



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **110258** (13) **C2**
(51) МПК
C25D 3/60 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2014 02414</p> <p>(22) Дата подання заявки: 11.03.2014</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.12.2015</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 25.09.2015, Бюл.№ 18</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.12.2015, Бюл.№ 23</p>	<p>(72) Винахідник(и): Майзеліс Антоніна Олександрівна (UA), Байрачний Борис Іванович (UA), Трубікова Лариса Валентинівна (UA), Артеменко Валентина Мефодіївна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: SU 639967 A, 30.12.1978 MD 2913 F1, 30.11.2005 WO 2014022002 A, 06.02.2014 JPS 6026691 A, 09.02.1985 CN 102443827 A, 09.05.2012 GB 525364 A, 27.08.1940</p>
---	--

(54) СПОСІБ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТЯ ДІОКСИДОМ ОЛОВА, ЩО ЛЕГОВАНЕ СУРМОЮ, НА ТИТАНІ

(57) Реферат:

Винахід належить до області гальваностегії, а саме діоксидолов'яного покриття, що леговане сурмою, на титані. Оловосурм'яне покриття електроосаджують в електроліті, що містить іони олова, сурми, пірофосфату і тартрату, при періодичній зміні катодних густин струму від 30-60 А/м² протягом 50-150 с до 200-250 А/м² протягом 60-120 с, на підшар сплаву, що електроосаджують у ванні уловлювання електроліту при катодній густині струму 20-25 А/м², оловосурм'яне покриття сушать і окислюють у ванні уловлювання електроліту з додаванням гідроксиду калію до рН 9,0-9,5 при анодній густині струму 80-100 А/м². Технічний результат: ресурсозбереження і підвищення стійкості при експлуатації.

UA 110258 C2

Винахід належить до області гальваностегії, зокрема до нанесення багат шарових покриттів, у складі яких періодично чергуються шари металів (сплаву олово-сурма) і їх суміші з гідроксидами. Леговані сурмою діоксидолов'яні покриття використовують як робочі покриття сенсорів, електродів акумуляторів, суперконденсаторів, покриттів з сонцезахисними властивостями і високою відбивною здатністю. На титані леговане діоксидолов'яне покриття, що має високу перенапругу виділення кисню, осаджують для виготовлення малозношуваних анодів, які використовують в електрохімічних процесах знешкодження стічних вод від органічних речовин, наприклад, фенолів.

Леговані сурмою діоксидолов'яні покриття осаджують методами розпилювання, піролізом, хімічним осадженням з газової фази. Як правило, у такий спосіб осаджують тонкі плівки покриття. Більш товсті покриття для малозношуваних анодів отримують багатократним нанесенням шарів хімічних сполук олова і сурми зануренням [1] або їх оксидів "малярним пензлем" [2] на основу з титану і термічної обробкою кожного шару. Однак ці покриття не мають міцного зчеплення з основою, тому швидко руйнуються.

Кращу міцність зчеплення з титановою основою мають леговані сурмою діоксидолов'яні покриття, що отримують за участю електрохімічних стадій, наприклад, за способом, за яким з неводного розчину електрохімічно осаджують підшар сплаву олово-сурма, термооброблюють і потім формують покриття методом багатократного нанесення на поверхню сполук олова і сурми з неводного розчину та їх термообробки [3]. Однак при реалізації способу використовують небезпечні органічні розчинники, досить високі витрати електроенергії на термообробку.

Найбільш близьким технічним рішенням є спосіб [4], за яким спочатку електрохімічно осаджують багат шарове оловосурм'яне покриття, для чого титанову основу покривають катодно в розчині сірчаної кислоти, що містить іони олова, і потім в розчині цитратної кислоти, що містить іони сурми, при однакової густині струму 10 мА/см^2 і температурі $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Іони олова і сурми відновлюються на катоді з утворенням шарів олова і сурми роздільно. Термін осадження контролюється таким чином, щоб забезпечити мольне відношення олова до сурми рівним 94:6. Така процедура повторюється 5 разів. Електрод з покриттям термооброблюють при $550 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3 годин, щоб отримати леговане сурмою діоксидолов'яне покриття.

Спосіб дозволяє з використанням водних розчинів отримати також міцне зчеплене покриття легованим сурмою діоксидом олова. Однак в процесі термічної обробки протягом 3 годин на поверхні титану утворюється плівка діоксиду титану. При експлуатації такого електроду росте його електричний опір, знижується стійкість у різних середовищах. Крім того, операція термообробки пов'язана зі значними витратами електроенергії а для електроосадження шарів олова і сурми необхідні роздільні гальванічні ванни зі своїми системами промивних ванн.

Задачею, що розв'язується даним винаходом, є ресурсозбереження і підвищення стійкості при експлуатації титанових електродів з легованим сурмою діоксидолов'яним покриттям.

В основу винаходу поставлена задача створення способу електрохімічного формування діоксидолов'яних покриттів, що леговані сурмою, на титані електроосадженням багат шарового оловосурм'яного покриття з подальшим його окисленням.

Для рішення поставленої задачі запропонований спосіб, за яким оловосурм'яне покриття електроосаджують в електроліті, що містить іони олова, сурми, пірофосфату і тартрату, при періодичній зміні катодних густин струму від $30\text{-}60 \text{ А/м}^2$ протягом $50\text{-}150 \text{ с}$ до $200\text{-}250 \text{ А/м}^2$ протягом $60\text{-}120 \text{ с}$, на підшар сплаву, що електроосаджують у ванні уловлювання електроліту при катодній густині струму $20\text{-}25 \text{ А/м}^2$, оловосурм'яне покриття сушать і окислюють у ванні уловлювання електроліту з додаванням гідроксиду калію до рН $9,0\text{-}9,5$ при анодній густині струму $80\text{-}100 \text{ А/м}^2$.

Процес здійснюють у такий спосіб. Підготовлені титанові пластини завантажують на катодну штангу ванни уловлювання електроліту, що є розведеним пірофосфатно-тартратним електролітом. Наносять підшар сплаву олово-сурма при густині струму $20\text{-}25 \text{ А/м}^2$. Потім в робочій ванні з пірофосфатно-тартратним електролітом, що містить іони олова, сурми, пірофосфату і тартрату, електроосаджують багат шарове покриття при періодичній зміні катодних густин струму від $30\text{-}60 \text{ А/м}^2$ протягом $50\text{-}150 \text{ с}$, для осадження шарів сплаву олово-сурма, до $200\text{-}250 \text{ А/м}^2$ протягом $60\text{-}120 \text{ с}$, для осадження шарів суміші металів з їх гідроксидами. Отримане олово-сурм'яне покриття сушать на повітрі і завантажують на анодну штангу ванни уловлювання електроліту, в яку додають гідроксид натрію до рН $9,0\text{-}9,5$, при анодній густині струму $80\text{-}100 \text{ А/м}^2$. Отримане леговане сурмою діоксидолов'яне покриття промивають в останніх ваннах промивки системи промивних ванн.

При виконанні сукупності зазначених операцій експериментально виявлено, що умови електролізу, які створилися при нанесенні підшару сплаву з розчину ванни уловлювання пірофосфатно-тартратного електроліту і багат шарового оловосурм'яного покриття з

пірофосфатно-тарtratного електроліту при періодичній зміні катодної густини струму з діапазону осадження шарів сплаву до діапазону осадження шарів суміші металів і гідроксидів, з подальшим анодним окисленням покриття в розчині ванни уловлювання, дозволяють формувати міцно зчеплене з титановою основою і більш стійке при експлуатації леговане сурмою діоксидолов'яне покриття при економії води і електроенергії.

У технічному плані відмінною рисою пропонованого винаходу є те, що при електроосадженні багат шарового оловосурм'яного покриття чергуються не шари олова і сурми, які осаджують в окремих ваннах з промиванням кожного у системі промивних ванн, а шари сплаву олово-сурма, при меншій густині струму, і шари суміші металів і їх гідроксидів, при більшій густині струму, в одній ванні, що має інші сполуки олова і сурми (не сульфатні олова і цитратні сурми, а пірофосфатно-тарtratні олова і сурми). Багат шарове покриття осаджують не безпосередньо на титан, але на підшар сплаву олово-сурма, що осаджений у ванні уловлювання системи промивних ванн, розчин яких є розведеним електролітом, тобто має той же самий якісний склад, що і електроліт, і не вимагає промивання. Окислення олово-сурм'яного покриття до легованого сурмою діоксидолов'яного покриття здійснюється не термолізом, а електрохімічно, на аноді підлученої ванни уловлювання.

Відоме гальванічне осадження сплаву олово-сурма з пірофосфатно-тарtratного електроліту [5], використання підшару сплаву олово-сурма для більш міцного зчеплення олово-сурм'яного покриття з титановою основою при формуванні легованого сурмою діоксидолов'яного покриття [3], періодичне чергування шарів металів і їх гідроксидів при формуванні каталітично активних покриттів, анодне окислення олова у лужному середовищі з утворенням діоксиду олова. Однак невідомо електроосадження з пірофосфатно-тарtratного електроліту багат шарового покриття, що містить не тільки сплав олово-сурма, при періодичній зміні густини струму, невідомо електроосадження підшару сплаву олово-сурма з ванни уловлювання пірофосфатно-тарtratного електроліту. Також невідомо анодне формування легованого сурмою діоксидолов'яного покриття з багат шарового "сплав - суміш металів з гідроксидами" покриття у підлученій ванні уловлювання пірофосфатно-тарtratного електроліту. А саме використання єдиного пірофосфатно-тарtratного електроліту для електроосадження багат шарового покриття, що містить металеву і гідроксидну складові, його ванни уловлювання для електроосадження підшару сплаву на катоді і, одночасно, для окислення оловосурм'яного покриття на аноді забезпечує підвищену стійкість і збільшення терміну експлуатації титановому електроду з легованим сурмою діоксидолов'яним покриттям при економії води на промивку і електроенергії на окислення олово-сурм'яного покриття.

Використання значень густин струму осадження шарів багат шарового оловосурм'яного покриття нижче, ніж 30 A/m^2 для шарів сплавів і вище, ніж 200 A/m^2 для шарів суміші металів і сплавів, а також зменшення часу осадження шарів сплаву нижче за 50 с і підвищення часу осадження шарів суміші металів і сплавів вище за 120 с, призводить до зниження механічної міцності покриття. Використання значень густин струму осадження шарів вище, ніж 60 A/m^2 для шарів сплавів і ніж 250 A/m^2 для шарів суміші металів і сплавів, підвищення часу осадження шарів сплаву вище за 150 с і зниження часу осадження шарів суміші металів і сплавів нижче за 60 с, відсутність стадії сушіння оловосурм'яного покриття перед його анодним окисленням, а також використання на стадії анодного окислення значень густин струму нижче за 80 A/m^2 і вище за 100 A/m^2 у розчині з рН менш за 9,0 і більш за 9,5 призводить до розчинення багат шарового оловосурм'яного покриття на стадії його анодного окислення. Внаслідок цього, а також внаслідок зменшення міцності зчеплення покриття з титановою основою при використанні у ванні уловлювання катодних густин струму менш за 20 A/m^2 і більш за 25 A/m^2 знижується стійкість електроду з легованим сурмою олово-сурм'яним покриттям.

Таким чином, підтримка виявлених експериментально умов електролізу в робочій ванні і ванні уловлювання є істотною необхідною для реалізації способу, а порівняння технічного рішення, що заявляється, із прототипом й іншими технічними рішеннями дозволяє зробити висновок про відповідність способу, що заявляється, критеріям "новизна" й "істотні відмінності".

Приклад 1.

Титанові пластини знежирюють в 40 %-ому розчині гідроксиду калію при 80°C , травлять у 15 %-ому розчині оксалатної кислоти при 98°C протягом 2 годин, промивають. Титанову пластину спочатку при густині струму 10 mA/cm^2 і температурі 35°C покривають катодно в розчині сірчаної кислоти, що містить іони олова, промивають в системі промивних ванн, потім, при тій же густині струму 10 mA/cm^2 і температурі 35°C катодно оброблюють в розчині цитратної кислоти, що містить іони сурми, промивають в системі промивних ванн. Термін осадження шарів контролюється таким чином, щоб забезпечити мольне відношення Sn до Sb рівним 94:6. Така процедура повторюється 5 разів. Електрод з покриттям термооброблюють при 550°C протягом

3-х годин. Перевірка активності електроду в тестовій реакції окислення фенолу покачує, що в 100 см³ розчину, що містить 100 мг/дм³ фенолу, його концентрація після електролізу при густині струму 10 мА/см² зменшується на 75 % після електролізу впродовж 1 години і на 95 % після електролізу впродовж 2 годин. В умовах прискорених випробувань при анодній густині струму 100 мА/см² в 0,5 М розчині сірчаної кислоти електрод починає деградувати (починає рости потенціал електроду) після 1 години електролізу, через 7 годин 30 хвилин потенціал збільшується до 3 В за насиченим хлорид срібним електродом, а через 15 годин потенціал електроду досягає 7 В.

Приклади 2-4.

Чотири титанові пластини знежирюють в 40 %-ому розчині гідроксиду калію при 80 °С, травлять у 15 %-ому розчині оксалатної кислоти при 98 °С впродовж 2 годин, промивають. Підготовлені титанові пластини завантажують на катодну штангу ванни уловлювання, розчином якої є розведений у 3-5 разів робочий пірофосфатно-тарtratний електроліт. На анодну штангу завантажують титанові пластини з олово-сурм'яним покриттям. При катодній густині струму 20-25 А/м² осаджують підшар сплаву олово-сурма. Потім титанові пластини з покриттям сплавом олово-сурма завантажують в робочу ванну з пірофосфатно-тарtratним електролітом, що містить, г/дм³: Sn²⁺ - 32,7; Sb³⁺ - 2,7; P₂O₇⁴⁻ - 150; C₄H₄O₆⁴⁻ - 10,3; гідразину - 10; столярного клею - 2. Електроосаджують багат шарове оловосурм'яне покриття при періодичній зміні катодних густин струму від 30-60 А/м² протягом 50-150 с, для осадження шарів сплаву олово-сурма, до 200-250 А/м² протягом 60-120 с, для осадження шарів суміші металів з їх гідроксидами. Титанові пластини з отриманим олово-сурм'яним покриттям сушать на повітрі. Потім кожену пластину почергово завантажують на анодну штангу ванни уловлювання електроліту, в яку додають гідроксид калію до рН 9,0-9,5, і окислюють олово-сурм'яне покриття при анодній густині струму 80-100 А/м². Отримане леговане сурмою діоксидолов'яне покриття промивають в останніх ваннах промивки системи промивних ванн.

Властивості отриманих покриттів наведено у таблиці.

Таблиця

Властивості покриттів, що отримані в прикладах 2-4

Параметри формування покриттів і їх властивості	№ прикладу			
	2	3	4	
Робоча ванна з пірофосфатно-тарtratним електролітом				
Електроосадження шарів сплаву	густина струму, А/м ²	30	45	60
	час осадження, с	50	100	150
Електроосадження шарів суміші металів з гідроксидами	густина струму, А/м ²	200	220	250
	час осадження, с	60	90	120
Ванна уловлювання пірофосфатно-тарtratного електроліту				
рН ванни уловлювання	9,0	9,2	9,5	
Катодна густина струму, А/м ²	20	22	25	
Анодна густина струму, А/м ²	80	88	100	
Активність електроду в реакції окислення фенолу при електролізі, % ^{*)}	впродовж 1 години	81	79	78
	впродовж 2 годин	94	93	93
Деградація електроду в умовах прискорених випробувань ^{**)}	Час початку деградації	5 год. 30 хв.	8 год. 30 хв.	9 год. 15 хв.
	Час досягнення потенціалу електроду 3 В	12 год.	16 год. 15 хв.	18 год. 45 хв.
	Час досягнення потенціалу електроду 7 В	18 год. 30 хв.	25 год. 10 хв.	28 год.

^{*)} Оцінюється часткою фенолу, що окислюється на електроді при густині струму 10 мА/см² у 100 см³ розчину, що спочатку містить 100 мг/см³ фенолу.

^{**)} Оцінюється за часом підвищення потенціалу електроду при електролізі в 0,5 М розчині сірчаної кислоти при анодній густині струму 100 мА/см².

Таким чином, зіставлення даних, наведених у прикладах, показує, що запропонований спосіб забезпечує ресурсозбереження при формуванні легованого сурмою діоксидолов'яного покриття і підвищення стійкості титанових анодів з цим покриттям в процесі експлуатації. Економічна

доцільність використання пропонованого способу обумовлена зменшенням витрат на воду і електроенергію при осадженні легованого сурмою діоксидолов'яного покриття та матеріалів при підвищеному терміні експлуатації електроду з таким покриттям, наприклад, в процесах знешкодження стічних вод від органічних речовин, у тому числі, фенольних сполук.

5 Джерела інформації:

1. Optimization of $Ti/SnO_2-Sb_2O_5$ anode preparation for electrochemical oxidation of organic contaminants / [Richard J. Watts, Megan S. Wyeth, Dennis D. Finn, Amy L. Teel] // Journal of Applied Electrochemistry. - 2008. - V38. - P. 31-37.

10 2. Brian Adams Design and electrochemical study of SnO_2 -based mixed oxide electrodes / Brian Adams, Min Tian, Aicheng Chen // Electrochimica Acta. - 2009. -V54.-P. 1491-1498.

3. Photoelectrocatalytic activity of two antimony doped SnO_2 films for oxidation of phenol pollutants / [Wang Yan, Fan Cai-mei, Hua Bo et al.] / Transactions of Nonferrous Metals Society of China. -2009. -V19. - P. 778-783.

15 4. Hai-yang Ding. Preparation and properties of $Ti/SnO_2-Sb_2O_5$ electrodes by electrodeposition / Hai-yang Ding, Yu-jie Feng, Jun-feng Liu // Materials Letters. -2007. -V61.- P. 4920-4923.

5. В.В. Бондарь, В.В. Гринина, В.Н. Павлов Электроосаждение двойных сплавов. - Итоги науки и техники. -1979. -Т. 16. -329 с.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

20

Спосіб електрохімічного формування діоксидолов'яних покриттів, що леговані сурмою, на титані електроосадженням багат шарового оловосурм'яного покриття з подальшим його окисленням, який **відрізняється** тим, що оловосурм'яне покриття електроосаджують в електроліті, що містить іони олова, сурми, пірофосфату і тартрату, при періодичній зміні катодних густин струму від 30-60 A/m^2 протягом 50-150 с до 200-250 A/m^2 протягом 60-120 с, на підшар сплаву, що електроосаджують у ванні уловлювання електроліту при катодній густині струму 20-25 A/m^2 , оловосурм'яне покриття сушать і окислюють у ванні уловлювання електроліту з додаванням гідроксиду калію до рН 9,0-9,5 при анодній густині струму 80-100 A/m^2 .

25

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601