PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

287 286

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

(21) Číslo přihlášky: **1995 - 1634**

(22) Přihlášeno: **07.12.1993**

(30) Právo přednosti:
23.12.1992 US 1992/995891

(40) Zveřejněno: **15.05.1996**
(Věstník č. 5/1996)

(47) Uděleno: **16.08.2000**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **11.10.2000**
(Věstník č. 10/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/US93/11814**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 94/15210**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.[7]:
G 01 N 27/49

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(73) Majitel patentu:
MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY, Saint Paul, MN, US;

(72) Původce vynálezu:
Parsonage Edward E., Saint Paul, MN, US;
Debe Mark K., Saint Paul, MN, US;

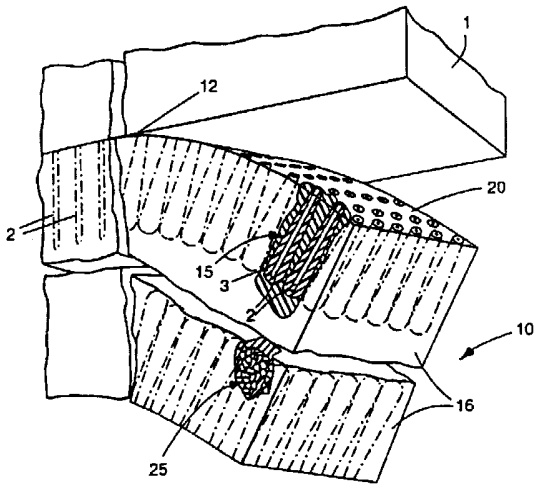
(74) Zástupce:
Čermák Karel dr., Národní tř. 32, Praha 1, 11000;

(54) Název vynálezu:

Elektrochemický článek

(57) Anotace:

Elektrochemický článek obsahuje pracovní elektrodu, obsahující vrstvu prvního zapouzdřovacího materiálu (37), v němž je uložena první sada nanostrukturních prvků (33), přičemž jeden konec každého nanostrukturního prvku (33) je uložen ve vrstvě prvního zapouzdřovacího materiálu (37) a druhý konec každého nanostrukturního prvku (33) je součástí prvního povrchu vrstvy prvního zapouzdřovacího materiálu (37) tak, že tento povrch je vodivý. Elektrochemický článek dále obsahuje protielektrodu, obsahující vrstvu druhého zapouzdřovacího materiálu (38), v němž je uložena druhá sada nanostrukturních prvků (32), přičemž jeden konec každého nanostrukturního prvku (32) je uložen ve vrstvě druhého zapouzdřovacího materiálu (38) a druhý konec každého nanostrukturního prvku (32) je součástí prvního povrchu vrstvy druhého zapouzdřovacího materiálu (38) tak, že tento povrch je vodivý a alespoň jeden elektrolyt, který je v těsném styku s vodivými povrchy obou sad nanostrukturních prvků (33, 32) pracovní elektrody a protielektrody.



CZ 287286 B6

Elektrochemický článek

Oblast techniky

Tento vynález se týká elektrochemických článků, jako jsou senzory, palivové články a baterie, a zejména se týká elektrodových membrán, používaných v těchto zařízeních.

Dosavadní stav techniky

Elektrochemické senzory lze rozdělit na ty, ve kterých se používají vysokoteplotní neporézní anorganické elektrolyty, a na ty, ve kterých se používají nízkoteplotní elektrolyty, propustné pro plyny. Tuto druhou kategorii lze dále rozdělit podle toho, jedná-li se o pevný polymer nebo naopak o kapalnou, pastovitou, gelovou nebo jinou formu.

Typický elektrochemický senzor s pevným polymerním elektrolytem /SPE/ má přinejmenším pracovní elektrodu /někdy nazývanou jako indikační elektroda/ a pomocnou elektrodu v kontaktu s SPE. Rovněž může být použita referenční elektroda za vzniku tříelektrodového systému. Elektrodový materiál výhodně tvoří kov s katalytickými vlastnostmi, jakým je typicky Au, Pt, Pd nebo vzácné kovy a jejich slitiny ve formě drátěných mřížek, práškovitých nebo filmových potahů.

K aplikaci nebo dalším způsobům uvedení katalyzátoru do kontaktu s elektrolytem a uvedení pracovní, pomocné a referenční elektrody do funkčního stavu byly použity různé struktury a prostředky. Konstrukce elektrodových membrán lze následně sumarizovat: a/ pevné kovové filmy v kontaktu s SPE, b/ porézní kovové filmy nebo povrchově distribuované kovové částice, umístěné na horní ploše SPE, nebo prášky, vtlačené na povrch SPE, c/ kovové mřížky nebo pletiva, umístěná na horní ploše SPE nebo uložená do SPE vrstvy, nebo d/ do oddělené vrstvy částic katalyzátoru, vázaných na teflonu, které jsou vtlačeny do SPE.

Příklady takových známých konstrukcí elektrodových membrán zahrnující:
1/ kovové/Pt filmy/, vyrobené bezproudovým pokovováním přímo na Nafion™ membránové povrchy; 2/ porézní Pt vrstvy, chemicky nanesené na Nafion™ film, tvořící síť spojených ostrůvků částic Pt, vnesených v přibližně kruhovitých tvarech /o průměru 40 až 100 μm/ na film Nafionu™, obsahující málo nebo žádnou platinu; a 3/ rotující Pt disky, potažené roztokem Nafionu™ s následným elektronanesením přídavných atomů ruthenia na Nafion™ film.

Příklady elektrod, založených na mřížkách nebo sítech kovu, zahrnují:
l/ membránové elektrody s vodivou vrstvou sdružených kovových částic, nanesených vakuovým odpařováním na neporézní materiál a ulpívajících na tomto materiálu, kde tento povrch je pokryt propustnou membránovou vrstvou;
2/ porézní 100 nm silný Au film, nanesený odpařováním ve vakuu na film Nafionu™;
3/ mřížkové elektrodové membrány, vyrobené odpařováním Au ve vakuu na substráty Nafionu™ přes fotolitografické maskovací fólie s následným rotačním potažením této elektrodové konfigurace pomocí Nafionu™; poměr délky a šířky drátu mřížky může kolísat;
4/ tenký elektrodový film Nafionu™, vyrobený pokovováním rozprašováním přes fotolitografické maskovací fólie na různé základy s následným překrytím Pt elektrod různými filmy Nafionu™, nanesenými z roztoku;
5/ ultrajemné mřížkové struktury, vyrobené fotolitografickým oleptáním 30 nm silného Au filmu, předem naneseného na oxidované Si membránové kotoučky, a po leptání potažené za rotace roztokem Nafionu™; a
6/ vícelektrodový systém s přepětím, vynulovaným vlivy životního prostředí, vyrobený na běžných nosných látkách nanesením kovového filmu s následným potažením membránou z Nafionu™.

Příklady elektrodových membrán, kde částice katalyzátoru jsou vtlačeny do SPE, zahrnují:
1/ prášky Pt a Ag, vtlačené do povrchu SPE, vyrobených z Teflonu™ a rovněž prášky fosforečnanu zirkoničitého a oxidu antimonitého,
2/ kovové prášky, vtlačené do povrchu Nafionu™, které jsou uvedeny do kontaktu se síťkami,
3/ aktivní uhlíkové saze, vnesené na povrch membrán Nafionu™ a umístěné do kontaktu s aktivními uhlíkovými sazemi, vnesenými do teflonových membrán,
4/ zlatá minimřížka /500 drátků/inch/, mechanicky vlisovaná na film Nafionu™, kde vlisovaná minimřížka se pak „nalepí" na membránu roztokem Nafionu™ a současně se vytvoří další vrstva, pokrývající celý systém, protože pouhé mechanické vlisování neposkytuje dobrý kontakt; a
5/ Pt drátěná síta, částečně za tepla vlisovaná do povrchu Nafionu™.

Další příklady elektrodových membrán zahrnují:
1/ elektrody, obsahující vrstvy Pt–černi, vázané na hydrofobní Teflon™, vtlačené na membrány Nafionu™,
2/ elektrody, vtlačené na membrány Nafionu™, kde tyto elektrody jsou vyrobeny z Pt–černi a katalyzátorové kompozice Pt–5% iridia Ir, smísené s Teflonovým ™ pojivem.

Jsou také popsány postupy pro navázání katalytického materiálu na běžná nosná síta a jeho vložení do povrchu polymerní kationtové iontoměničové membrány a další základní postupy a vlastnosti elektrod, vyrobených z částic směsi vzácných kovů, navázaných na hydrofobních materiálech.

I když v oboru jsou známy elektrodové membrány, které se osvědčily, elektrodové membrány, konstruované z mřížek a kovových filmů, vyrobených potahováním parami, mají tendenci podléhat několika vážným mechanickým problémům, jako je štěpení do vrstev a popraskání, které je výsledkem nabobtnání a smršťování SPE zejména při vystavení vlhkosti. Tyto problémy přispívají ke snižování signálu z elektrod s časem a navíc k odchylkám, působeným místními katalytickými efekty. Adheze filmů vzácných kovů, nanášených z páry na polymery, bývá slabá, což vyžaduje vrstvu podporující adhezi, jako je vrstva Cr, která se nanáší jako první, což může vést ke korozi a degradaci elektrodové membrány při použití. Dále, jak je z oboru známo, vtlačená kovová síta obecně trpí problémem štěpení do vrstev.

Podstata vynálezu

Předložený vynález se týká elektrochemických senzorů, využívajících buď pevné polymerní elektrolyty nebo elektrolyty kapalné, pastovité nebo gelovité, a konkrétněji demonstruje výhody, překonávající současný stav za použití pevných polymerních elektrolytů /SPE/. Mezi výhody senzorů na bázi SPE ve srovnání se senzory kapalného nebo gelovitého typu patří jejich oproštění od úniku tekutin a koroze pláště a schopnost redukce velikosti, umožňující výrobu „mikrosenzorů".

Stručně, jedním aspektem tohoto vynálezu je nanostrukturní film, obsahující množství nanostrukturních prvků, kde tyto prvky, mající jehlicovitý tvar, submikroskopickou dvousložkovou strukturu, jsou vzájemně odděleny, tvoří whiskery, stejnoměrně potažené vodivým, výhodně katalyticky účinným, materiálem a dále zapouzdřující polymer.

Dalším aspektem tohoto vynálezu je nanostrukturní elektrodová membrána, obsahující množství nanostrukturních prvků, kde tyto prvky jsou tvořeny whiskery, stejnoměrně potaženými vodivým materiálem a jsou umístěny do zapouzdřujícího pevného polymerního elektrolytu.

Dalším aspektem tohoto vynálezu je způsob výroby elektrody/membrány, který při použití pevných polymerních elektrolytů zlepšuje efektivnost výroby a umožňuje ekonomickou výrobu elektrodových membrán o velké ploše. dále tento nový způsob výroby vyhovuje požadavkům

životního prostředí, protože eliminuje použití rozpouštědel, která lze rovněž použít k potahu nanostrukturních prvků.

Nanostrukturní kompozitní film/NCF/ podle vynálezu a způsob výroby má několik výhod ve srovnání s elektrodovými membránami, známými v oboru.

Na rozdíl od typů elektrodových membrán, známých v oboru, jsou tyto nanostrukturní prvky filmů NCF automaticky chráněny, protože jsou uloženy nebo zakryty právě pod povrchem. Toto uložení nanostrukturních prvků je výborně chrání před abrazivními silami.

Druhou výhodou nanostrukturních elektrodových membrán podle vynálezu je významně nižší spotřeba elektrovodivého materiálu než u typů v oboru známých při dosažení stejné nebo vyšší citlivosti. V oboru známé mřížkové konstrukce vyžadují významně menší množství /50 až 375krát méně/ katalytického nebo elektrovodivého materiálu než obvyklejší konstrukce elektrod prášek/navázaný na Teflon™. Nicméně tyto mřížkové konstrukce používají významný podíl katalytického nebo vodivého materiálu v sypané formě, který často působí jako nosič pro povrchový kov.

Na rozdíl od toho nanostrukturní prvky podle vynálezu výhodně obsahují inertní jádro, potažené tenkým elektricky vodivým potahem, a jako takové mají tyto prvky mnohem větší podíl potahového materiálu, přispívajícího k ploše aktivního povrchu a je ho zapotřebí mnohem méně, protože nosič pro vodivý katalytický potah je tvořen inertním jádrem.

Například ultrajemné mřížkové zlaté senzory podle Butnera /Sensors and Material, 2/1990/90/ používají množství 0,2 mg/19 nm^2 nebo asi až 1000 $\mu g/cm^2$. Na druhé straně nanostrukturní membrány podle vynálezu obvykle používají množství kovu, které je ekvivalentní tloušťce od 100 nm do 200 nm kovu, aplikovaného na planární plochu hrotových jader, což poskytuje potah tloušťky přibližně ~ 10 nm na stěnách whiskerů, protože geometrická plocha nanostrukturních whiskerů je 10 až 15násobná ve srovnání s planární plochou pro nanostrukturní prvky výšky 1 až 2 μm a šířky 0,05 μm. To odpovídá pouze ~ 2 $\mu g/cm^2$ zlata, což je 500krát méně než pro nejjemnější mřížkovou elektrodovou strukturu /otvory 50 μm/ v oboru známou a ~ 10^5 krát méně než pro obvyklé senzory s elektrodami na bázi kovových prášků, vázaných na Teflonu™.

Dále postup podle vynálezu umožňuje, aby relativně malá množství potahového materiálu mohla pronikat do nanoskopických ostrůvků ve stranách inertního jádra nanostrukturních prvků a tak poskytnout velké zvýšení skutečné molekulární adsorpční plochy, kde stanovené hodnoty BET N_2 indikují zvýšení povrchové plochy řádově na 3000.

Výhodně způsob podle vynálezu pro výrobu nanostrukturních kompozitních prvků vede k použití velkoplošných potahovacích pásových výrobních zařízení, což činí elektrodové membrány ekonomičtějšími. Nanostrukturní kompozitní filmy lze vyrábět buď přetržitě nebo kontinuální pásovou výrobou. Po vyrobení nanostrukturních prvků lze tyto prvky potáhnout zapouzdřovacím materiálem a tento vytvrdit. Alternativně mohou být nanostrukturní prvky vneseny do pevného polymerního povrchu válcovým kalandrováním za horka. Kontinuální pásové postupy vedou k výrobě velkoplošných nanostrukturních membrán, které lze rozřezávat, tvarovat a skládat podle požadavků.

Další výhodou je geometrický tvar, velikost a distribuce nanostrukturních prvků, vnesených do povrchu zapouzdřovacího materiálu, poskytujícího nanostrukturní membráně významně zvýšenou katalytickou účinnost. To má za následek zvýšenou citlivost detekce plynů a par.

Zvýšená citlivost je odvozena ze stejných důvodů, které vedly k výhodnému kolmému uspořádání jehlicovitých nanostrukturních prvků v nanostrukturní vrstvě. Elektrochemicky generovaný proud na planární jednotku plochy elektrody /S/ je úměrný celkové katalyticky aktivní ploše povrchu, vztažené na jednotku plochy, přístupné jak elektrolytu, tak analytům. Tato celková

povrchová plocha je úměrná počtu nanostrukturních prvků na jednotku plochy /N/ ve výrobku a geometrické ploše /A/ každého nanostrukturního prvku, kde S = alfa x N x A a alfa je konstanta úměrnosti.

Například jestliže prvky mají délku /l/ a poloměr /r/ a jsou orientovány kolmo k povrchu, pak počet prvků na planární jednotku povrchové plochy je $N \leq l/4r^2$, kde každý prvek má povrchovou plochu $A = 2\pi r\ l$ a $S = \text{alfa}\ \pi\ l/2r$. Na rozdíl od toho, jestliže jsou prvky orientovány paralelně k povrchu, je $N \leq l/2\ r\ l$ a $S = \text{alfa}\ \pi.So$, $S_l /_\perp = l/2\ r >> l$, z čehož vyplývá výhodnost kolmého uspořádání jehlicovitých částic povrchu.

Podobně lze odvodit, že je výhodné, aby prvky měly jehlicovitý tvar s poměrem l/r větším než kulovitější částice, kde $l \approx$ rovná se r, jelikož Sjehl/Skul=l/2r.

Nakonec je pracovníkům v oboru katalýzy známo, že katalyzátory ve formě velmi malých částic mají aktivnější povrch než kov v sypané formě. Pomocí vodivého potahu, přítomného v přetržité formě na whiskerech, tento katalytický materiál má výhodnější katalytickou účinnost a rovněž představuje další zvýšení povrchové plochy pro adsorpci elektrochemických složek.

Definice, použité v tomto popise, znamenají:

„jehlicovitý" – znamená, že poměr rozměrů ≥ 3,

„poměr rozměrů" – znamená poměr výšky prvků k průměrné šířce příčného řezu,

„oddělený" – znamená zřetelné prvky, které mají separační identitu, ale nevylučuje se jejich vzájemný kontakt,

„nanostrukturní prvek" – znamená jehlicovitou, oddělenou, orientovanou, výhodně dvousložkovou, strukturu, tvořenou hrotovým inertním jádrem, potaženou elektricky vodivým materiálem,

alternativně nanostrukturní prvek může být tvořen jednosložkovou strukturou, ve které elektricky vodivý materiál tvoří jedinou oddělenou orientovanou struktur,

„nanostrukturní kompozitní film" – znamená film, obsahující nanostrukturní prvky, vnesené do zapouzdřovací látky, kde zapouzdřovací látka může obsahovat elektrolyt,

nanostrukturní kompozitní film zahrnuje " nanostrukturní elektrodovou membránu.

„nanostrukturní elektrodová membrána" znamená film, obsahující nanostrukturní prvky v zapouzdřovací látce, kde zapouzdřovací látkou jej polymer, obsahující elektrolyt a membrána může být konfigurována buď pro dvouelektrodový nebo tříelektrodový senzor,

„orientovaný" – znamená náhodný nebo souhlasný,

„pevný elektrolyt" zahrnuje nepolymerní materiály pevné konzistence, umožňující iontovou vodivost,

„submikroskopický" znamená, že nejméně jeden rozměr je menší než asi mikrometr, a

„whisker" znamená inertní jádro nanostrukturního prvku.

Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1 je perspektivní pohled na elektrodovou membránu podle vynálezu,
obr. 1a je příčný řez nanostrukturním prvkem, majícím přetržitý konformní potah,
obr. 2 je schéma dvouelektrodového senzoru podle vynálezu,
obr. 3 je schéma tříelektrodového senzoru podle vynálezu,
obr. 4 je schéma alternativního dvouelektrodového systému podle vynálezu,
obr. 5 je schéma alternativního dvouelektrodového systému podle vynálezu,
obr. 6 je grafické znázornění proudu vůči času pro senzor podle vynálezu,
obr. 7 je grafické znázornění EMS /mV/ vůči relativní vlhkosti pro senzor podle vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Elektrochemická zařízení obvykle tvoří tři základní složky, /i/ plynná, kapalná nebo pevná složka, která je spotřebovávána při elektrochemické reakci /EC/, /ii/ dvě elektricky vodivé katalytické elektrodové membrány, na jejichž površích probíhají EC reakce, a /iii/ elektrolyt, nutný k vedení elektrického náboje a reakčních produktů mezi protilehlými elektrodami. Čtvrtou složkou /iv/ může být propustný mezní film, řídící transport spotřebovávaného matriálu ke katalytickému povrchu. V oboru je známo, že EC reakce vyžadují přítomnost těchto tří složek /i až iii/ ve vzájemném styku a optimalizace vzájemného spojení těchto tří složek optimalizuje účinnost zařízení. Specifičtěji tento vynález uvádí novou geometrickou strukturu materiálu katalytické elektrody /ii/, která při dokonalém včlenění do pevného polymerního elektrolytu /iii/ nebo filmu /iv/ nabízí řadu výhod ve srovnání se současným stavem techniky pro tvorbu elektrodové membrány /E/M/, zahrnujících optimalizaci třísložkového rozhraní. Další aspekty tohoto vynálezu se týkají různých způsobů včlenění této nové katalytické elektrodové struktury /ii/ do složek /iii/ a /iv/ pro výrobu vhodných senzorů, palivových článků a baterií.

Katalytická membránová struktura obsahuje nanostrukturní kompozitní filmy /NCF/, obecně popsané v US patentové přihlášce 07/720188, podané 24. června 1991. V rozsahu tohoto vynálezu se předpokládají různé konfigurace elektrochemických článků za použití katalytických membránových struktur podle předloženého vynálezu. K ilustraci tohoto vynálezu byly uvedené katalytické membránové systémy roztříděny. Různé konfigurace, které se pro vynález předpokládají, ale vynález jimi není omezen, uvádějí následující příklady:

l/ membránovou strukturu lze vyrobit tak, aby v elektrochemickém článku mohly být využívány nejméně dva kusy nanostrukturního kompozitního filmu v kombinaci s pevným polymerním elektrolytickým filmem nebo elektrolytickou pastou. Tyto konstrukce jsou znázorněny na obr. 4 a 5. Na obr. 4 a 5 je schematicky znázorněn elektrochemický článek /konfigurovaný jako elektrochemický senzor/. Pracovní elektroda je obsažena v prvním zapouzdřovacím materiálu 37, ve kterém je umístěna první sada nanostrukturních prvků 33. Pomocná elektroda je obsažena ve druhém zapouzdřovacím materiálu 38, ve kterém je umístěna druhá sada nanostrukturních prvků 32. Na elektrochemicky aktivním povrchu obou elektrod ulpívá vodivý drát 31. prostor mezi elektrodami a těsný kontakt s elektrochemicky aktivním povrchem je zprostředkován buď elektrolytickou pastou 40 nebo pevným polymerním elektrolytem 30. Při použití elektrolytické pasty 40 se použijí rovněž přidržující prostředky 39, udržující pastu v požadované poloze. Obrázek znázorňuje O–prstenec 39. Analyt /znázorněný jako 35/ má přístup a je detekován přes pracovní elektrodu. Obvykle první a druhý zapouzdřovací materiál má různou propustnost, kdy zapouzdřovací materiál pomocné elektrody má nižší propustnost než materiál pracovní elektrody. Obvykle první a druhá sada nanostrukturních prvků je potažena různými elektricky vodivými materiály ačkoliv to není nezbytné. Také lze použít různé další potahy a kryty.

2/ Elektrochemický článek může být konstruován použitím nejméně dvou kusů nanostrukturního kompozitního filmu, ve kterém nanostrukturní prvky jsou umístěny v pevném polymerním elektrolytu. V tomto případě kusy filmu mohou být vrstveny společně s tím, že elektrochemicky

aktivní povrchy kusů filmů jsou vzájemně opačné, tj. elektrochemicky aktivní povrchy jsou odvráceny. Pomocnou a pracovní elektrodu lze vyrobit za použití různých pevných polymerů. Dále, nanostrukturní prvky lze potahovat různými elektricky vodivými materiály.

3/ Elektrochemický článek může být konstruován nejméně použitím dvou kusů nanostrukturního filmu, ve kterém nanostrukturní prvky, umístěné v pevném polymerním elektrolytu, jsou vrstveny společně s aktivním povrchem filmů vzájemně odvráceným, a vzájemně od sebe oddělených iontově vodivým materiálem, například pevným polymerním elektrolytem nebo elektrolytickou pastou. Pomocná a pracovní elektroda mohou být vyrobeny za použití různých pevných polymerů. Navíc, tyto nanostrukturní prvky mohou být potaženy různými elektricky vodivými materiály.

4/ Obr. 2 a 3 znázorňují ještě další zamýšlenou konfiguraci elektrochemického článku. Na obr. 2 je schematicky znázorněn elektrochemický článek /konfigurovaný jako elektrochemický senzor/. Pracovní elektroda zahrnuje první sadu nanostrukturních prvků 33, umístěných v pevném polymerním elektrolytu 30. Pomocná elektroda zahrnuje druhou sadu nanostrukturních prvků 32, umístěných v pevném polymerním elektrolytu 30 na odvrácené straně první sady nanostrukturních prvků 33. Na aktivním povrchu těchto dvou elektrod ulpívá vodivý drát 31. Analyt /znázorněný jako 35/ má přístup a je detekován přes pracovní elektrodu. Pomocná elektroda je oddělena od analytu 35 vhodnou nepropustnou vrstvou, v tomto znázornění mohou být potaženy různými elektricky vodivými materiály, ačkoliv to není nezbytné.

Na obr. 3 je znázorněn tříelektrodový elektrochemický článek, obsahující pracovní elektrodu, obsahující první sadu nanostrukturních prvků 33, umístěných v pevném polymerním elektrolytu 30. Referenční elektroda obsahuje druhou sadu nanostrukturních prvků 32, umístěných v pevném polymerním elektrolytu 30 na povrchu, odvráceném k první sadě nanostrukturních prvků 33. Výhodně jsou tyto dvě sady nanostrukturních prvků právě vzájemně protilehlé na společném pevném polymerním elektrolytu. Pomocná elektroda obsahuje třetí sadu nanostrukturních prvků 36, umístěných na pevném polymerním elektrolytu 30 na stejném povrchu, jako elektroda referenční, ale nad nebo stranou druhé sady nanostrukturních prvků 32. Na elektrochemicky aktivním povrchu těchto dvou elektrod ulpívá vodivý drát 31. Analyt /znázorněný jako 35/ je detekován a má přístup přes pracovní elektrodu. Pomocná elektroda je chráněna před analytem 35 nepropustnou vrstvou, v tomto znázornění kouskem pásku. První, druhá a třetí sada nanostrukturních prvků může být potažena různými elektricky vodivými materiály, ačkoliv to není nutné. I když je znázorněno specifické uspořádání tříelektrodového systému, lze použít i jiné konfigurace.

Ve výhodném provedení podle vynálezu může být elektricky vodivý materiál včleněn přímo na povrch elektrolytu v optimalizované geometrické strukturální formě. tato geometrická strukturální forma poskytuje výhody vůči dosavadním známým strukturám. Optimalizovaná geometrická strukturální forma má velmi husté uspořádání jehlicovitých /s vysokým poměrem délka/šířka/, oddělených orientovaných, submikroskopických prvků. Tyto dvousložkové prvky jsou složeny z vodivého, výhodně katalytického, materiálu, naneseného na inertní whisker, mající délku přibližně 1 až 5 mikrometrů /μm/, průměr přibližně 0,05 až 0,1 μm, orientovány jsou v podstatě vzájemně paralelně s podélnou osou kolmou na povrch polymeru a jejich počet na cm^2 je 3 až 4 miliardy. Rovněž lze použít jednosložkové prvky, ačkoliv výhodnější jsou prvky dvousložkové. Tyto jednosložkové prvky mají rozměry podobné dvousložkovým prvkům, avšak jednosložkové prvky jsou tvořeny pouze elektricky vodivým materiálem.

Tyto nanostrukturní prvky mohou být orientovány náhodně nebo souhlasně. Výhodná je souhlasná orientace těchto prvků, protože tato orientace umožňuje optimální těsné uspořádání a tím zvýšení dostupné povrchové plochy pro reakci na jednotku plochy membrány. Tento tvar, orientace, velikost a počet prvků optimalizuje povrchovou plochu pro EC reakce. Potah elektricky vodivým materiálem, konformním s inertním whiskerem /viz obr. 1a/, dále maximalizuje povrchovou plochu, zatímco minimalizuje množství potřebného potahového materiálu. Potah materiálem, který je složen z malých hrubých částic, pokrývajících plochu hrotového inertního

jádra /viz obr. 1 a 1a/, dále zvyšuje povrchovou plochu pro reakci i při konformně potažených whiskerech.

Způsob výroby nanostrukturního kompozitního filmu, použitého k demonstraci předloženého vynálezu, je popsán v US patentové přihlášce č. 07/681332, podané 5. dubna 1991, která je zde zahrnuta pro úplnost. Zvláště vhodné nanostrukturní prvky, tvořící nanostrukturní kompozitní filmy, jsou popsány v US patentu č. 4812352, a tento údaj je zde opět zahrnut pro úplnost.

Podle obr. 1 nanostrukturní kompozitní film 14 je tvořen whiskery s vysokým poměrem rozměrů 2, tvořenými rostlicemi organického pigmentu tak, aby jejich podélné osy byly kolmé na dočasný substrát 1 jako je polyimid, potažený mědí. Whiskery 2 jsou oddělené, orientované kolmo na substrát 1, převážně se nedotýkají, příčný řez má řádově rozměry 0,05 μm nebo méně, délky jsou 1 až 2 μm a jejich počet se pohybuje přibližně kolem 40 až 50/μm^2. Whiskery 2 jsou pak potaženy tenkou vrstvou 3 elektricky vodivého materiálu, např. pokovováním ve vakuu nebo pokovováním rozprašováním. Nanostrukturní prvky 15 jsou pak uloženy do zapouzdřovacího materiálu 16. Obvykle, při konstruování elektrochemického článku se do zapouzdřovacího materiálu 16 vnáší nejméně jedna „sada" nanostrukturních prvků. Jedna sada prvků je na jednom hlavním povrchu, zatímco druhá sada prvků je umístěna na opačné straně, tj. na druhém hlavním povrchu pevného polymeru, jak je znázorněno. Nanostrukturní kompozitní film 10 /dále označovaný jako „film"/ je pak sloupnut s dočasného substrátu 1, čistě nesoucího nanostrukturní prvky 15, vnesené do jednoho povrchu filmu 10, a tak je exponován elektrochemicky aktivní povrch 20 nanostrukturního kompozitního filmu 10. Zapouzdřovací materiál 16 může být a/ pevný elektrolytický film, b/ filmotvorná látka a c/ pevný roztok polymeru a elektrolytu.

Materiály vhodné pro použití jako dočasný substrát 1 podle vynálezu zahrnují ty materiály, které udržují svoji neporušenost při teplotách a tlacích, kterým jsou vystaveny při jakémkoliv nanášení nebo vytvrzování dalších materiálů na ně nanášených. Dočasný substrát může být flexibilní nebo tuhý, planární nebo neplanární, konvexní, konkávní a sférický, nebo může tvořit jejich kombinaci.

Výhodné materiály pro použití jako dočasný substrát zahrnují organické nebo anorganické materiály, jako jsou polymery, keramiky, kovy, skla a polovodiče. Výhodným organickým substrátem je kovem potažený polyimidový film /obchodně dostupný u DuPont Corp. pod obchodním označením Kapton/. Další příklady substrátů, vhodných pro použití podle vynálezu, lze nalézt a jsou popsány v US patentu č. 4812352, který je zde uveden pro úplnost.

Výchozí materiály, vhodné pro přípravu whiskerů 2, zahrnují organické a anorganické sloučeniny, whiskery 2 jsou v podstatě nereaktivní nebo pasivní matrice, vhodné pro následný tenký kovový potah a zapouzdřovací materiál. Pro výrobu částic, majících konfiguraci whiskerů, je vhodných několik metod nebo technik. Tyto metody, určené pro výrobu mikrostrukturních vrstev na anorganické, kovové nebo polovodičové bázi nebo struktur typu whiskerů, jsou popsány v J.Vac.Sci.Tech. A 1983, 1/3/, 1398–1402, US patentech č. 4969545, 4252864, 4396643, 4148294, 4155781 a 4209008 a tyto popisy jsou zde uváděny pro úplnost. Vhodné organické sloučeniny zahrnují ty, které mají planární molekuly a obsahují řetězce nebo kruhy, ve kterých je π–elektronová hustota rozsáhle delokalizována. Tyto organické materiály obvykle krystalizují ve struktuře rybí kosti. Výhodné organické materiály lze široce klasifikovat jako polycyklické aromatické uhlovodíky a heterocyklické aromatické sloučeniny. Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou popsány v práci Morrisona a Boyda, Organic Chemistry, 3.vyd., Allyn a Bacon, Inc. /Boston 1974/, kap. 30. Heterocyklické aromatické sloučeniny jsou popsány v kapitole 31 téže práce.

Výhodné polycyklické aromatické uhlovodíky zahrnují například naftaleny, fenanthreny, perylenny, anthraceny, koroneny a pireny. Výhodným polycyklickým aromatickým uhlovodíkem je N,N'–di(3,5–xylyl)perylen–3,4:9,10 bis(dikarboximid) (obchodně dostupný jako „C.I.Pigment Red 149 od American Hoechst Corp.), dále označovaný jako perylenová červeň.

Výhodné heterocyklické aromatické sloučeniny zahrnují například ftalocyaniny, porfyriny, karbazoly, puriny a pteriny. Výhodnější heterocyklické aromatické sloučeniny zahrnují například porfyrin a ftalocyanin a jejich kovové komplexy, například ftalocyanin mědi /obchodně dostupný od Eastman Kodak/.

Organické materiály, používané pro výrobu whiskerů, lze nanést na dočasný substrát použitím technik, známých v oboru pro aplikaci vrstvy organického materiálu na substrát, které zahrnují, ale nejsou tak omezeny, odpařování ve vakuu, nanášení rozprašováním, nanášení postřikem, Langmuir-Blodgett nebo nanášení stíracím přípravkem. Výhodně se organická vrstva nanáší fyzikálním pokovováním ve vakuu /tj. sublimací organického materiálu za použití vakua/. Preferovaná teplota substrátu během ukládání je závislá na zvoleném organickém materiálu. Pro perylenovou červeň je uspokojivá teplota blízká teplotě místnosti /tj. okolo 25 °C/.

Ve zvláště vhodném způsobu výroby organických whiskerů nanesená vrstva organické látky určuje hlavní rozměr mikrostruktur, které se tvoří během vytvrzovacího stupně. Whiskery vznikají na dočasném substrátu postupem a za parametrů, popsaných v US patentu č. 5039561, jenž je zde uveden pro úplnost. Alternativní postup výroby whiskerů zahrnuje nanesení materiálu, tvořícího whiskery, na dočasný substrát, kde materiál, tvořící whiskery, a dočasný substrát mají zvýšenou teplotu. Materiál se nanáší tak dlouho, dokud není dosaženo vysokého poměru rozměrů náhodně orientovaných whiskerů. Výhodný postup výroby whiskerů, tvořených perylenovou červení, zahrnuje nanášení materiálu, tvořícího whiskery, při teplotě blízké teplotě místnosti s následným zvýšením teploty substrátu k vytvrzení materiálu, tvořícího whiskery /postup je popsán v příkladu l dále/.

V obou případech je výhodným organickým materiálem perylenová červeň. Při použití perylenové červeni tloušťka vrstvy /je-li použit výhodný postup/ před vytvrzováním je v rozmezí od asi 0,05 do asi 0,25 μm, výhodněji v rozmezí 0,05 až 0,15 μm. Při vytvrzování organických materiálů obecně vznikají jednosměrně orientované whiskery. Výhodné jsou whiskery monokrystalické nebo polykrystalické, než-li amorfní. Jak chemické, tak fyzikální vlastnosti vrstvy whiskerů jsou anizotropní, což lze přičíst krystalické povaze a jednosměrné orientaci nanostrukturních prvků.

Obvykle jsou whiskery stejnosměrně orientovány k povrchu dočasného substrátu. Výhodně jsou whiskery jednosměrně kolmo orientovány k povrchu dočasného substrátu, tj. svisle na povrch dočasného substrátu. Hlavní osy whiskerů jsou vzájemně paralelní. Whiskery mají obvykle stejnou velikost a tvar a mají stejné rozměry příčných řezů podél svých hlavních os. Výhodná délka jednotlivého whiskeru je v rozmezí 0,1 až 2,5 μm, výhodněji v rozmezí 0,5 až 1,5 μm. Průměr nebo šířka příčného řezu jednotlivého whiskeru je výhodně menší než 0,1 μm.

Whiskery mají výhodně vysoký poměr rozměrů, tj. délka whiskerů k průměru nebo šířce whiskerů je v rozmezí od asi 3:1 do asi l00:l. Hlavní rozměr jednotlivého whiskeru je přímo úměrný tloušťce nebo množství naneseného organického materiálu. Číselné plošné hustoty konformně potažených nanostrukturních prvků jsou výhodně v rozmezí 40 až 50/μm^2.

Tyto nanostrukturní prvky submikroskopické šířky a délky několika mikrometrů jsou kompozity, skládající se z whiskerů, konformně potažených elektricky vodivým potahovým materiálem. Kromě toho, že tento potah má charakter elektrovodivého potahu, tak také obvykle zesiluje nanostrukturní prvky. Elektricky vodivý materiál může zcela konformně potahovat whiskery za tvorby tenké hladké slupky na whiskerech /viz. obr. 1/. Alternativně může tento materiál tvořit konformní přetržitý potah tak, že je tvořen malými hrubými částicemi, pokrývajícími stěny whiskerů, čímž dojde k dalšímu zvýšení povrchové plochy, dostupné pro reakci i vůči plně konformnímu povrchu. Obecně je vodivý potahový materiál vybrán tak, aby optimalizoval elektrochemickou reakci, ke které je určen. výhodně vodivý potahový materiál je katalyticky aktivní a je zvolen ze skupiny, zahrnující vodivé kovy, polokovy a polovodiče. Tyto materiály zahrnují Cr, Co, Ir, Ni, Pd,Pt, Au, Ag, Cu, Be, Mg, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Rh, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, C, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te a

jejich slitiny, jako je CrCo, NiCr, PtIr. Tloušťka stěn potahového materiálu, obklopujících whiskery, je v rozmezí od asi 0,5 nm do asi 50 nm. Tloušťka potahového materiálu může být taková, že výsledné nanostrukturované prvky zůstávají v podstatě odděleny, ačkoliv mezi těmito prvky může v podstatě dojít ke kontaktu.

Potahový materiál může být nanesen na whiskery za použití konvenčních technik, zahrnujících například ty, které jsou popsány v US pat. přihlášce č. 07/271930, supra. Výhodně je potahový materiál nanášen takovým způsobem, aby nedošlo k poruše nebo destrukci whiskerů mechanickými nebo podobnými silami. Výhodněji je potahový materiál nanášen metodami nanášení ve vakuu, jako je vakuová sublimace, vakuové rozprašování, transport par a chemické nanášení par.

V podstatě nanostrukturní prvky poskytují trojrozměrně zvýšenou povrchovou plochu, která je celá dostupná pro katalytickou reakci ve srovnání s planárními nebo dvojrozměrnými plochami mřížek, známých v oboru, nebo takových ploch, které jsou v kontaktu s SPE.

Zapouzdřovací látka je látka, kterou lze aplikovat na vystavený povrch nanostrukturních prvků v kapalném nebo kapalině podobném stavu a kterou lze solidifikovat nebo polymerovat. Zapouzdřovací látka může být ve stavu páry nebo stavu podobném páře, který lze aplikovat na vystavený povrch nanostrukturních prvků. Alternativně je zapouzdřovací látkou pevný nebo pevné látce podobný materiál, výhodně ve formě prášku nebo materiálu podobnému prášku, který lze aplikovat na vystavený povrch nanostrukturních prvků, transformovat /např. zahřátím/ do kapalného nebo kapalině podobného stavu /bez nežádoucího ovlivnění nanostrukturní kompozitní vrstvy/ a pak resolidifikovat.

Organické zapouzdřovací látky zahrnují termoplastické polymery a kopolymery a zahrnují např. polymery, odvozené od olefinů a dalších vinylmonomerů, kondenzační polymery, jako jsou polyestery, polyamidy, polyethery, polyurethany, polymočoviny a přírodní polymery a jejich deriváty, jako je celulóza, nitrát celulózy, želatiny, proteiny a přírodní a syntetické pryže. Anorganické zapouzdřovací látky, které je možno použít, zahrnují například, gely, soly, polovodiče, nebo oxidy kovů, aplikované např. postupy ve vakuu. Výhodně je tloušťka zapouzdřovacího materiálu v omezí od asi 1 μm do asi 1 cm, výhodněji v rozmezí od asi 25 μm do asi 2 mm.

Zapouzdřovací látku lze aplikovat na nanostrukturní prvky způsoby, vhodnými pro danou zapouzdřovací látku. Například je-li zapouzdřovací látka v kapalném nebo kapalině podobném stavu, lze ji aplikovat na vystavený povrch nanostrukturních prvků namáčením, kondenzací par, postřikem, válečkováním, nanášením nožem nebo nanášecím přípravkem nebo jakoukoli další známou potahovací metodou. Jestliže zapouzdřovací látka má být aplikována v parním nebo páře podobném stavu, lze použít konvenční techniky nanášení z páry, např. nanášení z páry za vakua, chemického nanášení páry, chemického nanášení z páry nebo nanášení z plazmy.

Jestliže je zapouzdřovací látka pevná nebo ve stavu podobném pevnému stavu, může být aplikována na vystavený povrch nanostrukturních prvků po zkapalnění dodáním dostatečného množství energie, např. vedením nebo sáláním tepla k převodu pevného nebo pevnému stavu podobného materiálu do kapalného nebo kapalnému stavu podobného materiálu s následující solidifikací kapalného nebo kapalině podobného materiálu. Alternativně mohou být nanostrukturní prvky vloženy do zapouzdřovací látky v pevném stavu nebo stavu podobném pevnému stavu kalandrováním za horka, tj. za použití tepla a tlaku silou, dostatečnou k uložení nanostrukturních prvků do pevné zapouzdřovací látky, ale bez poškození zapouzdřovacích prvků.

Aplikovaná zapoudřující látka, je-li v kapalném stavu nebo podobném stavu kapalnému, může být solidifikována pomocí způsobů, vhodných pro jednotlivý použitý materiál. Tyto solidifikační prostředky zahrnují například vytvrzovací nebo polymerační techniky, známé v oboru, zahrnující například radiační způsoby, způsoby s volnými radikály, aniontové, kationtové, nebo způsoby

postupného růstu a odpařování rozpouštědel nebo jejich kombinaci. Jiné solidifikační prostředky zahrnují například vymražování a gelovatění.

Po vytvrzení polymeru je vzniklý nanostrukturní kompozitní film podle vynálezu, obsahující nanostrukturní prvky, těsně zapouzdřené v zapouzdřující látce, delaminován z dočasného substrátu ve styčné ploše substrát:vrstva nanostrukturního prvku mechanickými prostředky, jako je například stažení filmu z dočasného substrátu, stažení dočasného substrátu z filmu nebo oba postupy. V některých případech se může film sám delaminovat během solidifikace zapouzdřovací látky. Odstranění dočasného substrátu exponuje aktivní povrch nanostrukturního kompozitního filmu.

Alternativně, zapouzdřovacím materiálem může být pevný polymerní elektrolyt. Jedním z příkladů takového pevného polymerního elektrolytu je Nafion™ 117, perfluorovaná sulfonátová iontoměničová polymerní pryskyřice, obchodně dostupná v deskovité formě tloušťky 0,028 cm nebo jako zředěný roztok, kterou lze nanést na nanostrukturní prvky a pak solidifikovat postupy, známými v oboru. Alternativně může být elektrolyt smísen s vytvrzovatelným zapouzdřovacím materiálem a vytvrzen, nebo může být elektrolyt inkubován nebo ponechán proniknout do vytvrzeného zapouzdřovacího materiálu. Na rozdíl od filmu Nafionu™ v těchto alternativních formách iontový prvek je v zapouzdřovací látce pouze rozpuštěn, místo aby tvořil integrální součást chemické struktury zapouzdřovací látky.

Alternativně lze použít bezrozpouštědlový postup pro uložení nanostrukturních prvků do pevného zapouzdřovacího materiálu. Ačkoliv je aplikovatelný na jakékoliv nanostrukturní povrchové fáze, tj. obsahující nanostrukturní prvky různého materiálového složení, tvarů,orientací a hustot, popis tohoto postupu se týká elektrodových membrán.

Nanostrukturní prvky jsou za horka vtlačeny do povrchu pevné zapouzdřovací látky kalandrováním, za řízeného tepla a tlaku. Například jsou nanostrukturní prvky uvedeny do kontaktu s pevnou zapoudřovací látkou ve styčné části páru zahřívaných válců. Dočasný substrát /z nanostrukturních prvků/ se pak odtrhne a nanostrukturní prvky se nechají proniknout pevnou zapouzdřující látkou tak, aby došlo k úplné ochraně jejich orientace a číselné hustoty.

Umístění nanostrukturních prvků zcela do zapouzdřovací látky, obsahující elektrolyt, maximalizuje styčný povrch katalyzátor-elektrolyt a chrání prvky před poškozením. Navíc prvky, koincidentní s povrchem zapouzdřující látky, obsahující elektrolyt, optimalizují přístupnost analytu /spotřebované plynné nebo kapalné látky/ ke třísložkovému mezipovrchu katalyzátor/ elektrolyt. Samostatnost nanostrukturních prvků umožňuje, aby povrch elektrodové vrstvy zůstával přístupný analytu, zatímco těsné uspořádání prvků zajišťuje, aby nanostrukturní kompozitní filmy /NCF/ zůstávaly elektricky vodivé, jak je popsáno v související pat. přihlášce č. 07/681332, podané 5. dubna 1991 /FN 45674 USA 4A/.

Alternativní provedení tohoto vynálezu využívají NCF filmů, vytvořených pomocí nanostrukturních prvků, zapouzdřených do zapouzdřovací látky, neobsahující elektrolyt, pro použití s kapalnými, pastovitými /nepevnými/ nebo pevnými elektrolyty. V této konfiguraci poskytují nanostrukturní prvky povrchovou vodivost polymeru a elektrochemicky aktivnímu povrchu v kontaktu s nepevným elektrolytem, zatímco zapouzdřovací látka může mít funkci membrány, omezující difuzi /viz. obr. 4 a 5/.

Tento vynález je vhodný pro elektrochemická zařízení, jako jsou senzory plynů, par a kapalin, palivové články a baterie, vyrobené za použití optimalizované konstrukce elektrodové membrány.

Objekty a výhody tohoto vynálezu jsou dále ilustrovány následujícími příklady, ale konkrétní materiály a množství v nich uváděná, rovněž jako ostatní podmínky a detaily, nejsou míněny

v žádném případě jako omezující tento vynález. Všechny materiály, jsou obchodně dostupné nebo jsou odborníkům v oboru známé, pokud není uvedeno jinak, nebo to není jinak zřejmé.

Příklady provedení vynálezu

Přípravy whiskerů

V následujících příkladech byly nanostrukturní prvky podle vynálezu připraveny za použití postupů, popsaných v US patentech č. 4812352 a 5030561, jejichž popis je zde začleněn pro úplnost.

Stručně, N,N'–di(3,5–xylyl)perylen–3,4:9,10bis(dikarboximid), /dále označovaný jako PR 149/, byl vakuově nanesen na flexibilní polyimidovou tkaninu při teplotě blízké teplotě místnosti, v tloušťce řádově 0,1 až 0,15 μm. Pak byly substrát a potah PR 149 vytvrzovány ve vakuu tak, aby došlo k přeměně na počátku homogenního pigmentového filmu na vysoce nanostrukturní film. Po vytvrzení teplem byl whisker tvořen oddělenými, jednotně orientovanými jednotlivými krystaly, 1 až 2 μm vysokými, o vysokém poměru rozměrů /délka k šířce/, extrémně vysoké číselné hustotě /40–50/μm^2/ a se vzdáleností jednotlivých jader řádově 0,05 μm. Výsledná geometrická povrchová plocha byla zvýšena 10 až 15–násobně. Whiskery pak byly potaženy vodivým materiálem. Potažené whiskery /nanostrukturní prvky/ byly pak vneseny do povrchu polymeru za tvorby nanostrukturního kompozitního filmu.

V následujících příkladech jsou ilustrovány nanostrukturní kompozitní filmy ve dvou alternativních provedeních za použití dvou pracovních postupů, a za použití dvou nebo tří elektrodové konfigurace /viz. obr. 2–5/. Elektrody nanostrukturních kompozitních filmů mohou mít formu elektrodových membrán, kde vodivě potažené whiskery jsou umístěny v propustné polymerní membráně, která je umístěna do kontaktu s elektrolytem /př. 6–24/, nebo nanostrukturní prvky mohou být umístěny přímo do povrchu pevného polymerního elektrolytu /příklady 1–5 a 25/. Senzory mohou pracovat jak v potenciometrickém /měření v otevřeném obvodu EMS/, tak i v ampérometrickém měření. Ampérometrický způsob může mít buď dvou nebo třielektrodovou /řízenou potenciostatem/ konfiguraci.

Příklad 1

Tento první příklad demonstruje nanostrukturní kompozitní filmy jako elektrody o vysoké povrchové ploše, umístěné v oblasti blízké povrchu pevného polymerního elektrolytu.

Tyto nanostrukturní prvky byly nejprve konstruovány jak je popsáno výše za tvorby oddělených, orientovaných whiskerů 1–2 μm dlouhých, umístěných na dočasném Cu–potaženém polyimidovém substrátu. Tyto whiskery pak byly potaženy hmotou, ekvivalentní tloušťce 175 nm Pd odpařováním za vakua za tvorby nanostrukturních prvků. Vytvrditelný pevný polymerní elektrolytický přípravek obsahoval 0,45 g chloristanu lithného /$LiClO_4$/ v 1 ml tetrahydrofuranu /THF/, 0,75 ml katalyzátorového roztoku, obsahujícího 25 μl dibutyl–cín–dilaurátu v 10 ml TH, 1,5 ml polyethylenglykolu o mol.hmotn. 600 a 1,5 ml Desmoduru™ N100 /Farbenfabik Bayer AG/ multifunkčního izokyanátu.

Senzor byl vyroben následujícím způsobem: Přibližně 0,1 ml roztoku vytvrditelného pevného polymerního elektrolytu bylo umístěno mezi dva diskové řezy o průměru 10 mm dočasného substrátu, nesoucího nanostrukturní prvky. Vzorek byl vytvrzován při asi40 °C po dobu asi 1 hodiny. Dočasný substrát nanostrukturních prvků byl pak odloupnut z vytvrzeného pevného polymerního elektrolytu, čímž se dosáhlo čerstvých, Pd–potažených nanostrukturních elektrod, vnesených do povrchu /katalyticky aktivního povrchu/ každé strany pevného elektrolytového disku /viz obr. 2/. elektrický kontakt na obou stranách nanostrukturních elektrodových membrán

byl proveden použitím 0,3 mm měděného drátu, ulpívajícího na elektrodové membráně, obsahujícího stopová množství vodivého stříbrného nátěru /GC Electronics, Rockford, IL/. Jedna strana membrány /pomocná elektroda/ byla pak izolována pokrytím celého povrchu kouskem vinylplastické elektricky vodivé pásky o průměru 10 mm /obchodně dostupné od 3M/.

Senzor byl pak vystaven expozici 10 ppm sirovodíku /H_2S/ při přibližně 10% relativní vlhkosti. Proud 10 ppm H_2S byl generován přídavkem 0,2 litrů za minutu ze zásobníku stlačeného vzduchu, obsahujícího 500 ppm sirovodíku /Oxygen SErvices Company, St.Paul, MN/, k 10 litrům za minutu /l/min/ vzduchu, majícího 10% relativní vlhkost. Expozice plynu způsobila, že v senzoru došlo k vyvolání proudového signálu. Tento výsledný proudový signál byl sledován elektrometrem Keithley 197A. Byla zjištěna rychlá odezva menší než 1 minuta k dosažení stabilního proudu 0,1 μA s poměrem signál/šum přibližně 100. To odpovídá citlivosti vztažené na jednotku koncentrace na jednotku plochy 0,013 μA $ppm^{-1}cm^{-2}$. Po odstranění proudu sirovodíku senzor vykázal rychlou návratnost na původní základní linii /menší než 1 minuta/ /měřeno při 10% relativní vlhkosti vzduchu/.

Příklady 2–5

Příklady 2–4 popisují 3–elektrodový senzor, obsahující pracovní, pomocnou a referenční elektrodovou membránu, vyrobenou z nanostrukturních prvků, vlisovanou přímo do pevného polymerního elektrolytu. Příklad 5 popisuje dvouelektrodový senzor, obsahující pracovní a pomocnou elektrodovou membránu, vyrobenou z nanostrukturních prvků, vlisovaných přímo do pevného polymerního elektrolytu. Tyto příklady ukazují, že ve srovnání se senzory známými v oboru, vyrobenými s kovovým sítem–prášky/Nafion™ nebo kovová mřížka/Nafion™ filmovými elektrodami, tyto senzory, obsahující nanostrukturní membrány/Nafion™ film, vykazují 50 až 100násobnou odezvu k NO_2 a H_2S v mikroampérech na ppm /μA/ppm/ plynu na planární jednotku povrchu pracovní elektrody.

Elektrochemický senzor na bázi elektrod z nanostrukturního kompozitního filmu /NCF/ vykazuje ziskové faktory měření 50 až 100. Obsahují orientované organické whiskery, potažené kovem, vtlačené do povrchu Nafion™ filmu nebo jinak zapouzdřené do povrchu SPE. Tyto částice jsou přibližně 2 μm dlouhé, mají průměr asi 0,05 μm a mají hustotu uspořádání asi $3–4x10^9/cm^2$, kde při relativně malých množstvích kovového potahu je dosaženo vodivosti kompozitního povrchu. Zvýšení faktoru BET N_2 povrchové plochy pro tyto whiskery, potažené rozprašováním Pt za tvorby „nanoskopických“ „hrudkovitých“ konformních potahů, je asi 3000. Část tohoto faktoru se zdá být způsobena deseti až patnáctinásobným zvýšením povrchové plochy, způsobeným prostým geometrickým zvýšením plochy povrchu, naznačujícím, že plocha povrchu zvýšená díky nanoskopické struktuře Pt na whiskerech je asi 200 násobná. Naopak faktor drsnosti povrchu asi 1,4 je danou charakteristikou pro „bulk–like bright“ zlato podle Opekara /1992/.

Příklad 2

Nanostrukturní kompozitní film, mající oddělené orientované whiskery na Cu–potaženém polyimidovém dočasném substrátu, byl vyroben, jak je popsáno výše. Pracovní elektrodová membrána byla vyrobena potažením hrotových jader vysokých ≤ 1 μm hmotou ekvivalentní tloušťce 200 nm Au odpařováním ve vakuu za tvorby katalyticky potažených whiskerů. Pomocná a referenční elektrodová membrána byly vyrobeny z nanostrukturních prvků nanesením na whiskerech 1–2 μm vysoké 200 nm Pt odpařováním ve vakuu. Pevným polymerním elektrolytem /SPE/ byl v tomto případě film Nafionu™117 /obchodně dostupný od Dupont/.

Tříelektrodový systém byl konstruován ze dvou 10 mm diskových řezů, oddělených od dočasného substrátu, nesoucího nanostrukturní prvky /potažené Au a Pt/. Tyto prvky byly vlisovány do

kousku filmu Nafionu™117 o rozměrech 1,5 cm x 3,5 cm tloušťky 0,028 cm za použití laboratorního lisu /Fred S.Carver Inc. Wabash, IN/ při teplotě 149 °C a silou 8,900 Newtonů /1 tuna/ po dobu asi 30 minut. Konfigurace senzoru – viz. obr. 3 – byla taková, že pracovní elektroda /prvky potažené Au/ a pomocná a referenční elektrody /Pt–potažené prvky/ byly na obrácených stranách filmu Nafionu™117, s referenční elektrodou právě za pracovní elektrodou a pomocnou elektrodou vedle referenční elektrody. Elektrický kontakt elektrod byl uskutečněn pomocí měděného drátu o průměru 0,3 mm. Celá struktura byla zapouzdřena pomocí vinylplastické elektrické pásky. Před pracovní elektrodou byl ponechán otvor o průměru 6 mm, umožňující expozici k plynnému analytu.

K měření výsledného proudu při expozici plynnému analytu a za udržování konstantního potenciálu mezi pracovní a referenční elektrodou byl použit potenciostat PAR model 273A /EG and G Priceton Applied Research, Princeton, NJ/. V tomto příkladě senzor byl vystaven vlivu 200 ppm NO_2 při 78% relativní vlhkosti za udržování přepětí –0,3 V mezi pracovní a referenční elektrodou. Proud NO_2 byl generován přídavkem čistého plynného NO_2 o průtoku 2 ml/min /Matheson, East Rutheford, N.J:/ k 10 l vzduchu/min při 78% relativní vlhkosti a 23 °C. Odezva senzoru je znázorněna na obr. 6. Senzor poskytl velkou a rychlou odezvu za dosažení stabilního proudu 0,75 μA přibližně za 1 min. Při odstranění NO_2 senzor se rychle vrátil na základní linii v době kratší než 1 minuta. Velikost signálu odpovídá citlivosti 13,4 μA $ppm^{-1}cm^{-2}$. Toto lze srovnat s hodnotou z literatury /Opekar 1992/ 0,26 μA $ppm^{-1}cm^{-2}$ pro Au čtvercovou mřížku, nalisovanou do filmu Nafionu™117, jako pracovní elektrodu za stejných podmínek relativní vlhkosti a přepětí. Tímto příkladem byla použitím nanostrukturní elektrodové membrány podle předloženého vynálezu citlivost zlepšena o faktor 51,5, nebo nad 5000 %.

Příklad 3

V tomto příkladě bylo přepětí +0,3 V aplikováno na pracovní elektrodu vzhledem k referenční a vzorek byl vystaven 200 ppm NO_2, ostatní podmínky byly stejné jako v příkladu 2. V tomto případě byla opět pozorována rychlá, reverzibilní odezva se stabilním signálem 0,14 mA. To odpovídá citlivosti 2,5 μA $ppm^{-1}cm^{-2}$. To lze přímo srovnat s literárním údajem 0,024 μA $ppm^{-1}cm^{-2}$ /Maclay a spol., 1988/, dosaženým pracovní elektrodou Au síto/Au prášek za stejných podmínek. Je dosaženo zlepšení citlivosti faktoru 104, nebo více než 10000 % vůči v oboru známým lisovaným elektrodovým systémům.

Příklad 4

V tomto příkladě byl stejný senzor jako v příkladech 2 a 3 vystaven plynnému proudu 10 ppm H_2S při udržování přepětí +0,3 V mezi pracovní a referenční elektrodou. Plynný proud 10 ppm H_2S byl generován mísením 0,2 l/min 500 ppm H_2S, stlačeného v lahvi, se vzduchem /Oxygen Services/ s 10 l/min vzduchu při 78% relativní vlhkosti a 23 °C. Byla pozorována rychlá a reverzibilní odezva se stabilním proudem 79 μA. To odpovídá citlivosti 28 μA $ppm^{-1}cm^{-2}$, faktoru 87,5 proti literárním údajům /Macly 1988/ 0,32 μA $ppm^{-1}cm^{-2}$ pro standardní Au–síto/Au–prášek elektrodu za ekvivalentních podmínek.

Příklad 5

Příklad 5 znázorňuje konstrukci nanostrukturní prvek/Nafion™117 film, kterou lze použít jako potenciometrický dvouelektrodový senzor vlhkosti, zvláště v inertních plynech, kde jsou obě elektrody vystaveny stejnému prostředí.
Plocha 2,5 cm čtverečního membrány Nafionu™117, jak byla užita v příkladu 2, byla použita k tvorbě dvouelektrodového senzoru lisováním za horka whiskerů, potažených Au na jedné

straně plochy a NiCr potažených whiskerů na straně druhé. Dva vzorky nanostrukturních whiskerů /o výšce 1 až 1,5 μm/ byly připraveny, jak je popsáno výše, na dočasném substrátu, tvořeném polyimidem, potaženým mědí, a potaženy rozprašováním Au na jedné straně a rozprašováním NiCr na straně druhé. Planární ekvivalent tloušťky potahů Au byl řádově 200 nm a potah NiCr byl číselně 220 nm. Nanostrukturní prvky, potažené Au, byly umístěny s prvky proti jedné straně Nafionu™117. Oba byly sendvičovány mezi větší listy 0,0048 cm silného polyimidu /pracovní pomůcka, použitá pro ochranu před lisovacími deskami/. Sendvičová konstrukce pak byla stlačena mezi lisovací desky Carver Laboratory stolního lisu po 15 sekund, při udržování lisovacích desek na teplotě 138 °C a celkové použité síle /dvě tuny/ 17,800 Newtonů.

Po lisování byl dočasný substrát čistě odloupnut z filmu Nafionu™117, za ponechání Au–potažených whiskerů v Nafionu™117 filmu. Tento postup byl opakován stlačením po dobu 20 sekund ke vložení whiskerů, potažených NiCr, na druhou stranu kusu filmu Nafionu™117. Z tohoto kusu byl vyříznut proužek 3 x 1 cm pro testování. Elektrický kontakt byl uskutečněn u každé strany pásku svorkou, mající pouze jednu vodivou čelist pro každou stranu. Elektromotorická síla /EMS/ potenciálně existovala mezi dvěma vodiči u vzorku ve vzduchu, Au–potažená strana byla pozitivní vzhledem ke straně potažené NiCr. Vzorek pak byl umístěn do utěsněného kontejneru, obsahujícího vlhký N_2 o průtoku 5 litrů/min. EMS byla sledována zapisovačem, mající vstupní inpedanci 2,5 MOhm, jako funkce relativní vlhkosti /% RH/ v vedeném těsněném kontejneru, měřenou General Eastern humidistatem. EMS se měnila téměř lineárně mezi 0 a 0,37 V s % RH mezi 10 % až 95 %, jak je znázorněno na obr. 7.

Příklady 6–24

Příklady 6–24 popisují alternativní konstrukci, kde nanostrukturní kompozitní elektroda je vnesena do povrchu propustného polymerního filmu v případě pracovní elektrody a nízkopropustného polymerního filmu v případě pomocné elektrody /viz obr. 4/. Senzory byly vyrobeny sendvičováním elektrolytové pasty mezi pracovní a pomocnou elektrodu. Elektrolytová pasta souvisela s aktivním povrchem každého nanostrukturního kompozitního filmu.

Příklad 6

Elektrolyt A

Membránové elektrody pro tuto konfiguraci byly konstruovány nanesením 5% hmotn. roztoku zapouzdřovacího polymeru na nanostrukturní prvky, obsahující potah 175 nm silný Pd na rostlicích whiskerů PR149 na dočasném substrátu, tvořeném polyimidem, potaženým Cu, jak je popsáno výše. Zapouzdřovací polymer pro pracovní elektrodu byl poly(trimethylsilylpropin/ /PT MSP/ /Huls Petrarch/. Zapouzdřovací polymer pro pomocnou elektrodu byl poly/ethylmethakrylát/, polymer s nižší propustností než PT MSP. Použitý objem roztoku zapouzdřovacího polymeru poskytl suchý film přibližně tloušťky 0,1 mm. Po odpaření rozpouštědla nanostrukturní kompozitní film byl sloupnut od dočasného substrátu, čímž exponoval Pd potažené nanostrukturní prvky na povrchu nanostrukturního kompozitního filmu. Elektrolytová pasta byla připravena přídavkem 0,5 ml konc. H_2SO_4 k 1 gramu polyethylenoxidu o mol.hmotn. 100 000.

Senzor pak byl sestaven následujícím způsobem /viz obr. 4/: Elektrický kontakt byl učiněn na disky pracovní a pomocné elektrody o průměru 10 mm použitím měděného drátu o průměru 0,3 mm se stopovým množstvím stříbrného nátěru /GC Electronics/. Malý O–kroužek o vnitřním průměru 6 mm byl naplněn elektrolytovou pastou a tyto dvě elektrody pak byly přilepeny /3M CA–4 kyanoakrylátové adhezivum/ /vystavené povrchy dovnitř/k obvodu O–kroužku, tak že je umožněn intimní kontakt nanostrukturního povrchu kompozitního filmu s elektrolytovou pastou.

K měření odezvy senzoru byl mezi vodiče senzoru zapojen 100 kOhm zátěžový odpor a napětí na tomto odporu jako následek proudového signálu bylo sledováno elektrometrem Keithley 197A. Vzorek pak byl vystaven 10 ppm H_2S při 10% relativní vlhkosti vzduchu při 23 °C. Proud H_2S byl generován mísením předem vytvořené směsi 500 ppm H_2S/stlačený vzduch /Oxygen Services/ v množství 0,2 l/min k 10 l/min vzduchu o relativní vlhkosti 10 %. Byla pozorována rychlá reverzibilní odezva na sirovodík se stabilní voltáží, odpovídající 0,032 mV.

Tabulka 1

Elektrolytová pasta

B 0,25 g $LiClO_4$, rozpuštěný v 0,25 ml vody čistoty pro HPLC, přidán k 1 g polyethylenoxidu o mol.hmotn. 100 000,

C 0,5 ml 85% H_3PO_4 přidán k 1 g polyethylenoxidu o mol.hmotn. 100 000,

D 0,25 g $C_6H_5SO_3H$ rozpuštěný v 0,25 ml vody pro HPLC byl přidán k 1 g polyethylenoxidu o mol.hmotn. 100 000,

E 0,26 g NH_4Cl rozpuštěný v 0,5 ml vody pro HPLC byl přidán ke 0,25 g polyethylenoxidu o mol.hmotn. 100 000.

Příklady 7–24

Elektrody a konstrukce senzorů pro tyto příklady byly připraveny podle příkladu 6. Různé elektrolytové pasty, použité při konstrukci těchto senzorů, jsou uvedeny výše v tabulce 1. Tyto senzory byly hodnoceny s různými plyny. Všechny tyto plyny byly ředěny na hodnotu 10 ppm ve vzduchu o 10% relativní vlhkosti, 23 °C a průtoku 10 l/min. výsledky jsou shrnuty v tabulce 2.

Tabulka 2

Příklad	elektrolyt	plyn	signál /mV/
7	B	NO_2	0,2
8	B	H_2S	0,005
9	B	SO_2	0,02
10	B	NH_4	0,003
11	B	Cl_2	0,048
12	B	HCl	0,086
13	B	CO	0,004
14	C	H_2S	0,086
15	C	Cl_2	0,008
16	C	HCl	0,008
17	D	H_2S	0,012
18	D	CO	0,004
19	D	NO_2	0,003
20	E	H_2S	0,04
21	E	SO_2	0,1
22	E	NH_4	0,01
23	E	CO	0,002
24	E	Cl_2	0,004

Příklad 25

V tomto příkladu byl senzor konstruován inkubací vzorku vytvrzený polymer/elektroda v roztoku elektrolytu a následným odstranění rozpouštědla. Nanostrukturní prvky byly stejné jako ty, které jsou popsány v příkladu 1.

Složení vytvrditelného polymeru bylo 2 gramy polytetrahydrofuranu o mol.hmotn. 2000, rozpuštěného ve 2 ml THF, 10 µl dibutyl_cín–laurátu jako katalyzátoru a 0,5 ml Desmaduru™N100 druhu izokyanátu. Přibližně 0,1 ml tohoto roztoku bylo vytvrzováno mezi dvěma disky o průměru 10 mm dočasného substrátu, nesoucími nanostrukturní prvky po dobu asi 1 hodiny při 23 °C. Po odstranění dočasného substrátu vysušené a vytvrzené vzorky, mající nanostrukturní prvky na každé straně disku, byly inkubovány v 5% hmotn. roztoku a ponechány vysušit. Elektrický kontakt těchto dvou elektrod byl zprostředkován použitím měděného drátu o průměru 0,3 mm a senzor byl pak zapouzdřen pomocí vinylové elektrické pásky, přičemž byl ponechán otvor o průměru 6 mm pro expozici pracovní elektrody. Vzorek pak byl vystaven proudu vzduchu 10 l/min s obsahem 10 ppm H_2S o relativní vlhkosti 57 % při 23 °C. Dosáhlo se rychlé (pod 1 min) reverzibilní odezvy 0,1 µA.

Alternativní provedení předloženého vynálezu zahrnují

i) nanostrukturní kompozitní film, obsahující

a) množství nanostrukturních prvků, kde nanostrukturní prvky jsou jehlicovité, oddělené, orientované, submikroskopické, dvousložkové struktury, tvořené whiskery, potaženými vodivým materiálem (který je s výhodou katalyticky aktivní), a

b) zapouzdřovací vrstvu, kde jeden konec každého nanostrukturního prvku je uložen v zapouzdřovací vrstvě a druhý konec každého nanostrukturního prvku je součástí prvního povrchu zapouzdřovací vrstvy, takže první povrch je vodivý;

ii) nanostrukturní kompozitní film podle provedení i), kde whiskery jsou orientovány jednosměrně kolmo k povrchu filmu;

iii) nanostrukturní kompozitní film podle provedení i), kde katalyticky aktivní materiál je vybrán ze skupiny, zahrnující vodivé kovy, polokovy a polovodiče;

iv) nanostrukturní kompozitní film podle provedení i), ve kterém zapouzdřovacím materiálem je pevný elektrolyt;

v) nanostrukturní kompozitní film podle provedení iv), ve kterém zapouzdřovacím materiálem je iontovýměnný perfluorovaný sulfonátový polymer;

vi) nanostrukturní kompozitní film podle provedení i), kde elektrolyt je rozpuštěn v zapouzdřovacím materiálu;

vii) nanostrukturní elektrodová membrána, obsahující nejméně jednu sadu nanostrukturních prvků, kde jeden konec každého nanostrukturního prvku je umístěn v části zapouzdřovacího pevného elektrolytu a druhý konec každého nanostrukturního prvku je součástí prvního povrchu zapouzdřovacího pevného elektrolytu.;

viii) nanostrukturní elektrodová membrána podle provedení vii), dále obsahující druhou sadu nanostrukturních prvků, uložených v zapouzdřovacím pevném elektrolytovém polymeru tak, že první sada a druhá sada nanostrukturních prvků jsou umístěny na opačných površích zapouzdřovacího pevného elektrolytového polymeru;

ix) nanostrukturní elektrodová membrána podle provedení viii), ve které první sada nanostrukturních prvků je potažena katalyticky aktivním materiálem odlišným od katalyticky aktivního materiálu druhé sady nanostrukturních prvků;

x) nanostrukturní kompozitní film podle provedení i), dále obsahující množství nanostrukturních prvků, uložených v povrchu opačném k povrchu prvnímu tak, že oba povrchy zapouzdřovací vrstvy jsou vodivé;

xi) nanostrukturní elektrodová membrána podle provedení vii), dále obsahující druhou sadu nanostrukturních prvků, uložených v části povrchu opačného k povrchu prvnímu tak, že oba povrchy zapouzdřovacího pevného elektrolytu jsou vodivé;

xii) nanostrukturní elektrodová membrána podle provedení xi), dále zahrnující třetí sadu nanostrukturních prvků, uložených buď v prvním povrchu nebo ve druhém povrchu zapouzdřovacího pevného elektrolytu tak, že vzniknou tři vodivé plochy, totiž dvě vodivé plochy na prvním povrchu a jedna vodivá plocha na druhém povrchu zapouzdřovacího pevného elektrolytu.

Různé modifikace a změny v tomto vynálezu budou zřejmé odborníkům v tomto oboru. Dále je třeba chápat, že vynález není omezen na ilustrativní provedení uvedená výše. Všechny citované publikace a patenty jsou zde uvedeny náhradou za přenesení celého jejich obsahu do popisu tohoto vynálezu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Elektrochemický článek, **vyznačující se tím**, že obsahuje

pracovní elektrodu, obsahující vrstvu prvního zapouzdřovacího materiálu (37), v němž je uložena první sada nanostrukturních prvků (33), přičemž jeden konec každého nanostrukturního prvku (33) je uložen ve vrstvě prvního zapouzdřovacího materiálu (37) a druhý konec každého nanostrukturního prvku (33) je součástí prvního povrchu vrstvy prvního zapouzdřovacího materiálu (37) tak, že tento povrch je vodivý;

protielektrodu, obsahující vrstvu druhého zapouzdřovacího materiálu (38), v němž je uložena druhá sada nanostrukturních prvků (32), přičemž jeden konec každého nanostrukturního prvku (32) je uložen ve vrstvě druhého zapouzdřovacího materiálu (38) a druhý konec každého nanostrukturního prvku (32) je součástí prvního povrchu vrstvy druhého zapouzdřovacího materiálu (38) tak, že tento povrch je vodivý; a

alespoň jeden elektrolyt, který je v těsném styku s vodivými povrchy obou sad nanostrukturních prvků (33, 32) pracovní elektrody a protielektrody.

2. Elektrochemický článek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že alespoň jedna sada nanostrukturních prvků (33, 32) je tvořena submikroskopickými dvousložkovými strukturami z whiskerů, potažených elektricky vodivým materiálem.

3. Elektrochemický článek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že alespoň jedna sada nanostrukturních prvků (33, 32) je tvořena submikroskopickými jednosložkovými strukturami elektricky vodivého materiálu.

4. Elektrochemický článek podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že první a druhý zapouzdřovací materiál (37, 38) mají různou propustnost pro ionty a molekuly.

5. Elektrochemický článek podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že dále obsahuje vrstvu třetího zapouzdřovacího materiálu, v němž je uložena třetí sada nanostrukturních prvků.

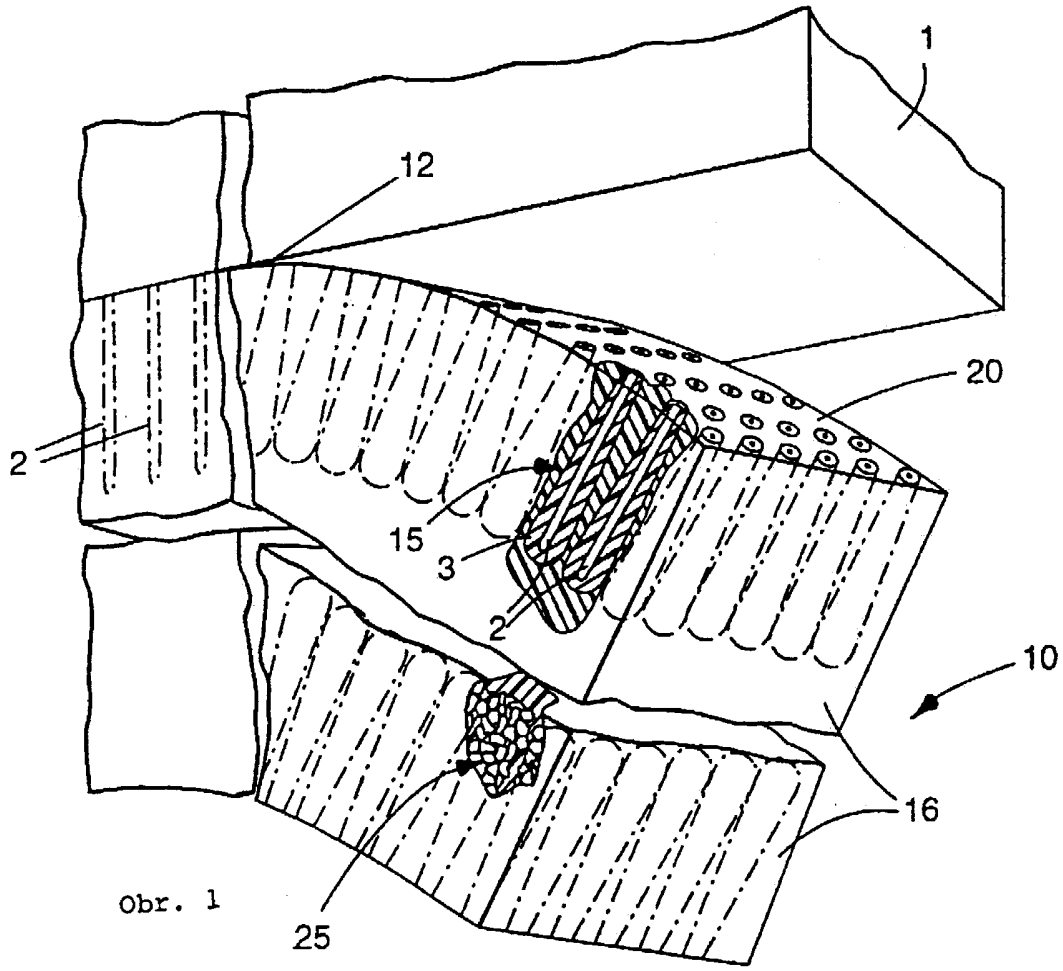
6. Elektrochemický článek podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že elektrolytem je kapalný, pastovitý nebo gelovitý elektrolyt.

7. Elektrochemický článek podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že elektrolytem je pevný elektrolyt.

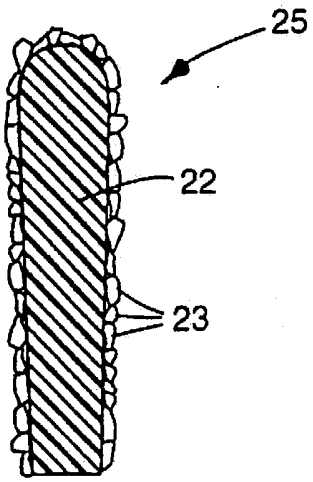
8. Elektrochemický článek podle některého z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že dvě sady nanostrukturních prvků (33, 32) jsou tvořeny submikroskopickými dvousložkovými strukturami z whiskerů, potažených elektricky vodivým materiálem.

9. Elektrochemický článek podle některého z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že dvě sady nanostrukturních prvků (33, 32) jsou tvořeny submikroskopickými jednosložkovými strukturami elektricky vodivého materiálu.

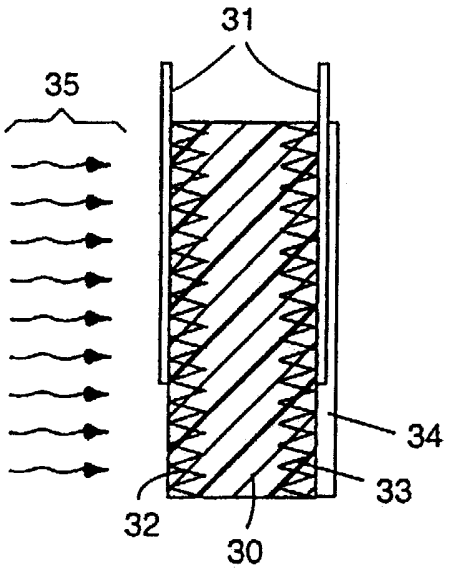
4 výkresy



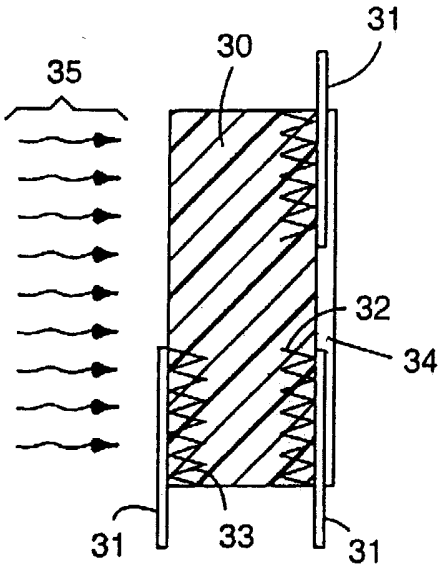
Obr. 1



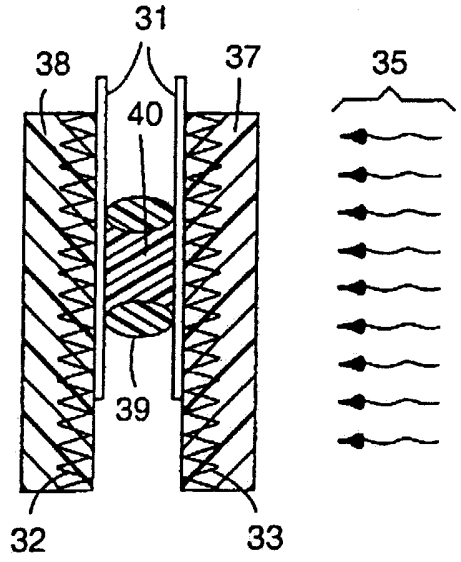
Obr. 1A



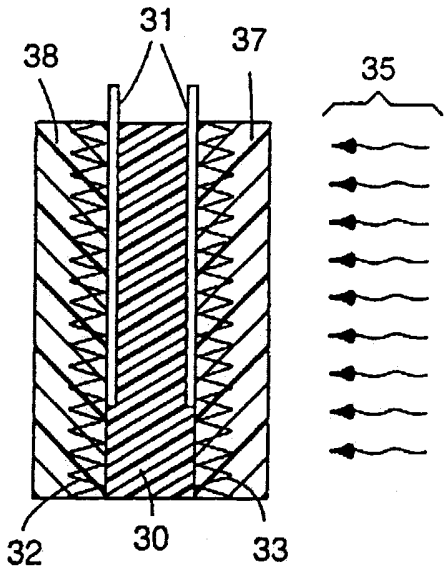
Obr. 2



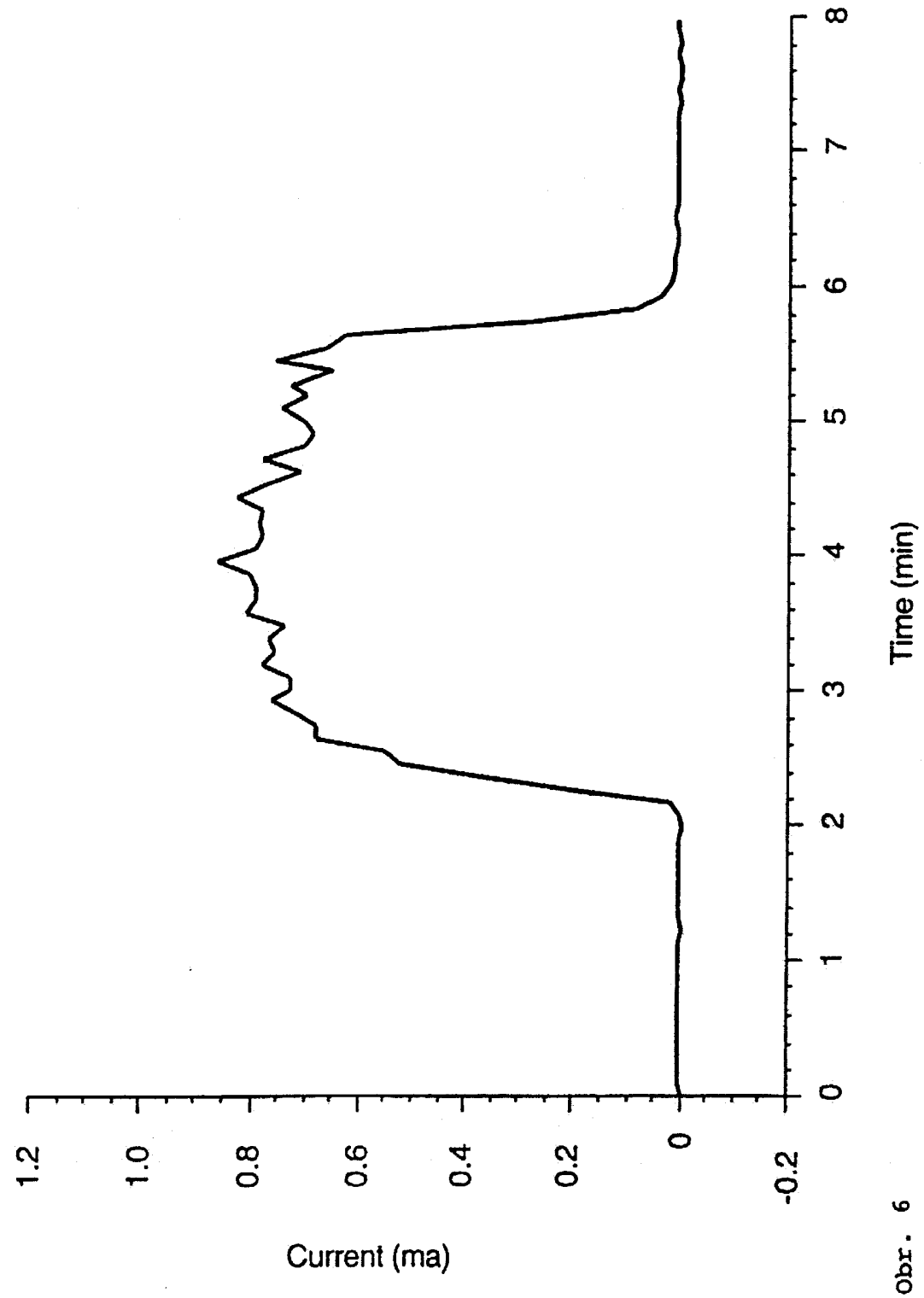
Obr. 3



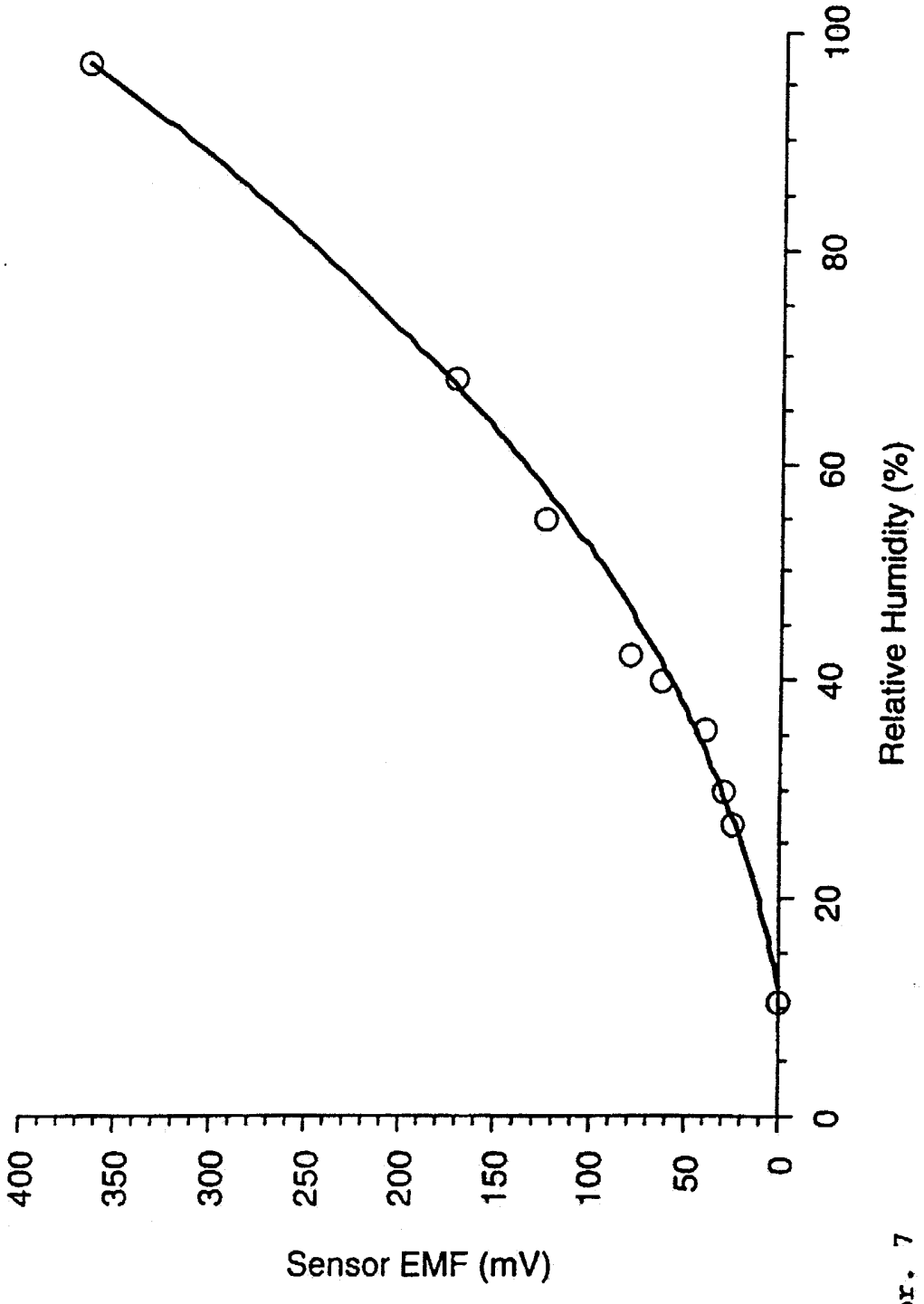
Obr. 4



Obr. 5



Obr. 6



Obr. 7

Konec dokumentu