



МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **136231** (13) **U**  
(51) МПК (2019.01)  
**C25D 3/00**

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: <b>u 2019 01903</b>	(72) Винахідник(и): <b>Байрачний Борис Іванович (UA), Желавська Юлія Анатоліївна (UA), Фіногенов Олексій Михайлович (UA), Руденко Наталія Олександрівна (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>25.02.2019</b>	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>12.08.2019</b>	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>12.08.2019, Бюл.№ 15</b>	(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002 (UA)</b>

## (54) СПОСІБ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНОГО ПОКРИТТЯ СПЛАВОМ НІКЕЛЬ-ВАНАДІЙ

### (57) Реферат:

Спосіб електрохімічного осадження покриття сплавом нікелю з тугоплавким металом з електрокаталітичними властивостями у стаціонарному режимі, що включає знежирення, активацію, осадження сплаву, причому знежирення та активація виконується як одна операція у розчині концентрованої пірофосфорної кислоти при температурі 80-120 °С, а осадження електрокаталітичного покриття сплавом нікелю з тугоплавким металом проводять з використанням сульфатного електроліту нікелювання наступного складу, г/дм<sup>3</sup>: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 250-300, NaCl 15-20, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 25-30, до якого введено 0,1-0,3 г/дм<sup>3</sup> ванадію (в перерахунку на метал) у вигляді ванадат-іона, який синтезовано з використанням оксиду ванадію V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, осадження відбувається при густині струму 2-5 А/дм<sup>2</sup>, рН=4,5-5,5 та температурі 20-50 °С, вміст ванадію у покритті становить 0,3-0,45 %.

UA 136231 U



Корисна модель належить до області електрохімічного осадження функціональних покриттів, зокрема покриттів сплавом нікелю з тугоплавкими металами (W, Mo, V), які мають каталітичні властивості відносно до реакції відновлення водню на катоді і використовуються як катодні матеріали при електрохімічному отриманні водню з воднолужних розчинів. Перевагами методу одержання водню електролізом є його екологічна чистота, можливість створення установок з великим діапазоном продуктивності, простота експлуатації і зручність в роботі, висока чистота отриманого водню [1].

Для сучасної водневої енергетики є актуальним отримання нових матеріалів, що мають каталітичну активність відносно до реакції відновлення іонів водню на катоді, та дозволятимуть протікати цьому процесу з перенапругою, меншою в порівнянні з перенапругою на електродах, які використовуються у сучасному промисловому електролізі води. Такі матеріали повинні мати досить високий термін експлуатації та низьку собівартість, що надасть їм можливість замінити платину та паладій.

Відомі електроліти для осадження покриттів нікелю з тугоплавкими металами (W, Mo, V), що мають каталітичні властивості. Нікель як метал-каталізатор може виділятися незалежно від сплаву, а такі метали як W, Mo або V, тільки разом з нікелем через отримання їх проміжної сполуки, адсорбованої на поверхні катода, індукованим співосадженням [2].

Електролітами для осадження сплаву Ni-W та Ni-Mo є аміачно-цитратні [3] та цитратні електроліти [4, 5]. Однак, при застосуванні платинованого титану або комбінації платинованого титану і нікелю, цитрат з досить високою швидкістю здатний окислюватися на нерозчинних анодах, даючи полімерні продукти складного складу, які і можуть негативно впливати на якість осаджених покриттів і бути однією з причин нестабільності процесу.

Є посилання на електроліт осадження сплаву Ni-V [6], до складу якого входить ванадій сірчаноокислий ( $VSO_4$ ) та гідразин сірчаноокислий. Недоліками є висока вартість та дефіцитність ванадію сірчаноокислого, та використання гідразину, який при експлуатації окислюється та змінює склад електроліту.

Для проведення процесу використовується електролізер з розділеним катодним і анодним простором та нерозчинним анодом, що призводить до збільшення енерговитрат та нестабільності протікання процесу осадження покриття з низьким виходом за струмом (5-22) %.

Найближчим аналогом є спосіб електрохімічного осадження нікелю з тугоплавкими металом (вольфрам) з пірофосфатного електроліту [7], наступного складу, моль/дм<sup>3</sup>: пірофосфатний комплекс нікелю  $K_6[Ni(P_2O_7)_2]$  0,1-0,3; пірофосфат калію  $K_4P_2O_7$ -0,2; вольфрамат натрію  $Na_2WO_4$  0,05-0,1; осадження відбувається на поверхню графітового електрода у стаціонарному режимі при густині струму 0,5-1,5 А/дм<sup>2</sup>, рН 8,7-9,6 та температурі 20-25 °С, товщина покриття становить 15 мкм, вихід за струмом 15-25 %.

Недоліками способу є необхідність використання складного комплексного електроліту, що призводить до нестабільного протікання процесу осадження, низькі значення густини струму та виходу за струмом при реалізації даного процесу, екологічну небезпечність, пов'язану з використанням пірофосфат-іонів, можливістю їх потраплянням у воду та в оточуюче середовище.

Задачею, що розв'язується даним рішенням, є підвищення надійності, стабільності та спрощення протікання процесу електрохімічного осадження покриття сплавом нікелю з тугоплавким металом (ванадій).

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу електрохімічного осадження покриття сплавом нікелю з тугоплавким металом (ванадій) з сульфатного електроліту, яке має високі каталітичні властивості по відношенню до реакції відновлення водню на катоді.

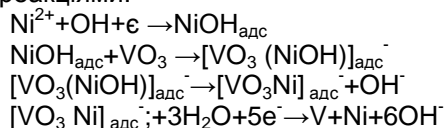
Для вирішення поставленої задачі запропонований спосіб електрохімічного осадження покриття сплавом нікелю з тугоплавким металом (ванадій) з електрокаталітичними властивостями, що включає знежирення, активацію, що виконуються як одна операція у розчині концентрованої пірофосфорної кислоти при температурі 80-120 °С, осадження сплаву, з використанням електроліту на основі простих іонів наступного складу, г/дм<sup>3</sup>:  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  250-300 (основний компонент, метал-каталізатор співосадження), NaCl 15-20 (введення Cl-іонів в якості депасиватора аноду),  $H_3BO_3$  25-30 (забезпечення стабільного значення рН в заданому інтервалі), до якого введено 0,1-0,3 г/дм<sup>3</sup> ванадію (в перерахунку на метал) у вигляді ванадат-іона, який синтезовано з використанням оксиду ванадію  $V_2O_5$  (введення тугоплавкого металу), осадження відбувається у стаціонарному режимі при густині струму 2-5 А/дм<sup>2</sup>, рН 4,5-5,5 та температурі 20-50 °С, вміст ванадію у покритті становить 0,3-0,45 %.

Процес здійснюється таким способом.

Для осадження покриття поверхня сталевих електродів (Ст.20) обробляється механічно, потім, з метою зменшення кількості операцій, одночасно знежирюється та активується у концентрованому розчині пірофосфорної кислоти при температурі 80-120 °С протягом 2-5 хвилин та послідовно промивається у гарячій та холодній дистильованій воді, після чого на

поверхню електрода осаджується покриття сплавом нікель-ванадій з сульфатного електроліту. Для приготування електроліту у дистильованій воді розчиняється нікель сірчаноокислий, у розчин додається хлорид натрію та борна кислота, розчин підігрівається до 30-35 °С для пришвидшення розчинення останньої. Окремо у дистильованій воді розчиняється оксид ванадію (V), отриманий розчин, який містить ванадат-іони  $\text{VO}_3^-$  фільтрується і додається до приготованого електроліту нікелювання, встановлюється значення рН. Осадження відбувається у стаціонарному режимі при густині струму 2-4 А/дм<sup>2</sup> при температурі 25-30 °С та 3-5 А/дм<sup>2</sup> при температурі 40-50, товщина покриття 9-12 мкм, вміст ванадію у покритті становить 0,3-0,45 %.

При виконанні сукупності зазначених операцій експериментально виявлено, що співосадження нікелю з тугоплавким металом (ванадій) здійснюється з сульфатного електроліту за реакціями:



При значенні рН в інтервалі 4,5-5,5 та концентрації ванадію (на мет.) 0,1-0,3 г/дм<sup>3</sup>, ванадій існує в розчині у вигляді монованадат-іона [8], при концентрації ванадію (на мет.) більше ніж 0,3 г/дм<sup>3</sup>, ванадій присутній в розчині у формі поліаніону  $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$  декаванадієвої кислоти  $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ , що перешкоджає осадженню покриття сплавом Ni-V. При вказаному режимі електролізу можливо отримати якісне, рівномірне дрібнокристалічне покриття, яке має каталітичні властивості відносно до реакції відновлення водню на катоді. Що зменшує перенапругу даної реакції на 200 мВ в порівнянні з перенапругою на електродах, які використовуються у сучасному промисловому електролізі. Вміст ванадію в одержаному покритті 0,3-0,45 %, аналогічний кількості ванадію в металургійних сплавах.

Відмінною рисою корисної моделі є те, що знежирення та активація виконуються як одна операція у розчині концентрованої пірофосфорної кислоти, покриття осаджується на сталеву поверхню (Ст.20), а не графіт, використовується сульфатний електроліт нікелювання на основі простих іонів, а не комплексних, як тугоплавкий метал введено ванадій, який має більш виражені каталітичні властивості в порівнянні з вольфрамом.

Відомо, співосадження нікелю з тугоплавким металом (ванадієм) з кислого сульфатного електроліту, в якому ванадій існує у формі катіона ванадію (II)  $\text{V}^{2+}$ . Але, не відомий спосіб електрохімічного одержання покриття сплавом нікель-ванадій з електроліту, в якому ванадій існує у формі ванадат-іона  $\text{VO}_3^-$  зі ступеням окиснення ванадію +5, синтезованого з використанням оксиду ванадію  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Використання цього способу дозволяє ефективно, стабільно та дешево осаджувати покриття сплавом нікелю з тугоплавким металом (ванадій), яке має каталітичні властивості відносно до реакції виділення водню на катоді.

Таким чином, підтримка виявлених експериментально умов електрохімічного осадження покриття сплавом нікелю з тугоплавким металом (ванадій) є істотною необхідною для реалізації способу, а порівняння технічного рішення, що заявляється, із аналогом й іншими технічними рішеннями дозволяє зробити висновок про відповідність способу що заявляється, критеріям "новизна" й істотні відміни.

Приклад 1.

Перед нанесення покриття сплавом нікелю з тугоплавким металом (вольфрам) поверхня графітового зразка була відполірована, після занурення зразка в гальванічну ванну з пірофосфатним електролітом наступного складу, моль/дм<sup>3</sup>: пірофосфатний комплекс нікелю  $\text{K}_6[\text{Ni}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$  0,1-0,3; пірофосфат калію  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -0,2; вольфрамат натрію  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  0,05-0,1; осадження відбувалося у стаціонарному режимі при густині струму 0,5-1,5 А/дм<sup>2</sup>, в інтервалі рН 8,7-9,6 та температурі 20-25 °С. Товщина покриття становила 15 мкм, вихід за струмом 15-25 %.

Приклад 2-4.

Для електрохімічного осадження покриття сплавом нікелю з тугоплавким металом (ванадій) використовували зразки, виготовлені зі Ст.20 розміром 40×10×2 мм. Після механічної обробки поверхню зразка одночасно знежирювали та активували у концентрованому розчині пірофосфорної кислоти (t=80-120 °С) та послідовно промивали у гарячій та холодній дистильованій воді. Після чого, зразок занурювали в електролізер з сульфатним електролітом вказаного складу (вар.1 та вар.2, Табл.1). Осадження відбувалося у стаціонарному режимі при

кімнатній температурі в інтервалі 20-25 °С (вар.1, Табл.1) або при підвищенні температури до 40-50 °С (вар.2, Табл.1). Отримане покриття рівномірне, дрібнокристалічне. Вміст ванадію в покритті становить 0,3-0,45 %. При використанні електроліту з вмістом ванадію 0,5 г/дм<sup>3</sup> (на мет.) (вар.3, Табл.1) покриття не осаджується.

5

Таблица 1

Технологічні показники електрохімічного осадження покриття сплавом нікель-ванадій

No	Електроліт		Параметр електролізу					
	склад	С, г/дм <sup>3</sup>	J <sub>к</sub> , А/дм <sup>2</sup>	t, °С	pH	Час t, хв	δ, мкм	BC, %
1	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	250-300	3	25	4,5-5,5	18-25	9-12	88
2	NaCl	15-20	5	45	4,5-5,5	10-15	9-12	96
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> V(на мет.)	20-25 0,1-0,3						
3	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	250-300	5	45	4,5-5,5	10-15	-	-
	NaCl	15-20						
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	20-25						
	V(на мет.)	0,5						

[j<sub>к</sub>] - катодна густина струму, А/дм<sup>2</sup>;  
 [δ] - товщина покриття, мкм;  
 [С] - концентрація компонентів, г/дм<sup>3</sup>;  
 [BC] - вихід за струмом, %.

10 Таким чином, зіставлення даних, наведених у прикладах, показує, що запропонований спосіб електрохімічного осадження сплава нікелю з тугоплавким металом (ванадій) забезпечує зниження матеріальних витрат та підвищення надійності, стабільності та спрощення при проведенні даного процесу. Економічна доцільність використання пропонованого способу обумовлена застосуванням доступних та дешевих матеріалів для електродів, що виготовляються на вітчизняних заводах, та реактивів зі забезпеченням екологічної безпеки технологічного процесу.

15 Використання електродів з електрокаталітичним покриттям сплавом Ni-V з меншою перенапругою виділення водню на 200 мВ в порівнянні з перенапругою на електродах, які застосовуються при промисловому електрохімічному отриманні водню, дозволяє знизити енерговитрати на проведення даного процесу на 15 %, що знижує собівартість отриманого водню.

20 Джерела інформації:

- 1.Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы. - К: Наукова думка, 2006. - 772 с.
- 2.Гамбург. Ю.Д. Теория и практика электроосаждения металлов / Ю.Д. Гамбург, Дж. Зангари; пер. с англ. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. -438 с.
- 25 3. Беленький М.А., Электроосаждение металлических покрытий / М.А. Беленький, А.Ф. Иванов - М.: Металлургия, 1985. - 288 с
4. E. Beltowska-Lehman, A. Bigos, P. Indyka, M. Kot, Surface & Coatings Technology 211 (2012) pp 67-71
5. Xiaozhen LIU, Qinwei Shen, Yifan LUO, Xiaozhou Liu, Jie Chen, and Qianwei Shu, Applied Mechanics and Materials Vol 577 (2014) pp 15-18
- 30 6. Патент на изобр. № 357267 СССР, С25В 5/32 Способ электролитического осаждения сплавов никеля / С.П. Антонов, Д.П. Зосимович, В.С. Кублановский; патентообладатель: Институт общей и неорганической химии АН Украинской ССР. - № 1357987/22-1; заяв. 14.08.1969; опубл. 31.10.1972, Бюл. № 33
- 35 7 Красиков А.В., Красиков В.Л. Механизм электроосаждения сплава никель-вольфрам из пиррофосфатного электролита // Известия СПбГТИ(ТУ). - 2016.- № 36.-С. 12-23
8. Загальна та неорганічна хімія. Ч.І. -К.: Педагогічна преса, 2002.- 518 с.

## ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 5 Спосіб електрохімічного осадження покриття сплавом нікелю з тугоплавким металом з електрокаталітичними властивостями у стаціонарному режимі, що включає знежирення, активацію, осадження сплаву, який **відрізняється** тим, що знежирення та активація виконується як одна операція у розчині концентрованої пірофосфорної кислоти при температурі 80-120 °С, а осадження електрокаталітичного покриття сплавом нікелю з тугоплавким металом
- 10 проводять з використанням сульфатного електроліту нікелювання наступного складу, г/дм<sup>3</sup>: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 250-300, NaCl 15-20, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 25-30, до якого введено 0,1-0,3 г/дм<sup>3</sup> ванадію (в перерахунку на метал) у вигляді ванадат-іона, який синтезовано з використанням оксиду ванадію V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, осадження відбувається при густині струму 2-5 А/дм<sup>2</sup>, рН=4,5-5,5 та температурі 20-50 °С, вміст ванадію у покритті становить 0,3-0,45 %.

---

Комп'ютерна верстка М. Мацело

---

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

---

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