

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 751937 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 751937

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
B01K

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 02.07.1975

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 02.07.1975

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 18.01.1976

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

17.07.1974 US 489284

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Hooker Chemicals & Plastics Corp., P.O. Box 189, Niagara Falls, NY 14302, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Hine, Fumio, Japan, JAPANI, (JP)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Elektrolyttinen katodi, jolla on matala vedyn ylijännite, ja menetelmä sen valmistamiseksi

Elektrolytisk katod med låg väteöverspänning, samt förfarande för framställning av densamma

Hooker Chemicals & Plastics Corporation, P.O. Box 189
Niagara Falls, New York 14302, USA

Elektrolyyttinen katodi, jolla on matala vedyn ylijännite, ja menetelmä sen valmistamiseksi - Elektrolytisk katod med låg väteöverspänning, samt förfarande för framställning av densamma

Elektrolyysikennojen käytössä, kuten ruokasuolan elektrolyysissä kloorin ja vedyn tuottamiseksi erittäin voimakas ongelma on tehohyötysuhteen menetys, jonka aiheuttaa jännitteen alenema (so. vedyn ylijännite) kennon katodilla. Niinkin pieni kuin 0,1 voltin ylijännitteen parantuminen voi oleellisesti yksinkertaistaa kennon rakenteellista suunnittelua ja sen taloudellisuutta. On tunnettua, että huomattava määrä vedyn ylijännitteestä aiheutuu katodin rakenteesta erityisesti mitä tulee materiaaleihin, joista se on rakennettu. Katodin sydänmateriaalin elektrokatalyyttinen aktiivisuus on tärkeä vedyn ylijännitteen pienentämiselle; kuitenkin teollisuuden taloudellisuusseikat näyttelevät suurta osaa elektrokatalyyttisesti aktiivisempien metallien, kuten platinan ja muiden jalometallien ja jalometallilejeerinkien käytön ensisijaisuuden rajoittamisessa. Näiden metallien lähtökustannukset ovat korkeammat ja niiden häviöt, jotka johtuvat syövyttävästä väliaineesta, jonka alaiseksi ne joutuvat, lisäävät niiden käyttökustannuksia. Teollisissa sovellutuksissa tulee tällöin erittäin merkittäväksi käyttökustannusten kannalta alentaa taloudellisesti elektrolyysikennoprosessin ylijännite minimiin käyttäen halvasti valmistettuja katodeja, joilla on alhaisimmat ylijännitepotentiaa-

lit käytetyissä systeemeissä. Tämän seurauksena kokeellinen lähestyminen on keskittynyt suhteellisen halpojen ydinmateriaalien, kuten raudan, teräksen, grafiitin, kuparin tai niiden lejeerinkien modifioinnin toteutettavuuteen pienentyneen ylijännitteen aikaansaamiseksi.

On kehitetty menetelmiä vedyn ylijännitteen alentamiseksi modifioimalla katodi, joihin menetelmiin kuuluvat perusmetalliytimen verhoaminen ja päällystäminen pinta-aktiivisuudeltaan suuremmalla aineella.

US-patentissa 3291714 paljastetaan, että tiettyjä lejeerinkejä voidaan kerrostaa sopivasti esikäsitellyille titaaniytimille vedyn ylijännitteeltään matalampien katodien aikaansaamiseksi ja US-patentissa 3291714 paljastetaan, että tiettyjä lejeerinkejä voidaan kerrostaa metallisille, erityisesti teräskatodeille ylijännitteen alentamiseksi. Alalla on myös tunnettua käyttää hienojakoista palladium- tai platinapäällystettä rautasydänkatodeilla. Kaikilla näillä menetelmillä on jokin vaikutus vedyn ylijännitteen laskemiseen; kuitenkin useimmissa tapauksissa ylijännitteen lasku on hyvin pieni ja kalliita metalleja kerrostettaessa erittäin kallista.

Näin ollen tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan katodi, jolla on parantunut korroosionkestoisuus. Keksinnön toisena tarkoituksena on saada aikaan katodi, jolla on pienentynyt vedyn ylijännite. Muuna tarkoituksena on saada aikaan yksinkertainen menetelmä katodin valmistamiseksi, jolla on parantunut korroosionkestoisuus ja alentunut vedyn ylijännite. Vielä muuna tarkoituksena on saada aikaan halpa menetelmä sellaisen katodin valmistamiseksi, jolla on parantunut korroosionkestoisuus ja alentunut vedyn ylijännite. Nämä ja muut tarkoitukset käyvät ilmi seuraavasta selostuksesta.

Edellä olevan mukaisesti tarjotaan käytettäväksi uusi katodi ja menetelmä sen valmistamiseksi, joka katodi koostuu ydintukiaineesta, joka on muodostettu materiaalista, joka on valittu jaksollisesta järjestelmästä käsikirjasta Handbook of Chemistry, N.A. Lange, 10th Ed. 1961, johon kuuluvat ryhmien I B, IV B, V B, VII B, VIII alkuaineet, hiili ja niiden seokset tai lejeeringit, jonka pinnan

osa tai koko pinta on johtavasti päällystetty mikrohuokoisella päällysteellä, joka on vähintään yhtä perusmetallia ryhmästä, johon kuuluvat nikkeli, koboltti, kromi, mangaani, kupari ja rauta ja joka päällyste on valmistettu menetelmällä, jossa sanotulle ydintukiaineelle kerrostetaan lejeeringiä, jonka vähintään yksi perusmetalli muodostaa sekundäärisen uhrautuvan metallin kanssa, ja poistetaan tämän jälkeen ainakin osa sanotusta uhrautuvasta metallista näin kerrostetusta lejeeringistä. Edelleen tarjotaan käytettäväksi elektrolyysikenno, jossa on yllä esitetyllä menetelmällä muodostettu katodi, jossa ydinmateriaali on rautaa ja jonka pinnasta osa tai koko pinta on päällystetty mikrohuokoisella päällysteellä, joka on vähintään yhtä metallia, joka valitaan ryhmästä, johon kuuluvat nikkeli, kupari, koboltti, kromi, mangaani ja rauta. Mikrohuokoisella tarkoitetaan, että pinta on oleellisesti huokoinen, joista huokosista n. 50 % ja mieluummin n. 90 % on kooltaan alle n. 10 mikronia.

Edellä kuvatulla menetelmällä valmistetuilla katodeilla on osoitettu olevan alentunut vedyn ylijännite; näin varustetuilla elektrolyysikennoilla on parantunut käyttöteho ja näin päällystetyillä katodeilla on havaittu olevan parantunut korroosionkestoisuus.

Katodin ydintuen rakenne voi olla mitä tahansa käyttökelpoista kokoa tai muotoa, joka soveltuu juuri siihen kennoon, jossa sitä käytetään. Se voi olla langan, putken, tangon, tasomaisen tai käyrän levyn, reijitetyn levyn, vedetyn metalliverkon, reikäisen metallin, metallilankaverkon tai huokoisen seoksen, kuten sintratus metallijauheen muodossa. Ydintuki voi olla valmistettu mistä tahansa sopivasta johtavasta materiaalista, joita edellä kuvattiin, kuten titaanista, sirkoniumista, vanadiinista, kolumbiumista, tantaalista, kromista, molybdeenista, wolframista, mangaanista, reniumista, raudasta, rutenista, osmiumista, koboltista, rodiumista, iridiumista, nikkelistä, palladiumista, platinasta, kuparista, hopeasta, kullasta, hiilestä ja niiden seoksista. Valitun materiaalin tulee olla sopiva halutun muotoiseen rakenteeseen. Suositteluvia ydinrakennemateriaaleja ovat rauta, kupari, nikkeli, kromi, grafiitti ja niiden seokset tai lejeeringit. Erityisen suositteluvia ydinmateriaaleja ovat rauta ja sen lejeeringit, erityisesti teräs kuten hiiliteräkset, rauta/nikkelilejeeringit ja ruostumattomat teräkset, kuten rauta/kromilejeeringit ja rauta/nikkeli/kromilejeeringit. Muita suositel-

tavia ydinmateriaaleja ovat raudan ja kuparin ja nikkelin seoksiin perustuvat lejeeringit, kuten nikkeli/kuparilejeeringit, nikkeli/rautalejeeringit, nikkeli/kobolttilejeeringit ja nikkeli/kromilejeeringit.

Tämän keksinnön mukaisesti katodiydin valmistetaan aluksi päällystämällä ydin lejeeringillä, joka sisältää ainakin yhtä toivotuista perusmetalleista, jotka valitaan ryhmästä, johon kuuluvat kupari, nikkeli, koboltti, mangaani, kromi ja rauta, yhdessä sekundäärisen uhrautuvan metallin kanssa. Sekundäärisen uhrautuvan metallin on oltava sellainen, että se voidaan selektiivisesti poistaa lejeerinkipäällysteestä ja mieluummin poistamatta merkittäviä määriä perusmetallia. Selektiivinen poisto voidaan toteuttaa erojen avulla, joihin kuuluvat liukoisuus liuottimeen ja sähkökemiallinen aktiivisuus. Näin ollen käyttökelpoisia uhrautuvia metalleja ovat ne metallit, jotka lejeerautuvat valitun perusmetallin kanssa, voidaan selektiivisesti poistaa levitetystä päällysteestä eivätkä nosta haitallisesti katodista potentiaalin alenemaa, jos jonkin verran metallia jää katodille selektiivisen poistoprosessin jälkeen. Tyypillisiä uhrautuvia metalleja, jotka ovat käyttökelpoisia yhden tai useamman perusmetallin kanssa, ovat alumiini, sinkki, magnesium, gallium, lyijy, kadmium, vismutti ja antimoni.

On kuitenkin ymmärrettävää, että jokainen yllä mainituista uhrautuvista metalleista on selektiivisesti sovitettava jokaisen perusmetallin kanssa niin, että se sopii tarkasteltuun uhrautuvan metallin poistoprosessiin ja katodin käyttöön. Yksi tai useampi uhrautuva metalli saattaa sopia yhteen yhden tai useamman perusmetallin kanssa. Suositeltavia uhrautuvia metalleja ovat ne, jotka valitaan ryhmästä, johon kuuluvat alumiini, sinkki, magnesium ja tina.

Suositteluvia lejeerinkejä ovat ne, jotka valitaan ryhmästä, johon kuuluvat nikkeli-alumiini ja nikkeli-sinkki.

Erityisen suositeltava lejeerinki on nikkeli/sinkkilejeerinki, erikoisesti gammanikkeli/sinkkilejeerinki.

Tämän keksinnön päällyste voidaan levittää eri tavoilla, joilla haluttuja päällysteseoksia aikaansaadaan. Niinpä esimerkiksi lejeerinki voidaan sekoittaa kaupalliseen resinaattiin ja näin valmistettu resinaatti ruiskuttaa tai muulla tavoin kerrostaa ydinmateriaa-

lin pinnalle. Se voi sen jälkeen läpikäydä erilaisia kuumennus-, kovetus- jne. vaiheita asianomaisen tarttuvuuden varmistamiseksi ytimeen. Amerikkalaisessa patentissa 3649485 esitetään erilaisia päällystysmenetelmiä, jotka soveltuvat tähän tarkoitukseen.

Metallilejeerinki voidaan kerrostaa elektrolyyttisellä sähkösaostuksella kuten galvanoimalla, sintraamalla jauhettujen lejeerinkimetallien seos käyttäen lämpöä paineen kanssa tai ilman, telasidonnalla, tyhjökerrostuksella, orgaanisten metalliyhdisteiden lämpökerrostuksella, metalliruisikutuksella tai valssaamalla jauhettu lejeerinki tai jauhettujen metallien seos katodin ydinmateriaalin pinnalle tai maalaamalla lejeeringin metalleilla liuoksilla ydinmateriaali ja sen jälkeen polttamalla. Näitä ja muita menetelmiä kuvataan amerikkalaisessa patentissa 3291714 ja ne soveltuvat tähän yhteyteen.

Vielä muut menetelmät, kuten kemiallinen höyrykerrostus, ionigalvanointi tai katodipölyyntyminen ovat myös käyttökelpoisia tässä yhteydessä. On kuitenkin suositeltavaa levittää lejeerinki elektrolyyttisellä sähkösaostuksella, galvanoimalla, kemiallisella kerrostuksella, ruiskukerrostuksella tai kastamalla sulaan metallikylpyyn.

Alan aikaisempi tietämys on täynnään erilaisia katodien päällystysmenetelmiä, jotka soveltuvat tähän yhteyteen. Mahdollisimman suuren ylijännitteen pienentämiseksi on toivottavaa, että päällyste on jatkuva eikä saata katodiydintä alttiiksi syövyttävälle elektrolyysikennon väliaineelle. Ytimen paljastuminen voi saada aikaan sekalaisen potentiaalin, joka saattaa pienentää päällysteen vaikutusta initioimalla paristovaikutuksen. On kuitenkin ymmärrettävää, että jopa osittaisetkin päällysteet, so. täpläpäällyste katodin pinnalla saavat aikaan pienentyneen ylijännitteen.

Sen jälkeen kun haluttu metallilejeerinkipäällyste on saavutettu katodille, mikrohuokoinen pinta voidaan helposti valmistaa poistamalla ainakin osa lejeerinkimateriaalista. Suositeltava menetelmä on käsitellä lejeeringillä päällystettyä ydinrakennetta alkaaliliuoksella, joka riittää liuottamaan siinä olevan uhrautuvan metallin vaikuttamatta ydinmetalliin. Osa perusmetallista voidaan myös poistaa siitä haittaamatta merkittävästi päällysteen toimintaa. On yllättäen havaittu, että tällä tavoin synnytetty mikrohuokoinen pinta ylläpitää merkittävää ydinmateriaalin korroosionkestoa samalla, kun se pienentää vedyn ylijännitettä. Uhrautuva metalli voidaan

poistaa millä tahansa sopivalla liuottimella, joka selektiivisesti vaikuttaa siihen; on kuitenkin havaittu erityisen sopivaksi käyttää vahvaa emäksistä liuosta hyväksyttävien tulosten saavuttamiseksi. Käsittelemättömän lejeeratun katodin asettaminen elektrolyysikennoon johtaa itsessään uhrautuvan metallin liukenemiseen, mikä saa aikaan vedyn ylijännitteen asteittaisen laskun, kun mikrohuokoisuus kasvaa. Edelleen sekundäärinen metallin poisto voidaan toteuttaa elektrolyyttisesti poistamalla selektiivisesti galvaanisesti uhrautuva metalli. Tällaiset menetelmät ovat tavallisesti hitaita ja kalliita ja tämän vuoksi suurimmaksi osaksi epätaloudellisia. Kun kyse on tietyistä selektiivisistä uhrautuvista metalleista, kuten magnesiumista, happoa voidaan selektiivisesti käyttää aikaansaamaan mikrohuokoinen pinta liuottamalla.

Selektiivisiä, kemiallisesti inerttejä aineita voidaan myös lisätä päällysteeseen pinta-alan suurentamiseksi. Tällaisia materiaaleja ovat sulfaatit, fosfaatit, silikaatit, boraatit, hydroksidit, grafiitti, hiili, Teflon, epäorgaaniset oksidit, magnetiitit jne, mutta ne eivät rajoitu näihin. Alaan perehtyneille ei tuota vaikeuksia valita sopivaa huokosenmuodostajaa patenttimäärityksen antamista tiedoista. Ne voivat olla elektroforeettisesti tai muulla tavoin kerrostettuja. Uhrautuvan metallin poistossa on huolellisesti vältettävä inerttien materiaalien poistoa.

Seuraavat esimerkit on otettu mukaan keksinnön hahmottelemiseksi tarkemmin, eikä niitä ole tarkoitettu sitä rajoittaviksi.

Esimerkki I

Kaksi oleellisesti identtistä n. 38 mm x 38 mm lankaverkosta koostuvaa, valantateräskatodia poistettiin rasvasta, puhdistettiin, huuhdottiin ja kuivattiin. Toiselle katodeista suoritettiin sen jälkeen elektrolyyttinen galvanointi upottamalla se liuokseen, joka sisälsi 1 mol/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1 mol/l ZnCl_2 ja 30 g/l H_3BO_3 pH-arvolla 4,0, virrantiheydellä 0,775 A/100 cm² ja n. 40°C:n lämpötilassa n. 60 minuutin ajan. Galvanoitu katodi upotettiin sitten 0,5-M NaOH:n vesiliuokseen n. 24 tunniksi, josta kaksi tuntia n. 90°C:ssa ja loppuaika suunnilleen huoneenlämpötilassa uhrautuvan Zn:n poistamiseksi siitä.

Molempien katodien puolikennojännitteitä vertailtiin sitten suorit-

tamalla molemmille testaus pienessä lasikennossa samoissa olosuhteissa. Lasikenno koostui kahdesta osastosta, joita erotti toisistaan perfluorisulfonihappomembraanidiafragma. Anodi oli ruteenioksidipäällysteistä titaania ja anolyytti kyllästettyä ruokasuolaliuosta, jonka pH oli 3,2. Katolyytti oli väkevyydeltään 150 g/l:n NaOH:n vesiliuosta ja kennon lämpötila pidettiin 84°C:ssa. Puolikennojen jännitteet mitattiin Luggin-kapillaarilla, joka oli liitetty kyllästetystä kalomelistä koostuvaan vertailuelektrodiin, joka oli erillisessä astiassa. Puolikennojen jännitteet erilaisilla kennovirroilla luetellaan taulukossa I.

Taulukko I

Ampeerit	Valantateräskatodi (volttia)	Mikrohuokoinen nikkelpäällysteinen teräskatodi (volttia)
1.0	2.85	2.80
2.0	3.40	3.23
3.0	3.85	3.65
4.0	4.30	4.05
5.0	4.70	4.40
6.0	5.07	4.72
7.0	5.45	5.07
8.0	5.80	5.38

Esimerkki II

Kaksi oleellisesti identtistä n. 152 mm x 127 mm lankaverkosta koostuvaa, valantateräskatodia poistettiin rasvasta, puhdistettiin, huuhdeltiin ja kuivatettiin. Toiselle katodeista suoritettiin sen jälkeen elektrolyyttinen galvanointi ja uhrautuvan metallin poisto emäksellä esimerkin I menetelmällä.

Koottiin kaksi oleellisesti identtistä lasista n. 152 mm x 127 mm kloorikennoa, jotka erosivat toisistaan ainoastaan siinä, että toinen sisälsi käsittelemättömän teräskatodin ja toinen mikrohuokoisesta nikkelpäällysteisen katodin. Käytettiin kiertokatolyttisysteemiä, jolloin molemmat kennot jakoivat saman katolyytin. Katolyytti oli väkevyydeltään 150 g/l:n NaOH:n vesiliuos ja kennolämpötila pidettiin 84°C:ssa. Molemmat anolyytit koostuivat kyllästetystä ruokasuolaliuoksesta, jonka pH oli 3,2. Molemmat anodit oli teh-

ty ruteenioksidilla päällystetystä titaanista. Luggin-kapillaa-rit oli sijoitettu molempiin kennoihin ja katodin pinnan potentiaali mitattiin kuten esimerkissä I. Taulukossa II luetellaan puolikennojäännitteet, jotka saatiin kummankin katodin pinnalta erilaisilla $A/in^2:n$ (ASI) virrantiheyksillä.

Taulukko II

Virrantiheys (ASI)	Valantateräskatodin jännite	Mikrohuokoisen nikkelipäällysteisen katodin jännite
0.5	1.29	1.22
1.0	1.38	1.28
2.0	1.49	1.35
3.0	1.54	1.39

Esimerkki III

Kaksi oleellisesti identtistä 1 cm x 5 cm:n valantateräksistä lanka-verkkokatodia ja kolmas katodi, joka oli oleellisesti identtinen muiden katodien kanssa paitsi, että se oli valmistettu nikkelistä, poistettiin rasvasta, puhdistettiin, huuhdeltiin ja kuivattiin. Toinen valantateräskatodeista galvanoidiin elektrolyyttisesti ja uhrautuva metalli poistettiin esimerkin I prosessilla.

Koottiin kolme oleellisesti identtistä lasista kloorikennoa, jotka erosivat toisistaan ainoastaan siinä, että kukin sisälsi yhden yllä valmistetuista katodeista. Katolyyttiliuokset olivat 2,5-M NaOH:n vesiliuoksia; anolyytti oli kyllästetty ruokasuolaliuos, jota pidettiin pH-arvossa 4,0. Kunkin kennon anodi oli platina-metallianodi. Luggin-koettimet sijoitettiin jokaiseen kennoon ja katodipinnan potentiaali mitattiin kuten esimerkissä I. Taulukossa III luetellaan puolikennojäännitteet, jotka saatiin kunkin katodin pinnalta erilaisilla virrantiheyksillä ja erilaisilla kennolämpötiloilla.

Taulukko III

Kennolämpö- tila	Virranti- heys, A/dm ²	Rauta- katodi mV	Nikkeli- katodi	Mikrohuokoinen nikkelikatodi
30°C	10	535	425	210
	20	565	455	230
	50	595	505	255
60°C	10	520	415	205
	20	560	450	225
	50	590	500	260
85°C	10	490	405	170
	20	530	440	210
	50	585	490	250

Patenttivaatimukset

1. Elektrolyyttinen katodi, t u n n e t t u siitä, että sillä on mikrohuokoinen pinta, joka pinta on valmistettu muodostamalla katodin ydintukiaineen pinnalle päällyste, joka koostuu ainakin yhdestä perusmetallista ryhmästä, johon kuuluvat nikkeli, koboltti, kromi, mangaani ja rauta lejeerattuina sekundäärisellä, vähemmän jalolla uhrautuvalla metallilla, ja poistamalla sen jälkeen ainakin osa sanotusta uhrautuvasta metallista.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katodi, t u n n e t t u siitä, että sanottu katodin ydintukiaine on muodostettu materiaalis-
ta, joka on valittu jaksollisen järjestelmän ryhmien I B, IV B, V B, VII B ja VIII alkuaineista, hiilestä ja niiden seoksista.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katodi, t u n n e t t u siitä, että sanottu katodin ydintukiaine on muodostettu materiaalis-
ta, joka valitaan ryhmästä, johon kuuluvat titaani, sirkonium, vana-
diini, kolumbium, tantaali, kromi, molybdeeni, wolframi, mangaani,
renium, rauta, ruteeni, osmium, koboltti, rodium, iridium, nikkeli,
palladium, platina, kupari, hopea, kulta, hiili ja niiden seokset.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katodi, t u n n e t t u

siitä, että sanottu ydintukiaine on muodostettu materiaalista, joka valitaan ryhmästä, johon kuuluvat rauta, kupari, nikkeli, kromi, grafiitti ja niiden seokset ja lejeeringit.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katodi, t u n n e t t u siitä, että sanottu uhrautuva metalli valitaan ryhmästä, johon kuuluvat sinkki, alumiini, magnesium ja tina.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katodi, t u n n e t t u siitä, että sanottu uhrautuva metalli on sinkki.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katodi, t u n n e t t u siitä, että sanottu päällyste on levitetty galvanomalla.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katodi, t u n n e t t u siitä, että sanottu uhrautuva metalli on poistettu käsittelemällä emäsliuoksella.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katodi, t u n n e t t u siitä, että sanottu ydintukiaine on valantaterästä, päällyste on nikkeli/sinkkilejeerinkiä ja ainakin osa sinkistä on poistettu.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen katodi, t u n n e t t u siitä, että sanottu nikkeli-sinkkilejeerinki on gamma-kiteistä rakennetta.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katodi, t u n n e t t u siitä, että n. 50 % sanotun mikrohuokoisen pinnan huokosista on kooltaan alle n. 10 mikronia.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katodi, t u n n e t t u siitä, että n. 90 % sanotun mikrohuokoisen pinnan huokosista on kooltaan alle n. 10 mikronia.

13. Menetelmä elektrolyyttisen katodin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että kerrostetaan ainakin osalle ydintukiainetta, joka on muodostettu materiaalista, joka on valittu jaksollisen järjestelmän ryhmien I B, IV B, V B, VII B ja VIII alkuaineista, grafiitista ja niiden seoksista, lejeerinkiä, joka koostuu ainakin yhdestä perusmetallista, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat nikkeli, koboltti, kromi, mangaani ja rauta, ja ainakin yhdestä

uhrautuvasta metallista, joka on vähemmän jalo kuin perusmetalli ja valittu ryhmästä, johon kuuluvat sinkki, alumiini, magnesium ja tina, ja poistetaan sen jälkeen ainakin osa sanotusta uhrautuvasta metallista kerrostetusta lejeeringistä.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että sanottu ydin on materiaalia, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat rauta, kupari, nikkeli, kromi, grafiitti ja niiden seokset ja lejeeringit ja sanottu uhrautuva metalli on valittu ryhmästä, johon kuuluvat sinkki, alumiini, magnesium ja tina.

15. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että lejeerinki galvanoidaan sanotulle ydintukiaineelle ja sanottu uhrautuva metalli poistetaan käsittelemällä emäслиuoksella.

16. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että sanottu uhrautuva metalli poistetaan käsittelemällä happamalla liuoksella.

Patentkrav

1. Elektrolyskatod, k ä n n e t e c k n a d av att den uppvisar en mikroporös yta, som framställts genom bildning, på ett katodkärnunderlag, av en beläggning innehållande åtminstone en basmetall bestående av nickel, kobolt, krom, mangan eller järn, legerad med en sekundär, mindre ädel offermetall, följt av avlägsnande av åtminstone en del av offermetallen.
2. Katod enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av att katodkärnunderlaget är bildat av ett material bestående av ett element från någon av grupperna IB, IVB, VB, VIIB, VIII i det periodiska systemet, kol eller blandningar därav.
3. Katod enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av att katodkärnunderlaget är bildat av ett material bestående av titan, zirkonium, vanadin, niob, tantal, krom, molybden, volfram, mangan, renium, järn, rutenium, osmium, kobolt, rodium, iridium, nickel, palladium, platina, koppar, silver, guld, kol eller blandningar därav.
4. Katod enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av att kärnunderlaget är bildat av ett material bestående av järn, koppar, nickel, krom, grafit eller blandningar eller legeringar därav.
5. Katod enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av att offermetallen utgöres av zink, aluminium, magnesium eller tenn.
6. Katod enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av att offermetallen utgöres av zink.
7. Katod enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av att beläggningen anbringas genom elektroplätering.
8. Katod enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av att offermetallen avlägsnas genom behandling med en hydroxidlösning.
9. Katod enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av att kärnunderlaget utgöres av mjukt kolstål, att beläggningen utgöres av en nickel/zinklegering och att åtminstone en del av zinken har avlägsnats.
10. Katod enligt krav 9, k ä n n e t e c k n a d av att nickel-zinklegeringen har γ -kristallin struktur.
11. Katod enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av att ca 50 % av porerna i den mikroporösa ytan uppvisar en storlek under ca 10 mikrometer.
12. Katod enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av att ca 90 % av porerna i den mikroporösa ytan uppvisar en storlek under ca 10 mikrometer.

13. Förfarande för framställning av en elektrolyskatod enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av avsättning på åtminstone en del av ett kärnunderlag, som är bildat av ett material bestående av element från någon av grupperna IB, IVB, VB, VIIB eller VIII i det periodiska systemet, grafit eller en blandning därav, av en legering innehållande åtminstone en basmetall, som består av nickel, kobolt, krom, mangan eller järn, och åtminstone en offermetall, som är mindre ädel än basmetallen och som består av zink, aluminium, magnesium eller tenn, följt av avlägsnande av åtminstone en del av offermetallen från den avsatta legeringen.

14. Förfarande enligt krav 13, k ä n n e t e c k n a t av att kärnan utgöres av ett material bestående av järn, koppar, nickel, krom, grafit eller blandningar eller legeringar därav och att offermetallen utgöres av zink, aluminium, magnesium eller tenn.

15. Förfarande enligt krav 13, k ä n n e t e c k n a t av att legeringen elektropläteras på kärnunderlaget och att offermetallen avlägsnas genom behandling med en hydroxidlösning

16. Förfarande enligt krav 13, k ä n n e t e c k n a t av att offermetallen avlägsnas genom behandling med en syralösning.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patent-
ansökningar: _____

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja - Ansökningspublikationer,
utläggning- och patenskrifter: _____

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA 0 3272 278 (204-35) _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer: _____

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja
vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P

Gen. Tall

Allekirjoitus