



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00254

(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 TITAN CERAMICE-POLIMER
CONDUCTIV**

(57) Rezumat:

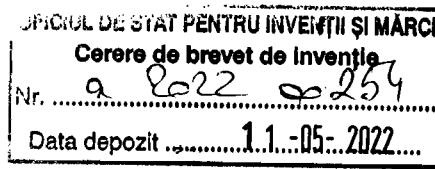
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material compozit hibrid tip nanotuburi ceramice-polimer conductiv utilizat în domeniul electronicii printate. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: realizarea prin electrofilare a unui substrat din nanofibre de polimer tip PMMA dizolvat într-o soluție de dimetilformaldehidă în concentrație de 10%, depunerea pe nanofibrele electrofilate a unor filme subțiri de TiO₂ prin pulverizare catodică cu magnetron în radiofrecvență, tratamente termice de calcinare pentru îndepărtarea

matricei polimerice, acoperirea nanotuburilor ceramice prin metoda drop-casting cu polimeri conductivi uzuali, rezultând material compozit nanostructural care prezintă o caracteristică volum-suprafață de contact crescută adecvată pentru dezvoltarea de suprafețe senzoriale.

Revendicări: 6
Figuri: 6

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





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

Invenția se referă la un procedeu de realizare a nanotuburilor ceramice de TiO_2 și acoperirea acestora cu polimerii conductivi PEDOT:PSS, P_3HT 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 titan TiO_2 , este un compus utilizat frecvent ca pigment în industria vopselelor, în diverse produse de îngrijire, cum ar fi: pasta de dinți, cosmetice dar și în multe aplicații mai complexe, cum sunt sisteme fotocatalitice, senzori sau dispozitive electrocrome. Acestea se pot sintetiza sub diverse aspecte structurale, cum sunt: nanoparticule, nanofire, nanotuburi. Pe baza tehnicilor de preparare fizică a acestora se obține depunerea prin intermediul țintelor pulverizatoare catodice sau chimice cu sinteze hidrotermale, sol-gel, depunerile electrochimice. TiO_2 se poate regăsi în trei forme: brookit, rutil și anatas, cu rol decisiv asupra proprietățile materialului final. De aceea, anatasul are o bandă interzisă de 3.2 eV și rutilul de 3.02 eV cu un maxim de absorbție cuprins între 386 nm și respectiv 416 nm.

Procedeu tehnologic **conform invenției** înlatura dezavantajele procedeelor existente de realizare a compozitelor hibride nanostructurate tip nanotuburi de dioxid de titan ceramice - polimer conductiv, prin 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 recomandă pentru dezvoltarea de suprafețe senzoriale. Nanotuburile de dioxid de titan ceramice - polimer conductiv pot fi folosite în aplicații ce implică temperaturi crescute.

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

- **Figura 1** Colectoarele cu nanofibrele electrofilate de PMMA după acoperirea cu dioxid de titan.
- **Figura 2** Imagine SEM a plasei de nanofibre polimerice acoperite cu TiO_2 înainte de tratamentul termic.
- **Figura 3** Imagine SEM a unei fibre polimerice acoperite cu TiO_2 înainte de tratamentul termic
- **Figura 4** Imagine SEM a plasei de fibre polimerice acoperite cu TiO_2 după tratamentul termic.
- **Figura 5** Imagine SEM a nanotubului ceramic de TiO_2 rezultat după tratamentul termic.
- **Figura 6** Difractograma obținută pe proba analizată cu dioxidul de titan TiO_2 .

Procedeul tehnologic de obținere a nanotuburilor de titan conține 3 pași:

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

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 TiO_2 , 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 TiO_2 , a fost de 5 ore.

În **figura 1** sunt prezentate nanofibrele polimerice de PMMA, după acoperirea cu dioxid de titan. 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 curățate în prealabil cu acetonă și alcool izopropilic și uscați sub jet de argon.

În **figura 2** și **3** sunt prezentate imaginile SEM ale nanofibrelor polimerice acoperite cu TiO_2 înainte de tratamentul termic efectuat pentru îndepărtarea matricei polimerice. Tratamentul termic a fost realizat într-un cuptor, iar temperatura a fost variată în intervalul 0°C - 700°C . Tratamentul termic s-a realizat în aer.

În **figurile 4** și **5** Imaginile SEM ale nanofibrelor polimerice acoperite cu TiO_2 , după tratamentul termic efectuat pentru îndepărtarea matricei polimerice, cât și după tratamentul termic sunt prezentate. Caracterizarea structurală a fost realizată prin difracție cu raze X (XRD) folosind radiația $\text{CuK}\alpha$ cu filtru de Ni Bruker AXS D8 Advance cu radiație $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154$ nm). Diagramele de difracție au fost înregistrate la temperatura camerei în geometrie Bragg-Brentano într-un unghi 2θ de la 20° la 65° cu o viteză de $0.6^\circ/\text{min}$ (2θ)/min.

În **figura 6** sunt prezentate difractogramele obținute pe probele analizate pentru TiO_2 . 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 TiO_2 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 TiO_2 implică folosirea următoarelor soluții:

(1) 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 μ l din soluția de P₃HT în CHCl₃ 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.

(2) 20 mg/ml PANI-EB în N-metil pirolidinonă (NMP). Pe suprafața probelor de Si s-au depus prin metoda drop casting 120 μ l din soluția de PANI în NMP în timp ce în cazul lamelelor de microscop s-au depus 240 μ 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.

(3) 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 120 μ l din soluția de PEDOT-PS în H₂O în timp ce în cazul lamelelor de microscop s-au depus 240 μ l din soluția de PEDOT-PS în H₂O 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 excicatorului în care sunt depuse probele de nanotuburi ceramice la o pompa Pfeiffer timp de 24 de ore.

REVENDICĂRI

1. Procedeu de realizare a nanotuburilor ceramice de TiO_2 în 3 pași: realizarea substratului pentru depunerea dioxidului de titan, depunerea filmului subțire de dioxid de titan și eliminarea suportului împreună cu sinterizarea nanotuburilor de titan ceramice, **caracterizat prin aceea că** 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 TiO_2 , prin pulverizare catodică cu magnetron în radiofrecvență.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** 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 TiO_2 de 5 ore, iar după depunerea straturilor foarte subțiri de oxizi ceramici sunt efectuate tratamente termice (calcinări) în cuptor unde temperatura este variată în intervalul $0^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$ 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 TiO_2 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 că** depunerea compușilor macromoleculari pe suporturi de Si sau lamele de microscop pe care au fost depuse nanotuburi de TiO_2 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 că** soluția de 15 mg/ml P_3HT în CHCl_3 este obținută din dizolvarea polimerului în solvent prin ultrasonare 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 μl 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 excatorul 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 μl din soluția de PANI în NMP în timp ce în cazul lamelelor de microscop s-au depus 240 μl 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 μl din soluția de PEDOT-PS în H₂O în timp ce în cazul lamelelor de microscop s-au depus 240 μl din soluția de PEDOT-PS în H₂O 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.

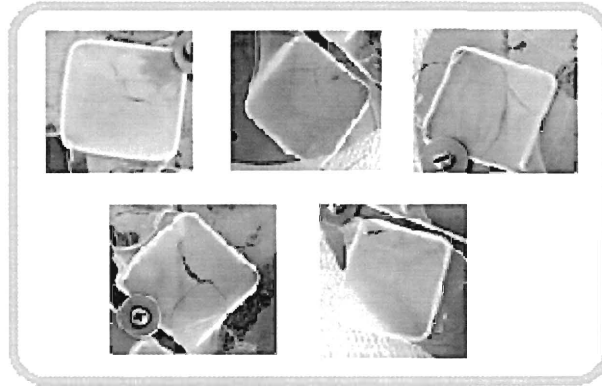


Figura 1 Colectoarele cu nanofibrele electrofilate de PMMA după acoperirea cu dioxid de titan.

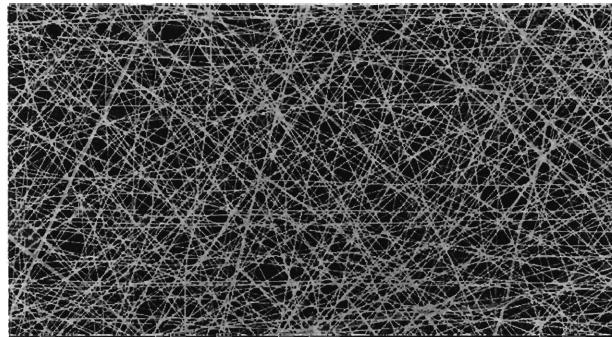


Figura 2 Imagine SEM a plasei de nanofibre polimerice acoperite cu TiO_2 înainte de tratamentul termic.

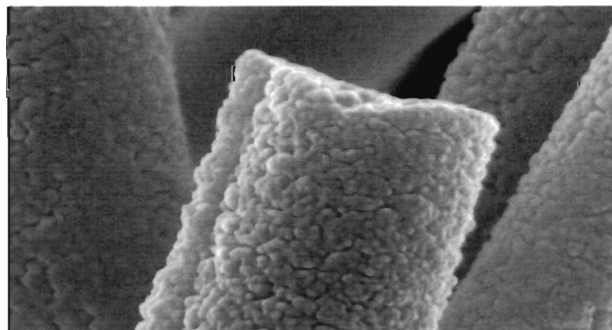


Figura 3 Imagine SEM a unei fibre polimerice acoperite cu TiO_2 înainte de tratamentul termic

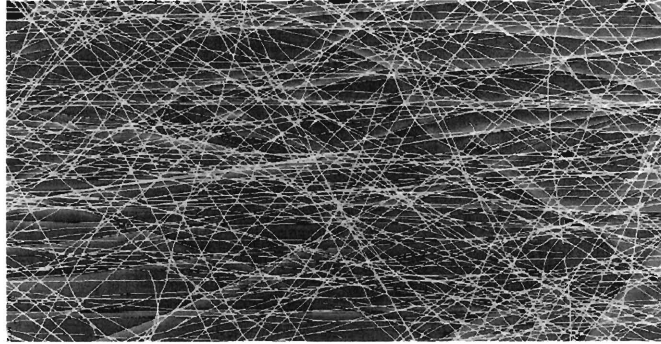


Figura 4 Imagine SEM a plasei de fibre polimerice acoperite cu TiO_2 după tratamentul termic.

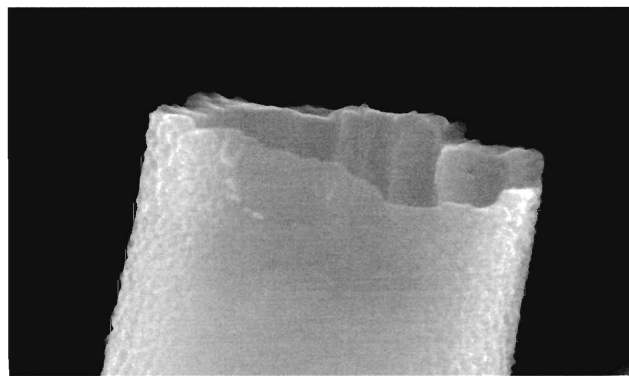


Figura 5 Imagine SEM a nanotubului ceramic de TiO_2 rezultat după tratamentul termic.

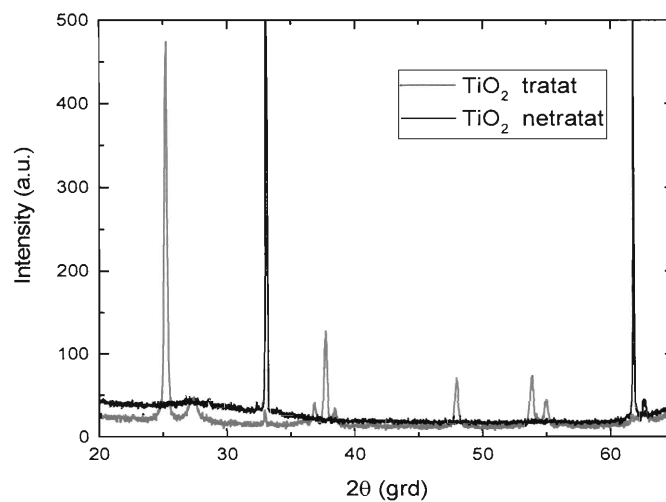


Figura 6 Diffractograma obținută pe proba analizată cu dioxidul de titan TiO_2 .