

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

33 272

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

H01G 11/22 (2013.01)
H01G 11/56 (2013.01)
H01G 11/54 (2013.01)
H01G 11/30 (2013.01)
H01G 11/48 (2013.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2018-35775**
(22) Přihlášeno: **20.12.2018**
(47) Zapsáno: **07.10.2019**

(73) Majitel:
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

(54) Název užitého vzoru:
Flexibilní superkondenzátor

CZ 33272 U1

Flexibilní superkondenzátor

Oblast techniky

Technické řešení se týká flexibilního superkondenzátoru. 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 součástek 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. CN 107053840 (A). Konkrétněji zaměřený, a to na tisk superkondenzátoru, je dokument CN 108122685 (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 technického řešení US 8810996 je oblast poměrně vysokých teplot (140 až 800 °C) potřebných pro tisk (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 technického řešení

- 5 Uvedené nevýhody a nedostatky dosud známých výrobků tištěné elektroniky a mikroelektroniky do značné míry odstraňuje flexibilní superkondenzátor podle technického řešení. Podstata technického řešení 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 %
 10 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 tomto potisku elektrod 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 technického řešení má s výhodou polymerní gelový elektrolyt na bázi polyvinylalkohol/ H_2SO_4 nebo polyvinylalkohol/ H_3PO_4 .

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

- 20 Základem flexibilních superkondenzátorů podle technického řešení 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}
 25 dle poměru složek inkoustu. Další důležitou předností flexibilních superkondenzátorů podle technického řešení je jejich ohebnost, která je předurčuje pro užití v náročných aplikacích, například u mikrosenzorů a biomedicínských implantátů. Výhodná je i symetrická konstrukce superkondenzátorů podle technického řešení, kdy katoda i anoda jsou vyrobeny ze stejného materiálu.
- 30 Vedle vysoké úrovně užitných vlastností je výhodou způsobu výroby flexibilních superkondenzátorů podle technického řešení možnost využití aktuální metody inkjet-tisku k efektivnímu vytvoření tenké vodivé vrstvy elektrod na ohebném substrátu.

35 Objasnění výkresů

- obr. 1 - schéma flexibilního superkondenzátoru;
- 40 - 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 ;
- 45 - obr. 4 - graf galvanostatického nabíjení/vybíjení (zařízení 1) při proudové hustotě:
 1- 0,2 mA/cm^2 , 2- 0,15 mA/cm^2 , 3- 0,1 mA/cm^2 , 4- 0,08 mA/cm^2 , 5- 0,05 mA/cm^2 ;
- 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 ;
- 50 - obr. 6 - graf galvanostatického nabíjení/vybíjení (zařízení 2) při proudové hustotě:
 1- 0,2 mA/cm^2 , 2- 0,15 mA/cm^2 , 3- 0,1 mA/cm^2 , 4- 0,08 mA/cm^2 , 5- 0,05 mA/cm^2 ;
- obr. 7 - povrchová kapacita stanovená pro všechna zařízení;

55

- obr. 8 - výkon zařízení při cyklickém zatěžování (při 0,1 mA/cm²)

- obr. 9 - závislost proudu na napětí před a po ohybovém testu (poloměr ohybu 3 mm);

- 5 - obr. 10 - výkon zařízení při cyklickém zatěžování (při 0,1 mA/cm²) kombinovaném s ohybovým testem (vždy po 50 cyklech).

Příklady uskutečnění technického řešení

10

Složení inkoustu pro potisk elektrod

Tenký vodivý potisk (2) elektrod na bázi PEDOT:PSS matrice interkalované grafenoxidem (GO) a částicemi RuO₂ byl připraven na ohebném polymerním substrátu (1) inkjet tiskem.

15

K tomuto účelu byl připraven vodorozpustný inkoust ultrazvukovým mícháním směsi s DMSO (aprotické polární rozpouštědlo) nebo Surfonylem (surfaktant) a vytvořením disperze složek: PEDOT: PSS, GO a oxid ruthenia.

20

Inkoust pro potisk (2) elektrod představuje disperzi založenou na vodivém polymeru, a to poly-3,4 etyldioxythiofenu (PEDOT) smíchaného kvůli lepší chemické stabilitě se surfaktantem (PSS) do výsledné disperze PEDOT:PSS, grafen oxidu (GO) a RuO₂. Jeho příprava byla následující:

25

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.

30

Koloidní disperze GO a disperze nanočástic RuO₂ byly smíchány s roztokem PEDOT: PSS - DMSO disperze. Takto připravené disperze byly dalším mícháním zpracovány do konečné disperze vhodné pro inkjet tisk.

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

35

Příprava/opracování polymerního substrátu

Výsledný potisk (2) elektrod byl nanesen na flexibilním polymerním substrátu (1), a sice polyetyltetereftalátu (PET), který byl předem aktivován v mikrovlnném plazma reaktoru.

40

Tvorba tenkého vodivého potisku elektrod

45

Před vlastním tiskem byla na polymerní substrát (1) naprášena tenká vrstva Au (případně Pd) - viz obr. 1 a 2, mezi vrstvami (1) a (2), sloužící jako sběrač proudu. Tvorba tenkého vodivého potisku (2) elektrod proběhla chemickou reakcí mezi složkami inkoustu. Inkjet-tisk byl realizován na komerčně dostupné inkoustové tiskárně Dimatix materials printer, DMP2830.

Výše popsaná vícesložková disperze byla vytištěna na předem aktivovaný polymerní substrát (1) s naprášenou tenkou vrstvou (Au) elektrod.

Příprava polymerního gelového elektrolytu

5 Polymerní gelový elektrolyt (3) na bázi polyvinylalkoholu (PVA) a H_2SO_4 byl aplikován na potisk (2) elektrod v kapalně fázi a vrstva elektrolytu se nechala vyschnout tak, aby fáze výsledného výrobku (superkondenzátor) byla pevná.

Uzavření ochrannou vrstvou

10 Superkondenzátor s vrstvou polymerního gelového elektrolytu (3) byl uzavřen/přikryt ochrannou vrstvou (4) na bázi polydimetylsiloxanu, čímž byl výsledný výrobek (superkondenzátor) hotov. Výsledkem popsaných kroků byl flexibilní superkondenzátor s tenkým vodivým potiskem (2) elektrod (= vrstva PEDOT: PSS / GO / RuO_2) s tloušťkou v rozmezí 5 až 10 mikronů a definovanou geometrií elektrod danou inkjet tiskem.

15

Test flexibility (ohybový)

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

20

Příklad 1

Zařízení č. 1 – superkondenzátor o složení tenkého vodivého potisku (2) elektrod (inkoustu) viz Tab. 1, kompozice 2.

25

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

Příklad 2

30 Výše uvedené kroky byly realizovány při výrobě zařízení č. 2 – superkondenzátor o složení tenkého vodivého potisku (2) elektrod (inkoustu) viz Tab. 1, kompozice 4.

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

35

Průmyslová využitelnost

Flexibilní superkondenzátor podle technického řešení 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.

45

NÁROKY NA OCHRANU

1. Flexibilní superkondenzátor, **vyznačující se tím**, že je vytvořen na ohebném polymerním substrátu (1) tloušťky 0,025 až 0,1 mm na bázi polyetylentereftalátu s plazmovou úpravou povrchu, na němž je nanesen tenký vodivý potisk (2) 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 tomto potisku (2) elektrod je nanesen polymerní gelový elektrolyt (3) v tloušťce 0,1 až 0,3 mm a na něm je umístěna ochranná vrstva (4) v tloušťce 0,1 až 0,3 mm.

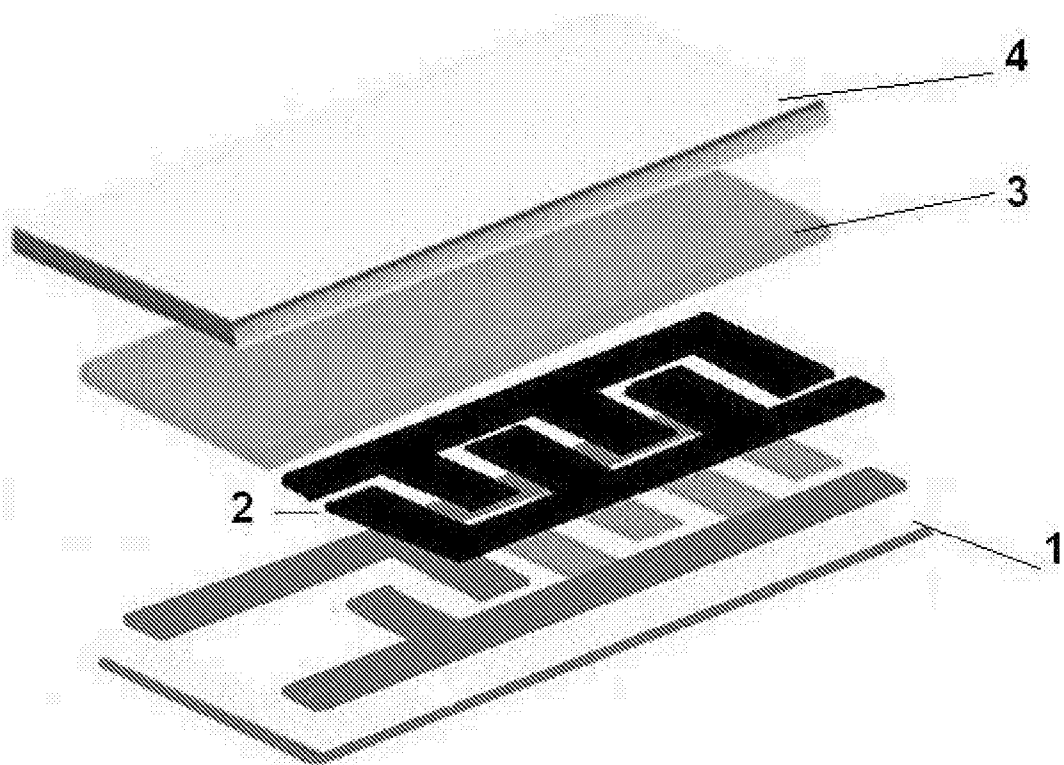
55

2. Flexibilní superkondenzátor, podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že polymerní gelový elektrolyt (3) je na bázi polyvinylalkohol/H₂SO₄ nebo polyvinylalkohol/H₃PO₄.
- 5 3. Flexibilní superkondenzátor, podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že ochranná vrstva (4) je na bázi látky ze skupiny obsahující polydimetylsiloxan, polyetylen-tereftalát, polyimid.

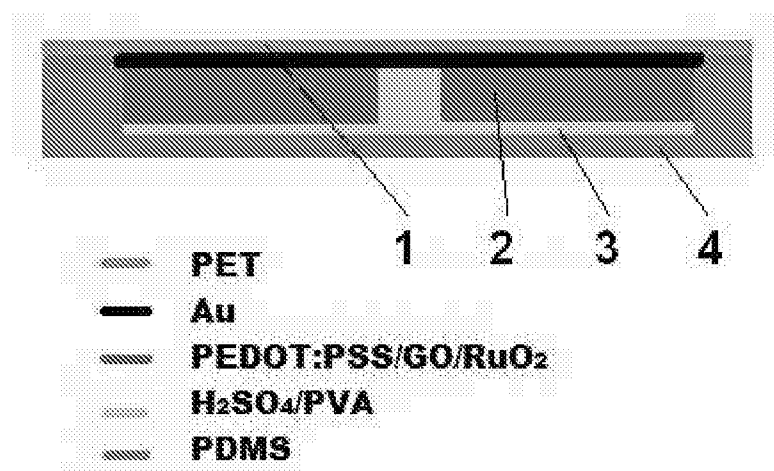
5 výkresů

Seznam vztahových značek:

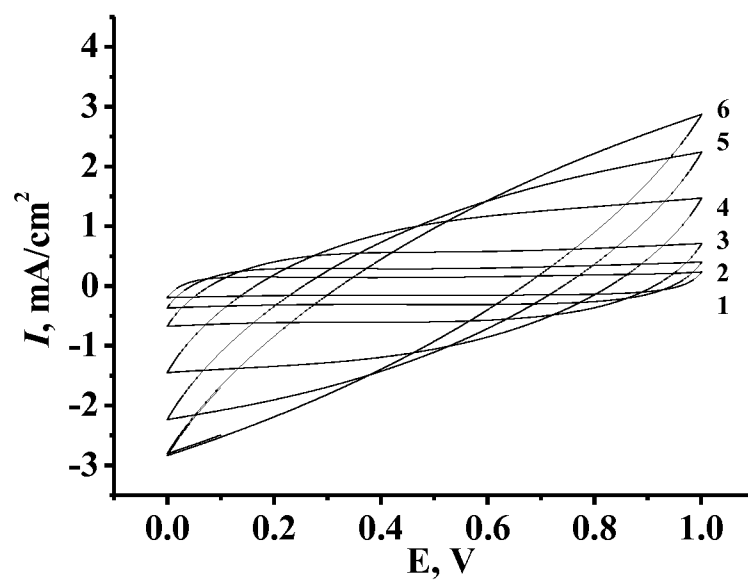
- 1 – polymerní substrát
- 2 – potisk elektrod
- 3 – polymerní gelový elektrolyt
- 4 – ochranná vrstva
- Au – tenká vrstva Au na polymerním substrátu (1).



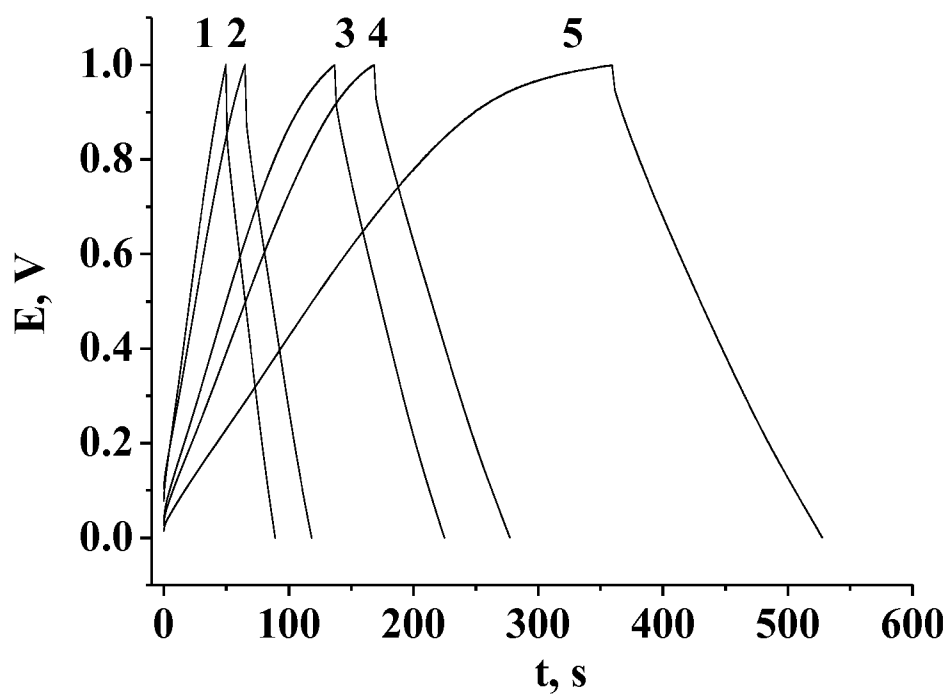
Obr. 1



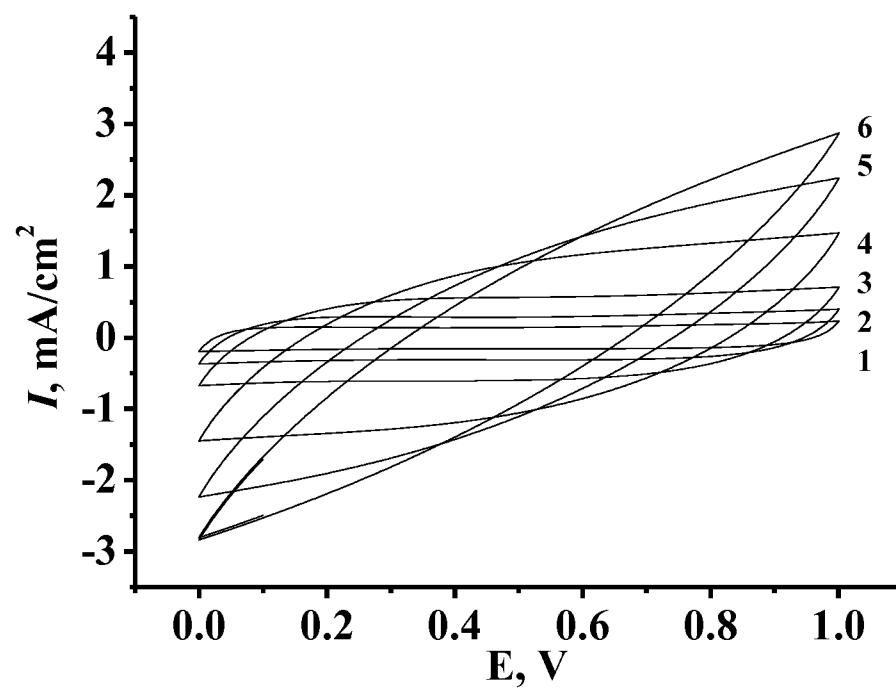
Obr. 2



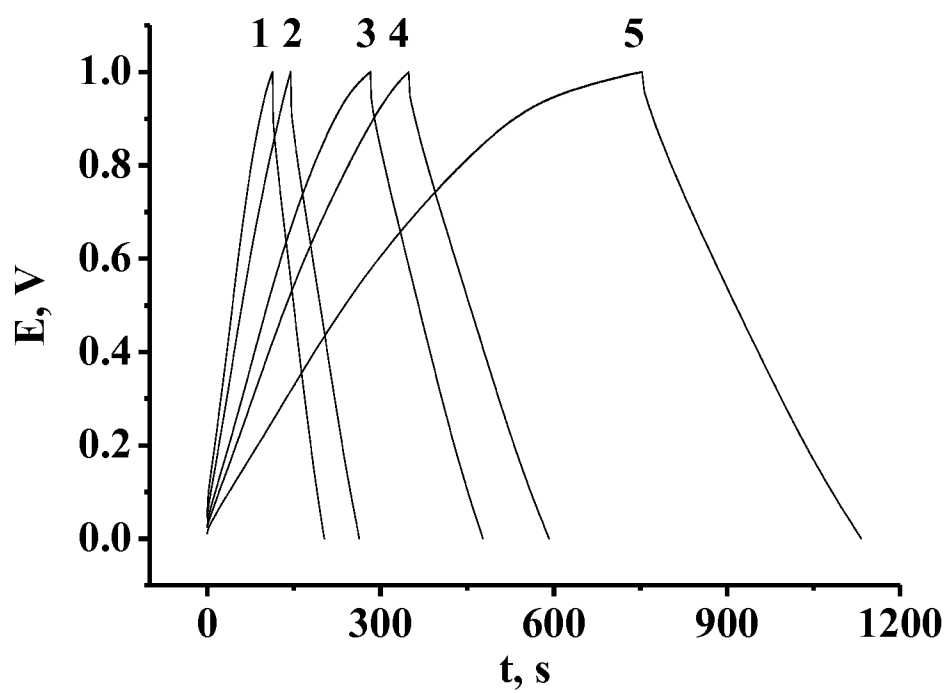
Obr. 3



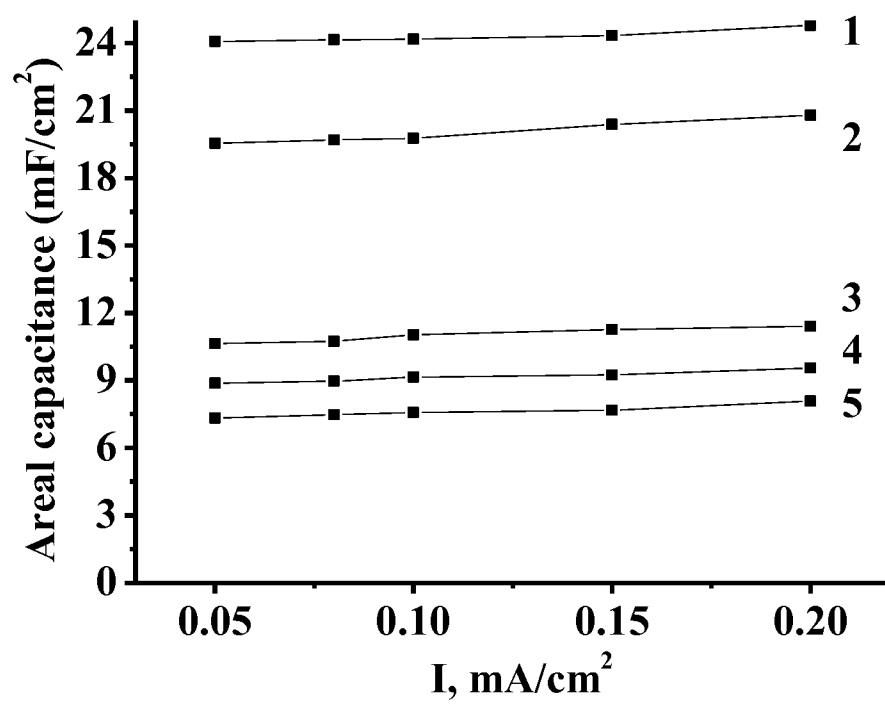
Obr. 4



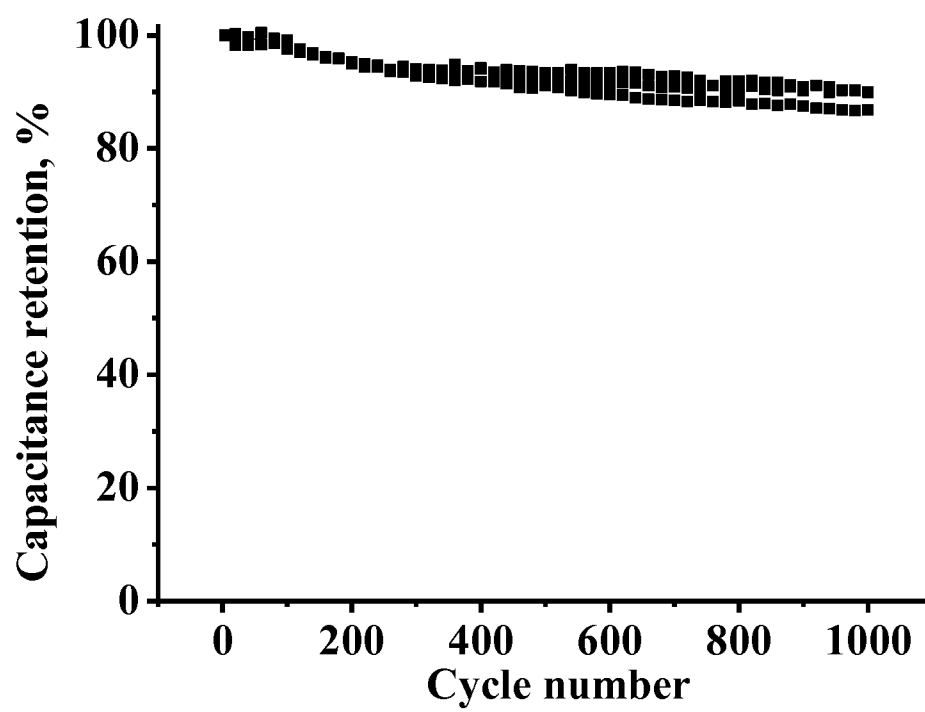
Obr. 5



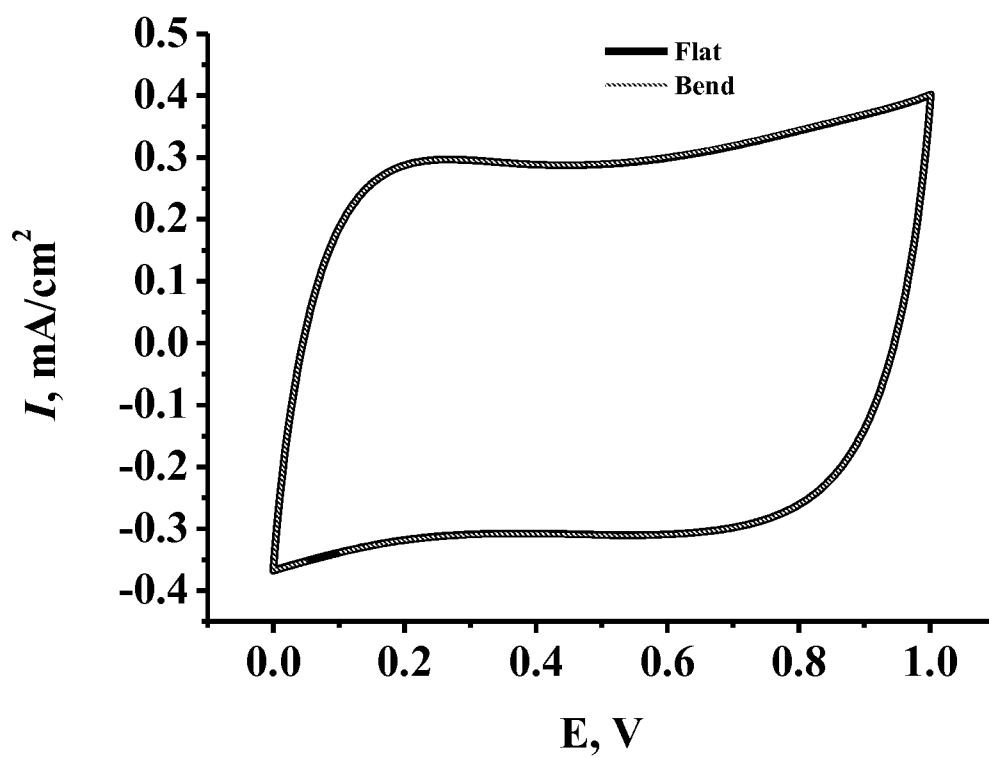
Obr. 6



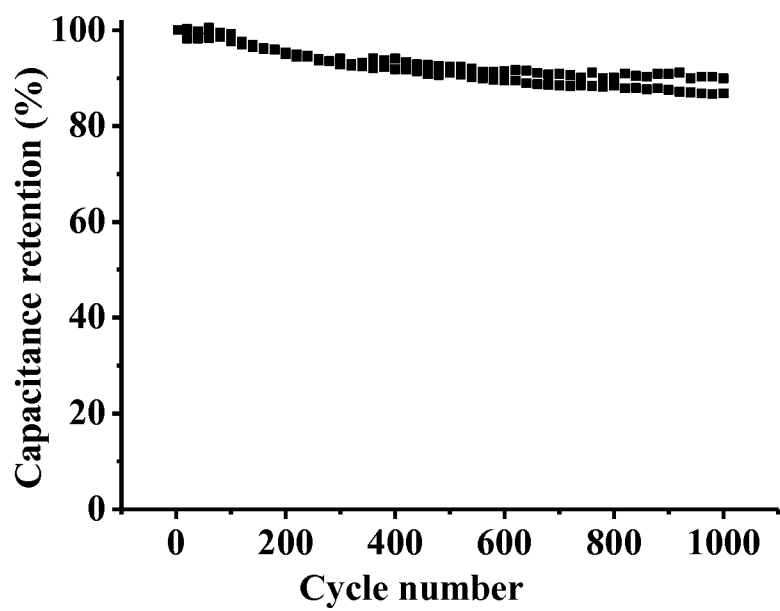
Obr. 7



Obr. 8



Obr. 9



Obr. 10