

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234791**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **416941**

(22) Data zgłoszenia: **22.04.2016**

(51) Int.Cl.

C25D 5/54 (2006.01)

C25D 3/38 (2006.01)

C04B 35/524 (2006.01)

H01M 4/96 (2006.01)

(54) **Sposób galwanicznego pokrywania miedzią usieciowanych przewodzących
matryc węglowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
23.10.2017 BUP 22/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.04.2020 WUP 04/20

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ –
INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ
IM. PROF. IGNACEGO MOŚCICKIEGO,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KAMIL WRÓBEL, Warszawa, PL
ANDRZEJ CZERWIŃSKI, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

recz. pat. Jolanta Rosińska

PL 234791 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób galwanicznego pokrywania miedzią usieciowanych, przewodzących matryc węglowych.

Jednym z najpowszechniej znanych usieciowanych materiałów węglowych jest usieciowany węgiel szklisty RVC (*ang. reticulated vitreous carbon*). RVC to materiał piankowy o otwartych porach i strukturze plastra miodu utworzonej wyłącznie z węgla szklistego. Charakteryzuje się on dużą objętością luk, rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz sztywną, lecz jednocześnie kruchą strukturą. Usieciowany węgiel szklisty posiada 90–97% wolnej przestrzeni w całej objętości, zależnie od stopnia porowatości. Ponadto RVC cechuje duża odporność chemiczną, niska gęstość względna oraz dobre przewodnictwo elektryczne. Ze względu na swoje właściwości usieciowany węgiel szklisty jest stosowany jako materiał elektrodowy m.in. do konstrukcji elektrod przepływowych do detekcji substancji elektroaktywnych, elektrod do badania procesów elektrochemicznych, elektrod enzymatycznych, a także w konstrukcji ogniw paliwowych.

Usieciowany węgiel szklisty może być poddawany modyfikacjom, do których zalicza się pokrywanie powłokami metalicznymi. Z polskich opisów patentowych PL 167796, PL 185542, PL 204948 znane są matryce RVC pokrywane ołowiem, niklem oraz palladem lub stopem pallad-rod, bezpośrednio na podłożu węglowym lub na podłożu węglowym wcześniej modyfikowanym złotem.

Z publikacji [M. Almajali, K. Lafdi, P. H. Prodhomme, O. Ochoa, *Carbon*, 48, 2010, 1604–1608] znana jest powłoka miedziana naniesiona na podłoże z usieciowanego węgla szklistego. Została ona wytworzona poprzez redukcję jonów miedzi z podstawowego roztworu siarczanu (VI) miedzi (II) o stężeniu 0,2 mol/l przy zastosowaniu prądu 0,5 A. Jak widać na zamieszczonej w publikacji fotografii struktura warstwy miedzi jest wyraźnie ziarnista, grubokrystaliczna i niejednorodna. Porowatość próbki jest znacznie zmniejszona.

W opisie patentowym EP 2313353 ujawniono sposób pokrywania niskoporowatego (0–10% porów) węgla szklistego warstwą miedzi, która ma na celu poprawienie właściwości mechanicznych i elektrycznych podłoża. Powłoka miedziana otrzymywana jest poprzez osadzanie elektrolityczne z roztworu siarczanu (VI) miedzi (II) (250 g/l) i kwasu siarkowego (VI) (70 g/l). Proces prowadzono w temperaturze 20–25°C przy gęstości prądu katodowego 40 mA/cm². Opisane rozwiązanie dotyczy podłoża węglowego, nie wykazującego przestrzennych cech materiału usieciowanego.

Dzięki właściwościom fizyko-chemicznym miedzi, pokrycie usieciowanej matrycy węglowej powłoką miedzianą pozwala na poprawienie określonych parametrów materiału, do których zalicza się przede wszystkim zwiększenie wytrzymałości mechanicznej, przewodnictwa elektrycznego oraz odporności termicznej.

Rozwiązanie według wynalazku pozwala na otrzymanie pokrytej miedzią usieciowanej matrycy węglowej wysokiej jakości, w której naniesiony depozyt miedzi występuje w postaci litej warstwy metalicznej szczelnie pokrywającej podłoże węglowe. Sposób według wynalazku powoduje modyfikację matrycy węglowej znacznie poprawiającą jej wytrzymałość mechaniczną oraz ponad 100-krotnie zwiększającą jej przewodnictwo elektryczne. Uzyskana sposobem według wynalazku powłoka miedziana może stanowić bardzo dobre podłoże galwanotechniczne do nanoszenia innych powłok metalicznych.

Sposób galwanicznego pokrywania miedzią usieciowanych przewodzących matryc węglowych stanowiących katodę, z roztworu elektrolitu zawierającego siarczan (VI) miedzi (II) i kwas siarkowy (VI), według wynalazku charakteryzuje się tym, że roztwór elektrolitu zawiera kwas chlorowodorowy w ilości 1–100 mg/l, anodę stanowi miedź lub stop miedzi z fosforem zaś proces galwanizacji prowadzi się intensywnie mieszając roztwór i utrzymując temperaturę powyżej 25°C.

Stwierdzono, że korzystnie jest stosować kwas chlorowodorowy w elektrolicie w ilości 20–70 mg/l.

Korzystnie jest jako anodę stosować stop miedzi z fosforem zawierający 0,01–0,1% wagowych fosforu.

Korzystnie stosuje się anodę umieszczoną w porowatym worku anodowym, korzystnie propylenowym, korzystnie o średnicy porów 2–10 µm.

Korzystnie proces galwanizacji prowadzi się w temperaturze do 45°C, najkorzystniej do 35°C.

Korzystnie roztwór elektrolitu miesza się mechanicznie przez ruch detali lub przez wymuszenie przepływu roztworu.

Podłoże do nanoszenia powłoki miedziowej stanowi usieciowana matryca węglowa, zwłaszcza usieciowany węgiel szklisty o porowatości od 5 do 300 ppi (porów na cal), zwłaszcza od 10 do 100 ppi. Grubość pokrywającej podłoże warstwy miedzi może być różna w granicach od 1 do 1000 μm .

Podłoże węglowe przed osadzaniem miedzi poddaje się procesowi odtłuszczenia chemicznego i elektrochemicznego stosując znane metody. Proces odtłuszczenia chemicznego prowadzi się za pomocą kąpeli alkalicznej, w obecności składników powierzchniowo czynnych, na przykład sulfonianów alkilu. Kąpiel do odtłuszczenia chemicznego korzystnie stanowi wodny roztwór zawierający od 0,1 do 10 g/dm^3 wodorotlenku sodu oraz dodatek mieszaniny sulfonianów alkilu w ilości od 1 do 100 g/dm^3 . Odtłuszczenie chemiczne prowadzi się w zakresie temperatur 60–100°C, korzystnie w zakresie 70–90°C. Odtłuszczenie elektrochemiczne prowadzi się poprzez katodowe wydzielanie wodoru na podłożu. Kąpiel do odtłuszczenia elektrochemicznego korzystnie stanowi wodny roztwór zawierający od 0,1 do 10 g/dm^3 wodorotlenku sodu, od 20 do 200 g/dm^3 węglanu sodu oraz dodatek mieszaniny sulfonianów alkilu w ilości od 0,2 do 20 g/dm^3 . Odtłuszczenie elektrochemiczne prowadzi się w temperaturze otoczenia. Jako anodę w odtłuszczeniu elektrochemicznym można stosować anodę stalową, korzystnie ze stali węglowej. Proces odtłuszczenia każdorazowo kończony jest płukaniem podłoża w wodzie.

Proces osadzania miedzi na usieciowanej matrycy węglowej prowadzi się przy gęstości prądu katodowego wynoszącej od 0,1 A/dm^2 do 6 A/dm^2 , zwłaszcza od 0,5 A/dm^2 do 3 A/dm^2 . Czas osadzania zależy od zastosowanej gęstości prądu i wymaganej grubości nanoszonej powłoki miedziowej.

Do pokrywania elektrolitycznego podłoża węglowego miedzią stosuje się roztwór kąpeli galwanicznej zawierający od 10 do 250 g/dm^3 siarczanu (VI) miedzi (II), od 5 do 200 g/dm^3 kwasu siarkowego (VI), od 1 do 100 mg/dm^3 kwasu chlorowodorowego. Można także stosować dodatek surfaktantów i wybłyszczaczy.

Przed rozpoczęciem osadzania miedzi korzystnie jest mechanicznie wprowadzić kąpiel galwaniczną w osadzone podłoże, co eliminuje problem powstawania luk w powłoce miedzianej powstałych na skutek lokalnego braku kontaktu między powierzchnią podłoża, a kąpielą galwaniczną. W procesie według wynalazku stosuje się anodę o powierzchni zbliżonej do powierzchni pokrywanej miedzią podłoża węglowego (katody). Worki anodowe stosuje się w celu uniknięcia ewentualnego zanieczyszczenia kąpeli galwanicznej powstającym podczas pracy szlamem anodowym.

Jakość powłoki miedziowej otrzymanej sposobem według wynalazku sprawdzono wykonując analizę mikroskopową za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Badania mikroskopowe uzyskanej powłoki miedzianej wykazały, że depozyt występuje w postaci litej warstwy metalicznej szczelnie pokrywającej podłoże węglowe.

Na załączonych rysunkach fig. 1 przedstawia zdjęcie SEM powierzchni powłoki miedziowej osadzonej na podłożu z usieciowanego węgla szklistego sposobem według wynalazku, powiększenie zgodne ze skalą na rysunku.

Fig. 2a, 2b przedstawiają krzywe chronowoltamperometryczne zarejestrowane w 1 M KOH z szybkością polaryzacji 0,05 V/s odpowiednio dla litej miedzi (fig. 2a) i dla powłoki miedzianej naniesionej sposobem według wynalazku na podłoże z usieciowanego węgla szklistego (fig. 2b).

Otrzymana powłoka (fig. 1) jest jednorodna, nie obserwuje się defektów w postaci pęknięć, czy grubokryształicznych struktur.

Przebieg krzywych chronowoltamperometrycznych (fig. 2a i 2b) wykazuje duże podobieństwo. Na krzywej uzyskanej dla powłoki miedziowej naniesionej na podłożu RVC (fig. 2b) obserwuje się sygnały prądowe charakterystyczne dla procesów utleniania- redukcji miedzi, ilość oraz rozmieszczenie pików są takie same jak dla litej miedzi (fig. 2a). Różnice w kształcie sygnałów wynikają z trójwymiarowej struktury elektrody na bazie usieciowanego węgla szklistego w odróżnieniu od płaskiej elektrody miedzianej. Sposób według wynalazku zilustrowano w przykładach wykonania.

P r z y k ł a d I. Pokrywanie miedzią usieciowanego węgla szklistego.

Prostopadłościenną płytę z usieciowanego węgla szklistego (RVC) o porowatości 20 ppi (porów na cal) i wymiarach 4,5 x 2,0 x 0,5 cm (wysokość x szerokość x grubość) poddano procesowi odtłuszczenia chemicznego przez 2 godz. w temperaturze 90°C, w roztworze wodorotlenku sodu, z dodatkiem mieszaniny sulfonianów alkilowych. Następnie podłoże z RVC poddawano procesowi odtłuszczenia elektrochemicznego w roztworze zawierającym wodorotlenek sodu, węglan sodu i mieszaninę sulfonianów alkilu przez 2 min. W temperaturze otoczenia. Procesy odtłuszczenia każdorazowo kończono płukaniem podłoża w wodzie. Tak przygotowane podłoże, stanowiące katodę, pokrywano elektrolitycznie warstwą miedzi w kąpeli siarczanowej, przy gęstości prądu 1,0 A/dm^2 przez 45 min.,

w temperaturze 30°C. Stężenie podstawowych składników kąpieli galwanicznej było następujące: 130 g/dm³ siarczanu (VI) miedzi (II), 50 g/dm³ kwasu siarkowego (VI), 50 mg/dm³ kwasu chlorowodorowego, 4 ml/dm³ mieszaniny surfaktantów LUX 400-010. Anodę stanowiły dwie równolegle połączone płyty ze stopu miedzi z fosforem o zawartości fosforu 0,05%. Uzyskana powłoka miedziana miała grubość 10 µm. Pokryte elektrolitycznie podłoże płukano w wodzie oraz suszono stosując nawiew powietrza. Analiza mikroskopowa otrzymanej powłoki miedziowej została przedstawiona na fig. 1.

P r z y k ł a d II. Pokrywanie miedzią porowatego przewodzącego węgla.

Prostopadłościenną płytę z porowatego przewodzącego węgla o porowatości 15 ppi (porów na cal) i wymiarach 4,0 x 4,0 x 0,4 cm (wysokość x szerokość x grubość) poddano procesowi odtłuszczenia chemicznego przez 2 godz. w temperaturze 90°C w roztworze wodorotlenku sodu, z dodatkiem mieszaniny sulfonianów alkilu. Następnie w kolejnym etapie podłoże z CPC poddawano procesowi odtłuszczenia elektrochemicznego w roztworze zawierającym wodorotlenek sodu, węglan sodu i mieszaninę sulfonianów alkilu przez 2 min. w temp. otoczenia. Procesy odtłuszczenia każdorazowo kończono płukaniem podłoża w wodzie. Tak przygotowane podłoże, stanowiące katodę, pokrywano elektrolitycznie w kąpieli siarczanowej, warstwą miedzi, przy gęstości prądu 1,0 A/dm² przez 90 min., w temperaturze 30°C. Anodę stanowiły dwie równolegle połączone płyty ze stopu miedzi z fosforem o zawartości fosforu 0,05%. Stężenie podstawowych składników kąpieli galwanicznej było następujące: 130 g/dm³ siarczanu (VI) miedzi (II), 50 g/dm³ kwasu siarkowego (VI), 50 mg/dm³ kwasu chlorowodorowego, 4 ml/dm³ mieszaniny surfaktantów LUX 400-010. Pokryte elektrolitycznie podłoże płukano w wodzie oraz suszono stosując nawiew powietrza. Uzyskano jednolitą powłokę miedzianą o grubości 20 µm szczelnie pokrywającą podłoże węglowe.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób galwanicznego pokrywania miedzią usieciowanych przewodzących matryc węglowych stanowiących katodę, z roztworu elektrolitu zawierającego siarczan (VI) miedzi (II) i kwas siarkowy (VI), **znamienny tym**, że roztwór elektrolitu zawiera kwas chlorowodorowy w ilości 1–100 mg/l, anodę stanowi miedź lub stop miedzi z fosforem zaś proces galwanizacji prowadzi się intensywnie mieszając roztwór i utrzymując temperaturę powyżej 25°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór elektrolitu zawiera kwas chlorowodorowy w ilości 20–70 mg/l.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako anodę stosuje się stop miedzi z fosforem zawierający 0,01–0,1% wagowych fosforu.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się anodę umieszczoną w porowatym worku anodowym, korzystnie propylenowym, korzystnie o średnicy porów 2–10 µm.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces galwanizacji prowadzi się w temperaturze do 45°C, najkorzystniej do 35°C.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór elektrolitu miesza się mechanicznie przez ruch detali lub przez wymuszenie przepływu roztworu.

Rysunki

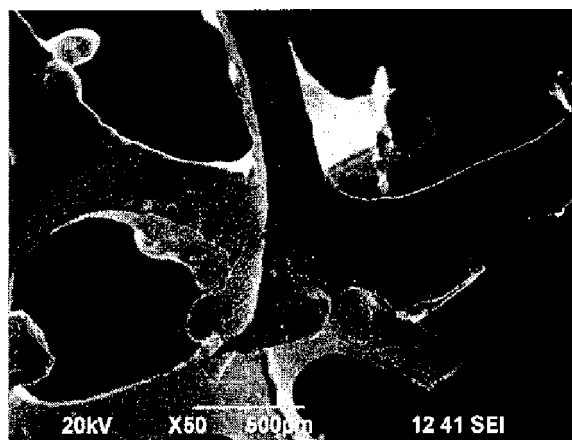


fig. 1

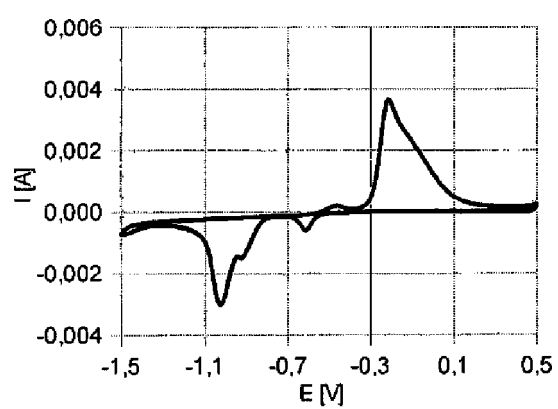


fig. 2a

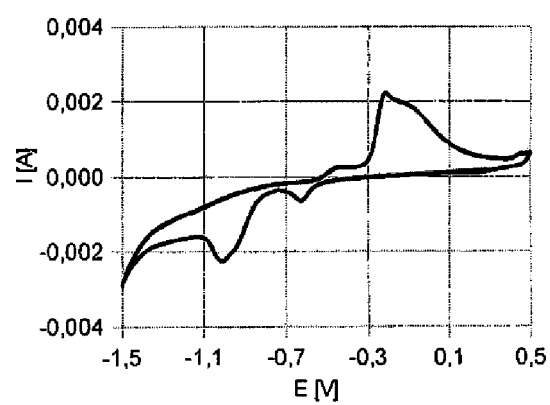


fig. 2b