



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **92838** (13) **U**  
(51) МПК  
**C25B 11/10** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<p>(21) Номер заявки: <b>u 2014 02416</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>11.03.2014</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>10.09.2014</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.09.2014, Бюл.№ 17</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Майзеліс Антоніна Олександрівна (UA), Байрачний Борис Іванович (UA), Трубінова Лариса Валентинівна (UA), Артеменко Валентина Мефодіївна (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</b></p>
--	---

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

**(57) Реферат:**

Спосіб електрохімічного формування діоксидолов'яних покриттів, що леговані сурмою, на титані електроосадженням багат шарового олово-сурм'яного покриття з подальшим його окисленням. Додатково олово-сурм'яне покриття електроосаджують в електроліті, що містить іони олова, сурми, пірофосфату і тартрату, при періодичній зміні катодних густин струму, на підшар сплаву, що електроосаджують у ванні уловлювання електроліту, олово-сурм'яне покриття сушать і окислюють у ванні уловлювання електроліту з додаванням гідроксиду калію.

**UA 92838 U**



Корисна модель 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 високої відбивної 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 розпилування, 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 «малярної кистю» [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 електрохімічно осаджують підшар сплаву олово-сурма, термообробляють 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 аналогом 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  $10 \text{ mA/cm}^2$  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 термообробляють 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 цього 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 вирішується даною корисною моделлю, є ресурсозбереження і підвищення стійкості при експлуатації титанових електродів з легованим сурмою діоксидолов'яним покриттям.

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

Поставлена задача вирішується тим, що оловосурм'яне покриття електроосаджують в електроліті, що містить іони олова, сурми, пірофосфату і тартрату, при періодичній зміні катодних густин струму від  $30\text{-}60 \text{ A/m}^2$  протягом  $50\text{-}150 \text{ c}$  до  $200\text{-}250 \text{ A/m}^2$  протягом  $60\text{-}120 \text{ c}$ , на підшар сплаву, що електроосаджують у ванні уловлювання електроліту при катодній густині струму  $20\text{-}25 \text{ A/m}^2$ , олово-сурм'яне покриття сушать і окислюють у ванні уловлювання електроліту з додаванням гідроксиду калію до рН  $9,0\text{-}9,5$  при анодній густині струму  $80\text{-}100 \text{ A/m}^2$ .

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  $20\text{-}25 \text{ A/m}^2$ . 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  $30\text{-}60 \text{ A/m}^2$  протягом  $50\text{-}150 \text{ c}$ , для осадження шарів сплаву олово-сурма, до  $200\text{-}250 \text{ A/m}^2$  протягом  $60\text{-}120 \text{ c}$ , 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  $80\text{-}100 \text{ A/m}^2$ . 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 олово-сурм'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 пропонованої корисної моделі є те, що при електроосадженні багат шарового олово-сурм'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 який 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 підключеної ванни уловлювання.

Відомо 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 підключеної 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  $30 \text{ A/m}^2$  для шарів сплавів і вище, ніж  $200 \text{ A/m}^2$  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  $60 \text{ A/m}^2$  для шарів сплавів і ніж  $250 \text{ A/m}^2$  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  $80 \text{ A/m}^2$  і вище за  $100 \text{ A/m}^2$  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  $20 \text{ A/m}^2$  і більш за  $25 \text{ A/m}^2$  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.

Приклад 1. Титанові пластини знежирюють в 40 %-ому розчині гідроксиду калію при  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , травлять у 15 %-ому розчині оксалатної кислоти при  $98 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 2 годин, промивають. Титанову пластину спочатку при густині струму  $10 \text{ mA/cm}^2$  і температурі  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  покривають катодно в розчині сірчаної кислоти, що містить іони олова, промивають в системі промивних ванн, потім, при тій же густині струму  $10 \text{ mA/cm}^2$  і температурі  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  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  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 3-х годин. Перевірка активності електроду в тестовій реакції окислення фенолу показує, що в  $100 \text{ cm}^3$  розчину, що містить  $100 \text{ mg/dm}^3$  фенолу, його концентрація після електролізу при густині струму  $10 \text{ mA/cm}^2$  зменшується на 75 % після

електролізу впродовж 1 години і на 95 % після електролізу впродовж 2 години. В умовах прискорених випробувань при анодній густині струму  $100 \text{ mA/cm}^2$  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 3В 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  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , травлять у 15 %-ому розчині оксалатної кислоти при  $98 \text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 2 годин, промивають. Підготовлені титанові пластини завантажують на катодну штангу ванни уловлювання, розчином якої є розведений у 3-5 разів робочий пірофосфатно-тартратний електроліт. На анодну штангу завантажують титанові пластини з олово-сурм'яним покриттям. При катодній густині струму  $20\text{-}25 \text{ A/m}^2$  осаджують підшар сплаву олово-сурма. Потім титанові пластини з покриттям сплавом олово-сурма завантажують в робочу ванну з пірофосфатно-тартратним електролітом, що містить,  $\text{г/дм}^3$ :  $\text{Sn}^{2+}$  - 32,7;  $\text{Sb}^{3+}$  - 2,7;  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  - 150;  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{4-}$  - 10,3; гідразину - 10; столорного клею - 2. Електроосаджують багатощарове оловосурм'яне покриття при періодичній зміні катодних густин струму від  $30\text{-}60 \text{ A/m}^2$  протягом 50-150 с, для осадження шарів сплаву олово-сурма, до  $200\text{-}250 \text{ A/m}^2$  протягом 60-120 с, для осадження шарів суміші металів з їх гідроксидами. Титанові пластини з отриманим олово-сурм'яним покриттям сушать на повітрі. Потім кожну пластину по чергово 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  $80\text{-}100 \text{ A/m}^2$ . 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-тартратним електролітом				
Електроосадження шарів сплаву	густина струму, $\text{A/m}^2$	30	45	60
	час осадження, с	50	100	150
Електроосадження шарів суміші металів з гідроксидами	густина струму, $\text{A/m}^2$	200	220	250
	час осадження, с	60	90	120
Ванна уловлювання пірофосфатно-тартратного електроліту				
рН ванни уловлювання		9,0	9,2	9,5
Катодна густина струму, $\text{A/m}^2$		20	22	25
Анодна густина струму, $\text{A/m}^2$		80	88	100
Активність електроду в реакції окислення фенолу при електролізі, % <sup>*)</sup>	впродовж 1 години	81	79	78
	впродовж 2 годин	94	93	93
Деградація електроду в умовах прискорених випробувань <sup>**)</sup>	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

<sup>\*)</sup> Оцінюється часткою фенолу, що окислюється на електроді при густині струму  $10 \text{ mA/cm}^2$  у  $100 \text{ cm}^3$  розчину, що спочатку містить  $100 \text{ mg/cm}^3$  фенолу.

<sup>\*\*)</sup> Оцінюється за часом підвищення потенціалу електроду при електролізі в 0,5 М розчині сірчаної кислоти при анодній густині струму  $100 \text{ mA/cm}^2$ .

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<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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. - V. 38. - P. 31 -37.

10

2. Brian Adams Design and electrochemical study of SnO<sub>2</sub>-based mixed oxide electrodes / Brian Adams, Min Tian, Aicheng Chen // Electrochimica Acta. - 2009. - V. 54. - P. 1491-1498.

3. Photoelectrocatalytic activity of two antimony doped SnO<sub>2</sub> films for oxidation of phenol pollutants / [Wang Yan, Fan Cai-mei, Hua Bo et al.] / Transactions of Nonferrous Metals Society of China. - 2009. - V. 19. - P. 778-783.

15

4. Hai-yang Ding. Preparation and properties of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes by electrodeposition / Hai-yang Ding, Yu-jie Feng, Jun-feng Liu // Materials Letters. - 2007. - V. 61. - P. 4920-4923.

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

20

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб електрохімічного формування діоксидолов'яних покриттів, що леговані сурмою, на титані електроосадженням багат шарового олово-сурм'яного покриття з подальшим його окисненням, який **відрізняється** тим, що олово-сурм'яне покриття електроосаджують в електроліті, що містить іони олова, сурми, пірофосфату і тартрату, при періодичній зміні катодних густин струму від 30-60 А/м<sup>2</sup> протягом 50-150 с до 200-250 А/м<sup>2</sup> протягом 60-120 с, на підшар сплаву, що електроосаджують у ванні уловлювання електроліту при катодній густині струму 20-25 А/м<sup>2</sup>, олово-сурм'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/м<sup>2</sup>.

30

---

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

---

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