



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **113524** (13) **C2**

(51) МПК (2016.01)

C25D 3/56 (2006.01)

C25D 5/10 (2006.01)

C01G 53/00

C01G 3/02 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2014 02364</p> <p>(22) Дата подання заявки: 07.03.2014</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.02.2017</p> <p>(41) Публікація відомостей про заяву: 10.06.2015, Бюл.№ 11</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.02.2017, Бюл.№ 3</p>	<p>(72) Винахідник(и): Майзеліс Антоніна Олександрівна (UA), Байрачний Борис Іванович (UA), Трубнікова Лариса Валентинівна (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: UA 29691 A, 15.11.2000 UA 79556 C2, 25.06.2007 UA 82252 U, 25.07.2013 CN 1415787 A, 07.05.2003 CN 102117692 A, 06. 07.2011 GB 2262288 A, 16.06.1993 Jafarian M. et al. Electro-catalytic oxidation of methanol on a Ni-Cu alloy in alkaline medium // J. Appl. Electr. - 2006. – V. 36. - P. 913-918</p>
---	---

(54) СПОСІБ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ КАТАЛІТИЧНО АКТИВНОГО МУЛЬТИШАРОВОГО ПОКРИТТЯ

(57) Реферат:

Винахід стосується галузі гальваностегії, зокрема нанесення мультишарових покриттів, у складі яких періодично чергуються шари, товщиною від нанометрів до сотень нанометрів, металів (сплавів нікель-мідь) і їх суміші з гідроксидами. Спосіб електроосадження покриття в електроліті, що містить іони нікелю, міді, пірофосфату, амонію і хлориди, чергуванням двох шарів. Шари покриття електроосаджують в діапазоні потенціалів -0,9...-1,0 В та -1,1...-1,3 В протягом 30...50 с кожний. Спосіб забезпечує підвищення каталітичної активності поверхні в реакціях окислення і стабільності її властивостей.

UA 113524 C2

Винахід належить до галузі гальваностегії, зокрема, до нанесення багат шарових покриттів, у тому числі, мультишарових покриттів, у складі яких періодично чергуються шари, товщиною від нанометрів до сотень нанометрів, металів (сплаву нікель-мідь) і їх суміші з гідроксидами. Покриття осаджують для надання каталітичних властивостей поверхні анода в реакціях

5 окислення органічних речовин, наприклад метанолу, для функціонування паливних елементів.

Відоме використання у лужному середовищі як каталітично активного анодного матеріалу нікелю, а також покриттів нікелем та його гідроксидами і комплексними сполуками на нікелі, міді, вугіллі, титані, скловуглецю та ін. для окислення органічних речовин, наприклад етанолу і метанолу. Однак мала величина поляризації виділення на цих анодах кисню обмежує область

10 потенціалів селективного окислення речовин, що призводить до зниження ефективності процесу їх окислення.

Відоме використання нікель-мідних сплавів [1] і покриттів з нікель-мідних сплавів [2] з формованими на їх поверхні оксогідроксидними плівками [3], що завдяки більшій поляризації виділення кисню мають більш широкий діапазон потенціалів селективного окислення речовин.

15 Однак в процесі експлуатації нікель-мідна поверхня кородує, властивості поверхні змінюються, її каталітична активність знижується.

Відоме електроосадження мультишарових нікель-мідних покриттів (складаються з шарів міді і нікелю товщиною декілька нм, що періодично чергуються) в різних кислих електролітах [4]. Ці покриття більш корозійно стійки, ніж покриття сплавом. Однак електроліти дозволяють

20 осаджувати лише тонкі компактні покриття. Зі збільшенням товщини погіршуються їх механічні властивості.

Найбільш близьким технічним рішенням є спосіб [5] осаження нікель-мідного покриття у вигляді мультишарового (Cu-Ni)/(Ni-Cu) покриття, в якому періодично чергуються шари міді (або сплаву, що збагачений міддю) і нікель-мідного сплаву, з електроліту, що включає іони нікелю і міді у співвідношенні $[Ni^{2+}]:[Cu^{2+}]=2-10$, сполуки фосфору та іони амонію у вигляді $180-450 \text{ г/дм}^3$ амонію пірофосфорнокислого, $4-5 \text{ г/дм}^3$ амонію хлориду й амонію гідроксиду до pH 8,2-8,7, при періодичній зміні густини струму від $J_1=20-70 \text{ А/м}^2$ протягом $t_1=50-90 \text{ с}$ до $J_2=50-200 \text{ А/м}^2$ протягом $t_2=20-50 \text{ с}$.

25 Спосіб дозволяє формувати мультишарові нікель-мідні покриття з дрібнокристалевою компактною структурою, що забезпечує їх поліпшені механічні і антикорозійні властивості. При цьому механічні властивості покриттів не погіршуються при збільшенні їх товщини. Однак їх каталітична активність в реакціях окислення не перевищують каталітичну активність нікель-мідних покриттів за іншими відомими рішеннями. Крім того, їх каталітична активність не стабільна і залежить від часу експлуатації у лужному розчині і перерви в електролізі.

30 Спосіб дозволяє формувати мультишарові нікель-мідні покриття з дрібнокристалевою компактною структурою, що забезпечує їх поліпшені механічні і антикорозійні властивості. При цьому механічні властивості покриттів не погіршуються при збільшенні їх товщини. Однак їх каталітична активність в реакціях окислення не перевищують каталітичну активність нікель-мідних покриттів за іншими відомими рішеннями. Крім того, їх каталітична активність не стабільна і залежить від часу експлуатації у лужному розчині і перерви в електролізі.

35 Задачею, що розв'язується даним винаходом, є підвищення каталітичної активності поверхні в реакціях окислення і стабільності її властивостей.

В основу винаходу поставлена задача створення способу електроосадження каталітично активного мультишарового нікель-мідного покриття в електроліті, що містить іони нікелю, міді, пірофосфату, амонію і хлориди, чергуванням двох шарів.

40 Для вирішення поставленої задачі запропонований спосіб, за яким шари покриття електроосаджують в діапазоні потенціалів $-0,9 \dots -1,0 \text{ В}$ та $-1,1 \dots -1,3 \text{ В}$ протягом $30 \dots 50 \text{ с}$ кожний.

Процес здійснюють у такий спосіб. Мультишарове покриття осаджують у електроліті, що містить іони міді, нікелю, пірофосфату, амонію і хлориди, з використанням комбінованих анодів з міді і нікелю. Включають джерело струму, що має блок управління періодичним забезпеченням потенціалу з однієї заданої величини, що знаходиться в діапазоні потенціалів $-0,9 \dots -1,0 \text{ В}$, який відповідає густині струму між першим і другим граничними струмами (період осаження компактних шарів нікель-мідного сплаву), протягом $30 \dots 50 \text{ с}$ на другу, що знаходиться в діапазоні потенціалів $-1,1 \dots -1,3 \text{ В}$, який відповідає густині струму вище за другий граничний струм (період осаження шарів суміші металів і їх гідроксидів, площа поверхня яких в часі

50 осаження збільшується), - протягом $30 \dots 50 \text{ с}$. Осаджують мультишарове покриття заданої площі поверхні.

При виконанні сукупності зазначених операцій експериментально виявлено, що умови електролізу, які створилися при нанесенні нікель-мідного мультишарового покриття при періодичній зміні потенціалу з діапазону осаження шарів нікель-мідного сплаву до діапазону осаження шарів суміші металів і гідроксидів, дозволяють формувати покриття з механічно міцною розвинутою дендритною структурою, що має стабільну за властивостями поверхню з підвищеною каталітичною активністю в реакціях окислення (див. Приклад 2).

55 У технічному плані відмінною рисою пропонованого винаходу є те, що чергуються не компактні шари міді (або сплаву, що збагачений міддю), які осаджують при меншій густині струму (нижче, ніж перший граничний струм), і компактні шари сплаву нікель-мідь, які

60 струму (нижче, ніж перший граничний струм), і компактні шари сплаву нікель-мідь, які

осаджують при більшій густині струму (між першим і другим граничним струмом), а компактні шари нікель-мідного сплаву, які осаджують при меншому за абсолютною величиною значенні потенціалу (що відповідає густинам струму між першим і другим граничним струмом), і шари суміші металів і гідроксидів з розвиненою поверхнею, що осаджують при більшому за абсолютною величиною значенні потенціалів, що відповідає ще більшому, ніж у випадку осадження шарів нікель-мідного сплаву, значенню густини струму (вище за другим граничним струмом); не при періодичній зміні двох значень густини струму протягом різного часу осадження шарів, а при періодичній зміні двох значень потенціалів протягом рівного часу осадження шарів.

Відоме здійснення при постійному значенні потенціалу як процесів осадження компактних покриттів металами і сплавами (при густинах струму до першого граничного струму), так і формування дендритів металів і сплавів (при густинах струму вище за перший граничний струм). Відоме, також, і осадження двошарових поруватих тримірних структур, що мають шар дендритів (осаджують при густинах струму вище за перший граничний струм) і поруватий шар (осаджують при густинах струму ще вище за перший граничний струм) [6]. Однак невідомо осадження мультишарових покриттів, що складаються з декілька десятків шарів, з періодичною зміною потенціалу в діапазоні $-0,9 \dots -1,0$ В, що відповідає області осадження сплаву при густинах струму між першим і другим граничними струмами, до діапазону $-1,1 \dots -1,3$ В, що відповідає області осадження суміші металів з гідроксидами при густинах струму вище за другий граничний струм. А саме періодична зміна цих значень потенціалів забезпечує збільшення каталітичної активності поверхні суміші металів та їх гідроксидів і стабільність її властивостей в умовах розвинення площі механічно міцної дендритної структури (див. Приклад 2).

Використання значень потенціалів осадження шарів нижче, ніж $-1,0$ В для шарів сплавів і нижче, ніж $-1,3$ В для шарів суміші металів і сплавів, а також зменшення часу осадження шарів сплаву нижче за 30 с і підвищення часу осадження шарів суміші металів і сплавів вище за 50 с, призводить до зниження механічної міцності покриття. Використання значень потенціалів осадження шарів вище, ніж $-0,9$ В для шарів сплавів і ніж $-1,1$ В для шарів суміші металів і сплавів, а також підвищення часу осадження шарів сплаву вище за 50 с і зниження часу осадження шарів суміші металів і сплавів нижче за 30 с, призводить до зниження каталітичної активності поверхні до реакцій окислення.

Таким чином, підтримка виявлених експериментально умов електролізу 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. Мідні (або нікелеві, сталеві, титанові) зразки завантажують у ванну з електролітом, що містить іони нікелю і міді у співвідношенні $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{Cu}^{2+}] = 10, 450$ г/дм³ пірофосфорнокислого амонію, 5 г/дм³ хлориду амонію й гідроксиду амонію до рН 8,7. Використовують аноди з нікель-мідного сплаву або комбіновані аноди з міді і нікелю. Осаджують мультишарове покриття (Cu-Ni)/(Ni-Cu) з шарів міді (або сплавів мідь-нікель) і сплаву нікель-мідь при періодичній зміні густини струму від $J_1=30$ А/м² протягом $t_1=70$ с до $J_2=180$ А/м² протягом $t_2=40$ с. Осаджують мультишарове покриття.

Покриття, що отримані в електроліті, світлі, компактні. Властивості отриманих покриттів наведено у таблиці.

ПРИКЛАД 2. Мідні (або нікелеві, сталеві, титанові) зразки завантажують у ванну з електролітом, що містить іони нікелю і міді у співвідношенні $[\text{Ni}^{3+}]:[\text{Cu}^{2+}]=10, 450$ г/дм³ пірофосфорнокислого амонію, 5 г/дм³ хлориду амонію й гідроксиду амонію до рН 8,7. Використовують аноди з нікель-мідного сплаву або комбіновані аноди з міді і нікелю. Осаджують мультишарове покриття з шарів нікель-мідного сплаву і суміші металів з їх гідроксидами при періодичній зміні потенціалу від $-0,9 \dots -1,0$ В до $-1,1 \dots -1,3$ В протягом 30...50 с кожний.

Покриття, що отримані в електроліті, темно-сірого кольору, мають розвинуту поверхню, що не руйнується при дотику. Властивості отриманих покриттів наведено у таблиці.

ПРИКЛАД 3. Мультишарове покриття осаджують в ванні по прикладах 1 і 2, з використання періодичної зміни густини струму від $J_1=180$ А/м² протягом $t_1=40$ с (що відповідає діапазону потенціалів $-0,9 \dots -1,0$ В) до струму $J_2=300$ А/м² (що відповідає діапазону потенціалів $-1,1 \dots -1,3$ В) протягом $t_2=40$ с. Покриття мають розвинуту поверхню, їх колір змінюється з часом осадження з темно-сірого до світло-сірого. Властивості отриманих покриттів наведено у таблиці.

Властивості покриттів, що отримані в прикладах 1-3

Параметри осадження мультишарових покриттів				Каталітична активність після проходження кількості електрики, Кл/см ²			Потенціал електрода в розчині 1 моль/дм ³ КОН, мВ	
				40	400	4000	E_c	ΔE_n
Приклад 1				8,1	5,8	4,2	-50	82
Приклад 2	Потенціал, В; час осадження шарів, с	сплаву	-0,9; 30	8,9	8,7	8,7	360	5
		суміші	-1,1; 30					
		сплаву	-0,95; 40	9,6	9,4	9,3	410	3
		суміші	-1,2; 40					
		сплаву	-1,0; 50	10,8	10,6	10,5	445	2
суміші	-1,3; 50							
Приклад 3				8,2	6,3	5,3	200	23

*) Каталітичну активність покриттів оцінювали за відношенням струму окислення метанолу в розчині 0,4 моль/дм³ метанолу і 1 моль/дм³ КОН до струму окислення поверхні електрода у розчині фону (1 моль/дм³ КОН).

**) Стационарний потенціал електрода E_c в розчині 1 моль/дм³ КОН без струму (електрод, що має більш позитивний стационарний потенціал в меншому ступені здатен до корозії у даному середовищі).

***) Величину ΔE_n - потенціалу піку окислення гідроксиду нікелю до оксигідроксиду на анодній поляризаційній залежності (залежності густини струму від потенціалу електрода, що лінійно збільшується) - вимірювали до і після проходження 40 Кл/см² кількості електрики; зміна ΔE_n свідчить про зміну складу поверхні, вірогідно, фазового, що пов'язаний зі зміною співвідношення β/β і α/γ фазових переходів гідроксиду і оксигідроксиду нікелю (фази мають різну каталітичну активність до реакцій окислення).

Таким чином, зіставлення даних, наведених у прикладах, показує, що запропонований спосіб забезпечує підвищення каталітичної активності поверхні мультишарового нікель-мідного покриття в реакціях окислення і стабільності її властивостей. Економічна доцільність використання запропонованого способу обумовлена зменшенням витрат на виготовлення і експлуатацію електродних матеріалів при реалізації процесів електрохімічного окислення, наприклад метанолу, в паливних метанольних елементах.

Джерела інформації:

1. Electro-catalytic oxidation of methanol on a Ni-Cu alloy in alkaline medium / [M. Jafarian, R.B. Moghaddam, M.G. Mahjani, F. Gobal] // Journal of Applied Electrochemistry. - 2006. - V36. - P. 913-918.
2. Electrochemical impedance studies of methanol oxidation on GC/Ni and GCVNiCu electrode / [I. Danaeaa, M. Jafariana, F. Forouzandeha et al.] // International journal of hydrogen energy. - 2009. - V34. - P. 859-869.
3. Mahjania Electro-catalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode / [I. Danaeaa, M. Jafariana, F. Forouzandeha, F. Gobalb, M.G.I H International journal of hydrogen energy. - 2008. - V33. - P. 4367-4376.
4. Michel Troyon Influence of saccharin on the structure and corrosion resistance of electrodeposited Cu/Ni multilayers / Michel Troyon, Lin Wang // Applied Surface Science. - 1996.- V103.-P. 517-523.
5. Патент № 92430 Україна, С 25 D 3/56, С 25 D5/10, С 25 D 7/00, С 25 D 3/02. Спосіб електроосадження нікель-мідного покриття на магніт NdFeB / Майзеліс А.А., Байрачний Б.І., Трубнікова Л.В., Девізенко О.Ю. - Опубл. 25.10.2010, Бюл. № 20.
6. Patent US 8206569 B2. Porous three dimensional copper, tin, copper-tin, copper-tin-cobalt, and copper-tin-cobalt-titanium electrodes for batteries and ultra capacitors / Sergey D. Lopatin, Santa Clara, Dmitri A. Brevnov, Robert Z. Bachrach. - Publ. 26.06.2012.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб електроосадження каталітично активного мультишарового покриття в електроліті, що містить іони нікелю, міді, пірофосфату, амонію і хлориди, чергуванням двох шарів, який **відрізняється** тим, що шари покриття електроосаджують в діапазоні потенціалів $-0,9 \dots -1,0$ В та $-1,1 \dots -1,3$ В протягом $30 \dots 50$ с кожний.

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

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