



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00880

(22) Data de depozit: 22.11.2013

(41) Data publicării cererii:  
30.04.2014 BOPI nr. 4/2014

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA MATERIALELOR (INCDFM),  
STR. ATOMIȘTILOR NR. 105 BIS,  
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:  
• EVANGHELIDIS ALEXANDRU IONUȚ,  
CALEA VITAN NR. 211, BL. 30, AP. 22,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;  
• BUSUIOC CRISTINA, STR. PREVEDERII  
NR. 15, BL. A12, SC. C, ET. 6, AP. 14,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;  
• ENCULESCU MARIA- MONICA,  
STR. DESPINA DOAMNA NR. 20,  
CURTEA DE ARGEȘ, AG, RO;

• PREDĂ NICOLETA-ROXANA,  
CALEA GRIVIȚEI NR. 152, ET. 4, AP. 18,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;  
• MATEI ELENA, STR. FIZICIENILOR  
NR. 21, BL. M1, AP. 1, MĂGURELE, IF, RO;  
• FLORICA CAMELIA-FLORINA,  
STR. VARVORENILOR NR. 11  
SAT GRĂDINILE, COMUNA GRĂDINILE,  
OT, RO;  
• COSTAS LILIANA-ANDREEA,  
STR. VÎLCELE NR. 9, AP. 7, FOCȘANI, VN,  
RO;  
• OANCEA MIHAELA, STR. NOVACI  
NR. 12, BL. P61, SC. 1, ET. 2, AP. 7,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;  
• ENCULESCU IONUȚ-MARIUS,  
STR. DESPINA DOAMNA NR. 20,  
CURTEA DE ARGEȘ, AG, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE PRIN ELECTROSPINNING A  
FIBRELOR DE OXID DE ZINC, CU DIAMETRE  
SUBMICRONICE, FOLOSIND SOLUȚII DE  
POLIMETILMETACRILAT**

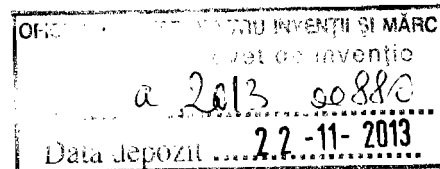
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a fibrelor de oxid de zinc prin electrospinning din soluții de polimetilmetacrilat în dimetilformamidă, fibrele fiind utilizate în domeniul optoelectronicii, pentru realizarea electrozilor transparenți, folosiți la dispozitivele fotovoltaice, întră în componența senzorilor de gaze și a altora asemenea. Procedeu conform invenției are loc într-un ambient cu  $t = 22^{\circ}\text{C}$  și umiditatea relativă de 70%, și constă în prepararea unei soluții de lucru constituită din 10% polimetilmetacrilat cu masa moleculară 350000, 7, 5% acetat de Zn și dimetilformamidă ca solvent, care se introduce într-o seringă fixată într-o pompă de seringă, având ca spinaretă un ac de inox cu diametrul interior de 0,5 mm, care este legată la o sursă de înaltă ten-

siune de 15 kV, și este alimentată cu soluție polimerică cu o rată de 0,5 ml/h, jetul instabil de soluție fiind proiectat către un colector tip panou, legat la pământ, după care colectorul se supune unui tratament termic de calcinare, format din două faze: o primă încălzire lentă în aer cu  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , până la atingerea palierului de calcinare de  $450^{\circ}\text{C}$ , cu menținerea acestuia timp de 1 h, și o a doua încălzire cu  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , până la atingerea palierului de calcinare de  $800^{\circ}\text{C}$ , care este menținut timp de 8 h.

Revendicări: 2  
Figuri: 2





## DESCRIEREA BREVETULUI DE INVENTIE

**Titlu:**

**Procedeu de obtinere prin electrospinning a fibrelor de oxid de zinc, cu diametre submicronice, folosind solutii de polimetilmetacrilat**

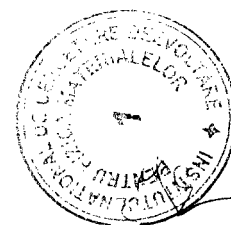
**Elaborat de:**

**Alexandru Evangelidis, Cristina Busuioc, Monica Enculescu, Nicoleta Preda, Elena Matei, Camelia Florica, Andreea Costas, Mihaela Oancea, Ionut Enculescu**

Prezenta inventie descrie un proces de fabricatie a fibrelor de oxid de zinc si oxid de zinc dopat cu aluminiu prin electrospinning din solutii de polimetilmetacrilat (PMMA) cu masa moleculara 350000 in dimetilformamida (DMF) la concentratii de 10%.

### **Stadiul actual al tehnicii:**

Domeniul optoelectronicii este deosebit de important la momentul actual si cunoaste o dezvoltare fara precedent in special prin prisma noilor dispozitive electronice precum telefoane inteligente, televizoare, tablete, laptop-uri etc. De asemenea, in aceasta clasa de dispozitive intra celulele solare ce pot fi de mai multe tipuri de siliciu, de tip filme subtiri, organice, etc. In cazul tuturor acestor dispozitive electronice un element cheie este constituit de electrozii transparenti necesari pentru functionarea dispozitivului, constand din straturi subtiri, bune conductoare electric si foarte transparente. Calitatea electrozilor transparenti influenteaza in mod direct calitatea dispozitivului optoelectronic adica eficienta unei celule fotovoltaice sau luminozitatea, contrastul consumul de energie si fiabilitatea dispozitivelor cu afisaj. Una din problemele majore este inlocuirea acestor electrozi transparenti din ITO (oxid



de indiu si staniu) cu alte materiale cu proprietati similare de transparenta si conductivitate electrica. Principala problema care face necesara aceasta inlocuire se datoreaza rezervelor limitate de indiu si in consecinta a costurilor mari ale dispozitivelor ce contin acest material.

Electrospinningul reprezinta o tehnica de preparare a nanofibrelor polimerice extrem de versatila din punctul de vedere al miniaturizarii diametrului fibrei pana la sub 100 nm, valoare mult mai mica decat valorile atinse prin alte tehnici de filare. Fibrele polimerice obtinute prin electrospinning sunt uniforme in diametru, sunt foarte lungi si au proprietati specifice compozitiei si morfologiei lor. Metoda permite aplicarea de fibre pe diferite substraturi sau prepararea de materiale sau panzaturi netesute.

Procesul de electrospinning a fost descris pentru prima data in anul 1902 de J. F. Cooley care a obtinut un patent in Statele Unite ale Americii (J. F. Cooley, Apparatus for electrically dispersing fluids, US692631, 1902). Un alt patent important pentru evolutia procesului de electrospinning este cel al lui Formhals (A. Formhals, Process and apparatus for preparing artificial threads, US1975504, 1934). In perioada care a urmat au fost realizate mai multe patente avand ca obiect acest proces de fabricare a unor fibre foarte subtiri. In paralel cu aspectele practice au fost realizate in aceasta perioada si studii de cercetare fundamentala/academica a procesului. Astfel, primul studiu teoretic dedicat acestui fenomen ii apartine lui Zeleny (J. Zeleny, The Electrical Discharge from Liquid Points, and A Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at their Surfaces, Physical Review, 3 (1914) 69-91). Cele mai importante studii teoretice asupra procesului au fost realizate de Taylor in anii 1960 (G. Taylor, Disintegration of Water Drops in an Electric Field, Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical and Sciences, 280 (1964) 383-397; G. Taylor, The force exerted by an electric field on a long cylindrical conductor, Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences, 291 (1966) 145-158; G. Taylor, Electrically Driven Jets, Proceedings of the Royal Society of London Series A: Mathematical and Physical Sciences, 313 (1969) 453-475).

Trebuie mentionat faptul ca in comparatie cu alte tehnici, clasice, de producere a unor fibre polimerice ultrasubtiri, electrospinningul este o metoda mult mai scalabila, cu un grad ridicat de control al parametrilor experimentali.

Exista un interes deosebit pentru producerea in cantitati industriale de fibre de oxizi metalici, pentru aplicatii din cele mai variate incluzand: fotocataliza, electrozii transparenti pentru dispozitive fotovoltaice si optoelectronice, senzori de gaze si altele. O abordare care permite atingerea acestui obiectiv este prin electrospinning (exemple: H. Wu, W. Pan,



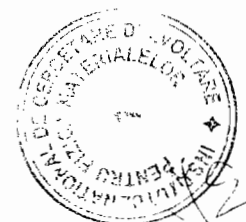
Preparation of Zinc Oxide Nanofibers by Electrospinning, Journal of the American Ceramic Society, 89 (2006) 699–701; W. Wang, H. Huang, Z. Li, H. Zhang, Y. Wang, W. Zheng, C. Wang, Zinc Oxide Nanofiber Gas Sensors Via Electrospinning, Journal of the American Ceramic Society, 91 (2008) 3817–3819; H. Wu, D. Lin, R. Zhang, W. Pan, ZnO Nanofiber Field-Effect Transistor Assembled by Electrospinning, Journal of the American Ceramic Society, 91 (2008) 656–659; D. Lin, H. Wu, R. Zhang, W. Pan, Enhanced Photocatalysis of Electrospun Ag-ZnO Heterostructured Nanofibers, Chemistry of Materials, 21 (2009) 3479–3484; Fabrication of TiO<sub>2</sub>/ZnO composite nanofibers by electrospinning and their photocatalytic property, Materials Chemistry and Physics, 121 (2010) 432–439; M. A. Kanjwal, F. A. Sheikh, N. A. M. Barakat, X. Li, H. Y. Kim, I. S. Chronakis, Zinc oxide's hierarchical nanostructure and its photocatalytic properties, Applied Surface Science 258 (2012) 3695-3702). Solutiile folosite pana in prezent pentru producerea fibrelor de oxid de zinc, prezentate in studii precum cele mai sus, se bazeaza pe electrospinningul solutiilor apoase de polivinilalcool si polivinilpirolidona in care a fost adaugata o sare de zinc, in cele mai multe cazuri acetat de zinc

#### **Prezentarea inventiei; Avantaje:**

Se dau in continuare cateva exemple de ilustrare a inventiei. O instalatie de electrospinning este compusa dintr-o sursa de inalta tensiune (uzuale sunt campurile electrice de aproximativ 1 kV/centimetru), un sistem de alimentare cu solutie polimerica (pompa pentru seringi dar exista si sisteme alimentate gravitational), o spinareta (de obicei un ac de seringa metalic sau o pipeta de sticla) si un colector care poate fi de diferite forme.

In Figura 1(a) este prezentata schema bloc a unei instalatii de electrospinning uzuale, pentru fiecare componenta existand forme variate adaptate in functie de scopul dorit. In Figura 1(b) este exemplificat un astfel de montaj de electrospinning, cu colector plan.

Principiul de functionare al electrospinning-ului se bazeaza pe solutii polimerice de viscozitate medie asupra carora se exercita un camp electric puternic neuniform si de intensitate locala foarte mare. Solutia polimerica este alimentata in varful spinaretei formandu-se o picatura aproximativ sferica. Sub influenta campului electric local sfera se deformeaza formandu-se un con (numit con Taylor). La depasirea unei valori prag a intensitatii campului electric, fortele de tensiune superficala devin mai mici decat fortele electrice ce actioneaza asupra picaturii si din aceasta este ejectat un jet cilindric de solutie catre electrodul colector. Parcursul jetului este initial rectiliniu dar ulterior curentii de aer si interactiile electrostatice duc la aparitia unor instabilitati specifice si la transformarea traiectoriei jetului intr-una haotica. In final, datorita evaporarii pe parcurs a solventului si



datorita fortelor puternice aplicate datorate interactiei jetului, se ajunge ca in final pe colector sa ajunga o fibra de polimer cu diametre submicrometrice.

Exista mai multe clase de parametri a caror influenta asupra procesului este extrem de importanta. Primul set de marimi este legat de parametri solutiei polimerice. De foarte mare importanta este vascozitatea solutiei, procesul de electrospinning fiind bazat pe proprietatile vascoelastice ale solutiei. Vascozitatea la randul sau este influentata de natura polimerului, masa sa moleculara precum si concentratia in solutie. O conditie necesara pentru ca procesul de electrospinning sa aiba loc, i.e. pentru ca jetul de solutie sa se formeze si sa fie continuu, este ca masa moleculara a polimerului sa fie suficient de mare. Aceasta este o consecinta a faptului ca masa moleculara a polimerului este direct proportionala cu lungimea lantului polimeric si, in consecinta, cu modul in care moleculele de polimer interactioneaza cu solventul si respectiv intre ele.

Al doilea set de parametri este legat de valoarea diferentei de potential si de distanta intre spinareta si electrodul colector. Acesti doi parametri influenteaza atat intensitatea campului electric cat si distanta pe care se produce procesul de evaporare a solventului. O distanta prea mica duce la evaporarea incompleta a solventului.

Folosind o solutie de 10% de polimetilmetacrilat in dimetilformamida (Figura 2(a) prezinta structura chimica a PMMA), prin procesul de electrospinning se obtin fibre cilindrice de polimer cu diametre de aproximativ 1 micrometru (vezi Figura 2(b)).

La adaugarea unei componente continand ioni metalici (cazul particular acetat de zinc), in solutia de polimer apar unele modificari in procesul de electrospinning, datorate in principal conductivitatii electrice mai mari a acesteia. Abordarea noastra foloseste o solutie in dimetilformamida spre deosebire de solutiile apoase folosite pana acum permitand un control mai bun asupra procesului de electrospinning.

Prin procesul de electrospinning al unei solutii de PMMA continand acetat de zinc sunt obtinute fibre cu compozitie mixta, numite fibre precursorare (vezi Figura 2(c)). Tratamentul termic al precursorului in atmosfera normala duce la calcinarea componentei organice si obtinerea de fibre de oxid de zinc (vezi Figura 2(d)). Diametrul fibrelor de oxid de zinc depinde de diametrul fibrei precursorare precum si de continutul de ioni de zinc in solutia precursorare si deci in fibra precursorare.

Proprietatile morfologice, structurale si compozitionale ale fibrelor depind de parametrii experimentali folositi, fiind determinati parametri de proces optim pentru obtinerea unui material de calitate.



**Tabelul 1.** Parametrii de proces pentru obtinerea de fibre de oxid de zinc prin electrospinning din solutii continand polimetilmetacrilat.

<b>Compozitie</b>	10% PMMA masa moleculara 350000, 7,5% acetat de zinc, solvent dimetilformamida
<b>Spinareta</b>	Ac seringa inox diametru 0.5 mm
<b>Rata de alimentare cu solutie polimerica</b>	0.5 ml/ora
<b>Potential aplicat pe spinareta</b>	15 kV
<b>Distanta intre electrozi</b>	15 cm
<b>Conditii de lucru</b>	Ambient (t = 22°C, umiditate relativa 70%)
<b>Conditii de tratament termic de calcinare</b>	In aer, incalzire lenta (2°C/min) pana la 450°C, palier de calcinare 450°C (1h), incalzire (5°C/minut) pana la 800°C, palier de tratament termic 800°C (8h)



**Revendicari**

1. Procedu de obtinere a nanofibrelor de oxid de zinc, folosind electrospinning - ul prin utilizarea ca precursor a solutiilor de polimetilmetacrilat si acetat de zinc in dimetilformamida, caracterizat prin aceea ca solventul organic folosit, permite un control ridicat al procedului atunci cand in solutie sunt ioni metalici si in consecinta permite obtinerea de fibre precursoare uniforme, de lungimi foarte mari si diametre constante care dupa calcinare duc la obtinerea de fibre de oxid de zinc uniforme, cu diametre de aproximativ 200 nm.
2. Procedu de obtinere a nanofibrelor de oxid de zinc, folosind electrospinning - ul conform revendicarii 1, caracterizat prin aceea ca folosirea tratamentului termic cu 2 paliere permite calcinarea completa a componentei organice si cresterea grauntilor cristalini pentru obtinerea fibrelor de oxid de zinc adecvate utilizarii in aplicatii optoelectronice.

Magurele, 15 ianuarie 2014

FIGURI EXPLICATIVE PENTRU INVENTIE:

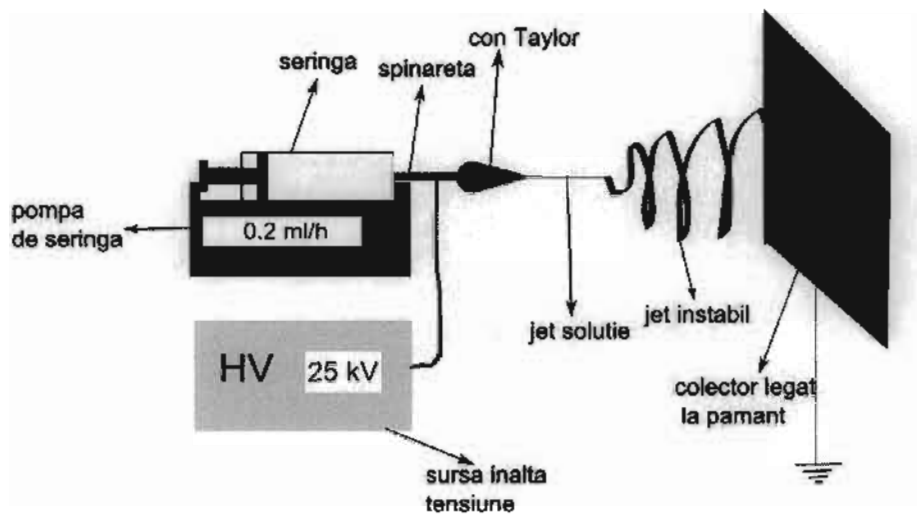


Figura 1(a).

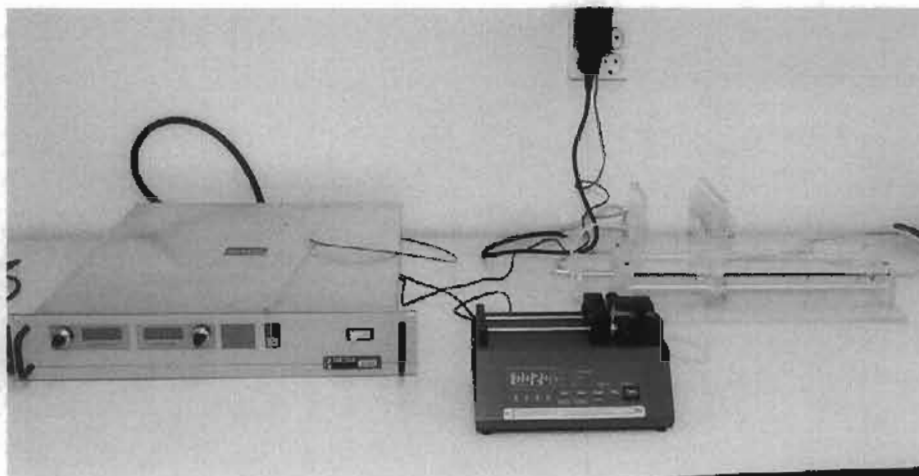


Figura 1(b).





