



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

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

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

(71) Solicitant:
• **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;**
• **EVANCHELIDIS 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**

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui dispozitiv electrocromic, utilizat în domeniul sistemelor de afișaj. Procedeu conform invenției constă în aceea că o soluție formată din 10% polimetacrilat și 90% dimetilformamidă este supusă unui proces de electrofilare, rezultând o rețea de fibre polimerice depusă pe colector sub forma unui cadru de cupru, care, în continuare, este acoperită, pe una dintre fețe, de un

strat metalic de aur sau cupru, având o grosime de 200 nm; urmează atașarea la un substrat prin încălzire la o temperatură de 250°C, timp de 15 min, și acoperirea cu anilină prin depunere electrochimică.

Revendicări: 2
Figuri: 6



DESCRIEREA BREVETULUI DE INVENȚIE

Titlu:

Dispozitiv electrocromic bazat pe electrozi transparenti si flexibili obtinuti prin electrofilare si electrodepunere de polianilina

Elaborat de:

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

Prezenta inventie descrie un dispozitiv electrocromic bazat pe electrozi transparenti si flexibili si electrodepunere de polianilina, cu aplicatii in domeniul sistemelor de afisaj, oglinzilor si ferestrelor inteligente, filtrelor optic active si a sistemelor de stocare a informatiei.

In ultimele decenii, dispozitivele electronice au cunoscut o raspandire extraordinara, creand o piata de desfacere globala, estimata de catre CEA (Consumer Electronics Association) la o valoare de peste 200 miliarde \$ in anul 2014, cu proiectii de crestere. Acest aspect conduce la un ritm accelerat al dezvoltarii si implementarii de noi tehnologii in produsele finale, dar si in procesele de fabricatie. Majoritatea tipurilor de dispozitive electronice folosesc sisteme de afisaj, sau display, cu nivele de complexitate diverse, acestea fiind deseori un element indispensabil pentru functionalitatea intregului sistem. Astfel, printre directiile principale de dezvoltare in domeniul displayurilor se numara reducerea costurilor de productie si a impactului asupra mediului, dar si utilizarea unor tipuri noi de substraturi, in special flexibile sau transparente.

Micro- si nanostructurarea materialelor este una dintre caile de imbunatatire a performantelor si eficientei dispozitivelor (opto)electronice. Electrofilarea (*electrospinning*) este o metoda prin care se pot obtine straturi de fibre polimerice cu dimensiuni de ordin micronic sau submicronic, folosind un camp electrostatic. Primul brevet de inventie acordat pentru un aparat de electrofilare apartine lui J.F. Cooley (J. F. Cooley, Apparatus for Electrically Dispersing Fluids, US692631, 1902), urmat cateva decenii mai tarziu de catre A. Formhals (A. Formhals, Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads, US1975504, 1934). Fenomenul fizic care sta la baza procedurii a fost investigat din punct de vedere teoretic initial de catre J. 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-

27-11-2014

91). Studii teoretice mai aprofundate au fost realizate de catre G. Taylor (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), numele sau fiind dat conului care se formeaza atunci cand un fluid incarcat electrostatic este plasat intr-un camp electrostatic - conul Taylor.

Procesul se bazeaza pe incarcarea electrica a unei solutii polimerice viscoelastice intr-un camp electrostatic cu un gradient puternic. Solutia este alimentata prin intermediul unei spinarete, in mod uzual un ac de seringa, care este conectata la o sursa de inalta tensiune, iar la o distanta de ordinul centimetrilor sau zecilor de centimetri este plasat un colector conductor, de obicei conectat la impamantare. Sub influenta campului, suprafata incarcata a solutiei ia o forma conica, apoi filiforma, jetul rezultat parcurgand initial o traiectorie rectilinie, urmata de un regim de instabilitate care provoaca o biciuire violenta, ce duce la subtierea fibrei pana la diametre de ordinul zecilor de nanometri. Datorita evaporarii rapide a solventului, pe colector ajung fibre polimerice solide, care se depun sub forma unui strat netesut. Prin modificarea parametrilor de proces sau a configuratiei aparatului de electrofilare se poate controla morfologia fibrelor obtinute, respectiv pot fi realizate fibre cu proprietati inedite. Procesul este stabil pe perioade lungi de timp si poate fi scalat cu usurinta.

Straturile de fibre obtinute prin electrofilare pot fi utilizate ca substrat pentru alte tipuri de materiale, ceea ce poate conferi proprietati electrice, optice, chimice etc., care sunt deseori imbunatatite prin microstructurare. Pulverizarea catodica este un procedeu prin care se pot depune straturi subtiri metalice sau semiconductoare si care poate fi folosit pentru a fabrica electrozi flexibili si transparenti utilizand retea de fibre electrofilate ca suport pentru partea (semi)conductoare. Fabricarea si utilizarea unor astfel de electrozi pentru aplicatii de tip display a fost raportata de catre 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) 4242-4248). Astfel de electrozi pot fi utilizati in conjunctie cu materiale electrocrome pentru aplicatii in domeniul sistemelor de afisaj sau al filtrelor optic electroactive.

Electrocromismul este proprietatea unor materiale de a-si schimba in mod reversibil proprietatile optice (culoarea) la aplicarea unei tensiuni. Aparitia acestui fenomen este legata de reactiilor redox electrochimice care au loc in materialele electrocromice. De obicei, aceste materiale

sunt depuse pe un substrat conductor sub forma unui strat subtire, aflat in contact cu un electrolit, ce se afla la randul sau in contact cu o sursa de ioni. Aplicarea unei tensiuni intre substratul conductor si un electrod conectat la sursa de ioni, forteaza ionii sa patrunda in filmul electrocromic, in care, in acelasi timp, sunt injectati si electroni din substrat pentru a se conserva electroneutralitatea. Consecinta injectarii de electroni este modificarea proprietatilor optice a materialului. Atunci cand tensiunea este inversata, ionii sunt expulzati si electronii se întorc la substrat, materialul electrocromic revenind la starea initiala.

Materialele electrocromice sunt cunoscute inca din 1966 (S.K. Deb, J.A. Chopoorian, Optical Properties and Color-Center Formation in Thin Films of Molybdenum Trioxide, Journal of Applied Physics 37 (1966) 4818). Exista trei clase de astfel de materiale: filmele de oxizi metalici (WO_3 , NiO , V_2O_5 etc.), colorantii moleculari (ftalocianine, bipiridine, carbazoli etc.) si polimerii conductori (polipiropoli, politiofeni, polianiline). Proprietatile lor cheie sunt: timpul de comutare, raportul de contrast, eficienta de colorare, memoria electrocromica și stabilitatea pe termen lung.

In cazul polimerilor conductori, proprietatile electrocromice sunt determinate de oxidarea sau reducerea catenei polimerice, ceea ce conduce la aparita benzilor bipolaronice. Acest lucru influenteaza semnificativ spectrele de absorbtie electronica, 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 polimerica.

Solutia descrisa in prezenta cerere reprezinta un dispozitiv electrocromic, impreuna cu procedeul de fabricare, constand dintr-o retea de fibre polimerice acoperita cu un strat metalic si ulterior cu un strat de polianilina. Integrarea structurii intr-un sistem electrocromic si aplicarea unei tensiuni permite modificarea starii de oxidare a polianilinei, ceea ce atrage si o modificare de culoare, aspect ce poate fi exploatat intr-o gama larga de aplicatii.

In continuare se prezinta un exemplu de ilustrare a inventiei. Se prepara o solutie de polimetilmetacrilat (PMMA) 10% in dimetilformamida (DMF) care este folosita ca solutie precursora in procesul de electrofilare. Instalatia utilizata cuprinde o sursa de inalta tensiune, o spinareta (ac de seringă), un sistem de alimentare a solutiei (pompa de seringă) și un colector (Figura 1). În cazul de fata, colectorul se prezinta sub forma unui cadru de cupru care, dupa initierea procesului de electrofilare, se acopera treptat cu o retea de fibre polimerice distribuite aleator, inasa cu un aspect general omogen (Figura 2a). Fibrele sunt cilindrice, continue si au diametrul constant (sub 1 micron, Figura 3a), care poate fi modificate prin intermediul parametrilor de electrofilare (tensiune, debit

solutie, distanta spinareta-colector). In plus, poate fi variata si grosimea stratului de fibre polimerice prin ajustarea timpului de depunere.

Ulterior, reseaua de fibre polimerice sustinuta de cadrul de cupru este acoperita pe una din fete cu un strat metalic avand grosimea de aproximativ 200 nm (Figurile 2b si 3b). Metalul folosit pentru acoperire poate fi aur sau cupru, ambele pretandu-se pulverizarii catodice de tip magnetron.

Pasul urmator este reprezentat de atasarea retelei de fibre polimerice acoperite cu metal la un substrat prin incalzire si exercitarea unei presiuni, rezultand astfel un substrat cu electrozi metalici ce este folosit ulterior ca suport in procesul de depunere electrochimica (Figura 2d). In exemplul prezentat este utilizat un substrat de sticla prevazut cu electrozi metalici pe margine (Figura 2c), insa pot fi abordate si substraturi flexibile.

Printr-un proces de depunere electrochimica dintr-o solutie continand anilina si acid sulfuric, reseaua de fibre polimerice metalizata este acoperita cu un strat de polianilina (Figura 4), a carei morfologie depinde de timpul de depunere. In momentul in care un electrod este imersat intr-o solutie acida ce contine o concentratie mica de anilina, pe acesta se depune un strat subtire de polianilina; in functie de starea de oxidare, polianilina poate fi colorata de la galben pal la negru. Explicatia se bazeaza pe faptul ca polianilina prezinta patru stari redox: leucoemeraldina, emeraldina sare, emeraldina baza si pernigranilina (Figura 5). Leucoemeraldina reprezinta starea nedopata si este colorata galben ($\lambda = 305$ nm), emeraldina este partial dopata, fiind colorata verde ($\lambda = 740$ nm), respectiv albastru ($\lambda = 420$ nm), iar pernigranilina este total dopata si de culoare neagra ($\lambda = 740-840$ nm). Caracteristicile dispozitivului final pot fi modificate prin controlul parametrilor ce intervin in fiecare etapa a procedurii.

In tabelul 1 sunt date exemple de valori ale parametrilor pentru obtinerea de dispozitive electrocromice folosind procedeul de electrofilare, urmat de depunerea unui strat metalic si a unui strat de polianilina.

Tabelul 1. Parametrii pentru obtinerea de dispozitive electrocromice.

Compozitie solutie de lucru	10% polimetilmetacrilat (masa moleculara 350.000), 90% dimetilformamida
Spinareta	Ac seringa de inox, diametru interior 0,5 mm
Rata de alimentare cu solutie polimerica	0,5 mL/ora
Potential aplicat pe spinareta	15 kV

Distanța între electrozi	15 cm
Condiții de lucru	Ambient (temperatura 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, atmosferă de argon, presiune 4x10 ⁻³ mBar, timp 1 ora (aur și cupru)
Atasare la substrat	Incalzire la 250°C timp de 15 minute și exercitarea unei presiuni
Acoperire cu polianilina	Depunere electrochimică din soluție apoasă de polianilina (0,05 M) și acid sulfuric (1 M), la temperatura ambiantă, timp de 10 minute, la un potențial de lucru în pulsuri: 800 mV / 0,5 s; 1 V / 0,5 s

Revendicari

1. Dispozitiv electrocromic bazat pe electrozi transparenti si flexibili obtinuti prin electrofilare si electrodepunere de polianilina, caracterizat prin flexibilitate, transparenta, posibilitatea utilizarii unei game largi de substraturi si costuri reduse de fabricatie.
2. Procedeu de obtinere a dispozitivelor descrise in revendicarea 1 prin electrofilare, depunerea unui strat metalic, atasarea termica la un substrat si depunerea unui strat de polianilina, caracterizat prin aceea ca poate fi usor scalat la nivel industrial, nu necesita folosirea unor materii prime rare si poate fi folosita o gama larga de substraturi.

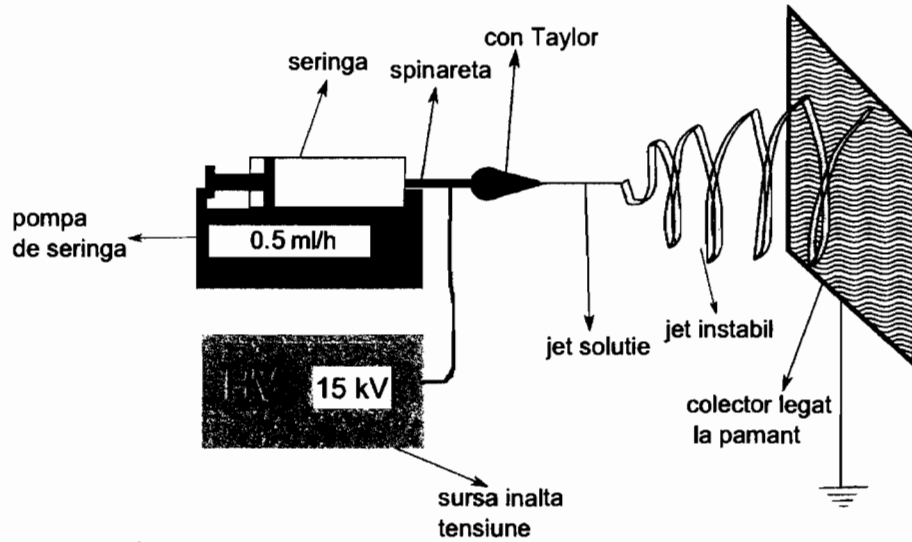


Figura 1. Reprezentarea schematica a instalatiei de electrofilare.

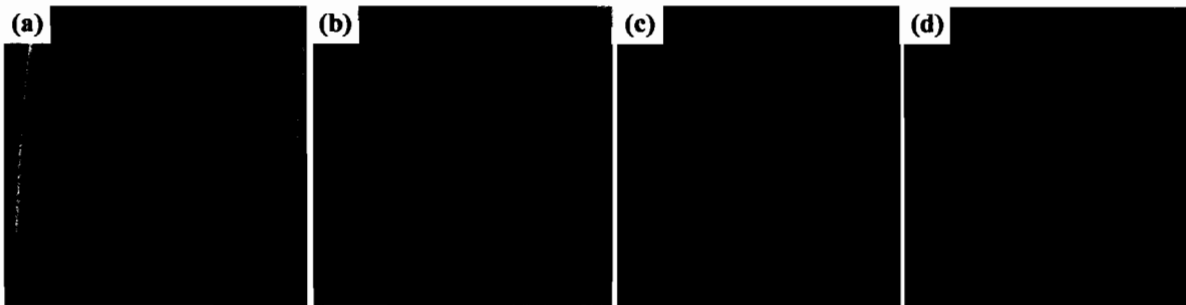


Figura 2. Imagini ale retelei de fibre polimerice (a), retelei de fibre polimerice metalizate (b), substratului de sticla (c) si substratului de sticla acoperit cu retea de fibre polimerice metalizata (d).

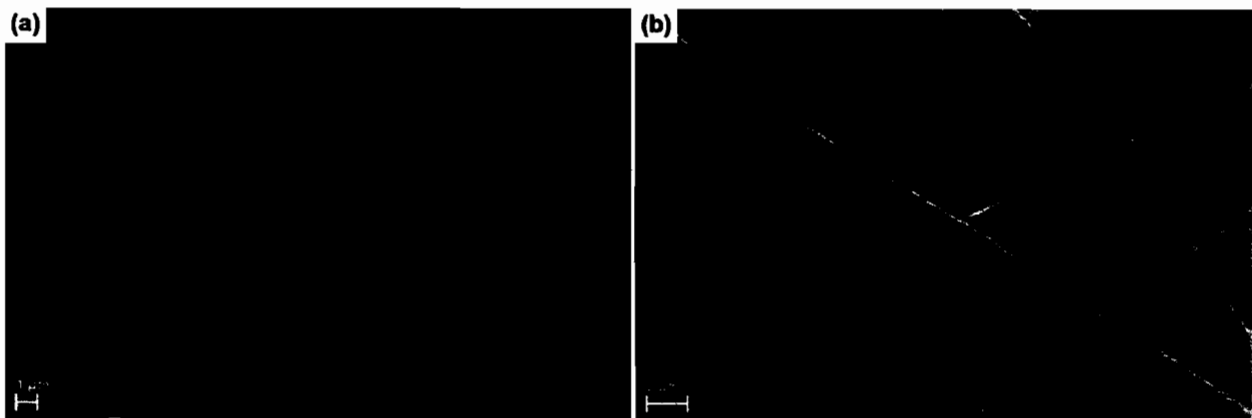


Figura 3. Imagini de microscopie electronica ale retelei de fibre polimerice neacoperite (a) si acoperite cu metal (b).

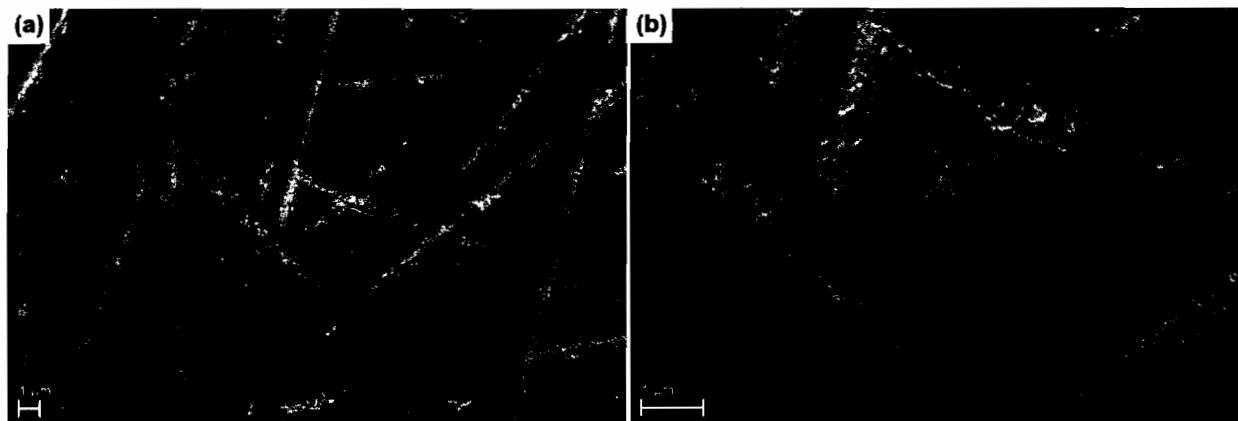


Figura 4. Imagini de microscopie electronica la diferite mariri ale rețelei de fibre polimerice acoperite cu metal și polianilina.

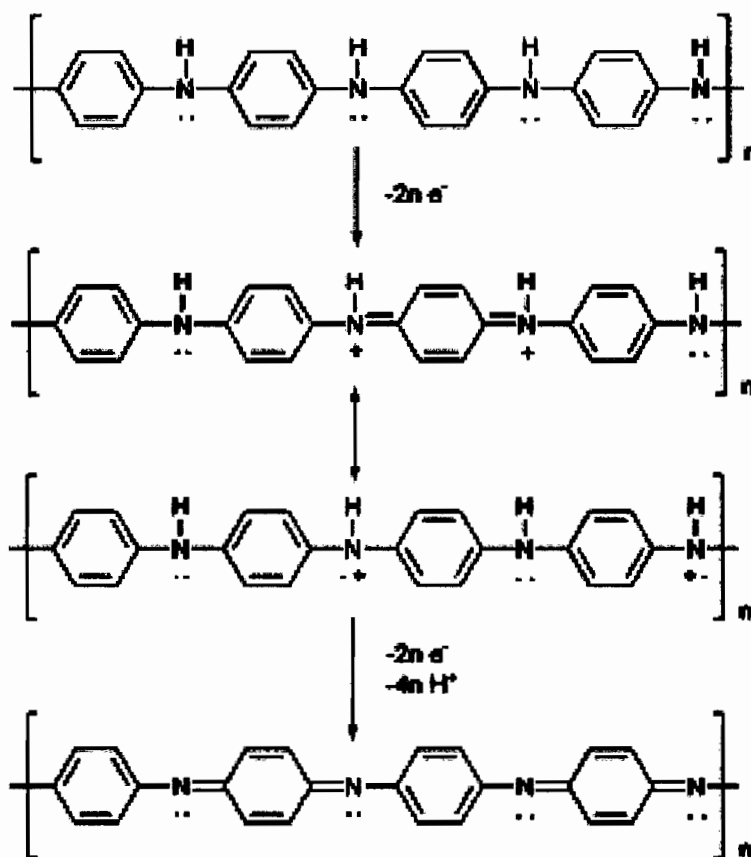


Figura 5. Stările de oxidare ale polianilinei (de sus în jos): leucoemeraldina, emeraldina baza, emeraldina sare, pernigranilina.

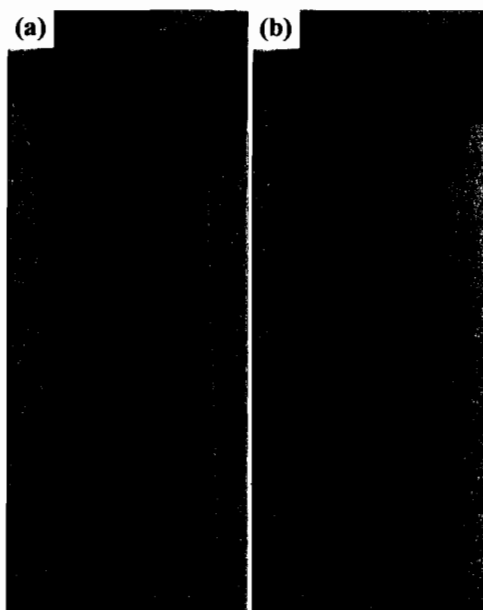


Figura 6. Imagini ale dispozitivului electrocromic in care polianilina prezinta doua stari de oxidare diferite, respectiv doua culori diferite.