



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2023** BOPI nr. **6/2023**

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

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR, STR.ATOMIȘTILOR
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.DESPINA DOAMNA NR.20,
CURTEA DE ARGEȘ, AG, RO;**
• **MATEI ELENA, STR.FIZICIENILOR 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, 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 128618 B1; JPS 60221726 A

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



RO 132440 B1

1 Prezenta invenție descrie un dispozitiv termocromic bazat pe electrozi transparenți
și flexibili, cu aplicații în domeniul sistemelor de afisaj și optoelectronica, și procedeul de
3 obținere al acestuia.

5 Sistemele de afișare a informațiilor sunt componente esențiale ale majorității dispozi-
tivelor electronice de uz personal, cum ar fi calculatoare personale, telefoane mobile, tablete
sau ceasuri digitale, dar și de uz industrial, cu precădere în industriile puternic automatizate.
7 Varietatea și volumul mare de producție necesare impun îmbunătățirea constantă a
tehnologiilor curente și descoperirea unor soluții noi atât pentru reducerea costurilor de
9 fabricație, cât și pentru a întâmpina nevoile unor noi tipuri de aplicații.

11 Electrofilarea este un procedeu prin care se pot obține materiale polimerice sub formă
de fibre cu dimensiuni submicronice, utilizând un câmp electric puternic. În anul 1902, J.F.
Cooley descrie pentru prima oară un aparat de electrospinning, obținând un brevet în Statele
13 Unite ale Americii (**J. F. Cooley, Apparatus for Electrically Dispersing Fluids, US 692631, 1902**).
Este urmat de A. Formhals în 1934 (**A. Formhals, Process and Apparatus for
15 Preparing Artificial Threads, US1975504, 1934**), dar și de mulți alți cercetători. Studii
teoretice asupra fenomenului au fost efectuate de către J. Zeleny (**J. Zeleny, The Electrical
17 Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric
Intensity at their Surfaces, Physical Review 3 (1914) 69-91**) și G. Taylor (**G. Taylor,
19 Disintegration of Water Drops în an Electric Field, Proceedings of the Royal Society
of London, Series A: Mathematical and Physical and Sciences 280 (1964) 383-397; G.
21 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
23 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)
25 453-475**).

27 Din cererea de brevet de invenție **RO 129633 B1** este cunoscut un procedeu de
obținere a unor electrozi conductori, flexibili și transparenți prin electrofilare. Prin acest pro-
cedeu se utilizează o fază preliminară de formare a unei soluții de polimetilmetacrilat în
29 dimetil formamidă, pentru producerea de rețele de fibre polimerice care sunt depuse pe un
substrat prin metoda electrofilare și apoi sunt acoperite cu un strat metalic prin pulverizare
31 în câmp magnetron și atașate termic la un substrat, iar în final realizează o fază de aco-
perire a electrozilor transparenți cu un strat nanostructurat de oxid de zinc, prin depunere
33 electrochimică.

35 De asemenea, în stadiul tehnicii, este cunoscut un panou de afișare pentru afișarea
unui model (**JPS 60221726 A**), pentru exprimarea modelului printr-un efect de schimbare a
culorii la o anumită temperatură, alcătuit dintr-un substrat izolator 2, dintr-o peliculă de
37 acoperire conductivă 4, formată dintr-un oxid de metal, și un strat de afișare a culorii 10,
format dintr-o vopsea termocromă reversibilă. Pe substratul izolator 2 se formează o peliculă
39 conductivă 4, niște electrozi 6a+6c, sunt formați pe aceasta. Un senzor de temperatură 9
este conectat la un electrod 6c, iar filmul 4 și electrozii 6a și 6b sunt conectați reciproc prin
41 o conexiune 7. Întreaga suprafață este acoperită cu o vopsea termică reversibilă care își
schimbă culoarea pentru a forma stratul de afișare a culorii 10. Când se aplică o tensiune
43 între electrozii 6a și 6b de către un controler de temperatură TC pentru a transmite un curent
către filmul 4, temperatura filmului 4 crește și stratul de afișare color 10 își schimbă culoarea
45 la anumite temperaturi.

RO 132440 B1

În cea mai simplă formă a sa, procedeul de electrofilare presupune trecerea unei soluții polimerice printr-o spinaretă (ac de seringă, pipetă sau ceva similar) care este conectată la o sursă de înaltă tensiune. La o distanță de ordinul zecilor de centimetri este plasat un colector conductor, conectat la împământare. Prin generarea unui câmp electric intens între spinaretă și colector, cu valori de ordinul 1 kv/cm, suprafața picăturii de soluție formată în vârful spinaretei se încarcă electric și se deformează, luând forma unui con, numit con Taylor. Din vârful conului este emis apoi un jet microscopic care în urma evaporării solventului formează o fibră cvasi-continuuă pe colector. Traectoria jetului este dictată de forțele electrostatice care acționează asupra sa, fiind inițial rectilinie și devenind haotică datorită instabilității inerente. Biciuirea cauzată de această instabilitate este ceea ce duce la diametrul de ordin submicronic al fibrelor rezultate, cu cel puțin un ordin de mărime mai mic decât cel al fibrelor obținute prin metode convenționale.

Procesul poate fi controlat prin intermediul anumitor parametri, precum tipul polimerului și concentrația soluției polimerice sau intensitatea câmpului electric aplicat, ceea ce permite controlul morfologiei și a proprietăților chimice și mecanice ale materialelor rezultate. De asemenea, simplitatea sa și posibilitatea de funcționare fără întrerupere pentru perioade lungi de timp indică un potențial ridicat pentru scalare industrială a acestui procedeu.

Fibrele electrofilate se depun sub forma unui strat neșesut care, odată ce atinge o anumită grosime, are suficientă rezistență mecanică încât să poate fi manipulat și supus unor alte procedee. Un astfel de procedeu este pulverizarea catodică, o metodă uzuală folosită pentru depunerea de straturi subțiri metalice sau semiconductoare, care poate fi folosită pentru a transforma stratul de fibre electrofilate în electrozi metalici flexibili și transparenti, după cum a fost demonstrat recent 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) 4242-4248**).

Astfel de electrozi cu dimensiuni reduse pot fi folosiți pentru încălzire electrică prin efect Joule. Micro-încălzitoarele prezintă interes pentru domeniul sistemelor microelectromecanice și pentru aplicații microfluidice de tip lab-on-a-chip, unde în anumite cazuri este necesară încălzirea controlată și localizată pe arii micronice. Totodată, aplicând peste acestea vopseluri termocromice prin metode convenționale (de exemplu inkjet printing), se pot obține dispozitive de afișaj flexibile și/sau transparente. Principiul de funcționare ale unor astfel de dispozitive a fost demonstrat de către L. Liu, utilizând tehnici litografice pentru a crea micro-încălzitoarele din polidimetilsiloxan dopat cu nanoparticule de argint (**L. Liu, S. Peng, W. Wen, P. Sheng, Paperlike Thermochromic Display, Applied Physics Letters 90, (2007) 213508**) și de către A.C. Siegel, utilizând șabloane din plastic și metode de depunere de straturi subțiri 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**). În ambele cazuri, dimensiunile caracteristice ale micro-încălzitoarelor sunt de ordinul micronilor sau zecilor de micrometri.

Termocromismul este proprietatea unor substanțe de a-și schimba culoarea în funcție de temperatură. Apariția acestui fenomen este legată de utilizarea cristalelor lichide sau a leucovopselurilor. În primul caz, gama de culori disponibile este limitată de principiul de funcționare, însă temperatura de răspuns poate fi stabilită cu mare precizie, pe când în cel de-al doilea caz, gama de culori este mai largă, dar temperatura de răspuns este dificil de controlat.

RO 132440 B1

1 Pe scurt, vopselurile termocromice prezintă o culoare mai închisă la rece, respectiv
sunt mai deschise la culoare sau aproape incolore la cald, trecerea între cele două stări
3 realizându-se la o temperatură denumită temperatură de răspuns sau de activare. Altfel
spus, culoarea vopselei dispare atunci când temperatura crește peste o anumită valoare,
5 pentru a reapărea atunci când temperatura scade sub respectiva valoare, procesul fiind
reversibil. Vopselurile termocromice pot trece prin aproximativ 10.000 de schimbări de
7 culoare.

Soluția descrisă în prezenta cerere reprezintă un dispozitiv termocromic flexibil,
9 împreună cu procedeul de fabricare, constând dintr-o rețea de fibre polimerice acoperită cu
un strat metalic, pe care sunt aplicate ulterior configurații predefinite de vopsea termocro-
mică. Trecerea unui curent electric prin rețeaua de fibre metalizate duce la încălzirea
11 ansamblului și declanșarea tranziției vopselei termocromice ceea ce, folosind un substrat de
culoare adecvată, este echivalent cu activarea unui pixel.

În continuare, se prezintă un exemplu de ilustrare a invenției. În prima etapă sunt
15 obținute rețelele de fibre polimerice sub forma unor plase neșesute prin utilizarea procedeului
de electrofilare. Ca soluție precursoră este folosită o soluție de polimetilmetacrilat (PMMA)
17 10% în dimetilformamida (DMF). Instalația de electrofilare cuprinde o sursă de înalta
tensiune conectată la un ac de seringă ce joacă rolul de spinaretă, un sistem de alimentare
19 a soluției de tip pompă de seringă și un colector sub formă de cadru de cupru (fig. 1).
Desfășurarea procedeului de electrofilare conduce la acoperirea integrală a cadrelor metalice
21 cu rețele de fibre polimerice, grosimea acestora fiind controlată cu ajutorul timpului de
depunere. În ceea ce privește morfologia fibrelor depuse, acestea sunt cilindrice, au
23 suprafața netedă și diametru cuprins între 500 și 800 nm.

În cea de-a doua etapă, rețelele de fibre polimerice sunt acoperite cu un strat metalic
25 uniform, având grosimea de aproximativ 200 nm. Pot fi folosite mai multe tipuri de metale (de
exemplu: aur, argint, cupru), acestea fiind depuse fie prin pulverizare catodică, fie prin
27 evaporare termică. Este suficientă acoperirea cu metal doar pe una din fețele rețelei de fibre
polimerice. Proprietățile optice și electrice ale structurilor rezultate în acesta etapă sunt
29 puternic influențate de durata de depunere a rețelelor de fibre polimerice (fig. 2).

Cea de-a treia etapă constă în atașarea rețelelor de fibre polimerice acoperite cu
31 metal la substraturi flexibile prin încălzire și exercitarea unei presiuni, rezultând astfel
suportul pentru realizarea configurațiilor predefinite de vopsea termocromică (fig. 3). În ceea
33 ce privește natura substraturilor abordate, au fost testate cu succes substraturi de tipul:
hârtie (fig. 4), material textil (fig. 5) și folie de plastic.

35 Ultima etapă a procedeului se referă la realizarea configurațiilor dorite de vopsea
termocromică pe structurile rezultate în etapa anterioară. În acest exemplu a fost aplicată
37 direct o vopsea termocromică roșie cu punctul de tranziție la 47 °C, temperatură la care
devine albă. Aplicând un curent electric fibrelor conductoare, acestea se încălzesc rapid,
39 determinând schimbarea de culoare a vopselei. Acest proces poate fi echivalentul activării
sau deactivării unei imagini sau segment de imagine, în funcție de culoarea substratului
41 (fig. 4, 5 și 6). Caracteristicile acestor dispozitive pot fi ajustate prin modificarea parametrilor
ce intervin în fiecare etapă a procedeului, de exemplu: tipul polimerului, grosimea și
43 densitatea fibrelor, natura metalului, natura substratului etc.

În tabelul 1 sunt date exemple de valori ale parametrilor pentru obținerea de
45 dispozitive termocromice flexibile folosind procedeul de electrofilare, urmat de depunerea
unui strat metalic și a unor configurații predefinite de vopsea termocromică.

47

RO 132440 B1

Parametrii pentru obținerea de dispozitive termocromice flexibile

Tabelul 1

Compoziție soluție de lucru	10% polimetilmetacrilat (masa moleculară 350.000), 90% dimetilformamidă	1 3
Spinaretă	Ac seringă de inox, diametru interior 0,5 mm	5
Rata de alimentare cu soluție polimerică	0,5 mL/oră	7
Potențial aplicat pe spinaretă	15 kV	9
Distanța între electrozi	15 cm	
Condiții de lucru	Ambient (temperatura 22°C, umiditate relativă 70%)	11
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 oră (aur și cupru)	13
	Evaporare termică, presiune 6x10 ⁻⁶ mBar, timp 30 minute (argint)	15
Atașare la substrat	Încălzire la 250°C timp de 15 minute și exercitarea unei presiuni	17
Acoperire cu vopsea termocromică în configurații predefinite	Aplicare directă sau pulverizare prin mască	19
		21

RO 132440 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a unui dispozitiv termocromic bazat pe electrozi transparenți și flexibili obținuți prin electrofilare cuprinzând:

5

- o primă etapă de acoperire integrală a unor cadre metalice cu niște rețele de fibre polimerice prin utilizarea procedurii de electrofilare;

7

- o a doua etapă, în care rețelele de fibre polimerice sunt acoperite cu un strat metalic uniform, care este depus fie prin pulverizare catodică, fie prin evaporare termică;

9

- o a treia etapă care constă în atașarea rețelilor de fibre polimerice, acoperite cu un strat metalic uniform, la niște substraturi flexibile, prin încălzire și exercitarea unei presiuni;

11

- o a patra etapă care constă în aplicarea unei configurații predefinite de vopsea termocromică, pe structurile rezultate în etapa anterioară, prin aplicare directă sau pulverizare prin mască.

13

15

2. Dispozitiv termocromic bazat pe electrozi transparenți și flexibili obținuți prin electrofilare, realizat prin procedeul definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** este alcătuit dintr-un substrat flexibil mat sau transparent, niște electrozi formați din fibre polimerice cu diametre submicronice obținute prin electrofilare și acoperite cu un strat metalic uniform, care sunt atașați la substratul flexibil, peste care este aplicat un strat de vopsea termocromică.

17

19

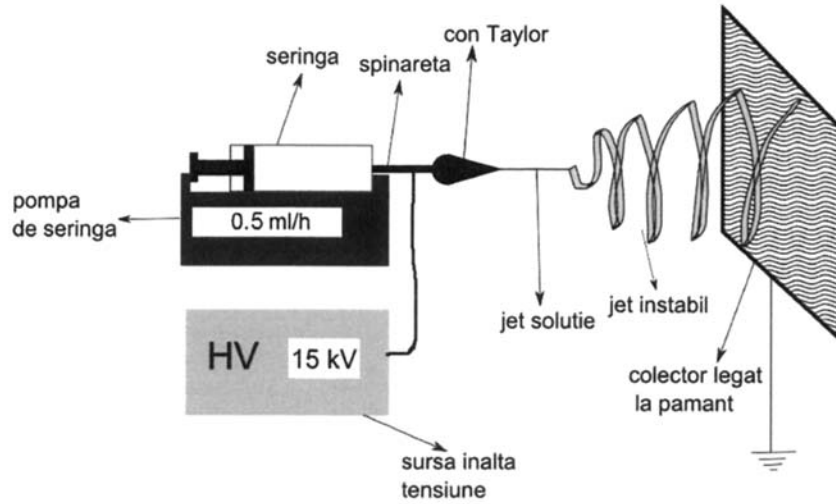


Fig. 1

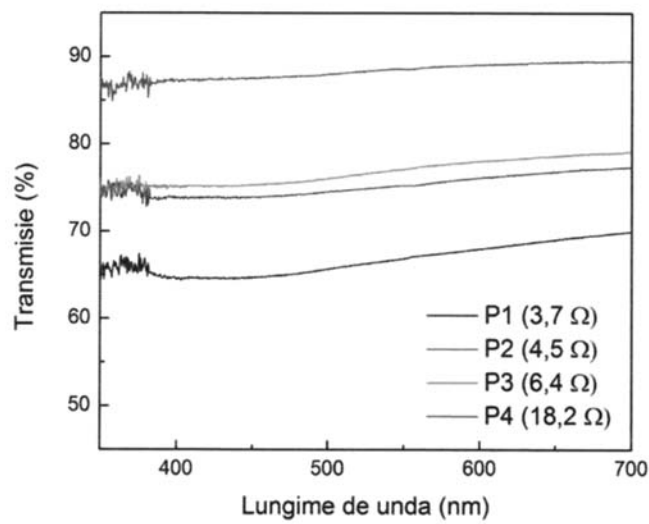


Fig. 2

(51) Int.Cl.

G02F 1/15 (2006.01),

D04H 1/728 (2012.01)

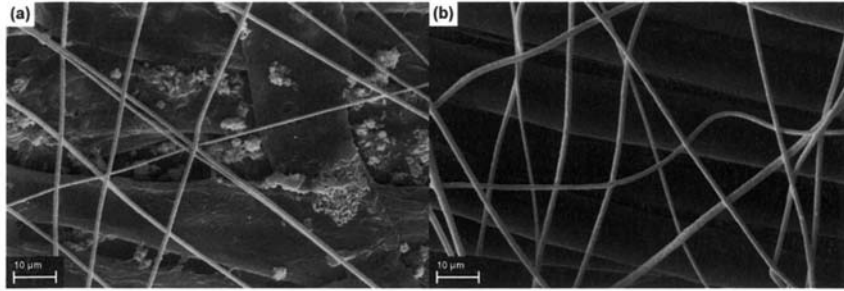


Fig. 3

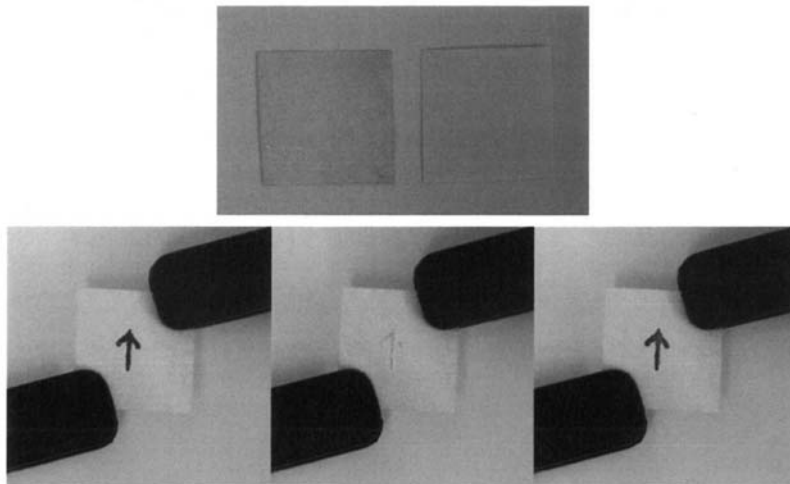


Fig. 4

(51) Int.Cl.

G02F 1/15 (2006.01);

D04H 1/728 (2012.01)

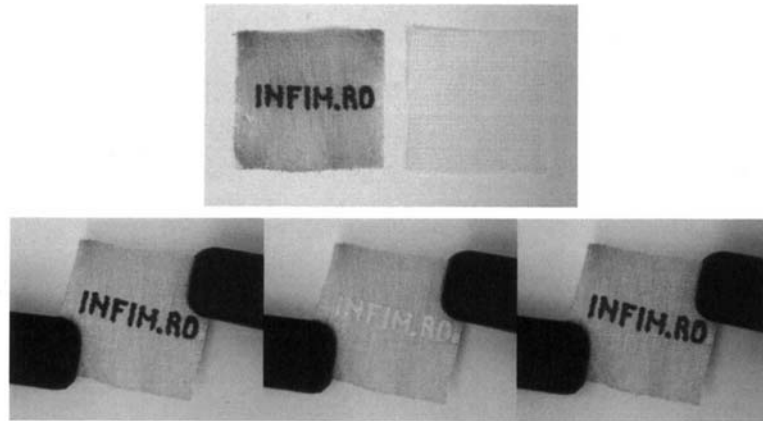


Fig. 5

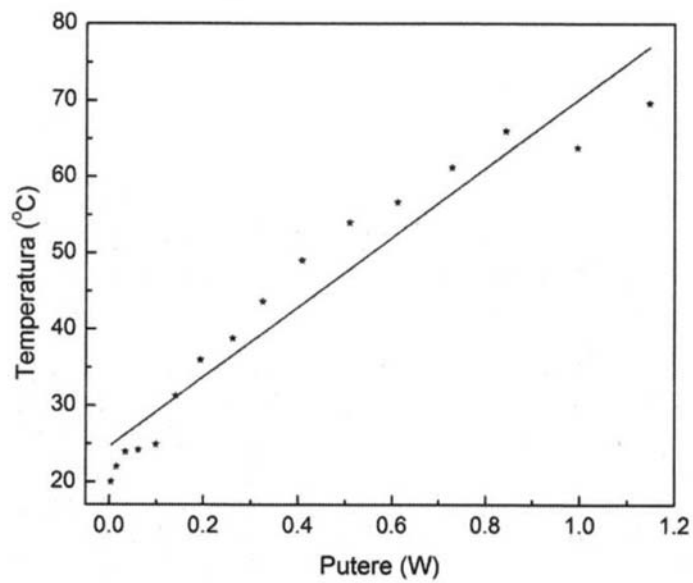


Fig. 6

