



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00950**

(22) Data de depozit: **26.09.2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.06.2013** BOPI nr. **6/2013**

(41) Data publicării cererii:
30.03.2012 BOPI nr. **3/2012**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE
CONDENSATĂ,
STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU
NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:
• **ȚĂRANU IOAN, STR.PAVEL ROTARIU
NR.7, SC.D, ET.1, AP.8, TIMIȘOARA, TM,
RO;**

• **POPA IULIANA, BD.GEN.ION DRAGALINA
NR.30, ET.4, AP.18, TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **ȚĂRANU BOGDAN OVIDIU,
STR.PAVEL ROTARIU NR.7, SC.D, ET.1,
AP.8, TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **DRAGOȘ ANA,
PIAȚA NICOLAE BĂLCESCU NR.6, SC.B,
ET.5, AP.17, TIMIȘOARA, TM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 5900128 A; EP 2324767 A1;
EP 1343007 A1**

(54) **PROCEDEU ELECTROCHIMIC DE OBȚINERE A UNUI
ELECTROD MULTISTRAT PE SUPORT DE NICHEL**



RO 127203 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de obținere a unui electrod multistrat, cu stratul
activ de poli(acid 3-aminofenilboronic), pe un suport de nichel lucios sau de nichel Raney.

3 Electrozii multistrat cu strat activ de poli(acid 3-aminofenilboronic) se folosesc pentru
realizarea de senzori pentru determinarea unor ioni și biosubstanțe (de exemplu, dopamină,
5 acid ascorbic etc.). A fost demonstrată sensibilitatea semnificativă a senzorilor cu film de
poli(acid 3-aminofenilboronic), depus pe diverse suporturi, pentru acest tip de determinări.
7 Sensibilitatea este foarte mare, chiar și la concentrații extrem de mici ale speciilor de
determinat.

9 Este cunoscută realizarea de electrozi multistrat cu film de poli(acid 3-amino-fenilboronic)
prin depunere electrochimică pe suport de platină [Hakan Ciftci, Ugur Tamer, "Electrochemical
11 determination of iodide by poly(3-aminophenylboronic acid) film electrode at moderately low
pH ranges", *Analytica Chimica Acta*, 687:137-140, 2011; Bruno Fabre, Laurent Taillebois,
13 "Poly(aniline boronic acid)-based conductimetric sensor of dopamine", *Chem. Comm.*, 24:2982-
3, 2003], carbon vitros [Mathiyarasu J., Senthilkumar S., Phani K. L. N., Yegnarman V.,
15 "Selective detection of dopamine using a functionalised polyaniline composite electrode", *Journal
of Applied Electrochemistry*, 35:513-519, 2005], aur acoperit cu nanotuburi de grafit [Ma Y.,
17 Ali S. R., Dodoo A. S., He H., "Enhanced sensitivity for biosensors: multiple functions of DNA-
wrapped single-walled carbon nanotubes in self-doped polyaniline nanocomposites", *J. Phys.
19 Chem. B.*, 33:16359-65, 2006;
Shah.R. Ali, Yufeng Ma, Huixin He, "Ultra-sensitive Detection of a Neurotransmitter (Dopamine)",
21 *The 37th Middle Atlantic Regional Meeting*, 2005] etc.

23 Realizarea unor astfel de senzori are o serie de dezavantaje: au un preț de cost
foarte ridicat, datorită metalului prețios din care este constituit substratul, complexitatea
tehnică de aplicare a nanotuburilor de grafit pe platină și implicarea în realizarea senzorului
25 a unor substanțe clasificate ca fiind „foarte periculoase”.

27 Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, este de a realiza un electrod acoperit
cu un film de poli(acid 3-aminofenilboronic) pe substrat de metal nenobil.

29 Electrocul multistrat, conform invenției, înlătură dezavantajele soluțiilor cunoscute,
prin aceea că, pe un electrod de nichel sau nichel Raney, se depune un prim strat de
polianilină, obținut prin polimerizarea electrochimică a anilinei, într-un electrolit care conține
31 acid sulfuric de 0,1 până la 3 M, preferabil între 0,5 și 1 M, și anilină de la 0,02 până la 1 M,
preferabil, între 0,1 și 0,5 M, urmată de depunerea unui al doilea strat de poli(acid 3-
33 aminofenil boronic), obținut prin polimerizarea electrochimică a acidului 3-aminofenilboronic,
într-un electrolit care conține acid sulfuric de la 0,1 până la 3 M, preferabil, între 0,5 și 1 M,
35 și acid 3-aminofenilboronic de la 0,01 până la 1 M, preferabil, între 0,02 și 0,2 M, ambele
straturi fiind realizate prin polarizare ciclică, într-un interval maximum, cuprins între -200 și
37 +1200 mv, la temperaturi cuprinse între 10 și 50°C, preferabil, între 20 și 40°C, și un număr
de maximum 100 de cicluri, preferabil, mai puțin de 50 de cicluri.

39 Soluția tehnică pentru realizarea unui astfel de electrod multistrat pe suport de metal
nenobil (de exemplu, nichel) constă în depunerea electrochimică, intermediară, a unui film
41 de polianilină (etapa I), urmată de depunerea, tot electrochimică, peste acest film inițial, a
unui film de poli(acid 3-aminofenilboronic) (etapa II). Se formează astfel un electrod
43 multistrat, cu un strat intermediar de polianilină care protejează metalul de dizolvare anodică,
și peste care se poate depune cu ușurință un film de poli(acid 3-aminofenilboronic) aderent,
45 compact și rezistent.

47 Electrocul multistrat, cu strat activ de poli(acid 3-aminofenilboronic), conform inven-
ției, prezintă următoarele avantaje:

- 49 - are un preț de cost scăzut, pentru că este realizat pe suport de metal nenobil -
nichel metalic;
- simplitate constructivă prin evitarea utilizării nanotuburilor de grafit;

RO 127203 B1

- nu se utilizează substanțe periculoase, astfel încât impactul asupra mediului și al sănătății este minimum; 1
 - controlul electrochimic al proceselor de polimerizare permite realizarea unor filme care sunt reproductibile, asigurându-se astfel uniformitatea și calitatea ridicată a straturilor. 3
- În continuare, se prezintă 4 exemple de realizare a unor filme de poli(acid 3-aminofenilboronic) pe suport de metal nenobil (de exemplu, nichel). 5
- Exemplul 1.** În prima etapă de realizare a electrodului multistrat, se lucrează pe un electrod de nichel lucios, într-un electrolit care conține acid sulfuric 0,5 M și o concentrație de anilină de 0,1 M. La 30°C, electrodul este polarizat ciclic, în intervalul maximum cuprins între -200...+1200 mV. Se formează un strat compact și aderent de polianilină. În etapa a doua, electrodul acoperit cu stratul de polianilină este din nou polarizat ciclic, în același interval maximum de potențial, într-o soluție de acid sulfuric 0,5 M, cu 0,035 M acid 3-aminofenilboronic. Și această etapă se desfășoară la 30°C. Se efectuează în total maximum 100 de cicluri, de preferat, sub 50 de cicluri. Se obține un film aderent, de culoare verde, cu o capacitate de 0,002 Fcm⁻². 7 9 11 13 15
- Exemplul 2.** În aceleași condiții ca în exemplul 1, etapa I, dar la o temperatură de 20°C, se obține filmul de polianilină. Peste filmul astfel format, se depune un film de poli(acid 3-aminofenilboronic), în aceleași condiții ca la exemplul 1, etapa II, dar la o concentrație a acidului 3-aminofenilboronic de 0,05 M. Se obține un film aderent, de culoare verde, cu o capacitate de 0,0015 Fcm⁻². 17 19
- Exemplul 3.** Se lucrează în aceeași soluție de electrolit ca în exemplul 2, etapa I, dar ca suport metalic, este folosit un electrod de nichel Raney. În etapa II, concentrația de acid 3-aminofenilboronic a fost de 0,02 M. Temperatura a fost, în ambele etape, de 40°C, iar intervalul maximum de polarizare același ca în exemplul 1. Se obține un film aderent, de culoare verde, cu o capacitate de 0,0005 Fcm⁻². 21 23 25
- Exemplul 4.** În aceleași condiții ca în exemplul 3, dar la o concentrație de acid 3-aminofenilboronic de 0,035 M, în etapa II, și la 30°C, în ambele etape, se obține un film cu o capacitate de 0,0007 Fcm⁻². 27

RO 127203 B1

1

Revendicare

3

Procedeu electrochimic de obținere a unui electrod multistrat, utilizat pentru determinarea ionilor și a biosubstanțelor, **caracterizat prin aceea că**, pe un electrod de nichel sau nichel Raney, se depune un prim strat de polianilină, obținut prin polimerizarea electrochimică a anilinei într-un electrolit care conține acid sulfuric de 0,1 până la 3 M, preferabil, între 0,5 și 1 M, și anilină de la 0,02 până la 1 M, preferabil, între 0,1 și 0,5 M, urmată de depunerea unui al doilea strat de poli(acid 3-aminofenil boronic), obținut prin polimerizarea electrochimică a acidului 3-aminofenilboronic, într-un electrolit care conține acid sulfuric de la 0,1 până la 3 M, preferabil, între 0,5 și 1 M, și acid 3-aminofenilboronic de la 0,01 până la 1 M, preferabil, între 0,02 și 0,2 M, ambele straturi fiind realizate prin polarizare ciclică, într-un interval maximum, cuprins între -200 și +1200 mv, la temperaturi cuprinse între 10 și 50°C, preferabil, între 20 și 40°C, și un număr de maximum 100 de cicluri, preferabil, mai puțin de 50 de cicluri.

5

7

9

11

13



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 551/2013