

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 247187 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **444426**

(22) Data zgłoszenia: **2023.04.16**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.12.18 BUP 51/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.05.26 WUP 21/2025**

(51) MKP:

B05D 7/14 (2006.01)

C07C 245/12 (2006.01)

C08J 7/043 (2020.01)

C08J 7/12 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

SZYMON SMOLKA, Raszczyce, PL

MAŁGORZATA SKORUPA, Gliwice, PL

KATARZYNA KRUKIEWICZ, Gliwice, PL

(54) Tytuł:

Pro-adhezyjna powłoka organiczna i sposób jej otrzymywania

PL 247187 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest pro-adhezyjna powłoka organiczna i sposób jej otrzymywania oraz zastosowanie, przeznaczona do modyfikacji powierzchni platyny polimerami przewodzącymi.

Polimery przewodzące są materiałami, które znajdują szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, m.in. w elektronice organicznej, optoelektronice, fotowoltaice, inżynierii biomedycznej i technologiach ochrony zdrowia. Jednym z problemów w długotrwałym użytkowaniu urządzeń opartych na polimerach przewodzących jest stopniowe rozwarstwianie się powłoki polimerowej z powierzchni, na którą została naniesiona, wynikające z niskiej siły adhezji powłoki polimerowej do powierzchni [Green et al. Substrate dependent stability of conducting polymer coatings on medical electrodes. *Biomaterials* 33 (2012) 5875–5886]. Powoduje to obniżenie trwałości urządzeń i konieczność wymiany kluczowych elementów technologii, co niesie ze sobą dodatkowe koszty.

Sole diazoniowe, należą do grupy związków organicznych o wzorze $R-N_2^+X^-$, gdzie R oznacza grupę alkilową lub aryłową, a X oznacza anion nieorganiczny lub organiczny. Sole diazoniowe łatwo ulegają redukcji chemicznej i elektrochemicznej, tworząc warstwy organiczne na różnych podłożach, które mogą być wykorzystane m.in. jako powłoki chroniące metale przed korozją, powierzchnie o określonej zwilżalności lub biofunkcjonalizowane powłoki biomedyczne [Gautier, et al. A post-functionalization toolbox for diazonium (electro)-grafted surfaces: review of the coupling methods, *Mater. Adv.* 2 (2021) 2773–2810].

Z opisu patentowego US20200377677A1 znany jest sposób zwiększania adhezji polimerów przewodzących do różnych podłoży za pośrednictwem hydrofilowej warstwy adhezyjnej, gdzie między podłożem a hydrofilową warstwą adhezyjną może znajdować się jedna lub więcej grup funkcyjnych. Warstwa ta utworzona jest z hydrofilowych elastomerów, takich jak poli(alkohol winylowy), hydrofilowy poliuretan, hydrofilowy epoksyd, hydrofilowy silikon, lateks, poliakryloamid, poli(glikol etylenowy), poli(hydroksymetakrylan etylu), poli(hidroksyakrylan etylu), kwas poliakrylowy, ich kopolimery i mieszaniny. Najwyższą zdolność do zwiększania adhezji wykazują warstwy o grubości 1 500 nm, które jednak w znaczący sposób zwiększają opór elektryczny pomiędzy warstwą polimeru a podłożem (spadek przewodnictwa o ok. 95%).

Z opisu patentowego WO2008090554A2 znany jest sposób elektrochemicznej funkcjonalizacji powierzchni elektrod wykorzystujący sole diazoniowe. Opisany sposób modyfikacji powierzchni umożliwia dalszą funkcjonalizację powierzchni, ułatwiając adhezję pokryw i warstw, np. farb, lakierów, itp. Wśród proponowanych pokryw nie zostały jednak wspomniane polimery przewodzące. Nie został również zbadany wpływ warstwy modyfikującej na przewodnictwo powleczonych nią elektrod.

Z publikacji [Villemin et al. Improved adhesion of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) thin film to solid substrates using electrografted promoters and application to efficient nanoplasmonic devices, *Synth. Met.* 248 (2019) 45–52] znany jest sposób elektrochemicznej funkcjonalizacji powierzchni złota oraz tlenku indy i cyny wykorzystujący elektrochemiczną redukcję soli diazoniowych (1-(2,2'-bis(tienylo)-4-aminobenzenu oraz 4-(5-(2,3-dihydrotieno[3,4-b][1,4]dioksyn-5-yl)tiofen-2-yl)aniliny). Opisany sposób modyfikacji powierzchni umożliwia dalszą funkcjonalizację powierzchni, promując adhezję polimerów przewodzących na przykładzie poli(3,4-etylenodioksytiofenu) domieszkowanego poli(styrenosulfonianem) (PEDOT:PSS). Nie została jednak zbadana skuteczność opisanego sposobu w modyfikacji powierzchni platyny. Ograniczeniem tej metody zwiększania adhezji jest konieczność czasochłonnej i kosztownej syntezy promotorów adhezji – soli diazoniowych.

Zagadnieniem technicznym wymagającym rozwiązania jest opracowanie sposobu modyfikacji elektrod platynowych warstwami adhezyjnymi zwiększającymi przyczepność polimerów przewodzących i otrzymanie zmodyfikowanych elektrod, które pozwolą zachować niski opór elektryczny pomiędzy warstwą polimeru a podłożem.

Celem wynalazku jest opracowanie takiej powłoki organicznej i sposobu jej otrzymywania, która pozwoli na zwiększenie przyczepności polimerów przewodzących do powleczonej nią powierzchni elektrody, nie zwiększając oporu elektrycznego pomiędzy warstwą polimeru a elektrodą.

Powłoka organiczna otrzymana zgodnie z wynalazkiem posiada właściwości pro-adhezyjne, tzn. powleczenie nią powierzchni platyny umożliwia zwiększenie siły adhezji pomiędzy elektrodą a warstwą polimeru przewodzącego, skutkując zwiększeniem odporności warstwy polimerowej na delaminację o min. 8%. Po powleczeniu zachowane są właściwości elektryczne powłoki, szczególnie w niskich zakresach częstotliwości (<100 Hz).

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest powłoka o właściwościach pro-adhezyjnych, co sprawia, że powleczenie nią powierzchni platyny zwiększa przyleganie warstw polimerów przewodzących zachowując ich wysokie przewodnictwo elektryczne, dzięki czemu ma zastosowanie w projektowaniu urządzeń stosowanych w elektronice organicznej, np. optoelektronice, fotowoltaice, bioelektronice, zwiększając ich wytrzymałość mechaniczną oraz wydłużając czas życia.

Istota rozwiązania według wynalazku polega na unikalnym połączeniu polimerów przewodzących z powierzchnią platyny za pomocą komercyjnie dostępnych soli diazoniowych będących promotorami adhezji.

Pro-adhezyjna powłoka organiczna charakteryzuje się tym, że składa się z jednej warstwy zredukowanej soli diazoniowej o grubości od 2 nm do 20 nm. Korzystnie jako sól diazoniową stosuje się 4-nitrobenzenodiazoniowy tetrafluoroboran albo 4-metoksybenzenodiazoniowy tetrafluoroboran albo 3,5-dichlorofenyldiazoniowy tetrafluoroboran.

Istotą wynalazku jest także sposób otrzymywania pro-adhezyjnej powłoki organicznej charakteryzujący się tym, że roztwór acetonitrylu zawierający od 1 mM do 10 mM soli diazoniowej i od 10 mM do 1000 mM elektrolitu poddaje się procesowi redukcji elektrochemicznej znanymi metodami w zakresie potencjałów od -0,4 V do 0,6 V względem elektrody odniesienia, z szybkością skanowania od 0,01 V/s do 0,2 V/s w kierunku potencjałów negatywnych, w zakresie od 1 do 10 cykli woltamperometrycznych. Korzystnie jako sól diazoniową stosuje się 4-nitrobenzenodiazoniowy tetrafluoroboran albo 4-metoksybenzenodiazoniowy tetrafluoroboran albo 3,5-dichlorofenyldiazoniowy tetrafluoroboran. Korzystnie jako elektrolit stosuje się sole tetrafluoroboranowe albo heksafluorofosfoniowe. Zastosowanie pro-adhezyjnej powłoki organicznej określonej powyżej polega na wykorzystaniu jej jako promotora adhezji polimerów przewodzących do powierzchni elektrod platynowych.

Rysunki poniżej, przedstawiają wzory strukturalne soli diazoniowych, które po zredukowaniu na powierzchni elektrody platynowej zwiększają adhezję polimerów przewodzących (Rys. 1); krzywe woltamperometryczne zarejestrowane podczas redukcji soli diazoniowych na powierzchni elektrody platynowej (Rys. 2); porównanie absorbancji odpowiadającej PSS (268 nm) oraz PEDOT (325 nm) ulegającym delaminacji z powierzchni elektrody na skutek działania ultradźwięków (3 min) (Rys. 3); krzywe przedstawiające zależność modułu impedancji od częstotliwości dla elektrod platynowych niezmodyfikowanych i zmodyfikowanych warstwą pro-adhezyjną, pokrytych warstwą polimeru przewodzącego, PEDOT:PSS (Rys. 4).

Rys. 1. Wzory strukturalne soli diazoniowych, które po zredukowaniu na powierzchni elektrody platynowej zwiększają adhezję polimerów przewodzących: A) 4-nitrobenzenodiazoniowy tetrafluoroboran, B) 4-metoksybenzenodiazoniowy tetrafluoroboran, C) 3,5-dichlorofenyldiazoniowy tetrafluoroboran.

Rys. 2. Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane podczas redukcji soli diazoniowych (A) 4-nitrobenzenodiazoniowego tetrafluoroboranu, B) 4-metoksybenzenodiazoniowego tetrafluoroboranu, C) 3,5-dichlorofenyldiazoniowego tetrafluoroboranu) na powierzchni elektrody platynowej.

Rys. 3. Porównanie absorbancji odpowiadającej PSS (268 nm) oraz PEDOT (325 nm) ulegającym delaminacji z powierzchni elektrody na skutek działania ultradźwięków (3 min).

Rys. 4. Krzywe przedstawiające zależność modułu impedancji od częstotliwości dla elektrod platynowych niezmodyfikowanych i zmodyfikowanych warstwą pro-adhezyjną (PEDOT-N: 4-nitrobenzenodiazoniowym tetrafluoroboranem, PEDOT-M: 4-metoksybenzenodiazoniowym tetrafluoroboranem, PEDOT-C1: 3,5-dichlorofenyldiazoniowym tetrafluoroboranem), pokrytych warstwą polimeru przewodzącego, PEDOT:PSS.

Przedmiot wynalazku ujawniono w poniższych przykładach wykonania, które nie wyczerpują wszystkich możliwości według wynalazku.

Przykład I

Pro-adhezyjna powłoka organiczna składa się z jednej warstwy, którą stanowi zredukowany 4-nitrobenzenodiazoniowy tetrafluoroboran o grubości 2 nm.

Przykład II

Pro-adhezyjna powłoka organiczna składa się z jednej warstwy, którą stanowi zredukowany 4-metoksybenzenodiazoniowy tetrafluoroboran o grubości 10 nm.

Przykład III

Pro-adhezyjna powłoka organiczna składa się z jednej warstwy, którą stanowi zredukowany 3,5-dichlorofenyldiazoniowy tetrafluoroboran o grubości 20 nm.

Przykład IV

Do 1 ml acetonitrylu dodano 29 mg tert-butyloamoniowego tetrafluoroboranu otrzymując roztwór o stężeniu 100 mM. Do tak otrzymanego roztworu dodano 0,7 mg soli diazoniowej, 4-nitrobenzenodiazoniowego tetrafluoroboranu, otrzymując roztwór o stężeniu 3 mM. Otrzymany roztwór umieszczono w celce elektrochemicznej, w której zanurzono trzy elektrody, tj. elektrodę platynową (elektroda pracująca), elektrodę srebrną (elektroda odniesienia) oraz blaszkę platynową (elektroda pomocnicza). Elektrody podłączono do potencjostatu. Proces elektroredukcji soli diazoniowej przeprowadzono z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej, w zakresie potencjałów od 0 V do 0,6 V względem elektrody odniesienia, z szybkością skanowania równą 0,01 V/s przez 1 cykl woltamperometryczny.

W wyniku sposobu otrzymano powłokę organiczną składającą się z jednej warstwy, którą stanowi zredukowany 4-nitrobenzenodiazoniowy tetrafluoroboran o grubości 2 nm, która zwiększa adhezję PEDOT:PSS o min. 10%.

Przykład V

Do 1 ml acetonitrylu dodano 3,9 mg tert-butyloamoniowego heksafluorofosforanu otrzymując roztwór o stężeniu 10 mM. Następnie do otrzymanego roztworu dodano 0,2 mg soli diazoniowej, 4-metoksybenzenodiazoniowego tetrafluoroboranu, otrzymując roztwór o stężeniu 1 mM. Otrzymany roztwór umieszczono w celce elektrochemicznej, w której zanurzono trzy elektrody, tj. elektrodę platynową (elektroda pracująca), elektrodę srebrną (elektroda odniesienia) oraz blaszkę platynową (elektroda pomocnicza). Elektrody podłączono do potencjostatu. Proces elektroredukcji soli diazoniowej przeprowadzono z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej, w zakresie potencjałów od -0,4 V do 0,4 V względem elektrody odniesienia, z szybkością skanowania równą 0,05 V/s przez 5 cykli woltamperometrycznych.

W wyniku sposobu otrzymano pro-adhezyjną powłokę organiczną składającą się z jednej warstwy, którą stanowi zredukowany 4-metoksybenzenodiazoniowy tetrafluoroboran o grubości 10 nm, która zwiększa adhezję PEDOT:PSS o min. 9%.

Przykład VI

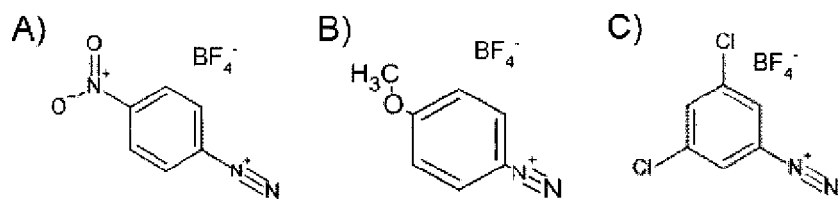
Do 1 ml acetonitrylu dodano 290 mg tert-butyloamoniowego tetrafluoroboranu otrzymując roztwór o stężeniu 1000 mM. Następnie do otrzymanego roztworu dodano 2,6 mg soli diazoniowej, 3,5-dichlorofenyldiazoniowego tetrafluoroboranu, otrzymując roztwór o stężeniu 10 mM. Otrzymany roztwór umieszczono w celce elektrochemicznej, w której zanurzono trzy elektrody, tj. elektrodę platynową (elektroda pracująca), elektrodę srebrną (elektroda odniesienia) oraz blaszkę platynową (elektroda pomocnicza). Elektrody podłączono do potencjostatu. Proces elektroredukcji soli diazoniowej przeprowadzono z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej, w zakresie potencjałów od -0,3 V do 0,6 V względem elektrody odniesienia, z szybkością skanowania równą 0,2 V/s przez 10 cykli woltamperometrycznych.

W wyniku sposobu otrzymano pro-adhezyjną powłokę organiczną składającą się z jednej warstwy, którą stanowi zredukowany 3,5-dichlorofenyldiazoniowy tetrafluoroboran o grubości 20 nm, która zwiększa adhezję PEDOT:PSS o min. 8%.

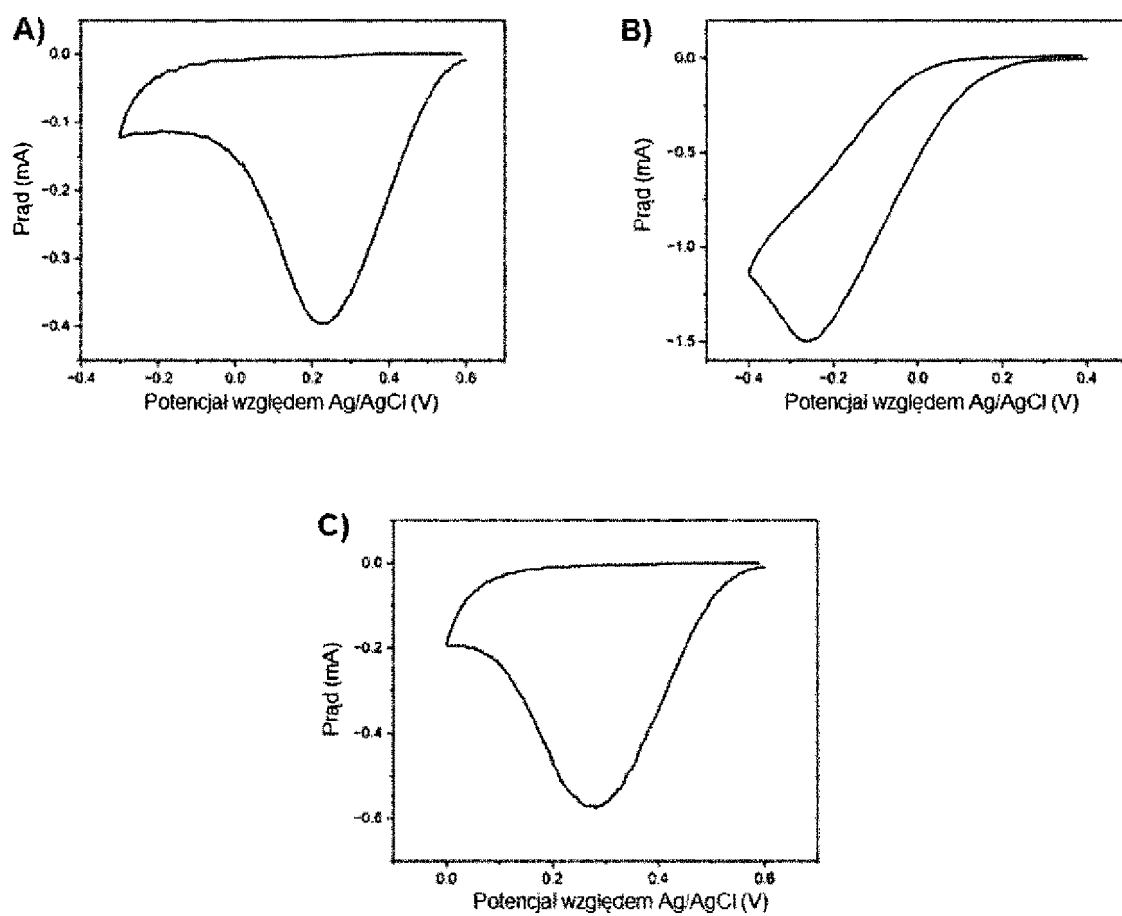
Zastrzeżenia patentowe

1. Pro-adhezyjna powłoka organiczna, **znamienna tym**, że składa się z jednej warstwy zredukowanej soli diazoniowej o grubości od 2 nm do 20 nm.
2. Pro-adhezyjna powłoka organiczna według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako sól diazoniową stosuje się 4-nitrobenzenodiazoniowy tetrafluoroboran albo 4-metoksybenzenodiazoniowy tetrafluoroboran albo 3,5-dichlorofenyldiazoniowy tetrafluoroboran.
3. Sposób otrzymywania pro-adhezyjnej powłoki organicznej, **znamienny tym**, że roztwór acetonitrylu zawierający od 1 mM do 10 mM soli diazoniowej i od 10 mM do 1000 mM elektrolitu poddaje się procesowi redukcji elektrochemicznej znanymi metodami w zakresie potencjałów od -0,4 V do 0,6 V względem elektrody odniesienia, z szybkością skanowania od 0,01 V/s do 0,2 V/s w kierunku potencjałów negatywnych, w zakresie od 1 do 10 cykli woltamperometrycznych.
4. Sposób wytwarzania według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako sól diazoniową stosuje się 4-nitrobenzenodiazoniowy tetrafluoroboran albo 4-metoksybenzenodiazoniowy tetrafluoroboran albo 3,5-dichlorofenyldiazoniowy tetrafluoroboran.
5. Sposób wytwarzania według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako elektrolit stosuje się sole tetrafluoroboranowe albo heksafluorofosfoniowe.

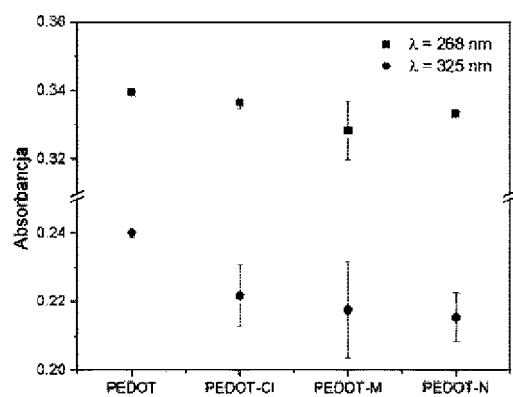
Rysunki



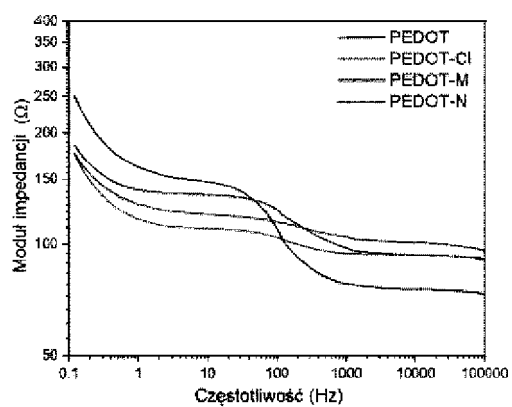
Rys. 1



Rys. 2



Rys. 3



Rys. 4