl nanesen na flexibilním substrátu a sice polyetylentereftalát (PET), který bylo pro zajištění dostatečné adheze/smáčivosti výše popsaného inkoustu nutno nejdříve aktivovat. Aktivace byla provedena oplazmováním PET v mikrovlnném plazma reaktoru pracujícím na frekvenci 2,45 GHz a při následujících parametrech: výkon 30 W, pracovní plyn Ar, čas
5 opracování 60 s.

Tisk tenké vodivé vrstvy elektrod

I když na takto opracovaný substrát lze již tisknout vrstvu inkoustu, byla před vlastním tiskem na substrát naprášena tenká vrstva na bázi Au (Pd) sloužící jako sběrač proudu. Tvorba tenké vodivé
10 vrstvy elektrod proběhla chemickou reakcí mezi složkami inkoustu, k jejímuž průběhu byl substrát temperován na teplotu 70 °C.

Inkjet-tisk byl realizován na komerčně dostupné inkoustové tiskárně Dimatix materials printer,
15 DMP2830.

Vicesložková disperze byla vytištěna na předem aktivovaný PET substrát s naprášenou tenkou
vrstvou Au elektrod.

Příprava gelového elektrolytu

Polymerní elektrolyt na bázi polyvinylalkoholu (PVA) a H_2SO_4 (5g 1M H_2SO_4 bylo smícháno s
roztokem PVA obsahujícím 50 g PVA) byl aplikován na elektrody v kapalně fázi a po vysušení
vytvořil vrstvu elektrolytu. Vrstva elektrolytu se nechala vyschnout tak, aby fáze výsledného
25 výrobku (superkondenzátor) byla pevná.

Uzavření ochrannou vrstvou

Superkondenzátor s vrstvou gelového elektrolytu byl uzavřen/přikryt ochrannou vrstvou na bázi
30 polydimetylsiloxanu, čímž byl výsledný výrobek (superkondenzátor) hotov. Výsledkem
popsaných kroků byl flexibilní superkondenzátor s tenkou vodivou vrstvou elektrod (=vrstva
PEDOT: PSS / GO / RuO_2) s tloušťkou v rozmezí 5 až 10 mikronů a definovanou geometrií
elektrod danou inkjet tiskem.

Test flexibility (ohybový)

Po ohybových zkouškách (poloměr ohybu 2,0 až 0,5 cm) superkondezátoru nebyla pozorována
žádná významnější změna v naměřených závislostech proud-napětí.

Příklad 1

Zařízení č. 1 – superkondenzátor o složení tenké vodivé vrstvy (inkoustu) viz Tab. 1, kompozice
2.

50 Uspořádání a naměřené závislosti viz obr. 1 až 4, 7 až 10.

Příklad 2

Výše uvedené kroky byly realizovány při výrobě zařízení č. 2 – superkondenzátor o složení tenké
50 vodivé vrstvy (inkoustu) viz Tab. 1, kompozice 4.

Uspořádání a naměřené závislosti zachycují obr. 1 a 2, 5 až 10.

Průmyslová využitelnost

Flexibilní superkondenzátor podle vynálezu je určen primárně k využití pro mikro-aplikace vyžadující vedle vysoké kapacity i dobrou ohebnost, například u mikrosenzorů, mikrobaterií, biomedicínských implantátů a mikrosystémů pro získávání energie. Je vhodný pro takové aplikace, kde je důležitá dobrá ohebnost superkondenzátoru a zachování jeho soudržnosti s podkladem při vysoké úrovni funkčních vlastností. Popsaný způsob výroby superkondenzátoru bude možno analogicky využít i pro ostatní elektrické prvky, například rezistory.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Flexibilní superkondenzátor, **vyznačující se tím**, že je vytvořen na ohebném polymerním substrátu tloušťky 0,025 až 0,1 mm na bázi polyetylentereftalátu s plazmovou úpravou povrchu, na němž je nanesen tenký vodivý potisk elektrod v tloušťce 0,5 až 10 μm o složení 40 až 80 % hmotn. směsi ionomerů poly(3,4-ethylenedioxythiophen):polystyren sulfonát (PEDOT:PSS), dále 0,1 až 10 % hmotn. grafenoxidu, dále 10 až 50 % hmotn. RuO_2 , na této vrstvě je nanesen polymerní gelový elektrolyt v tloušťce 0,1 až 0,3 mm a na něm je umístěna ochranná vrstva v tloušťce 0,1 až 0,3 mm.

2. Flexibilní superkondenzátor, podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že polymerní gelový elektrolyt je na bázi polyvinylalkohol/ H_2SO_4 nebo polyvinylalkohol/ H_3PO_4 .

3. Flexibilní superkondenzátor, podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že ochranná vrstva je na bázi látky ze skupiny obsahující polydimetylsiloxan, polyetylentereftalát, polyimid.

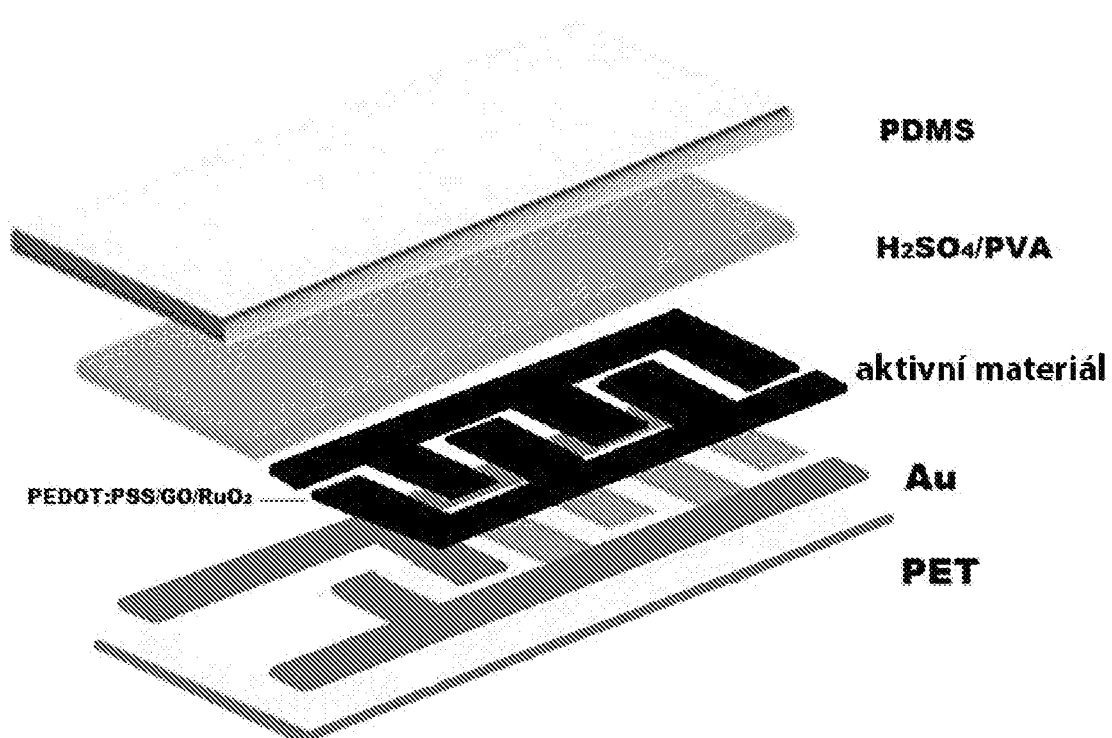
4. Způsob výroby flexibilního superkondenzátoru podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zahrnuje následující kroky: 1) příprava inkoustu pro tenký vodivý potisk elektrod, 2) úprava povrchu ohebného polymerního substrátu plazmou a naprášení Au elektrod, 3) vytvoření tenkého vodivého potisku elektrod metodou inkjet tisku na povrchu substrátu předehřátého na 65 – 70 $^{\circ}\text{C}$, 4) příprava polymerního gelového elektrolytu a jeho nanesení na tenký vodivý potisk elektrod, 5) uzavření povrchu superkondenzátoru nanesením ochranné vrstvy.

5. Způsob výroby flexibilního superkondenzátoru podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že úprava povrchu ohebného polymerního substrátu plazmou se provede pomocí mikrovlnného reaktoru pracujícím na frekvenci 2.45 GHz s výkonem 25-35 W v pracovní atmosféře s čistotou alespoň 99,95 %, s průtokem pracovního plynu (?) 3-7 standartních $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$, při tlaku 40-70 Pa, s dobou opracování 30-90 s.

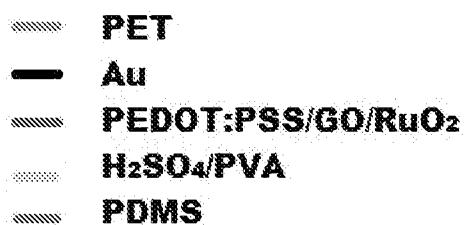
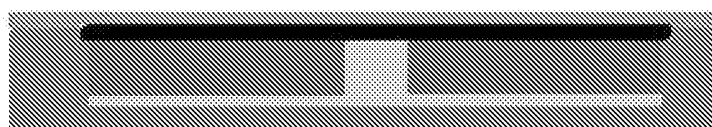
6. Způsob výroby flexibilního superkondenzátoru podle nároků 4 a 5, **vyznačující se tím**, že pracovní atmosféra je tvořena kyslíkem nebo argonem.

7. Způsob výroby flexibilního superkondenzátoru podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že předehřev substrátu se provede temperací podkladové kovové desky při opracování v mikrovlnném reaktoru.

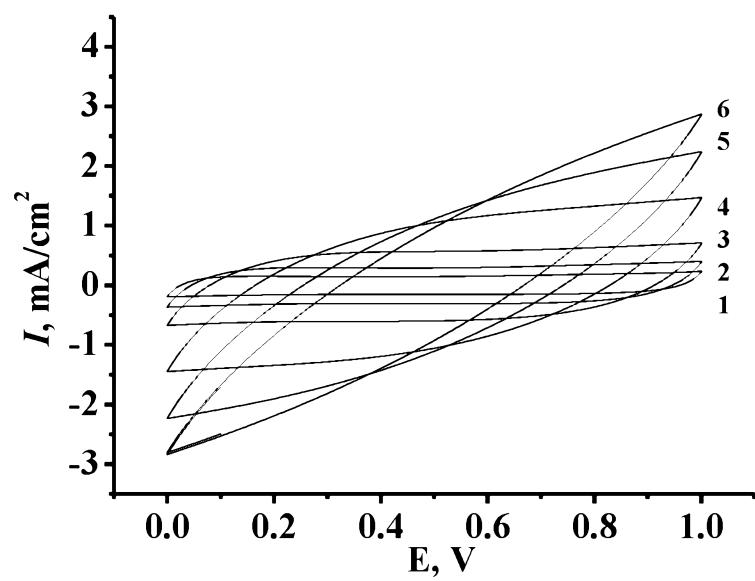
5 výkresů



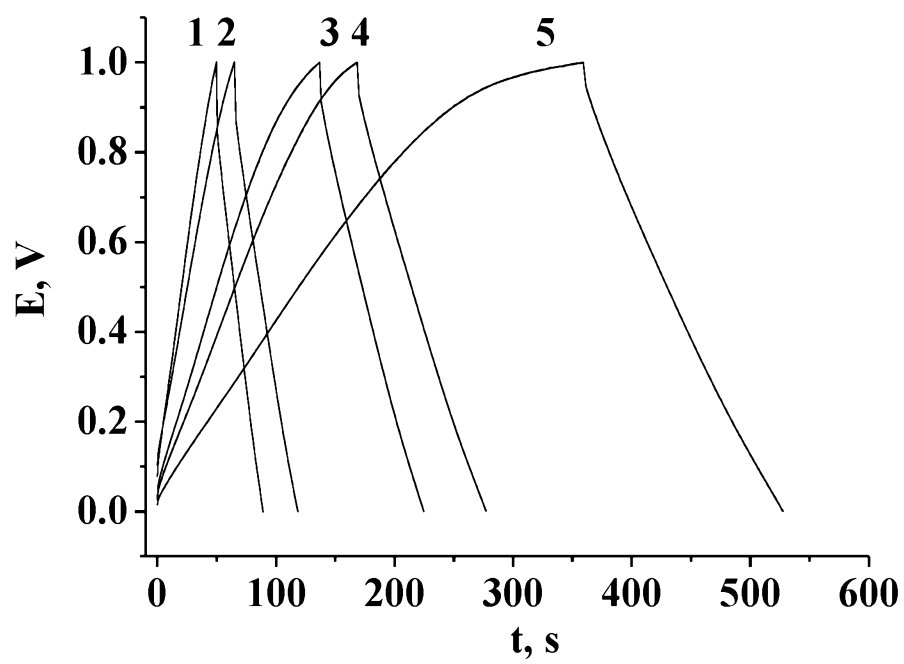
Obr. 1



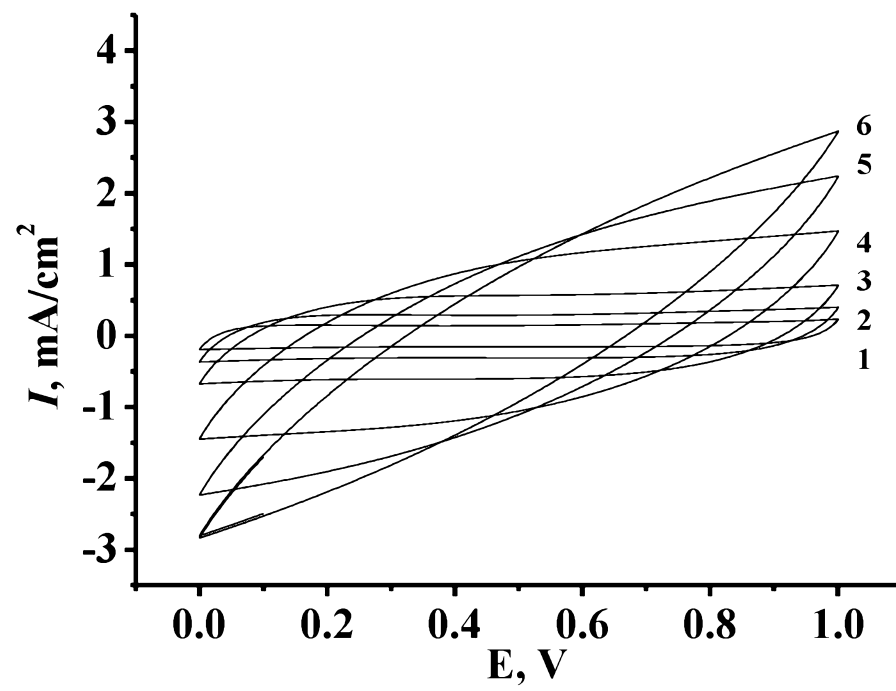
Obr. 2



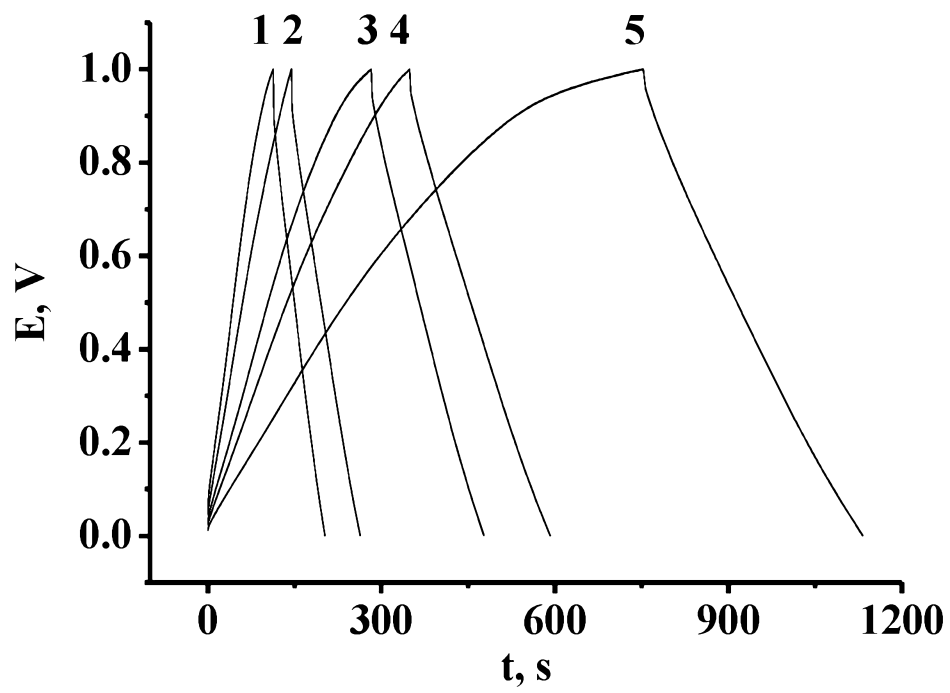
Obr. 3



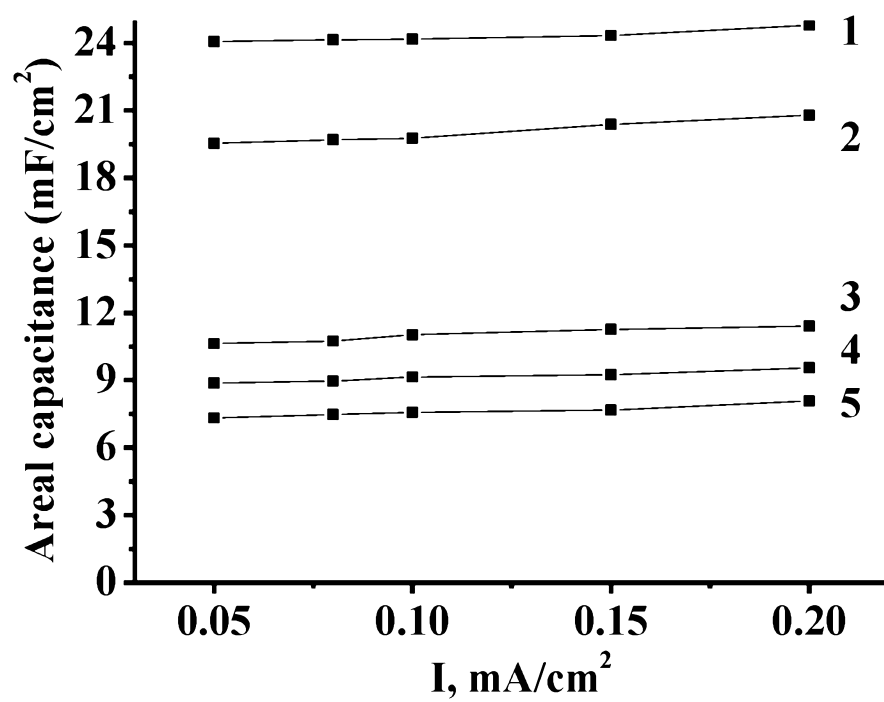
Obr. 4



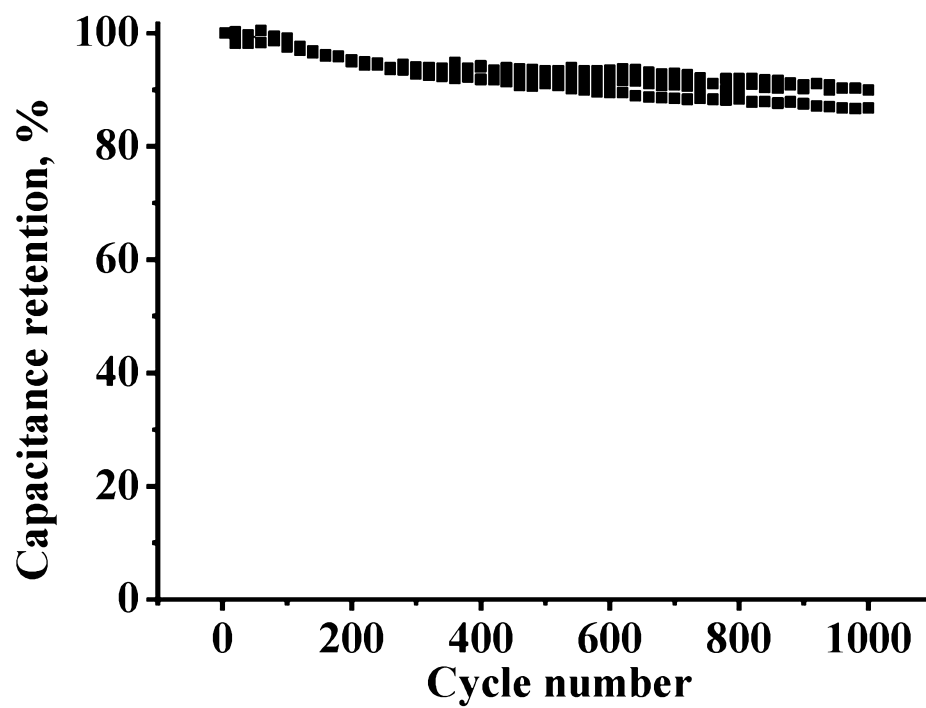
Obr. 5



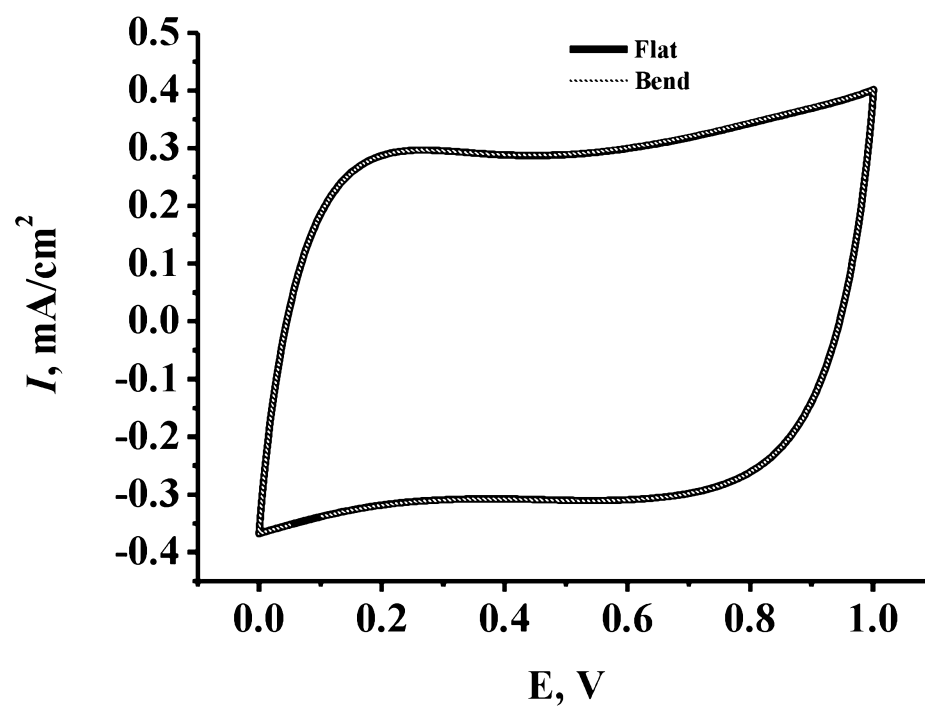
Obr. 6



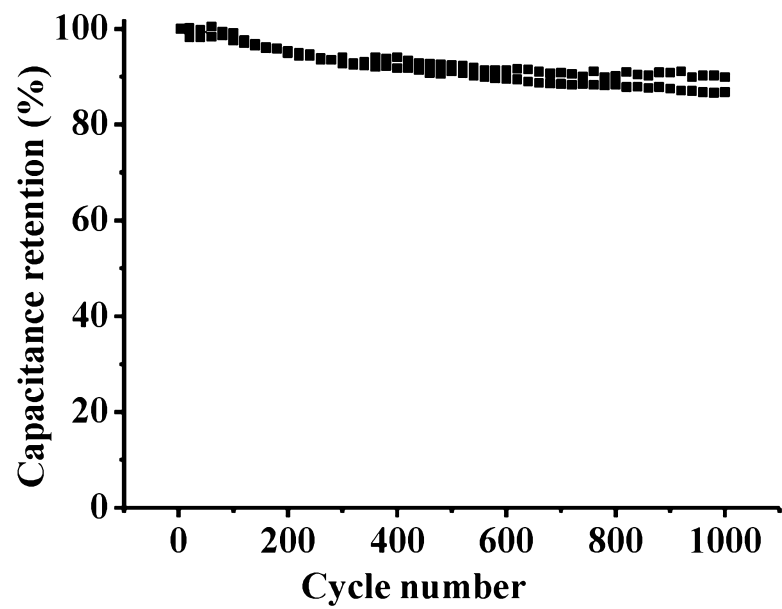
Obr. 7



Obr. 8



Obr. 9



Obr. 10