



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00917**

(22) Data de depozit: **27/11/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2020** BOPI nr. **6/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2016 BOPI nr. **5/2016**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR, STR.ATOMIȘTILOR
NR.105 BIS, MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **MATEI ELENA, STR.FIZICIENILOR NR.21,
BL.M 1, AP.1, MĂGURELE, IF, RO;**
• **BUSUIOC CRISTINA, STR.PREVEDERII
NR.15, BL.A 12, SC.C, ET.6, AP.14,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **EVANGHELIDIS ALEXANDRU IONUȚ,
CALEA VITAN NR. 211, BL. 30, AP. 22,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, 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:
RO 129633 A0

(54) **DISPOZITIV ELECTROCROMIC BAZAT PE ELECTROZI
TRANSPARENȚI ȘI FLEXIBILI, OBȚINUȚI
PRIN ELECTROFILARE ȘI ELECTRODEPUNERE
DE POLIANILINĂ**



RO 131131 B1

1 Prezenta invenție descrie un dispozitiv electrocromic bazat pe electrozi transparentți și
flexibili, acoperiți cu polianilină, cu aplicații în domeniul sistemelor de afișaj, oglinzilor și ferestre-
3 lor inteligente, filtrelor optic active și al sistemelor de stocare a informației, și procedeul de
obținere a acestuia.

5 În ultimele decenii, dispozitivele electronice au cunoscut o răspândire extraordinară,
creând o piață de desfacere globală, estimată de către CEA (Consumer Electronics Association)
7 la o valoare de peste 200 miliarde \$ în anul 2014, cu proiecții de creștere. Acest aspect conduce
la un ritm accelerat al dezvoltării și implementării de noi tehnologii în produsele finale, dar și în
9 procesele de fabricație. Majoritatea tipurilor de dispozitive electronice folosesc sisteme de afișaj,
sau display, cu niveluri de complexitate diverse, acestea fiind deseori un element indispensabil
11 pentru funcționalitatea întregului sistem. Astfel, printre direcțiile principale de dezvoltare în
domeniul display-urilor se numără reducerea costurilor de producție și a impactului asupra
13 mediului, dar și utilizarea unor tipuri noi de substraturi, în special flexibile sau transparente.

15 Micro- și nanostructurarea materialelor este una dintre căile de îmbunătățire a perfor-
manțelor și eficienței dispozitivelor (opto)electronice. Electrofilarea (electrospinning) este o
17 metodă prin care se pot obține straturi de fibre polimerice cu dimensiuni de ordin micronic sau
submicronic, folosind un câmp electrostatic. Primul brevet de invenție acordat pentru un aparat
de electrofilare aparține lui **J. F. Cooley (J. F. Cooley, Apparatus for Electrically Dispersing**
19 **Fluids, US692631, 1902)**, urmat câteva decenii mai târziu de către **A. Formhals (A. Formhals,**
Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads, US1975504, 1934). Fenomenul
21 fizic care stă la baza procedurii a fost investigat din punct de vedere teoretic inițial de către
J. Zeleny (J. Zeleny, The Electrical Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic
23 **Method of Measuring the Electric Intensity at their Surfaces, Physical Review 3, (1914),**
69-91).

25 Studii teoretice mai aprofundate au fost realizate de către **G. Taylor (G. Taylor,**
Disintegration of Water Drops în an Electric Field, Proceedings of the Royal Society of
27 **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,
29 **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
31 **Society of London Series A: Mathematical and Physical Sciences, 313, (1969) 453-475)**,
numele său fiind dat conului care se formează atunci când un fluid încărcat electrostatic este
33 plasat într-un câmp electrostatic - conul Taylor.

35 Procesul se bazează pe încărcarea electrică a unei soluții polimerice vâscoelastice
într-un câmp electrostatic cu un gradient puternic. Soluția este alimentată prin intermediul unei
37 spinarete, în mod uzual un ac de seringă, care este conectată la o sursă de înaltă tensiune, iar
la o distanță de ordinul centimetrilor sau zecilor de centimetri este plasat un colector conductor,
de obicei conectat la împământare. Sub influența câmpului, suprafața încărcată a soluției ia o
39 formă conică, apoi filiformă, jetul rezultat parcurgând inițial o traiectorie rectilinie, urmată de un
regim de instabilitate care provoacă o biciuire violentă, ce duce la subțierea fibrei până la
41 diametre de ordinul zecilor de nanometri. Datorită evaporării rapide a solventului, pe colector
ajung fibre polimerice solide, care se depun sub forma unui strat nețesut. Prin modificarea para-
43 metrilor de proces sau a configurației aparatului de electrofilare se poate controla morfologia
fibrelor obținute, respectiv, pot fi realizate fibre cu proprietăți inedite. Procesul este stabil pe
45 perioade lungi de timp, și poate fi scalat cu ușurință.

RO 131131 B1

Straturile de fibre obținute prin electrofilare pot fi utilizate ca substrat pentru alte tipuri de materiale, ceea ce poate conferi proprietăți electrice, optice, chimice etc., care sunt deseori îmbunătățite prin microstructurare. Pulverizarea catodică este un procedeu prin care se pot depune straturi subțiri metalice sau semiconductoare, și care poate fi folosit pentru a fabrica electrozi flexibili și transparentți utilizând rețeaua de fibre electrofilate, ca suport pentru partea (semi)conductoare. Fabricarea și utilizarea unor astfel de electrozi pentru aplicații de tip display a fost raportată de către **Wu (H. Wu, L. Hu, M. W. Rowell, D. Kong, J. J. Cha, J. R. McDonough, J. Zhu, Y. Yang, M. D. McGehee, Y. Cui, Electrospun Metal Nanofiber Webs as High-Performance Transparent Electrode, Nano Letters 10 (2010) 4242-248)**. Astfel de electrozi pot fi utilizați în conjuncție cu materiale electrocrome, pentru aplicații în domeniul sistemelor de afișaj sau al filtrelor optic electroactive.

În documentul **RO 129633 A0** se dezvăluie un procedeu de fabricare a unor electrozi flexibili și transparentți, obținuți prin electrospinning și depunere electrochimică, ce pot fi folosiți ca senzori, în optoelectronică, fotocataliză, ca electrozi pentru dispozitivele fotovoltaice sau pentru dispozitivele de iluminat. Produsul finit, respectiv, electrodul este acoperit cu oxid de zinc nanostructurat.

Electrocromismul este proprietatea unor materiale de a-și schimba în mod reversibil proprietățile optice (culoarea) la aplicarea unei tensiuni. Apariția acestui fenomen este legată de reacțiile redox electrochimice care au loc în materialele electrocromice. De obicei, aceste materiale sunt depuse pe un substrat conductor sub forma unui strat subțire, aflat în contact cu un electrolit ce se află, la rândul său, în contact cu o sursă de ioni. Aplicarea unei tensiuni între substratul conductor și un electrod conectat la sursa de ioni forțează ionii să pătrundă în filmul electrocromic, în care, în același timp, sunt injectați și electroni din substrat, pentru a se conserva electroneutralitatea. Consecința injectării de electroni este modificarea proprietăților optice a materialului. Atunci când tensiunea este inversată, ionii sunt expulzați și electronii se întorc la substrat, materialul electrocromic revenind la starea inițială.

Materialele electrocromice sunt cunoscute încă din 1966 (**S. K. Deb, J. A. Chopoorian, Optical Properties and Color-Center Formation în Thin Films of Molybdenum Trioxide, Journal of Applied Physics, 37, (1966), 4818**). Există trei clase de astfel de materiale: filmele de oxizi metalici (WO_3 , NiO, V_2O_5 etc.), coloranții moleculari (ftalocianine, biperidine, carbazoli etc.) și polimerii conductori (polipirol, politiofeni, polianiline). Proprietățile lor cheie sunt: timpul de comutare, raportul de contrast, eficiența de colorare, memoria electrocromică și stabilitatea pe termen lung.

În cazul polimerilor conductori, proprietățile electrocromice sunt determinate de oxidarea sau reducerea catenei polimerice, ceea ce conduce la apariția benzilor bipolaronice. Acest lucru influențează semnificativ spectrele de absorbție electronică, producând modificări de culoare cu contrast mare. Viteza de schimbare a culorii depinde de viteza cu care ionii de dopant pot migra în și afară din matricea polimerică.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este obținerea unui dispozitiv electrocromic bazat pe electrozi transparentți și flexibili.

În dispozitivul electrocromic bazat pe un electrod transparent și flexibil, cu corp din fibră polimerică având diametre submicronice și o acoperire metalică subțire, conform invenției, electrodul, peste acoperirea metalică, mai are un strat de acoperire de polianilină.

Procedeu de obținere a dispozitivului conform invenției, prin electrofilare, depunerea unui strat metalic, atașarea termică la un substrat și depunerea unui strat final, constă în prepararea unei soluții formate din 10% polimetacrilat și 90% dimetilformamidă, procente gravimetrice, care este supusă unui proces de electrofilare, rezultând o rețea de fibre polimerice

RO 131131 B1

1 depusă pe un colector sub forma unui cadru de cupru; în continuare, rețeaua este acoperită,
2 pe una dintre fețe, de un strat metalic de aur sau cupru, având o grosime de 200 nm, apoi
3 ansamblul este atașat la un substrat de sticlă prin încălzire la o temperatură de 250°C, timp de
4 15 min, și în final se acoperă cu un strat de polianilină prin depunere electrochimică.

5 Principalele avantaje ale invenției sunt:

6 - costul redus și scalabilitatea metodelor de fabricație;

7 - flexibilitate și transparență;

8 - consum redus de energie al dispozitivului.

9 Soluția descrisă în prezenta cerere reprezintă un dispozitiv electrocromic, împreună cu
10 procedeul de fabricare, constând dintr-o rețea de fibre polimerice acoperită cu un strat metalic
11 și, ulterior, cu un strat de polianilină. Integrarea structurii într-un sistem electrocromic și apli-
12 carea unei tensiuni permit modificarea stării de oxidare a polianilinei, ceea ce atrage și o modi-
13 ficare de culoare, aspect ce poate fi exploatat într-o gamă largă de aplicații.

14 În continuare se prezintă un exemplu de ilustrare a invenției în legătură și cu figurile ce
15 reprezintă:

16 - fig. 1, reprezentarea schematică a instalației de electrofilare;

17 - fig. 2, imagini ale rețelei de fibre polimerice (a), rețelei de fibre polimerice metalizate
18 (b), substratului de sticlă (c) și substratului de sticlă acoperit cu rețeaua de fibre polimerice
19 metalizată (d);

20 - fig. 3, imagini de microscopie electronică ale rețelei de fibre polimerice neacoperite (a)
21 și acoperite cu metal (b);

22 - fig. 4, imagini de microscopie electronică la diferite mărimi ale rețelei de fibre polimerice
23 acoperite cu metal și polianilină;

24 - fig. 5, stările de oxidare ale polianilinei;

25 - fig. 6, imagini ale dispozitivului electrocromic în care polianilina prezintă două stări de
26 oxidare diferite.

27 Se prepară o soluție de polimetilmetacrilat (PMMA) 10% în dimetilformamidă (DMF),
28 care este folosită ca soluție precursoră în procesul de electrofilare. Instalația utilizată cuprinde
29 o sursă de înaltă tensiune, o spinaretă (ac de seringă), un sistem de alimentare a soluției
30 (pompa de seringă) și un colector (fig. 1). În cazul de față, colectorul se prezintă sub forma unui
31 cadru de cupru care, după inițierea procesului de electrofilare, se acoperă treptat cu o rețea de
32 fibre polimerice distribuite aleator, însă cu un aspect general omogen (fig. 2a). Fibrele sunt
33 cilindrice, continue și au diametrul constant (sub 1 μm, fig. 3a), și pot fi modificate prin inter-
34 mediul parametrilor de electrofilare (tensiune debit soluție, distanța spinaretă-colector). În plus,
35 poate fi variată și grosimea stratului de fibre polimerice prin ajustarea timpului de depunere.

36 Ulterior, rețeaua de fibre polimerice susținută de cadrul de cupru este acoperită pe una
37 dintre fețe cu un strat metalic având grosimea de aproximativ 200 nm (fig. 2b și 3b). Metalul
38 folosit pentru acoperire poate fi aur sau cupru, ambele pretându-se pulverizării catodice de tip
39 magnetron.

40 Pasul următor este reprezentat de atașarea rețelei de fibre polimerice acoperite cu metal
41 la un substrat, prin încălzire și exercitarea unei presiuni, rezultând astfel un substrat cu electrozi
42 metalici care este folosit ulterior ca suport în procesul de depunere electrochimică (fig. 2d). În
43 exemplul prezentat este utilizat un substrat de sticlă prevăzut cu electrozi metalici pe margine
44 (fig. 2c), însă pot fi abordate și substraturi flexibile.

45 Printr-un proces de depunere electrochimică dintr-o soluție conținând anilină și acid
46 sulfuric, rețeaua de fibre polimerice metalizată este acoperită cu un strat de polianilină (fig. 4),
47 a cărei morfologie depinde de timpul de depunere. În momentul în care un electrod este imersat
într-o soluție acidă ce conține o concentrație mică de anilină, pe acesta se depune un strat

RO 131131 B1

subțire de polianilină; în funcție de starea de oxidare, polianilina poate fi colorată de la galben pal la negru. Explicația se bazează pe faptul că polianilina prezintă patru stări redox: leucoemeraldina, emeraldina sare, emeraldina baza și pernigranilina (fig. 5). Leucoemeraldina reprezintă starea nedopată și este colorată galben ($\lambda = 305$ nm), emeraldina este parțial dopată, fiind colorată verde ($\lambda = 740$ nm), respectiv, albastru ($\lambda = 420$ nm), iar pernigranilina este total dopată și de culoare neagră ($\lambda = 740\text{...}840$ nm). Caracteristicile dispozitivului final pot fi modificate prin controlul parametrilor ce intervin în fiecare etapă a procedurii.

În tabelul de mai jos sunt date exemple de valori ale parametrilor pentru obținerea de dispozitive electrocromice folosind procedeul de electrofilare, urmat de depunerea unui strat metalic și a unui strat de polianilină.

Parametrii pentru obținerea de dispozitive electrocromice

Compoziție soluție de lucru	10% polimetilmetacrilat (masa moleculară 350000), 90% dimetilformamidă
Spinareta	Ac seringă de inox, diametru interior 0,5 mm
Rata de alimentare cu soluție polimerică	0,5 mL/h
Potențial aplicat pe spinaretă	15 kV
Distanța între electrozi	15 cm
Condiții de lucru	Ambient (temperatură 22°C, umiditate relativă 70%)
Colector	Cadru de cupru de diferite geometrii, suprafața interioară 10 cm ²
Acoperire cu metal	Pulverizare catodică de tip magnetron, curent 15 mA, atmosfera de argon, presiune 4×10^{-3} mBar, timp 1 h (aur și cupru)
Atașare la substrat	Încălzire la 250°C timp de 15 min și exercitarea unei presiuni
Acoperire cu polianilină	Depunere electrochimică din soluție apoasă de polianilină (0,05 M) și acid sulfuric (1 M), la temperatură ambiantă, timp de 10 min, la un potențial de lucru în pulsuri: 800 mV/0,5 s; 1 V/0,5 s

RO 131131 B1

Revendicări

1

3

1. Dispozitiv electrocromic bazat pe un electrod transparent și flexibil, cu corp din fibră polimerică având diametre submicronice și cu o acoperire metalică subțire, **caracterizat prin aceea că** electrodul, peste acoperirea metalică, mai are un strat de acoperire de polianilină.

5

7

2. Procedeu de obținere a dispozitivului caracterizat în revendicarea 1, prin electrofilare, depunerea unui strat metalic, atașarea termică la un substrat și depunerea unui strat final, **caracterizat prin aceea că** o soluție formată din 10% polimetacrilat și 90% dimetilformamidă,

9

procente gravimetrice, este supusă unui proces de electrofilare, rezultând o rețea de fibre polimerice depusă pe un colector sub forma unui cadru de cupru; în continuare, rețeaua este

11

acoperită, pe una dintre fețe, de un strat metalic de aur sau cupru, având o grosime de 200 nm, apoi ansamblul este atașat la un substrat de sticlă prin încălzire la o temperatură de 250°C, timp

13

de 15 min, și în final se acoperă cu un strat de polianilină, prin depunere electrochimică.

(51) Int.Cl.

G02F 1/15 (2006.01);

C09K 9/02 (2006.01);

D01D 11/06 (2006.01);

B05D 1/02 (2006.01)

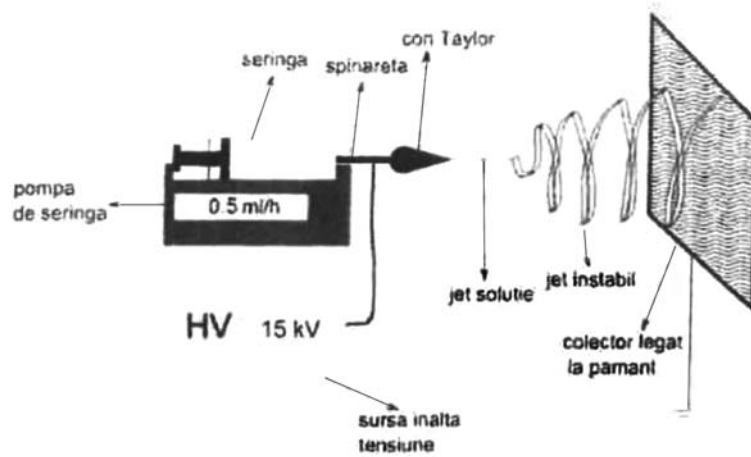


Fig. 1

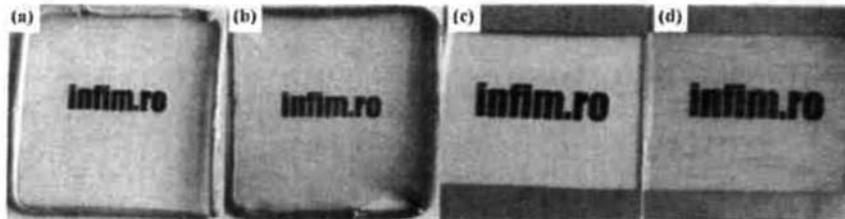


Fig. 2

(51) Int.Cl.

G02F 1/15 (2006.01);

C09K 9/02 (2006.01);

D01D 11/06 (2006.01);

B05D 1/02 (2006.01)

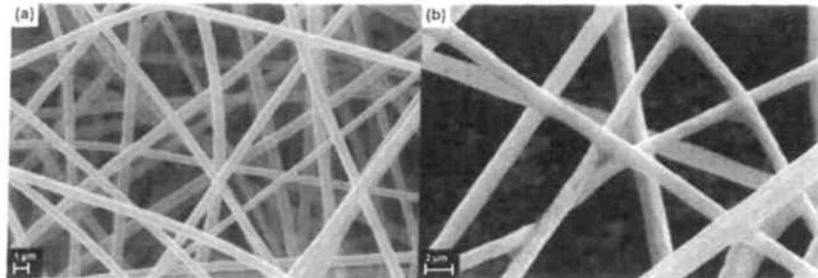


Fig. 3

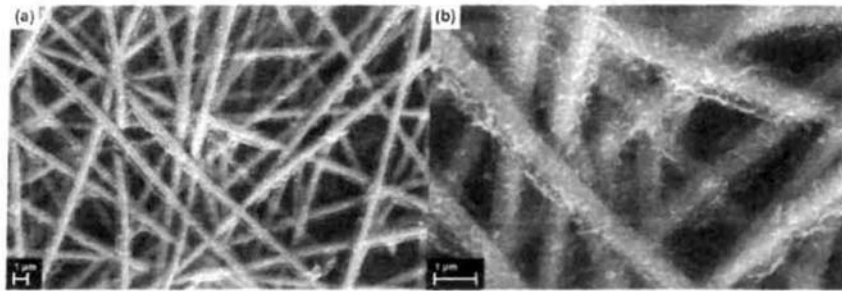


Fig. 4

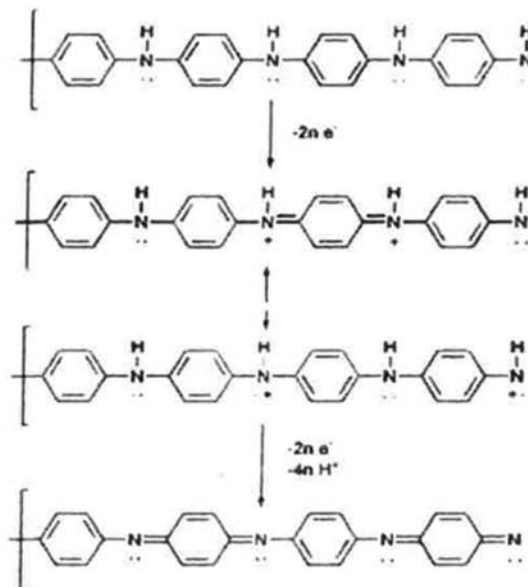


Fig. 5

(51) Int.Cl.

G02F 1/15 (2006.01);

C09K 9/02 (2006.01);

D01D 11/06 (2006.01);

B05D 1/02 (2006.01)

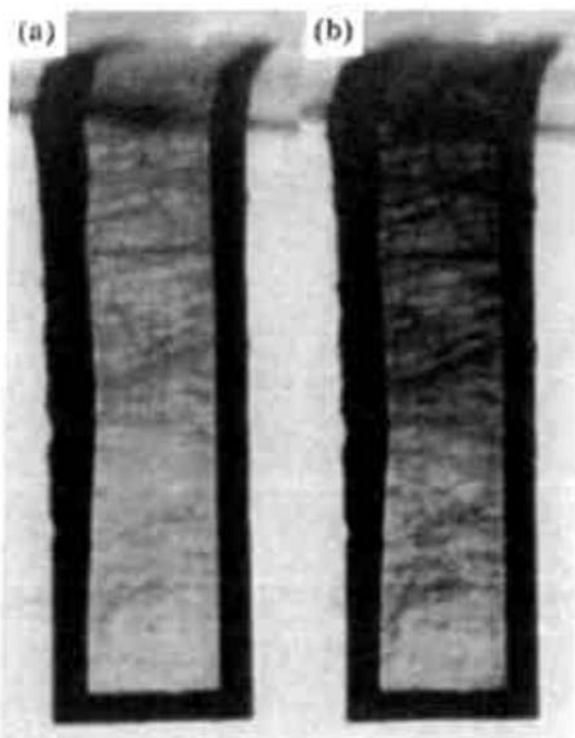


Fig. 6