



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258526

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

B 01 J 47/12

(22) Přihlášeno 04 07 86

(21) PV 5110-86.I

(40) Zveřejněno 17 12 87

(45) Vydáno 15 03 89

(75)

Autor vynálezu

DOUSEK FRANTIŠEK RNDr. CSc., KAVAN LADISLAV RNDr. CSc.,
WEBER JAN RNDr. CSc., PRAHA

(54) Způsob úpravy perfluorovaných iontoměničových kopolymerů, zejména jejich povrchu

Řešení se týká způsobu úpravy perfluorovaných iontoměničových kopolymerů, sulfonovaných a/nebo karboxylovaných a jejich solí, zejména potom jejich povrchu. Předmět řešení umožňuje upravit chemicky nebo fyzikálně povrch těchto kopolymerů a jejich solí do požadované hloubky na kompaktní křehkou vrstvu, mající elektrickou vodivost, vysoký specifický povrch okolo 3 000 m²/g, na který mohou být naadsorbovány katalyticky účinné látky, vysokou chemickou reaktivitu a iontoměničové schopnosti. Úprava se provádí reakcí těchto kopolymerů a jejich solí s amalgamy alkalických kovů při teplotě do 200 °C v inertním prostředí. Pro své vlastnosti jsou tyto upravené kopolymery a jejich soli používány především jako elektrody pro účely elektrokatalýzy.

Předmětem vynálezu je způsob úpravy perfluorovaných iontoměničových kopolymerů, sulfonovaných a/nebo karboxylovaných a jejich solí, zejména pak jejich povrchu.

Tyto sulfonované a/nebo karboxylované perfluorované kopolymery a jejich soli (obchodní název firmy Du Pont de Nemours and Co., USA = Nafion) jsou chemicky velmi stálé ionomery čili polymery obsahující iontové skupiny, které jsou v elektrochemii využívány zejména jako separátory v elektrolyzérech solanky, v kyslíkovodíkových palivových člancích jako pevný elektrolyt, při úpravách lázní pro galvanické chromování a k přípravě chemicky modifikovaných elektrod.

V řadě případů aplikací je třeba na povrch membrány z těchto kopolymerů nanést katalyticky účinné vrstvy nebo elektronově vodivé povlaky. To se až dosud řešilo převážně vakuovým napařováním kovů. Tím vznikají povlaky sice dobře vodivé, ale o poměrně malém specifickém povrchu, což je pro účely katalýzy nevýhodné. Rovněž výběr materiálů vhodných k nanášení povlaků touto technologií je omezen.

Ukázalo se proto prospěšné a výhodné, aby byl vyřešen pracovní postup, který odstraní zmíněné nevýhody, zejména který umožní, aby povrch těchto kopolymerů byl chemicky a/nebo fyzikálně změněn do požadované hloubky tak, aby bylo možné získat povlaky elektronicky vodivé, katalyticky účinné, případně o velkém specifickém povrchu.

Uvedených cílů bylo dosaženo tímto vynálezem způsobu úpravy perfluorovaných iontoměničových kopolymerů, sulfonovaných a/nebo karboxylovaných a jejich solí, zejména pak jejich povrchu.

Obdobný typ reakce ze jiných podmínek byl popsán pro polytetrafluoretylen v AO 173 786 z 3.10.1973 autory Janstou a Douskem.

Bylo zjištěno, že úprava povrchu je možná i u perfluorovaných iontoměničových kopolymerů, sulfonovaných a/nebo karboxylovaných a jejich solí reakcí s amalgamy alkalických kovů a to i se zředěnými, např. při teplotě 20 °C, přičemž reakce mající elektrochemický charakter, proniká s časem do hloubky membrány 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.

Na základě této zákonitosti a experimentálně zjištěné konstanty k pro dané podmínky je možné řízeně proreagovat kopolymer do předem zjištěné žádané hloubky. Polymer na povrchu membrány se tak reakcí změní na kompaktní, pevně lpící vrstvu reakčních produktů, obsahující polymerní, elektronicky vodivý uhlík ve směsi s fluoridem alkalického kovu, polymerní uhlík, tvořící samostatný skelet v reakčních produktech, se kromě elektrické vodivosti dále vyznačuje vysokým specifickým povrchem okolo 3 000 m²/g, na který mohou být naadsorbovány např. katalyticky účinné látky, dále vysokou chemickou reaktivitou, která umožňuje jeho další chemické úpravy za účelem získání žádaných katalytických vlastností.

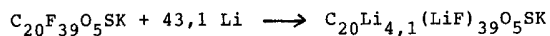
Katalytické účinky této vrstvy jsou ovšem výrazně podporovány zmíněným vysokým specifickým povrchem takto získaného uhlíku. Jelikož zmíněná reakce ponechává sulfoskupiny resp. karboxyskupiny v původním polymeru nedotčené a jelikož tyto jsou rovněž součástí reakčních produktů, získává tak polymerní uhlík další důležitou přednost a to iontoměničové schopnosti. Jeho elektronická vodivost se pak příznivě projeví při použití této vrstvy jako elektrody, zejména pro účely elektrokatalýzy.

Výhody tohoto řešení jsou zřejmé z následujících příkladů provedení, které objasňují podstatu vynálezu, aniž by jej jakýmkoliv způsobem omezovaly.

P ř í k l a d 1

Sulfonovaný perfluorovaný iontoměničový kopolymer (Nafion 117) ve formě fólie 10x15x0,19 mm

byl čištěn po dobu 5 až 10 min v konc. kyselině dusičné za varu, odmašťován 30 min při teplotě 100 °C v roztoku 2N hydroxidu draselného a vysušen při teplotě 180 °C a tlaku 1,3 MPa. Takto upravená fólie byla zatavena do evakuované skleněné ampule spolu se 100 g lithiového amalgamu o koncentraci 0,04 hmot. % Li. Teplota látek v ampuli byla udržována na 25 °C. Probíhala elektrochemická redukce sulfonovaného perfluorovaného iontoměničového kopolymeru lithiem podle celkové rovnice



pronikající rovnoměrně do hloubky podle zmíněného parabolického zákona $d = k \cdot t^{1/2}$, kde $k = 0,92 \pm 0,06 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1/2}$ a pokrývající povrch membrány pevně lpící, kompaktní křehkou vrstvou výše zmíněných vlastností.

P ř í k l a d 2

Bylo postupováno jako v příkladu 1, avšak s tím rozdílem, že reakce sulfonovaného perfluorovaného iontoměničového kopolymeru s amalgamem lithia probíhala při 100 °C. Reakce se řídila stejnými zákonitostmi a její rychlostní konstanta byla $k = 6,9 \pm 0,4 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1/2}$.

P ř í k l a d 3

Bylo postupováno jako v příkladu 1, jen s tím rozdílem, že reakce byla provedena se sodnou solí sulfonovaného perfluorovaného iontoměničového kopolymeru (Nafion 125). Reakce se opět řídila stejnými zákonitostmi.

P ř í k l a d 4

Bylo postupováno analogicky jako v příkladě 2, jen s tím rozdílem, že reakce byla provedena s draselnou solí sulfonovaného a karboxylovaného perfluorovaného kopolymeru. Membrána byla vyztužena teflonovou sítkou. Reakce se opět řídila stejnými zákonitostmi.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob úpravy perfluorovaných iontoměničových kopolymerů sulfonovaných a/nebo karboxylovaných a jejich solí, zejména pak jejich povrchu vyznačený tím, že se úprava provádí působením amalgamu alkalického kovu při teplotě do 200 °C.

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

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se pracuje v inertním prostředí.