



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00352

(22) Data de depozit: 21/05/2015

(41) Data publicării cererii:  
29/11/2016 BOPI nr. 11/2016

(71) Solicitant:  
• INTELECTRO IAȘI S.R.L.,  
STR. IANCU BACALU NR. 3, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:  
• TRANDABAT ALEXANDRU FLORENTIN,  
BD. ALEXANDRU CEL BUN NR. 70,  
BL. 250, SC. C, ET. 1, AP. 8, IAȘI, IS, RO;  
• PLOPA OLGA, BLOC GARSONIERE,  
SC. A, AP. 26, SAT TOMEȘTI, IS, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A MICROELECTROZILOR  
HIBRIZI DE TIP NANOFIBRE DE CARBON - POLIMER  
CONDUCTIV METILBENZENPIROL PENTRU DETECȚIE  
ELECTROCHIMICĂ ÎN MEDIU OXIDANT**

(57) Rezumat:

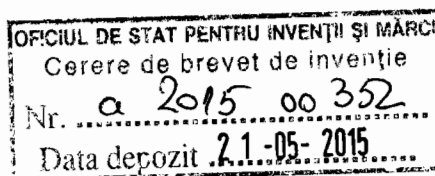
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor microelectrozi hibridi, de tip nanofibre de carbon-polimer conductiv metilbenzenpirol, pentru detecție electrochimică în mediu oxidant. Procedeu conform invenției constă în realizarea electrodului de nanocarbon, prin serigrafie manuală a unui suport ceramic, cu predepuneri de conexiuni metalice cu trei electrozi, după care se realizează depunerea de polimer electroconductiv pe electrodul de nanocarbon, prin conectarea

directă a electrodului cu 3 conexiuni la celula de flux și la potențostat, folosind metilbenzenpirol, la o viteză de baleiaj de 30 mV/s, eficientă pentru realizarea unor structuri uniforme de film polimeric, cu o depunere completă de 8 straturi succesive.

Revendicări: 1

Figuri: 5





## PROCEDEU DE OBTINERE A MICROELECTROZILOR HIBRIZI DE TIP NANOFIBRE DE CARBON - POLIMER CONDUCTIV METILBENZENPIROL PENTRU DETECȚIE ELECTROCHIMICĂ ÎN MEDIU OXIDANT

**Invenția se referă** la un procedeu de obținere a unor electrozi cu nanostructuri de carbon - nanofibre de carbon acoperite cu polimeri conductivi. Electrozii astfel modificați prin acoperire electrochimică se folosesc pentru realizarea de senzori inteligenți cu aplicații intersectoriale.

**Scopul invenției constă în** dezvoltarea unui procedeu de acoperire electrochimică a microelectrozilor de nano-carbon cu polimeri conductivi și funcționalizarea electrochimică a acestora.

Utilizarea substratului de nanofibre de carbon pentru depunerea de polimer conductiv pentru microelectrozi oferă **avantajul** unei variații dimensionale și de distribuție mai mare comparativ cu alte nanostructuri de carbon, cum ar fi nanotuburi de carbon sau carbon mezoporos, oferind astfel o suprafață activă de depunere a polimerului mai mare, și în final, o suprafață activă de contact mai mare cu electrolitul a senzorului astfel obținut.

În continuare, se prezintă exemplul de realizare a microelectrozilor de nano-carbon.

**Proiectarea și realizarea învelișurilor** pentru două destinații specifice: depunere serigrafică și depunere electrochimică este prezentată în Figura 1. Pregătirea pre-formelor este aratăată în Figura 1.A și 1.B.

Primul tip de înveliș format este redat în Figura 1.C și este destinat serigrafierii / depunerii de soluții de nanofibre de carbon pe substratul ceramic cu pre-depuneri de conexiuni metalice.

Învelișurile sunt realizate din PET, care este preferat din cauza afinității pentru materialele de printare, preluând local excesul de soluție care tinde să intre în interiorul învelișului, împiedicând astfel printări pe suprafețe nedorite. Învelișul este realizat din PET cu grosimea de 0,2-0,25 mm, din două părți deformate termic în zona de depunere, astfel încât prin lipirea celor două părți să rezulte două tipuri de orificii, unul de intrare a electrodului până la zona de capăt, iar celălalt delimitând exact zona care va fi printată. Zona de printare are o grosime predefinită, permițând controlul grosimii stratului de nanofibre de carbon depus, grosime care se poate verifica în final cu o leră gradată. S-a optat pentru două orificii în zona de printare în loc de unul de diametru mai mare, din considerente legate de echilibrul între fluiditatea soluției și tensiunea superficială a învelișului.

După printare se aplică un tratament termic de ½ oră la cca. 100°C a electrodului în înveliș, după care învelișul se taie și se extrage electrodul, care se finisează și se trimite din nou la alt tratament termic.

În Fig. 1.D este prezentat al doilea tip de înveliș, proiectat astfel încât funcționalizarea prin depunere electrochimică să se realizeze cel mult pe întreaga suprafață a electrodului de lucru. Acest înveliș are două orificii, unul de intrare a electrodului până la punctele de limitare, iar celălalt delimitând exact zona expusă electrodepunerii în celulă. Spre deosebire de primul înveliș, acesta este realizat din PET mai subțire (0,1-0,15 mm) care permite o mai fermă lipire laterală și un contact fest cu electrodul pe toată suprafața acestuia, lăsând expusă doar zona de electrodepunere. Spre deosebire de primul înveliș, care se distruge, al doilea tip de înveliș se poate refolosi pentru alt electrod și altă operație de electrodepunere.

Pe electrodul de nano-carbon obținut, prin serigrafiere manuală pe înveliș de tip C, se realizează depunerea de polimer electroconductiv prin intermediul învelișului de tip D, prin **conectarea directă a electrodului cu 3 conexiuni la celula de flux și la potențostat.**

**Acoperirea electrochimică în vederea realizării de microelectrozi cu configurații personalizate la nano-micro scară**

Procedeul se referă la realizarea și validarea tehnologiei de acoperire electrochimică în vederea realizării de microelectrozi cu configurații personalizate la nano-micro scara. Modelul tehnologic cuprinde următoarele etape:

- **Realizarea electrodului de nano-carbon**, obținut conform descrierii de mai sus, prin serigrafie manuală pe un înveliș de tip C a unui suport ceramic cu pre-depuneri de conexiuni metalice cu 3 electrozi. Realizarea electrodului de nano-carbon s-a făcut utilizând cerneluri specializate pentru serigrafie cu nanofibre de carbon. Cernelurile folosite, pentru uz de cercetare, conțin nanofibre de carbon cu diametrul de 40-80 nm și lungime de 0.5 - 1.5  $\mu\text{m}$ , cu structura helicoidală.
- **Depunerea de polimer electroconductiv pe electrodul de nano-carbon** prin intermediul învelișului de tip D, prin conectarea directă a electrodului cu 3 conexiuni la celula de flux și la potențostat. Depunerea s-a efectuat pe electrod de nanofibre de carbon cu utilizarea de metilbenzenpirol, la o viteză de baleiaj de 30 mV/s.

Pentru realizarea tehnologiei de depunere electrochimică se folosește metoda voltametriei ciclice, folosind o celula electrochimică cu trei electrozi (electrod de lucru, electrod auxiliar și de referință) care se realizează prin **conectarea directă a electrodului cu 3 conexiuni la celula de flux și la potențostat**. Imaginea electrodului cu 3 conexiuni este prezentată în Figura 2.

În continuare se demonstrează procedeul de acoperire electrochimică cu polimer conductiv pornind de la monomerul derivat al pirol-ului: metilbenzenpirol. Pentru electropolimerizarea monomerului pe electrodul serigrafat din nano-carbon s-au utilizat 0,02 moli de soluție electrolică de perclorat de tetraetilamoniu-clorură de argint (compatibilă cu electrodul de referință al celulei), amestecată ultrasonic într-o soluție de acid sulfuric 0,1M. S-au realizat voltamograme ciclice ale depunerii polimerului electroactiv pe electrodul serigrafat, efectuate în domeniul de potențial de  $-0,1\text{V} \div 1,5\text{V}$ , la viteza de baleiaj de 30 mV/s, viteza eficientă pentru realizarea unor structuri uniforme de film polimeric, cu o depunere completă de 8 straturi consecutive.

Electrozii hibridi astfel obținuți sunt extrași din celula de flux, se îndepărtează învelișul de tip D, apoi se spală cu apa distilată (și eventual se păstrează într-un recipient adecvat cu apa distilată, închis ermetic).

Figura 3 prezintă și rezultatele obținute pentru electrozii obținuți, imersați în soluție de acid sulfuric 1mM.

Se observă o bună comportare electrochimică pentru depunerile de nanofibre de carbon, puțin sensibil la modificarea tensiunii de testare.

În Figura 4 este prezentată imaginea depunerii polimerului conductiv pe substrat de nanofibre de carbon, ca micrografie SEM la magnificația de 200000 X. Se observă granulele de metilbenzenpirol depuse pe CNF, cu dimensiuni între 16,8 și 53,3 nm, depunere uniformă și omogenă pe suprafața, cavsi-uniformă dimensional, și, mai ales, cu dimensiuni omoloage la nano-scara cu cele de nanofibre de carbon.

### **Testarea electrochimică a polimerului metilbenzenpirol depus pe microelectrodul de nanofibre de carbon.**

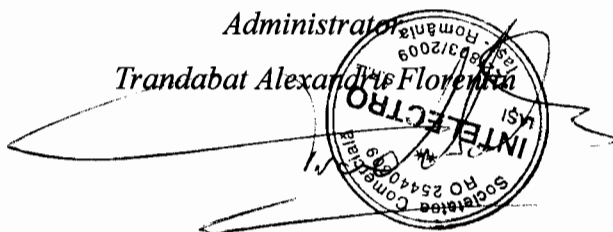
Pentru testare a fost folosită celula de flux sub forma unei celule standard cu 3 electrozi. Electrolitul în care s-au efectuat măsurătorile a fost H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1mM. Toate măsurătorile au fost efectuate la temperatura camerei (22±3 °C) și la presiune atmosferică (1005±5 hPa). Rezultatele sunt redată în Figura 5.

Se observă o buna comportare electrochimică pentru depunerile de polimer conductiv pe suportul de nanofibre de carbon, puțin sensibil la modificarea tensiunii de testare. Limitarea impedanței la electrodul din nanofibre de carbon se obține la frecvențe de mii de Hz. După prelucrarea finală a rezultatelor a reieșit faptul că **utilizarea substratului de nanofibre de carbon pentru depunerea de polimer conductiv pentru microelectrozi oferă avantajul unei variații dimensionale și de distribuție mai mare, oferind astfel o suprafață activă de depunere a polimerului mai mare, și în final, o suprafață activă de contact mai mare cu electrolitul a sensorului astfel obținut.**

*Reprezentant legal*

*Administrator*

*Trandabat Alexandru Florentina*



## REVENDICĂRI

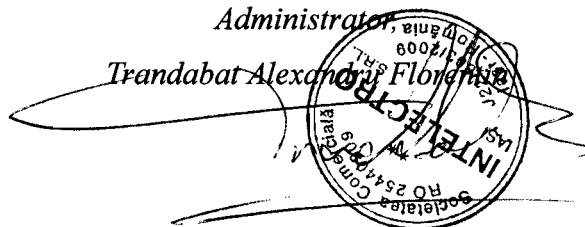
Procedeu electrochimic de obținere a unor electrozi cu straturi active, utilizați pentru realizarea de senzori inteligenți cu aplicații intersectoriale **caracterizat prin:**

- **Realizarea electrodului de nano-carbon**, prin serigrafie manuală a unui suport ceramic cu pre-depuneri de conexiuni metalice cu 3 electrozi. Realizarea electrodului de nano-carbon s-a făcut utilizând cerneluri specializate pentru serigrafie cu nanofibre de carbon, pentru uz de cercetare, având nanofibre de carbon cu diametrul de 40-80 nm și lungime de 0.5 - 1.5  $\mu\text{m}$ , cu structura helicoidală.
- **Depunerea de polimer electroconductiv pe electrodul de nano-carbon** prin conectarea directă a electrodului cu 3 conexiuni la celula de flux și la potențostat. Depunerea s-a efectuat pe electrod de nanofibre de carbon cu utilizarea de metilbenzenpirol, la o viteză de baleiaj de 30 mV/s, viteza eficientă pentru realizarea unor structuri uniforme de film polimeric, cu o depunere completă de 8 straturi consecutive. Pentru electropolimerizarea monomerului pe electrodul serigrafat din nano-carbon s-au utilizat 0,02 moli de soluție electrolică de perclorat de tetraetilamoniu-clorură de argint (compatibilă cu electrodul de referință al celulei), amestecată ultrasonic într-o soluție de acid sulfuric 0,1M.

*Reprezentant legal*

*Administrator*

*Trandabat Alexandru Florin*



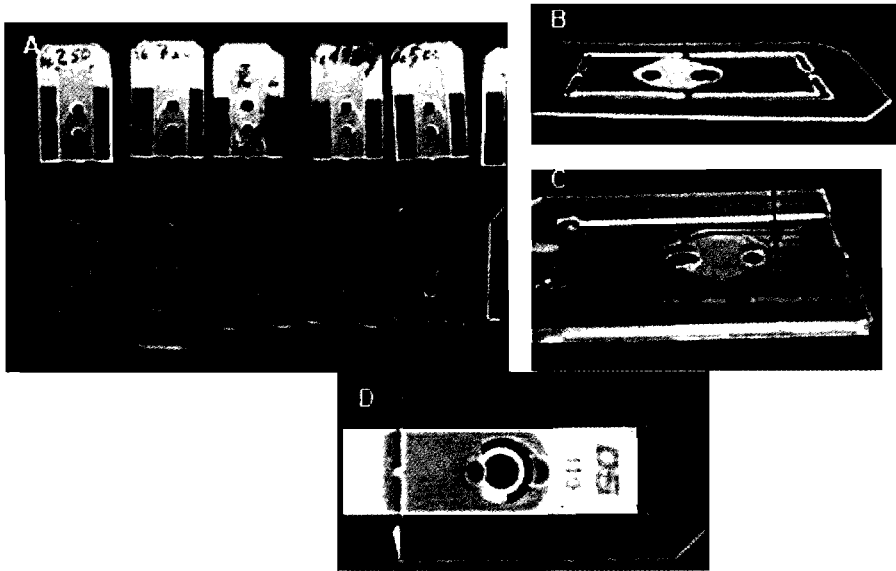


Figura 1. A) Părți ale învelișurilor proiectate cu grosimi și materiale diferite. B) și C) Semi-înveliș și înveliș pentru serigrafiere cu grosime pre-definită, care conduc la diferite volume de lucru. D) Inveliș pentru depunere electrochimică, pentru sistemul de trei electrozi.

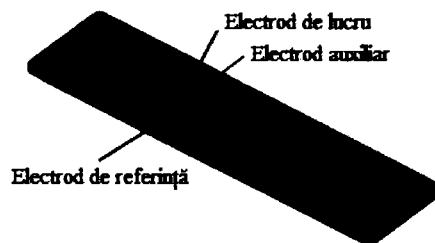


Figura 2. Imaginea electrodului cu 3 conexiuni realizat după electrodepunerea polimerului conductiv

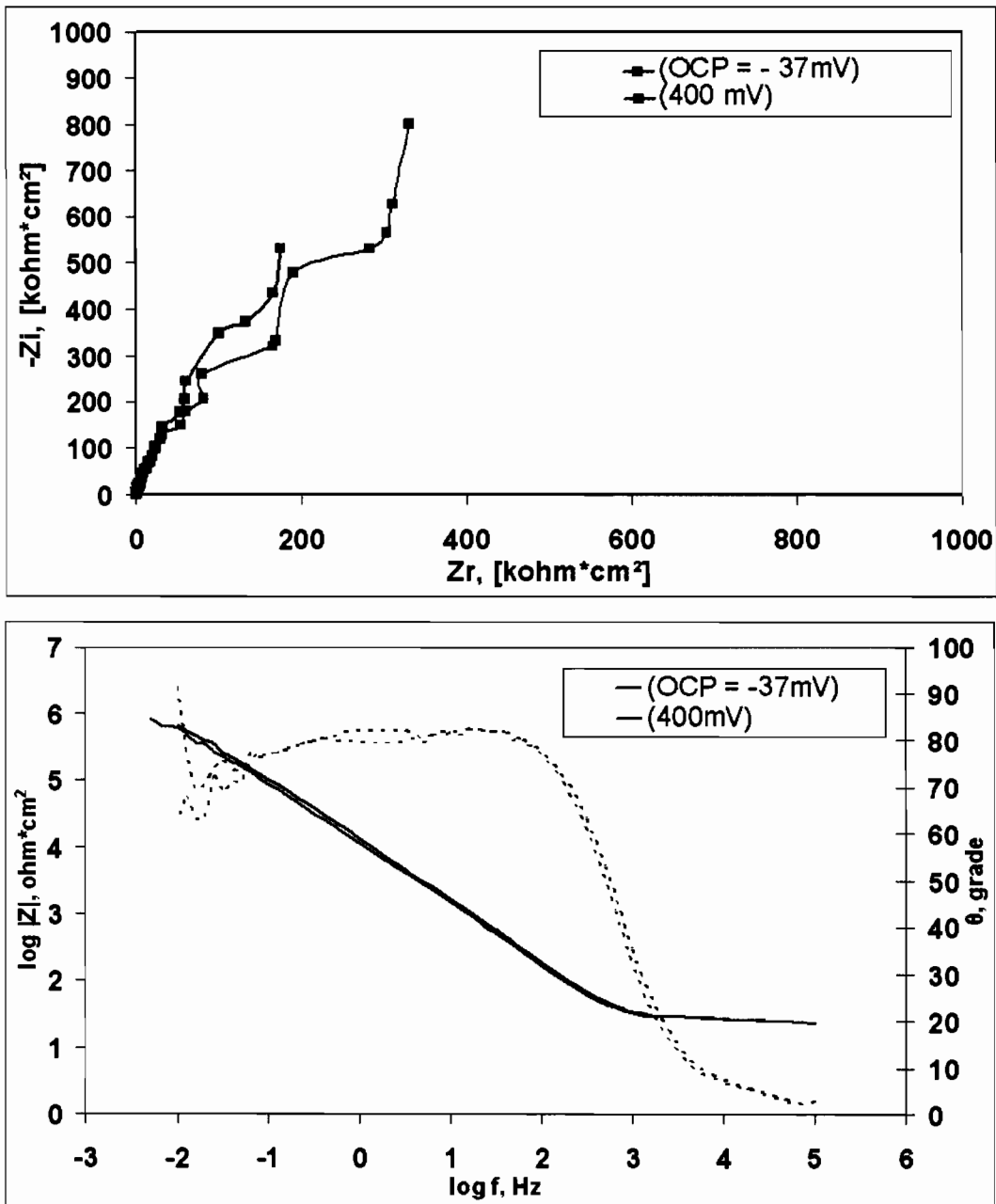


Figura 3. Diagramele Nyquist și Bode pentru proba cu substrat de nanofibre de carbon, la OCP =  $-37\text{mV}$  și la  $400\text{mV}$



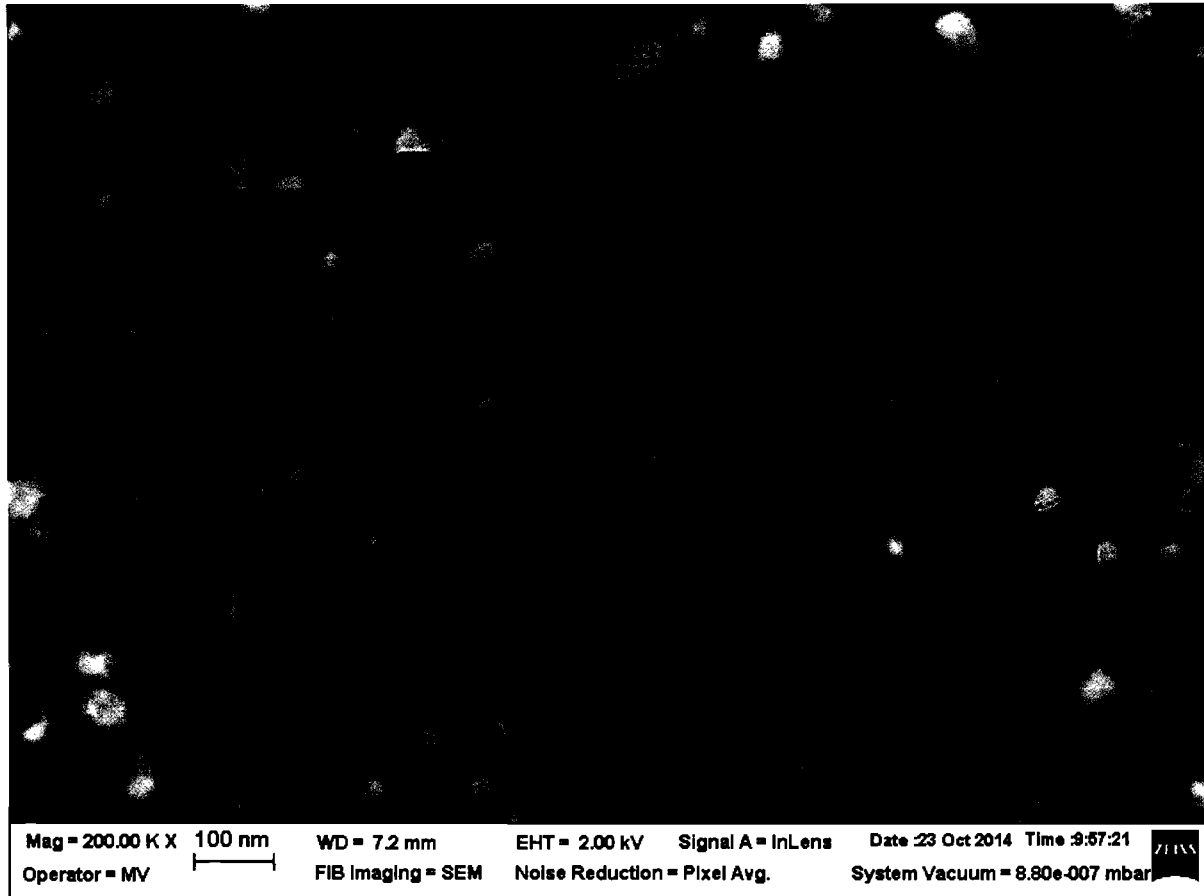


Figura 4. Micrografia SEM pentru microelectrodul din nanofibre de carbon și metilbenzenpirol la magnificatia de 200000 X

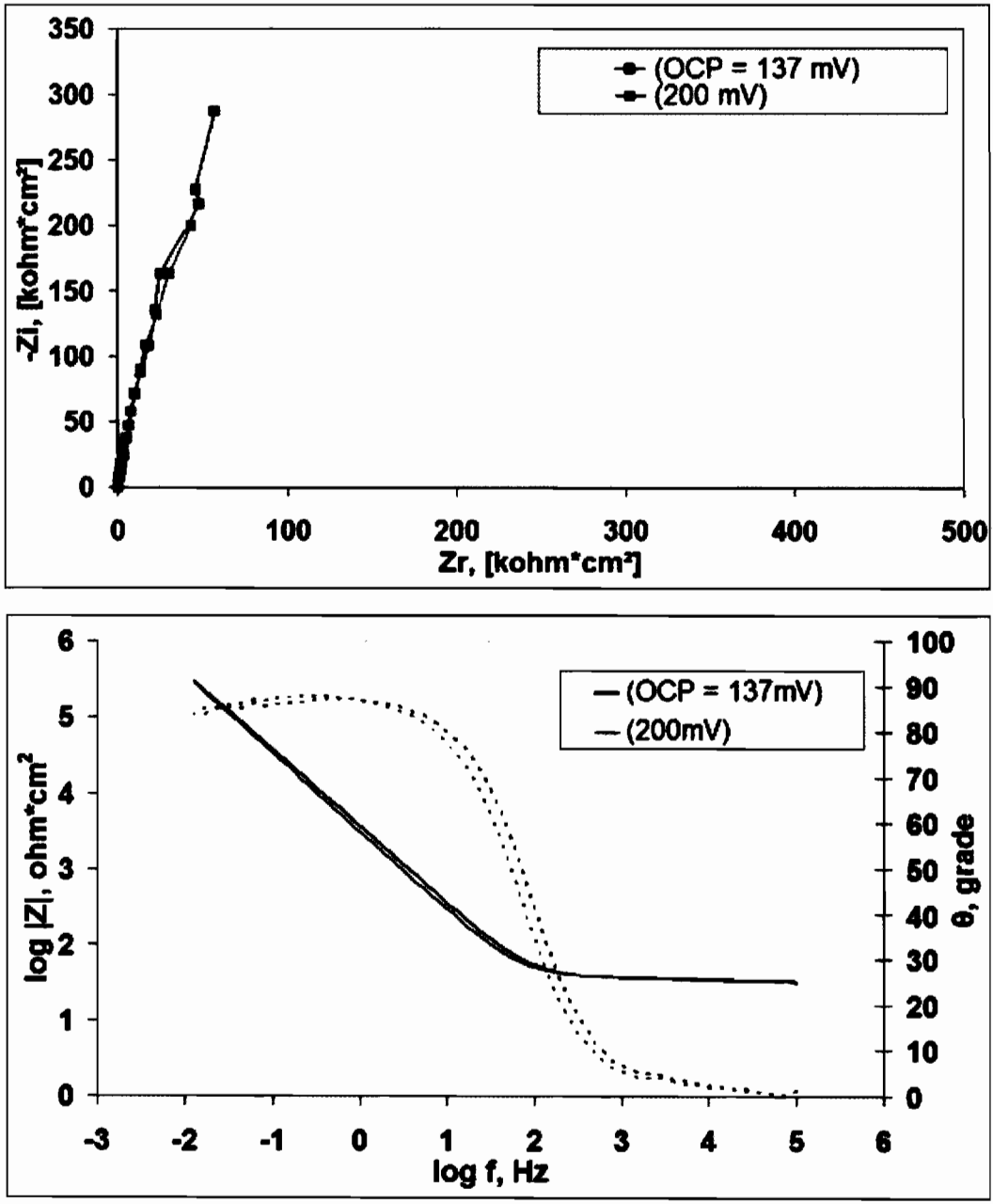


Figura 5. Diagramele Nyquist si Bode pentru microelectrodul din nanofibre de carbon și metilbenzenpirol, la OCP = 137mV si la 200mV

Reprezentant legal  
Administrator,  
Trandabat Alexandru Brentin

The text is accompanied by an official circular stamp of the company "INTERSOFT SRL" and a handwritten signature.