



(11) RO 132440 A2

(51) Int.Cl.

D04H 1/728 (2012.01),

C23C 4/08 (2006.01),

G02F 1/23 (2006.01)

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENTIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00916**

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

(41) Data publicării cererii:
30/03/2018 BOPI nr. **3/2018**

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR, STR.ATOMIȘTILO
NR. 105 BIS, MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:

• 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.DESPINĂ DOAMNA NR.20,
CURTEA DE ARGEȘ, AG, RO;

• MATEI ELENA, STR. FIZICENILOR
NR.21, BL.M 1, AP.1, MĂGURELE, IF, 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, FOCSANI, 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.DESPINĂ DOAMNA NR.20,
CURTEA DE ARGEȘ, AG, RO

(54) DISPOZITIV TERMOCROMIC BAZAT PE ELECTROZI TRANSPARENTI ȘI FLEXIBILI, OBȚINUȚI PRIN ELECTROFILARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un dispozitiv termocromic și la un procedeu de obținere a acestuia, folosind fibre polimerice obținute prin electrofilare, cu aplicații în domeniul sistemelor de afișaj și optoelectrică. Dispozitivul termocromic flexibil, conform inventiei, este alcătuit dintr-o rețea de fibre polimerice, acoperită cu un strat metalic, pe care sunt aplicate ulterior configurații predefinite de vopsea termocromică. Procedeul conform inventiei constă în obținerea rețelelor de fibre polimerice sub forma unor plase netesute, prin utilizarea procesului de electrofilare, în acoperirea cu un strat

metalic uniform a rețelei de fibre polimerice, prin pulverizare catodică sau prin evaporare termică, în atașarea rețelelor de fibre polimerice, acoperite cu metal, la substraturi flexibile prin încălzire, și excitarea unei presiuni, și în realizarea configurațiilor dorite de vopsea termocromică pe structurile rezultate în etapa anterioară.

Revendicări: 2

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 inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



RO 132440 A2

DESCRIEREA BREVETULUI DE INVENTIE



Titlu:

Dispozitiv termocromic bazat pe electrozi transparenti si flexibili obtinuti prin electrofilare

Elaborat de:

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

Prezenta inventie descrie un dispozitiv termocromic bazat pe electrozi transparenti si flexibili, cu aplicatii in domeniul sistemelor de afisaj si optoelectronica.

Sistemele de afisare a informatiilor sunt componente esentiale ale majoritatii dispozitivelor electronice de uz personal, cum ar fi calculatoare personale, telefoane mobile, tablete sau ceasuri digitale, dar si de uz industrial, cu precadere in industriile puternic automatizate. Varietatea si volumul mare de productie necesare impun imbunatatirea constanta a tehnologiilor curente si descoperirea unor solutii noi atat pentru reducerea costurilor de fabricatie, cat si pentru a intampina nevoile unor noi tipuri de aplicatii.

Electrofilarea este un procedeu prin care se pot obtine materiale polimerice sub forma de fibre cu dimensiuni submicronice, utilizand un camp electric puternic. In anul 1902, J.F. Cooley descrie pentru prima oara un aparat de electrospinning, obtinand un brevet in Statele Unite ale Americii (J. F. Cooley, Apparatus for Electrically Dispersing Fluids, US692631, 1902). Este urmat de A. Formhals in 1934 (A. Formhals, Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads, US1975504, 1934), dar si de multi alti cercetatori. Studii teoretice asupra fenomenului au fost efectuate 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) 69-91) si G. Taylor (G. Taylor, Disintegration of Water Drops in an Electric Field, Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical 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).

In cea mai simpla forma a sa, procedeul de electrofilare presupune trecerea unei solutii polimerice printr-o spinareta (ac de seringa, pipeta sau ceva similar) care este conectata la o sursa de inalta tensiune. La o distanta de ordinul zecilor de centimetri este plasat un colector conductor, conectat la impamantare. Prin generarea unui camp electric intens intre spinareta si colector, cu valori de ordinul 1 kv/cm, suprafata picaturii de solutie formata in varful spinaretei se incarca electric si se deformeaza, luand forma unui con, numit con Taylor. Din varful conului este emis apoi un jet microscopic care in urma evaporarii solventului formeaza o fibra cvasi-continua pe colector. Traекторia jetului este dictata de fortele electrostatice care actioneaza asupra sa, fiind initial rectilinie si devenind haotica datorita instabilitatii inerente. Biciuirea cauzata de aceasta instabilitate este ceea ce duce la diametrul de ordin submicronic al fibrelor rezultante, cu cel putin un ordin de marime mai mic decat cel al fibrelor obtinute prin metode conventionale.

Procesul poate fi controlat prin intermediul anumitor parametri, precum tipul polimerului si concentratia solutiei polimerice sau intensitatea campului electric aplicat, ceea permite controlul morfologiei si a proprietatilor chimice si mecanice ale materialelor rezultante. De asemenea, simplitatea sa si posibilitatea de functionare fara intrerupere pentru perioade lungi de timp indica un potential ridicat pentru scalare industriala a acestui procedeu.

Fibrele electrofilate se depun sub forma unui strat netesut care, odata ce atinge o anumita grosime, are suficienta rezistenta mecanica incat sa poate fi manipulat si supus unor alte procedee. Un astfel de procedeu este pulverizarea catodica, o metoda uzuala folosita pentru depunerea de straturi subtiri metalice sau semiconductoare, care poate fi folosita pentru a transforma stratul de fibre electrofilate in electrozi metalici flexibili si transparenti, dupa cum a fost demonstrat recent 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 cu dimensiuni reduse pot fi folositi pentru incalzire electrica prin efect Joule. Micro-incalzitoarele prezinta interes pentru domeniul sistemelor microelectromecanice si pentru aplicatii microfluidice de tip *lab-on-a-chip*, unde in anumite cazuri este necesara incalzirea controlata si localizata pe arii micronice. Totodata, aplicand peste acestea vopseluri termocromice prin metode conventionale (de ex. *inkjet printing*), se pot obtine dispozitive de afisaj flexibile si/sau transparente. Principiul de functionare ale unor astfel de dispozitive a fost demonstrat de catre L. Liu, utilizand tehnici litografice pentru a crea micro-incalzitoarele din polidimetilsiloxan dopat cu nanoparticule de argint (L. Liu, S. Peng, W. Wen, P. Sheng, *Paperlike Thermochromic Display*, Applied Physics Letters

90, (2007) 213508) si de catre A.C. Siegel, utilizand sabloane din plastic si metode de depunere de straturi subtiri metalice (A.C. Siegel, S.T. Phillips, B.J. Wiley, G.M. Whitesides, Thin, Lightweight, Foldable Thermochromic Displays on Paper", Lab Chip 9 (2009) 2775–2781). In ambele cazuri, dimensiunile caracteristice ale micro-incalzitoarelor sunt de ordinul micronilor sau zecilor de microni.

Termocromismul este proprietatea unor substante de a-si schimba culoarea in functie de temperatura. Aparitia acestui fenomen este legata de utilizarea cristalelor lichide sau a leucovopselurilor. In primul caz, gama de culori disponibile este limitata de principiul de functionare, insa temperatura de raspuns poate fi stabilita cu mare precizie, pe cand in cel de-al doilea caz, gama de culori este mai larga, dar temperatura de raspuns este dificil de controlat.

Pe scurt, vopselurile termocromice prezinta o culoare mai inchisa la rece, respectiv sunt mai deschise la culoare sau aproape incolore la cald, trecerea intre cele doua stari realizandu-se la o temperatura denumita temperatura de raspuns sau de activare. Altfel spus, culoarea vopselei dispare atunci cand temperatura creste peste o anumita valoare, pentru a reaparea atunci cand temperatura scade sub respectiva valoare, procesul fiind reversibil. Vopselurile termocromice pot trece prin aproximativ 10.000 de schimbări de culoare.

Solutia descrisa in prezenta cerere reprezinta un dispozitiv termocromic flexibil, impreuna cu procedeul de fabricare, constand dintr-o retea de fibre polimerice acoperita cu un strat metalic, pe care sunt aplicate ulterior configuratii predefinite de vopsea termocromica. Trecerea unui curent electric prin reteaua de fibre metalizate duce la incalzirea ansamblului si declansarea tranzitiei vopselei termocromice ceea ce, folosind un substrat de culoare adevarata, este echivalent cu activarea unui pixel.

In continuare se prezinta un exemplu de ilustrare a inventiei. In prima etapa sunt obtinute retelele de fibre polimerice sub forma unor plase netesute prin utilizarea procedeului de electrofilare. Ca solutie precursoare este folosita o solutie de polimetilmetacrilat (PMMA) 10% in dimetilformamida (DMF). Instalatia de electrofilare cuprinde o sursa de inalta tensiune conectata la un ac de seringa ce joaca rolul de spinare, un sistem de alimentare a solutiei de tip pompa de seringa si un colector sub forma de cadru de cupru (Figura 1). Desfasurarea procedeului de electrofilare conduce la acoperirea integrala a cadrelor metalice cu retele de fibre polimerice, grosimea acestora fiind controlata cu ajutorul timpului de depunere. În ceea ce priveste morfologia fibrelor depuse, acestea sunt cilindrice, au suprafata netedă și diametru cuprins intre 500 si 800 nm.

În cea de-a doua etapa, retelele de fibre polimerice sunt acoperite cu un strat metalic uniform, avand grosimea de aproximativ 200 nm. Pot fi folosite mai multe tipuri de metale (de ex. aur, argint, cupru), acestea fiind depuse fie prin pulverizare catodica, fie prin evaporare termica. Este suficiente

acoperirea cu metal doar pe una din fetele retelei de fibre polimerice. Proprietatile optice si electrice ale structurilor rezultate in acesta etapa sunt puternic influentate de durata de depunere a retelelor de fibre polimerice (Figura 2).

Cea de-a treia etapa consta in atasarea retelelor de fibre polimerice acoperite cu metal la substraturi flexibile prin incalzire si exercitarea unei presiuni, rezultand astfel suportul pentru realizarea configuratiilor predefinite de vopsea termocromica (Figura 3). In ceea ce priveste natura substraturilor abordate, au fost testate cu succes substraturi de tipul: hartie (Figura 4), material textil (Figura 5) si folie de plastic.

Ultima etapa a procedeului se refera la realizarea configuratiilor dorite de vopsea temocromica pe structurile rezultate in etapa anterioara. In acest exemplu a fost aplicata direct o vopsea termocromica rosie cu punctul de tranzitie la 47 °C, temperatura la care devine alba. Aplicand un curent electric fibrelor conductoare, acestea se incalzesc rapid, determinand schimbarea de culoare a vopselei. Acest proces poate fi echivalentul activarii sau deactivarii unei imagini sau segment de imagine, in functie de culoarea substratului (Figurile 4, 5 si 6). Caracteristicile acestor dispozitive pot fi ajustate prin modificarea parametrilor ce intervin in fiecare etapa a procedeului, de exemplu: tipul polimerului, grosimea si densitatea fibrelor, natura metalului, natura substratului etc.

In tabelul 1 sunt date exemple de valori ale parametrilor pentru obtinerea de dispozitive termocromice flexibile folosind procedeul de electrofilare, urmat de depunerea unui strat metalic si a unor configuratii predefinite de vopsea termocromica.

Tabelul 1. Parametrii pentru obtinerea de dispozitive termocromice flexibile.

Compozitie solutie de lucru	10% polimetilmecrilat (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
Distanta intre electrozi	15 cm
Conditii de lucru	Ambient (temperatura 22°C, umiditate relativa 70%)
Colector	Cadru de cupru de diferite geometrii, suprafata interioara 10 cm ²

Acoperire cu metal	Pulverizare catodica de tip magnetron, curent 15 mA, atmosfera de argon, presiune 4×10^{-3} mBar, timp 1 ora (aur si cupru) Evaporare termica, presiune 6×10^{-6} mBar, timp 30 minute (argint)
Atasare la substrat	Incalzire la 250°C timp de 15 minute si exercitarea unei presiuni
Acoperire cu vopsea termocromica in configuratii predefinite	Aplicare directa sau pulverizare prin masca

Revendicari

1. Dispozitiv termocromic bazat pe electrozi transparenti si flexibili obtinuti prin electrofilare, caracterizat prin dimensiuni ajustabile de ordin micronic sau submicronic, ceea ce permite un consum redus de energie si o rezolutie mai buna in aplicatiile de tip afisaj electronic, flexibilitate si compatibilitate cu tehnici preexistente de productie.
2. Procedeu de obtinere a dispozitivelor descrise in revendicarea 1 prin electrofilare, depunerea componentei metalice, atasarea termica la un substrat si aplicarea elementelor termocrome, caracterizat prin aceea ca electrozii bazati pe retele de fibre polimerice electrofilate pot fi atasati la o gama larga de substraturi flexibile sau rigide, permitand aplicarea partii termocrome prin procedee utilizate la scala industriala.

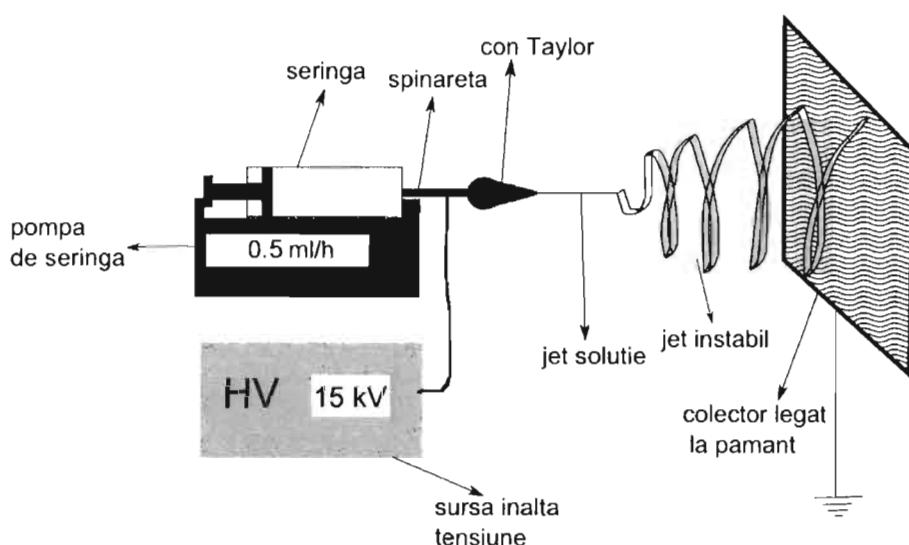


Figura 1. Reprezentarea schematica a instalatiei de electrofilare.

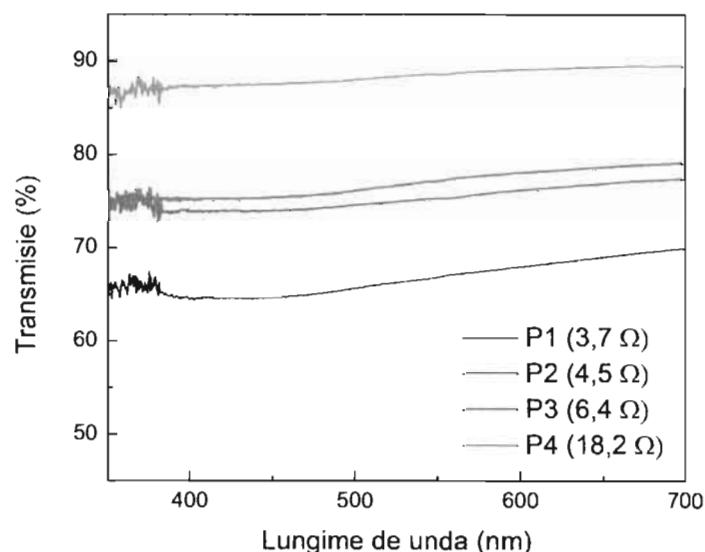


Figura 2. Spectre de transmisie pentru patru retele de fibre polimerice acoperite cu metal avand diferite densitati si rezistente electrice.

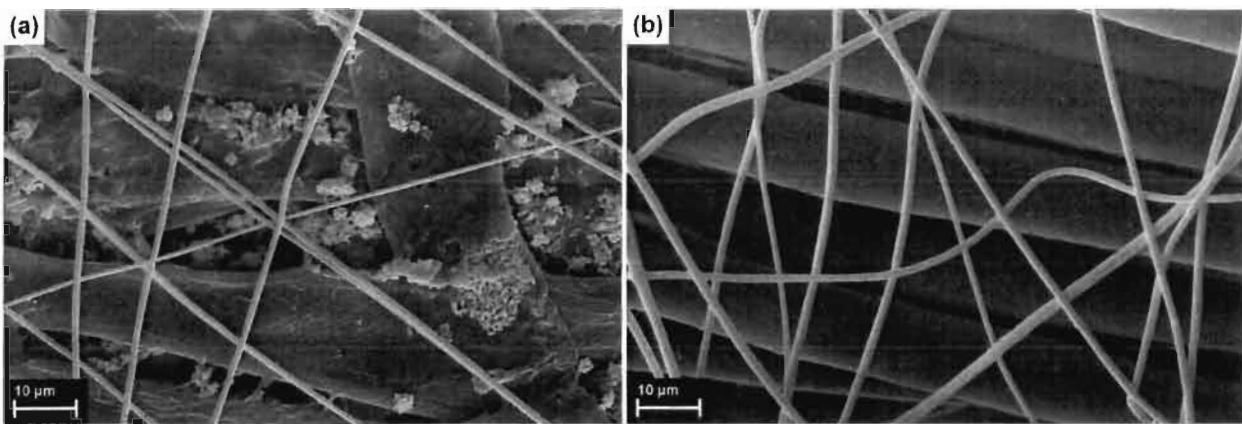


Figura 3. Imagini de microscopie electronica ale retelelor de fibre polimerice acoperite cu metal si transferate pe substrat de hartie (a), respectiv material textil (b).

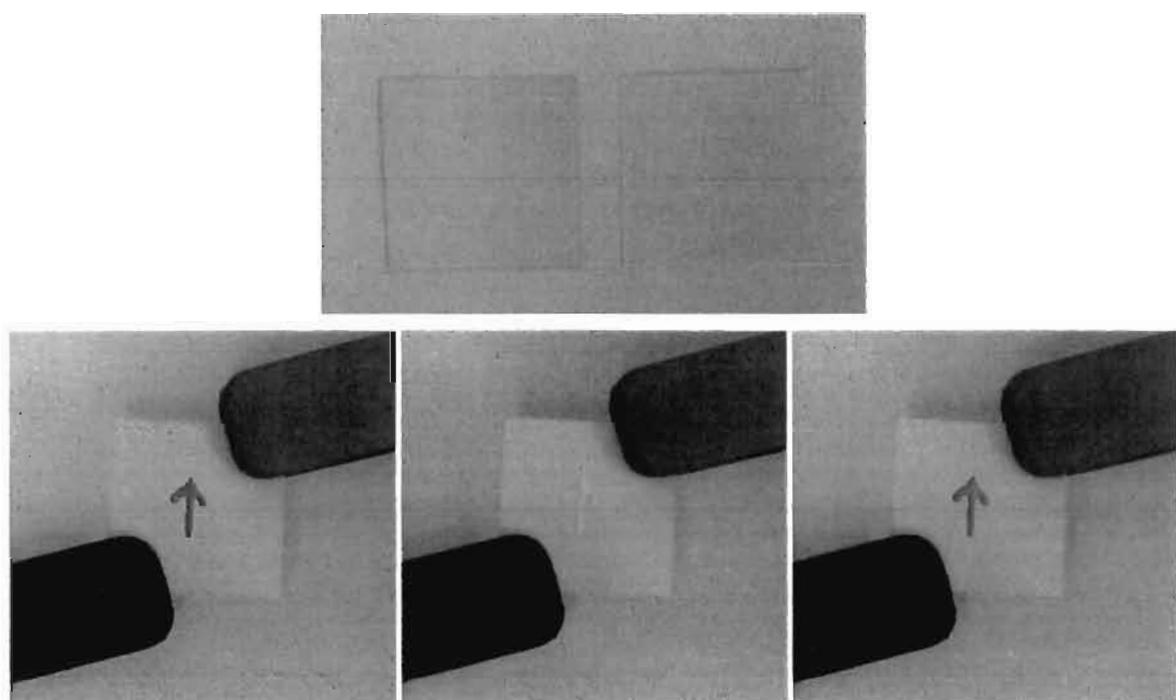


Figura 4. Imagini ale dispozitivului termocromic pe baza de retele de fibre polimerice acoperite cu argint pe substrat de hartie.

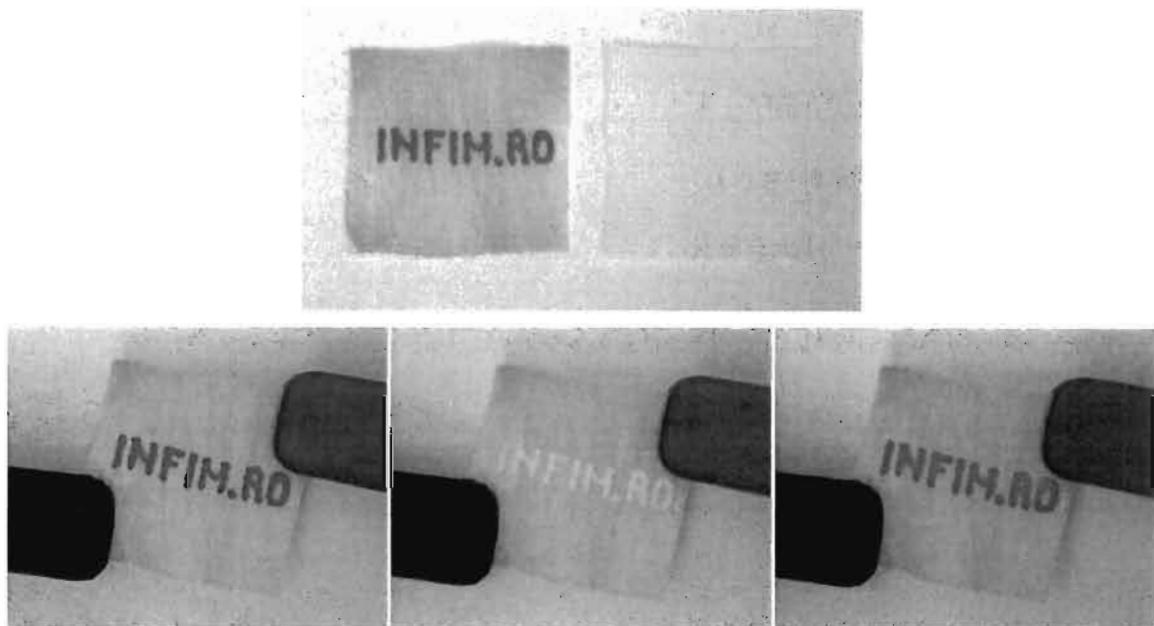


Figura 5. Imagini ale dispozitivului termocromic pe baza de fibre polimerice acoperite cu aur pe substrat de material textil.

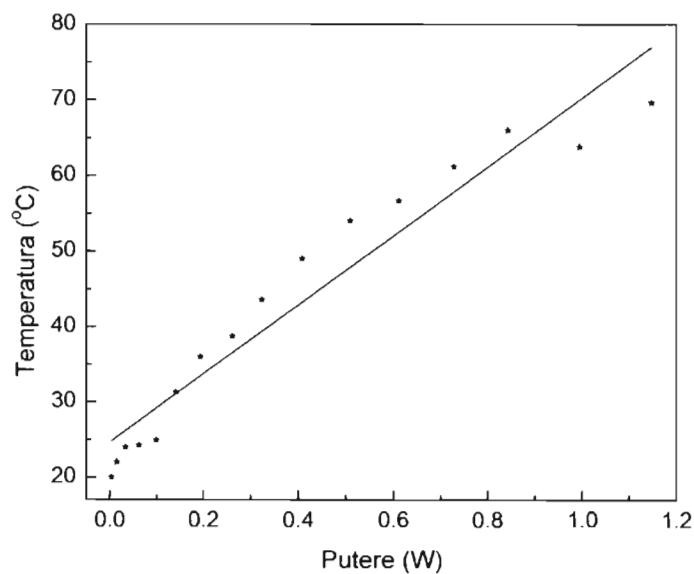


Figura 6. Variatia temperaturii dispozitivului termocromic in functie de puterea aplicata.