



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 89563

(13) C2

(51) МПК (2009)

C25B 11/00

C25D 3/38

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ МІДНОГО ЕЛЕКТРОДА

1

(21) а200804305

(22) 07.04.2008

(24) 10.02.2010

(46) 10.02.2010, Бюл.№ 3, 2010 р.

(72) ТРУБНИКОВА ЛАРИСА ВАЛЕНТИНІВНА,  
БАЙРАЧНИЙ БОРИС ІВАНОВИЧ, МАЙЗЕЛІС АН-  
ТОНІНА ОЛЕКСАНДРІВНА, ПЕРШИН МИКОЛА  
ОЛЕКСАНДРОВИЧ(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(56) SU 160409, 22.11.1963

RU 2033481, C1, 20.04.1995

GB 1175960, 01.01.1970

2

(57) Спосіб виготовлення мідного електрода катодним осадженням на поверхню металевої міді з електроліту, що містить тетрафторборат і пірофосфат міді, борну й пірофосфорну кислоти, який відрізняється тим, що мідною поверхнею є мідний дріт, який згинають у вигляді змійовика з вертикальними паралельними ділянками на відстані  $l=6-8$  мм, ізолюють дуги, чергують катодне осадження мідного покриття при робочій густині струму  $J_p$  з осадженням міді при густині струму  $J_d$  вище граничної протягом  $t=110-130$  секунд три рази, щораз збільшуючи  $J_d$  в 1,7-1,9 рази, формують електрод заданої форми.

Винахід відноситься до технічної електрохімії, а саме до технології виготовлення мідних електродів з електрохімічно активною розвинутою поверхнею для інтенсифікації електрохімічних процесів, зокрема, для інтенсифікації електроекстракції металів з розведених розчинів.

Відомі способи одержання високопористого металу, які містять у собі нанесення на неелектропровідну органічну губчасту підложку металів різними багатоопераційними способами [1]. Структури, що утворюються, мають більшу площу поверхні. Однак їх електропровідність низка, вони мають багато замкнутих порожнеч, які утворюють закрити пористість. Ці об'єми утрудняють доступ електроліту до інших ділянок з відкритою пористістю, підвищуючи опір проходженню струму в електроді пор.

Відомі способи, які дозволяють формувати на електропровідних підложках об'ємно-пористі шари металів з відкритою пористістю вилуговуванням електронегативного компонента матеріалу підложки (нікель Ренею), пористим оксидуванням [2]. Ці електродні структури мають високорозвинену поверхню на електропровідній підложці й відкрити пористість.

Загальним недоліком вище наведених електродів, а також і вуглеграфітових матеріалів, що мають пористу поверхню, при їх використанні в електрохімічних процесах, у яких відбувається істотне накопичення продуктів реакції на електроді, наприклад, у процесах електроекстракції мета-

лів, є зменшення їх електрохімічно активної площі поверхні за рахунок швидкого зарощування мікропор, а потім, при тривалому електролізі, - і макропор.

Більш товстий шар металу в процесі електроекстракції без зменшення його площі поверхні можливо нанести на електрод, отриманий способом катодного осадження мідного покриття, утвореного сферолітами [3, 4]. Отримана по цьому способу капілярно-пориста структура має розвинену поверхню з макро- і мікро- каналів і міцно зчеплена з основою. Однак, хоча й у меншому ступені, чим у вищевикладених способах, залишається істотним внесок у площу поверхні електрода мікро-пір, що зарощуються металом. Крім того, продуктивність процесу формування дендритної структури з розведеного сірчаноокислого електроліту з добавками ПАР недостатньо висока. Збільшення вихідної площі електрода, що виготовляється, супроводжується посиленням нерівномірності розвитку мідного покриття через обмеження, викликані слабкою розсіючою здатністю сірчаноокислих електролітів. Для одержання каркаса необхідна механічна підготовка поверхні у вигляді подряпування канавок спеціальної форми.

Найбільш близьким технічним рішенням є спосіб одержання мідного електрода катодним осадженням в електроліті, що містить

тетрафторбората міді	160-180г/дм <sup>3</sup> ,
пірофосфата міді	10-25г/дм <sup>3</sup>
борної кислоти	30г/дм <sup>3</sup>

(13) C2

(11) 89563

(19) UA

пірофосфорної кислоти 90-120г/дм<sup>3</sup>, а електроліз у ньому проводять при катодній густині струму 800-1200А/м<sup>2</sup> і співвідношенні площі поверхні катода й анода S<sub>а</sub>:S<sub>к</sub>=(0,5-10):1 [5].

Спосіб дозволяє одержувати мідні електрода з високою продуктивністю. Однак інтервал густин струму, що рекомендується, призначений для одержання на катоді у вигляді мідних пластин компактного осаду міді. При збільшенні густині струму вище граничної робочої 1200А/м<sup>2</sup> формується дендритне покриття, але тільки по периметрі плоского електрода. Площа поверхні електрода збільшується при цьому лише незначно. Електрод після електролізу має форму підложки і його форма не може бути змінена.

Завдання, що розв'язується даним винаходом, є одержання електрода заданої форми з електрохімічно активною розвинутою поверхнею.

В основу винаходу покладено завдання створення способу виготовлення мідного електрода катодним осадженням міді з розчину, що містить тетрафторборат і пірофосфат міді, борну й пірофосфору кислоти.

Для рішення поставленого завдання запропонований спосіб, по якому мідний дріт згинають у вигляді змійовика з вертикальними паралельними ділянками на відстані l=6-8мм, ізолюють дуги, чергують катодне осадження мідного покриття при робочій густині струму J<sub>p</sub> з осадженням міді при густині струму J<sub>o</sub> вище граничної протягом t=110-130 секунд три рази, щораз збільшуючи J<sub>o</sub> в 1, 7-1,9 раз, формують електрод заданої форми.

Процес здійснюють у такий спосіб.

В електролізер поміщають електроліт складу, г/дм<sup>3</sup>:

Cu(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	160-180,
Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	10-25,
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30,
H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	90-120.

Виготовляють заготовки для електродів, для чого мідний дріт діаметра 0,1-0,5мм згинають у вигляді змійовиків з вертикальними паралельними ділянками, що знаходяться на відстані l=6-8мм (період) і мають довжину, рівну висоті майбутнього електрода. Ізолюють дуги, що з'єднують ці паралельні ділянки. Завішують заготовки на катодну штангу. Установлюють силу струму на електролізері, що забезпечує робочу густину струму на катоді 1200А/м<sup>2</sup>, чергують катодне осадження мідного покриття при робочій густині струму J<sub>p</sub> з осадженням міді при густині струму J<sub>o</sub> вище граничної протягом t=110-130 секунд три рази, щораз збільшуючи J<sub>o</sub> в 1, 7-1,9 раз.

Неізольовані вертикальні ділянки заготовки покриваються дендритною структурою, міцно зчепленою з основою. Електрохімічно активна площа поверхні, що визначена по величині граничного струму на заготовці в стандартному сірчано-кислотному електроліті міднення, збільшується в порівнянні з вихідною поверхнею в 5-7 разів.

Формують електрод заданої форми або з однієї заготовки, згинаючи по ізольованих ділянках дуг, або з декількох, розташовуючи їх зміщеними друг щодо друга шарами. Розташовуючи паралельні ділянки заготовок на заданій відстані друг від друга формують електрод, що дозволяє накопичувати

продукти електролізу в заданому об'ємі (наприклад, металу при електроекстракції металів з розведених розчинів) без зменшення електрохімічно активної площі поверхні, тобто без зниження продуктивності електролізу.

При виконанні сукупності зазначених операцій експериментально виявлено, що пропоновані умови електролізу забезпечують осадження на дротовій заготовці в 5-7 разів більш розвинутої електрохімічно активної структури, міцно зчепленої з основою, а формування електрода із заготовок забезпечує задану форму електрода й збільшення в відповідну кількість разів площі поверхні.

У технічному плані відмітною рисою пропонованого способу є те, що електроліз проводять не при постійній густині струму, і не при інших відомих режимах формування дендритних осадів (постійний потенціал, густина струму, що змінюється лінійно або східчасто), а при чергуванні процесів нанесення шарів міді при густині струму вище граничної для росту дендритів і нижче граничної для їх механічного закріплення на поверхні катода. При цьому кожний новий ступінь дендритоутворення здійснюється при більшій силі струму. Це забезпечує одержання міцно зчепленої з основою електрохімічно активної розвинутою поверхні.

Відомі способи одержання мідних дендритних осадів на катоді (способи одержання мідних порошків) при постійній силі струму, при постійному потенціалі й при лінійно або східчасто зростаючій силі струму. На катоді при цьому одержують розвинену поверхню, однак або дендрити не мають міцного зчеплення з основою, або на катоді з меншою швидкістю формується менш розвинена сферолітна поверхня. Не відоме чергування процесів дендритоутворення, що здійснюється при трикратній зміні сили струму на електролізері, з осадженням компактних покриттів, що забезпечує одержання на катоді дендритної структури, міцно зчепленої з основою.

Відоме використання стрижнів для одержання мідних порошків і ниток (вуглецевих - в об'ємних вуглеграфітових електродах, з вентиляльних металів - для нанесення каталітичних покриттів) як вихідний матеріал при формуванні високорозвиненої електродної структури. Однак не відоме використання дроту як матеріал для пропонованої заготовки у вигляді змійовика з вертикальними паралельними ділянками на відстані l=6-8мм і ізольованими дугами, на які осаджують дендритну структуру чергуванням катодного осадження мідного покриття при робочій густині струму J<sub>p</sub> з осадженням міді при густині струму J<sub>o</sub> вище граничної протягом t=110-130 секунд три рази, щораз збільшуючи J<sub>o</sub> в 1, 7-1,9 раз, і з яких формують електрод заданої форми. Саме таке сполучення параметрів забезпечує одержання дендритної структури, рівномірно розподіленої по поверхні дроту й можливість формування електрода заданої форми, у тому числі й із заданою відстанню між паралельними ділянками електрода, після нанесення дендритної структури, не порушуючи неї. Сполучення дендритного покриття із заданою відстанню між паралельними ділянками дроту дозволяє при наступному використанні електрода в процесі електроекстракції металів компенсувати

зменшення площі поверхні через зарощування макропор її збільшенням за рахунок збільшення габаритного діаметра паралельних ділянок і цим забезпечити сталість продуктивності процесу електроекстракції.

Таким чином, створення електрода заданої конфігурації з електрохімічно активною розвинутою поверхнею, що досягається тільки при виконанні сукупності умов: мідний дріт згинають у вигляді змійовика з вертикальними паралельними ділянками на відстані  $l=6-8$  мм, ізолюють дуги, чергують катодне осадження мідного покриття при робочій густині струму  $J_p$  з осадженням міді при густині струму  $J_e$  вище граничної протягом  $t=110-130$  секунд три рази, щораз збільшуючи  $J_e$  в 1,7-1,9 раз, формують електрод заданої форми, встановлено авторами вперше в процесі експериментів (див. приклади).

При збільшенні  $J_e$  більш ніж в 1,9 разів на катоді формуються механічно неміцні дендрити, менш чим в 1,7 разів - утвориться недостатньо розвинута поверхня дендритів.

Використання одного циклу осадження міді при робочій густині струму й вище граничної густині струму недостатньо для одержання розвинутої дендритної структури. Більше 3-х циклів - з'являється небезпека формування електрохімічно неактивних ділянок поверхні, закритих для електролізу порожнеч.

При зменшенні відстані  $l$  між вертикальними паралельними ділянками змійовика менш 6 мм осаджуються недостатньо розвинуті дендрити в центральній частині заготовки. Збільшення відстані понад 8 мм недоцільно, тому що вже слабко впливає на дендритоутворення й це збільшення вже приводить до зменшення питомої площі поверхні при формуванні із заготовок електрода заданої форми.

Під час відсутності ізоляції дуг заготовок при електроосадженні міді спостерігається нерівномірний розподіл дендритів по висоті заготовок, а також обмежується можливість формування електрода із заготовок їх вигином у місцях дуг через руйнування дендритів, сформованих на дугах.

Тобто, підтримка виявлених експериментально границь параметрів електролізу й пропонування операцій є істотно необхідним для реалізації способу.

Таким чином, порівняння технічного рішення, що заявляється, із прототипом і іншими технічними рішеннями дозволяє зробити висновок про відповідність способу, що заявляється, критеріям "новизна" і "істотні відмінності".

Приклад 1. В електролізер заливають електроліт складу,  $г/дм^3$ :

$Cu(BF_4)_2$	170,
$Cu_2P_2O_7$	17,
$H_3BO_3$	30,
$H_4P_2O_7$	105.

На мідну пластину площею  $1,32 см^2$  при катодній густині струму  $1200 А/м^2$  осаджують компактно мідне покриття. При густині струму  $2000 А/м^2$  по периметрі пластини ростуть дендрити, які після сушіння обсіпають, при густині струму  $4500 А/м^2$  - сферолітні утворення на фоні темно-вишневої шорсткуватої поверхні пластини, а по периметрі - дендрити, які обсіпаються у процесі електролізу. Електрохімічно активна площа поверхні збільшується в 1,35 разів.

Приклад 2-8. Процес здійснюють у такий спосіб.

Виготовляють заготовку з мідного дроту діаметром  $0,3$  мм, згинаючи її у вигляді змійовика, що має 6 вертикальних паралельних ділянок довжиною по 2 див на відстані 6-8 мм (див. табл.) друг від друга, ізолюють з'єднуючі їх дуги. Площа поверхні неізольованих ділянок -  $1,32 см^2$ . В електролізер поміщають електроліт складу,  $г/дм^3$ :

$Cu(BF_4)_2$	170,
$Cu_2P_2O_7$	17,
$H_3BO_3$	30,
$H_4P_2O_7$	105.

Завішують заготовку на катодну штангу. Чергують катодне осадження мідного покриття при робочій густині струму  $J_p=1200 А/м^2$  з осадженням міді при густині струму  $J_e$  вище граничної протягом 110-130 секунд (див. табл.) три рази, починаючи із густині струму  $2500 А/м^2$  і щораз збільшуючи її в 1,7-1,9 раз (див. п у табл.). Неізольовані вертикальні ділянки змійовика покриваються дендритною структурою рожевого кольору, міцно зчепленої з основою. Збільшення площі поверхні, тобто коефіцієнт розвитку електрохімічно активної поверхні дроту  $K_e$  наведений у табл. Вигин заготовок у місцях дуг змійовика не приводить до порушення дендритної структури.

Таблиця

Технічні характеристики способів виготовлення мідного електрода

Технічний параметр	№ прикладу						
	2	3	4	5	6	7	8
$l$ , мм	7	6	8	7	7	7	7
$t$ , З	120	120	120	110	130	120	120
$n$	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,7	1,9
$K_e$	7,0	5,4	6,5	6,1	6,4	5,9	6,1

Приклад 9. Процес здійснюють як по прикладу 2, тільки не ізолюють дуги змійовика. Осаджується дендритна структура, нерівномірно розподілена по довжині вертикальних ділянок: угорі одиночні дендрити, унизу - більш густо розташовані. При вигині

заготовок дендритна структура в місцях вигину обсіпається.

Приклад 10. На катодну штангу завішують не заготовку у вигляді змійовика, а 6 вертикальних шматків дроту довжиною по 2 см. Потім процес

здійснюють як по прикладу 2. Осаджується дендритна структура, нерівномірно розподілена по висоті: угорі одиночні дендрити, унизу - дендрити зі сферолітними утвореннями на вершинах і із закритими порожнинами усередині. З оброблених шматків дроту можна зібрати електрод будь-якої форми, але для фіксації шматків дроту в необхідному положенні необхідно додатковий пристрій.

Приклад 11. Процес здійснюють як по прикладу 2, тільки осадження міді при густині струму вище граничної в три етапи здійснюють без чергування з осадженням покриття при робочій густині струму. Осаджується дендритна структура, що частково обсапється вже в процесі електролізу й майже повністю - після сушіння.

Приклад 12. Процес здійснюють як по прикладу 2, тільки виготовляють заготовки з 18 вертикальними ділянками. З 3-х заготовок формують об'ємно-гофрований електрод, розташовуючи їх трьома зміщеними друг щодо друга шарами на відстані 3мм і згинаючи по ізолюваних ділянках дуг під кутом 60°. На виготовлений електрод осаджують катодно мідь із розведеного (3г/дм<sup>3</sup> іонів міді) амікатного електроліту міднення при силі струму на ванні 0,38А. До всіх ділянок сформованого електрода відкритий доступ електроліту без його прокачування або перемішування. Протягом 200 годин електролізу на всіх ділянках електрода в цьому електроліті, що має як верхню (граничний дифузійний струм), так і нижню (сполучена з катодним процесом при низьких густинах струму реакція розчинення міді) границі робочої густині струму, осаджується рожева мідь, без підгару й без ділянок підрозчинення. Електрод з нарощеним шаром міді завантажують на анодну штангу в електролітичну ячейку із сірчанокислим електролітом міднення: проводять електроліз при силі струму 1,6А протягом 38 годин. Повторюють цикли нарощування й розчинення міді. Електрод дозволяє

підтримувати як постійну продуктивність електроекстракції у ванні вловлювання, так і струмове навантаження на ньому при анодному розчиненні в електролітах міднення.

Таким чином, зіставлення даних, наведених у прикладах, показує, що запропонований спосіб дозволяє отримати мідний електрод заданої форми з електрохімічно активної розвинутою поверхнею. Можливість зміни форми електрода дозволить при його використанні управляти розподілом струму в електролізері й підвищувати селективність електродного процесу, збільшувати його поверхню в порівнянні із плоским електродом і накопичувати продукти електролізу без зменшення електрохімічно активної площі поверхні.

Джерела інформації:

1. Патент Росії №2048610 С25С1/00 Спосіб получения высокопористого губчатого металла / Тряпцын И.П. - опубл. 20.11.95.
2. Патент Росії №2150533 С25В11/03, С25D11/00, С25D11/34 Спосіб формирования объемно-пористого слоя металла с открытой пористостью на электропроводной подложке / Мирзоев Р.А.; Стыров М.И.; Кузнецов В.П.; Степанова Н.И.; Майоров А.И. - 10.06.2000.
3. Патент Росії №1822391 Валок к валковым машинам для переработки полимерных материалов / А.Н.Александровский, Е.В.Климкин, М.И.Донченко и др. / Б.И. №22, 1993г.
4. Александровский А.Н., Донченко М.И., Бондаренко Л.И. Особенности катодного осаждения капиллярно-пористых покрытий из сернокислового электролита меднения с добавкой ПАВ // Химическое и нефтяное машиностроение, 1990. - №12. - С.31-32.
5. Патент України на корисну модель №28846 С25С7/00, С25D3/38 Спосіб виготовлення мідних анодів, що містять фосфор / Трубінова Л.В., Байрачний Б.І., Майзеліс А.О. - Опубл. 25.12.2007.