



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00253

(22) Data de depozit: 11/05/2022

(41) Data publicării cererii:  
29/11/2023 BOPI nr. 11/2023

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

(72) Inventatori:  
• TRANDABAT ALEXANDRU FLORENTIN,  
BD.INDEPENDENȚEI, NR.11, BL.D1, SC.B,  
ET.6, AP.16, IAȘI, IS, RO;  
• POSTOLACHE OCTAVIAN ADRIAN,  
AVENIDA INFANTE D.JOAO, NR.42, R/C  
ESQ.2890-097, ALCOCHETE, PT;

• PLOPA OLGA, STR.VASILE LUPU, NR.91,  
BL.L1, SC.A, ET.2, AP.3, IAȘI, IS, RO;  
• SIMIONESCU RAMONA PETRONELA,  
STR. HLINCEA, NR.71, ET.4, AP.40, IAȘI,  
IS, RO;  
• MACOVEI ȘTEFAN CRISTIAN,  
STR.PRINCIPALĂ, NR.76C, AP.3, SAT  
VALEA ADÂNCĂ, COMUNA MIROSLAVA,  
IS, RO;  
• URSACHE ȘTEFAN, STR.COSTEA VODĂ,  
NR.196, SAT VALEA ADÂNCĂ,  
COMUNA MIROSLAVA, IS, RO

(54) **PROCEDEUL TEHNOLOGIC DE REALIZARE A  
COMPOZITELOR HIBRIDE NANOSTRUCTURATE TIP  
NANOTUBURI DE DIOXID DE YTRIU CERAMICE-POLIMER  
CONDUCTIV**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui compozit hibrid nanostructurat tip nanotuburi de dioxid de ytriu ceramice-polimer conductiv utilizate în domeniul electronicii printate. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: realizare prin electrofilare a unui suport din nanofibre de polimer tip PMMA, dizolvat într-o soluție de dimetilformal-dehidă de concentrație 10%, depunere pe nanofibrele electrofilate a unor filme subțiri de  $Y_2O_3$  prin pulverizare catodică cu magnetron în radiofrecvență, tratament termic prin calcinare pentru

îndepărtarea matricei polimerice, acoperire prin metoda drop-casting cu polimeri conductivi uzuali rezultând un material compozit nanostructurat care prezintă o caracteristică volum-suprafață crescută adecvată pentru dezvoltarea de suprafețe senzoriale.

Revendicări: 6  
Figuri: 5



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. .... a 2022 00253
Data depozit ..... 1.1.-05-2022.....

RO 137775 A2

27

**PROCEDEUL TEHNOLOGIC DE REALIZARE A COMPOZITELOR HIBRIDE**  
**NANOSTRUCTURATE TIP NANOTUBURI DE DIOXID DE YTRIU CERAMICE -**  
**POLIMER CONDUCTIV**

Invenția se referă la un procedeu de realizare a nanotuburilor ceramice de  $Y_2O_3$  și acoperirea acestora cu polimerii conductivi PEDOT:PSS, P<sub>3</sub>HT și PANi în vederea obținerii compozitelor hibride nanostructurate tip nanotuburi ceramice - polimer conductiv. Scopul invenției constă în dezvoltarea unui procedeu tehnologic de obținere a compozitelor hibride nanostructurate tip nanotuburi ceramice - polimer conductiv.

Din literatura de specialitate știm că dioxidul de ytriu  $Y_2O_3$ , este un compus stabil în aer până la temperaturi de  $1800^{\circ}C$  utilizat mai ales ca bază pentru crearea altor materiale. Este folosit pentru a stabili zirconia  $ZrO_2$ , creând un material dur și inert chimic folosit în implanturi dentare sau cuțite ceramice. Este de asemenea utilizat, împreună cu alte pământuri rare ca dopanți, în aplicații optice precum laseri solizi sau fosforescență. Formele nanostructurate de  $Y_2O_3$ , de obicei nanoparticule, sunt de interes în aplicații biomedicale, demonstrând nu numai biocompatibilitate, dar și un potențial efect anti-oxidant.

Procedeu tehnologic **conform invenției** înalatura dezavantajele procedeeleor existente de realizare a compozitelor hibride nanostructurate tip nanotuburi de dioxid de ytriu ceramice - polimer conductiv, constituie faptul că pot fi controlate dimensiunile interioare (diametrul interior) și exterioare (grosimea pereților) ale nanotuburilor. Prin doparea cu polimeri conductivi a respectivelor compozite hibride nanostructurate acestea devin elemente sensitive ce pot fi cu ușurință utilizate în realizarea de electrozi printați pentru senzori electrochimici cu aplicații intersectoriale, precum și în domeniul electronicii printate. Prin acest procedeu se obține un material compozit nanostructurat ce prezintă o caracteristică volum-suprafață de contact crescută, ceea ce-l recomanda pentru dezvoltarea de suprafețe senzoriale.

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a compozitelor hibride nanostructurate tip nanotuburi de dioxid de ytriu ceramice - polimer conductiv în legatura cu figurile 1-5 care se refera la

- **Figura 1** Colectoarele cu nanofibrele electrofilate de PMMA după acoperirea cu dioxid de ytriu.
- **Figura 2** Imagine SEM a plasei de fibre polimerice acoperite cu  $Y_2O_3$  înainte de tratamentul termic.

- **Figura 3** Imagine SEM a unei fibre polimerice acoperite cu  $Y_2O_3$  înainte de tratamentul termic.
- **Figura 4** Imagine SEM a nanotubului ceramic de  $Y_2O_3$  rezultat după tratamentul termic.
- **Figura 5** Difractograma obținută pe proba analizată cu dioxidul de ytriu  $Y_2O_3$ .

Procedeele tehnologice de obținere a nanotuburilor de ytriu ceramice conțin 3 pași:

- Realizarea substratului pentru depunerea dioxidului de ytriu;
- Depunerea filmului subțire de dioxid de ytriu;
- Eliminarea suportului și sinterizarea nanotuburilor de ytriu.

Pentru a realiza prin depunere un nanotub avem nevoie de un substrat filiform de grosimi de ordinul nanometrilor sau micrometrilor. Pentru a obține un astfel de substrat am ales realizarea de nanofire din polimer prin procedeul electrospinning.

Prin acest procedeu, prin controlarea parametrilor de electrofilare, viteza de injecție polimer (debit), tensiune, distanța dintre ac și colector, temperatură, viteza de rotire a colectorului, etc. se poate controla diametrul nanofirelor precum și densitatea acestora. Mai mult după îndeplinirea scopului de suport nanofirul trebuie eliminat pentru a forma un nanotub. Din acest motiv am ales polimerul PMMA care are proprietatea de a sublima peste o anumită temperatură, ceea ce ne permite realizarea nanotuburilor prin procedee fizice.

Pentru obținerea nanofibrelor din PMMA, polimerul a fost dizolvat într-o soluție conținând dimetilformaldehidă DMF în concentrație de 10%.

Procesul de electrofilare cu soluția polimerică a fost efectuat în următoarele condiții:

- Distanța vârf - colector: 5 - 50 cm;
- Tensiune aplicată: 30 kV;
- Diametru seringă: 1 mm.

Nanofibrele electrofilate dispuse în mod aleatoriu au fost colectate pe un colector fix sub forma unui cadru metalic de Cu de formă pătrată.

Pe nanofibrele electrofilate sunt depuse ulterior filme foarte subțiri de  $Y_2O_3$ , prin pulverizare catodică cu magnetron în radiofrecvență. Pentru aceasta cadrele de cupru conținând nanofibrele polimerice de PMMA sunt fixate pe suportul instalației de pulverizare. Țintele folosite prezintă diametre de aprox. 51 mm și grosimi de 3 mm. Timpul de depunere al oxidului  $Y_2O_3$ , a fost de 4,5 ore.

În **figura 1** sunt prezentate nanofibrele polimerice de PMMA, după acoperirea cu dioxid de ytriu.

După depunerea straturilor foarte subțiri de oxizi ceramici sunt efectuate tratamente termice (calcinări) pentru obținerea efectivă a **nanotuburilor ceramice**. Pentru aceasta, mai întâi nanofibrele electrofilate de PMMA acoperite cu oxizii ceramici sunt transferate pe suporturi de siliciu, respectiv sticlă, după care sunt curățați în prealabil cu acetonă și alcool izopropilic și uscați sub jet de argon.

În **figurile 2 și 3** imaginile SEM ale nanofibrelor polimerice acoperite cu  $Y_2O_3$  înainte de tratamentul termic efectuat pentru îndepărtarea matricei polimerice sunt prezentate. Tratamentul termic a fost realizat într-un cuptor, iar temperatura a fost variată în intervalul  $0^\circ C - 700^\circ C$ . Tratamentul termic s-a realizat în aer.

În **figura 4** imaginea SEM a nanotubului ceramic de  $Y_2O_3$  rezultat după tratamentul termic efectuat pentru îndepărtarea matricei polimerice, este prezentat.

Caracterizarea structurală a fost realizată prin difracție cu raze X (XRD) folosind radiația  $CuK\alpha$  cu filtru de Ni Bruker AXS D8 Advance cu radiație  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 0.154$  nm). Diagramele de difracție au fost înregistrate la temperatura camerei în geometrie Bragg-Brentano într-un unghi  $2\theta$  de la  $20^\circ$  la  $65^\circ$  cu o viteză de  $0.6^\circ/\text{min}$  ( $2\theta$ )/min.

În **figura 5** difractogramele obținute pe probele analizate sunt prezentate pentru  $Y_2O_3$ . Se poate observa că după tratamentul termic folosit pentru îndepărtarea materialului organic maximele din difractograme care apar înainte de tratamentul termic devin mai intense și chiar apar maxime noi care atestă cristalizarea materialului datorită tratamentului termic.

După obținerea și caracterizarea nanotuburilor de  $Y_2O_3$  acestea sunt acoperite prin metoda drop-casting cu polimerii conductivi PEDOT:PSS,  $P_3HT$  și PANi în vederea obținerii compozitelor hibride nanostructurate tip nanotuburi ceramice - polimer conductiv.

Depunerea compușilor macromoleculari pe suportii de Si sau lamele de microscop pe care erau depuse nanotuburi de  $Y_2O_3$  implică folosirea următoarelor soluții:

- i) 15 mg/ml de  $P_3HT$  în  $CHCl_3$ . Cântărirea a fost realizată folosind o balanță analitică. Dizolvarea polimerului în solvent a implicat o ultrasonare timp de 30 min., la temperatura camerei, folosind o baie de ultrasunete. Pe suprafața de Si a fost depus prin metoda drop casting  $120\mu\text{l}$  din soluția de  $P_3HT$  în  $CHCl_3$  folosind pipete Pasteur. Evaporarea solventului s-a produs timp de 30 de min. în vid utilizând o pompă de vid Pfeiffer cuplată la excatorul în care sunt probe de nanotuburi.
- ii) 20 mg/ml PANI-EB în N-metil pirolidinonă (NMP). Pe suprafața probelor de Si s-au depus prin metoda drop casting  $120\mu\text{l}$  din soluția de PANI în NMP în timp ce în cazul lamelor de microscop s-au depus  $240\mu\text{l}$  din soluția de PANI în NMP folosind pipete

Pasteur. Evaporarea solventului a avut loc în vid prin cuplarea exicatorului la o pompă Pfeiffer timp de 24 de ore.

iii) 1,3 wt% dispersie de poli (3, 4-etilendioxitiofen)-polistiren sulfonat (PEDOT-PS) în apă. Pe suprafața probelor de Si s-au depus prin metoda drop casting 120μl din soluția de PEDOT-PS în H<sub>2</sub>O în timp ce în cazul lamelelor de microscop s-au depus 240 μl din soluția de PEDOT-PS în H<sub>2</sub>O folosind pipete Pasteur. Evaporarea apei a avut loc prin evaporare la temperatura controlată a suportului la 100° C timp de 5 min., urmată de o uscare la temperatura camerei în vid prin cuplarea exicatorului în care sunt depuse probele de nanotuburi ceramice la o pompa Pfeiffer timp de 24 de ore.

## REVEDICĂRI

1. Procedeu de realizare a nanotuburilor ceramice de  $Y_2O_3$  în 3 pași: realizarea substratului pentru depunerea dioxidului de ytriu, depunerea filmului subțire de dioxid de ytriu și eliminarea suportului împreună cu sinterizarea nanotuburilor de ytriu ceramice, **caracterizat prin aceea ca** pentru fabricarea unui nanotub necesită un substrat filiform de grosimi de ordinul nanometrilor sau micrometrilor, obținut din nanofibre din PMMA, polimerul fiind dizolvat într-o soluție ce conține dimetilformaldehidă DMF în concentrație de 10%, prin procesul de electrofilare cu soluția polimerică ce necesită următoarele condiții: a) distanța vârf - colector: 5 - 50 cm; b) tensiune aplicată 30 kV; c) diametru seringă 1 mm., nanofibrele electrofilate rezultate dispuse în mod aleatoriu sunt colectate pe un colector fix sub forma unui cadru metalic de Cu de formă pătrată, pe care sunt depuse ulterior filme foarte subțiri de  $Y_2O_3$ , prin pulverizare catodică cu magnetron în radiofrecvență.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea ca** cadrele de cupru ce conțin nanofibrele polimerice de PMMA sunt fixate pe suportul instalației de pulverizare, tinte folosite cu diametre de aprox. 51 mm și grosimi de 3 mm și timpul de depunere al oxidului  $Y_2O_3$ , de 4,5 ore, iar după depunerea straturilor foarte subțiri de oxizi ceramici sunt efectuate tratamente termice (calcinări) în cuptor unde temperatura este variată în intervalul  $0^\circ C - 700^\circ C$  în aer pentru obținerea efectivă a nanotuburilor ceramice, ce necesită, mai întâi ca nanofibrele electrofilate de PMMA acoperite cu oxizii ceramici să fie transferate pe suporturi de siliciu, respectiv sticlă, după care sunt curățate în prealabil cu acetonă și alcool izopropilic și uscați sub jet de argon.

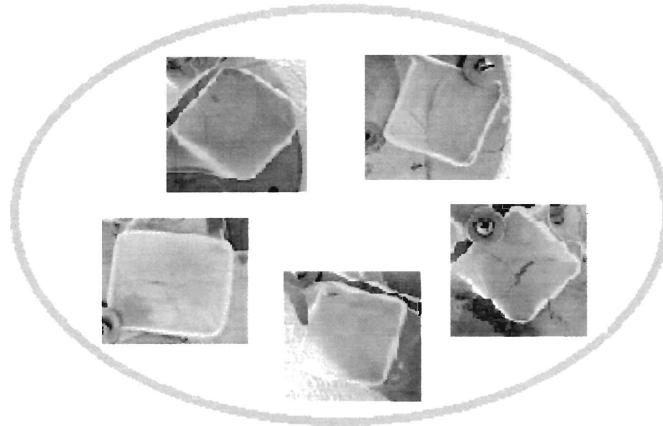
3. Procedeu de acoperire a nanotuburilor ceramice de  $Y_2O_3$  cu polimerii conductivi PEDOT:PSS,  $P_3HT$  și PANi în vederea obținerii compozitelor hibride nanostructurate tip nanotuburi ceramice - polimer conductiv conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea ca** depunerea compușilor macromoleculari pe suporturi de Si sau lamele de microscop pe care au fost depuse nanotuburi de  $Y_2O_3$  implică folosirea următoarelor soluții: a) soluție 15 mg/ml de  $P_3HT$  în  $CHCl_3$ , b) soluție 20 mg/ml PANi-EB în N-metil pirolidinonă (NMP) și c) soluție 1,3 wt% dispersie de poli (3, 4-etilendioxitiofen)-polistiren sulfonat (PEDOT-PS) în apă

4. Procedeu conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea ca** soluția de 15 mg/ml  $P_3HT$  în  $CHCl_3$  este obținută din dizolvarea polimerului în solvent prin ultrasunete timp de 30 min., la temperatura camerei, folosind o baie de ultrasunete, apoi pe suprafața de Si a fost depus prin metoda de picurare „drop casting” 120  $\mu l$  din soluția de  $P_3HT$  în  $CHCl_3$  folosind

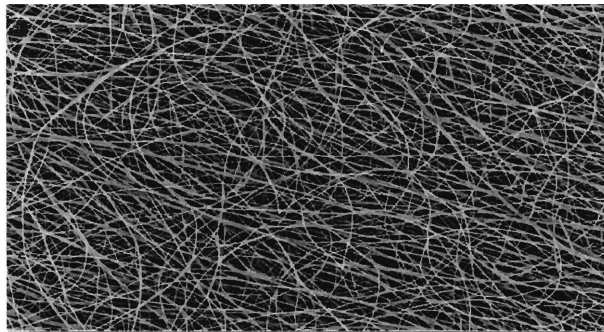
pipete Pasteur, evaporarea solventului producându-se timp de 30 de min. în vid utilizând o pompă de vid Pfeiffer cuplată la excicatorul în care sunt probe de nanotuburi.

5. Procedeu conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea ca** soluția 20 mg/ml PANI-EB în N-metil pirolidinonă (NMP), se obține prin depunerea pe suprafața probelor de Si prin picurare a 120 $\mu$ l din soluția de PANI în NMP în timp ce în cazul lamelelor de microscop s-au depus 240  $\mu$ l din soluția de PANI în NMP folosind pipete Pasteur, evaporarea solventului a avut loc în vid prin cuplarea excicatorului la o pompă Pfeiffer timp de 24 de ore.

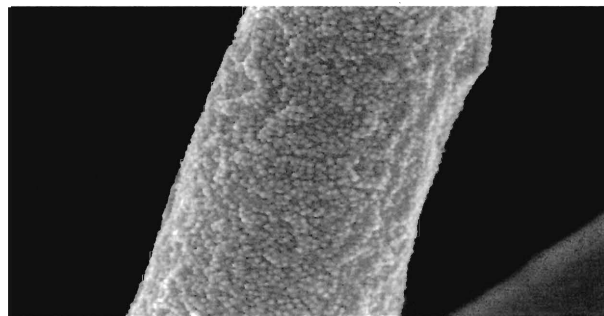
6. Procedeu conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea ca** soluția dispersie de 1,3 wt% poli (3, 4-etilendioxitiofen)-polistiren sulfonat (PEDOT-PS) în apă, s-a obținut prin depunerea pe suprafața probelor de Si prin metoda de picurare „drop casting” a 120 $\mu$ l din soluția de PEDOT-PS în H<sub>2</sub>O în timp ce în cazul lamelelor de microscop s-au depus 240  $\mu$ l din soluția de PEDOT-PS în H<sub>2</sub>O folosind pipete Pasteur, evaporarea apei având loc prin evaporare la temperatura controlată a suportului la 100° C timp de 5 min., urmată de o uscare la temperatura camerei în vid prin cuplarea excicatorului în care sunt depuse probele de nanotuburi ceramice la o pompă Pfeiffer timp de 24 de ore.



**Figura 1** Colectoarele cu nanofibrele electrofilate de PMMA după acoperirea cu dioxid de ytriu.

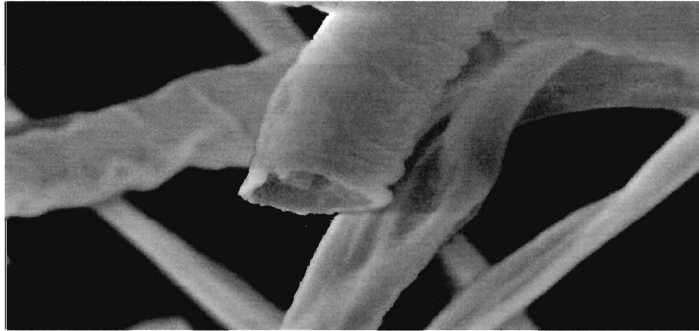


**Figura 2** Imagine SEM a plasei de fibre polimerice acoperite cu  $Y_2O_3$  înainte de tratamentul termic.

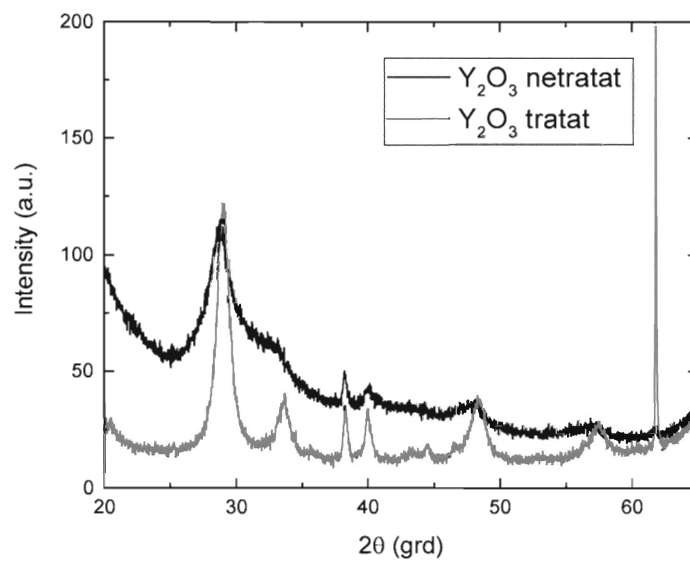


**Figura 3** Imagine SEM a unei fibre polimerice acoperite cu  $Y_2O_3$  înainte de tratamentul termic.





**Figura 4** Imagine SEM a nanotubului ceramic de  $Y_2O_3$  rezultat după tratamentul termic.



**Figura 5** Difractograma obținută pe proba analizată cu dioxidul de ytriu  $Y_2O_3$ .