



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00069**

(22) Data de depozit: **24.01.2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.10.2015** BOPI nr. **10/2015**

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

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR, 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.A 12, SC.C, ET.6, AP.14,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MATEI ELENA, STR.FIZICIENILOR NR.21,
BL.M 1, 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.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.P 61, SC.1, ET.2, AP.7, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ENCULESCU IONUȚ-MARIUS,
STR. DESPINA DOAMNA NR.20,
CURTEA DE ARGEȘ, AG, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**CN 101871873 A; CN 103409848 A;
CN 101871089 A**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR ELECTROZI
CONDUCTORI, TRANSPARENTI ȘI FLEXIBILI PRIN
ELECTROSPINNING**



1 Invenția prezintă un procedeu de obținere a unor electrozi flexibili și transparenti
2 pentru aplicații în electronică, optoelectronică și fotocataliză.

3 Domenii precum electronica, optoelectronică sau conversia de energie solară au
4 cunoscut o dezvoltare fără precedent în ultimii ani. Motivul este dat de evoluția dispozitivelor
5 de comunicație și tehnologia informației precum telefoane sau calculatoare portabile, dar și
6 de accentul din ce în ce mai mare pus pe protecția mediului și limitarea consecințelor nedo-
7 rite ale activității umane asupra atmosferei. Soluții dintre cele mai diverse sunt căutate pentru
8 a se obține costuri reduse și a se elimina elementele rare din procesele de fabricație. De
9 asemenea, abordările folosite au scopul de a duce la obținerea de dispozitive neconvențio-
10 nale, adaptate vieții de zi cu zi, pe suporturi din cele mai diverse.

11 În cazul dispozitivelor optoelectronice (în special, a celor incluse în aparatura electro-
12 nică de uz personal precum televizoare, monitoare, telefoane sau tablete), materialul folosit
13 cel mai des în fabricarea electrozilor transparenti este oxidul de indiu și staniu, prescurtat
14 ITO (indium tin oxide). Acest material este extrem de bine adaptat utilizării în acest domeniu,
15 având conductivitate foarte bună și transmisie optică de peste 90%. Cu toate acestea, indiumul
16 este un element relativ rar, prețul acestuia crescând constant în ultima perioadă. Înlocuirea
17 sa în dispozitivele electronice este o prioritate pentru a putea menține prețurile acestora la
18 un nivel rezonabil.

19 Electrospinning-ul este un procedeu de obținere a materialelor nețesute din fibre poli-
20 merice prin intermediul unui câmp de înaltă tensiune. Acesta a fost descris pentru prima dată
21 în anul 1902 de J. F. Cooley, care a obținut un patent în Statele Unite ale Americii (J. F.
22 Cooley, Apparatus for electrically dispersing fluids, **US 692631**, 1902) și a fost îmbunătățit
23 de Formhals (A. Formhals, Process and apparatus for preparing artificial threads,
24 **US 1975504**, 1934) și succesiv de numeroși alți cercetători. Studiile teoretice au abordat
25 fenomenele ce au loc în timpul procesului de obținere a fibrei polimerice, începând cu cele
26 efectuate de Zeleny (J. Zeleny, "The Electrical Discharge from Liquid Points", and "A
27 Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at their Surfaces", Physical Review,
28 3 (1914) 69-91) și continuând cu seria de lucrări ale lui Taylor în anii 1960 (G. Taylor,
29 "Disintegration of Water Drops in an Electric Field", Proceedings of the Royal Society of
30 London, Series A: Mathematical and Physical and Sciences, 280 (1964) 383-397; G. Taylor,
31 "The force exerted by an electric field on a long cylindrical conductor", Proceedings of the
32 Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences, 291 (1966)
33 145-158; G. Taylor, "Electrically Driven Jets", Proceedings of the Royal Society of London
34 Series A: Mathematical and Physical Sciences, 313 (1969) 453-475).

35 Procedeu este extrem de simplu și constă în producerea de fibre polimerice din
36 soluții de polimer vâscoase. Astfel, soluția de polimer este alimentată la o rată constantă,
37 într-o așa numită spinaretă (un ac de seringă, o pipetă sau un alt obiect similar adaptat). Între
38 spinaretă și colector este aplicat un câmp electric de înaltă tensiune, valorile tipice fiind de
39 ordinul 1 kV/cm. Distanța uzuală între spinaretă și colector este de ordinul zecilor de centi-
40 metri. Datorită alimentării cu soluție de polimer, în vârful spinaretei se formează o picătură
41 din această soluție. Sub influența câmpului electric intens, datorită geometriei specifice a
42 acestuia, dată de forma celor doi electrozi: spinareta și colectorul, din picătură se formează
43 un con, așa numitul con Taylor.

44 La o valoare specifică a câmpului electric, din vârful conului este emis un jet micro-
45 scopic de soluție. Acest jet se deplasează către colector, sub influența câmpului electric,
46 inițial pe o traiectorie rectilie, iar ulterior, datorită instabilității, pe o traiectorie haotică.
47 Forțele care acționează asupra jetului și evaporarea pe parcurs a solventului fac ca pe colec-
48 tor să se depună materialul polimeric sub forma unei fibre ultrasubțiri, diametrele obișnuite

fiind mai mici de 1 micrometru, uzual obținându-se fibre de ordinul sutelor de nanometri.	1
Procedeul duce la obținerea de fibre cu cel puțin un ordin de mărime mai mici decât cele fabricate prin procedeele de filare clasică. De asemenea, procedeul permite obținerea de	3
fibre cu diametre foarte mici, într-un mod care permite folosirea la scală industrială, în cantități macroscopice și cu costuri reduse.	5
Parametrii specifici, folosiți pe durata procesului, și anume, natura și masa moleculară a polimerului, concentrația soluției precursorare, distanța între spinaretă și colector și potențialul aplicat între cei doi electrozi, permit controlul proprietăților morfologice, mecanice și chimice ale fibrelor polimerice obținute.	9
Recent, a fost demonstrată posibilitatea de a crea electrozi metalici prin folosirea procedurii de electrospinning, urmat de depunerea unui strat metalic prin procedee simple precum pulverizarea catodică (Hui Wu, Liangbing Hu, Michael W. Rowell, Desheng Kong, Judy J. Cha, James R. McDonough, Jia Zhu, Yuan Yang, Michael D. McGehee, Yi Cui, "Electrospun Metal Nanofiber Webs as High-Performance Transparent Electrode", Nano Lett. 2010, 10, 4242-4248).	15
De asemenea, documentul CN 103409848 A prezintă un procedeu de producere a unor fibre cu acoperire de oxid metalic, prin faze de: producere prin metoda electrospinning a unor fibre din polimer amestecat cu un oxid metalic; acoperirea fibrelor cu un strat de metal pur obținut prin metoda pulverizării în câmp magnetron și calcinare la temperatură înaltă, la 600...1000°C, învelișul metalic fiind în particular din Cu, Ag, Zn, Fe ș.a., iar documentul CN 101871873 A prezintă un procedeu de producere a unor fibre polimerice cu acoperire metalică pe un electrod al unui cristal de cuarț, prin dizolvarea unui polimer brut într-un solvent, depunerea de fibre polimerice pe substrat prin metoda electrospinning și pulverizarea unui metal și depunerea acestuia pe fibrele depuse pe substrat.	23
Mai este cunoscut, prin documentul CN 101871089 A , un procedeu de formare a unui strat de polimetilmetacrilat cu nanoparticule de aluminiu, prin depunerea pe un substrat a polimetilmetacrilatului prin metoda electrospinning și apoi a unui strat de nanoparticule de Al, prin metoda pulverizării în câmp magnetron.	27
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unor electrozi transparenti, care să combine proprietățile unui metal cu cele ale unui semiconductor.	29
Procedeul conform invenției, de obținere a unor electrozi conductori, transparenti și flexibili prin electrospinning, rezolvă această problemă tehnică prin utilizarea unei faze preliminare de formare a unei soluții de polimetilmetacrilat în dimetil formamidă, pentru producerea de rețele de fibre polimerice care sunt depuse pe un substrat prin metoda electrospinning și apoi sunt acoperite cu un strat metalic prin pulverizare în câmp magnetron și atașate termic la substrat, iar în final realizează o fază de acoperire a electrozilor conductori transparenti cu un strat nanostructurat de oxid de zinc, prin depunere electrochimică. Electrozii obținuți prin procedeul conform invenției sunt electrozi flexibili, transparenti, cu arhitectură complexă, constând dintr-o rețea de fibre polimerice, obținută prin electrospinning, acoperită cu un strat metalic și ulterior cu un strat de oxid de zinc nanostructurat.	37
Procedeul conform invenției prezintă avantajul că permite obținerea unor electrozi subțiri, transparenti și flexibili, adecvați utilizării în dispozitive optice și optoelectronice ale căror proprietăți electrice combină practic proprietățile metalului cu cele ale semiconductorului.	43
Invenția este prezentată pe larg în continuare, în legătură și cu fig. 1...6, care reprezintă:	45
- fig. 1, prezentare schematică a unei instalații de electrospinning;	47
- fig. 2, imaginea microscopică a unei astfel de rețele de fibre polimerice;	

- 1 - fig. 3, imagini de rețele de fibre polimerice acoperite cu metal;
- fig. 4, imagini de substraturi cu electrozi de tip rețea metalică;
3 - fig. 5, imagini de microscopie electronică, prezentând rețele de fibre polimerice acoperite cu metal și cu oxid de zinc;
5 - fig. 6. spectre de transmisie pentru rețele de fibre metalice cu diferite densități și o rețea de fibre metalice acoperite cu oxid de zinc.

7 Pentru obținerea unor electrozi conductori, transparenti și flexibili, prin electrospinning, procedeul conform invenției prezintă o fază de formare a unei soluții de polimetilmetacrilat în dimetil formamidă, pentru producerea de rețele de fibre polimerice, care sunt depuse pe un substrat prin metoda electrospinning și apoi sunt acoperite cu un strat metalic prin pulverizare în câmp magnetron și atașate termic la substrat, iar în final, realizează o fază de acoperire a electrozilor conductori transparenti cu un strat nanostructurat de oxid de zinc, prin depunere electrochimică.

15 Electrozii conductori, transparenti și flexibili, produși, cu acoperire metalică și cu un strat sunt obținuți pe un substrat flexibil, utilizabil în dispozitive electronice și optoelectronice.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției.

17 **Exemplu.** Pentru prepararea rețelelor formate din fibre polimerice, conform invenției, este folosit procedeul de electrospinning. Este utilizată o soluție de polimetilmetacrilat 10% în dimetilformamidă. Instalația de electrospinning folosește o sursă de înaltă tensiune și un sistem de alimentare a soluției polimerice, de tip pompă de seringă. Spinareta este un ac de seringă cu diametrul interior de 0,5 mm, conectat la sursa de înaltă tensiune, iar colectorul este un cadru de cupru metalic (fig. 1). În aceste condiții, prin procedeul de electrospinning, se obțin rețele de fibre depuse pe cadrele metalice. Fibrele sunt cilindrice, cu diametre de ordinul sutelor de nanometri și cu suprafața netedă (fig. 2).

25 După prepararea rețelelor de fibre polimerice, acestea sunt folosite ca suport pe care este depus un strat metalic prin pulverizare catodică, folosind un sistem magnetron.

27 Au fost testate cu succes diferite metale precum aur și cupru. Datorită geometriei specifice, acoperirea se realizează doar pe una dintre fețele rețelei de fibre polimerice, (fig. 3). Rețeaua de fibre polimerice acoperite cu metal este atașată pe un substrat, prin încălzire și exercitarea unei presiuni, obținându-se substraturi cu electrozi metalici simpli (fig. 4). Prin depunere electrochimică dintr-o soluție conținând azotat de zinc, se obține produsul finit, respectiv, electrodul acoperit cu oxid de zinc nanostructurat (fig. 5).

33 Proprietățile specifice ale acestuia și implicit funcționalitatea se pot modifica prin alegerea condițiilor de lucru pentru fiecare pas al procedului. Astfel, se pot modifica natura polimerului suport, morfologia fibrelor de polimer, natura metalului depus, natura substratului (rigid sau flexibil), morfologia și dimensiunile nanostructurilor de oxid de zinc. În final, aceste alegeri determină proprietăți legate de funcționalitatea produsului precum conductivitatea electrică sau transmisia optică (fig. 6).

39 În tabel sunt date valorile parametrilor pentru obținerea de electrozi flexibili prin procedeul de electrospinning, urmat de depunerea specifică.

Parametrii pentru obținerea de electrozi flexibili transparentți prin electrospinning

Compoziție soluție de lucru	10% PMMA, masa moleculară 350000, 7,5% acetat de zinc, solvent dimetilformamidă	3
Spinareta	Ac seringă inox, diametrul 0.5 mm	5
Rata de alimentare cu soluție polimerică	0.5 ml/oră	
Potențial aplicat pe spinaretă	15 kV	7
Distanța între electrozi	15 cm	
Condiții de lucru	Ambient (t = 22°C, umiditate relativă 70%)	9
Colector	Cadru de cupru de diferite geometrii, suprafața interioară 10 cm	11
Acoperirea cu aur	Pulverizare magnetron, curent 15 mA, atmosferă de argon, presiune 3×10^{-3} mBar, timp 30 min	13
Atașarea la substrat	Încălzire la 80°C și aplicarea unei presiuni ușoare	
Acoperirea cu oxid de zinc nanostructurat	Depunere electrochimică din soluție apoasă de azotat de zinc hidrat (14,5 g/l) cu azotat de potasiu ca electrolit suport, la 90°C, timp de 30 min, la un potențial de lucru de -900 mV relativ la un electrod de referință de calomel saturat	15
		17
		19

1

Revendicări

3

1. Procedeu de obținere a unor electrozi conductori, transparenti și flexibili, prin electrospinning, prin utilizarea unei faze preliminare de formare a unei soluții de polimetilmetacrilat în dimetil formamidă, pentru producerea de rețele de fibre polimerice, care sunt depuse pe un substrat prin metoda electrospinning și apoi sunt acoperite cu un strat metalic prin pulverizare în câmp magnetron și atașate termic la substrat, **caracterizat prin aceea că** include suplimentar o fază de acoperire a electrozilor conductori transparenti cu un strat final nanostructurat de oxid de zinc, prin depunere electrochimică.

9

11

2. Procedeu de obținere a unor electrozi conductori, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** electrozii conductori, transparenti și flexibili, produși sunt obținuți pe un substrat flexibil, utilizabil în dispozitive electronice și optoelectronice.

13

15

3. Procedeu de obținere a unor electrozi conductori, conform revendicării 1 sau 2, **caracterizat prin aceea că** electrozii conductori, transparenti și flexibili, produși sunt obținuți pe un substrat de suprafață mare.

17

19

4. Electrode conductor, transparent și flexibil, pentru dispozitive electronice și optoelectronice, având un corp din fibră polimerică cu grosimea de ordinul sutelor de nanometri și o acoperire metalică subțire, **caracterizat prin aceea că**, peste acoperirea metalică, mai are un strat de acoperire final nanostructurat de oxid de zinc.

(51) Int.Cl.

B23H 7/22 (2006.01);
C23C 16/40 (2006.01);
C23C 14/35 (2006.01)

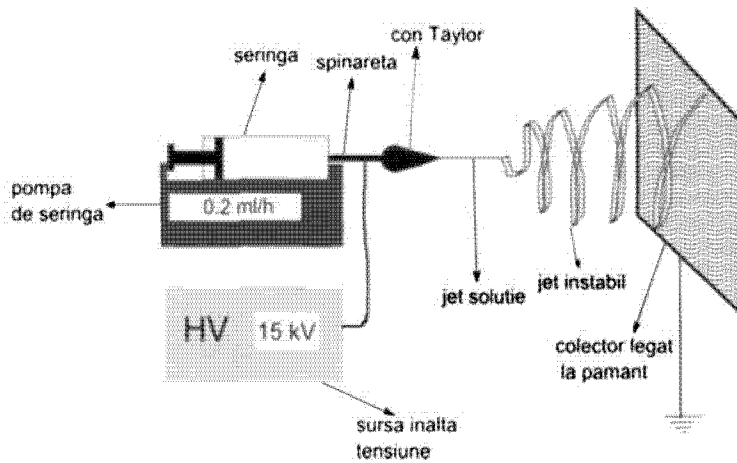


Fig. 1

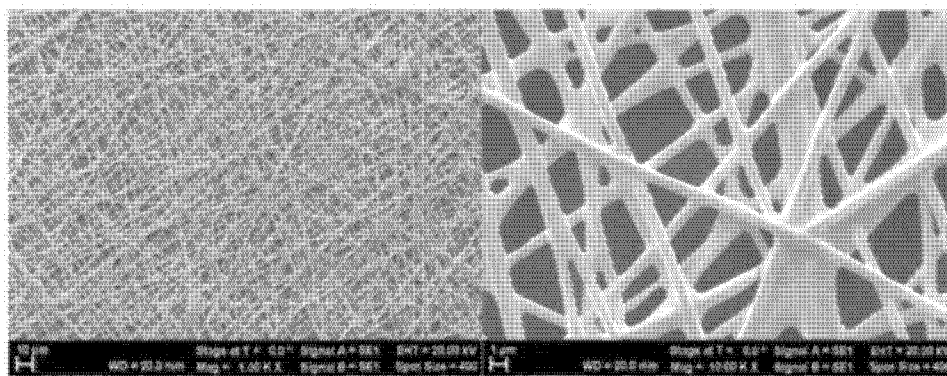


Fig. 2

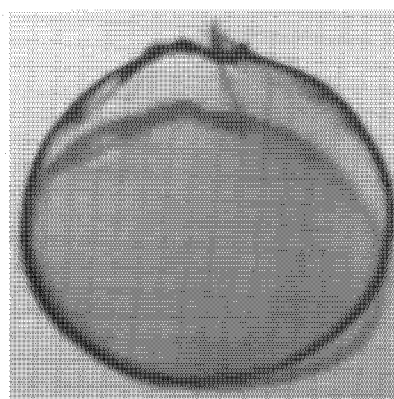


Fig. 3

(51) Int.Cl.

B23H 7/22 (2006.01),

C23C 16/40 (2006.01),

C23C 14/35 (2006.01)

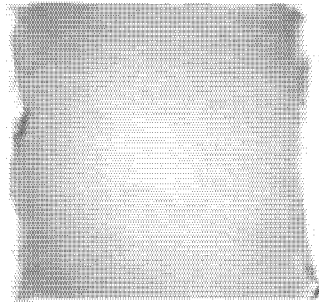


Fig. 4

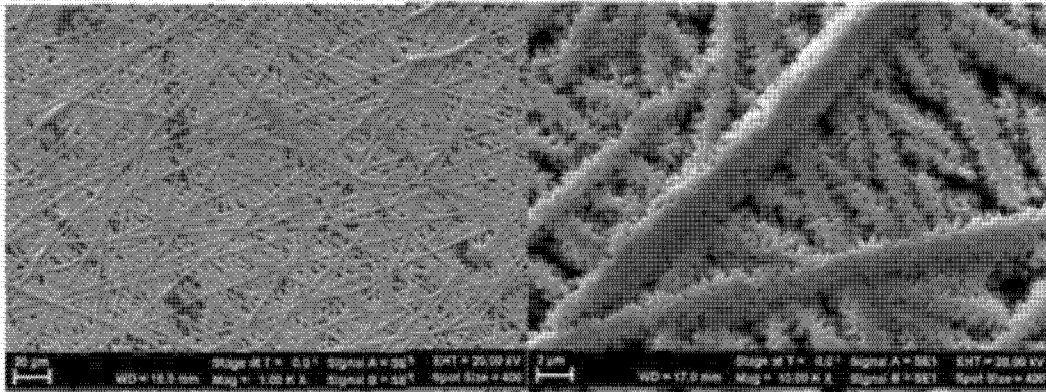


Fig. 5

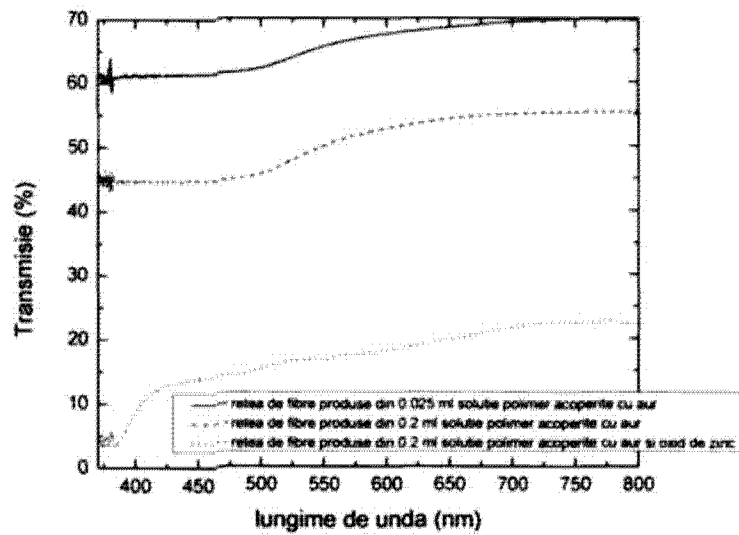


Fig. 6



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 610/2015