

(19)



(11)

EP 4 488 408 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
08.01.2025 Patentblatt 2025/02

(21) Anmeldenummer: **23183892.1**

(22) Anmeldetag: **06.07.2023**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C23C 18/16 ^(2006.01) **C25D 15/00** ^(2006.01)
C25D 3/12 ^(2006.01) **C25D 3/56** ^(2006.01)
C23C 18/34 ^(2006.01) **C23C 18/50** ^(2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C25D 15/00; C23C 18/1662; C23C 18/34;
C23C 18/50; C25D 3/12; C25D 3/562

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Dr.Ing. Max Schlötter GmbH & Co. KG**
73312 Geislingen (DE)

(72) Erfinder:
• **Ulrich, Nils**
73084 Salach (DE)
• **Gerngroß, Mark-Daniel**
73084 Salach (DE)
• **Staudenmaier, Jasmin**
70736 Fellbach (DE)

(74) Vertreter: **Hoffmann Eitle**
Patent- und Rechtsanwälte PartmbB
Arabellastraße 30
81925 München (DE)

(54) **DISPERSIONSELEKTROLYT UND CHEMISCHES BAD FÜR PARTIKELHALTIGE NICKEL- UND NICKELLEGIERUNGSSCHICHTEN**

(57) Die Erfindung betrifft unter anderem einen Dispersionselektrolyten zum galvanischen Abscheiden von partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschichten. Der Dispersionselektrolyt umfasst 2 bis 200 g/L Nickelionen, insgesamt 1 bis 200 g/L mindestens einer Art von Partikeln, ausgewählt aus anorganischen piezoelektrischen Partikeln, elektrisch leitfähigen keramischen Partikeln und Kombinationen davon, ein anionisches und/oder nichtionisches Dispergiermittel und Wasser. Für eine Nickellegierung enthält der Dispersionselektrolyt Ionen mindestens eines weiteren Metalls, ausgewählt aus

Übergangsmetallen, Edelmetallen und Kombinationen davon, in einer Gesamtkonzentration von bis zu 40 g/L und/oder mindestens eine Nichtmetall-Verbindung, ausgewählt aus Phosphor-Verbindungen, Schwefel-Verbindungen, Selen-Verbindungen, Tellur-Verbindungen, Kohlenstoff-Verbindungen und Kombinationen davon, in einer Gesamtkonzentration von bis zu 50 g/L. Der pH-Wert beträgt 2,0 bis 7,0. Mit dem Dispersionselektrolyten kann eine partikelhaltige Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht galvanisch auf einem metallischen oder metallisierten Substrat abgeschieden werden.

EP 4 488 408 A1

Beschreibung

Technisches Gebiet der Erfindung

- 5 **[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft einen
[0002] Dispersionselektrolyten für das galvanische Abscheiden von partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschichten, ein Bad für das stromlose Abscheiden von partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschichten, Verfahren zum galvanischen bzw. stromlosen Beschichten eines Substrats mit einer partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschicht, ein beschichtetes Substrat mit einer partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschicht sowie eine elektrochemische Zelle, die das beschichtete Substrat umfasst.

Technischer Hintergrund

- 15 **[0003]** Für viele elektronische Anwendungen ist es wünschenswert, Edelmetalle durch kostengünstigere Nichtedelmetalle teilweise oder vollständig zu ersetzen. Neben guten elektrischen Eigenschaften sind dabei auch eine Beständigkeit gegen Korrosion wünschenswert, um langlebige und damit auch nachhaltige elektronische Komponenten, wie zum Beispiel einen Kontakt oder eine Elektrode, zu erhalten. Viele Nichtedelmetalle und Legierungen davon weisen jedoch eine unzureichende Korrosionsbeständigkeit, beispielsweise gegenüber wässrigen alkalischen Medien, auf. Es besteht daher ein Bedarf dafür, elektronische Komponenten mit einer korrosionsbeständigen Schutzschicht zu versehen.
- 20 **[0004]** Für Anwendungen in wässrigen alkalischen Medien können beispielsweise Überzüge aus Nickel oder einer Nickellegierung eingesetzt werden, die galvanisch aus einem Elektrolyten oder stromlos, also chemisch, aus einem Bad abgeschieden werden können. Solche Nickel- und Legierungsschichten können also als kostengünstiger Ersatz für Edelmetalle dienen. Allerdings weisen diese im Vergleich zu Edelmetall oftmals schlechtere elektrische Eigenschaften auf. Diese können sich beispielsweise in einem erhöhten Kontaktwiderstand gegenüber anderen Metallen äußern.
- 25 Weiterhin können bei elektrochemischen Reaktionen in wässrigen Medien, insbesondere in wässrigen alkalischen Medien, Überspannungen beobachtet werden, die oftmals durch eine kinetische Hemmung einer Reaktion verursacht werden. Es wäre daher wünschenswert, Beschichtungen zu entwickeln, die einen guten Korrosionsschutz gewährleisten und gleichzeitig die elektrischen Eigenschaften verbessern, insbesondere eine Überspannung in wässrigen alkalischen Medien verringern. Weiterhin werden Zusammensetzungen und Verfahren benötigt, mit denen diese Beschichtungen
- 30 ökonomisch erzeugt werden können.

Zusammenfassung der Erfindung

- 35 **[0005]** Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, einen Elektrolyten für das galvanische Abscheiden und ein Bad für das stromlose Abscheiden von im alkalischen Bereich korrosionsbeständigen Nickel- oder Nickellegierungsschichten bereitzustellen, die in der Lage sind, eine Überspannung für elektrochemische Reaktionen in wässrigen alkalischen Medien zu reduzieren. Weitere Aufgaben bestehen darin, Verfahren zum Beschichten von Substraten mit einer solchen Nickel- oder Nickellegierungsschicht, die den Elektrolyten bzw. das Bad für das stromlose Abscheiden verwenden, das beschichtete Substrat sowie Anwendungen davon bereitzustellen.
- 40 **[0006]** Diese Aufgaben werden durch den Dispersionselektrolyten für das galvanische Abscheiden von partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschichten, das Bad für das stromlose Abscheiden von partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschichten, den Verfahren zum galvanischen bzw. stromlosen Beschichten eines Substrats mit einer partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschicht, die den Dispersionselektrolyten bzw. das Bad verwenden, das beschichtete Substrat und eine elektrochemische Zelle, umfassend das beschichtete Substrat, gemäß den unabhängigen
- 45 Ansprüchen gelöst. Nachfolgend und in den abhängigen Ansprüchen werden optionale und bevorzugte Ausgestaltungen angegeben.

Kurzbeschreibung der Figuren

- 50 Es zeigen:

[0007]

- Fig. 1 Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme der partikelhaltigen Schicht von Beispiel 1
 55 Fig. 2 Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme der partikelhaltigen Schicht von Beispiel 2
 Fig. 3 Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme der partikelhaltigen Schicht von Beispiel 3
 Fig. 4 Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Schicht von Vergleichsbeispiel 1
 Fig. 5 A) Lichtmikroskopaufnahme und B) Rasterelektronenmikroskopaufnahme am Querschliff von Beispiel 2

- Fig. 6 A) Lichtmikroskopaufnahme und B) Rasterelektronenmikroskopaufnahme am Querschliff von Beispiel 3
 Fig. 7 Eine Lichtmikroskopaufnahme am Querschliff von Vergleichsbeispiel 1
 Fig. 8 Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme der partikelhaltigen Schicht von Beispiel 4
 Fig. 9 Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme der partikelhaltigen Schicht von Beispiel 5
 5 Fig. 10 Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme der partikelhaltigen Schicht von Beispiel 6
 Fig. 11 A) Lichtmikroskopaufnahme und B) Rasterelektronenmikroskopaufnahme am Querschliff von Beispiel 5
 Fig. 12 A) Lichtmikroskopaufnahme und B) Rasterelektronenmikroskopaufnahme am Querschliff von Beispiel 6
 Fig. 13 Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme der partikelhaltigen Schicht von Beispiel 7
 Fig. 14 Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme der partikelhaltigen Schicht von Beispiel 8
 10 Fig. 15 Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme der partikelhaltigen Schicht von Beispiel 9
 Fig. 16 A) Lichtmikroskopaufnahme und B) Rasterelektronenmikroskopaufnahme am Querschliff von Beispiel 8
 Fig. 17 A) Lichtmikroskopaufnahme und B) Rasterelektronenmikroskopaufnahme am Querschliff von Beispiel 9

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

15 **[0008]** Die vorliegende Erfindung stellt einen

[0009] Dispersionselektrolyten für das galvanische Abscheiden von partikelhaltigen Nickelschichten oder partikelhaltigen Nickellegierungsschichten bereit. Der Dispersionselektrolyt umfasst:

- 20 - Nickelionen in einer Konzentration von 2 bis 200 g/L;
 - mindestens eine Art von Partikeln, ausgewählt aus anorganischen piezoelektrischen Partikeln, elektrisch leitfähigen keramischen Partikeln und Kombinationen davon, in einer Gesamtkonzentration von 1 bis 200 g/L;
 - mindestens ein Dispergiermittel, das aus anionischen Dispergiermitteln, nichtionischen Dispergiermitteln und Kombinationen davon ausgewählt ist;
 25 - optional Ionen mindestens eines weiteren Metalls, ausgewählt aus Übergangsmetallen, Edelmetallen und Kombinationen davon, in einer Gesamtkonzentration von bis zu 40 g/L;
 - optional mindestens eine Nichtmetall-Verbindung, die von dem Dispergiermittel verschieden ist und aus Phosphor-Verbindungen, Schwefel-Verbindungen, Selen-Verbindungen, Tellur-Verbindungen, Kohlenstoff-Verbindungen und Kombinationen davon ausgewählt ist, in einer Gesamtkonzentration von bis zu 50 g/L; und
 30 - Wasser;

[0010] Der Dispersionselektrolyt weist einen pH-Wert von 2,0 bis 7,0 auf. Der Dispersionselektrolyt wird im Folgenden auch kurz als "Elektrolyt" bezeichnet.

35 **[0011]** Die Erfinder haben überraschend gefunden, dass es mit dem erfindungsgemäßen Dispersionselektrolyten möglich ist, die ungeladenen Partikel zusammen mit einer Nickelschicht oder einer Nickellegierungsschicht galvanisch abzuscheiden, sodass eine partikelhaltige Nickel- oder Nickellegierungsschicht gebildet wird. Die abgeschiedene Nickel- oder Nickellegierungsschicht enthält also neben Nickel bzw. Nickellegierung auch Partikel von einem oder mehreren anorganischen piezoelektrischen Materialien und/oder von einem oder mehreren elektrisch leitfähigen keramischen Materialien. Die abgeschiedene Nickellegierung weist typischerweise einen hohen Nickelgehalt von mindestens 65 Gew.-%, bevorzugt mindestens 75 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 85 Gew.-%, noch mehr bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Legierung, auf. Die Partikel werden nicht zu der Nickellegierung gerechnet.

40 **[0012]** Eine Nickellegierung wird galvanisch abgeschieden, wenn neben Nickelionen Ionen eines weiteren Metalls, ausgewählt aus Übergangs- und Edelmetallen, die zusammen mit Nickel galvanisch abgeschieden werden, und/oder Nichtmetall-Verbindungen, die bei der galvanischen Abscheidung zersetzt werden können und als Vorläuferverbindungen für den Einbau der entsprechenden Nichtmetallatome (P, S, Se, Te und/oder C) in die Legierung dienen, in dem Dispersionselektrolyten vorhanden sind. Die weiteren Metalle sind von Nickel verschieden. Die Nichtmetall-Verbindungen sind von dem Dispergiermittel verschieden.

45 **[0013]** Weiterhin wurde überraschend gefunden, dass mit den Partikeln aus einem anorganischen piezoelektrischen bzw. elektrisch leitfähigen keramischen Material im Vergleich zu entsprechenden Nickel- bzw. Nickellegierungsschichten ohne die Partikel eine Überspannung für elektrochemische Reaktionen an der Grenzfläche in wässrigen Medien, insbesondere in wässrigen alkalischen Medien, reduziert werden kann. Aufgrund der geringeren Überspannung wird für dieselbe elektrochemische Reaktion weniger Strom benötigt, so dass die Wirtschaftlichkeit der Reaktion verbessert wird.

50 **[0014]** Der Elektrolyt ermöglicht es, die partikelhaltige Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht galvanisch auf einem metallischen oder metallisierten Substrat abzuscheiden. Hierfür kann das unten beschriebenen Verfahren verwendet werden, das die Abscheidung über einen breiten Temperatur- und Stromdichtebereiche hinweg ermöglicht. Bei der Abscheidung werden die Partikel zumindest teilweise an der Oberfläche der partikelhaltigen Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht angeordnet, sodass Sie einen Teil der Oberfläche bilden. Die partikelhaltige Nickel- bzw. Nickellegierungs-

schicht wird typischerweise als Endsicht, also als äußerste Schicht, zum Beispiel als Einzelschicht oder Teil eines Schichtsystems, auf einem Substrat erzeugt.

[0015] Weiterhin wurde überraschend gefunden, dass die partikelhaltige Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht trotz der Partikel, die im Grunde Fremdkörper in der Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht sind, eine gute Korrosionsbeständigkeit im schwachsauren und insbesondere im alkalischen Bereich aufweist, die mit der Korrosionsbeständigkeit einer entsprechenden Nickel- bzw.

[0016] Nickellegierungsschicht ohne Partikel vergleichbar ist. Die partikelhaltige Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht ist somit als Schutzschicht gegen Korrosion, insbesondere im alkalischen Bereich, geeignet.

[0017] Der erfindungsgemäße Dispersionselektrolyt ermöglicht somit die Bildung von Schichten, die einen guten Schutz vor Korrosion bieten sowie eine Überspannung für elektrochemische Reaktionen in wässrigen Medien reduzieren, sodass diese vorteilhaften Eigenschaften gleichzeitig in einer Schicht realisiert werden können. Die partikelhaltige Nickel- oder Nickellegierungsschicht kann daher mit Vorteil als Schutzschicht, insbesondere also als äußerste Schicht auf einem Bauteil, insbesondere einer elektronischen Komponente, zum Beispiel ein Kontakt oder eine Elektrode, verwendet werden.

[0018] Der erfindungsgemäße Dispersionselektrolyt weist mindestens eine Art von Partikeln, ausgewählt aus anorganischen piezoelektrischen Partikeln, elektrisch leitfähigen keramischen Partikeln und Kombinationen davon, auf. Die Partikel können also aus einer oder mehreren Arten von anorganischen piezoelektrischen Partikeln und/oder aus einer oder mehreren Arten von elektrisch leitfähigen keramischen Partikeln bestehen.

[0019] Die Partikel können aus einem anorganischen piezoelektrischen Material sein, das monokristallin oder polykristallin sein kann. Ein piezoelektrischer Effekt kann bei nichtzentrosymmetrischen Punktgruppen (Kristallgruppen) auftreten. Die Elementarzelle des Materials weist also kein Inversionszentrum auf. Folglich weisen beispielsweise kubische Punktgruppen mit Inversionszentrum keine Piezoelektrizität auf. Existieren bei anorganischen Materialien piezoelektrische und nichtpiezoelektrische Modifikationen, so werden nur die piezoelektrischen Modifikationen zu den Partikeln gezählt. Beispielsweise kann Bariumtitanat (BaTiO_3) in einer Perowskit-Struktur und in einer kubischen Modifikation davon vorliegen. Da die kubische Modifikation nicht piezoelektrisch ist, wird sie nicht zu den Partikeln gerechnet. Ein weiteres Beispiel ist Bornitrid (BN). Da hexagonales BN piezoelektrisch ist, kann es erfindungsgemäß als Partikel verwendet werden. Kubisches Bornitrid ist nicht piezoelektrisch und wird daher auch nicht zu den Partikeln gerechnet.

[0020] Die Partikel können auch aus einem elektrisch leitfähigen keramischen Material sein. Nichtkeramische elektrisch leitfähige Partikel, wie beispielsweise Partikel aus Metall, werden nicht zu den Partikeln gerechnet.

[0021] Die anorganischen piezoelektrischen Partikel und die elektrisch leitfähigen keramischen Partikel sind erfindungsgemäß nicht limitiert. Als anorganische piezoelektrische Partikel können auch mit Fremdatomen dotierte Materialien verwendet werden. Die Partikel können beispielsweise aus BN (hexagonal), AlN, ZnO, GaPO_4 , $\text{M}_{12y}\text{MA}_{1-y}[\text{MB}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$, $\text{M}_{12y}\text{MA}_{1-y}[\text{MC}_x\text{Zr}_{1-x}]\text{O}_3$, $\text{M}_{12y}\text{MA}_{1-y}[\text{MD}_x\text{Mn}_{1-x}]\text{O}_3$, $\text{M}_{12y}\text{MA}_{1-y}[\text{ME}_x\text{Hf}_{1-x}]\text{O}_3$, $\text{M}_1[\text{MF}_x\text{Nb}_{1-x}]\text{O}_3$, $\text{M}_1[\text{MG}_x\text{V}_{1-x}]\text{O}_3$, $\text{M}_1[\text{MH}_x\text{Ta}_{1-x}]\text{O}_3$, TiN, TiC, TiB_2 , Ti_2CN , B_4C , WC und Kombinationen davon ausgewählt sein. In den allgemeinen Formeln gilt dabei folgendes: M1 ist jeweils unabhängig mindestens ein Element, ausgewählt aus Li, Na und K, bevorzugt Li; MA ist jeweils unabhängig mindestens ein Element, ausgewählt aus Ca, Sr, Ba, Pb und La; MB ist ausgewählt aus Zr, Hf, Mn, $\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$, $\text{Mg}_{1/3}\text{V}_{2/3}$, $\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$ und $\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}$; MC ist ausgewählt aus Hf, Mn, $\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$, $\text{Mg}_{1/3}\text{V}_{2/3}$, $\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$ und $\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}$; MD ist ausgewählt aus Hf, $\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$, $\text{Mg}_{1/3}\text{V}_{2/3}$, $\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$ und $\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}$; ME ist ausgewählt aus $\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$, $\text{Mg}_{1/3}\text{V}_{2/3}$, $\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$ und $\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}$; MF ist ausgewählt aus V, Ta und Mn; MG ist ausgewählt aus Ta und Mn; MH ist Mn; x erfüllt jeweils unabhängig $0 \leq x \leq 1$; und y erfüllt jeweils unabhängig $0 \leq y \leq 1$.

[0022] Die Partikel sind insbesondere aus BN (hexagonal), AlN, ZnO, GaPO_4 , $\text{Li}_{2y}\text{MA}_{1-y}[\text{MB}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$, $\text{Li}_{2y}\text{MA}_{1-y}[\text{MC}_x\text{Zr}_{1-x}]\text{O}_3$, $\text{Li}_{2y}\text{MA}_{1-y}[\text{MD}_x\text{Mn}_{1-x}]\text{O}_3$, LiNbO_3 , LiVO_3 , LiMnO_3 , LiTaO_3 , TiN, TiC, TiB_2 , Ti_2CN , B_4C , WC und Kombinationen davon ausgewählt. In den allgemeinen Formeln gilt dabei folgendes: MA ist jeweils unabhängig mindestens ein Element, ausgewählt aus Ca, Sr, Ba, Pb und La; MB ist ausgewählt aus Zr, Mn und $\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$; MC ist ausgewählt aus Mn und $\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$; MD ist $\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$; x erfüllt jeweils unabhängig $0 \leq x \leq 1$; und y erfüllt jeweils unabhängig $0 \leq y \leq 1$.

[0023] Von den vorstehend genannten Materialien sind TiN, TiC, TiB_2 , Ti_2CN , B_4C und WC elektrisch leitfähige keramische Materialien, und die übrigen sind anorganische piezoelektrischen Materialien. Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Partikel aus anorganischen piezoelektrischen Partikeln ausgewählt.

[0024] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die anorganischen piezoelektrischen Partikel aus BN (hexagonal), AlN, ZnO, GaPO_4 , $\text{Li}_2[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$, $\text{Li}_{2y}\text{MA}_{1-y}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$, $\text{MA}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$, $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$, LaMnO_3 und LiNbO_3 und Kombinationen davon ausgewählt. In den allgemeinen Formeln gilt dabei folgendes: MA ist jeweils unabhängig mindestens ein Element, ausgewählt aus Ca, Sr und Ba; x erfüllt jeweils unabhängig $0 \leq x \leq 1$; und y erfüllt jeweils unabhängig $0 < y < 1$.

[0025] Die Partikel sind weiterhin bevorzugt aus BN (hexagonal), AlN, BaTiO_3 , Li_2ZrO_3 , Li_2TiO_3 , CaTiO_3 , ZnO, LaMnO_3 , $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ (mit x im Bereich von $0 \leq x \leq 1$), LiNbO_3 , GaPO_4 und Kombinationen davon und besonders bevorzugt aus BN (hexagonal), BaTiO_3 , CaTiO_3 , Li_2ZrO_3 und Kombinationen davon ausgewählt.

[0026] In dem Dispersionselektrolyten sind die Partikel, ausgewählt aus anorganischen piezoelektrischen Partikeln

und/oder elektrisch leitfähigen keramischen Partikeln, in einer Gesamtkonzentration von 1 bis 200 g/L enthalten. Der Dispersionselektrolyt enthält die Partikel insbesondere in einer Gesamtkonzentration von 3 bis 150 g/L, bevorzugt 5 bis 100 g/L, mehr bevorzugt 8 bis 80 g/L, noch mehr bevorzugt 15 bis 60 g/L. Bei diesen Konzentrationen kann der Dispersionselektrolyt gut durchmischt und eine geeignete Menge an Partikeln mit der Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht abgeschieden werden, um eine effektive Absenkung einer Überspannung für elektrochemische Reaktionen in wässrigen Medien zu bewirken.

[0027] In der Regel sollten die Partikel kleiner als die gewünschte Schichtdicke der partikelhaltigen Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht sein. Die Partikelgröße kann beispielsweise durch gängige Mahlverfahren und/oder Siebverfahren, mit denen zu grobe oder feine Partikel abgetrennt werden können, eingestellt werden. Geeignete Partikel sind oftmals auch kommerziell erhältlich.

[0028] Bei Partikeln mit einem Aspektverhältnis von weniger als 3,0 liegt der durchschnittliche Partikeldurchmesser typischerweise im Bereich von 20 nm bis 20 µm, bevorzugt 0,1 bis 10 µm, mehr bevorzugt 0,5 bis 8 µm. Das Aspektverhältnis gibt das Verhältnis von dem größten Durchmesser zu dem kleinsten Durchmesser eines Partikels an. Bei sphärischen Partikeln ist das Aspektverhältnis also 1. Das Aspektverhältnis der Partikel kann mikroskopisch durch Vermessen von 20 beliebig ausgewählten Partikeln bestimmt werden. Je nach Größe der Partikel kann ein Lichtmikroskop oder ein Elektronenmikroskop mit einer Referenz verwendet werden.

[0029] Weisen die Partikel ein Aspektverhältnis von 3,0 oder mehr auf, so beträgt die durchschnittliche Länge der Partikel typischerweise 0,1 bis 90 µm, bevorzugt 0,5 bis 50 µm, mehr bevorzugt 0,8 bis 20 µm. Partikel mit einem solchen Aspektverhältnis sind in der Regel flach oder länglich, beispielsweise nadelförmig oder flockenförmig. Die Länge bezeichnet dabei den größten Durchmesser eines Partikels.

[0030] Die Partikelgröße kann mittels Laserbeugung gemäß ISO 13320:2020, z.B. mit einem HELOS-Spektrometer (Helium-Neon Laser Optisches System), bestimmt werden. Die mittlere Partikelgröße wird als D50-Wert angegeben. In einer abgeschiedenen Schicht kann die durchschnittliche Partikelgröße in der Draufsicht oder am Querschliff mit einem Mikroskop oder Elektronenmikroskop bestimmt werden. Dabei werden mindestens 100 beliebig ausgewählte Partikel berücksichtigt, um die durchschnittliche Partikelgröße zu bestimmen.

[0031] Für den Dispersionselektrolyten können grundsätzlich alle gängigen wasserlöslichen Nickelsalze verwendet werden. Der Elektrolyt enthält auch die entsprechenden Anionen der Nickelsalze. Beispielsweise eignen sich Nickelsulfamat, Nickelsulfat, Nickelchlorid, Nickelbromid, Nickelacetat und Kombinationen davon. Bevorzugt werden Nickelsulfamat, Nickelsulfat, Nickelchlorid und Kombinationen davon, eingesetzt. Von den Nickelsalzen können alle Modifikationen, beispielsweise Hydrate, in dem Elektrolyten eingesetzt werden. Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Dispersionselektrolyt als Gegenanionen zu den Nickelionen Sulfamat, Sulfat, Chlorid, Bromid, Acetat und Kombinationen davon, bevorzugt Sulfamat, Sulfat, Chlorid und Kombinationen davon.

[0032] Die Konzentration der Nickelionen in dem Dispersionselektrolyten beträgt 2 bis 200 g/L. Die Nickelionen liegen insbesondere in einer Konzentration von 5 bis 180 g/L, bevorzugt 10 bis 160 g/L, mehr bevorzugt 20 bis 150 g/L, noch mehr bevorzugt 40 bis 140 g/L, in dem Elektrolyten vor. Die Konzentrationsangabe bezieht sich auf die Nickelionen in Form von Ni^{2+} . Bei diesen Konzentrationen ist der Elektrolyt lagerstabil und kann ökonomisch, mit angemessenen Abscheidungs-raten betrieben werden.

[0033] In der Regel werden in dem Elektrolyt hohe Partikelkonzentrationen bei hohen Nickelionenkonzentrationen eingesetzt. Typischerweise liegt das Gewichtsverhältnis von Nickelionen zu den Partikeln im Bereich von 20:1 bis 1:3, bevorzugt 10:1 bis 1:2, mehr bevorzugt 5:1 bis 1:2.

[0034] Die aus dem Dispersionselektrolyten abgeschiedene Schicht ist eine partikelhaltige Nickelschicht oder eine partikelhaltige Nickellegierungsschicht. Bevorzugt ist sie eine partikelhaltige Nickelschicht. Ein Dispersionselektrolyt für eine partikelhaltige Nickelschicht enthält - abgesehen von etwaigen unvermeidbaren Verunreinigungen - in aller Regel keine Ionen von weiteren Metallen, ausgewählt aus Übergangs-und/oder Edelmetallen, die zusammen mit Nickel galvanisch abgeschieden werden, oder Nichtmetall-Verbindungen, die sich bei der galvanischen Abscheidung unter Ausbildung einer Nickellegierung zersetzen und als Vorläuferverbindungen für den Einbau der entsprechenden Nichtmetallatome (P, S, Se, Te und/oder C) in die Legierung dienen. Solche Ionen und/oder Nichtmetall-Verbindungen sind in dem Dispersionselektrolyten enthalten, wenn eine partikelhaltige Nickellegierungsschicht abgeschieden werden soll.

[0035] Enthält der Dispersionselektrolyt Ionen mindestens eines weiteren Metalls, ausgewählt aus Übergangsmetallen, Edelmetallen und Kombinationen davon, so liegen diese in einer Gesamtkonzentration von bis zu 40 g/L, bevorzugt bis zu 30 g/L, mehr bevorzugt bis zu 20 g/L und noch mehr bevorzugt bis zu 10 g/L, vor. Bei dieser Ausführungsform beträgt das Gewichtsverhältnis von Nickelionen zu den Ionen des weiteren Metalls in dem Elektrolyten typischerweise 80:20 oder mehr, bevorzugt 85:15 oder mehr, mehr bevorzugt 90:10 oder mehr, noch mehr bevorzugt 95:5 oder mehr.

[0036] Enthält der Dispersionselektrolyt mindestens eine Nichtmetall-Verbindung, ausgewählt aus Phosphor-Verbindungen, Schwefel-Verbindungen, Selen-Verbindungen, Tellur-Verbindungen und Kombinationen davon, so liegen diese in einer Gesamtkonzentration von bis zu 50 g/L, bevorzugt bis zu 30 g/L, mehr bevorzugt bis zu 15 g/L und noch mehr bevorzugt bis zu 5 g/L, vor. Das Gewichtsverhältnis von Nickelionen zu der Gesamtheit der Phosphoratome, Schwefelatome, Selenatome und Telluratome in der mindestens einen Nichtmetall-Verbindung beträgt typischerweise 85:15 oder

mehr, bevorzugt 90:10 oder mehr, mehr bevorzugt 95:5 oder mehr. Die Nichtmetall-Verbindungen dienen also als Vorläuferverbindungen für P-, S-, Se-, Te-, bzw. C-Atome in einer Nickellegierung.

[0037] Das weitere Metall umfasst insbesondere mindestens ein Element, ausgewählt aus Fe, Co, Mo, Cr, Cu, Zn, Sn, Bi, Sb und Kombinationen davon, und besteht bevorzugt daraus. Nach einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das weitere Metall Fe, Co, Mo oder Cu oder es besteht daraus. Das heißt, der Elektrolyt enthält nach dieser Ausführungsform Ionen eines oder mehrerer dieser weiteren Metalle, die zusammen mit Nickel galvanisch abgeschieden werden können. Die weiteren Metalle können in Form von löslichen Salzen hinzugegeben werden.

[0038] Die Nichtmetall-Verbindung kann insbesondere mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus Hypophosphiten, einem Harnstoff, einem Thioharnstoff, einem Thiocyanat, Selenoharnstoff, Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid, Dimethyltellurid, einem Xanthogenat, einem Carbamat, einem Keton (zum Beispiel Benzalaceton), einem aromatischen Aldehyd (zum Beispiel Naphthaldehyd), Türkischrotöl und Kombinationen davon, umfassen und bevorzugt daraus ausgewählt sein. Bei der galvanischen Abscheidung können die Nichtmetall-Verbindungen zersetzt und P-, S-, Se-, Te- bzw. C-Atome entsprechend in die Nickellegierung eingelagert werden. Die Nichtmetall-Verbindung umfasst bevorzugt eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus Thioharnstoff, einem Thiocyanat, Selenoharnstoff, Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid, einem Xanthogenat, einem Carbamat, Naphthaldehyd, Benzalaceton (4-Phenylbutenon), und Türkischrotöl oder sie besteht daraus. Nach dieser Ausführungsform werden S-, Se- und/oder C-Atome in die Nickellegierung eingelagert. Besonders bevorzugt sind S- und/oder Se-Atome. Die Nichtmetall-Verbindung umfasst dann mindestens eine Nichtmetall-Verbindung, ausgewählt aus Thioharnstoff, einem Thiocyanat, Selenoharnstoff, Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid und Kombinationen davon oder sie besteht daraus.

[0039] Grundsätzlich können in dem Dispersionselektrolyten neben den Partikeln, ausgewählt aus anorganischen piezoelektrischen Partikeln, elektrisch leitfähigen keramischen Partikeln und Kombinationen davon, auch noch weitere Partikel enthalten sein, um die Eigenschaften der partikelhaltigen Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht zu modifizieren.

[0040] Nach einer weiteren Ausführungsform umfasst der Dispersionselektrolyt als weitere Partikel elektrisch leitfähige Partikel aus einem Kohlenstoffmaterial, bevorzugt Graphitpartikel, in einer Gesamtkonzentration von 1 bis 100 g/L, bevorzugt 2 bis 50 g/L, mehr bevorzugt 5 bis 40 g/L. Mit diesen Partikeln können beispielsweise die tribologischen Eigenschaften der partikelhaltigen Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht verbessert oder der Kontaktwiderstand gegenüber Metallen reduziert werden. Nach einer weiteren Ausführungsform enthält der Dispersionselektrolyt keine elektrisch leitfähigen Partikel aus einem Kohlenstoffmaterial und bevorzugt keine weiteren Partikel als die Partikel, ausgewählt aus anorganischen piezoelektrischen Partikeln, elektrisch leitfähigen keramischen Partikeln und Kombinationen davon.

[0041] Die weiteren Partikel weisen bevorzugt eine Partikelgröße gemäß den oben für die Partikel beschriebenen Ausführungsformen auf.

[0042] Enthält der Dispersionselektrolyt zusätzlich zu den Partikeln, ausgewählt aus anorganischen piezoelektrischen Partikeln, elektrisch leitfähigen keramischen Partikeln und Kombinationen davon, noch weitere Partikel, so übersteigt die Gesamtmenge an Partikeln, also der gesamte Feststoffgehalt, in dem Dispersionselektrolyten typischerweise nicht 200 g/L, bevorzugt nicht 150 g/L, mehr bevorzugt nicht 120 g/L. Somit kann eine gute Mischbarkeit des Dispersionselektrolyten und zu starkes agglomerieren von Partikeln in der abgeschiedenen Schicht vermieden werden.

[0043] Um eine effiziente Dispersion der Partikel und, falls vorhanden, der weiteren Partikel in dem Elektrolyten zu erhalten und größere Verklumpungen der Partikel in der Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht zu vermeiden, enthält der erfindungsgemäße Dispersionselektrolyt mindestens ein anionisches und/oder mindestens ein nichtionisches Dispergiemittel. Typischerweise weist ein anionisches Dispergiemittel Sulfatgruppen (OSO_3^-), Sulfonatgruppen (SO_3^-), Carboxylatgruppen (CO_2^-) oder Carboxygruppen (CO_2H), die in wässriger Lösung dann als Anionen vorliegen können, auf. Als Gegenionen sind in der Regel H^+ , Alkalimetallionen, bevorzugt K^+ und/oder Na^+ , und/oder Ammoniumionen (NH_4^+) vorhanden, weil diese in einer guten Wasserlöslichkeit resultieren, die Leitfähigkeit erhöhen können und die galvanische Abscheidung nicht negativ beeinflussen. Der Elektrolyt enthält daher entsprechend auch Gegenionen des anionischen Dispergiemittels, bevorzugt Na^+ und/oder K^+ . Sulfatgruppen und Sulfonatgruppen liegen bei dem pH-Wert des Dispersionselektrolyten dissoziiert, also in nicht protonierter Form, vor. Carboxygruppen und Carboxylatgruppen können hingegen im Gleichgewicht miteinander stehen.

[0044] Das anionische und/oder nichtionische Dispergiemittel wird typischerweise in einer Gesamtkonzentration von 0,1 bis 100 g/L in dem Dispersionselektrolyten eingesetzt. Es wird insbesondere in einer Gesamtkonzentration von 0,5 bis 50 g/L, bevorzugt 0,6 bis 20 g/L, in dem Elektrolyten eingesetzt. Die geeignete Menge des Dispergiemittels kann sich je nach Art des Dispergiemittels unterscheiden. Grundsätzlich wird die Dispersion der Partikel verbessert, je mehr Dispergiemittel eingesetzt wird.

[0045] In dem Dispersionselektrolyten liegt das Gewichtsverhältnis von dem Dispergiemittel, ausgewählt aus anionischen Dispergiemitteln, nichtionischen Dispergiemitteln und Kombinationen davon, zu der Gesamtmenge an Partikeln (also dem Feststoffgehalt), also die Partikel und falls vorhanden die optionalen weiteren Partikel, insbesondere im Bereich von 25:1 bis 1:80, bevorzugt 5:1 bis 1:60, mehr bevorzugt 1:5 bis 1:50.

[0046] Beispiele für nichtionische Dispergiemittel sind Polyalkylenglycolether, insbesondere Polyethylenglycolether, Alkylpolyglucoside oder Alkylpolyalkylenglycolether und Kombinationen davon.

[0047] Nach einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Dispergiermittel mindestens ein anionisches Dispergiermittel oder es besteht daraus. Bevorzugt sind dabei mindestens 60 Gew.-% oder mehr, mehr bevorzugt mindestens 80 Gew.-% oder mehr des Dispergiermittels ein oder mehrere anionische Dispergiermittel.

[0048] Nach einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform umfasst das Dispergiermittel mindestens ein anionisches Dispergiermittel, ausgewählt aus Sulfat-Verbindungen, die eine Alkylgruppe, eine Aralkylgruppe oder eine aromatische Gruppe mit jeweils bis zu 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, Sulfonat-Verbindungen, die eine Alkylgruppe, eine Aralkylgruppe oder eine aromatische Gruppe mit jeweils bis zu 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, und Carboxy- oder Carboxylatgruppen-haltigen Polymeren, oder es besteht daraus.

[0049] Mehr bevorzugt umfasst das anionische Dispergiermittel mindestens ein Dispergiermittel, ausgewählt aus Sulfat-Verbindungen mit einer Alkylgruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, Sulfat-Verbindungen mit einer Aralkylgruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, Sulfonat-Verbindungen, die eine aromatische Gruppe mit jeweils 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, aufweisen, und Kombinationen davon. Es kann auch daraus bestehen.

[0050] Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das anionische Dispergiermittel mindestens ein erstes anionisches Dispergiermittel, das aus Sulfat-Verbindungen mit einer Alkylgruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, Sulfat-Verbindungen mit einer Aralkylgruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, und Kombinationen davon ausgewählt ist, und mindestens ein zweites anionisches Dispergiermittel, das aus Sulfonat-Verbindungen, die eine aromatische Gruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, aufweisen, ausgewählt ist. Bevorzugt besteht das anionische Dispergiermittel aus mindestens einem ersten und mindestens einem zweiten anionischen Dispergiermittel. Diese werden insbesondere in einem Gewichtsverhältnis von erstem anionischen Dispergiermittel zu zweitem anionischen Dispergiermittel von 1:10 bis 10:1, bevorzugt 1:8 bis 3:1, mehr bevorzugt 1:3 bis 2:1 eingesetzt. Die Kombination von erstem und zweitem Dispergiermittel ist vorteilhaft für eine effektive Dispersion der Partikel und eine Benetzung der Oberfläche des zu beschichtenden Substrats, was die Abscheidung verbessern kann.

[0051] Die Sulfat-Verbindungen mit einer Alkylgruppe sind bevorzugt aus Alkylsulfaten, Alkyl-Polyether-Sulfaten, Alkyl-Aryl-Polyether-Sulfaten und Kombinationen davon ausgewählt. Die Alkylgruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, stammt dabei insbesondere von einem Fettalkohol. Polyethergruppen sind bevorzugt Polyethylenglycolgruppen.

[0052] Die Sulfonat-Verbindungen mit einer aromatischen Gruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, sind bevorzugt aus Arylsulfonaten und Polymeren mit aromatischen Sulfonatgruppen ausgewählt. Besonders bevorzugt sind als Arylsulfonate Benzolsulfonsäure, Phenolsulfonsäure und Naphthalinsulfonsäure, insbesondere Naphthalinsulfonsäure, und Salze davon. Bei Polymeren mit aromatischen Sulfonatgruppen weisen die zugrundeliegenden aromatischen Gruppen bevorzugt jeweils 6 bis 14 Kohlenstoffatome auf und sind insbesondere von Benzolsulfonsäure, Phenolsulfonsäure und Naphthalinsulfonsäure und Salzen davon abgeleitet. Solche Polymere sind beispielsweise Polykondensate von aromatischen Sulfonat-Verbindungen, wie z.B. Benzolsulfonsäure, Phenolsulfonsäure und Naphthalinsulfonsäure bzw. Salzen davon, mit Formaldehyd, insbesondere Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensate und Salze davon, beispielsweise Tamol® von BASF SE.

[0053] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst der Dispersionselektrolyt ferner eine Pufferverbindung, die einen pKs-Wert zwischen 2,5 und 10 aufweist, und bevorzugt aus Borsäure, Essigsäure und Kombinationen davon, besonders bevorzugt Borsäure, ausgewählt ist. Die Pufferverbindung wird insbesondere in einer Konzentration von 1 bis 80 g/L, bevorzugt 10 bis 70 g/L, mehr bevorzugt 20 bis 60 g/L, eingesetzt.

[0054] Der pH-Wert des Dispersionselektrolyten liegt im Bereich von 2,0 bis 7,0, bevorzugt 2,5 bis 6,0, mehr bevorzugt 3,0 bis 5,0, beispielsweise bei 4. Der pH-Wert kann sich direkt aus den Bestandteilen des Dispersionselektrolyten ergeben oder durch Zugabe von Säuren oder Basen, insbesondere von Salzsäure, Schwefelsäure, Sulfaminsäure, Natriumhydroxid, Ammoniak, Kaliumhydroxid oder einer wässrigen Lösung davon, eingestellt werden.

[0055] Weiterhin kann der Dispersionselektrolyt übliche Additive enthalten, wie sie auch von herkömmlichen Elektrolyten für das galvanische Abscheiden von Nickelschichten bzw. Nickellegierungsschichten bekannt sind.

[0056] Beispielsweise können übliche Leitsalze zugegeben werden, die die Leitfähigkeit des Elektrolyten erhöhen. Das Leitsalz ist beispielsweise aus Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Ammoniumchlorid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Ammoniumacetat, Ammoniumfluorid, Ammoniumbifluorid, Natriumfluorid und Kaliumfluorid und Kombinationen davon, bevorzugt aus Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Natriumchlorid und Natriumsulfat ausgewählt und Kombinationen davon, ausgewählt.

[0057] Weiterhin können dem Dispersionselektrolyten beispielsweise Komplexbildner zugegeben werden, um Ionen des weiteren Metalls in dem Elektrolyten zu stabilisieren und die Abscheidungsrate der weiteren Metalle zu erhöhen.

[0058] Als Komplexbildner können grundsätzlich alle dem Fachmann bekannten, für Elektrolyte verwendete Komplexbildner eingesetzt werden. Vorzugsweise ist der Komplexbildner eine Chelat-bildende, wasserlösliche, organische Verbindung, die mindestens drei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus Aminogruppen, Carboxygruppen und Carboxylatgruppen, aufweist. Von den funktionellen Gruppen sind bevorzugt mindestens zwei Gruppen Aminogruppen. Die

Aminogruppen sind aus primären, sekundären und tertiären Aminogruppen ausgewählt. Weiter bevorzugt enthält der Komplexbildner eine oder mehrere sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen. Die zur Koordination vorgesehenen funktionellen Gruppen sind typischerweise durch 2 oder 3 Kohlenstoffatome voneinander beabstandet, sodass sich ein stabiler Chelat-Komplex bilden kann.

[0059] Besonders bevorzugt ist der Komplexbildner mindestens einer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus EDTA, DETA, DOTA und DOTATOC. EDTA steht für Ethylendiamintetraessigsäure. DETA bezeichnet Diethylentriamin. DOTA steht für 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetraessigsäure. DOTATOC bezeichnet einen von DOTA abgeleiteten Komplexbildner, bei dem ein DOTA-Molekül über eine Amidbindung mit dem N-Terminus eines Oktapeptids (insbesondere Phe-Cys-Tyr-Lys-Thr-Cys-Thr) verbunden ist. Weitere geeignete Komplexbildner sind Hypophosphite, die auch zum Einbau von P-Atomen in eine Nickellegierung führen können.

[0060] Der Dispersionselektrolyt kann durch Mischen bzw. Auflösen eines Nickelsalzes, den optionalen Salzen der weiteren Metalle, den optionalen Nichtmetall-Verbindungen und der weiteren Komponenten, also Dispersionsmittel, die Partikel, Wasser und optional einer Pufferverbindung, eines Leitsalzes und/oder eines Komplexbildners, gebildet werden. Die Partikel sowie, falls vorhanden, die weiteren Partikel können vorteilhafterweise als pulverförmiger Feststoff zugegeben werden, ohne dass es notwendig ist, diese separat zu dispergieren oder zur Dispersion das Gemisch mit Ultraschall zu behandeln. Beim Bilden des Elektrolyten wird vorzugsweise gerührt und bei Bedarf etwas erwärmt, um das Auflösen bzw. Dispergieren der Komponenten zu beschleunigen. Der pH-Wert kann bei Bedarf, wie oben beschrieben, eingestellt werden.

[0061] Der erfindungsgemäße Dispersionselektrolyt kann vorteilhafterweise im großen Maßstab hergestellt werden und ist somit für industrielle Anwendungen geeignet. Der Elektrolyt ist lagerfähig, wobei ggf. abgesetzte Partikel durch Rühren oder ähnliches wieder dispergiert werden können.

[0062] Als weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum galvanischen Beschichten eines Substrats mit einer partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschicht. Das Verfahren umfasst das galvanische Abscheiden der partikelhaltigen Nickelschicht oder der partikelhaltigen Nickellegierungsschicht auf einem metallischen oder metallisierten Substrat unter Verwendung des Dispersionselektrolyten gemäß zumindest einer hierin beschriebenen Ausführungsform. Das Verfahren wird bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 85°C, bevorzugt 40 bis 75°C, mehr bevorzugt 50 bis 70°C, durchgeführt.

[0063] Über das Verfahren ist ein beschichtetes Substrat mit einer partikelhaltigen Nickelschicht oder einer partikelhaltigen Nickellegierungsschicht erhältlich, für das die oben beschriebenen Vorteile erhalten werden. Es kann insbesondere ein beschichtetes Substrat sein, wie es unten näher beschrieben ist. Durch das Verfahren werden die Partikel zumindest teilweise an der Oberfläche der partikelhaltigen Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht angeordnet, sodass Sie einen Teil der Oberfläche bilden. Die partikelhaltige Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht wird typischerweise als Endschicht, also als äußerste Schicht, auf dem Substrat erzeugt.

[0064] Das Verfahren kann mit allen gängigen Vorrichtungen für das galvanische Abscheiden von Nickel- bzw.

[0065] Nickellegierungsschichten durchgeführt werden, beispielsweise mittels Gestell- oder Trommelgalvanisierung. Typischerweise wird der Elektrolyt während der Abscheidung durchmischt, beispielsweise gerührt oder mittels einer Vorrichtung umgewälzt. Bevorzugt wird gerührt, beispielsweise mit 100 bis 700 Umdrehungen pro Minute (U/min = rpm).

[0066] Das metallische oder metallisierte Substrat wird in dem Verfahren als Kathode geschaltet. Es kann beispielsweise ein metallisches Bauteil, zum Beispiel eine elektronische Komponente, also beispielsweise ein Kontakt, ein Schalterteil oder eine Elektrode sein. Das metallische oder metallisierte Substrat kann ganz oder teilweise aus einem oder mehreren Metallen bestehen. Beispielhafte Metalle sind Aluminium, Silber, Kupfer, Nickel, Edelmetalle wie Palladium oder Platin, Stahl, Edelstahl, Messing und/oder Bronze. Als Substrat kann auch eine Metallschicht verwendet werden, die galvanisch beschichtet werden kann, also beispielsweise ein metallisierter Kunststoff, insbesondere mit einer Metallschicht aus Kupfer, Nickel, Silber und/oder Edelmetallen wie Palladium oder Platin. Die Herstellung von metallisierten Kunststoffen ist beispielsweise in DE 21 26 781 C1 oder WO 2020/225052 A1 beschrieben. Es kann dabei analog zu der unten für das stromlosen Abscheiden der partikelhaltigen Nickel bzw. Nickellegierungsschicht beschriebenen Vorgehensweise vorgegangen werden.

[0067] Die zu beschichtende Oberfläche kann zuvor nach gängigen Methoden gereinigt, beispielsweise entfettet, werden. Das Substrat kann auch vor dem Abscheiden der partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschicht mit einer oder mehreren Schichten, zum Beispiel aus Kupfer, Nickel und/oder Silber beschichtet werden, die die Haftung der partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschicht an dem Substrat verbessern können.

[0068] Als Anode können beispielsweise Nickelanoden verwendet werden. Dadurch kann der Gehalt an Nickelionen im Elektrolyten einfach kontrolliert werden. Es können auch mehrere Anoden verwendet werden.

[0069] Weiterhin erlaubt das Verfahren eine große Flexibilität bei der Verfahrensführung. Es kann insbesondere über einen großen Stromdichtebereich, beispielsweise mit einer Stromdichte von 0,1 bis 10 A/dm², bevorzugt 0,5 bis 5 A/dm², noch mehr bevorzugt 1 bis 4 A/dm², abgeschieden werden.

[0070] In dem Verfahren kann die partikelhaltige Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht weitgehend homogen, also mit einer recht gleichmäßigen Verteilung der Partikel abgeschieden werden. Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann

die galvanische Abscheidung so durchgeführt werden, dass die Partikel (und/oder falls vorhanden die weiteren Partikel) einen Gradienten aufweisen. Beispielsweise kann die Partikelkonzentration im Innern der Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht höher als an der Außenseite sein. Bevorzugt ist die Partikelkonzentration außen höher als im Innern der Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht.

[0071] Ein Gradient kann beispielsweise dadurch erhalten werden, dass die Durchmischung modifiziert, die Stromdichte modifiziert oder während der Abscheidung die Konzentration der Partikel verändert wird. Eine höhere Durchmischung führt in der Regel zu einer vermehrten Einlagerung von Partikeln. Eine höhere Stromdichte führt in der Regel zu einer vermehrten Abscheidung des Nickels bzw. der Nickellegierung. Weiterhin können auch mehrere Elektrolyte, die sich beispielsweise in der Partikelkonzentration, der Nickelionenkonzentration und/oder der Konzentration an weiteren Metallen oder Nichtmetall-Verbindungen unterscheiden, verwendet werden, um das Substrat mehrstufig galvanisch zu beschichten.

[0072] Grundsätzlich kann das Verfahren dazu verwendet werden, eine partikelhaltige Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht mit beliebiger Schichtdicke zu erzeugen. Beispielsweise kann die partikelhaltige Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht mit einer Schichtdicke von bis zu 200 μm oder bis zu 100 μm gebildet werden. Typischerweise wird die partikelhaltige Nickel- oder Nickellegierungsschicht mit einer Dicke von 4 bis 50 μm , bevorzugt 5 bis 30 μm und mehr bevorzugt 5 bis 20 μm , abgeschieden. Die Schichtdickenmessung erfolgt mittels Röntgenfluoreszenzmessung gemäß DIN EN ISO 3497 (2001-12), beispielsweise mit einem Fischerscope X-Ray Röntgenfluoreszenzmessgerät XDAL bei Schichtdicken bis zu 20 μm . Bei Schichtdicken von mehr als 20 μm wird die Schichtdicke am Querschnitt der Schicht mit einem Mikroskop bestimmt. Typischerweise wird so abgeschieden, dass die Dicke des Nickels bzw. der Nickellegierung größer als die Partikel ist.

[0073] Als weiteren Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Bad für das stromlose Abscheiden von partikelhaltigen Nickel- bzw. Nickellegierungsschichten bereit. Das Bad umfasst:

- Nickelionen in einer Konzentration von 2 bis 200 g/L;
- mindestens eine Art von Partikeln, ausgewählt aus anorganischen piezoelektrischen Partikeln, elektrisch leitfähigen keramischen Partikeln und Kombinationen davon, in einer Gesamtkonzentration von 1 bis 200 g/L;
- mindestens ein Dispergiermittel, das aus anionischen Dispergiermitteln, nichtionischen Dispergiermitteln und Kombinationen davon ausgewählt ist;
- optional Ionen eines weiteren Metalls, ausgewählt aus Übergangsmetallen, Edelmetallen und Kombinationen davon, in einer Gesamtkonzentration von bis zu 50 g/L;
- mindestens ein Reduktionsmittel, das in der Lage ist, Nickelionen zu Nickel und, falls vorhanden, die Ionen des weiteren Metalls zu dem weiteren Metall zu reduzieren; und
- Wasser.

[0074] Das Bad weist einen pH-Wert von 3,0 bis 12,0 auf. Der pH-Wert ist bevorzugt 5,0 bis 9,0. Das Bad für das stromlose Abscheiden wird im Folgenden auch kurz als "Bad" bezeichnet. Es bezeichnet eine Zusammensetzung, aus der die partikelhaltige Nickelschicht bzw. die partikelhaltige Nickellegierungsschicht stromlos durch eine oder mehrere chemische Reaktionen abgeschieden werden kann. Das weitere Metall ist von Nickel verschieden.

[0075] Es wurde überraschend gefunden, dass mit dem erfindungsgemäßen Bad auch partikelhaltige Nickel- bzw. Nickellegierungsschichten stromlos auf einem Substrat abgeschieden werden können. Das Substrat kann ein metallisches oder metallisiertes Substrat, wie oben beschreiben, sein. Weiterhin können, wie unten beschrieben, auch Kunststoffsubstrate, die optional bekeimt sind, beschichtet werden. Vorteilhafterweise kann eine gut anhaftende, dichte, also kaum oder keine Poren aufweisende Schicht abgeschieden werden.

[0076] Für die stromlos abgeschiedene Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht können in analoger Weise die im Zusammenhang mit dem Dispersionselektrolyten oder der galvanisch abgeschiedenen Nickel- bzw.

[0077] Nickellegierungsschicht beschriebenen Vorteile erhalten werden. Die stromlos abgeschiedene partikelhaltige Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht enthält die Partikel, die zumindest teilweise an der Oberfläche angeordnet sind, und Nickel bzw. eine Nickellegierung. Nickel- und Nickellegierung können unvermeidbare Verunreinigungen enthalten.

[0078] Die Nickellegierungen weisen typischerweise einen Nickelgehalt von 70 Gew.-% oder mehr, bevorzugt 85 Gew.-% oder mehr und mehr bevorzugt 90 Gew.-% oder mehr, auf. Als weitere Bestandteile können die stromlos abgeschiedenen Nickellegierungen das weitere Metall, Schwefel und/oder Phosphor enthalten.

[0079] In dem Bad beträgt die Konzentrationen der Nickelionen 2 bis 200 g/L. Die Nickelionen liegen insbesondere in einer Konzentration von 5 bis 180 g/L, bevorzugt 10 bis 160 g/L, mehr bevorzugt 20 bis 150 g/L, noch mehr bevorzugt 40 bis 140 g/L, in dem Bad vor.

[0080] Die Ionen des optionalen weiteren Metalls, ausgewählt aus Übergangsmetallen, Edelmetallen und Kombinationen davon, können in einer Konzentration von bis zu 50 g/L, bevorzugt bis zu 30 g/L, mehr bevorzugt bis zu 10 g/L in dem Bad vorliegen. Das weitere Metall ist bevorzugt aus Fe, Pd, Re, Ru, Sn, Cu, Co, Bi, Au und Kombinationen davon, ausgewählt. Besonders bevorzugt ist es ein oder mehrere Metalle, ausgewählt aus Fe, Co, Sn und Bi. Die weiteren Metalle

können zusammen mit Nickel stromlos abgeschieden werden.

[0081] Bevorzugt wird das Bad für die stromlose Abscheidung von Nickelschichten und Nickellegierungen mit P und/oder S verwendet und enthält - abgesehen von etwaigen unvermeidbaren Verunreinigungen - keine Ionen der weiteren Metalle.

[0082] Das Bad enthält weiterhin mindestens ein Reduktionsmittel, das in der Lage ist, Nickelionen zu Nickel und, falls vorhanden, die Ionen des weiteren Metalls zu dem weiteren Metall zu reduzieren. Das Reduktionsmittel wird in einer ausreichenden Menge eingesetzt, um Nickel und die optionalen weiteren Metalle zu reduzieren. Es wird insbesondere zu 1 bis 100 g/L, bevorzugt 5 bis 50 g/L eingesetzt.

[0083] Das Reduktionsmittel ist dabei nicht sonderlich limitiert, und es können alle dem Fachmann bekannten Reduktionsmittel, die für die chemische Abscheidung von Nickel geeignet sind, verwendet werden. Das Reduktionsmittel umfasst bevorzugt mindestens ein Reduktionsmittel, das aus einem Hypophosphit, Dimethylaminoboran, NaBH_4 , einem Thioharnstoff, einem Thiocyanat und Kombinationen davon ausgewählt ist. Bevorzugt besteht es aus einem oder mehreren dieser Reduktionsmittel. Die Reduktionsmittel können zu einem Einbau von Nichtmetallatomen bei der stromlosen Abscheidung führen. Beispielsweise können die vorstehend genannten, beispielhaften Reduktionsmittel in einen Einbau von P-Atomen, S-Atomen bzw. B-Atomen resultieren, sodass eine Nickellegierung erhalten wird. Eine Nickellegierung kann also auch ohne Ionen eines weiteren Metalls stromlos abgeschieden werden.

[0084] Hinsichtlich der bevorzugten und optionalen Ausführungsformen des Bades wird auf die obigen Ausführungen zu den Partikeln, deren Konzentrationen, den optionalen weiteren Partikeln, den Dispergiermitteln und der Bildung des Dispersionselektrolyten Bezug genommen.

[0085] Das Bad kann in analoger Weise zu dem Dispersionselektrolyten hergestellt werden, insbesondere indem die Komponenten gemischt und gegebenenfalls zur Verbesserung der Löslichkeit erwärmt werden. Der pH kann bei Bedarf, wie oben beschrieben, eingestellt werden. Optional kann ein Komplexbildner eingesetzt werden, wie es oben beschrieben ist.

[0086] Als weiteren Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum stromlosen Beschichten eines Substrats mit einer partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschicht bereit. Das Verfahren umfasst das stromlose Abscheiden der partikelhaltigen Nickelschicht bzw. der partikelhaltigen Nickellegierungsschicht auf einem Substrat unter Verwendung des Bades für das stromlose Abscheiden von partikelhaltigen Nickelschichten gemäß zumindest einer hierin beschriebenen Ausführungsform. Die stromlose Abscheidung erfolgt bei einer Temperatur von 15 bis 95°C, bevorzugt 50 bis 95°C, mehr bevorzugt 70 bis 90°C.

[0087] Über das Verfahren zum stromlosen Abscheiden der partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschicht ist ein beschichtetes Substrat mit einer partikelhaltigen Nickelschicht oder einer partikelhaltigen Nickellegierungsschicht erhältlich, für das die oben beschriebenen Vorteile erhalten werden. Es kann ein beschichtetes Substrat sein, wie es unten näher beschrieben ist. Die partikelhaltige Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht wird insbesondere als äußerste Schicht ausgebildet. Die Partikel liegen zumindest teilweise an der Oberfläche der partikelhaltigen Schicht, sodass sie einen Teil der Oberfläche bilden.

[0088] Das Verfahren kann mit allen gängigen Vorrichtungen für das stromlose Abscheiden von Nickel- bzw.

[0089] Nickellegierungsschichten durchgeführt werden. Typischerweise wird das Bad während der Abscheidung durchmischt, beispielsweise gerührt oder mittels einer Vorrichtung umgewälzt. Bevorzugt wird gerührt, beispielsweise mit 100 bis 700 Umdrehungen pro Minute.

[0090] Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das Substrat mit der zu beschichtenden Oberfläche nach oben angeordnet, was den Einbau der Partikel in die Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht erleichtern kann. Über die Durchmischung kann die Ablagerungsgeschwindigkeit der Partikel gesteuert werden.

[0091] Bei der stromlosen Abscheidung wird keine Spannung angelegt, sondern die Nickel- oder Nickellegierungsschicht durch eine chemische Reaktion abgeschieden. Es können die oben beschriebenen metallischen oder metallisierten Substrate eingesetzt werden. Weiterhin können Kunststoffsubstrate mit polaren Oberflächen direkt eingesetzt werden, beispielsweise ABS oder durch Sulfonierung oder Oxidation funktionalisierte Kunststoffe, insbesondere durch Sulfonierung funktionalisierte Kunststoffe. Kunststoffe können beispielsweise, wie in DE 21 26 781 C1 oder WO 2020/225052 A1, insbesondere den Beispielen dieser Veröffentlichungen, beschrieben, funktionalisiert werden. Bevorzugt werden die polaren oder funktionalisierten Kunststoffe vor der stromlosen Abscheidung der Nickel- oder Nickellegierungsschicht bekeimt, wie es beispielsweise in DE 21 26 781 C1 oder WO2020/225052 A1 beschrieben ist. Beim Bekeimen werden Metallkeime, also Keime aus Metall, auf der, insbesondere sulfonierten, Kunststoffoberfläche gebildet. Das Metall ist bevorzugt aus der Gruppe ausgewählt, die aus Pd, Ag, Au, Pt, Cu, Co, Ni und Pd/Sn besteht.

[0092] Typischerweise wird zum Bekeimen entweder eine Lösung eines Metallkolloids eingesetzt oder die, insbesondere sulfonierte, Kunststoffoberfläche wird zunächst mit einer Edelmetallionen-Lösung behandelt und anschließend die adsorbierten Edelmetallionen mit einem Reduktionsmittel zu Metallkeimen reduziert. Die Verwendung von solchen Metallkolloiden ist beispielsweise in DE 196 11 137 und US 4,520,046 beschrieben.

[0093] Bevorzugt sind die Kunststoffe aus der Gruppe, bestehend aus Poly-Acrylester-Styrol-Acrylnitril, Poly-Acrylnitril-Butadien-Styrol, Polyamid, Polyarylamid, Polyphthalamid, Polyimid, Polyetherimid, Polyetheretherketon, Polysulfon,

Polyethersulfon, Polyphenylensulfid, Polyphenylenoxid, Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, syndio-taktisches Polystyrol, Polyester, Polyurethan, Epoxidharze und Epoxidlacke, ausgewählt.

[0094] Die zu beschichtende Oberfläche kann bei Bedarf zuvor nach gängigen Methoden gereinigt, beispielsweise entfettet, werden. Das Substrat kann vor dem Abscheiden der partikelhaltigen Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht mit einer oder mehreren Schichten aus Kupfer, Nickel und/oder Silber beschichtet werden.

[0095] In dem Verfahren zum stromlosen Abscheiden der partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschicht kann ein Gradient gebildet werden. Ein Gradient kann beispielsweise durch Variation der Partikelkonzentration während der Abscheidung eingestellt werden. Bevorzugt wird ein Gradient durch die Verwendung von mehreren Bädern mit unterschiedlichen Nickelionenkonzentration und/oder unterschiedlichen Partikelkonzentrationen, mit denen das Substrat nacheinander beschichtet wird, eingestellt. Weiterhin können partikelhaltige Nickel- bzw. Nickellegierungsschichten mit beliebiger Dicke, insbesondere gemäß den oben für das galvanische Abscheiden beschriebenen Ausführungsformen, gebildet werden. Die oben beschriebenen Ausführungen und Ausführungsformen haben daher auch für dieses Verfahren Geltung.

[0096] Als weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein beschichtetes Substrat mit einer partikelhaltigen Nickelschicht oder einer partikelhaltigen Nickellegierungsschicht beschrieben. Die partikelhaltige Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht umfasst:

- 100 Gewichtsteile Nickel oder eine Nickellegierung, und
- insgesamt 0,5 bis 250 Gewichtsteile mindestens einer Art von Partikeln, ausgewählt aus anorganischen piezoelektrischen Partikeln, elektrisch leitfähigen keramischen Partikeln und Kombinationen davon.

[0097] Nach einer bevorzugten Ausführungsform besteht die partikelhaltige Nickelschicht aus Nickel, den Partikeln und etwaigen unvermeidbaren Verunreinigungen.

[0098] Die Nickellegierung besteht typischerweise zu 65 Gew.-%, bevorzugt zu 75 Gew.-% oder mehr, mehr bevorzugt 85 Gew.-% oder mehr, noch mehr bevorzugt 90 Gew.-% oder mehr, aus Nickel.

[0099] Die Nickellegierung enthält insbesondere

- 0 Gew.-% oder mehr und 20 Gew.-% oder weniger eines weiteren Metalls, ausgewählt aus Übergangsmetallen, Edelmetallen und Kombinationen davon, und
- 0 Gew.-% oder mehr und 15 Gew.-% oder weniger eines Elements, ausgewählt aus B, P, S, Se, Te, C und Kombinationen davon,

und besteht zum Rest aus Nickel und etwaigen unvermeidbaren Verunreinigungen. Die Nickellegierung enthält dabei ein weiteres Metall und/oder eines der Elemente. Das weitere Metall ist von Nickel verschieden.

[0100] Unvermeidbare Verunreinigungen können sich beispielsweise durch Zersetzung von Elektrolytbestandteilen ergeben und beispielsweise zum Einbau von Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und/oder Bor führen.

[0101] Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Nickellegierung einer partikelhaltigen Nickellegierungsschicht

- 0 Gew.-% oder mehr und 15 Gew.-% oder weniger, bevorzugt 0 Gew.-% oder mehr und 10 Gew.-% oder weniger, mehr bevorzugt 0 Gew.-% oder mehr und 5 Gew.-% oder weniger, eines weiteren Metalls, ausgewählt aus Übergangsmetallen, Edelmetallen und Kombinationen davon; und
- 0 Gew.-% oder mehr und 10 Gew.-% oder weniger, bevorzugt 0 Gew.-% oder mehr und 5 Gew.-% oder weniger, eines Elements, ausgewählt aus B, P, S, Se, Te, C und Kombinationen davon, insbesondere P, Se und/oder S,

und besteht zum Rest aus Nickel und etwaigen unvermeidbaren Verunreinigungen. Die Nickellegierung enthält dabei ein weiteres Metall und/oder eines der Elemente.

[0102] Die partikelhaltige Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht bildet typischerweise eine äußerste Schicht auf dem beschichteten Substrat. Die Partikel sind zumindest teilweise an der Oberfläche der partikelhaltigen Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht angeordnet, so dass sie einen Teil der Oberfläche der partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschicht bzw. der äußersten Schicht des beschichteten Substrats bilden.

[0103] Die partikelhaltige Nickel- oder Nickellegierungsschicht enthält die Partikel insbesondere zu 1 bis 200 Gewichtsteilen, bevorzugt 5 bis 150 Gewichtsteilen, mehr bevorzugt 10 bis 100 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile Nickel im Falle einer partikelhaltigen Nickelschicht bzw. Nickellegierung im Falle einer partikelhaltigen Nickellegierungsschicht.

[0104] Das beschichtete Substrat mit der partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschicht ist durch das Verfahren zum galvanischen Beschichten eines Substrats mit einer partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschicht unter

Verwendung des Dispersionselektrolyten nach zumindest einer hierin beschriebenen Ausführungsform oder das Verfahren zum stromlosen Beschichten eines Substrats mit einer partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschicht unter Verwendung des Bades nach zumindest einer hierin beschriebenen Ausführungsform erhältlich. Es werden daher die oben beschriebenen Vorteile erhalten.

[0105] Nach einer Ausführungsform wird das beschichtete Substrat durch das Verfahren zum galvanischen Abscheiden einer partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschicht erhalten. Die partikelhaltige Nickellegierung enthält dann insbesondere

- 0 Gew.-% oder mehr 20 Gew.-% oder weniger, bevorzugt 0 Gew.-% oder mehr und 15 Gew.-% oder weniger, mehr bevorzugt 0 Gew.-% oder mehr und 10 Gew.-% oder weniger, noch mehr bevorzugt 0 Gew.-% oder mehr und 5 Gew.-% oder weniger, eines weiteren Metalls, ausgewählt aus Übergangsmetallen, Edelmetall und Kombinationen davon, und
- 0 Gew.-% oder mehr und 15 Gew.-% oder weniger, bevorzugt 0 Gew.-% oder mehr und 10 Gew.-% oder weniger, mehr bevorzugt 0 Gew.-% oder mehr und 5 Gew.-% oder weniger eines Elements, ausgewählt aus P, S, Se, Te, C und Kombinationen davon, insbesondere P, Se und/oder S,

und besteht zum Rest aus Nickel und etwaigen unvermeidbaren Verunreinigungen. Die Nickellegierung enthält dabei ein weiteres Metall und/oder eines der Elemente. Das weitere Metall umfasst bevorzugt Fe, Co, Mo, Cr, Cu, Zn, Sn, Bi, Sb und Kombinationen davon oder es besteht daraus. Besonders bevorzugt umfasst das weitere Metall ein oder mehrere Metalle, ausgewählt aus Fe, Co, Mo und Cu, oder es besteht daraus. Das Substrat ist ein metallisches oder metallisiertes Substrat, wie es hierin beschrieben ist.

[0106] Die durch galvanische Abscheidung erhaltene Nickellegierung ist bevorzugt eine Legierung von Ni und Fe, Ni und Co, Ni und Mo, Ni und Cr, Ni und Cu, Ni und P, Ni und S, Ni und Se, Ni und Fe und P, Se und/oder S, Ni und Co und P, Se und/oder S, Ni und Mo und P, Se und/oder S, Ni und Cr und P, Se und/oder S, oder Ni und Cu und P, Se und/oder S, jeweils mit etwaigen unvermeidbaren Verunreinigungen.

[0107] Nach einer Ausführungsform wird das beschichtete Substrat durch das Verfahren zum stromlosen Abscheiden einer partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschicht erhalten. Die partikelhaltige Nickellegierung enthält dann insbesondere

- 0 Gew.-% oder mehr 20 Gew.-% oder weniger, bevorzugt 0 Gew.-% oder mehr und 15 Gew.-% oder weniger, mehr bevorzugt 0 Gew.-% oder mehr und 10 Gew.-% oder weniger, noch mehr bevorzugt 0 Gew.-% oder mehr und 5 Gew.-% oder weniger, eines weiteren Metalls, ausgewählt aus Übergangsmetallen, Edelmetallen und Kombinationen davon,
- 0 Gew.-% oder mehr und 15 Gew.-% oder weniger, bevorzugt 0 Gew.-% oder mehr und 10 Gew.-% oder weniger, eines Elements, ausgewählt aus B, P, S und Kombinationen davon, insbesondere P und/oder S,

und besteht zum Rest aus Nickel und etwaigen unvermeidbaren Verunreinigungen. Die Nickellegierung enthält dabei ein weiteres Metall und/oder eines der Elemente. Das weitere Metall ist bevorzugt aus Fe, Pd, Re, Ru, Sn, Cu, Co, Bi, Au und Kombinationen davon ausgewählt. Besonders bevorzugt ist das weitere Metall aus Fe, Co, Sn, Bi und Kombinationen davon ausgewählt. Das Substrat ist eines der oben im Zusammenhang mit den Verfahren beschriebenen Substrate.

[0108] Weiterhin haben die oben beschriebenen optionalen und bevorzugten Ausführungsformen in analoger Weise für das beschichtete Substrat Geltung. Das gilt insbesondere für das Substrat, das mit der partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschicht beschichtet ist, die Schichtdicken, die Partikelgrößen, die optionalen weiteren Partikel, den optionalen Gradienten der Partikel.

[0109] Falls vorhanden, liegen die weiteren Partikel aus einem leitfähigen Kohlenstoffmaterial zu 1 bis 100 Gewichtsteilen, bevorzugt 2 bis 50 Gewichtsteilen, mehr bevorzugt 3 bis 30 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile Nickel im Falle einer partikelhaltigen Nickelschicht oder Nickellegierung im Falle einer partikelhaltigen Nickellegierungsschicht, in der partikelhaltigen Schicht vor. Die Gesamtmenge an Partikeln übersteigt typischerweise dann nicht 250 Gewichtsteile, bevorzugt nicht 200 Gewichtsteile, mehr bevorzugt nicht 150 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Nickel im Falle einer partikelhaltigen Nickelschicht oder Nickellegierung im Falle einer partikelhaltigen Nickellegierungsschicht.

[0110] Die partikelhaltige Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht ist insbesondere mechanisch stabil und im schwach-sauren, neutralen und im alkalischen Bereich korrosionsbeständig, also in einem pH-Bereich von 4 oder mehr, insbesondere 6 oder mehr.

[0111] Nach einer weiteren Ausführungsform weist die partikelhaltige Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht eine Härte von mindestens HV 200 (Vickers-Härte), bevorzugt mindestens HV 300 und weiter bevorzugt mindestens HV 400, auf. Die Messung erfolgt gemäß DIN EN ISO 14577-1 (2015-11) an der Oberfläche. Die Härte kann insbesondere über den Partikelgehalt und, falls vorhanden, dem Gehalt an weiteren Partikeln eingestellt werden.

[0112] Das beschichtete Substrat ist korrosionsbeständig im schwach-sauren und insbesondere im alkalischen Bereich

und weist im Vergleich zu einem Substrat, das mit einer entsprechenden Nickel- oder Nickellegierungsschicht ohne die Partikel beschichtet ist, eine reduzierte Überspannung in wässrigen alkalischen Medien auf. Das beschichtete Substrat kann daher beispielsweise als elektronische Komponente, insbesondere als Schalter, Kontakt, Elektrode oder ein anderes Bauteil einer elektrochemischen Zelle, verwendet werden. Bevorzugt wird es als Elektrode einer elektrochemischen Zelle verwendet, beispielsweise in der Chloralkali-Elektrolyse oder der Elektrolyse von Wasser oder wässrigen alkalischen Medien, wie zum Beispiel zur Bildung von Sauerstoff und Wasserstoff. Dabei kann es jeweils unabhängig als Anode, als Kathode sowie als Anode und als Kathode verwendet werden.

[0113] Der erfindungsgemäße Dispersionselektrolyt und das erfindungsgemäße Bad können daher zur Herstellung einer elektronischen Komponente, insbesondere zur Herstellung eines Schalters, eines Kontakts, einer Elektrode und eines Bauteils einer elektrochemischen Zelle, bevorzugt einer Elektrode, verwendet werden.

[0114] Als weiteren Aspekt stellt die vorliegende Erfindung eine elektrochemische Zelle bereit, die das beschichtete Substrat gemäß zumindest einer Ausführungsform umfasst. Bevorzugt dient das beschichtete Substrat dabei als Elektrode. Es kann unabhängig voneinander als Anode, als Kathode, bevorzugt als Anode und als Kathode verwendet werden. Beispiele für eine elektrochemische Zelle sind eine Redox-Flow-Batterie, eine Brennstoffzelle und ein Elektrolyseur.

[0115] Nach einer Ausführungsform wird das beschichtete Substrat als Kathode eines Elektrolyseurs verwendet. Die Anode kann dann ebenfalls ein erfindungsgemäßes beschichtetes Substrat oder eine andere Elektrode, beispielsweise aus Nickel oder Nickellegierung oder eine mit Nickel oder Nickellegierung beschichtete Elektrode, sein.

Beispiele

[0116] Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele verdeutlicht. Sie ist nicht auf diese Beispiele begrenzt.

Messverfahren

[0117] Es wurden die folgenden Messverfahren verwendet.

1) Schichtdicke

[0118] Die Schichtdickenmessung erfolgte mit einem Fischerscope X-Ray Röntgenfluoreszenzmessgerät XDAL gemäß DIN EN ISO 3497 (2001-12). Es wird ein gemittelter Messwert angegeben.

2) Zusammensetzung

[0119] Die Analyse der Zusammensetzung der partikelhaltigen Nickel- bzw. Nickellegierungsschicht erfolgte ebenfalls per Röntgenfluoreszenzanalyse auf der beschichteten Substratoberfläche mit dem vorstehend genannten Gerät gemäß DIN EN ISO 3497 (2001-12). Die vermessene Fläche betrug etwa 200 x 150 µm. Die Messwerte werden mit einer Genauigkeit von ± 2 Gew.-% oder besser erhalten.

3) Vickers-Härte

[0120] Die Härteprüfung wurde nach DIN EN ISO 14577-1 (2015-11) auf der Oberfläche, ggf. nach Polieren (also Konditionieren) der Oberfläche, der jeweiligen abgeschiedenen Schicht durchgeführt. Die Angabe der Vickers-Härte erfolgt durch das Formelzeichen "HV". Als Prüfkraft wurde eine Gewichtskraft von 200 g verwendet. Die Prüfdauer beträgt 10 s. Die Vickers-Härte wird dimensionslos angegeben.

Vorbereitung der metallischen Substrate

[0121] Es wurden Edelstahlbleche (1.4404) mit einer Größe von 50 x 120 x 0,4 mm für die Versuche verwendet. Diese wurden wie folgt vorbehandelt:

1	Entfetten	Entfetten SLOTOCLEAN AK 160	65°C	5 min
2	Spülen	Wasser	RT*	
3	Beizen	wässrige HCl, 18%-ig, mit SLOTOCLEAN BEF 30	RT	10 s
4	Spülen	Wasser	RT	

EP 4 488 408 A1

(fortgesetzt)

5	Kathodisches Entfetten	Entfetten SLOTOCLEAN EL DCG, 6 A/dm ²	RT	2 min
6	Spülen	Wasser	RT	
7	Dekapieren	wässrige HCl, 10%-ig	RT	30 s
8	Spülen	Wasser	RT	
9	Abscheidung Zwischenschicht	Nickel Strike, 3 A/dm ²	RT	6 min
*RT = Raumtemperatur				

Reagenzien

[0122] Für die Versuche wurden u.a. die folgenden Reagenzien verwendet.

[0123] Slotoclean AK 160 (enthält NaOH und Dinatriummetasilikat), SLOTOCLEAN EL DCG (enthält NaOH, Dinatriummetasilikat und Natriumcarbonat), und SLOTOCLEAN BEF 30 (enthält But-2-in-1,4-diol und Isotridecanol ethoxyliert) sind Produkte der Fa. Dr.-Ing. Max Schlötter.

[0124] Nickel Strike: Nickelelektrolyt für die galvanische Abscheidung der Zwischenschicht, Fa. Dr.-Ing. Max Schlötter, enthaltend 180 g/L NiCl₂·6H₂O nach DIN 50970, 8 g/L HCl (konzentriert), Wasser

[0125] Nickelsulfamatbad MS: Nickelsulfamatlösung in Wasser der Fa. Dr.-Ing. Max Schlötter, enthaltend 160 g/L Nickelionen, pH 4.0

[0126] SLOTONIK M: Badzusatz der Fa. Dr.-Ing. Max Schlötter, enthaltend 3 bis 5 Gew.-% Alkylethersulfat als Natriumsalz, Alkylgruppe C12-14, Polyethylenglycolether mit durchschnittlich 2 Ethylenoxideinheiten.

Bariumtitanat (BaTiO₃, Perowskit-Struktur): Partikelgröße 0,8 µm (Aspektverhältnis < 3,0) von Sigma Aldrich, CAS: 12047-27-7

Bornitrid (BN, hexagonal): Partikelgröße etwa 1 µm, flockenförmig (Aspektverhältnis > 3,0) von Sigma-Aldrich, CAS: 10043-11-5

Titannitrid (TiN): Partikelgröße <3 µm (Aspektverhältnis < 3,0) von Sigma Aldrich, CAS: 25583-20-4

Tamol®: Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensate (Natriumsalze) der BASF SE

Beispiele 1 bis 9 und Vergleichsbeispiel 1

Herstellung der Elektrolyte

[0127] Für die Beispiele 1 bis 9 und das Vergleichsbeispiel 1 (VB1) wurden Elektrolyte mit den folgenden Komponenten in einem Glasbecherglas (2 L) angesetzt.

- 375 mL/L Nickelsulfamatbad MS (entspricht 60 g/L Nickel)
- 34 g/L NiCl₂·6H₂O (entspricht 8,4 g/L Nickel)
- 45 g/L Borsäure
- 8 mL/L SLOTONIK M (Badzusatz mit Dispergiermittel)
- 0,9 g/L Tamol® (Dispergiermittel)
- destilliertes Wasser
- Bariumtitanat (BaTiO₃), Bornitrid (BN) oder Titannitrid (TiN) gemäß Tabelle 1

[0128] Hierfür wurden zunächst NiCl₂·6H₂O, Dispergiermittel und Borsäure zu einem Gemisch aus destilliertem Wasser, der Nickelsulfamatlösung, dem Badzusatz gegeben und unter Rühren (500 U/min) bei 60°C aufgelöst. Zum Auflösen wurde der pH-Wert durch Zugabe von KOH auf 4,1 eingestellt. Sodann wurde bei den Beispielen 1 bis 3 pulverförmiges Bariumtitanat (BaTiO₃), in den Beispielen 4 bis 6 pulverförmiges Bornitrid (BN) bzw. in den Beispielen 7 bis 9 pulverförmiges Titannitrid (TiN) langsam zugegeben und unter Rühren (500 U/min) dispergiert. Im Vergleichsbeispiel 1 wurden keine Partikel hinzugegeben. Der pH wurde durch Zugabe von Sulfaminsäure auf 4,0 eingestellt. Die Elektrolytmenge betrug jeweils 2 L.

Tabelle 1

	BaTiO ₃ (Perowskit-Struktur) [g/L]	BN (hexagonal) [g/L]	TiN [g/L]
Beispiel 1	1	-	-
Beispiel 2	20	-	-
Beispiel 3	40	-	-
Beispiel 4	-	1	-
Beispiel 5	-	10	-
Beispiel 6	-	20	-
Beispiel 7	-	-	1
Beispiel 8	-	-	10
Beispiel 9	-	-	20
Vergleichsbeispiel 1	-	-	-

Galvanische Beschichtung

[0129] Es wurden Edelstahlbleche, wie oben beschrieben, vorbehandelt und mit einer Nickelschicht vorbeschichtet. Die so erhaltenen metallischen Substrate wurden jeweils wie folgt galvanisch beschichtet.

[0130] Der Elektrolyt wurde in einem Glasbecherglas (2 L) unter Verwendung eines Rührstäbchens (40 mm) durchmischt (500 U/min). Die Edelstahlbleche wurden jeweils als Kathode geschaltet und 10 cm tief in den Elektrolyten eingetaucht. Als Anode dienten zwei Ni-Elektroden (25 x 120 x 5 mm), die beidseitig parallel zur Kathode jeweils mit einem Abstand von 4 cm angeordnet wurden. Die Eintauchtiefe der Anoden betrug ebenfalls 10 cm. Die beiden parallel geschalteten Anoden wurden in Reihe mit dem Elektrolyten, der Kathode und einer Gleichstromquelle geschaltet. Die Abscheidung erfolgte bei 60°C und einer Stromdichte von 2,5 A/dm² für 20 min.

Beurteilung der abgeschiedenen Schichten

[0131] In den Beispielen 1 bis 9 sowie im Vergleichsbeispiel 1 (VB1) wurden jeweils dichte, porenfreie und gut anhaftende Nickelschichten abgeschieden. Die Schichtdicken betrugen etwa 10 µm.

[0132] Die Fig. 1 bis 3 zeigen Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Beispiele 1 bis 3 bei einer Vergrößerung von 3000. Im Beispiel 1 wurden bei einer Konzentration von 1 g/L im Dispersionselektrolyten vereinzelt Bariumtitanat-Partikel in die Nickelschicht integriert. Bei den höheren Konzentrationen von 20 g/L und 40 g/L Bariumtitanat in den Dispersionselektrolyten der Beispiele 2 und 3 wurden mehr Partikel in die Schicht eingebaut, wie es in den Fig. 2 und 3 zu sehen ist. Partikel an der Oberfläche der Nickelschicht erscheinen als hellere, scharf abgegrenzte Flächen. Größere runde, dunkle Bereiche deuten auf tieferliegende, mit Nickel beschichtete Partikel hin. Die Fig. 1 bis 3 belegen, dass Bariumtitanat-Partikel in die jeweilige Nickelschicht eingebaut wurden und teilweise an der Oberfläche der Nickelschicht angeordnet sind. Insbesondere in den Beispielen 2 und 3 erfolgte der Einbau recht gleichmäßig über die gesamte Oberfläche hinweg.

[0133] Fig. 4 zeigt eine Aufnahme von Vergleichsbeispiel 1 ohne Partikel in der Nickelschicht bei einer Vergrößerung von 500.

[0134] An Querschliffen der beschichteten Substrate wurde festgestellt, dass die Bariumtitanat-Partikel auch im Innern der partikelhaltigen Nickelschicht der Beispiele 1 bis 3 homogen abgeschieden wurden. In den Fig. 5A, 6A und 7 sind Lichtmikroskopaufnahmen am Querschliff der beschichteten Substrate der Beispiele 2 und 3 sowie von Vergleichsbeispiel 1 gezeigt. In den Fig. 5A und 6A sind die Partikel in der Beschichtung bereits zu erkennen. In den Fig. 5B und 6B sind Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Querschliffe von Beispiel 2 bzw. Beispiel 3 bei einer Vergrößerung von 1500 gezeigt.

[0135] Die Fig. 8 bis 10 zeigen Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Beispiele 4, 5 und 6 bei einer Vergrößerung von 5000 bei Beispiel 4 (Fig. 8) und 2000 bei den Beispielen 5 und 6 (Fig. 9 bzw. 10). Der Fig. 8 kann entnommen werden, dass auch Bornitrid bereits bei einer Konzentration im Dispersionselektrolyten von 1 g/L in die Nickelschicht eingebaut wurde. Wie in Fig. 9 zu sehen ist, wurden bei einer Konzentration von 10 g/L wiederum mehr Bornitrid-Partikel in die Nickelschicht eingebaut. Die piezoelektrischen, also nicht elektrisch leitfähigen Bornitrid-Partikel sind in Fig. 9 als helle Flächen zu erkennen. Die Bornitrid-Partikel bilden also einen Teil der Oberfläche der partikelhaltigen Nickelschicht aus. Vereinzelt wurden Agglomerate von mehreren Partikeln beobachtet. Wie in Fig. 10 zu sehen ist, wurden bei einer Konzentration von 20 g/L im Dispersionselektrolyten nochmals deutlich mehr Bornitrid-Partikel in die Nickelschicht eingebaut. Insbesondere in den Beispielen 5 und 6 erfolgte der Einbau recht gleichmäßig über die gesamte Schicht

hinweg.

[0136] An Querschliffen der beschichteten Substrate der Beispiele 4, 5 und 6 wurde wiederum ein homogener Einbau der Bornitrid-Partikel im Innern der Schicht gefunden. Die Fig. 11A und 12A zeigen Lichtmikroskopaufnahmen von Querschliffen des Beispiels 5 bzw. des Beispiels 6. In den Fig. 11B und 12B sind Rasterelektronenmikroskopaufnahmen davon gezeigt.

[0137] Die Fig. 13 bis 15 zeigen Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Beispiele 7, 8 und 9 bei einer Vergrößerung von 500. Fig. 13 belegt einen vereinzelt Einbau von Titannitrid-Partikeln in die Nickelschicht bei einer Konzentration in dem Dispersionselektrolyten von 1 g/L. In den Beispielen 8 und 9 wurden bei höheren Konzentration von 10 g/L bzw. 20 g/L wiederum mehr Titannitrid-Partikel mit der Schicht abgeschieden (siehe Fig. 14 bzw. 15).

[0138] An Querschliffen der beschichteten Substrate der Beispiele 7, 8 und 9 wurde wiederum ein homogener Einbau der Titannitrid-Partikel im Innern der Schicht gefunden. Die Fig. 16A und 17A zeigen Lichtmikroskopaufnahmen von Querschliffen des Beispiels 8 bzw. des Beispiels 9. In den Fig. 16B und 17B sind Rasterelektronenmikroskopaufnahmen davon gezeigt.

[0139] Für die Beispiele 2, 3, 6, 8, 9 und Vergleichsbeispiel 1 (VB1) wurde die Zusammensetzung bestimmt (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2

Beispiel / Element	2 [Gew.-%]	3 [Gew.-%]	6 [Gew.-%]	8 [Gew.-%]	9 [Gew.-%]	VB1 [Gew.-%]
B	-	-	7,8	-	-	-
C	8,0	7,3	9,6	7,5	5,5	6,5
N	-	-	3,4	4,5	10,4	-
O	4,7	11,0	2,7	3,3	3,5	3,8
Ni	74,6	44,0	76,5	76,6	58,0	89,7
Ti	2,7	11,4	-	8,0	22,4	-
Ba	9,9	26,4	-	-	-	-

[0140] Es wird angenommen, dass die gemessenen C- und O-Mengen auf natürliche Verunreinigungen oder Elektrolytbestandteile zurückzuführen sind. In den Beispielen 2 und 3 ist ein Teil des O-Gehalts auf die Bariumtitanat-Partikel zurückzuführen. Der Einbau von Bariumtitanat, Bornitrid bzw. Titannitrid konnte anhand der gemessenen Zusammensetzungen bestätigt werden.

[0141] Weiterhin wurden die Vickershärten (HV) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

	Partikel im Elektrolyten	HV
Vergleichsbeispiel 1	-	166
Beispiel 1	1 g/L BaTiO ₃	412
Beispiel 2	20 g/L BaTiO ₃	610
Beispiel 3	40 g/L BaTiO ₃	643
Beispiel 4	1 g/L BN	412
Beispiel 5	10 g/L BN	432
Beispiel 6	20 g/L BN	452
Beispiel 7	1 g/L TiN	379
Beispiel 8	10 g/L Ti N	593
Beispiel 9	20 g/L Ti N	629

[0142] Der Einbau der Partikel ging mit einer Erhöhung der Vickershärte der Schicht einher.

Messung der Überspannungen

[0143] Die Bestimmung der Überspannung erfolgte in einer elektrochemischen Zelle von Gaskatel (Flexcell PP) mit einer untersuchten Probenfläche von 3 cm². Die Überspannungen wurden für die alkalische Elektrolyse von Wasser in 30%-iger wässriger KOH gemessen. Dabei wurde das Potential, ab dem ein Stromfluss beobachtet wird, für die Entwicklung von Wasserstoff (HER) bzw. Sauerstoff (OER) bestimmt. Das beschichtete Substrat wurde dabei als Elektrode in einer Kammer verwendet und als Kathode bzw. Anode geschaltet. Als Referenzelektrode diente eine Normalwasserstoffelektrode (Gaskatel Hydroflex). Die verwendete Gegenelektrode bestand aus gewickeltem Pt-Draht.

[0144] Als Überspannung wurde das gemessene Potential bei 25°C für einen Strom von -10 mA (-3,3 mA/cm²) abzüglich des theoretischen Potentials von 0 V für Wasserstoff (HER) bzw. bei 25°C für einen Strom von 10 mA (3,3 mA/cm²) abzüglich des theoretischen Potentials von +1,23 V für Sauerstoff (OER) angenommen. Je kleiner der Betrag der Überspannung, also je näher der Messwert an 0 liegt, desto geringer ist die Überspannung.

[0145] Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

	Partikel im Elektrolyten	HER [V]	OER [V]
Vergleichsbeispiel 1	-	-1,09	+0,17
Beispiel 1	1 g/L BaTiO ₃	-0,78	+0,26
Beispiel 2	20 g/L BaTiO ₃	-0,54	+0,29
Beispiel 3	40 g/L BaTiO ₃	-0,38	+0,29
Beispiel 4	1 g/L BN	-0,81	+0,24
Beispiel 5	10 g/L BN	-0,78	+0,21
Beispiel 6	20 g/L BN	-0,33	+0,31
Beispiel 7	1 g/L TiN	-0,55	+0,27
Beispiel 8	10 g/L Ti N	-0,53	+0,30
Beispiel 9	20 g/L Ti N	-0,58	+0,29

[0146] Im Vergleich zum Vergleichsbeispiel 1 konnten bereits durch den Einbau von geringen Mengen an piezoelektrischem Bariumtitanat in Beispiel 1 bzw. an piezoelektrischem Bornitrid in Beispiel 4 die Überspannungen in Summe reduziert werden, nämlich um etwa 0,2 V. Für die Bildung von Wasserstoff wurde die Überspannung deutlich gesenkt; bei der Bildung von Sauerstoff trat eine leichte Erhöhung auf.

[0147] Der Effekt wurde durch den vermehrten Einbau von Bariumtitanat-Partikeln in den Beispielen 2 und 3 bzw. durch den vermehrten Einbau von Bornitrid-Partikeln in den Beispielen 5 und 6 deutlich verstärkt. In den Beispielen 3 und 6 wurden die Überspannungen in Summe um etwa 0,6 V reduziert. Es wurde beobachtet, dass die Überspannung für die Bildung von Wasserstoff stark gesenkt werden konnte. Für die Bildung von Sauerstoff trat eine leichte Erhöhung im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 1 auf.

[0148] Somit wurde bestätigt, dass durch den Einbau von piezoelektrischen Bariumtitanat-Partikeln bzw. piezoelektrischen Bornitrid-Partikeln Überspannungen in wässrigen alkalischen Medien reduziert werden können. Dabei wurde bei einer höheren Partikelkonzentration eine stärkere Reduktion der Überspannung beobachtet.

[0149] Auch mit Titannitrid, welches ein elektrisch leitfähiges keramisches Material ist, wurde bereits bei einem geringen Partikelgehalt im Dispersionselektrolyten von Beispiel 7 in Summe eine deutliche Reduktion der Überspannung um etwa 0,4 V beobachtet. Im Gegensatz zu den piezoelektrischen Materialien Bariumtitanat und hexagonales Bornitrid wurde durch eine Erhöhung der Partikelkonzentration in der Nickelschicht keine weitere Reduktion der Überspannung beobachtet, sondern diese blieb in etwa konstant. Möglicherweise bewirkt das elektrisch leitfähige keramische Titannitrid die Reduktion der Überspannung über einen anderen Mechanismus als die piezoelektrischen Partikel in den Beispielen 1 bis 6.

[0150] Wie in den Beispielen 1 bis 9 gezeigt, eignen sich die beschichteten Substrate aus den Beispielen 1 bis 9 als Anode sowie insbesondere als Kathode für die Elektrolyse in wässrigen alkalischen Medien. Es wurde insbesondere für die Kathoden-Reaktion, also der Bildung von Wasserstoff, deutlich reduzierte Überspannungen gemessen.

Patentansprüche

1. Dispersionselektrolyt für das galvanische Abscheiden von partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschichten, umfassend:

- Nickelionen in einer Konzentration von 2 bis 200 g/L;
- mindestens eine Art von Partikeln, ausgewählt aus anorganischen piezoelektrischen Partikeln, elektrisch leitfähigen keramischen Partikeln und Kombinationen davon, in einer Gesamtkonzentration von 1 bis 200 g/L;
- mindestens ein Dispergiermittel, das aus anionischen Dispergiermitteln, nichtionischen Dispergiermitteln und Kombinationen davon ausgewählt ist;
- optional Ionen mindestens eines weiteren Metalls, ausgewählt aus Übergangsmetallen, Edelmetallen und Kombinationen davon, in einer Gesamtkonzentration von bis zu 40 g/L;
- optional mindestens eine Nichtmetall-Verbindung, die von dem Dispergiermittel verschieden ist und aus Phosphor-Verbindungen, Schwefel-Verbindungen, Selen-Verbindungen, Tellur-Verbindungen, Kohlenstoff-Verbindungen und Kombinationen davon ausgewählt ist, in einer Gesamtkonzentration von bis zu 50 g/L; und
- Wasser,

wobei der Dispersionselektrolyt einen pH-Wert von 2,0 bis 7,0 aufweist.

2. Dispersionselektrolyt gemäß Anspruch 1, wobei die Partikel aus BN (hexagonal), AlN, ZnO, GaPO₄, M₁_{2y}MA_{1-y}[MB_xTi_{1-x}]O₃, M₁_{2y}MA_{1-y}[MC_xZr_{1-x}]O₃, M₁_{2y}MA_{1-y}[MD_xMn_{1-x}]O₃, M₁_{2y}MA_{1-y}[ME_xHf_{1-x}]O₃, M₁[MF_xNb_{1-x}]O₃, M₁[MG_xV_{1-x}]O₃, M₁[MH_xTa_{1-x}]O₃, TiN, TiC, TiB₂, Ti₂CN, B₄C, WC und Kombinationen davon ausgewählt sind, und wobei in den allgemeinen Formeln folgendes gilt: M₁ ist jeweils unabhängig mindestens ein Element, ausgewählt aus Li, Na und K, bevorzugt Li; MA ist jeweils unabhängig mindestens ein Element, ausgewählt aus Ca, Sr, Ba, Pb und La; MB ist ausgewählt aus Zr, Hf, Mn, Mg_{1/3}Nb_{2/3}, Mg_{1/3}V_{2/3}, Mg_{1/3}Mn_{2/3} und Mg_{1/3}Ta_{2/3}; MC ist ausgewählt aus Hf, Mn, Mg_{1/3}Nb_{2/3}, Mg_{1/3}V_{2/3}, Mg_{1/3}Mn_{2/3} und Mg_{1/3}Ta_{2/3}; MD ist ausgewählt aus Hf, Mg_{1/3}Nb_{2/3}, Mg_{1/3}V_{2/3}, Mg_{1/3}Mn_{2/3} und Mg_{1/3}Ta_{2/3}; ME ist ausgewählt aus Mg_{1/3}Nb_{2/3}, Mg_{1/3}V_{2/3}, Mg_{1/3}Mn_{2/3} und Mg_{1/3}Ta_{2/3}; MF ist ausgewählt aus V, Ta und Mn; MG ist ausgewählt aus Ta und Mn; MH ist Mn; x erfüllt jeweils unabhängig 0 ≤ x ≤ 1; und y erfüllt jeweils unabhängig 0 ≤ y ≤ 1.

3. Dispersionselektrolyt gemäß Anspruch 2, wobei die Partikel aus BN (hexagonal), AlN, ZnO, GaPO₄, Li₂[Zr_xTi_{1-x}]O₃, Li₂MA_{1-y}[Zr_xTi_{1-x}]O₃, MA[Zr_xTi_{1-x}]O₃, Pb[Zr_xTi_{1-x}]O₃, LaMnO₃ und LiNbO₃ und Kombinationen davon ausgewählt sind, und wobei MA jeweils unabhängig mindestens ein Element, ausgewählt aus Ca, Sr und Ba, ist; x jeweils unabhängig 0 ≤ x ≤ 1 erfüllt; und y jeweils unabhängig 0 < y < 1 erfüllt.

4. Dispersionselektrolyt gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in dem Dispersionselektrolyten das Gewichtsverhältnis von Nickelionen zu den Ionen des weiteren Metalls 80:20 oder mehr, bevorzugt 85:15 oder mehr, mehr bevorzugt 90:10 oder mehr, noch mehr bevorzugt 95:5 oder mehr, beträgt und/oder das Gewichtsverhältnis von Nickelionen zu der Gesamtheit der Phosphoratome, Schwefelatome, Selenatome, Telluratome und Kohlenstoffatome in der mindestens einen Nichtmetall-Verbindung 85:15 oder mehr, bevorzugt 90:10 oder mehr, mehr bevorzugt 95:5 oder mehr, beträgt.

5. Dispersionselektrolyt gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das weitere Metall mindestens ein Element umfasst, das aus Fe, Co, Mo, Cr, Cu, Zn, Sn, Bi, Sb und Kombinationen davon ausgewählt ist, und/oder die Nichtmetall-Verbindung mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus Hypophosphiten, einem Harnstoff, einem Thioharnstoff, einem Thiocyanat, Selenoharnstoff, Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid, Dimethyltellurid, einem Xanthogenat, einem Carbamat, einem Keton, einem aromatischen Aldehyd, Türkischrotöl und Kombinationen davon, umfasst.

6. Dispersionselektrolyt gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Dispergiermittel mindestens ein anionisches Dispergiermittel umfasst, das aus Sulfat-Verbindungen, die eine Alkylgruppe, eine Aralkylgruppe oder eine aromatische Gruppe mit jeweils bis zu 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, Sulfonat-Verbindungen, die eine Alkylgruppe, eine Aralkylgruppe oder eine aromatische Gruppe mit jeweils bis zu 30 Kohlenstoffatomen aufweisen, und Carboxy- oder Carboxylatgruppen-haltigen Polymeren, ausgewählt ist.

7. Dispersionselektrolyt gemäß Anspruch 6, wobei das anionische Dispergiermittel mindestens ein erstes anionisches Dispergiermittel, das aus Sulfat-Verbindungen mit einer Alkylgruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, Sulfat-Verbindungen mit einer Aralkylgruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und Kombinationen davon ausgewählt ist, und

mindestens ein zweites anionisches Dispergiermittel, das aus Sulfonat-Verbindungen mit einer aromatischen Gruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist, umfasst.

8. Bad für das stromlose Abscheiden von partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschichten, umfassend:

- Nickelionen in einer Konzentration von 2 bis 200 g/L;
- mindestens eine Art von Partikeln, ausgewählt aus anorganischen piezoelektrischen Partikeln, elektrisch leitfähigen keramischen Partikeln und Kombinationen davon, in einer Gesamtkonzentration von 1 bis 200 g/L;
- mindestens ein Dispergiermittel, das aus anionischen Dispergiermitteln, nichtionischen Dispergiermitteln und Kombinationen davon ausgewählt ist;
- optional Ionen eines weiteren Metalls, ausgewählt aus Übergangsmetallen, Edelmetallen und Kombinationen davon, in einer Gesamtkonzentration von bis zu 50 g/L;
- mindestens ein Reduktionsmittel, das in der Lage ist, Nickelionen zu Nickel und, falls vorhanden, die Ionen des weiteren Metalls zu dem weiteren Metall zu reduzieren; und
- Wasser,

wobei das Bad einen pH-Wert von 3,0 bis 12,0 aufweist.

9. Bad gemäß Anspruch 8, wobei das Reduktionsmittel mindestens ein Reduktionsmittel, ausgewählt aus Hypophosphiten, Dimethylaminoboran, NaBH_4 , einem Thioharnstoff, einem Thiocyanat und Kombinationen davon, umfasst, und/oder

wobei das weitere Metall aus Fe, Pd, Re, Ru, Sn, Cu, Co, Bi, Au und Kombinationen davon ausgewählt ist.

10. Verfahren zum galvanischen Beschichten eines Substrats mit einer partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschicht, umfassend das galvanische Abscheiden der partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschicht auf einem metallischen oder metallisierten Substrat unter Verwendung des Dispersionselektrolyten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 bei einer Temperatur von 20 bis 85°C.

11. Verfahren zum stromlosen Beschichten eines Substrats mit einer partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschicht, umfassend das stromlose Abscheiden der partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschicht auf einem Substrat unter Verwendung des Bads gemäß Anspruch 8 oder 9 bei einer Temperatur von 15°C bis 95°C.

12. Beschichtetes Substrat mit einer partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschicht, wobei die partikelhaltige Nickel- oder Nickellegierungsschicht

- 100 Gewichtsteile Nickel oder Nickellegierung, und
- insgesamt 0,5 bis 250 Gewichtsteile mindestens einer Art von Partikeln, ausgewählt aus anorganischen piezoelektrischen Partikeln, elektrisch leitfähigen keramischen Partikeln und Kombinationen davon, umfasst.

13. Beschichtetes Substrat gemäß Anspruch 12, wobei die Nickellegierung mindestens 65 Gew.-% Nickel enthält.

14. Beschichtetes Substrat gemäß Anspruch 12, wobei die Nickellegierung

- 0 Gew.-% oder mehr und 20 Gew.-% oder weniger eines weiteren Metalls, ausgewählt aus Übergangsmetallen, Edelmetallen und Kombinationen davon; und
- 0 Gew.-% oder mehr und 15 Gew.-% oder weniger eines Elements, ausgewählt aus B, P, S, Se, Te, C und Kombinationen davon,

enthält und zum Rest aus Nickel und etwaigen unvermeidbaren Verunreinigungen besteht, und

wobei die Nickellegierung ein weiteres Metall und/oder eines der Elemente enthält.

15. Beschichtetes Substrat gemäß Anspruch 14, wobei das weitere Metall aus Fe, Co, Mo, Cr, Cu, Zn, Sn, Bi, Sb und Kombinationen davon ausgewählt ist und das Element aus P, S, Se, Te, C und Kombinationen davon ausgewählt ist, oder

das weitere Metall aus Fe, Pd, Re, Ru, Sn, Cu, Co, Bi, Au und Kombinationen davon ausgewählt ist und das Element aus B, P, S und Kombinationen davon ausgewählt ist.

16. Elektrochemische Zelle, umfassend das beschichtete Substrat gemäß einem der Ansprüche 12 bis 15.

Fig. 1



Fig. 2

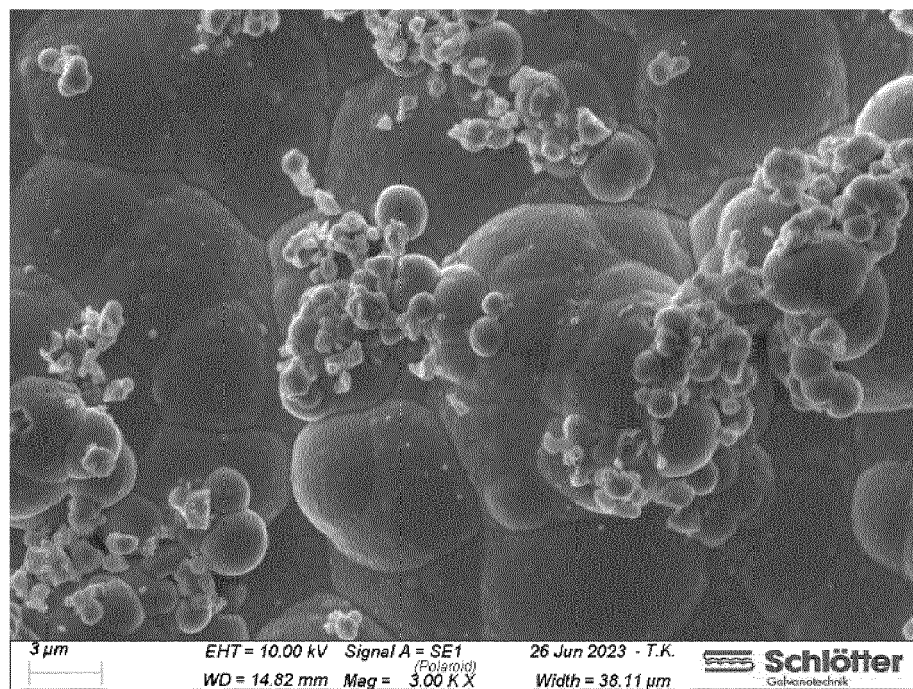


Fig. 3

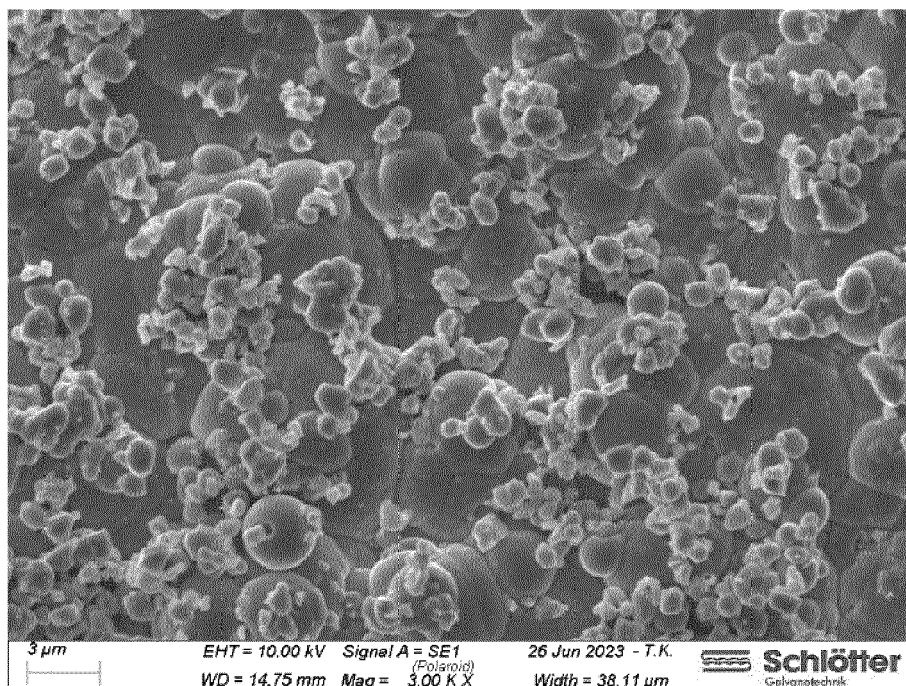


Fig. 4

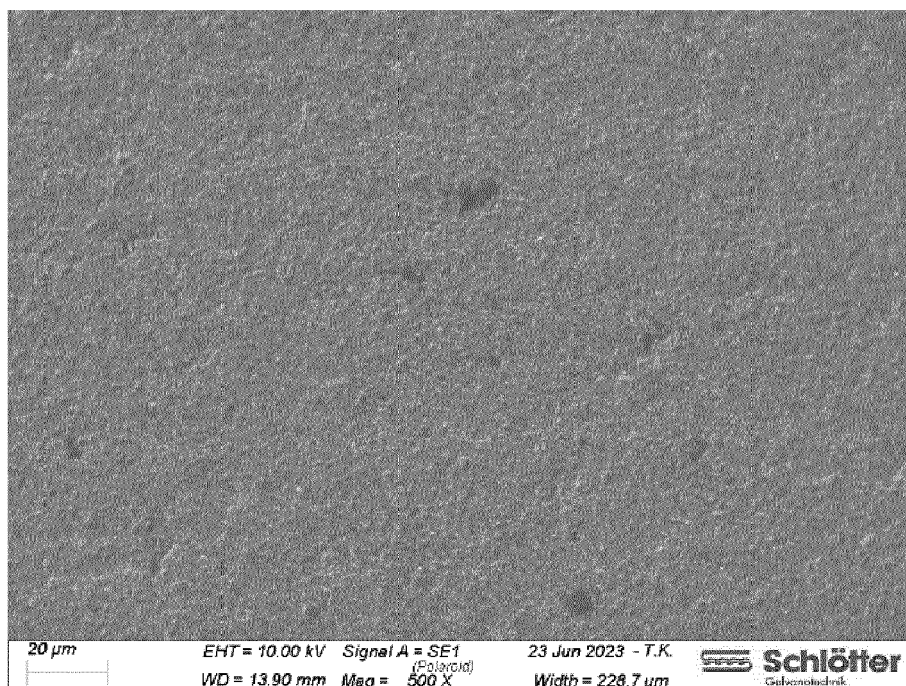


Fig. 5A

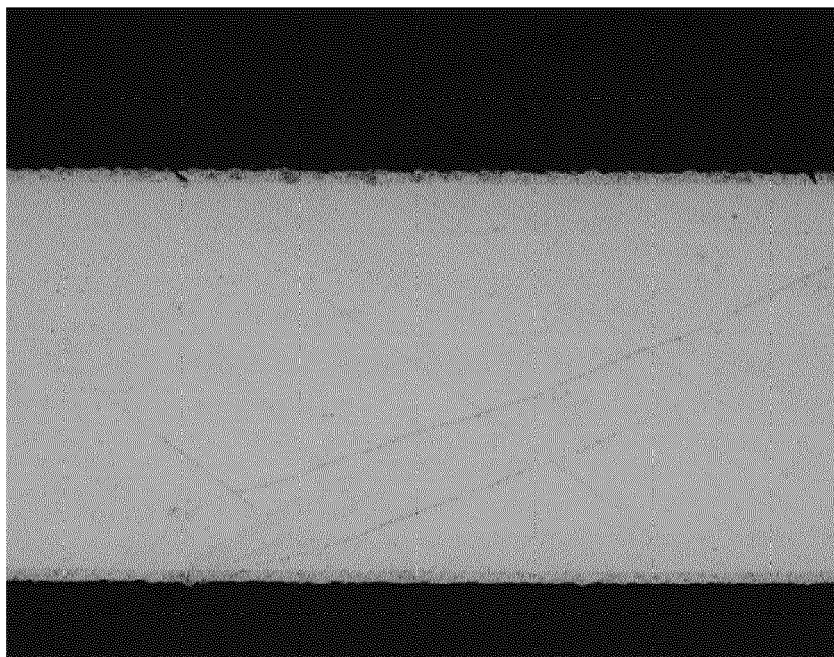


Fig. 5B

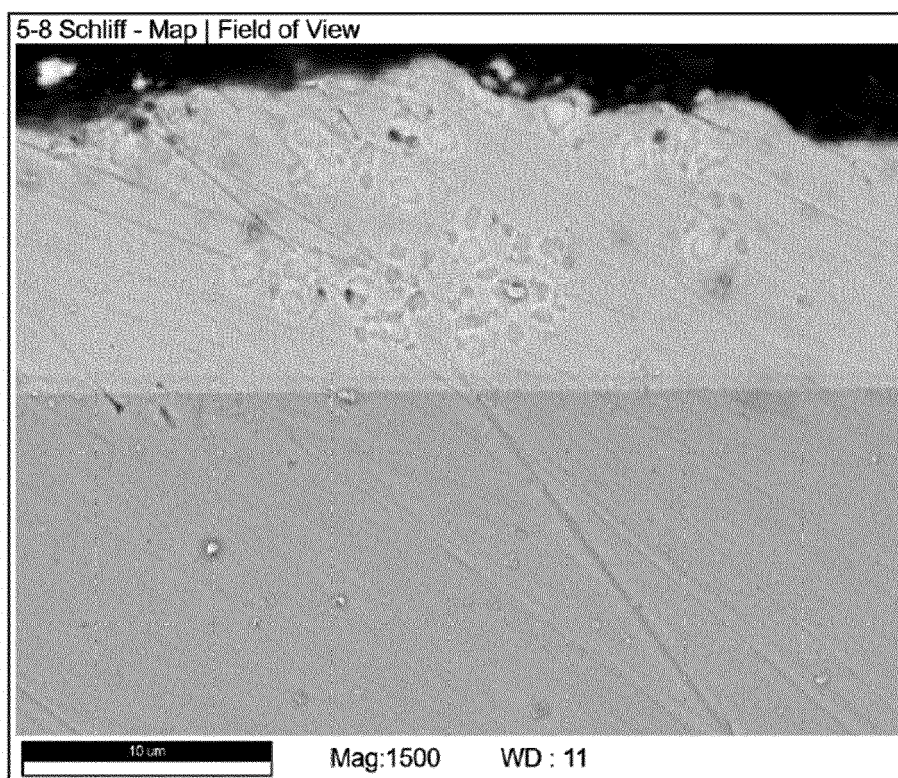


Fig. 6A

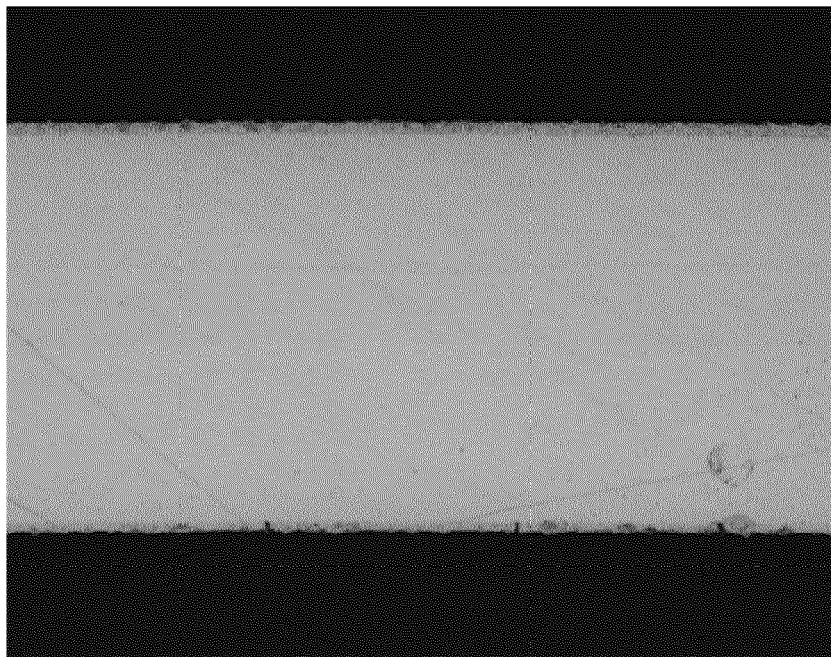


Fig. 6B

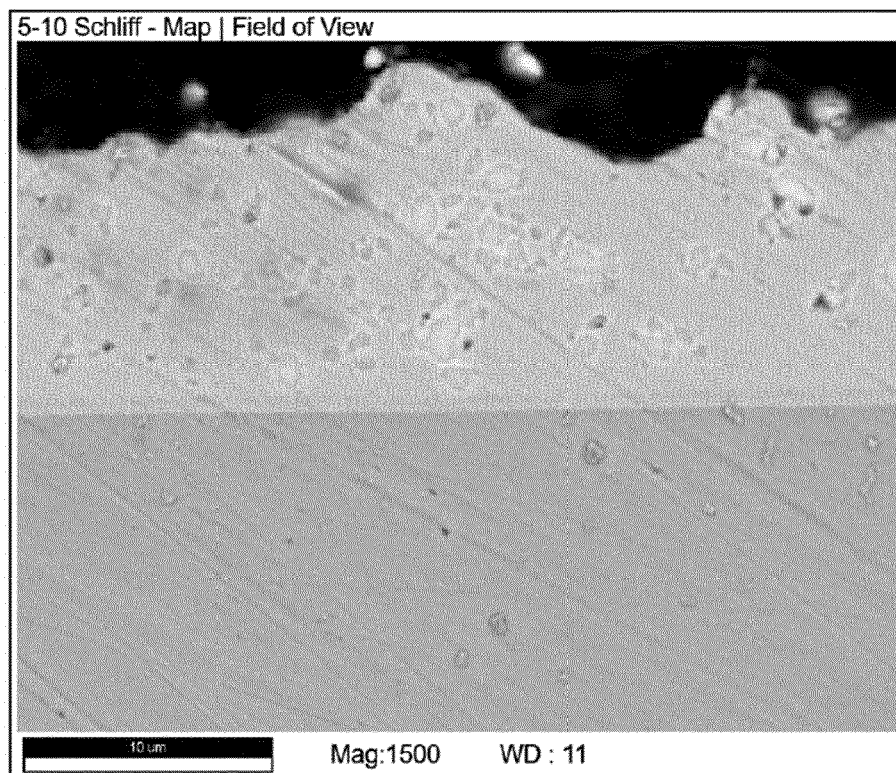


Fig. 7

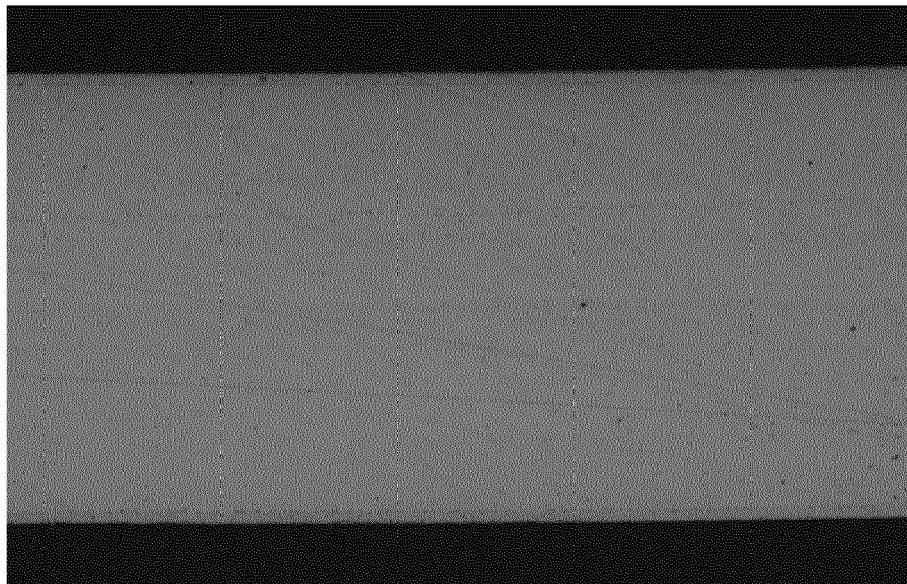


Fig. 8

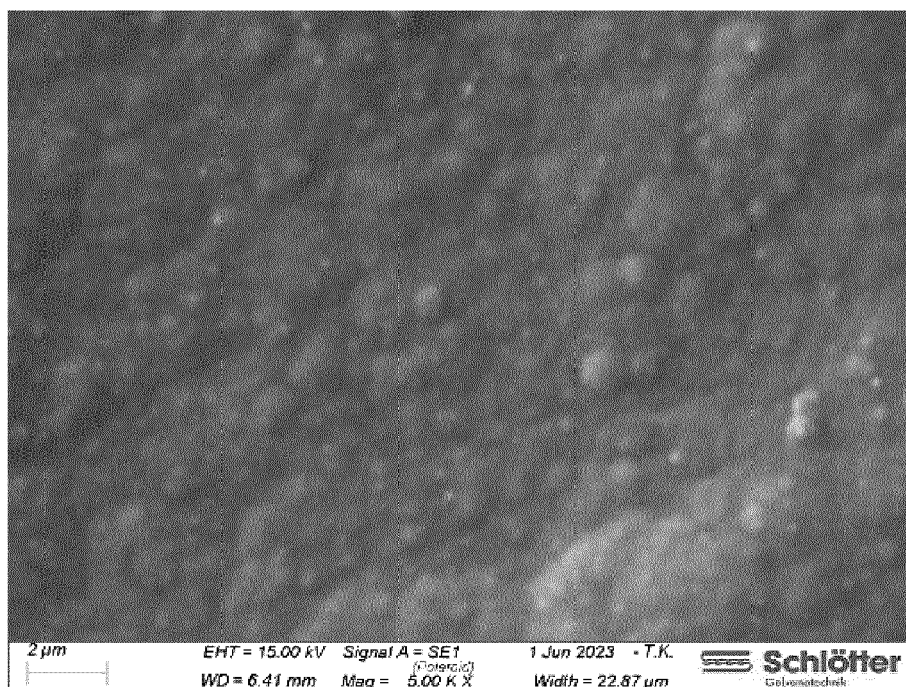


Fig. 9

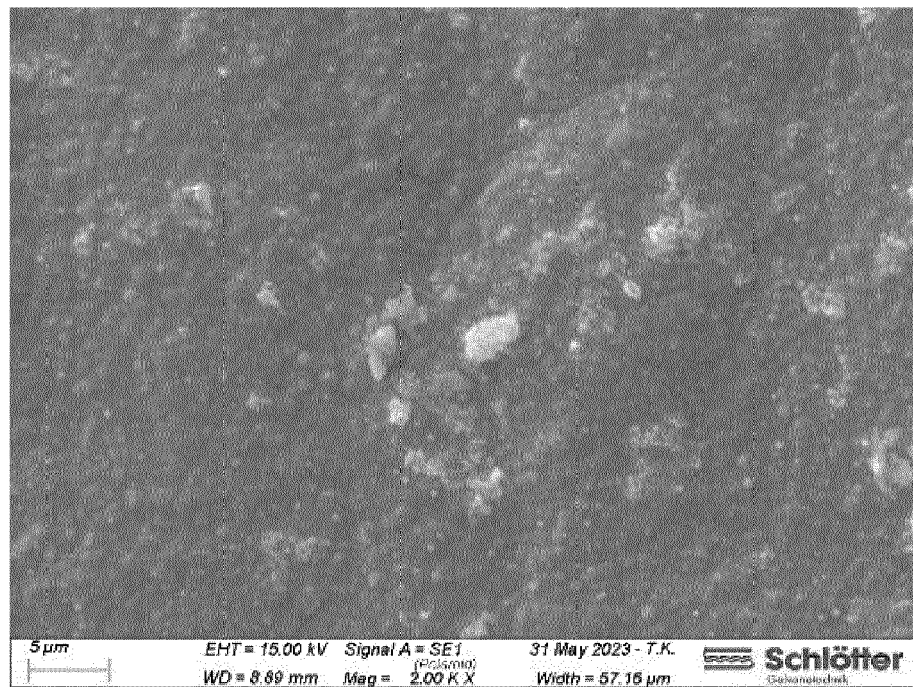


Fig. 10

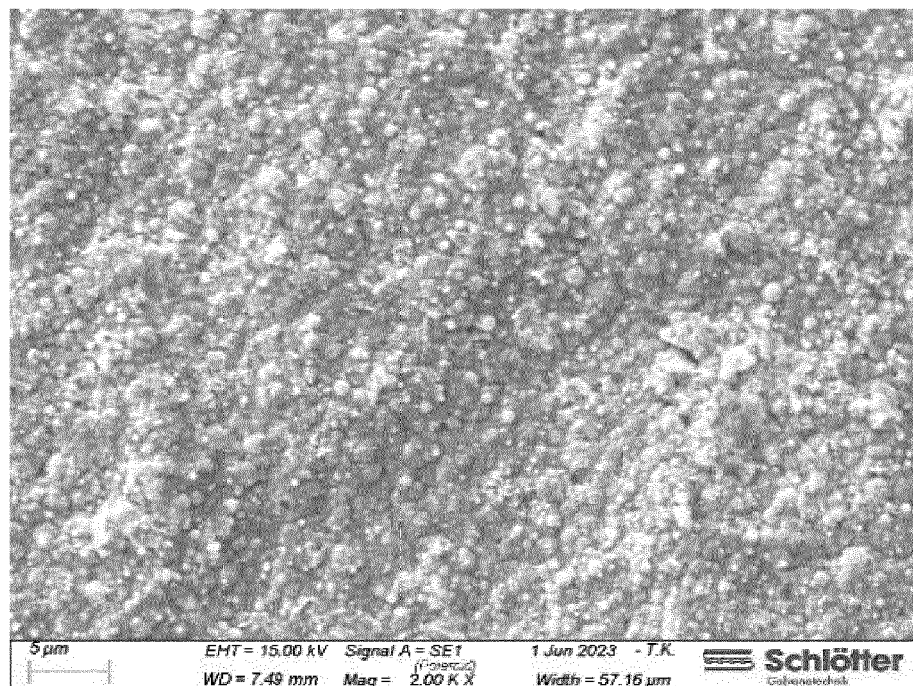


Fig. 11A

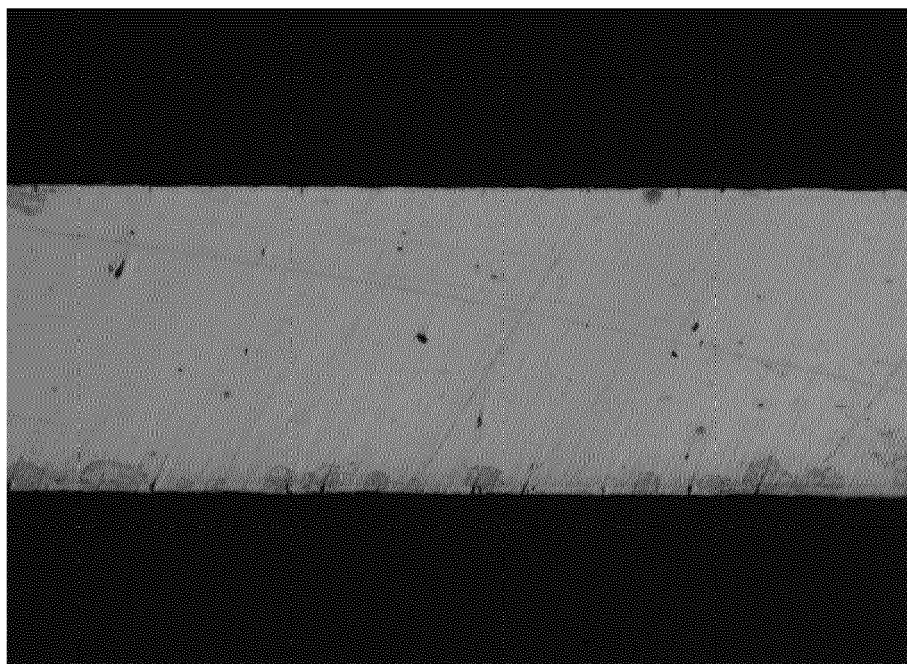


Fig. 11B

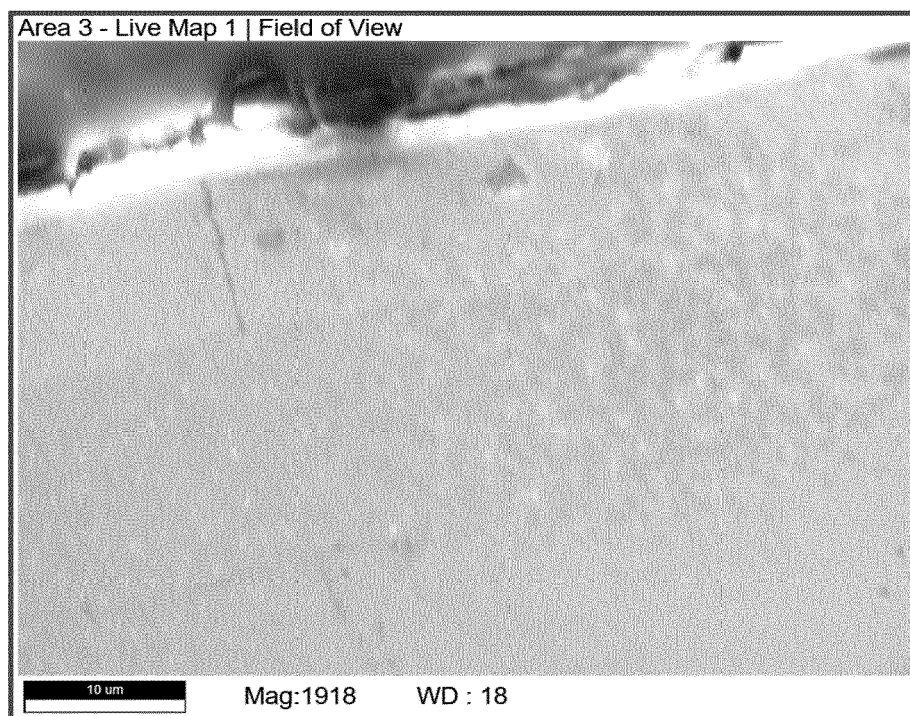


Fig. 12A

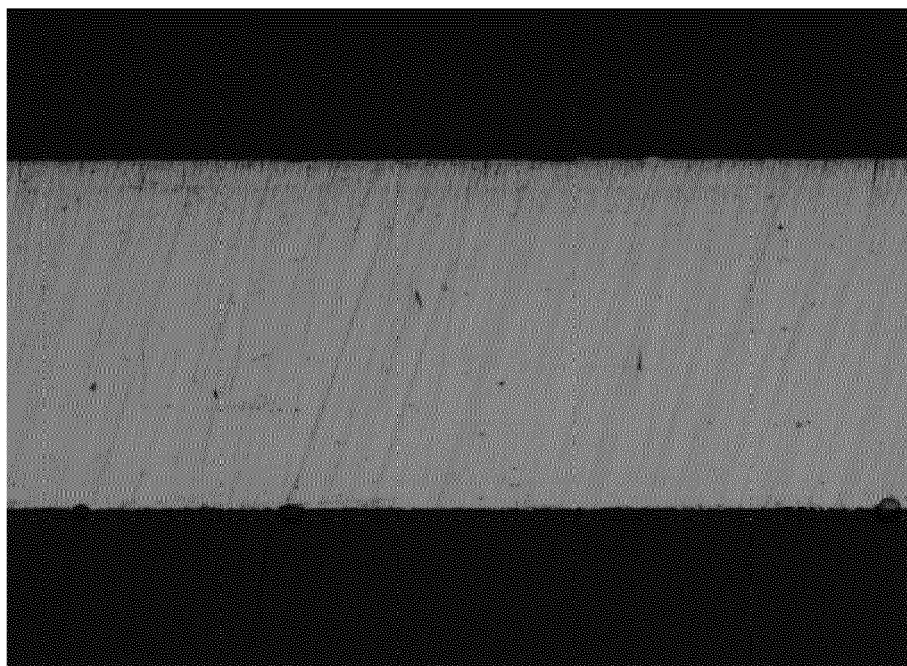


Fig. 12B

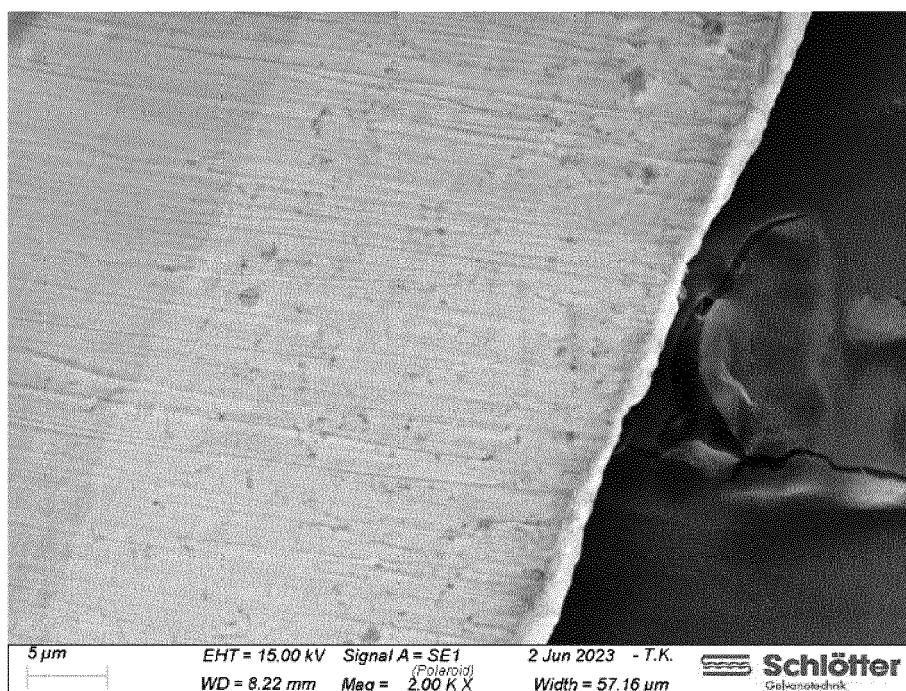


Fig. 13

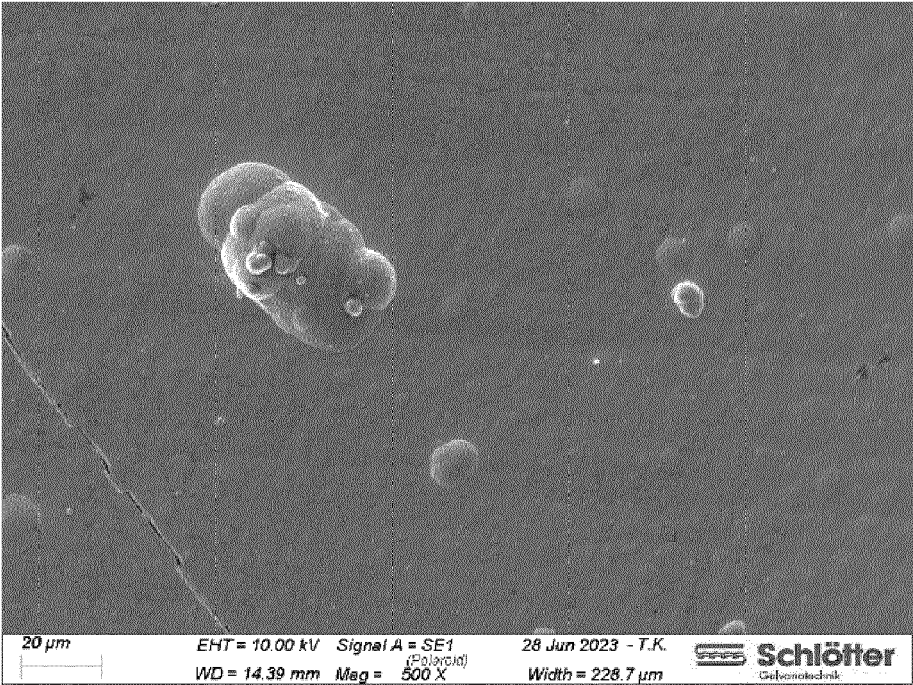


Fig. 14

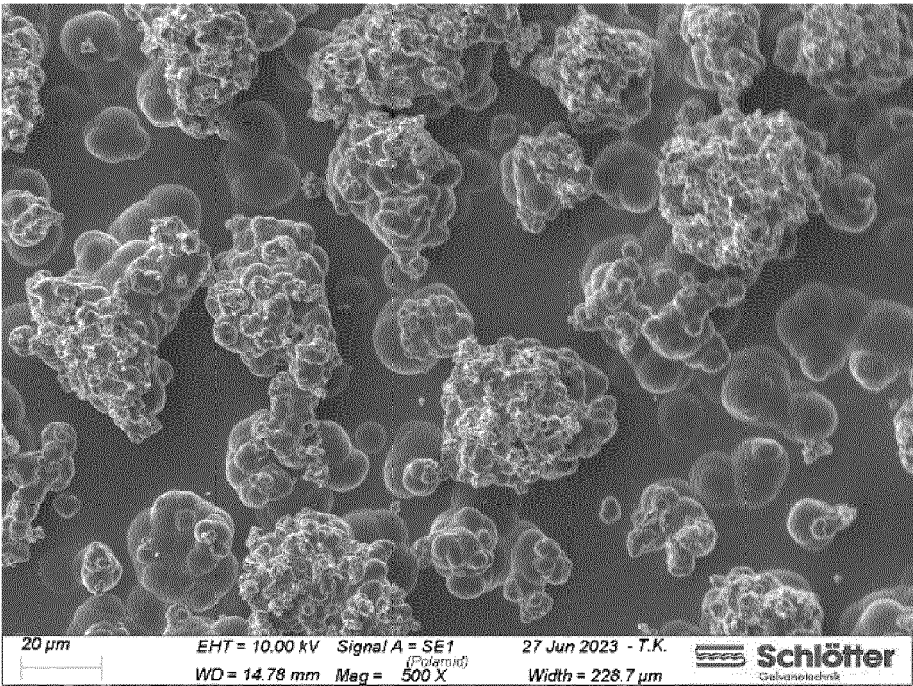


Fig. 15

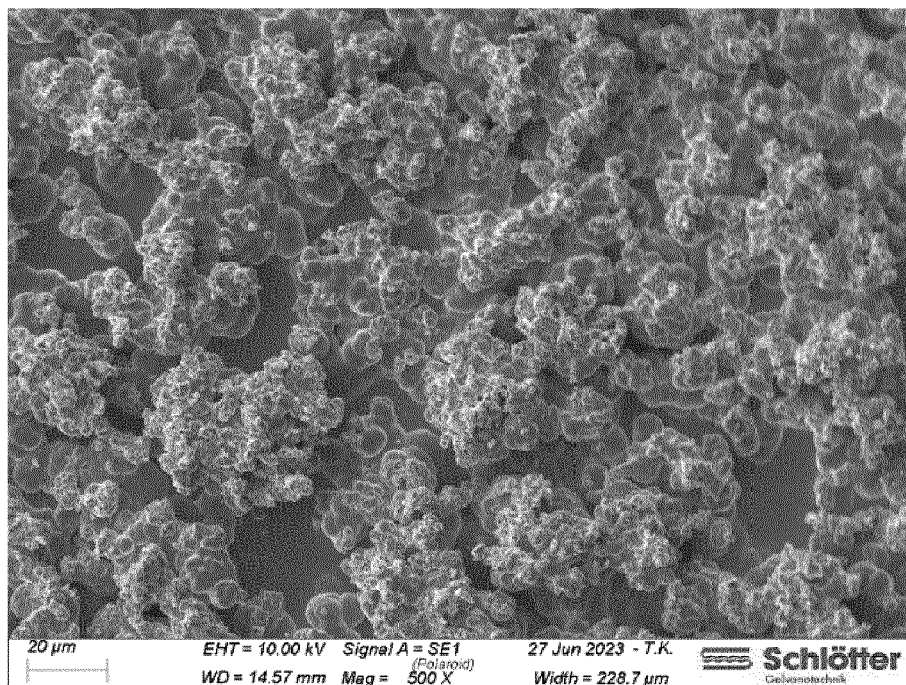


Fig. 16A

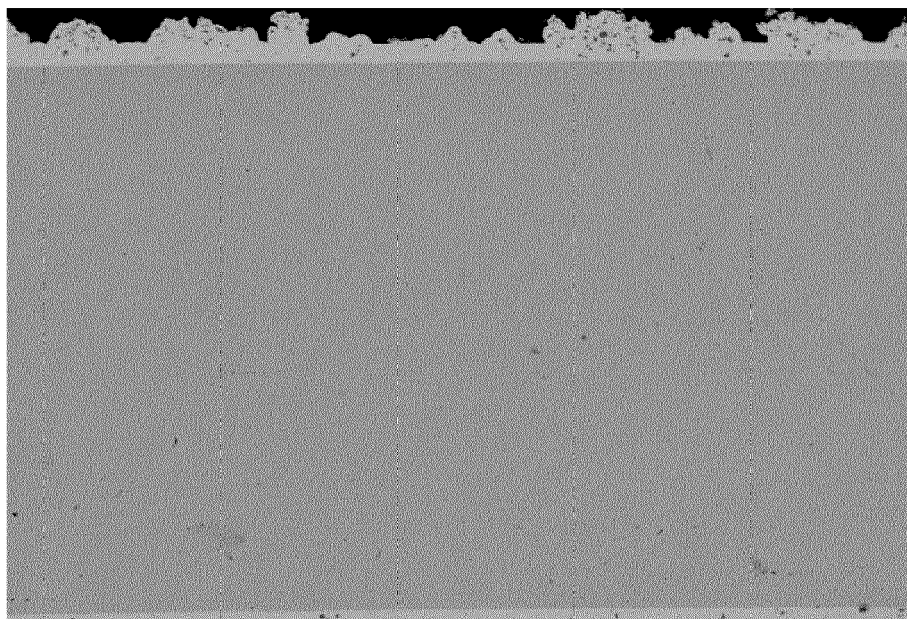


Fig. 16B

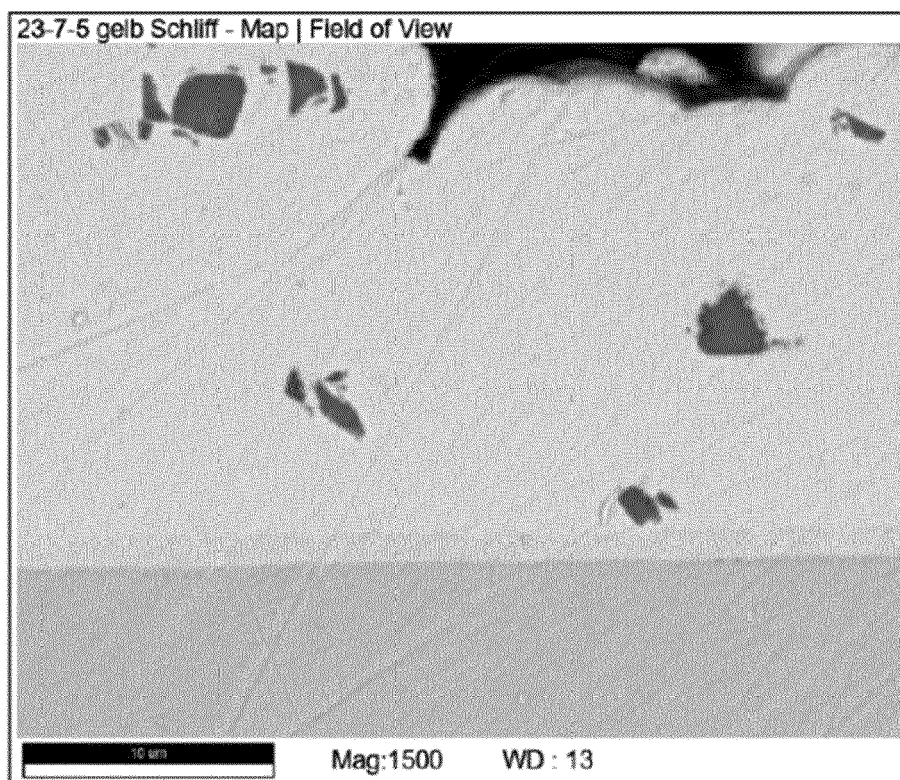


Fig. 17A

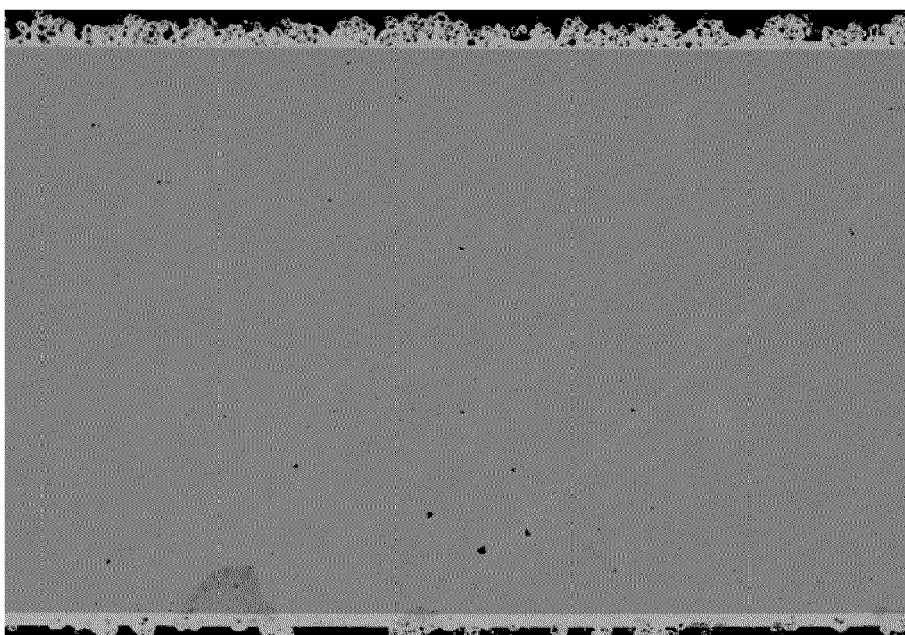
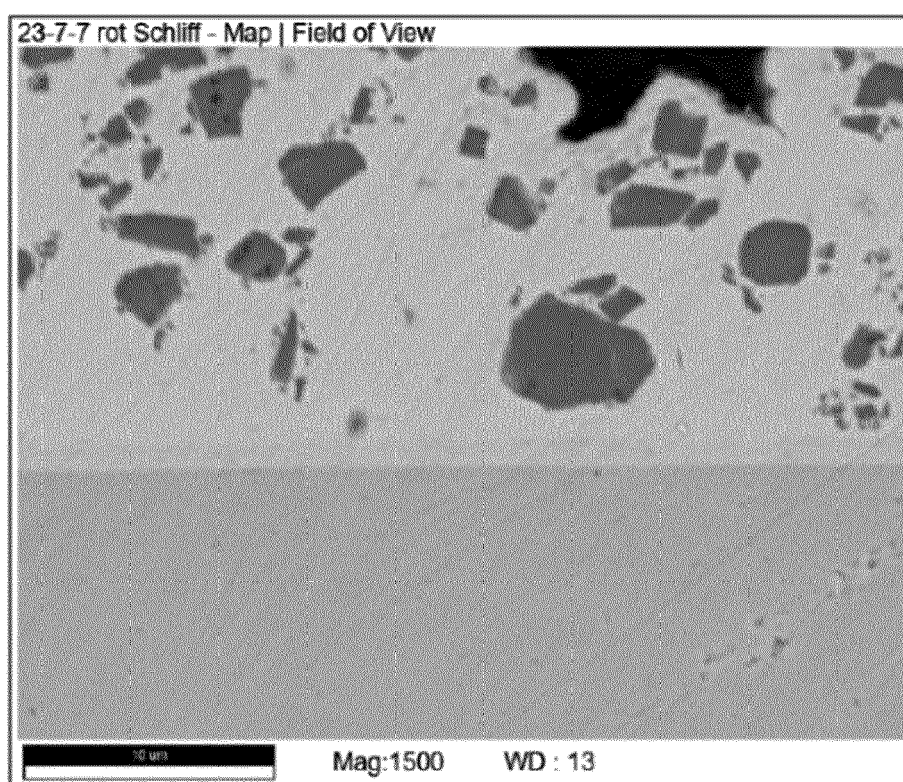


Fig. 17B





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 23 18 3892

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DEMIR MEHMET ET AL: "Characterization of electrodeposited Ni-Cr/hBN composite coatings", JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, Bd. 844, 15. Juni 2020 (2020-06-15), XP086247971, ISSN: 0925-8388, DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2020.155511 [gefunden am 2020-06-15] * Tabelle 1 *	1-7,10	INV. C23C18/16 C25D15/00 C25D3/12 C25D3/56 C23C18/34 C23C18/50
X	HARTUNG R ET AL: "Tribologische Nickel-Dispersionsschichten mit hexagonalem Bornitrid", GALVANOTECHNIK, LEUZE VERLAG, Bd. 99, Nr. 12, 1. Dezember 2008 (2008-12-01), Seiten 2931-2939, XP001521514, ISSN: 0016-4232 * Abschnitte 3.1, 3.2, 3.3; Abbildung 8 *	12-16	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
X	CN 110 066 992 A (UNIV SICHUAN) 30. Juli 2019 (2019-07-30) * Beispiel 2 *	1-9,11	C23C C25D
X	CHINTADA VINOD BABU ET AL: "Preparation and properties of composite electroless Ni-P-ZnO coatings", MATERIALS RESEARCH INNOVATIONS, Bd. 24, Nr. 2, 21. Februar 2019 (2019-02-21), Seiten 67-74, XP093128479, DE ISSN: 1432-8917, DOI: 10.1080/14328917.2019.1582740 * Abbildung 3; Tabelle 1 *	8,9,11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 14. Februar 2024	Prüfer Telias, Gabriela
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 23 18 3892

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	GHAZANLOU SIAVASH IMANIAN ET AL: "Pulse frequency and duty cycle effects on the electrodeposited Ni-Co reinforced with micro and nano-sized ZnO", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS, CHAPMAN AND HALL, LONDON, GB, Bd. 28, Nr. 20, 5. Juli 2017 (2017-07-05), Seiten 15537-15551, XP036331024, ISSN: 0957-4522, DOI: 10.1007/s10854-017-7442-0 [gefunden am 2017-07-05] * Abschnitt 2; Tabellen 1, 3 * -----	1-7,10, 12-16	
X	US 3 268 308 A (TOMASZEWSKI THADDEUS W ET AL) 23. August 1966 (1966-08-23) * Spalte 1, Zeilen 33-55; Beispiel II * * Spalte 2, Zeilen 34-42 * -----	12-16	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 14. Februar 2024	Prüfer Telias, Gabriela
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung Patentansprüche, für die eine Zahlung fällig war.

☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für jene Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war, sowie für die Patentansprüche, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:

☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war.

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

☐ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

☒ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:

1-16 (teilweise)

☐ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:

☐ Der vorliegende ergänzende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen (Regel 164 (1) EPÜ).



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 23 18 3892

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Ansprüche: 1-16 (teilweise)

Dispersionselektrolyt für das Abscheiden von
partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschichten
umfassend mindestens eine Art von Partikeln ausgewählt aus
Partikel aus BN (hexagonal), AlN und TiN

2. Ansprüche: 1-16 (teilweise)

Dispersionselektrolyt für das Abscheiden von
partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschichten
umfassend mindestens eine Art von Partikeln ausgewählt aus
Partikel aus ZnO, GaPO₄, M₁₂y MA_{1-y} [MBxTi_{1-x}]O₃, M₁₂y
MA_{1-y} [MCx Zr_{1-x}]O₃, M₁₂y MA_{1-y} [MDx Mn_{1-x}]O₃, M₁₂y MA_{1-y}
[MExHf_{1-x}]O₃, M₁[MFx Nb_{1-x}]O₃, M₁ [MGxV_{1-x}]O₃, M₁
[MHxTa_{1-x}]O₃

3. Ansprüche: 1-16 (teilweise)

Dispersionselektrolyt für das Abscheiden von
partikelhaltigen Nickel- oder Nickellegierungsschichten
umfassend mindestens eine Art von Partikeln ausgewählt aus
Partikel aus TiC, TiB₂, Ti₂CN, B₄C und WC

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 23 18 3892

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten
Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-02-2024

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	CN 110066992 A	30-07-2019	KEINE	
15	US 3268308 A	23-08-1966	DE 1521063 A1	14-08-1969
			DE 1521065 A1	07-08-1969
			GB 1051685 A	14-02-2024
			NL 6402091 A	02-09-1964
			NL 6409430 A	17-02-1965
20			US 3268307 A	23-08-1966
			US 3268308 A	23-08-1966
			US 3268423 A	23-08-1966
			US 3268424 A	23-08-1966
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 2126781 C1 [0066] [0091]
- WO 2020225052 A1 [0066] [0091]
- DE 19611137 [0092]
- US 4520046 A [0092]