



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259810
(11) (B1)

[22] Přihlášeno 04 07 86
[21] (PV 5111-86.K)

(51) Int. Cl.⁴
B 01 J 47/12
C 25 B 11/04

[40] Zveřejněno 15 03 88

[45] Vydáno 15 03 89

(75)

Autor vynálezu

DOUSEK FRANTIŠEK RNDr. CSc., PRAHA

[54] Způsob vytváření pevně lpících tenkých vrstev uhlíku

1

2

Předmětem řešení je způsob vytváření pevně lpících tenkých vrstev z elektronicky vodivého reaktivního uhlíku vykazujícího vysoký specifický povrch a iontoměničové vlastnosti. Na danou podložku se nejprve nanese vrstva perfluorovaného ethylenu nebo perfluorovaného ionomeru, popřípadě jejich solí, která se pak reakcí s amalgamem alkalického kovu, s výhodou lithia, přemění při teplotě do 300 °C na směs polymerního uhlíku a fluoridu alkalického kovu. Postup se provádí v inertním prostředí. Vniklá na podložce pevně lpící vrstva je svými vlastnostmi předurčena k použití jakožto materiál pro chemicky modifikované elektrody.

Předmětem vynálezu je způsob vytváření pevně lpících tenkých vrstev z elektronicky vodivého reaktivního uhlíku, vykazujícího vysoký specifický povrch a iontoměničové vlastnosti.

Při přípravě chemicky modifikovaných elektrod se v řadě případů používá jako výchozího materiálu různých forem uhlíku (grafit, saze, pyrolytický uhlík, skelný uhlík), který se chemicky zpracovává za účelem získání vhodných katalytických vlastností, ovlivňujících žádaným způsobem průběh elektrodových reakcí. Často je žádoucí, aby tyto materiály byly nanášeny v tenké vrstvě na vhodnou podložku, případně elektronicky vodivé, například kovové nebo uhlíkové. Přitom je nevýhodné, že jednak soudržnost vlastní vrstvy uhlíkatého materiálu je malá a jednak že tato vrstva špatně lpí na podložce a při použití elektrody z ní odpadává. Nevýhodou je rovněž, že dosud běžně používané formy uhlíku mají poměrně malý specifický povrch a jsou chemicky málo reaktivní, musí být proto před chemickou modifikací různými způsoby aktivovány.

Ukázalo se proto výhodné a prospěšné, aby byl vyřešen pracovní postup, který odstraňuje zmíněné nevýhody, zejména který umožní vytváření tenkých, k podložce pevně lpících vrstev uhlíku, vykazujících elektronovou vodivost, dostatečnou chemickou reaktivitu, vysoký specifický povrch a/nebo iontoměničové vlastnosti. Uvedených cílů je dosaženo způsobem podle vynálezu, jehož podstatou je způsob práce, při kterém se na danou podložku nanese nejprve vrstva perfluorovaného ethyleny (Teflon, Teflex) nebo perfluorovaného ionomeru (Nafion), popřípadě jejich solí, která se pak reakcí s amalgamem alkalického kovu, s výhodou lithia, přemění při teplotě do 300 °C na směs polymerního uhlíku a fluoridu alkalického kovu. Postup se s výhodou provádí v inertním prostředí.

Reakcí perfluorovaných ethylenů a jejich kopolymerů, sulfonovaných a/nebo karboxylovaných ionomerů, popřípadě jejich solí s amalgamem alkalických kovů vzniká směs fluoridu alkalického kovu a chemicky vysoce reaktivního polymerního uhlíku. Tato redukční reakce má elektrochemický charakter a proniká s časem rovnoměrně do hloubky vrstvy polymeru podle parabolického zákona $d = k \cdot t^{1/2}$, kde d je tloušťka zreagované vrstvy polymeru v čase t , k je konstanta závislá jen na teplotě a druhu alkalického kovu, tento zákon umožňuje řízeně proreagovat danou vrstvu polymeru do žádané hloubky. V prvním kroku reakce vzniká řetězec uhlíku s sp-hybridizovanými vazbami polykumulenového či polyacetylenového typu, který je tak vysoce reaktivní, že řetězce reagují za laboratorní teploty ihned navzájem a vytvářejí tak dvoj- až tříčlenné planární purhy šestičlenných kruhů (monovrstva), které jsou vzájemně prosto-

rově provázené pevnými kovalentními vazbami do uhlíkové makromolekuly. Tento uhlíkový skelet má takový prostorový rozsah, že vrstvy až do tloušťky kolem 5 až 10 μm jsou dobře soudržné. Vysoká reaktivita uhlíku v sp-stavu se také uplatní příznivě v okamžiku, kdy redukční reakce pronikne vrstvou polymeru až k podložce, na kterou byl polymer nanášen: reaktivní uhlíkové atomy se chemicky naváží prostřednictvím radikálových center a/nebo nenasyčených vazeb skeletu na povrchové atomy a/nebo na sloučeniny na povrchu podložky, například na kovové oxidy nebo na navysycené vazby povrchových atomů či nestechiometrických sloučenin. Tím je realizováno pevné spojení uhlíkové vrstvy s podložkou, které je elektronově vodivé. Takto vzniklý polymerní uhlík tvoří tedy v produktech reakce vlastní skelet, polymerní makromolekulu, obsahující stále ještě v průměru na každých šest atomů uhlíku jedno radikálové centrum a jednu reaktivní organokovovou vazbu uhlík-alkalický kov. Dále je v tomto skeletu ještě přítomno kolem 5 % uhlíkových atomů v sp-stavu jako residium těch, které vznikly in statu nascendi. Vzniklý skelet má tedy i nadále vysokou chemickou reaktivitu využitelnou pro chemické modifikace. I pouze za laboratorní teploty je schopen vázat chemicky až 15 atom. % heteroatomů, například kyslíku, síry, bromu, dusíku, amoniaku, čímž vznikají sloučeniny schopné dalších chemických reakcí například se sloučeninami olova, s Grignardovými sloučeninami apod. Navíc se tento polymerní uhlík vyznačuje elektronovou vodivostí, vysokým specifickým povrchem okolo 3000 m^2/g a v případě, že prekurzorem reakce je ionomer, také iontoměničovými vlastnostmi. Všechny tyto vlastnosti jej předurčují k použití jakožto materiálu pro chemicky modifikované elektrody.

Výhody tohoto řešení jsou ilustrovány následujícími příklady provedení, které objasňují podstatu vynálezu, aniž by jej jakýmkoliv způsobem omezovaly.

Příklad 1

Na kovarové podložce kruhového tvaru o průměru 1 mm byla vytvořena vrstva polytetrafluorethyleny 5 μm silná [odpařením a vysušením ve vakuu při teplotě 350 °C příslušného množství vodní suspenze Teflonu — Fluon GP-1, Anglie], načež byla tato vrstva zreagována působením 100 g amalgamu lithia o koncentraci 0,04 hmot. % Li při teplotě 100 °C ve vakuu. Ukončení reakce neboli proniknutí reakce k podložce bylo možno indikovat vznikem elektrického kontaktu mezi vrstvou reakčních produktů a kovarovou podložkou. Z takto vzniklé vrstvy byl pak vodou vymyt veškerý fluorid lithný, takže na podložce zbyla jen uhlíková vrstva, ve které se při laboratorní teplo-

tě chemicky navázalo 18 hmot. % kyslíku. Tato vrstva lpěla k podložce tak pevně, že mohla být odstraněna jen mechanickým obroušením.

Příklad 2

Bylo postupováno jako v příkladě 1, jen s tím rozdílem, že na kovarovou podložku byla nanášena vrstva perfluorovaného sulfonovaného ionomeru (odpařením roztoku tohoto ionomeru v hexamethylfosfortriamidu nebo dimethylacetamidu). Byla opět získána pevně lpící elektronově vodivá vrstva uhlíku, která kromě vysoké chemické

reaktivity a vysokého specifického povrchu měla navíc iontoměničové vlastnosti.

Příklad 3

Bylo postupováno jako v příkladě 1 a 2, jen s tím rozdílem, že jako materiálu pro podložku bylo použito grafitu. Vznikla pevně lpící vrstva s obdobnými vlastnostmi.

Příklad 4

Bylo postupováno jako v příkladu 2, jen s tím rozdílem, že jako materiálu pro podložku bylo použito skelného uhlíku. Výsledek byl obdobný.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob vytváření pevně lpících tenkých vrstev z elektronicky vodivého reaktivního uhlíku vykazujícího vysoký specifický povrch a iontoměničové vlastnosti, vyznačený tím, že se nejprve na podložku nanese vrstva polytetrafluorethylenu a/nebo perfluorovaného sulfonovaného a/nebo karboxylovaného ionomeru, popřípadě jejich solí, na-

čež se na tuto vrstvu působí amalgamem alkalického kovu při teplotě do 300 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že amalgam alkalického kovu je roztok alkalického kovu, s výhodou lithia, ve rtuti, nasycený za dané teploty.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se pracuje v inertní atmosféře.