



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **92836** (13) **U**
(51) МПК (2014.01)
C25D 3/56 (2006.01)
C01G 53/00
H01M 4/86 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2014 02363</p> <p>(22) Дата подання заявки: 07.03.2014</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.09.2014</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.09.2014, Бюл.№ 17</p>	<p>(72) Винахідник(и): Майзеліс Антоніна Олександрівна (UA), Байрачний Борис Іванович (UA), Трубікова Лариса Валентинівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p>
--	--

(54) СПОСІБ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ КАТАЛІТИЧНО АКТИВНОГО МУЛЬТИШАРОВОГО НІКЕЛЬ-МІДНОГО ПОКРИТТЯ

(57) Реферат:

Спосіб електроосадження каталітично активного мультишарового нікель-мідного покриття в електроліті містить іони нікелю, міді, пірофосфату, амонію і хлориди шляхом чергування двох шарів. Шари покриття електроосаджують в діапазоні потенціалів -0,9...-1,0 В та -1,1...-1,3 В протягом 30...50 с кожний.

UA 92836 U

Корисна модель належить до області 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 окислення органічних речовин, наприклад метанолу для функціонування паливних елементів.

Відомо 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, скловуглеці та ін. для окислення органічних речовин, наприклад етанолу і метанолу. Однак мала величина поляризації виділення на цих анодах кисню обмежує область потенціалів селективного окислення речовин, що призводить до зниження ефективності процесу їх окислення.

Відомо використання нікель-мідних сплавів [1] і покриттів з нікель-мідних сплавів [2] з формованими на їх поверхні оксо-гідроксидними плівками [3], що завдяки більшій поляризації виділення кисню мають більш широкий діапазон потенціалів селективного окислення речовин. Однак в процесі експлуатації нікель-мідна поверхня кородує, властивості поверхні змінюються, її каталітична активність знижується.

Відомо 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 стійкі, ніж покриття сплавом. Однак електроліти дозволяють осаджувати лише тонкі компактні покриття. Зі збільшенням товщини погіршуються їх механічні властивості.

Найближчим аналогом 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 г/дм³ амонію пірофосфорнокислого, 4-5 г/дм³ амонію хлориду й амонію гідроксиду до рН 8,2-8,7, при періодичній зміні густини струму від $J_1=20-70$ А/м² протягом $t_1=50-90$ с до $J_2=50-200$ А/м² протягом $t_2=20-50$ с.

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 цього їх каталітична активність не стабільна і залежить від часу експлуатації у лужному розчині і перерви в електролізі.

В основу корисної моделі поставлена задача підвищення каталітичної активності поверхні в реакціях окислення і стабільності її властивостей.

Поставлена задача вирішується тим, що у створення способу електроосадження каталітично активного мультишарового нікель-мідного покриття в електроліті, що містить іони нікелю, міді, пірофосфату, амонію і хлориди, чергуванням двох шарів, згідно з корисною моделлю, яким шари покриття електроосаджують в діапазоні потенціалів -0,9...-1,0 В та -1,1...-1,3 В протягом 30...50 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...-1,0 В, який відповідає густині струму між першим і другим граничними струмами (період осаження компактних шарів нікель-мідного сплаву), протягом 30...50 с на другу, що знаходиться в діапазоні потенціалів -1,1 ...-1,3 В, який відповідає густині струму вище за другий граничний струм (період осаження шарів суміші металів і їх гідроксидів, площа поверхні яких в часі осаження збільшується), - протягом 30...50 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 (см. Приклад 2).

У технічному плані відмінною рисою корисної моделі 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 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 густині 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.

Відомо 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). Відомо, 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 (см. 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.

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 амонію пірофосфорнокислого, 5 г/дм³ амонію хлориду й амонію гідроксиду 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 $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{Cu}^{2+}]$: 10, 450 г/дм³ амонію пірофосфорнокислого, 5 г/дм³ амонію хлориду и амонію гідроксиду 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 прикладам 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	9
		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 оксогідроксиду на анодній поляризаційної 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 оксогідроксиду 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. - V. 36. - P. 913-918.
2. Electrochemical impedance studies of methanol oxidation on GC/Ni and GC/NiCu electrode [I. Danaee, M. Jafariana, F. Forouzandeha et al.] // International journal of hydrogen energy. - 2009. - V. 34. - P. 859-869.
3. Mahjania Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode [I. Danaee, M. Jafariana, F. Forouzandeha, F. Gobalb, M.G.] // International journal of hydrogen energy. - 2008. - V. 33. - 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. - V. 103. - P. 517-523.
5. Патент № 92430 Україна, C25D 3/56, C25D 5/10, C25D 7/00, C25D 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 US008206569B2 USA. 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. Jun. 26, 2012.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 5 Спосіб електроосадження каталітично активного мультишарового нікель-мідного покриття в електроліті, що містить іони нікелю, міді, пірофосфату, амонію і хлориди, шляхом чергування 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 Г. Паяльніков

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

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