

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 729**

21 Número de solicitud: 201830553

51 Int. Cl.:

C01B 32/184 (2007.01)

H01G 11/36 (2013.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

07.06.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

11.12.2019

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (67.0%)**

C/ Serrano, 117

28006 Madrid ES y

UNIVERSIDAD BABES-BOLYAI (33.0%)

72 Inventor/es:

PÉREZ DEL PINO, Ángel;

CHUQUITARQUI VALLADARES, Alex Ygnacio y

COTET, Liviu Cosmin

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UN ELECTRODO FLEXIBLE**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de un electrodo flexible.

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un electrodo flexible de óxido de grafeno que comprende una etapa de colocación de material transparente a la luz visible entre ambas caras del material flexible de óxido de grafeno previa a la irradiación con una luz visible. El electrodo obtenido por este procedimiento es susceptible de ser utilizado en supercondensadores. Por tanto, la presente invención se puede encuadrar en el área de la energía.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de un electrodo flexible

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un electrodo flexible de óxido de grafeno que comprende una etapa de colocación de material transparente a la luz visible a ambas caras del material flexible de óxido de grafeno previa a la irradiación con una luz visible. El electrodo obtenido por este procedimiento es susceptible de ser utilizado en supercondensadores.
- 10 Por tanto, la presente invención se puede encuadrar en el área de la energía.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 15 Los supercondensadores son dispositivos electroquímicos capaces de almacenar y descargar una gran cantidad de energía eléctrica a ritmos muy elevados, presentando potencias de carga-descarga mucho mayores que las baterías. Los supercondensadores están formados por pares de electrodos separados por una lámina denominada separador que está impregnada de electrolito.
- 20 Desde hace unos años hay un gran interés en el desarrollo de electrodos basados en grafeno debido a su gran conductividad eléctrica, excelentes propiedades mecánicas y gran superficie efectiva, lo que potencialmente permitiría fabricar supercondensadores de prestaciones muy elevadas. A la luz de las dificultades de carácter técnico y económico del grafeno, se está extendiendo el uso de óxido de grafeno (GO) con su
- 25 posterior reducción para obtener una estructura de propiedades similares a la del grafeno.
- Últimamente, hay un interés particular por el desarrollo de supercondensadores mecánicamente flexibles para poder ser utilizados en dispositivos móviles y
- 30 dispositivos ultradelgados de electrónica portátil.

El documento "*Graphene oxide prepared by graphene nanoplatelets and reduced by*

- laser treatment*" *Nanotechnology* 2017 Jun 2; 28 (22):224002 de Longo A, Verucchi R, Aversa L, Tatti R, Ambrosio A, Orabona E, Coscia U, Carotenuto G, Maddalena P. hace referencia a la preparación de una lámina de grafeno partiendo de una solución acuosa que se aplica sobre un sustrato polimérico de PET y que a continuación es
- 5 sometida a un secado. Sobre dicha capa se aplica un haz láser de Nd:YVO4 dentro del rango del visible (532 nm). De esta manera se reduce el GO a rGO siguiendo patrones que permanecen en el sustrato flexible. Las medidas de resistencia laminar que indican un incremento efectivo de la conductividad eléctrica son de $2,9 \text{ K}\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$.
- 10 El documento "*Optimizing the optical and electrical properties of graphene ink thin films by laser-annealing*" 2015, *2D Materials* 2 011003 de Sepideh Khandan Del, Rainer Bornemann, Andreas Bablich, Heiko Schäfer-Eberwein, Jiantong Li, Torsten Kowald, Mikael Östling, Peter Haring Bolívar and Max C Lemme divulga un procedimiento en el que se produce una tinta de grafeno estabilizada con un polímero
- 15 que se aplica en una lámina de vidrio mediante un goteo controlado. Después de secar, se somete el sustrato con el depósito a un recocido a 400 °C durante 30 min, para eliminar el polímero. La reducción se lleva a cabo con un haz láser en el rango visible (green CW DPSS laser 532 nm, 500 mW, Fa. CNI).
- 20 El documento "*Tunable graphene oxide reduction and graphene patterning at room temperature on arbitrary substrates*" *Carbon* Volume 109, November 2016, Pages 173-181 de Ning-Qin Deng, He Tian, Zhen-Yi Ju, Hai-Ming Zhao, Cheng Li, Mohammad Ali Mohammad, Lu-Qi Tao, Yu Pang, Xue-Feng Wang, Tian-Yu Zhang, Yi Yang, Tian-Ling Ren describe cómo se prepara una dispersión de GO que se deposita uniformemente
- 25 sobre un sustrato de vidrio donde se la deja secar. Sobre dicho depósito se aplica un láser visible (LD-F650G03 máx 200 y 650 nm).

En dichos documentos no se mencionan medidas para evitar la re-oxidación de los electrodos basados en grafeno fabricados, hecho que repercute directamente en las

30 propiedades finales de los supercondensadores, por lo que es necesario desarrollar procedimientos dirigidos a obtener electrodos basados en grafeno más estables.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un electrodo flexible susceptible de ser utilizado en un supercondensador. El procedimiento es sostenible desde el punto de vista medioambiental y es fácilmente escalable a nivel industrial.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un electrodo flexible (a partir de aquí “el procedimiento de la invención”), caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- a) preparar una membrana flexible de óxido de grafeno o un conjunto óxido de grafeno-sustrato polimérico flexible,
- b) colocar una lámina de material transparente a luz visible de longitud de onda de entre 450 nm y 750 nm por ambas caras de la membrana o del conjunto obtenido en la etapa (a) para formar un sistema óxido de grafeno-material transparente, y
- c) irradiar el sistema obtenido en la etapa (b) con luz láser visible de longitud de onda de entre 450 nm y 750 nm.

Todas las etapas del procedimiento de la invención se llevan a cabo preferiblemente a temperatura ambiente.

En una realización preferida de la etapa (a) del procedimiento de la invención, la membrana flexible de óxido de grafeno de la etapa (a) se ha preparado por deposición o vertido controlado de una dispersión acuosa de óxido de grafeno sobre un sustrato, por ejemplo, un sustrato de vidrio, seguida del secado de la lámina de óxido de grafeno que se forma sobre dicho sustrato y la separación posterior de dicha lámina de óxido de grafeno del sustrato.

En otra realización más preferida de la etapa (a) del procedimiento de la invención, el conjunto óxido de grafeno-sustrato polimérico flexible de la etapa (a) se ha obtenido por deposición o vertido controlado de una dispersión de óxido de grafeno sobre un sustrato flexible polimérico. La etapa (a) se lleva a cabo a temperatura ambiente mediante vertido de la dispersión de óxido de grafeno sobre el sustrato flexible polimérico, por lo que se asegura la integridad del sustrato polimérico, es decir, se

evita la degradación del polímero puesto que se opera a temperatura ambiente.

Ejemplos de sustrato flexible polimérico son un sustrato de polietilentereftalato (PET), policarbonato (PC) y polidimetilsiloxano (PDMS).

5

La etapa (b) del procedimiento de la invención trata de colocar una lámina de material transparente a luz visible de longitud de onda de entre 450 nm y 750 nm por ambas caras de la membrana de óxido de grafeno o del conjunto óxido de grafeno-sustrato polimérico flexible obtenido en la etapa (a), para formar un sistema óxido de grafeno-material transparente.

10

La lámina del material transparente no debe tener defectos estructurales para asegurar un buen contacto mecánico con la membrana de óxido de grafeno o con el conjunto óxido de grafeno-sustrato polimérico flexible de la etapa (a).

15

Ejemplo de lámina de material transparente a la luz visible es una lámina de vidrio o un termoplástico transparente como es el polietileno.

20

La etapa (c) del procedimiento de la presente invención se refiere a la irradiación del sistema obtenido en la etapa (b) con luz visible de longitud de onda de entre 450 nm y 750 nm. La etapa (c) del procedimiento de la invención tiene como finalidad reducir el óxido de grafeno de la membrana de óxido de grafeno o conjunto óxido de grafeno-sustrato polimérico flexible de la etapa (a) por medio de la irradiación con luz visible de longitud de onda de entre 450 nm y 750 nm.

25

La irradiación a una longitud de onda en el rango del visible supone una ventaja con respecto a la irradiación con una longitud de onda correspondiente al rango del infrarrojo puesto que se corresponde con una mayor energía por fotón. Por tanto, irradiar con luz visible provoca una mayor reactividad química en el óxido de grafeno.

30

La función de la lámina de material transparente a la luz visible en esta etapa es limitar la reabsorción del oxígeno, en otras palabras, prevenir la reoxidación del óxido de grafeno reducido, lo cual supone una ventaja para la estabilidad y la durabilidad del electrodo flexible susceptible de ser utilizado en un supercondensador.

35

La zona irradiada se convierte en óxido de grafeno reducido (rGO), mientras que la zona no irradiada (a partir de aquí "material resto") se mantiene intacta como óxido de grafeno. Cabe señalar que el material resto se puede eliminar fácilmente por inmersión en agua. Esto supone una ventaja a la hora de diseñar electrodos con distintos patrones.

La irradiación en la etapa (c) se puede llevar a cabo con lámparas de irradiación o con sistemas láser. Preferiblemente, la irradiación de la etapa (c) se lleva a cabo con sistemas láser.

10

Un "sistema láser" es un dispositivo que emite luz a través de la amplificación óptica y mediante la estimulación de la emisión de radiación electromagnética. La palabra "Láser" viene de las siglas en inglés para Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation que significa luz amplificada por emisión de radiación estimulada. Se trata de un dispositivo que utiliza la emisión inducida o estimulada para generar un haz de luz coherente tanto espacial como temporalmente. La coherencia espacial se corresponde con la capacidad de un haz para permanecer con un pequeño tamaño al transmitirse por el vacío en largas distancias y la coherencia temporal se relaciona con la capacidad para concentrar la emisión en un rango espectral muy estrecho.

20

El sistema láser de la presente invención opera en el rango espectral del visible, concretamente en un rango de longitudes de onda de entre 450 nm y 750 nm. Es un sistema láser que emite luz de manera continua, aunque se podrían utilizar láseres pulsados que emiten pulsos de corta duración ajustando parámetros como la fluencia (J / cm^2) y la frecuencia de emisión de pulsos láser (Hz).

25

En una realización preferida del procedimiento de la invención, la irradiación de la etapa (c) se lleva a cabo con un sistema láser continuo que opera en el rango del visible a longitudes de onda de entre 450 nm y 750 nm, preferiblemente se luz láser visible de longitud de onda de 450 nm o 532 nm.. Para la longitud de onda de 450 nm se obtienen buenos resultados cuando la potencia está en torno a 1,5 W y el haz láser se enfoca en áreas de 0,25 a 0,5 mm de diámetro.

30

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o

35

pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

5 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG.1 Simulación térmica de un sistema irradiado con haz láser de 250 μm de diámetro y una velocidad de barrido de 200 mm/min.

10 **FIG.2** Resistencia laminar en función del tiempo de irradiación para las muestras 1 y 2 de GO (II) y muestra 1 de GO (I). Las muestras 1 y 2 se fabricaron con 0,1 mm y 0,2 mm de separación entre píxeles consecutivos, respectivamente.

15 **FIG.3** Espectros de absorbancia en espectroscopia de infrarrojos (FTIR) de una lámina de óxido de grafeno GO (I) (muestra 1) antes y después de irradiar con láser.

FIG.4 Variación de la capacitancia superficial con la velocidad de barrido en voltaje. Inserción: voltametrías cíclicas a distintas velocidades de barrido para la muestra 2 de GO (II).

20 **FIG.5** Retención de la capacidad electroquímica con ciclado de un microsupercondensador flexible tipo GO (II)-muestra 2 fabricado sobre PET, medido con cronopotenciometría. Inserción: Ciclos de voltaje obtenidos con corriente de 100 μA e imagen de microscopia óptica del microsupercondensador (tipo interdigital).

25 EJEMPLOS

A continuación, se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

30 En primer lugar, se preparan varias muestras iguales para dos variantes (I y II) de dispersiones de óxido de grafeno (GO):

- GO tipo (I): dispersión acuosa de GO sintetizado según *J. Mater. Chem. A*,

2017, 5, 2132 de L.V. Cotet et al

- GO tipo (II): dispersión al 2,5 % en peso de GO comercial (Nanoinnova Technologies SL) en ácido acético glacial (Panreac).

5 Las dispersiones se agitan 30 min y se someten a ultrasonido 15 min antes de ser vertidas sobre una superficie de tereftalato de polietileno (PET) y se dejan secar.

La dispersión tipo (I) también puede ser depositada sobre una lámina de vidrio y, tras secar, ser retirada en forma de membrana flexible estable.

10

Se ha calculado que un vertido de 0,4 g/cm² de dispersión produce una capa de GO de unos 0,1 mm de espesor tras el secado.

A continuación, el conjunto GO-sustrato polimérico o la membrana de GO se coloca bien ajustado entre dos láminas de vidrio, es decir una lámina de vidrio por ambas caras del conjunto GO-sustrato polimérico o de la membrana de GO. Posteriormente, se irradia con un haz láser continuo de 450 nm de longitud de onda y 1,5 W de potencia. El haz láser se enfoca en áreas de 0,25 a 0,5 mm de diámetro. Las muestras se fabrican mediante el barrido del spot láser a velocidad constante (trazas paralelas), así como mediante irradiación de píxeles consecutivos con un tiempo de exposición determinado. Los mejores resultados se obtienen con 0,1 mm y 0,2 mm de distancia entre píxeles consecutivos (muestras 1, 2).

El proceso de irradiación provoca un aumento de la temperatura del GO en varios cientos de grados centígrados y su consiguiente deoxidación, dando lugar a su transformación química a GO reducido. La lámina superior de vidrio no absorbe la radiación láser, es transparente a la luz visible, además dificulta la reentrada de oxígeno, lo cual evita la reoxidación y pirólisis del GO durante su procesado, el GO se quemaría y se evaporaría sin estas láminas de vidrio.

30

El ciclo térmico depende del tamaño del spot láser y de la velocidad de barrido del mismo (o, de forma equivalente, el tiempo de exposición en irradiación por píxeles). En la Fig. 1 se muestra una simulación térmica de un sistema irradiado con haz láser de 250 µm de diámetro y una velocidad de barrido de 200 mm/min con la que se obtiene

un valor de 500 °C.

Las propiedades funcionales de los electrodos se caracterizaron mediante:

- Resistencia laminar: La resistencia laminar se estudió mediante el método de van der Pauw, utilizando un sistema fuente-medidor doble (Keithley 2612B) y una estación de micropuntas (PRCBE mini de Perfic Lab).
- Voltametría cíclica y cronopotenciometría: Las propiedades electroquímicas se estudiaron utilizando un sistema Keithley 2450-EC equipado con una celda electroquímica especial para electrodos planos (Bio-Logic).

10

En la Fig. 2 se observa la resistencia laminar de electrodos fabricados por el método propuesto en función del tiempo de irradiación por pixel. El valor de resistencia laminar varía en función del tipo de óxido de grafeno utilizado, así como las condiciones experimentales de irradiación: intensidad láser, separación entre píxeles consecutivos y tiempo de irradiación. Sin embargo, hay una característica común: el valor de resistencia disminuye con el aumento del tiempo de irradiación.

Como se puede apreciar en la Fig. 2, la presente invención consigue menos de 10 Ω/sq con la irradiación, el valor mínimo obtenido hasta ahora es de 6 Ω/sq . Este resultado indica que los electrodos de la presente invención son susceptibles de ser utilizados en supercondensadores.

20

Comparación con el estado de la técnica:

En la literatura se han encontrado valores de resistencia del orden de 100 Ω/sq [K. Griffiths et al *Nanoscale* 2014, 6, 13613-13622] para sistemas similares irradiados con un único pulso de luz infrarroja. Dicho valor es insuficiente para obtener supercondensadores de buenas prestaciones.

En la Fig. 3 se puede observar una disminución significativa de las bandas de absorción FTIR relacionadas con grupos químicos que contienen oxígeno cuando se irradia una capa de GO, y la variación de la resistencia laminar de 3 $\text{M}\Omega/\text{sq}$ a tan solo 7,7 Ω/sq . Asimismo, el aumento de temperatura experimentado por la capa de GO hace que la superficie de polímero en la interfase GO-substrato se funda parcialmente

30

e interaccione con la capa de GO, dando lugar a una gran adhesión de ésta al sustrato.

5 Cabe señalar que, tras la irradiación, el GO no irradiado puede ser eliminado simplemente mediante inmersión en agua. De esta manera, el GO no irradiado se desprende, queda en dispersión en el agua y puede ser reutilizado.

10 Para llevar a cabo las mediciones de la capacitancia superficial de los electrodos mediante voltametría cíclica se ha utilizado un electrolito acuoso de Na_2SO_4 1 M. La Fig. 4 revela un comportamiento de almacenamiento de carga no Farádico, de doble capa eléctrica, con forma similar a un rectángulo estirado, sin picos adicionales de reducción-oxidación en los lados horizontales del rectángulo, y valores de capacitancia por unidad de área, equivalente a dividir la capacidad del electrodo entre su superficie, superiores a 100 mF/cm^2 .

15

Comparación con el estado de la técnica:

Los valores máximos identificados en la bibliografía se encuentran en el rango de 10 mF/cm^2 [*P.Yadav et al Adv. Mater. Interfaces 2016, 3, 1600057*].

20

Los valores de capacitancia superficial se obtuvieron a partir de las medidas de voltametría cíclica, siendo el GO de tipo (II) el que mayores valores de capacitancia ofrece ($> 100 \text{ mF/cm}^2$ en barridos a 10 mV/s).

25 Las pruebas de ciclado mediante cronopotenciometría indican que los dispositivos fabricados mediante esta técnica pueden mantener las prestaciones durante, al menos, cientos de ciclos en voltaje (Fig. 5).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de obtención de un electrodo flexible, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
 - 5 a) preparar una membrana flexible de óxido de grafeno o un conjunto óxido de grafeno-sustrato polimérico flexible,
 - b) colocar una lámina de material transparente a luz visible de longitud de onda de entre 450 nm y 750 nm por ambas caras de la membrana o del conjunto obtenido en la etapa (a) para formar un sistema óxido de grafeno-material
 - 10 transparente, y
 - c) irradiar el sistema obtenido en la etapa (b) con luz visible de longitud de onda de entre 450 nm y 750 nm.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde la membrana flexible de óxido de grafeno de la etapa (a) se ha preparado por deposición de una dispersión acuosa de
- 15 óxido de grafeno sobre un sustrato y posteriormente se ha separado del sustrato.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el conjunto óxido de grafeno-sustrato polimérico flexible de la etapa (a) se ha obtenido por deposición de una
- 20 dispersión de óxido de grafeno sobre un sustrato flexible polimérico.
4. El procedimiento según la reivindicación 3, donde la composición del sustrato flexible polimérico se selecciona de entre polietilentereftalato, policarbonato y
- 25 polidimetilsiloxano.
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde, en la etapa (c), se utiliza un sistema láser continuo.
6. El procedimiento según la reivindicación 5, donde, en la etapa (c) se utiliza luz láser
- 30 visible de longitud de onda de 450 nm o 532 nm.

FIG. 1

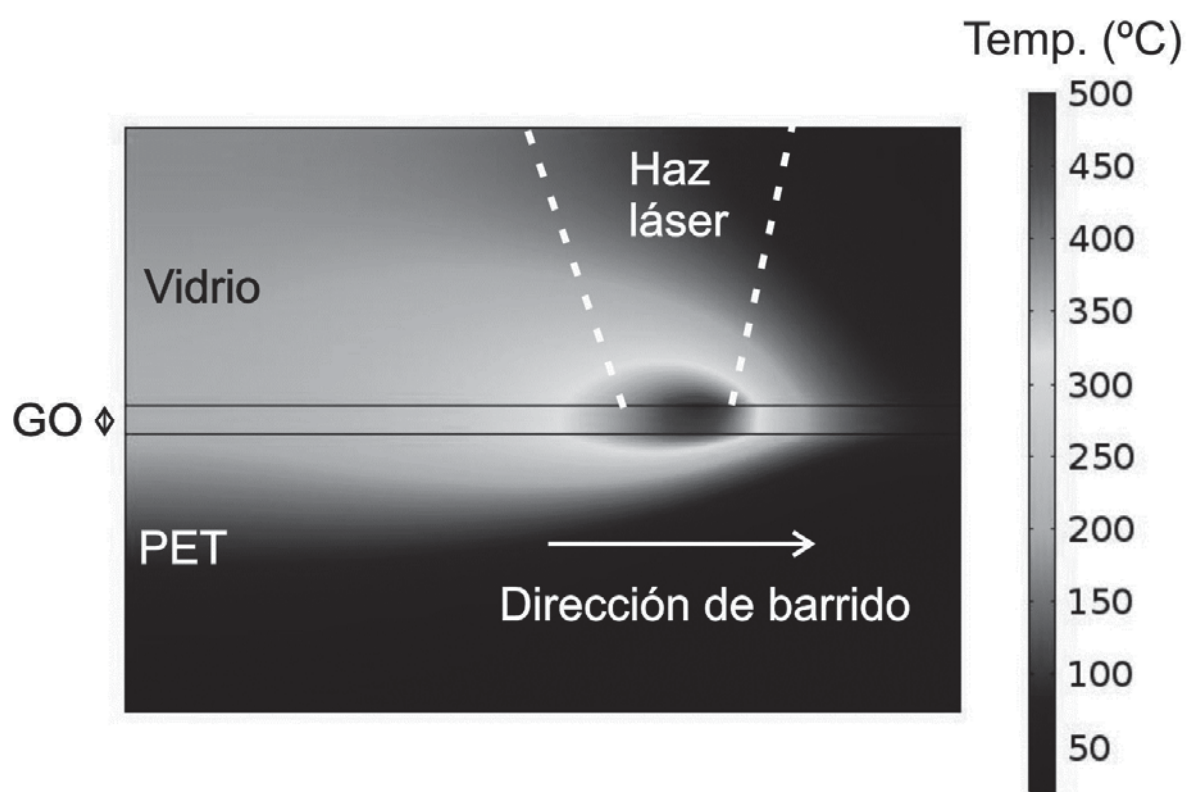


FIG. 2

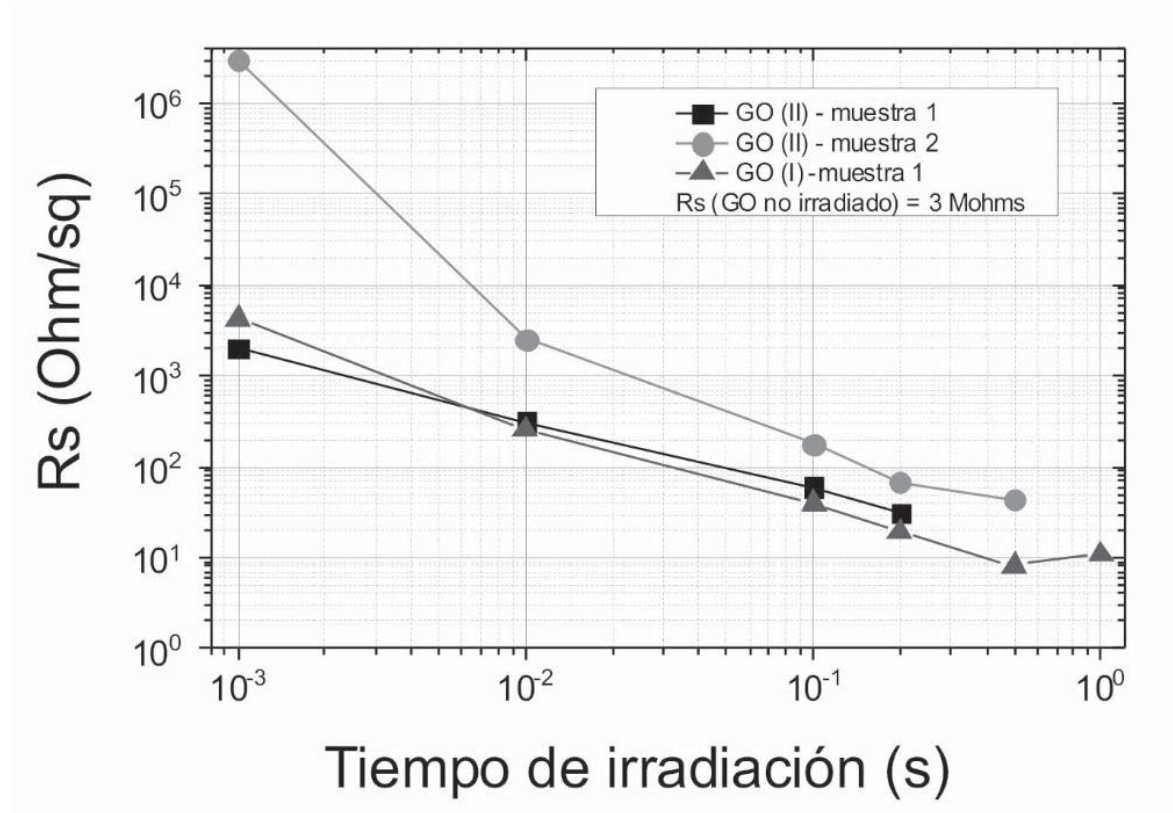


FIG. 3

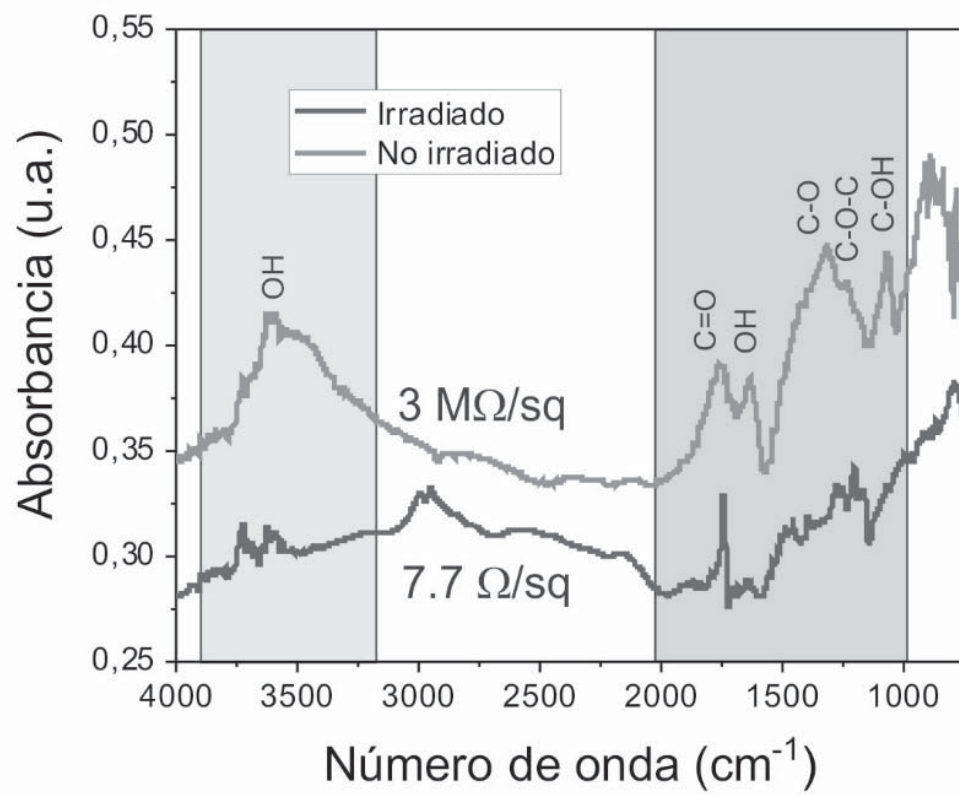


FIG. 4

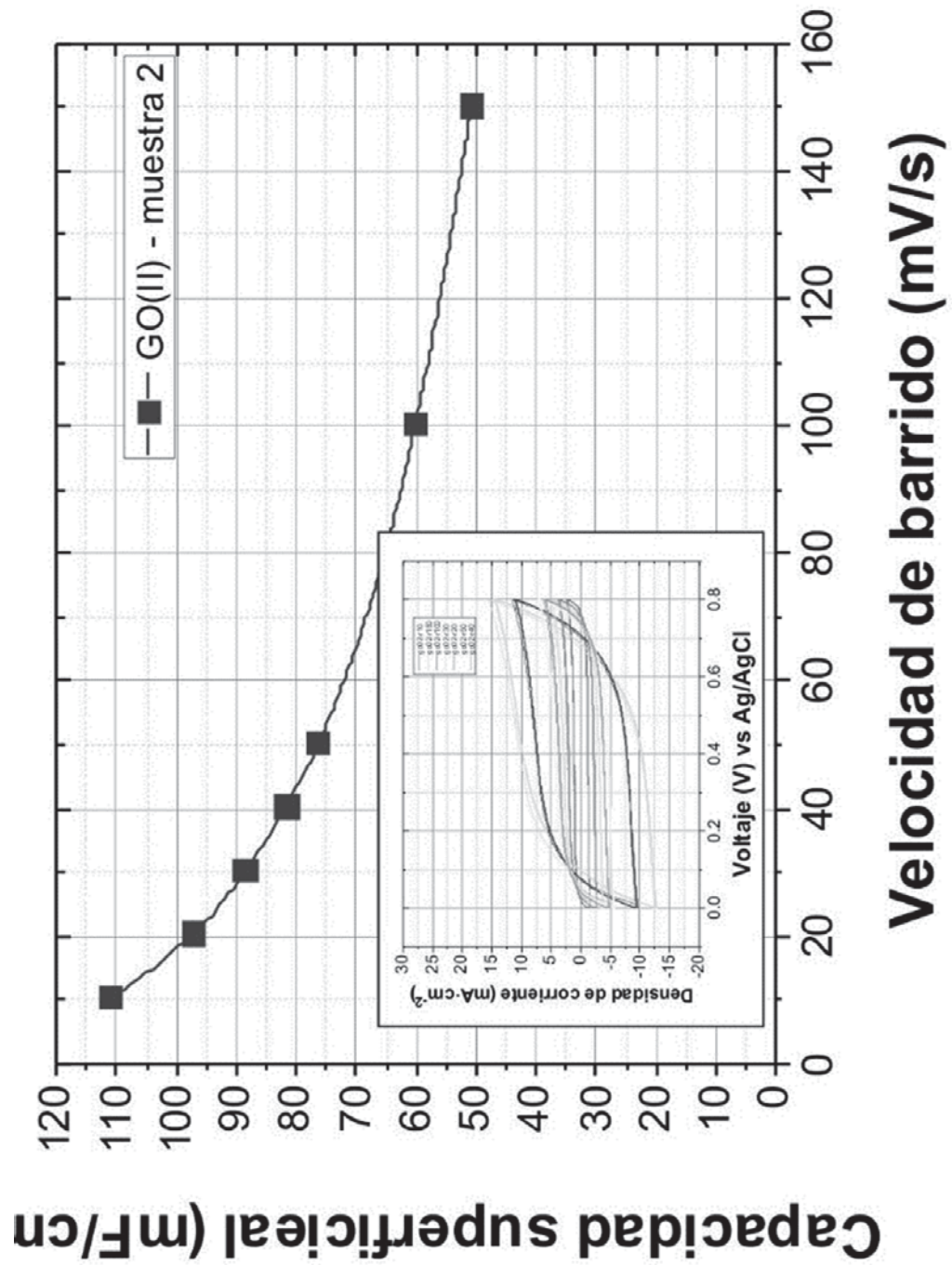
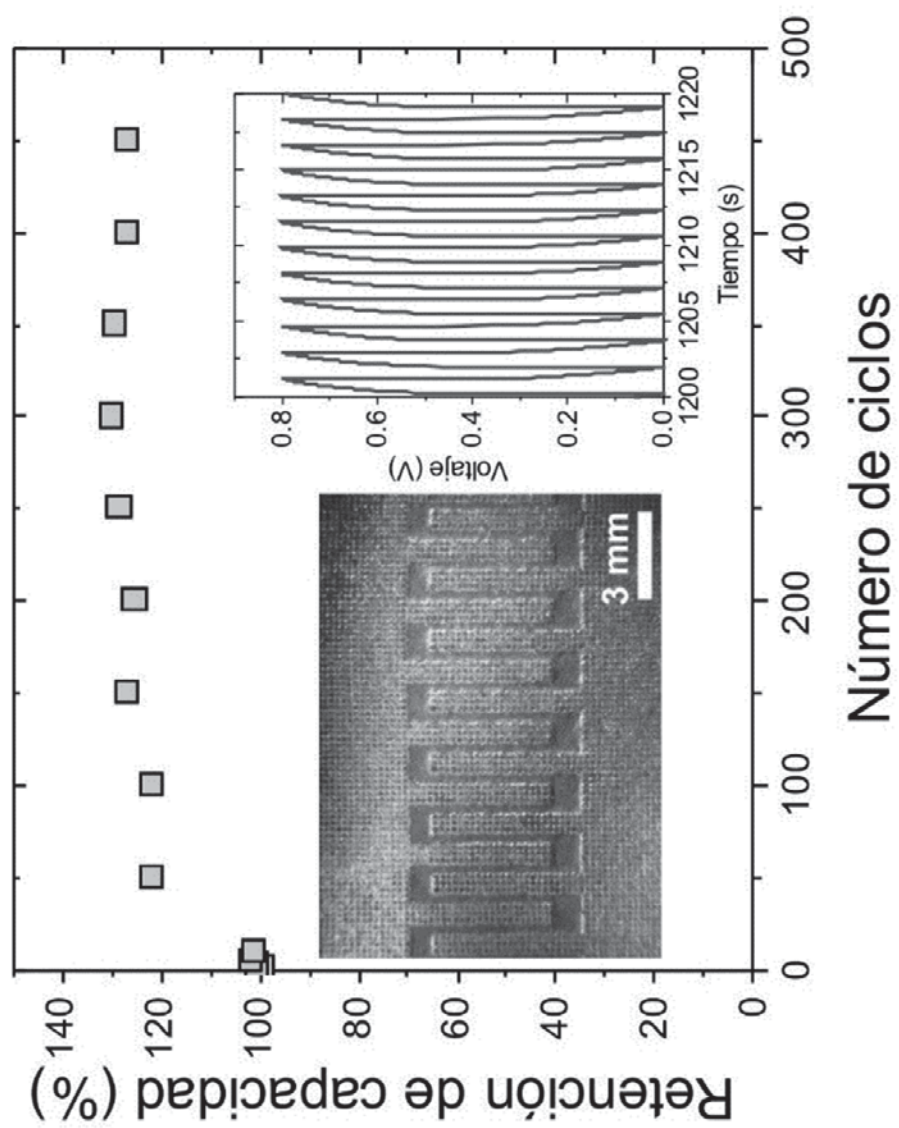


FIG. 5





- ②① N.º solicitud: 201830553
②② Fecha de presentación de la solicitud: 07.06.2018
②③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C01B32/184** (2017.01)
H01G11/36 (2013.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	OH, J-S., et al., Laser-assisted simultaneous patterning and transferring of graphene, Journal of Physical Chemistry C, 11/12/2012, Vol. 117, páginas 663 - 668, ISSN 1932-7447 (print) ISSN 1932-7455 (electronic), <DOI: doi:10.1021/jp309382w>, apartado: "Experimental section".	1-6
A	WO 2018039710 A1 (SWINBURNE UNIV OF TECHNOLOGY) 08/03/2018, resumen; párrafos [0160]-[0164].	1-6
A	WO 2016066889 A1 (NOKIA TECHNOLOGIES OY) 06/05/2016, página 10, líneas 13-26; figura 6.	1-6
A	WO 2014190772 A1 (NEWNAGY TANGSHAN LLC) 04/12/2014, resumen.	1-6

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
31.10.2018

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, H01G

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, COMPENDEX