



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0158061
(43) 공개일자 2022년11월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/03 (2021.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 1/46 (2006.01) *C25B 11/061* (2021.01)
C25B 11/093 (2021.01) *C25B 9/19* (2021.01)
C25F 3/02 (2006.01) *C25F 3/06* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C25B 11/03 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7037070
- (22) 출원일자(국제) 2021년03월23일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년10월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2021/057498
- (87) 국제공개번호 WO 2021/191241
 국제공개일자 2021년09월30일
- (30) 우선권주장
 102020000006187 2020년03월24일 이탈리아(IT)

- (71) 출원인
 인두스트리에 데 노라 에스.피.에이.
 이탈리아 아이-20134 밀란 비아 비스톨피 35
- (72) 발명자
 칼데라라 알리체
 이탈리아 20134 밀란 비아 비스톨피 35 인두스트리에 데 노라 에스.피.에이. 내
- (74) 대리인
 장훈

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 전극을 제조하기 위한 금속 기판의 처리 방법

(57) 요약

본 발명은 전기화학적 공정에서 전극 지지체로서 사용하기에 적합한 금속 기판의 표면 처리 방법으로서

(a) 10 내지 40%의 중량 농도의, 염산, 질산, 붕산 및 황산으로부터 선택되는 전해질에 상기 금속 기판 및 적어도 하나의 상대 전극을 침지하는 단계 및

(b) 0.5 내지 120분의 시간 동안 0.1 내지 30A/dm²의 애노드 전류 밀도를 상기 금속 기판에 인가하는 단계를 포함하는 금속 기판의 표면 처리 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 전기화학적 공정에서 상응하여 처리된 기판으로부터 얻어지는 가스 발생용 전극에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C25B 1/46 (2021.01)

C25B 11/061 (2022.01)

C25B 11/093 (2021.01)

C25B 9/19 (2022.01)

C25F 3/02 (2013.01)

C25F 3/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

전기화학적 공정에서 전극 지지체로서 사용하기에 적합한 금속 기판의 표면 처리 방법으로서

(a) 10 내지 40%의 중량 농도의, 염산, 질산, 붕산 및 황산으로부터 선택되는 전해질에 상기 금속 기판 및 적어도 하나의 상대 전극을 침지하는 단계 및

(b) 0.5 내지 120분의 시간 동안 0.1 내지 30A/dm²의 애노드 전류 밀도를 상기 금속 기판에 인가하는 단계를 포함하는, 금속 기판의 표면 처리 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속 기판이 메쉬 또는 천공된 또는 팽창된 시트인, 금속 기판의 표면 처리 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속 기판의 두께가 1.2mm 미만인, 금속 기판의 표면 처리 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 금속 기판의 두께가 0.5mm 이하인, 금속 기판의 표면 처리 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 기판이 니켈, 니켈 합금, 구리 또는 강으로부터 선택되는, 금속 기판의 표면 처리 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 인가된 애노드 전류 밀도가 5 내지 10A/dm²인, 금속 기판의 표면 처리 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 애노드 전류 밀도의 인가 시간이 2 내지 10분인, 금속 기판의 표면 처리 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전해질의 중량 농도가 15 내지 30%인, 금속 기판의 표면 처리 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 기판이 니켈 또는 니켈 합금이고, 상기 방법이, 단계 (b)에 후속하여, 니켈 염을 150 내지 300g/l의 중량 농도로 상기 전해질에 첨가하고 상기 금속 기판에 대해 15 내지 70℃의 온도에서 0.5 내지 120분 동안 0.1 내지 3A/dm²의 캐소드 전류 밀도를 후속 인가함을 포함하는 추가의 니켈 전착 단계 (c)를 포함하는, 금속 기판의 표면 처리 방법.

청구항 10

전기화학 공정에서의 가스 발생용 전극의 제조방법으로서,

금속 기판을 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 방법으로 처리하는 단계 및

하나 이상의 귀금속 또는 합금 금속 또는 이들의 산화물 및/또는 희토류 그룹에 속하는 하나 이상의 금속 또는 이의 산화물을 포함하는 촉매 코팅을, 상기 처리된 금속 기판에 적용하는 단계를 포함하는, 가스 발생용 전극의

제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 따라 제조된 금속 기관, 및 하나 이상의 귀금속 또는 합금 금속 또는 이들의 산화물 및/또는 회토류 그룹에 속하는 하나 이상의 금속 또는 이의 산화물을 포함하는 촉매 코팅을 포함하는, 전기화학 공정에서의 가스 발생용 전극.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 금속 기관이, 25% 미만의, 평균 제곱 편차 Ra 값으로 표현되는, 조도 프로파일의 균질성 정도를 갖는, 전기화학 공정에서의 가스 발생용 전극.

청구항 13

제9항에 기재된 방법에 따라 제조된 금속 기관을 포함하는 전기화학 공정에서의 가스 발생용 전극으로서, 상기 금속 기관은, 상기 금속 기관 상에 직접 전착된 니켈 층, 및 하나 이상의 금속 또는 합금 또는 이들의 산화물 및/또는 회토류에 속하는 하나 이상의 금속 또는 이의 산화물 그룹을 포함하는 촉매 코팅을 포함하는 니켈 또는 니켈 합금인, 전기화학 공정에서의 가스 발생용 전극.

청구항 14

이온 교환막 또는 격막에 의해 분리되는 애노드 구획 및 캐소드 구획을 포함하는, 물 전해용 또는 알칼리 염화물 용액 전해용 전지로서, 상기 캐소드 구획에는 제11항 내지 제13항 중 어느 한 항의 전극이 장착되는, 전해용 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 산업용 전기화학 응용 분야에서 전극 지지체로서 사용하기에 적합한 금속 기관의 제조방법, 및 이에 의해 얻어진 금속 기관을 사용하여 제조되는 전극에 관한 것이다. 상기 방법은 제어된 조도(roughness)를 갖는 표면을 특징으로 하는 금속 기관을 얻을 수 있게 한다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 전기화학 공정은, 일반적으로는 금속 기관에 침착되는 촉매 코팅이 연속적인 화학적-물리적 응력을 받게 하는 상이한 가스들의 발생(evolution)을 포함하며, 따라서 금속 기관에 대한 상기 코팅의 부착은 산업적으로 허용되는 서비스 수명을 갖는 전극을 얻는 데 기본적인 역할을 한다.

[0003] 금속 기관에 대한 촉매 층의 부착은, 촉매 코팅을 위한 적절한 고정(anchoring) 베이스를 보장하는 조도인 금속 기관 자체의 표면 조도 프로파일과 밀접하게 관련되어 있다는 것이 당업자에게 공지되어 있다.

[0004] 문헌에는 금속 기관에 조도를 부여하는 데 적합한 여러 유형의 표면 처리가 개시되어 있다. 예를 들면, 하나의 절차는 금속 기관의 표면이 샌드 또는 그릿을 사용하는 고압 공기 충돌 제트에 의해 연마되는 건식 샌드블라스팅으로, 또는 다르게는 금속 기관의 표면이 샌드 또는 그릿을 사용하는 고압 물 제트에 의해 연마되는 습식 샌드블라스팅으로 구성된다.

[0005] 그러나, 이러한 처리들은 금속 구조에 상당한 양의 잔류 압축 응력을 발생시킨다. 예를 들면, 두께가 1mm 미만인 얇은 메쉬 또는 시트가 사용되는 경우, 상기 잔류 응력이 금속 기관에 변형을 발생시켜, 결과적으로 평면도(planarity)가 손실될 수 있다. 이러한 이유로 건식 또는 습식 블라스팅은 상대적으로 두꺼운 금속 기관에만 적용할 수 있다.

[0006] 또한, 이러한 기계적 충격 처리는 두꺼운 금속 기관에 적용하더라도 단점을 나타낸다. 실제로 샌드블라스팅의 작용은 금속 기관의 경도를 상당히 증가시킬 수 있으며, 이는 촉매 코팅의 도포 및 후속 열 처리 동안 균열을 일으킬 수 있다.

[0007] 선행 기술의 이러한 방법들의 추가의 결점은, 여러 처리 파라미터, 예를 들면, 샌드 또는 그릿 입도 측정, 공기 또는 물 압력, 노즐의 크기 및 표면에 대한 제트의 각도의 조합에 따름으로 인한 제어의 복잡성으로 인해, 얻어

지는 조도 프로파일의 열악한 균질성으로 나타난다. 또한, 이러한 유형의 표면 처리가 완료되면, 금속 기판이 그릿 또는 샌드의 잔류물로 오염될 수 있으며, 상기 그릿 또는 샌드의 잔류물은 촉매 코팅의 부착에 부정적인 영향을 미친다.

[0008] 또한, 이러한 방법은, 처리 동안 입자 크기가 변화하고 감소하여 결과적으로 마모 효율이 감소하기 때문에, 사용되는 샌드 또는 그릿을 자주 교체해야 하는 단점이 있다. 마지막으로, 처리되는 금속 기판에 의해 마모된 입자에 의해 오염된 샌드 또는 그릿의 처리는 복잡하고 값비싸다.

[0009] 당업계에 공지된 다른 표면 처리는 샌드 또는 그릿, 산 용액에서의 화학적 에칭 또는 열 처리 후 산 용액에서의 화학적 에칭 및 용융 금속 또는 세라믹 산화물에 의한 분무와의 커플링 샌드블라스팅을 포함하여, 조질인 (rough) 층의 성장을 촉진한다. 그러나, 상기 기술들 각각은 전체 처리된 표면에 균질한 조도 프로파일의 부여에서의 어려움과 주로 관련된 결점을 가지고 있다.

[0010] 다른 분야의 시도에서 전기화학적 공정을 사용하는 표면 처리 방법이 공지되어 있다. 예를 들면, 중국 특허출원 CN 110760862 A는 고밀도 PCB 회로 기판에서 사용되는 매우 얇은 구리 호일의 표면 처리를 개시하며, 상기 표면 처리는 복잡한 다단계 절차 내에서 고전류 밀도에서 저농도 황산으로 전기화학적 처리가 사용된다. 중국 특허출원 CN 106521587 A는 연료봉을 고정하기 위한 원자력 발전소의 구조적 구성 요소로서 사용되는 스테인리스 강 스트립의 표면 처리에 관한 것으로서, 상기 표면 처리는 농축 황산을 사용한 전기화학적 처리를 사용한다. 상기 중국 특허출원에서 사용되는 기판은 산업용 전기화학 응용 분야의 전극용 기판으로서 적합하지 않다.

[0011] 따라서, 촉매 코팅의 부착에 부정적인 영향을 미칠 수 있는, 처리된 표면의 불충분한 세척으로 인한 결점, 단일 금속 기판의 전체 표면의 그리고 산업 생산 배치의 상이한 샘플들에 대해 균질하고 재현 가능한 조도 프로파일을 얻는 어려움, 및 소모되는 샌드 또는 그릿의 처리 비용 모두를 극복하는, 산업용 전기화학 응용 분야의 전극용으로 적합한 금속 기판을 처리하기 위한 방법을 제공하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

[0012] 전기화학 공정 산업에서 경쟁력은 다양한 요인과 연결되어 있으며, 주요 요인은 전반적인 공정의 전류 전압과 직결되는 에너지 소비의 감소이다.

[0013] 상기 전류 전압의 감소는 필요한 전기화학적 공정, 예를 들면, 예를 들면 수소, 염소 또는 산소의 발생을 용이하게 하기에 적합한 촉매 코팅을 갖는 애노드 및 캐소드를 사용함으로써 달성될 수 있다. 따라서, 본 발명은 무엇보다도, 전기 에너지 소비의 최소화가 가장 중요한 전기화학 전지에서 애노드 또는 캐소드로 설치되는 전극의 금속 기판으로서 사용되는 금속 메쉬 또는 시트의 처리 방법에 관한 것이다.

[0014] 본 발명에 따른 방법에서, 금속 기판은 전기화학적 공정용 전극 지지체로서 사용하기에 적합한 임의의 금속일 수 있다. 특히, 염소-알칼리 전해 및 물 전해 공정에서 사용되는 캐소드용 금속 기판으로서 사용하기에 적합할 수 있다. 이 경우, 가장 일반적으로 사용되는 금속 기판은 니켈, 니켈 합금, 구리 및 강으로부터 선택될 수 있다.

[0015] 촉매 코팅은 전극으로서 사용되는 경우, 일반적으로 금속 기판 상에 도포된다. 금속 기판의 촉매 코팅은, 관심 반응에 대해 전기화학적으로 활성이 되는 목적을 가지며, 예를 들면, 귀금속, 이의 합금 또는 이의 산화물을 포함할 수 있다. 가장 일반적으로 사용되는 귀금속은 루테튬, 백금, 팔라듐, 로듐 또는 이들의 합금으로부터 선택될 수 있다.

[0016] 청구되는 귀금속 이외에, 촉매 코팅은 희토류 그룹에 속하는 금속 또는 이의 산화물을, 본 발명의 범위를 벗어나지 않으면서 포함할 수 있다. 가장 빈번하게 사용되는 희토류 그룹에 속하는 금속은 프라세오디뮴, 세륨 및 란타넘으로부터 선택될 수 있다.

[0017] 상기 촉매 코팅은 특히, 300 내지 600°C의 범위의 온도에서 수행되는 상기 금속의 적합한 전구체를 함유하는 용액의 여러 단계를 포함하는 갈바닉 방법 또는 열분해 방법을 포함하는, 당업계에 공지된 방법에 의해 금속 기판에 도포될 수 있다. 촉매층 침착의 각각의 단계의 경우 열 처리는 임의의 최종 열 처리로 수 분 내지 수십 분의 범위의 일반적인 지속 시간을 갖는다.

[0018] 이러한 유형의 전극의 성능은 다른 특징들 중 금속 기판에 대한 촉매 코팅의 부착에 따르며, 이는 상기 금속 기판의 일련의 표면 성질, 특히 세척도(cleanliness) 및 표면 조도 정도의 함수이다.

- [0019] 상기 금속 기관의 세척은 특히 특정 용매 또는 기계적 세척 처리의 사용을 포함하는, 깨끗한 금속 기관을 얻기 위한 당업계에 공지된 임의의 처리로 얻어질 수 있다.
- [0020] 표면의 조도 프로파일에 따르는 조도 정도는 금속 기관에 대한 촉매 코팅의 부착에 영향을 미치는 파라미터들 중 하나이다. 이는 표면의 평균선에 대한 조도 프로파일의 절대 편차의 평균값(μm 단위)으로 정의되는 수치 파라미터 Ra를 통해 표현된다.
- [0021] 일 양태에서, 본 발명은 제어된 전류 밀도의 전기 분극의 존재 하의 산 에칭을 포함하는, 전기화학적 응용 분야용 전극의 금속 기관의 적어도 한 면의 표면 처리 방법에 관한 것이다. 전류 밀도는 A/dm^2 로 표현되는, 표면에 인가된 전류의 양이다.
- [0022] 이러한 제조 공정은, 다양한 기하학적 형상 및 치수에 따른 표면 처리 공정에 대해, 샌드블라스팅 처리의 경우에 발생하는 바와 같은 상당한 변화를 일으키지 않으면서, 가능하게는 매우 감소된 두께의 여러 기하학적 구조, 예를 들면, 솔리드(solid), 천공된, 신장된 또는 직조된 시트 및/또는 메쉬의 기관에 쉽게 적용할 수 있다는 이점을 가질 수 있다.
- [0023] 일 양태에 따르면, 표면 처리는 두께가 1.2mm 미만인 금속 기관의 표면 조면화 방법을 포함한다. 상기 방법은, 표면 조면화가 제공되어야 하는 상기 금속 기관의, 상대 전극으로서 적어도 하나의 추가의 전도성 원소에 근접한 산성 용액 중에서의 침지 단계 (a)를 포함한다. 상기 산 용액은 이렇게 형성되는 전기화학 시스템에서 전해질로서 작용한다. 본 방법의 다음 단계 (b)에서는, 금속 기관과 적어도 하나의 상대 전극 사이에 전위차를 인가하여, 애노드 전류 밀도가 금속 기관에 인가되어 상기 금속 기관의 원하는 표면 조도가 얻어진다. 상기 금속 기관은 니켈, 구리, 니켈 금속 합금을 포함할 수 있다. 다양한 양태 하에, 금속 기관은 이의 목적을 달성할 수 있는 임의의 형태일 수 있으며, 두께가 1.2mm 미만인 메쉬, 예를 들면 팽창된 메쉬 또는 직조된 메쉬 또는 시트, 예를 들면 펀칭된 또는 확장된 시트 형태일 수 있다.
- [0024] 일 양태에서, 금속 기관은 두께가 0.5mm 이하이다.
- [0025] 특정 양태에서, 금속 기관은 두께가 0.01 내지 1.2mm의 범위, 바람직하게는 0.02 내지 1mm의 범위이다. 특정 양태에서, 금속 기관은 두께가 0.05 내지 0.5mm의 범위이다.
- [0026] 일 양태에서, 금속 기관이 침지되는 전해질로서 작용하는 상기 산 용액은, 10 내지 40wt%, 바람직하게는 15 내지 30%의 농도의 염산, 질산, 황산 및 붕산을 포함하는 무기산 그룹으로부터 선택된다. 특정 양태에서, 전해질은 염산을 10 내지 40wt%, 바람직하게는 15 내지 30wt%의 농도로 포함한다.
- [0027] 따라서, 전기화학적 공정에서 전극 지지체로서 사용하기에 적합한 금속 기관을 표면 처리하기 위한 본 발명에 따른 방법은
- [0028] (a) 10 내지 40%의 중량 농도의, 염산, 질산, 붕산 및 황산으로부터 선택되는 전해질에 상기 금속 기관 및 적어도 하나의 상대 전극을 침지하는 단계 및
- [0029] (b) 0.5 내지 120분의 시간 동안 0.1 내지 $30A/\text{dm}^2$ 의 애노드 전류 밀도를 상기 금속 기관에 인가하는 단계를 포함한다.
- [0030] 바람직하게는, 단계 (a) 및 (b)는 중간 단계, 예를 들면, 경화 단계 없이 한 번만 적용된다.
- [0031] 특정 양태에서, 전해질은, 임의의 추가의 금속 또는 금속 염, 예를 들면 구리 이온 또는 초퍼 클로라이드(chopper chloride)를 물 중 일반적인 잔류량을 제외하고 포함하지 않으며, 어떠한 경우에도 1wt% 미만의 농도로만 포함한다.
- [0032] 일 양태에서, 상기 적어도 하나의 상대 전극은 이의 목적을 달성하기에 적합한 임의의 형태일 수 있고, 상기 적어도 하나의 상대 전극의 선택, 수, 거리 및 치수는 다양한 인자, 예를 들면, 상기 금속 기관에 제공되는 조도의 정도 또는 상기 금속 기관의 치수 및 두께에 따른다.
- [0033] 당업자는 상기 금속 기관에 부여되는 조도의 정도에 따라, 상기 적어도 하나의 상대 전극의 특징 및 상기 금속 기관에 대한 상기 적어도 하나의 상대 전극의 최적 거리를 결정할 수 있다.
- [0034] 상기 적어도 하나의 상대 전극은 유리하게는, 상기 금속 기관의 동일한 표면 상에 상이한 정도의 조도를 얻을 수 있는 방식으로 크기 조절(sized)되고 위치될 수 있다.

- [0035] 상기 적어도 하나의 상대 전극은 유리하게는, 상기 금속 기관의 2개의 면 상에 상이한 정도의 조도를 제공할 수 있는 방식으로 크기 조절되고 위치될 수 있다.
- [0036] 상기 적어도 하나의 상대 전극은 유리하게는, 상기 금속 기관의 단일 면에 조도의 정도를 제공할 수 있는 방식으로 크기 조절되고 위치될 수 있다.
- [0037] 놀랍게도, 상기 전류 밀도의 적절한 조절이, 예를 들면, 상기 금속 기관의 두께가 0.1mm 이하인 상황에서 본 발명의 이점들의 대부분이 작동할 수 있게 하여, 촉매 코팅의 최적의 고정을 보장하기에 충분한 균일한 조도 프로파일을 생성하는 것으로 관찰되었다.
- [0038] 예시된 양태에서, 금속 기관 및 적어도 하나의 상대 전극은 전력 공급원에 연결된다. 상기 전력 공급원은 0.1 내지 $30\text{A}/\text{dm}^2$ 의 애노드 전류 밀도를 상기 금속 기관에 인가하여 상기 기관의 표면을 조면화하도록 구성된다. 일 양태에서, 애노드 전류 밀도는 5 내지 $10\text{A}/\text{dm}^2$ 의 범위이다.
- [0039] 전류 밀도, 이의 인가 시간 및 전해질의 온도는 원하는 조면화 정도를 얻기 위해 변경할 수 있는 파라미터이다.
- [0040] 놀랍게도, 본 발명자들은 상기 애노드 전류 밀도가 120분 이하의 시간 동안 인가되면 10% 미만의 일반적인 중량 손실이 얻어지는 것을 관찰했으며, 이는 두께가 1.2mm 이하인 금속 메쉬 표면의 조면화에 해당한다. 일 양태에서, 상기 애노드 전류 밀도의 인가 시간은 60분 이하, 바람직하게는 30분 이하이다. 일 양태에서, 상기 애노드 전류 밀도의 인가 시간은 2 내지 10분이고, 예를 들면 5 내지 $10\text{A}/\text{dm}^2$ 의 범위의 애노드 전류 밀도가 2 내지 10분의 시간으로 인가될 수 있다.
- [0041] 이러한 결과는 조면화되는 금속 기관이 예를 들면 두께가 0.5mm 이하인 얇은 금속 표면인 경우에 특히 중요하다. 당업자에게 공지된 바와 같이, 이러한 유형의 금속 기관은, 가압된 샌드 제트의 에너지가 상기 금속 기관의 심각한 변형을 유발할 수 있고, 이는 촉매 코팅의 도포와 관련된 열 처리의 경우에도 증가하므로, 샌드 블라스팅에 의한, 촉매층의 최상의 부착을 보장하기 위해 필요한 표면 처리에 가해질 수 없다.
- [0042] 금속 기관과 적어도 하나의 상대 전극 사이에 전압이 인가되면, 전해질을 통해 상기 금속 기관과 적어도 하나의 상대 전극 사이에 전류가 흐른다. 전해질의 양이온과 음이온이 분리되어, 금속 기관에 그리고 이온들과 반대 극성을 갖는 적어도 하나의 상대 전극에 의해 끌린다. 본원에 기재된 전기화학 시스템에서 양이온은 캐소드로서 작용하는 적어도 하나의 상대 전극에 끌리고, 음이온은 애노드로서 작용하는 금속 기관에 끌려, 결과적으로 표면의 부식으로 산화된다. 그 결과, 금속 기관의 표면 상에 균일한 조도 층이 형성된다. 상기 공정은 표면의 조면화에 상응하는 중량 손실을 갖기 위해 수 분을 요한다. 초기 중량 값에 대한 백분율로 표시되는 중량 손실은 일반적으로, 금속 기관으로부터 재료의 표면 제거로 인해, 표면 조면화의 지표로 사용된다.
- [0043] 일 양태에서, 인가되는 애노드 전류 밀도는 5 내지 $10\text{A}/\text{dm}^2$ 이고, 상기 값들 사이의 애노드 전류 밀도는, 두께가 1mm 미만인 금속 메쉬의 표면 조면화에 해당하는 3 내지 6%의 일반적인 중량 손실을 수 분의 제한된 시간에, 어떠한 경우에도 10분 미만 내에 얻을 수 있다는 이점이 있다. 유사한 표면 처리의 빠른 속도 덕분에 빠르고 연속적인 공정을 개발할 수 있어 생산 공정의 효율성을 높일 수 있다.
- [0044] 다른 양태에서, 본 발명은 금속 기관 및 촉매 코팅을 포함하는 산업용 전기화학 응용 분야용 전극에 관한 것으로, 상기 금속 기관은, 상기 방법에 따른 분극의 존재 하의 산 에칭 처리에 의해 제공되는 제어된 조도 프로파일을 갖고, 하나 이상의 귀금속, 이들의 합금 또는 이들의 산화물 및/또는 희토류 그룹에 속하는 하나 이상의 금속 또는 이의 산화물을 포함하는 촉매 코팅을 갖는 메쉬 또는 시트이다.
- [0045] 일부 양태에서, 전해질의 온도는 15 내지 40°C 에서 변할 수 있다.
- [0046] 추가의 양태에서, 본 발명은 상기 방법으로 금속 기관을 처리하는 단계 및 하나 이상의 귀금속 또는 합금 금속 또는 이들의 산화물 및/또는 희토류 그룹에 속하는 하나 이상의 금속 또는 이의 산화물을 포함하는 촉매 코팅을 상기 처리된 금속 기관에 도포하는 단계를 포함하는, 전기화학 공정에서의 가스 발생용 전극을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0047] 추가의 양태에서, 본 발명은 금속 기관 및 촉매 코팅을 포함하는 산업용 전기화학 응용 분야용 전극에 관한 것으로, 상기 금속 기관은, 상기 방법에 따른 분극의 존재 하의 산 에칭 처리에 의해 제공되는 제어된 조도 프로파일을 갖고, 루테튬, 백금, 팔라듐, 로듐 또는 이들의 합금 또는 이들의 산화물로부터 선택되는 하나 이상의 귀금속 및/또는 프라세오디뮴, 세륨, 란탄 사이의 선택된 희토류 금속에 속하는 하나 이상의 금속 또는 이의 산

화물을 포함하는 촉매 코팅을 갖는 메쉬 또는 시트이다. 본 발명에 따른 금속 기관의 처리 방법은 조도 프로파일에서 높은 정도의 균질성을 갖는 조면화된 표면을 갖는 금속 기관을 생성한다. 일반적으로, 25% 미만($\sigma < 25\%$), 바람직하게는 20% 미만의 Ra 값의 평균 제곱 편차로 표현되는 조도 프로파일의 균질성 정도가 달성된다. 표면 처리는 일반적으로 3 내지 6%(처리 전 및 후의 기관의 중량 차이를 처리 전의 기관 중량으로 나눈 값에 100%를 곱한 값)의 중량 손실을 경험하는 기관을 생성한다.

[0048] 추가의 측면 하에, 본 발명은 금속 기관 및 촉매 코팅을 포함하는 산업용 전기화학 응용 분야용 전극에 관한 것으로, 상기 금속 기관은, 상기 방법에 따른 본극의 존재 하의 산 에칭 처리에 의해 제공되는, 상기 기관의 2개의 면에 상이한 제어된 조도 프로파일을 갖는 메쉬 또는 시트이다.

[0049] 추가의 측면 하에, 본 발명은 금속 기관 및 촉매 코팅을 포함하는 산업용 전기화학 응용 분야용 전극에 관한 것으로, 상기 금속 기관은, 두께가 1.2mm 이하이고, 상기 방법에 따라 본극의 존재 하에 산 에칭 처리에 의해 제공되는, 상기 기관의 동일한 표면 상에 상이한 조면화 정도가 제공되는 메쉬 또는 시트이다.

[0050] 추가의 측면 하에, 본 발명은 금속 기관 및 촉매 코팅을 포함하는 산업용 전기화학 응용 분야용 전극에 관한 것으로, 상기 금속 기관은, 두께가 0.1mm 이하이고, 상기 방법에 따른 본극의 존재 하에 산 에칭 처리에 의해 제어된 조도 프로파일이 제공되고, 하나 이상의 귀금속 또는 이들의 합금 또는 이들의 산화물 및/또는 희토류 그룹에 속하는 하나 이상의 금속 또는 이의 산화물을 포함하는 촉매 코팅을 갖는 메쉬 또는 시트이다.

[0051] 일 양태에 따르면, 상기 금속 기관의 제조방법은, 단계 (b)에 후속하여, 캐소드 본극을 통해 금속 기관 상에 니켈을 직접 전착시킴으로 제시되는 추가의 단계 (c)를 포함할 수 있다. 상기 양태는 상기 전해질에 100 내지 300g/l의 중량 농도의 니켈 염의 첨가 및 상기 금속 기관에 대한 15 내지 70°C의 온도에서 0.5 내지 120분의 시간 동안 0.1 내지 3A/dm²의 캐소드 전류 밀도의 후속 인가를 포함한다.

[0052] 상기 추가의 단계 (c)는 특정 성질들을 제공하는 역할, 예를 들면, 코팅의 전도성 및/또는 촉매 활성을 추가로 개선하는 역할, 바람직하지 않은 측의 반응을 억제하는 역할 또는 코팅의 물리적 또는 화학적 안정성을 개선하는 역할을 할 수 있는 니켈 전착을 통해 상기 금속 기관의 표면적을 증가시키는 데 기여할 수 있다.

[0053] 추가의 측면 하에, 본 발명은 이온 교환 막 또는 격막에 의해 분리되는 애노드 구획 및 캐소드 구획을 포함하는 물 전해 또는 알칼리 염화물 용액 전해용 전지에 관한 것이며, 상기 캐소드 구획에는 본 발명의 방법으로 얻어지는 금속 기관을 갖는 수소 발생용 캐소드가 장착된다.

[0054] 추가의 측면 하에, 본 발명은, 이온 교환 막 또는 격막에 의해 분리되는 애노드 및 캐소드 구획을 갖는 전해 전지의 모듈식 배열을 포함하는, 알칼리성 염수로부터 출발하여 염소 및 알칼리를 생성하기 위한 전해조에 관한 것으로, 상기 캐소드 구획에는 본 발명의 방법으로 얻어지는 금속 기관을 갖는 캐소드가 장착된다.

[0055] 추가의 양태 하에, 본 발명은 격막에 의해 분리되는 애노드 구획 및 캐소드 구획을 포함하는 물의 전해에 의한 수소 생산용 전해조에 관한 것이며, 상기 캐소드 구획에는 본 발명의 방법으로 얻어지는 금속 기관을 갖는 수소 발생용 캐소드가 장착된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0056] 다음 실시예들은 본 발명의 특정 양태들을 설명하기 위해 포함되며, 이들의 실행 가능성은 청구되는 값의 범위에서 광범위하게 검증되었다. 하기 실시예에 기재되는 조성물 및 기술이 본 발명자들이 본 발명의 실시에서 우수한 기능을 발견한 조성물 및 기술을 나타낸다는 것은 당업자에게 명백할 것이지만, 그러나, 당업자는 본원에 비추어, 개시되는 다양한 양태들에 대해 다양한 변경이 이루어질 수 있으며, 본 발명의 범위를 벗어나지 않으면서 동일하거나 유사한 결과를 여전히 야기할 수 있음도 이해한다.

[0057] 실시예 1

[0058] 치수가 100mm X 100mm X 0.89mm인 니켈 메쉬를 표준 절차에 따라 아세톤으로 세척하고 탈지한 다음, 니켈 상대 전극에 가깝게 실온에서 20% HCl 용액에 침지하여 표면 처리에 가하였다. 10A/m²에 해당하는 애노드 전류 밀도를 1.7분 동안 니켈 메쉬에 인가하였다.

[0059] 처리가 끝나면 중량 손실을 확인하고, 메쉬의 상이한 지점들에서 조도 정도를 계측하였다.

[0060] 이렇게 얻어진 메쉬를 샘플 E1으로 식별하였다.

- [0061] 실시예 2
- [0062] 치수가 100mm X 100mm X 0.89mm인 니켈 메쉬를 표준 절차에 따라 아세톤으로 세척하고 탈지한 다음, 니켈 상대 전극에 가깝게 실온에서 20% HCl 용액에 침지하여 표면 처리에 가하였다. $5A/m^2$ 에 해당하는 애노드 전류 밀도를 3.3분 동안 니켈 메쉬에 인가하였다.
- [0063] 처리가 끝나면 중량 손실을 확인하고, 메쉬의 상이한 지점들에서 조도 정도를 측정하였다.
- [0064] 이렇게 얻어진 메쉬를 샘플 E2로 식별하였다.
- [0065] 실시예 3
- [0066] 치수가 100mm X 100mm X 0.89mm인 니켈 메쉬를 표준 절차에 따라 아세톤으로 세척하고 탈지한 다음, 니켈 상대 전극에 가깝게 실온에서 10% HCl 용액에 침지하여 표면 처리에 가하였다. $12A/m^2$ 에 해당하는 애노드 전류 밀도를 1.6분 동안 니켈 메쉬에 인가하였다.
- [0067] 처리가 끝나면 중량 손실을 확인하고, 메쉬의 상이한 지점들에서 조도 정도를 측정하였다.
- [0068] 이렇게 얻어진 메쉬를 샘플 E3으로 식별하였다.
- [0069] 실시예 4
- [0070] 치수가 100mm x 100mm x 0.89mm인 니켈 메쉬를 표준 절차에 따라 아세톤으로 세척하고 탈지한 다음, 니켈 상대 전극에 가깝게 실온에서 20% HCl 용액에 침지하여 표면 처리에 가하였다. $1.5A/m^2$ 에 해당하는 애노드 전류 밀도를 6분 동안 니켈 메쉬에 인가하였다.
- [0071] 그런 다음, Pt, Pr 및 Pd를 포함하는 수용액으로 5회 코팅하고, 각각의 코팅 후 $1.90g/m^2$ 의 Pt, $1.24g/m^2$ 의 Pd 및 $3.17g/m^2$ 의 Pr 코팅을 얻을 때까지 $450^\circ C$ 에서 15분간 열 처리하였다.
- [0072] 이렇게 얻어진 촉매층에 제1 용액과 상이한 비의 Pt, Pr 및 Pd를 포함하는 제2 용액으로 4회 코팅을 도포하고, 각각의 코팅 후 $1.77g/m^2$ 의 Pt, $1.18g/m^2$ 의 Pd 및 $1.59g/m^2$ 의 Pr 코팅을 얻을 때까지 $450^\circ C$ 에서 15분간 열 처리하였다.
- [0073] 이렇게 얻어진 전극을 샘플 E4로 식별하였다.
- [0074] 실시예 5
- [0075] 치수가 100mm x 100mm x 0.89mm인 니켈 메쉬를 표준 절차에 따라 아세톤으로 세척하고 탈지한 다음, 니켈 상대 전극에 가깝게 실온에서 20% HCl 용액에 침지하여 표면 처리에 가하였다. $1.5A/m^2$ 에 해당하는 애노드 전류 밀도를 3분 동안 니켈 메쉬에 인가하였다.
- [0076] 20% HCl 용액에 $NiCl_2$ 를 190g/l의 농도로 첨가한 후, 니켈 메쉬를 니켈 전착 처리에 가하였다. $1.5A/m^2$ 에 해당하는 캐소드 전류 밀도를 13분 동안 니켈 메쉬에 인가하였다.
- [0077] 이렇게 얻어진 니켈 메쉬를 Pt, Pr 및 Pd를 함유하는 수용액으로 5회 코팅하고, 각각의 코팅 후 $1.90g/m^2$ 의 Pt, $1.24g/m^2$ 의 Pd 및 $3.17g/m^2$ 의 Pr 코팅이 얻어질 때까지 $450^\circ C$ 에서 15분간 열 처리하였다.
- [0078] 이렇게 얻어진 촉매층에 제1 용액과 상이한 비의 Pt, Pr 및 Pd를 함유하는 제2 용액으로 4회 코팅을 도포하고, 각각의 코팅 후 $1.77g/m^2$ 의 Pt, $1.18g/m^2$ 의 Pd 및 $1.59g/m^2$ 의 Pr 코팅을 얻을 때까지 $450^\circ C$ 에서 15분간 열 처리하였다.
- [0079] 이렇게 얻어진 전극을 샘플 E5로 식별하였다.
- [0080] 상대 실시예(Counterexample) 1
- [0081] 치수가 100mm X 100mm X 0.89mm인 니켈 메쉬를 표준 절차에 따라 아세톤으로 세척하고 탈지한 다음, 커런덤(corundum)으로 샌드블라스팅하고 실온에서 1,100분 동안 20% HCl에서 에칭하는 과정에 가하였다.

- [0082] 처리가 끝나면 중량 손실을 확인하고, 메쉬의 상이한 지점들에서 조도 정도를 계측하였다.
- [0083] 이렇게 얻어진 메쉬를 샘플 CE1 샘플로 식별하였다.
- [0084] 상대 실시예 2
- [0085] 치수가 100mm X 100mm X 0.89mm인 니켈 메쉬를 표준 절차에 따라 아세톤으로 세척하고 탈지한 다음, 커런덤으로 샌드블라스팅하고 60℃의 온도에서 40분의 기간 동안 20% HCl에서 에칭하는 과정에 가하였다.
- [0086] 처리가 끝나면 중량 손실을 확인하고, 메쉬의 상이한 지점들에서 조도 정도를 계측하였다.
- [0087] 이렇게 얻어진 메쉬를 샘플 CE2로 식별하였다.
- [0088] 상대 실시예 3
- [0089] 치수가 100mm X 100mm X 0.89mm인 니켈 메쉬를 표준 절차에 따라 아세톤으로 세척하고 탈지한 다음, 커런덤으로 샌드블라스팅하고 실온에서 15분 동안 HNO₃ 21%로 에칭하는 과정에 가하였다.
- [0090] 처리가 끝나면 중량 손실을 확인하고, 메쉬의 상이한 지점들에서 조도 정도를 계측하였다.
- [0091] 이렇게 얻어진 메쉬를 샘플 CE3으로 식별하였다.
- [0092] 상대 실시예 4
- [0093] 치수가 100mm x 100mm x 0.89mm인 니켈 메쉬를 60℃의 온도에서 5분 동안 20% HCl에서 에칭 과정에 가하였다.
- [0094] 그 다음 메쉬를 Pt, Pr 및 Pd를 함유하는 수용액으로 5회 코팅하고, 각각의 코팅 후 1.90g/m²의 Pt, 1.24g/m²의 Pd 및 3.17g/m²의 Pr 코팅을 얻을 때까지 450℃에서 15분간 열 처리하였다.
- [0095] 이렇게 얻어진 촉매층에 제1 용액과 상이한 비의 Pt, Pr 및 Pd를 함유하는 제2 용액으로 4회 코팅을 도포하고, 각각의 코팅 후 1.77g/m²의 Pt, 1.18g/m²의 Pd 및 1.59g/m²의 Pr 코팅을 얻을 때까지 450℃에서 15분간 열 처리하였다.
- [0096] 이렇게 얻어진 전극을 샘플 CE4로 식별하였다.
- [0097] 상대 실시예 5
- [0098] 치수가 100mm x 100mm x 0.89mm인 니켈 메쉬를, 커런덤으로 샌드블라스팅하고, 실온에서 20% HCl에서 에칭하고, 당업계에 공지된 절차에 따라 열 처리를 통해 응력을 제거하는 과정에 가하였다. 그 다음 메쉬를 Pt, Pr 및 Pd를 함유하는 수용액으로 5회 코팅하고, 각각의 코팅 후 1.90g/m²의 Pt, 1.24g/m²의 Pd 및 3.17g/m²의 Pr 코팅을 얻을 때까지 450℃에서 15분간 열 처리하였다.
- [0099] 이렇게 얻어진 촉매층에 제1 용액과 상이한 비의 Pt, Pr 및 Pd를 함유하는 제2 용액으로 4회 코팅을 도포하고, 각각의 코팅 후 1.77g/m²의 Pt, 1.18g/m²의 Pd 및 1.59g/m²의 Pr 코팅을 얻을 때까지 450℃에서 15분간 열 처리하였다.
- [0100] 이렇게 얻어진 전극을 샘플 CE5로 식별하였다.
- [0101] 표 1은 3 내지 6%의 금속 기관의 중량 손실을 달성하는 데 필요한 시간을 평가하기 위해 수행된 시험 결과를 보고하며, 조도 프로파일의 균질성 정도도 계측하여 니켈 메쉬의 상이한 지점들에서 계측된 Ra 값의 평균 제곱 편차(%)(% σ)로 표시하였다.

표 1

	% 중량 손실	분	% σ
E1	4.46%	1.7	<25%
E2	4.46%	3.3	<25%
E3	4.46%	1.6	< 25%
CE1	4.46%	1100	>30%
CE2	4.46%	40	>40%
CE3	4.46%	15	>30%

[0102]

[0103]

상기 실시예 E5 및 상대 실시예 CE5의 샘플을, 수소 발생 하에 90℃의 온도의 32% NaOH가 공급된 실험실 전지에서 성능 시험에 가하였으며, 또한, 후속적으로 상기 샘플들을 -1 내지 +0.5V/NHE의 전압 범위에서 10mV/s의 스캔 속도도 순환 전압전류법 시험에 가하였다.

[0104]

표 2는 3kA/m²의 전류 밀도에서 계측한 초기 캐소드 전압 및 25주기의 순환 전압전류법(25CV)의 후의 전압, 반전에 대한 저항 지수 및 이에 따른 견고성을 보고한다.

표 2

	mV vs NHE	mV vs NHE (25CV)
E5	916	934
CE5	922	971

[0105]

[0106]

상기 설명은 본 발명을 제한하고자 하는 것이 아니며, 이에 의해 상이한 양태들에 따라 목적을 벗어나지 않으면서 사용될 수 있고, 이들의 범위는 첨부되는 청구범위에 의해 고유하게 정의된다.

[0107]

본원 명세서 및 청구범위에서, 용어 "포함하다(comprise)" 및 "함유하다(contain)" 및 이들의 변형, 예를 들면, "포함하는(comprising)" 및 "함유하는(containing)"은 다른 요소, 성분 또는 추가의 공정 단계의 존재를 배제하고자 하지 않는다.

[0108]

문서, 기록, 재료, 장치, 문헌 등에 대한 논의는 본 발명에 대한 맥락을 제공하기 위한 목적으로만 본문에 포함된다. 그러나, 이러한 것들 또는 이의 일부가 본원에 첨부된 각각의 청구범위의 우선일 이전에 본 발명과 관련된 분야에서 일반적인 지식을 구성한 것으로 이해되어서는 안 된다.