

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 84110050.6

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: C 25 B 11/00

(22) Anmeldetag: 23.08.84

(30) Priorität: 27.08.83 DE 3330961

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
29.05.85 Patentblatt 85/22

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: Kernforschungsanlage Jülich Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
Postfach 1913  
D-5170 Jülich(DE)

(71) Anmelder: METALLGESELLSCHAFT AG  
Reuterweg 14 Postfach 3724  
D-6000 Frankfurt/M.1(DE)

(72) Erfinder: Divisek, Jiri, Dr.  
Gutenbergstrasse 34  
D-5170 Jülich(DE)

(72) Erfinder: Schmitz, Heinz  
Buchenweg 7  
D-5170 Jülich(DE)

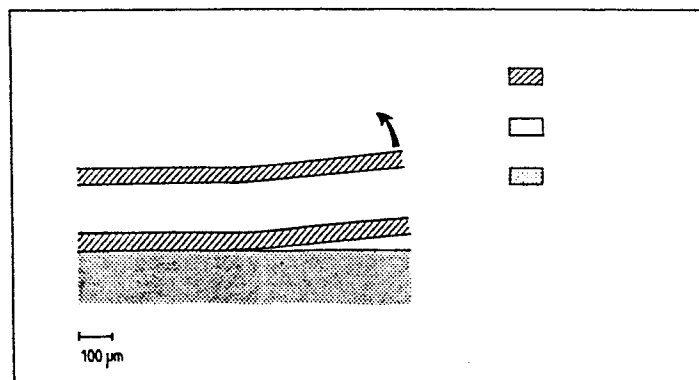
(72) Erfinder: Wüllenweber, Heinz  
Schweinfurter Weg 26  
D-6000 Frankfurt(DE)

(54) **Aktivierte Elektroden auf der Basis von Ni, Co, Fe mit aktiver Beschichtung und Verfahren zur Herstellung derselben.**

(57) Zur Herstellung von insbesondere dünnen aktivierten Elektroden aus Grundmetall auf der Basis von Fe, Co, Ni mit gut haftender aktiver Oberflächenschicht werden auf einem entfernbaren, elektrisch leitenden Träger sowohl die aktivierbare Legierung aus Grundmetall und herauslösbarem Metall, insbesondere Zink, als auch das Grundmetall in der für die herzustellende Elektrode erforderlichen Reihenfolge nacheinander abgeschieden und die aktivierbare Legierung

vor, während oder insbesondere nach Entfernung des Trägers durch Laugebehandlung aktiviert. Zweckmäßigerweise werden zwei aktivierbare Schichten mit dazwischenliegenden Grundmetallschicht abgeschieden, und insbesondere bei der Abscheidung der aktivierbaren Schicht Lücken gelassen für die spätere Druckkontaktierung der Elektrode an freiliegendem Grundmetall.

Fig. 1



Kernforschungsanlage Jülich  
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Metallgesellschaft AG  
Frankfurt

Aktivierete Elektroden auf der Basis von Ni, Co, Fe mit aktiver Beschichtung und Verfahren zur Herstellung derselben

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von aktivierten Elektroden aus Grundmetall auf der Basis von Eisen, Kobalt, Nickel mit aktiver Beschichtung durch galvanische Abscheidung und Aktivierung sowie auf danach erhältliche Elektroden.

Einige technische Elektrolyseverfahren wie die alkalische Wasserelektrolyse oder die Chloralkalielektrolyse benötigen als Kathode eine Elektrode mit geringer Wasserstoffüberspannung. Ferner ist für die alkalische Wasserelektrolyse eine Anode wünschenswert, die eine überspannungsfreie Sauerstoffentwicklung ermöglicht. Aus diesem Grunde werden katalytisch wirksame Elektroden angewandt.

Der beste bekannte Katalysator für die Wasserstoffentwicklung ist Platin. Wegen seines hohen Preises werden allerdings nur sehr dünne Pt-Beschichtungen auf den Elektroden vorgesehen, die typischerweise unter  $1 \text{ mg Pt/cm}^2$  liegen, was auf Kosten der Effektivität geht, die dann nicht mehr voll befriedigt. Wie aus Vergleichsversuchen von Teledyne Energy Systems (Hydrogen Energy Progress-IV, Editors T.N. Veziroglu, W.D. Van Vorst, J.H. Kelley, Pergamon Press, Oxford, 1982 Seiten 151-158) hervorgeht, sind dann Katalysatoren auf der Basis von Nicht-Edelmetallen insgesamt günstiger.

Als Beispiel dafür hat Teledyne vom BP Research Centre in Middlesex entwickelte Nickel/Molybdän-Katalysatoren (EP-Patentanmeldung 79 301 963.9) überprüft. Ferner wurden Nickel-

borid-Katalysatoren (DE-PS 2 307 852) getestet, die jedoch im Vergleich zu Platinbeschichtungen höhere Wasserstoffüberspannungen ergaben (Hydrogen Energy Progress III-Editors T.N. Veziroglu, K. Fueki., T.Ohta, Pergamon Press, Oxford, 1981  
5 Seiten 15-27). Als weitere Katalysatoren sind Nickelsulfide bekannt (BE-PS 864 275) und verschiedene Beschichtungen mit gemischten Übergangsmetalloxiden (Seminar on Hydrogen as an Energy Vector, EEC Report Eur 6085, 1978, Seiten 166-180) bzw. Übergangsmetallen (GB-PS 1 510 099 bzw. US-PS 4 152 240).

10

Sehr wirkungsvoll wird die Wasserstoffüberspannung durch Verwendung von Raney-Nickel-Elektroden herabgesetzt (E. Justi, A. Winsel, "Kalte Verbrennung, Fuel Cells", Franz Steiner Verlag, Mainz, 1962). Diese ursprünglich nach einem Pressverfahren erzeugten Elektroden lassen sich allerdings nur umständlich und unwirtschaftlich in technisch üblichen Dimensionen herstellen. Daher wurde von LURGI ein verbessertes Walzverfahren entwickelt (J. Müller, K. Lohrberg, H. Wüllenweber, Chem.-Ing.-Techn. 52 (1980) S. 435-36), das eine einfache Vergrößerung der Elektroden-Arbeitsfläche ermöglicht. Danach wird Nickel-  
20 oder Stahlblech mit Raney-Nickel-Pulver plattiert und durch Behandlung mit KOH in üblicher Weise aktiviert. Neben einer geringen Überspannung ist das ausgezeichnete Langzeitverhalten der so erzeugten Elektroden bemerkenswert: Nach einer Betriebszeit von 1 Jahr bei einer Stromdichte von  $2 \text{ kA/m}^2$  und  $92 \text{ }^\circ\text{C}$   
25 Betriebstemperatur war das Elektrodenpotential unverändert.

Ein ähnliches Langzeitverhalten zeigen auch mit Raney-Nickel beschichtete Elektroden, die besonders einfach durch Aktivierung  
30 einer galvanisch abgeschiedenen Ni/Zn-Schicht erhalten werden (J. Divisek, H. Schmitz, J. Mergel: Chem.-Ing.-Techn. 52 (1980) S. 465): Aus einer  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen enthaltenden Lösung wird auf einer Elektroden-Matrix eine Ni/Zn-Legierung galvanisch abgeschieden und anschließend mit KOH-Lösung in üblicher Weise  
35 zu Raneynickel aktiviert. Die so erhaltene Elektrode kann als

Kathode bei der alkalischen Wasserstoffentwicklung bzw. als Kathode und/oder Anode bei der alkalischen Wasserelektrolyse dienen. Die verwendete Matrix muß eine gute elektrische Leitfähigkeit besitzen und kann unterschiedliche geometrische Formen haben, so daß man bei der Konstruktion eines Elektrolyseurs in dieser Hinsicht von vornherein nicht gebunden ist. Bevorzugte geometrische Formen einer solchen Elektroden-Matrix sind Drahtnetze, Streckmetall oder Lochblech. Insbesondere die letztere Form ist wichtig, da sie die sog. "Sandwich-Bauweise" bei einer Elektrolysezelle für alkalische Wasserelektrolyse ermöglicht, bei der die beiden Elektroden direkt an den Gasseparator (Diaphragma, Ionenleiter) mit "Nullabstand" angepreßt werden, so daß die Elektrodenabstände minimalisiert sind und die ohmschen Spannungsabfälle vernachlässigbar werden.

Bei der Aktivierung von dünnen Nickel-Elektroden, insbesondere bei Lochblechen treten nun allerdings Schwierigkeiten auf: Brauchbare Abscheidungen von Raney-Legierungen, insbesondere von Ni/Zn-Legierungen aus einem  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen enthaltenden Elektrolyten erfordern Kathodenstromdichten von 4-7  $\text{A/dm}^2$  oder mehr. Gleichzeitig muß das Potential über die Gesamtfläche der mit aktivierbarer Legierung zu beschichtenden Elektroden-Matrix möglichst einheitlich sein, d.h., für eine gleichmäßige, kontrollierte Abscheidung dürfen die durch ohmschen Spannungsabfall verursachten Potentialdifferenzen innerhalb der Kathode nicht über 40 mV hinausgehen. Bei geringen Blechstärken der Elektroden-Matrix von etwa 0,2 - 0,5 mm, wie sie für die alkalische Wasserelektrolyse wegen des geringeren Preises und technologischer Vorteile gegenüber Blechstärken um 1mm und höher bevorzugt werden, ist jedoch mit solchen Potentialdifferenzen innerhalb der Kathodenfläche zu rechnen: So fließen beispielsweise bei der galvanischen Ni/Zn-Beschichtung einer technisch dimensionierten Elektroden-

Matrix für die alkalische Wasserelektrolyse von 2 - 4 m<sup>2</sup>, während der galvanischen Abscheidung elektrische Ströme in der Größenordnung von 1000 - 3000 A. Um bei solchen Stromstärken die galvanische Abscheidung noch mit einer Potentialdifferenz in der Elektrode von weniger als 40 mV durchführen zu können, muß der Ohm'sche Widerstand im Blech entsprechend klein gehalten werden. Entweder erhöht man dazu die Blechdicke der Elektroden und nimmt erhebliche technologische Nachteile und erhöhte Kosten in Kauf, oder man hält den Stromweg durch die Elektroden hindurch bei der galvanischen Abscheidung entsprechend kurz. Das geht bei größeren Elektrodenflächen nur durch eine Vielzahl von Kontaktierungspunkten oder -linien. Erst dann wird die galvanische Abscheidung einheitlich und reproduzierbar und kann durch anschließende Behandlung mit KOH in eine aktivierte Schicht (Raney-Nickel-Schicht) einer Elektrode für die Chloralkalielektrolyse oder alkalische Wasserelektrolyse umgewandelt werden.

Innerhalb des Elektrolyseurs für die alkalische Elektrolyse werden ebenfalls häufig Mehrfach-Kontaktierungen über die Elektrodenfläche hinweg benötigt, die sich allerdings mit den vorstehend beschriebenen in der Regel nicht decken, so daß die für die Beschichtung verwendeten Kontakte wieder entfernt und neue angebracht werden müssen. Dadurch entstehen auf der Elektrodenoberfläche die Einheitlichkeit und damit Leistung störende Fehler. Wenn man andererseits bei der galvanischen Abscheidung der Nickel-Legierung Druckkontakte für die Stromverteilung vorsieht, so entstehen an den Druckstellen unbeschichtete Bereiche, die später ebenfalls bei der Elektrolyse stören.

Eine einheitliche, fehlerfreie und kontrollierte galvanische Ni/Zn-Beschichtung von dünnen Elektroden mit technischen Ausmaßen ist mithin in der üblichen Weise nicht erreichbar. Das Gleiche gilt selbstverständlich auch für Elektroden auf Co- und Fe-Basis, die durch Beschichtung mit einer Legierung aus Elektrodengrundmetall und einem durch Laugebehandlung herauslösbaren Metall wie Zinn oder Zink und abschließende Herauslösung

dieser Komponente aktiviert werden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren vorzusehen, mit dem auch dünnste Elektroden mit einwandfreier katalytisch wirksamer Beschichtung auf einfache Weise herstellbar sind.

Das zu diesem Zweck entwickelte erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf einem entfernbaren elektrisch leitenden Träger sowohl die zur Bildung der aktiven Schicht(en) erforderliche aktivierbare Legierung aus dem Grundmetall und durch Laugebehandlung herauslösbares Metall, insbesondere Zink, als auch das Grundmetall in der für die herzustellende Elektrode erforderlichen Reihenfolge nacheinander abscheidet und die aktivierbare Legierung vor, während oder insbesondere nach Entfernung des Trägers durch Laugebehandlung aktiviert.

Zwar ist die galvanische Erzeugung von Elektrodenblechen und auch die Aktivierung solcher Bleche durch galvanische Abscheidung von aktivierbaren Legierungen und deren Aktivierung durch Laugebehandlung bekannt, jedoch werden bislang beide Schritte (Blecherzeugung und galvanische Abscheidung von aktivierbarer Legierung) ausnahmslos gesondert vorgenommen, d.h., das bereits fertige Blech wird in einem gesonderten Prozeß galvanisch mit aktivierbarer Legierung versehen. Diese Verfahrensweise hat insbesondere bei der Herstellung von dünnen Elektroden die oben genannten Nachteile, wobei noch zusätzlich Haftprobleme der Legierungsschicht am Elektrodenblech durch schwer erfaßbare Oberflächenveränderungen durch Trocknung, Lagerung, Versand und Manipulation der Bleche auftreten können.

Gemäß der Erfindung wird Elektrodengrundmetall, wie insbesondere reines Nickel, als tragende Kernschicht und aktivierbare Legierung, insbesondere Ni/Zn-Legierung (Mit einheitlicher oder sich ändernder Zn-Konzentration), in unterschiedlicher, zweckmäßiger Reihenfolge auf einer elektrisch gut leitenden Unterlage galvanisch abgeschieden. Solche entfernbaren Träger für die galvanische Erzeugung von Blechen und Bauteilen sind im Fachbereich bekannt.

Zur Erzeugung einer beidseits aktiven Elektrode wird beispielsweise zunächst aktivierbare Legierung (z.B. NiZn) auf einem Träger abgeschieden und anschließend reines Grundmetall (z.B. Nickel), wonach nochmals eine aktivierbare Legierungsschicht  
5 (z.B. wiederum NiZn) aufgetragen wird. Man kann aber auch lediglich einseitig aktivierbare Doppelschichten erzeugen oder auch beispielsweise zusammen mit dem Grundmetall Pulverteilchen, z.B. Nickelpulver, abscheiden, was zu einer Aufräuhung der Kernschicht führt.

10 Die Aktivierung der Legierungsschicht erfolgt in üblicher Weise durch Laugebehandlung, die vor der Ablösung der mehrschichtigen Abscheidung vom Träger vorgenommen wird oder auch gleichzeitig damit. Insbesondere wird jedoch die galvanische Abscheidung zu  
15 nächst vom Träger entfernt und dann durch Laugebehandlung aktiviert.

Gemäß der Erfindung werden selbsttragende aktivierte Elektroden mit einer Stärke von weniger als 1 mm erhalten, insbesondere  
20 durch ein Schnellverfahren, bei dem die Schichten mit einer Stromstärke von etwa 10 - 20 A/dm<sup>2</sup> abgeschieden werden.

Vorzugsweise liegt die Dicke der Kernschicht bei etwa  
25 0,1 - 0,5 mm insbesondere zwischen 0,1 und 0,3 mm und diejenige der aktivierbaren Legierung bei etwa 10 - 100 µm.

Die Kernschicht (sowie die Aktivierungsschichten) werden in gewünschter Form, wie z.B. durchgehend oder als Lochblech oder dergleichen erzeugt, was durch Molettieren oder  
30 durch Anwendung von Phototlack nach Art der Erzeugung gedruckter Schaltungen ohne weiteres möglich ist.

Man kann die zu aktivierenden Schichten der Elektroden auch mit einem von der Kernschicht unterschiedlichen "Lochmuster" versehen, sodaß die fertige Elektrode metallisch blanke Bereiche  
35

aufweist, über die dann eine Druckkontaktierung der Elektroden möglich ist. So kann beispielsweise die erste auf der entfernbaren Unterlage gebildete aktivierbare Schicht mit einem den späteren Auflagepunkten der Elektrode auf einer Unterlage wie z.B. einem Warzenblech entsprechenden Lochmuster gebildet werden, wonach die Kernschicht unter Einschluß dieser Bereiche aufgetragen wird. Eine solche Lochmusterbildung nur in der Aktivierungsschicht kann nach bekannter Technik mit Hilfe von zweilagigen Photomasken oder zwei einlagigen Masken erreicht werden. An solchen metallisch blanken Stellen der aktivierten Elektrode ist der Übergangswiderstand bei einem lose federnden Kontakt der Elektroden mit einer metallisch leitenden "Unterlage" praktisch vernachlässigbar.

Das Herstellungsverfahren wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert:

#### Beispiel 1

Auf eine kathodisch polarisierte Unterlage aus poliertemverchromten Stahl wurde zunächst eine 50  $\mu\text{m}$  dicke Schicht aus Ni/Zn-Legierung (Ni/Zn-Gewichtsverhältnis 60:40) galvanisch abgeschieden. Der Elektrolyt enthielt  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Elektrolysiert wurde bei  $60^\circ\text{C}$  und kathodischer Stromdichte von  $5 \text{ A/dm}^2$ . Danach wurde eine 150  $\mu\text{m}$  dicke Schicht von reinem Nickel abgeschieden. Elektrolysiert wurde mit einer Stromdichte von  $5 \text{ A/dm}^2$  und Badtemperatur von  $50^\circ\text{C}$  in einem Elektrolyten, der  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{H}_3\text{BO}_3$  enthielt. Anschließend wurde eine dritte 50  $\mu\text{m}$  dicke Ni/Zn-Schicht gleicher Zusammensetzung wie die erste galvanisch hergestellt.

Das so entstandene Blech aus drei Schichten wurde von der Edelstahlelektrode mechanisch abgezogen (Fig.1) und anschließend mit heißer KOH behandelt, so daß sich Zn auflöste und eine poröse Nickelschicht hinterließ. Auf diese Weise wurde eine

auf beiden Seiten mit Raneynickel katalytisch beschichtete Elektrode erhalten, die als Anode und Kathode für eine alkalische Wasserelektrolyse verwendet wurde: In 10 M KOH wurden bei 100°C und einer Stromdichte von 200 mA/cm<sup>2</sup> folgende

5 Potentialwerte gegen eine HgO-Bezugselektrode gemessen:

Kathodisch: - 1005 mV

Anodisch: + 490 mV

Die Summe beider Potentiale ergibt 1495 mV. Eine Wasserelektrolyse mit diesen Elektroden und einem NiO-Diaphragma arbeitete  
10 bei einer Zellspannung von 1,53 V. Beides sind außerordentlich gute Kenndaten.

#### Beispiel 2

15 Auf einer polierten / verchromten Stahlunterlage wurde nach der bei gedruckten Schaltungen üblichen Technik photographisch eine Lackmaske erzeugt, deren Muster die galvanische Abscheidung eines Lochblechs (Lochdurchmesser 4 mm, freie Oberfläche 41%) ermöglichte. Wie in Beispiel 1 wurden wiederum drei Schichten  
20 galvanisch abgeschieden (erste Ni/Zn, zweite Ni, dritte Ni/Zn), das so entstandene Lochblech von der Edelstahlunterlage mechanisch abgezogen und mit KOH aktiviert.

Die erhaltenen aktiven Elektroden wurden gemeinsam mit einem  
25 NiO-Diaphragma in eine Elektrolysezelle für die alkalische Wasserelektrolyse eingebaut und die Elektrolyse durchgeführt. In KOH-Lösung wurde bei 100°C und 200 mA/cm<sup>2</sup> eine Zellspannung von 1,52 V gemessen. Die gesamte Strom-Spannungskurve ist in Figur 2 dargestellt.

30 Die vorstehenden beiden Beispiele zeigen deutlich, daß man gemäß der Erfindung sehr einfach aktive Elektroden für alkalische Elektrolysen erhalten kann. Die Beschichtungs- und Elektrodenformen lassen sich ähnlich wie bei den gedruckten Schaltungen  
35 leicht vorgeben und variieren.

Die gemäß der Erfindung hergestellten Elektroden zeichnen sich nicht nur durch hohe Effektivität sondern auch durch leichte Herstellbarkeit und geringeren Materialverbrauch aus, und sie sind daher sehr preiswert. Sehr dünne, großflächige, aktive Elektroden sind im übrigen galvanisch nur so einwandfrei herstellbar: Ausgehend von einem vorgegebenen dünnen Nickelblech von beispielsweise 150 µm könnten größere Elektroden wegen der oben erwähnten Kontaktschwierigkeiten galvanisch durch Ni/Zn-Abscheidung und anschließende Laugebehandlung nicht einheitlich und kontrolliert aktiviert werden.

Beispiel 3

Die Verfahrensweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde die Nickelschicht aus einem Elektrolyten mit darin aufgewirbeltem Carbonylnickelpulver abgeschieden, so daß zusammen mit der sich bildenden Nickelschicht Pulverpartikeln galvanisch fixiert wurden. Auf diese Weise konnte in die Ni-Zwischenschicht eine Aufrauhung eingebaut werden, die für manche Zwecke nützlich ist, wie z.B. zur Verminderung von Potentialdifferenzen durch Vergrößerung der geometrischen Oberfläche. Diese Elektrode zeigte ebenfalls nach dem Aktivieren die gleichen ausgezeichneten Eigenschaften bei der Wasserelektrolyse wie die Elektrode gemäß Beispiel 1.

Man kann selbstverständlich auch Elektroden herstellen, die nur auf zwei Schichten basieren (einer Ni-Schicht und einer aktivierbaren Ni-Zn-Legierungsschicht). Bei der Abscheidung der Legierung kann ferner durch Variation der Stromdichte für ein sich änderndes Ni:Zn Verhältnis gesorgt werden, und auf diese Weise nicht nur drei diskrete Schichten sondern ein mehrschichtiges Material erzeugt werden. Letztere Verfahrensweise ist für gewisse Spezialzwecke von Nutzen.

Kernforschungsanlage Jülich  
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Metallgesellschaft AG  
Frankfurt

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aktivierten Elektroden aus Grundmetall auf der Basis von Eisen, Kobalt, Nickel mit aktiver Beschichtung durch galvanische Abscheidung und Aktivierung, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man auf einem entfernbar elektrisch leitenden Träger sowohl die zur Bildung der aktiven Schicht(en) erforderliche aktivierbare Legierung aus dem Grundmetall und durch Laugebehandlung herauslösbares Metall, insbesondere Zink, als auch das Grundmetall in der für die herzustellende Elektrode erforderlichen Reihenfolge nacheinander abscheidet und die aktivierbare Legierung vor, während oder insbesondere nach Entfernung des Trägers durch Laugebehandlung aktiviert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der entfernbar, elektrisch leitende Träger vor der Galvanisierung ~~photolacktechnisch~~ <sup>durch Molettieren oder</sup> mit einem zur gewünschten Elektrodenstruktur korrespondierenden Isolierlackmuster versehen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, g e k e n n z e i c h n e t d u r c h eine zweimalige Abscheidung von aktivierbarer Legierung mit dazwischen abgeschiedener Grundmetallschicht.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß zusammen mit der Grundmetallabscheidung laugebeständiges Metallpulver, insbesondere Nickelpulver, galvanisch fixiert wird.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, d a -  
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß zumindest  
eine der aktivierbaren Schichten mit einem für die spätere  
Druckkontaktierung der Elektrode an freiliegendem Grund-  
5 metall erforderlichen Lochmuster erzeugt wird.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, d a -  
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die aktivier-  
bare Legierung in einer Dicke von 10 bis 100  $\mu\text{m}$   
0 und das Grundmetall selbst in einer Dicke von 0,1 bis 0,5 mm  
insbesondere 0,1 bis 0,3 mm abgeschieden wird.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, d a -  
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Ab-  
5 scheidung mit einer Stromdichte von 10 bis 20  $\text{A}/\text{dm}^2$  erfolgt.
8. Aktivierte Elektroden einer Stärke von  $< 1\text{mm}$  er-  
hältlich nach einem der vorangehenden Ansprüche.

Fig.1

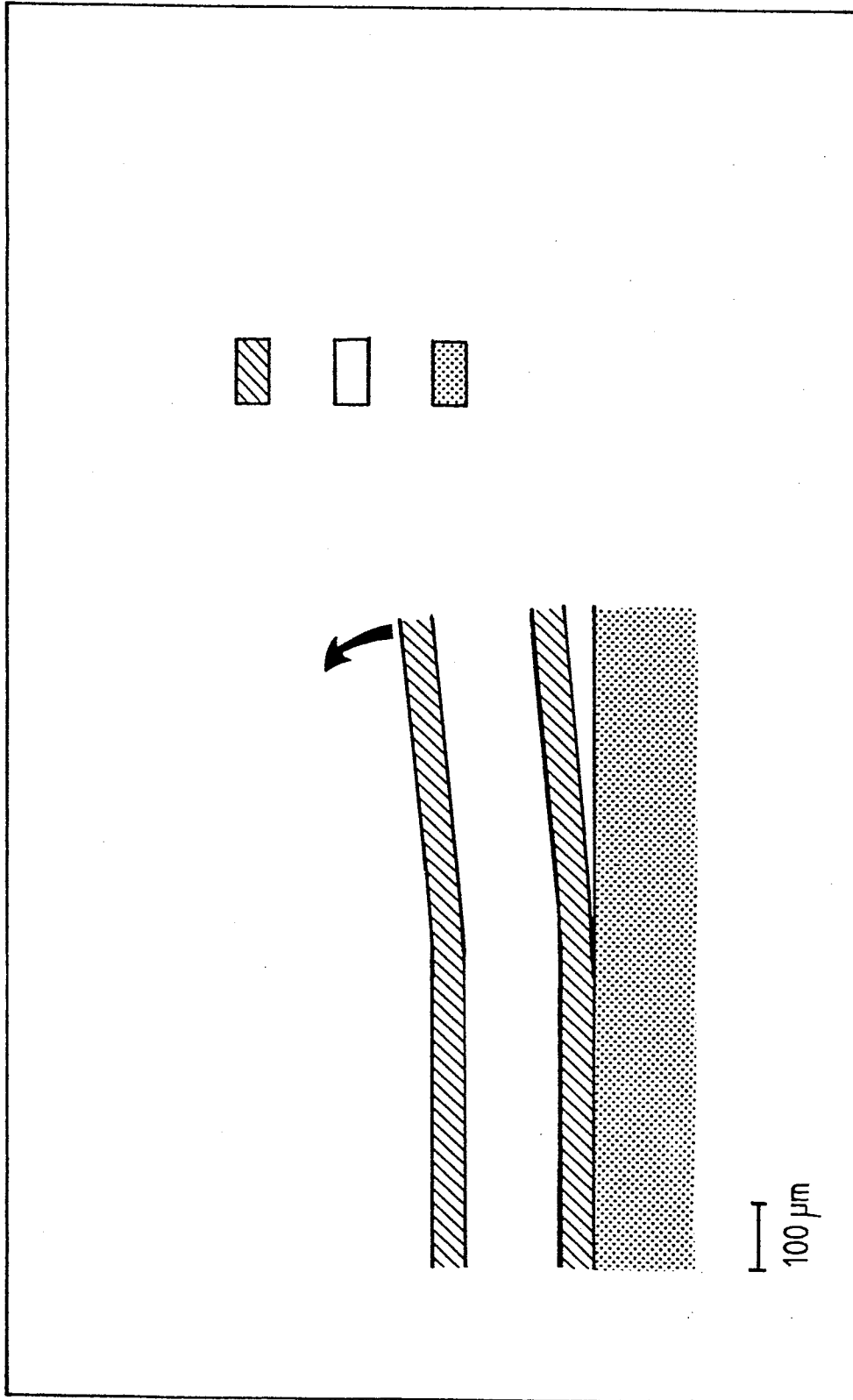
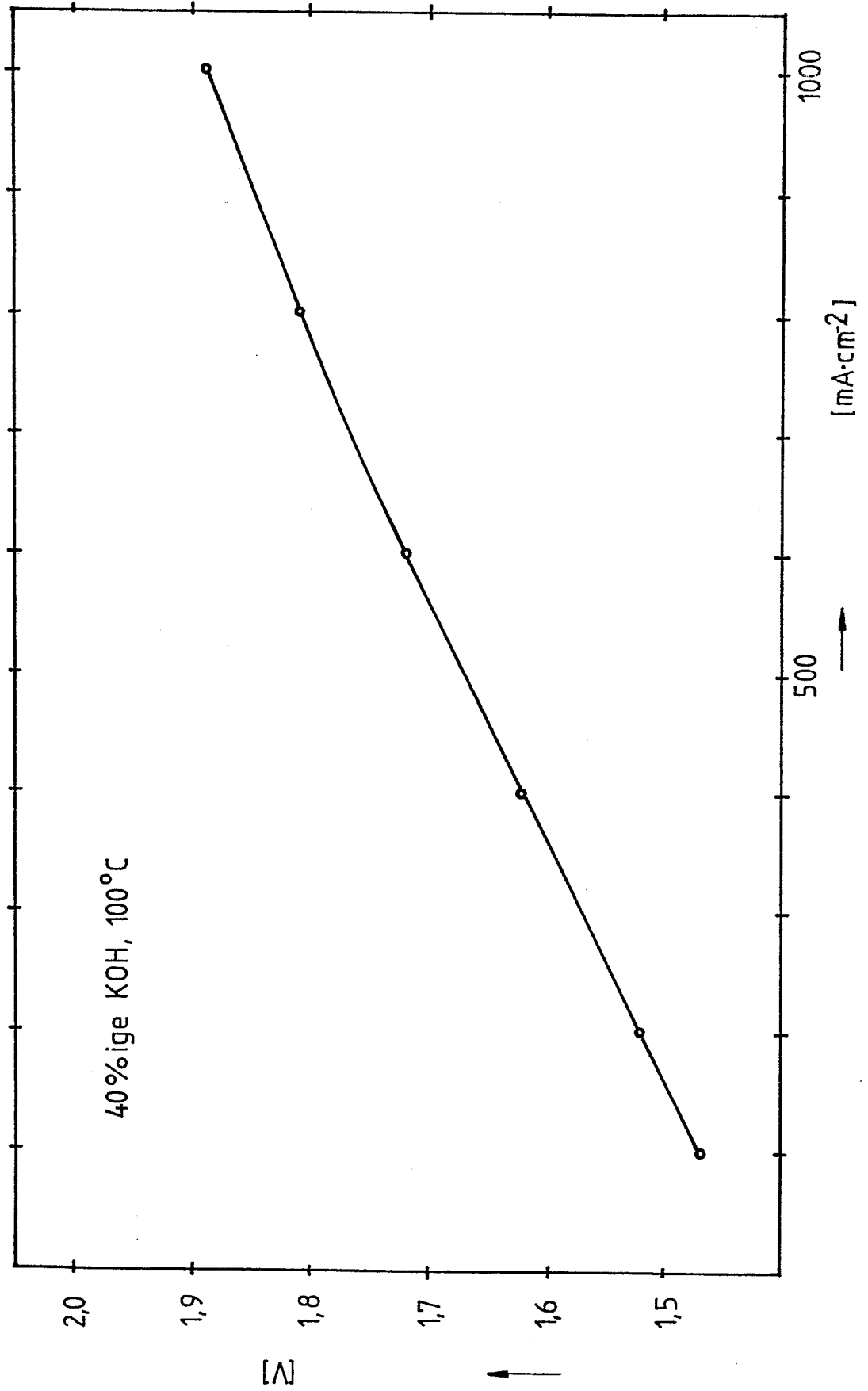


Fig. 2





| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |  |   |   |
|---|--|---|---|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile  | Betrifft Anspruch   | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4) |
| Y   | US-A-4 250 004 (R.C. MILES)<br>* Insgesamt *   | 1,3   | C 25 B 11/00                              |
| Y   | ---<br>US-A-1 709 801 (C. MUELLER)<br>* Seite 1, Zeilen 70-100, Seite 2, Zeilen 79-86 *  | 1   |   |
| Y   | ---<br>IBM TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN, Band 25, Nr. 3A, August 1982, Seiten 922-923, New York, USA; M.L. BLOCK et al.: "Metal foil preparative method"<br>* Seite 922, Zeilen 6-10 *<br>----- | 1   |   |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.                        |  |   | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)     |
|   |  |   | C 25 B 11<br>C 25 D 1                     |
| Recherchenort<br>DEN HAAG   |  | Abschlußdatum der Recherche<br>04-12-1984   | Prüfer<br>GROSEILLER PH.A.                |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN  |  | E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist |   |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  |  | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument   |   |
| Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie |  | L : aus andern Gründen angeführtes Dokument   |   |
| A : technologischer Hintergrund   |  |   |   |
| O : mündliche Offenbarung   |  |   |   |
| P : Zwischenliteratur   |  |   |   |
| T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze                                      |  | & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument                                 |   |