



(11) RO 129633 A0

(51) Int.Cl.

B23H 7/22 (2006.01).

C23C 16/18 (2006.01).

C23C 14/34 (2006.01)

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00069

(22) Data de depozit: 24.01.2014

(41) Data publicării cererii:
30.07.2014 BOPI nr. 7/2014

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR (INCDFM),
STR. ATOMIȘTILOR NR. 105 B/S,
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;
• MATEI ELENA, STR. FIZICENILOR
NR. 21, BL. M1, AP. 1, MĂGURELE, IF, RO;

• ENCULESCU MARIA-MONICA,
STR. DESPINA DOAMNA NR. 20,
CURTEA DE ARGEȘ, AG, RO;
• PREDA NICOLETA-ROXANA,
CALEA GRIVIȚEI NR. 152, ET. 4, AP. 18,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• FLORICA CAMELIA-FLORINA,
STR. VARVORENIILOR NR. 11
SAT GRĂDINILE, COMUNA GRĂDINILE,
OT, RO;
• COSTAS LILIANA-ANDREEA,
STR. VILCELE NR. 9, AP. 7, FOCĂSANI, 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 OBȚINERE A ELECTROZILOR BUN CONDUCTORI, TRANSPARENȚI ȘI FLEXIBILI PRIN ELECTROSPINNING ȘI DEPUNERE ELECTROCHIMICĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de fabricare a unor electrozi flexibili și transparenti, obținuți prin electrospinning și depunere electrochimică, ce pot fi folosiți ca senzori, în optoelectrică, fotocataliză, ca electrozi pentru dispozitivele fotovoltaice sau pentru dispozitivele de iluminat. Procedeul conform invenției are următoarele etape:

a. prepararea soluției de lucru din 10% polimetilmetacrilat cu masa moleculară 350000, 7,5% acetat de zinc și dimetilformamidă ca solvent,

b. prepararea rețelelor de fibre polimerice prin depunerea polimerului pe un colector de Cu cu suprafață interioară de 10 cm^2 , folosind o instalație de electrospinning compusă dintr-un rezervor tip seringă ce alimentează instalația cu soluție de lucru cu o rată de alimentare de 0,5 ml/h, soluția fiind pulverizată la o temperatură ambientă de 22°C și umiditate relativă de 70%, prinț-o spinaretă tip ac de seringă din inox, cu diametrul interior de 0,5 mm, spre colectorul de Cu aflat la distanță de 15 cm de spinaretă, având un potențial electric aplicat de 15 kV,

c. depunerea prin pulverizare catodică, folosind un sistem magnetron, a unui strat metalic numai pe una dintre fețele rețelei de fibre polimerice folosite ca suport, într-o atmosferă protectoare de Ag, utilizând timp de 30 min un curent de 15 mA și o presiune de $3 \times 10^{-3} \text{ mBar}$,

d. atașarea rețelei de fibre polimerice acoperite cu metal la un substrat rigid sau flexibil, prin încălzire la 80°C și aplicarea unei presiuni ușoare,

e. obținerea produsului finit, respectiv, a electrodului acoperit cu oxid de zinc nanostructurat, utilizând depunerea electrochimică din soluție apoiăsă de azotat de zinc hidrat cu 14,5 g/l și azotat de potasiu ca electrolit suport, la o temperatură de 90°C , timp de 30 min; proprietățile specifice și, implicit, funcționalitatea electrodului se pot modifica prin alegerea condițiilor de lucru pentru fiecare etapă a procedeului.

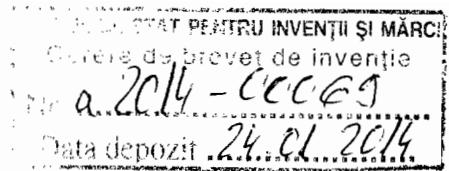
Revendicări: 3

Figuri: 6

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozitivelor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Înținderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conjuinate în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



RO 129633 A0



DESCRIEREA BREVETULUI DE INVENTIE

Titlu:

Procedeu de obtinere a electrozilor bun conductori, transparenti si flexibili prin electrospinning si depunere electrochimica

Elaborat de:

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

Prezenta inventie descrie un procedeu de obtinere a unor electrozi flexibili si transparenti pentru aplicatii in electronica, optoelectronica si fotocataliza.

Domenii precum electronica, optoelectronica sau conversia de energie solara au cunoscut o dezvoltare fara precedent in ultimii ani. Motivul este dat de evolutia dispozitivelor de comunicatie si tehnologia informatiei precum telefoane, sau calculatoare portabile dar si de accentul din ce in ce mai mare pus pe protectia mediului si limitarea consecintelor nedorite ale activitatii umane asupra atmosferei. Solutii din cele mai diverse sunt cautate pentru a se obtine costuri reduse si a se elimina elementele rare din procesele de fabricatie. De asemenea abordarile folosite au scopul de a duce la obtinerea de dispozitive neconventionale, adaptate vietii de zi cu zi, pe suporturi din cele mai diverse.

In cazul dispozitivelor optoelectronice (in special a celor incluse in aparatura electronica de uz personal precum televizoare, monitoare, telefoane, sau tablete) materialul folosit cel mai des in fabricarea electrozilor transparenti este oxidul de indiu si staniu, prescurtat ITO (indium tin oxide). Acest material este extrem de bine adaptat utilizarii in acest domeniu, avand conductivitate foarte buna si transmisie optica de peste 90%. Cu toate acestea indiul este un element relativ rar, pretul acestuia crescand constant in ultima perioada. Inlocuirea sa in dispozitivele electronice este o prioritate pentru a putea mentine preturile acestora la un nivel rezonabil.



Electrospinning –ul este un procedeu de obtinere a materialelor netesute din fibre polimerice prin intermediul unui camp de inalta tensiune. Acesta 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) si a fost imbunatatit de Formhals (A. Formhals, Process and apparatus for preparing artificial threads, US1975504, 1934) si succesiv de numerosi alti cercetatori. Studiile teoretice au abordat fenomenele ce au loc in timpul procesului de obtinere a fibrei polimerice, incepand cu cele efectuate de 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) si continuand cu seria de lucrari a lui 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).

Procedeul este extrem de simplu si consta in producerea de fibre polimerice din solutii de polimer vascoase. Astfel solutia de polimer este alimentata la o rata constanta intr-o asa numita spinareta (un ac de seringa, o pipeta sau un alt obiect similar adaptat). Intre spinareta si colector este aplicat un camp electric de inalta tensiune, valorile tipice fiind de ordinul 1 kV/cm. Distanța uzuala intre spinareta si colector este de ordinul zecilor de centimetri. Datorita alimentarii cu solutie de polimer in varful spinaretei se formeaza o picatura din aceasta solutie. Sub influenta campului electric intens, datorita geometriei specifice a acestuia data de forma celor doi electrozi, spinareta si colectorul, din picatura se formeaza un con, asa numitul con Taylor. La o valoare specifica a campului electric, din varful conului este emis un jet microscopic de solutie. Acest jet se deplaseaza catre colector, sub influenta campului electric, initial pe o traiectorie rectilinie, ulterior, datorita instabilitatii, pe o traiectorie haotica. Fortele care actioneaza asupra jetului si evaporarea pe parcurs a solventului fac ca pe colector sa se depuna materialul polimeric sub forma unei fibre ultra-subtiri, diametrele obisnuite fiind mai mici de 1 micrometru, uzual obtinandu-se fibre de ordinul sutelor de nanometri. Procedeul duce la obtinerea de fibre cu cel putin un ordin de marime mai mici decat cele fabricate prin procedeele de filare clasica. De asemenea procedeul permite obtinerea de fibre cu diametre foarte mici, intr-un mod care permite folosirea la scala industriala, in cantitati macroscopice si cu costuri reduse.

Parametrii specifici folositi pe durata procesului, si anume natura si masa moleculara a polimerului, concentratia solutiei precursoare, distanta intre spinareta si colector si potentialul aplicat



intre cei doi electrozi permit controlul proprietatilor morfologice, mecanice si chimice ale fibrelor polimerice obtinute.

Recent a fost demonstrata posibilitatea de a crea electrozi metalici prin folosirea procedeului de electrospinning urmat de depunerea unui strat metalic prin procedee simple precum pulverizarea catodica (Electrospun Metal Nanofiber Webs as High-Performance Transparent Electrode, Hui Wu, Liangbing Hu, Michael W. Rowell, Desheng Kong, Judy J. Cha, James R. McDonough, Jia Zhu, Yuan Yang, Michael D. McGehee, Yi Cui, Nano Lett. 2010, 10, 4242–4248).

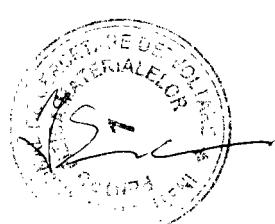
Solutia descrisa in prezenta cerere, permite realizarea de electrozi flexibili, transparenti, cu arhitectura complexa, constand dintr-o retea de fibre polimerice obtinuta prin electrospinning, acoperita cu un strat metalic si ulterior cu un strat de oxid de zinc nanostructurat. Proprietatile electrice ale electrozilor combina practic proprietatile metalului cu cele ale semiconducatorului.

Se da in continuare un exemplu de ilustrare a inventiei. Pentru prepararea retelelor formate din fibre polimerice este folosit procedeul de electrospinning. Este utilizata o solutie de polimetilmecatrilat 10% in dimetilformamida. Instalatia de electrospinning foloseste o sursa de inalta tensiune si un sistem de alimentare a solutiei polimerice de tip pompa de seringa. Spinarea este un ac de seringa cu diametrul interior de 0,5 mm conectat la sursa de inalta tensiune iar colectorul un cadru de cupru metalic (figura 1 prezinta schematic o instalatie de electrospinning). In aceste conditii prin procedeul de electrospinning se obtin retele de fibre depuse pe cadrele metalice. Fibrele sunt cilindrice, cu diametre de ordinul sutelor de nanometri si cu suprafata neteda (figura 2 prezinta imaginea microscopica a unei astfel de retele de fibre polimerice).

Dupa prepararea retelelor de fibre polimerice acestea sunt folosite ca suport pe care este depus un strat metalic prin pulverizare catodica folosind un sistem magnetron. Au fost testate cu succes diferite metale precum aur si cupru. Datorita geometriei specifice acoperirea se realizeaza doar pe una din fetele retelei de fibre polimerice (in figura 3 sunt prezentate imagini de retele de fibre polimerice acoperite cu metal).

Reteaua de fibre polimerice acoperite cu metal este atasata pe un substrat, prin incalzire si exercitarea unei presiuni, obtinandu-se substraturi cu electrozi metalici simpli (in figura 4 sunt prezentate imagini de substraturi cu electrozi de tip retea metalica).

Prin depunere electrochimica dintr-o solutie continand azotat de zinc se obtine produsul finit respectiv electrodul acoperit cu oxid de zinc nanostructurat (figura 5 imagini de microscopie electronica prezentand retele de fibre polimerice acoperite cu metal si cu oxid de zinc). Proprietatile specifice ale acestuia si implicit functionalitatea se pot modifica prin alegerea conditiilor de lucru

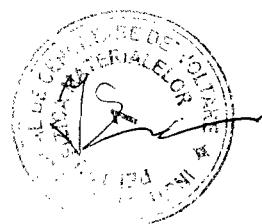


pentru fiecare pas al procefului. Astfel se pot modifica natura polimerului suport, morfologia fibrelor de polimer, natura metalului de la, natura substratului (rigid sau flexibil), morfologia si dimensiunile nanostructurilor de oxid de zinc. In final aceste alegeri determina proprietati legate de functionalitatea produsului precum conductivitatea electrica sau transmisia optica (figura 6: spectre de transmisie pentru retele de fibre metalice cu diferite densitati si o retea de fibre metalice acoperite cu oxid de zinc).

In tabelul 1 sunt date valorile parametrilor pentru obtinerea de electrozi flexibili prin proceul de electrospinning urmat de depunerea unui strat metalic si a unui strat de oxid de zinc.

Tabelul 1. Parametrii pentru obtinerea de electrozi flexibili si transparenti avand la baza procesul de electrospinning.

Compozitie solutie de lucru	10% PMMA masa moleculara 350000, 7,5% acetat de zinc, solvent dimetilformamida
Spinareta	Ac seringa inox diametru 0.5 mm
Rata de alimentare cu solutie polimerica	0.5 ml/ora
Potential aplicat pe spinareta	15 kV
Distanta intre electrozi	15 cm
Conditii de lucru	Ambient ($t = 22^{\circ}\text{C}$, umiditate relativa 70%)
Colector	Cadru de cupru de diferite geometrii, suprafata interioara 10 cm^2
Acoperirea cu aur	Pulverizare magnetron, curent 15 mA, atmosfera de argon, presiune $3 \times 10^{-3} \text{ mBar}$, timp 30 minute
Atasarea la substrat	Incalzire la 80°C si aplicarea unei presiuni usoare
Acoperirea cu oxid de zinc nanostructurat	Depunere electrochimica din solutie apoasa de azotat de zinc hidrat (14,5 g/l) cu azotat de potasiu ca electrolit suport, la temperatura de 90°C timp de 30 minute la un potential de lucru de -900 mV relativ la un electrod de referinta de calomel saturat



Revendicari

1. Procedeu de obtinere a electrozilor transparenti folosind electrospinning-ul prin utilizarea solutiilor de polimetilmecrilat in dimetilformamida pentru producerea de retele de fibre care sunt acoperite cu metal prin pulverizare magnetron, atasate termic la substrat si acoperite cu oxid de zinc, caracterizat prin aceea ca permite obtinerea de proprietati electrice foarte bune cu mentinerea transparentei ridicate prin combinarea a doi conductori respectiv stratul metalic si stratul de oxid de zinc.
2. Procedeu de obtinere a electrozilor folosind electrospinning-ul si depunerile succesive ale componentei metalice si oxidice conform revendicarii 1, caracterizat prin aceea ca folosirea substratului polimeric de tip retea de fibre permite atasarea pe substraturi flexibile si mentinerea flexibilitatii concomitent cu conductia electrica buna si transparenta pentru realizarea de aplicatii electronice si optoelectronice.
3. Procedeu de obtinere a electrozilor folosind electrospinning-ul si depunerile succesive ale unei componente metalice si oxidice conform revendicarii 1 caracterizata prin aceea ca folosirea morfologiei de tip retea de fibre si depunerea electrochimica a stratului oxidic pentru obtinerea de nanostructuri permite obtinerea de materiale cu suprafete specifice foarte mari si in consecinta potrivite pentru aplicatii in cataliza si fotocataliza.



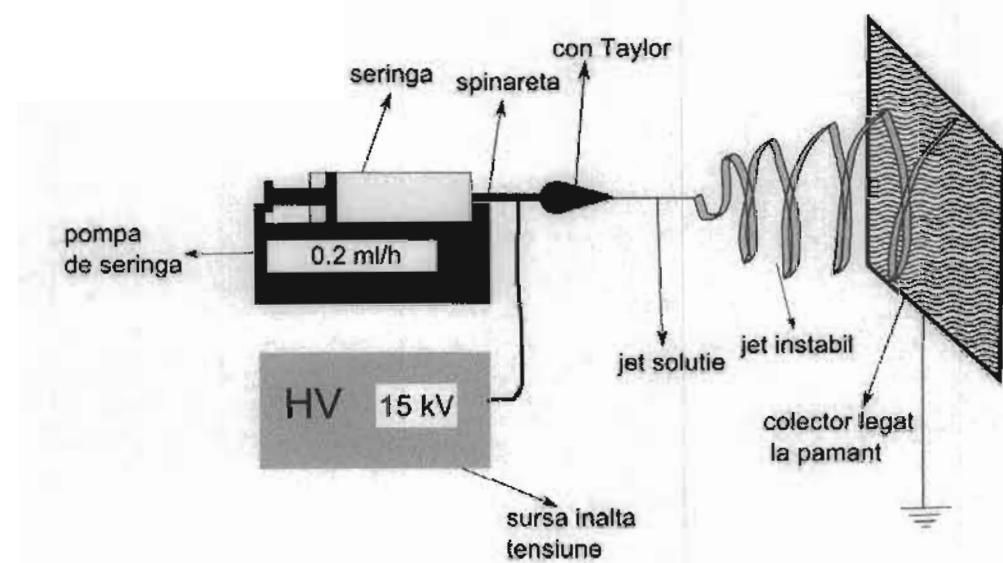
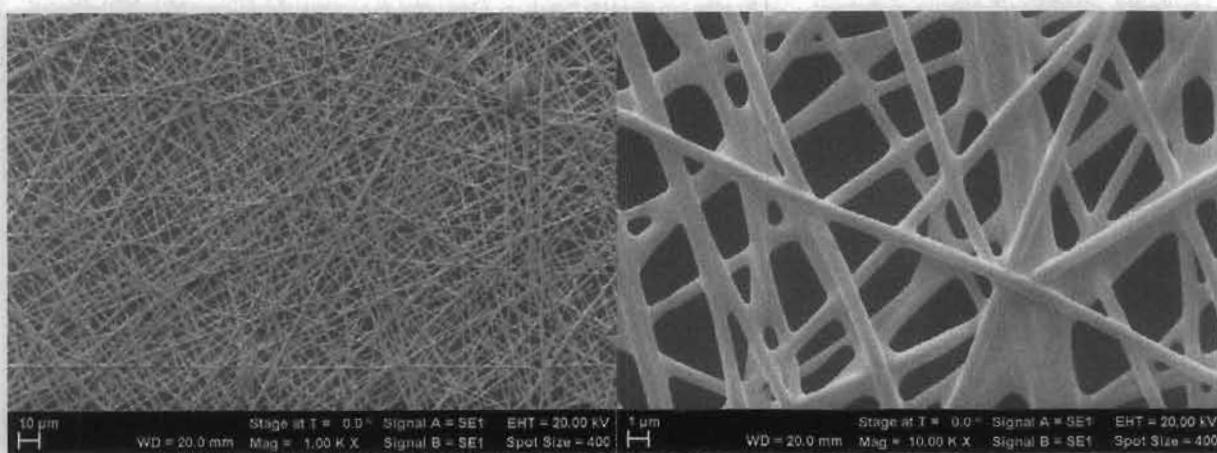
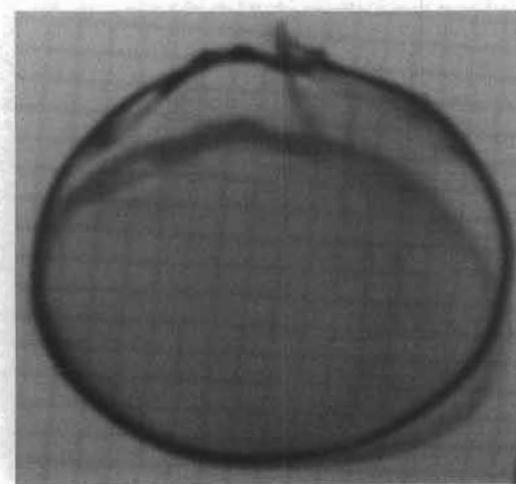
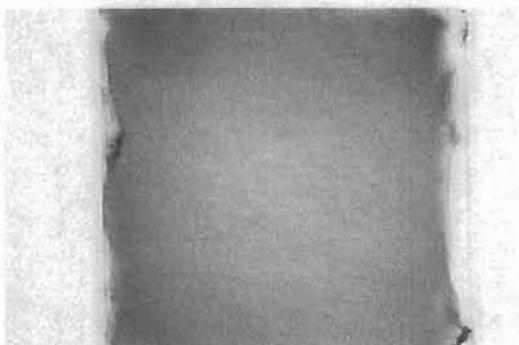
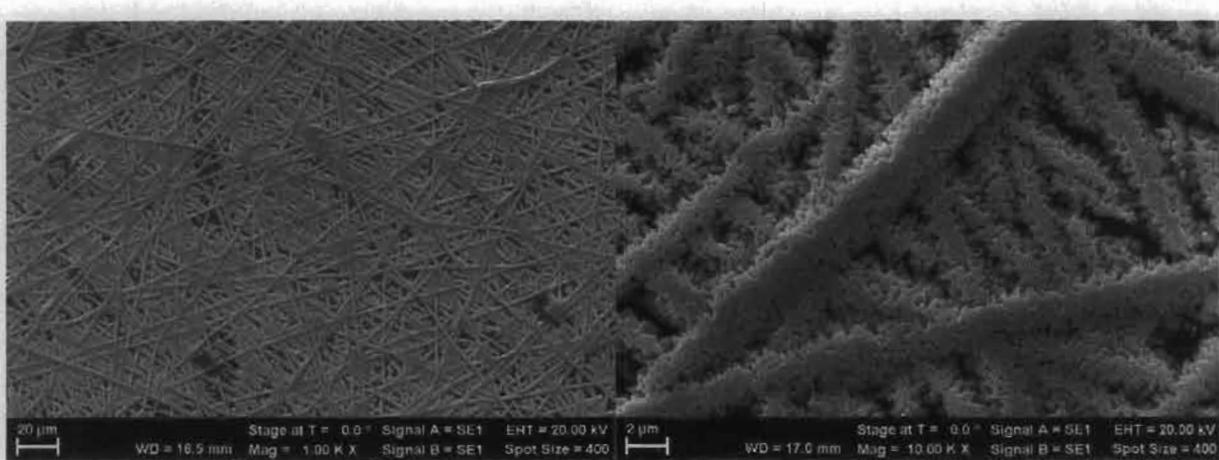
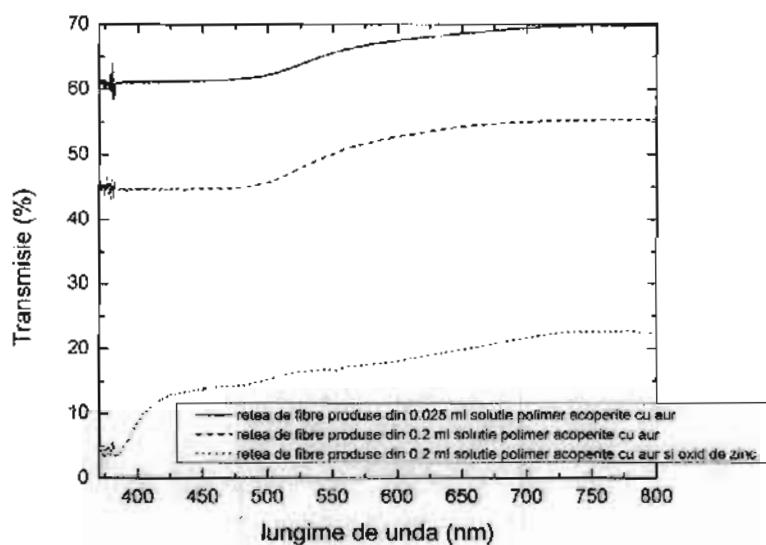
**Figura 1.****Figura 2**

Figura 3**Figura 4****Figura 5****Figura 6**