

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C25B 1/30

(45) 공고일자 1989년06월 15일
(11) 공고번호 89-002059

(21) 출원번호	특1986-0004431	(65) 공개번호	특1987-0000453
(22) 출원일자	1986년06월04일	(43) 공개일자	1987년02월 18일
(30) 우선권 주장	741,785 1985년06월06일 미국(US)		
(71) 출원인	에프엠씨 코포레이션	찰스 씨. 펠로우즈	
	미합중국 펜실베이니아 19103필라델피아 마켓스트리트 2000		
(72) 발명자	존 수-치 치앙		
	미합중국 뉴저지 08619 머셔빌 테라핀 레인 10		
(74) 대리인	이병호		

심사관 : 최익하 (특자공보 제1588호)

(54) 전기분해에 의한 칼륨 퍼옥시디포스페이트의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

전기분해에 의한 칼륨 퍼옥시디포스페이트의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 전기분해에 의해 플루오라이드를 함유하지 않는 칼륨 퍼옥시디포스페이트를 공업적 규모로 제공하는 방법에 관한 것이다.

칼륨 퍼옥시디포스페이트는 유용한 과산화 화합물로 공지되어 있으나, 이는 생성물에 존재하는 플루오라이드와 실험실 규모의 전기분해법을 공업적 규모의 방법으로 전환시키는 문제점 때문에 아직 시판되고 있지 않다. 이러한 문제점은 여러가지 요인에 의한 것이다. 전기분해 방법의 생산성은 암페어수에 비례하여 증가하는 한편, 전력손실은 전류의 제곱으로 증가한다. 주 전기화학반응은 전압의 변화와 다르고, 공업적 규모에따르는 비용은 전기에너지의 정류 및 분배에 소모된 총전력의 함수이며, 뿐만아니라 전지의 암페어수에 좌우된다. 본 발명은 포스페이트 용액을 전기분해하여 플루오라이드 불순물이 거의 없는 칼륨 퍼옥시디포스페이트를 생성시키는 방법을 제공한다. 니트레이트 첨가제를 제공하고 양극액의 pH를 조정함으로써 고효율에 달할수 있다.

본 명세서에서 참고로 인용된 유세니크스(Mucenieks)의 미합중국 특허 제3,616,325호(이하에서 "325 특허"라 칭한다)에는, 인산 칼륨과 플루오라이드 둘다를 함유하는 알칼리성 양극액을 백금양극에서 산화시킴으로써 공업적 규모로 제조할 수 있는 것으로 기술되어 있다. 인산칼륨 음극액은 격막에 의해 양극액과 분리된다. 스테인레스강 음극에서는 수소이온의 환원에 의해 수소가 생성된다.

프랑스공화국 특허 제2,261,225호에는 플루오라이드 이온을 함유하는 알칼리성 인산 칼륨 전해질 중에서 전기분해에 의해 칼륨 퍼옥시디포스페이트를 생성시키는 연속적 방법이 기술되어 있다. 이 전해조에는 실린더형 지르코늄 음극, 백금 양극이 사용되며, 격막이 함유되어 있지 않다. 프랑스공화국 특허의 방법에 의해 제조된 생성물에는 또한 플루오라이드가 혼재되어 있는 단점이 있다.

유세니크이 미합중국 특허 제3,607,142호에는 양극액으로부터 칼륨 퍼옥시디포스페이트의 비흡습성 결정을 회수하는 방법이 기술되어 있지만, 재결정화하는 경우에 이 방법은 결정으로부터 플루오라이드를 단지 부분적으로만 제거할 수 있다.

배태글리아 등(Battaglia et al.)의 문헌["The Dissociation Constants and the Kinetics of Hydrolysis of Peroxymonophosphoric Acid", Inorganic Chemistry, 4, pages 552-558(1965)]에는 플루오라이드 이온이 퍼옥시디포스페이트의 4가 인원자에 대해 강한 친화성을 갖는 것으로 기술되어 있다. 이러한 친화성은 결정화에 의해 퍼옥시디포스페이트로부터 플루오라이드를 제거하기 어렵다는 것을 설명한다. 플루오라이드이온은 독성이 있고 부식성이 있는 것으로 인지됨에 따라, 플루오라이드를 필요로 하는 방법들은 광대한 정제과정없이 플루오라이드를 함유하지 않는 칼륨 퍼옥시디포스페이트를 공업적으로 생산하는데 적절하지 못하다.

타이우리코바 등(Tyurikova et al.)의 문헌["Certain Features of the Electrochemical Synthesis of Perphosphates from Phosphate Solutions Without Additives", Elektrokhimiya, Volume 16, No. 2, pages 226-230, February 1980]에는 어떠한 첨가제를 사용하지 않고서도 칼륨 퍼옥시디포스페이트를 제조할 수 있는 방법이 보고되어 있다. 양극을 산으로 세척한후에만 53%의 초기 전류 효율을

수득할 수 있다. 이러한 처리방법을 사용하더라도 효율은 5시간후에 20%이하로 강해진다.

밀러, 타이우리코바 및 라우레니테바(Miller, Tyurikova and Laureniteva)에게 허여된 러시아 특허 제1,089,174호에는 플루오라이드 이온 이외의 "촉진제"의 사용이 기술되어 있으며, 이에 따라 원치 않는 플루오라이드 이온을 제거하고 양극에서 백금의 손실을 최소로 하기 위해 칼륨 퍼옥시디포스페이트를 재결정하는 필요성이 없어진다. 그러나, 촉진제는 염화 칼륨, 티오시안산 칼륨, 티오우레아 및 아황산 나트륨이다. 염화 칼륨은 할라이드가 백금을 매우 부식시키는 것으로 알려진 바와 같이 공업적 방법에 사용하는데 부적절하다. 티오시안산 칼륨, 티오우레아 및 아황산 나트륨은 독성이 있다. 니트레이트와 같은 다른 첨가제는 기술되거나 언급되지 않는다.

본 발명에 따르면, 니트레이트의 존재로 적어도 $0.05\text{A}/\text{cm}^2$ 의 양극 전류 밀도에서 조작될 수 있고 적어도 10%의 칼륨 퍼옥시디포스페이트를 함유하는 용액을 생성하기에 충분한 시간동안 잇달아서 적어도 15%의 전류 효율에서 플루오라이드를 함유하지 않는 칼륨 퍼옥시디포스페이트를 생성시킬 수 있는 전기분해 방법이 제공된다.

본 발명의 방법은 하나 또는 다수의 전해조 중에서 연속식 또는 배치식 방법으로 수행된다. 각 전해조는 양극을 함유하는 적어도 하나의 양극실과 음극을 함유하는 적어도 하나의 음극실을 갖는다. 이 격실들은, 음극실과 양극실 사이에서의 수성 액체의 실질적인 흐름을 방지하고 수성 이온에 대해 거의 투과성인 분리장치에 의해 분리된다.

본 발명의 방법은 실질적으로 플루오라이드 또는 다른 할라이드 이온을 함유하지 않는 수성 양극액을 양극실에 도입시키는 단계를 포함하며, 여기에서 용액은 포스페이트, 하이드록실 및 니트레이트 음이온, 및 칼륨 양이온으로 이루어진다. 하이드록실 음이온은 양극액의 pH를 9.5 내지 14.5로 유지 시키기에 충분한 양으로 존재한다. 동시에, 플루오라이드 또는 다른 할라이드 이온을 거의 함유하지 않는 수용액을 음극액으로서 음극실에 도입시킨다. 음극액은 목적하는 반쪽-전지반응이 일어나도록 하는 이온을 함유한다. 음극액이 양극액에 존재하는 이온종의 적어도 하나를 함유하는 것이 바람직하다. 전기분해는 양극과 음극사이에, 양극액과 음극액을 통해 전류가 흐르도록 하여 이에 따라 포스페이트 이온이 산화되어 퍼옥시디포스페이트이온이 생성되도록 하기 위해 충분한 전위를 가함으로써 이루어진다. 칼륨 퍼옥시디포스페이트를 함유하는 양극액은 양극실로부터 회수하고, 임의로 어떠한 통상의 방법에 의해 이로부터 고체 칼륨 퍼옥시디포스페이트를 결정화시킬 수 있다.

양극은 전기분해가 이루어지는 동안 양극액과 반응하지 않는 전도성 물질, 예를 들면 백금, 금 또는 다른 귀금속으로 제조될 수 있다.

마찬가지로, 음극은 전류가 통하고 불필요한 이온을 음극액에 도입시키지 않는 물질로 제조될 수 있다. 음극 표면은 탄소, 니켈, 지르코늄, 하프늄, 귀금속 또는 합금(예, 스테인레스강 또는 지르칼로이)일 수 있다. 바람직하게는, 음극표면은 예를 들어 수소기체를 생성하는 물의 환원반응 또는 과산화 수소를 생성하는 산소기체의 환원반응과 같은 바람직한 음극 반쪽-전지반응을 촉진시킨다.

음극 및 양극은 판, 리본, 망사, 실린더 등과 같은 어떠한 형상으로도 제조될 수 있다. 음극 또는 양극은 냉각수가 흐를 수 있도록 하거나, 또한 양극액 또는 음극액을 포함한 유체가 전해조 내로 또는 전해조 밖으로 전도되도록 만들어질 수 있다. 예를 들면, 음극반응이 과산화 수소를 생성하는 산소기체의 환원 반응인 경우에는 산소를 함유하는 기체를 중공 음극을 통해 전해조 내로 도입시킬 수 있거나, 양극액의 교반이 필요한 경우에는 불활성 기체를 중공양극을 통해 도입시킬 수 있다.

전해조는 병렬 또는 직렬로 배치할 수 있으며, 연속적으로 또는 배치식으로 조작할 수 있다.

전위는 양극과 음극 사이에 가해지며, 이 전위는 포스페이트 이온을 퍼옥시디포스페이트 이온으로 산화시키기에 충분해야 할 뿐 아니라, 음극에서 반쪽-전지 환원반응을 수행하고 음극에서 양극으로의 음이온, 즉 (-)이온의 흐름 또는 양극에서 음극으로의 양이온, 즉 (+)이온의 흐름에 상응하는 양극과 음극 사이의 이온의 순흐름을 야기시키기에도 충분해야 한다. 일반적으로, 적어도 약 2볼트의 양극 반쪽-전지 전위가 실시가능한 것으로 밝혀졌다. 음극반응이 수소기체를 생성하는 물의 환원반응인 경우에는, 약 3 내지 8볼트의 전체 전압이 바람직하다.

양극액 및 음극액의 온도는 중요하지 않다. 수성 전해질이 액체로 존재하는 온도라면 어느 온도나 사용될 수 있다. 양극액과 음극액에서의 결정화를 방지하기에는 적어도 10°C 의 온도가 바람직하고, 수성 유체로부터 물이 과도하게 증발되는 것을 피하기 위해서는 90°C 이하의 온도가 바람직하다. 20°C 내지 50°C 의 온도가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 30°C 내지 40°C 이다.

본 발명에 있어서 양극액은, 독성이 있으며 퍼옥시디포스페이트 이온의 인원자에 대해 친화성을 갖는 것으로 알려진 플루오라이드 이온을 거의 함유하지 않도록 하는 것이 중요하다. 또한 양극액은 포스페이트 이온을 산화시켜 퍼옥시디포스페이트 이온을 생성시키는 목적하는 양극 반응에 대해 경쟁적으로 차아 할로겐화 염으로 산화되는 것으로 알려진 다른 할라이드 이온, 예를 들면 클로라이드 및 브로마이드 이온이 함유되지 않도록 하는 것도 중요하다. 또한, 할라이드 이온은 부식성이 있는 것으로 공지되어 있다. 양극액이 포스페이트, 하이드록실 및 니트레이트 음이온, 및 칼륨 양이온을 함유하는 것도 또한 중요하다. 음극액은 포스페이트 이온의 1몰 내지 4몰(1M 내지 4M)용액, 바람직하게는 2 내지 3.75몰 용액에 대한 상당하도록 충분한 인 원자를 함유하는 것이 바람직하다. 인 원자에 대한 칼륨의 비, 즉 K:P비는 2:1 내지 3.2:1, 바람직하게는 2.5:1 내지 3.0:1의 범위내이어야 한다. 양극액중의 니트레이트 이온 농도는 적어도 약 0.015몰, 바람직하게는 적어도 0.15몰이 되는 것이 중요하다. 최대 니트레이트 농도는 양극액에서의 질산 칼륨의 용해도, 양극액이 3.5M 포스페이트를 함유하고 K:P비가 2.8:1인 경우 25°C 에서 질산 칼륨 약 0.5몰/l, 양극액이 K:P가 2.7:1인 포스페이트 중에서 3M인 경우에 30°C 에서 약 0.8몰/l로만 제한된다.

니트레이트는 질산, 질산칼륨, 질산나트륨, 질산리튬 또는 질산암모늄과 같은 편리한 형태로 양극액에 혼합될 수 있다. 니트레이트는 또한 양극실에서 니트레이트를 생성시킬 수 있는 질소의 형태, 예를 들면 아질산염, 암모늄 또는 산화질소를 가하여 양극액에 혼합시킬 수 있다. 니트레이트를

칼륨염, 질산 또는 양극액에 내구성 이온 종을 도입시키지 않는 다른 형태로 혼입시키는 것이 바람직하다.

충분한 하이드록실 이온은 양극액의 pH를 9.5 내지 14.5의 범위로 유지시키도록 양극액에 혼입시키는 것이 중요하다. 바람직하게는, 양극액의 pH는 12 내지 14의 범위로 유지시켜야 한다. 본 발명을 실시하는 회상의 방법은 어떠한 특정 조작 메카니즘에 좌우되지 않지만, 하이드록실 이온 농도의 증가에 따라 pH 14.5이상에서 효율의 감소를 설명하는 것이 편리하고 이에 따라 하이드록실 이온의 산화로부터 산소의 생성이 증가된다.

양극실 및 음극실은 격실 사이의 액체의 실질적인 흐름을 방지하는 분리장치에 의해 분리된다. 분리장치는, 양극액 또는 음극액중 적어도 하나의 수성 이온에 대해 투과성이어야 하며, 이에 따라 전류가 양극과 음극 사이로 흐르게 된다. 예를들면, 분리장치는 양이온이 양극실로부터 음극실로 전달되도록 칼륨과 같은 양이온에 대해 투과성인 막일수 있거나, 음이온이 음극실로부터 양극실로 전달되도록 포스페이트와 같은 음이온에 대해 투과성인 막일 수 있다. 분리장치는 또한 양이온 및 음이온 둘다 한 격실로부터 다른 격실로 전달되도록 하는 다공성 격막일수도 있다. 격막은 세라믹, 폴리비닐 클로라이드, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 플루오로폴리머 또는 다른 통상의 물질과 같은 불활성 다공성 물질로부터 제조될 수 있다.

음극액의 조성은 어떠한 편리한 이온 또는 바람직한 음극반응 및 양극실과 음극실 사이의 분리장치의 불활성도에 좌우되는 이온의 혼합물을 함유하도록 선택할 수 있다. 일반적으로, 음극액이 양극실과 음극실 사이의 분리장치를 가로지르는 전위를 감소시키고 원치않는 이온 종이 양극액으로 도입되지 않도록 양극액에 존재하는 이온종의 적어도 하나를 함유하는 것이 바람직하다. 예를들면, 분리장치가 다공성 세라믹 격막이고 음극반응이 수소를 생성하는 반응이면, 음극액이 칼륨, 포스페이트 및 하이드록실 이온으로 이루어진 용액인 것이 편리하다. 그러나, 분리장치가 이온 선택적 막이고, 음극반응이 산소가 과산화수소로 환원되는 반응이면, 음극액은 수산화 나트륨과, 임의로 질산 나트륨 또는 인산 나트륨을 함유할 수 있다.

본 발명을 실시하는 회상의 방법은 다음 실시예로부터 본 발명의 숙련가에게 명백해질 것이다. 모든 실시예에는 동일하게 양극액에 액침된 백금 양극, 다공성 격막 및 수산화 칼륨 음극액에 액침된 니켈 음극이 특징인 전해조가 사용된다. 음극반응은 하이드록실 이온 및 수소기체를 생성하는 물의 환원반응이다. 전해조는 내부용적이 11.6cm×10cm×5.5cm인 메틸메타크릴레이트 수지로부터 제조된다. 다공성 세라믹 격막은 전해조를 양극실과 음극실로 분리한다. 양극은 총표면적이 40.7cm²인 백금 리본형 스트립으로 제조된다. 음극은 면적이 약 136cm²인 니켈이다.

[실시예 I]

양극액의 초기 포스페이트 농도는 3.5M이며, K:P비는 2.65:1이다. 니트레이트 농도는 0 내지 0.38M(0 내지 2.5% KNO₃)로 변화시킨다. 양극액의 초기 pH는 실온에서 약 12.7이다. 음극액은 약 8.26M(34.8%)KOH이다.

양극액 및 음극액을 전해조에 도입시키고 약 4.8볼트의 전위를 걸어 30℃에서 5시간동안 6.1A전류가 흐르도록 한다. 양극 전류 밀도는 약 0.15A/cm²로 산정된다. 결과는 표 1에 기재하였다. 제1회 실시는 니트레이트를 사용하지 않고, 3.8%의 전류 효율이 수득되며, 결국 양극액에 칼륨 퍼옥시디포스페이트가 매우 낮은 농도로 생성되었음을 보여준다. 제2 내지 4회의 실시는 니트레이트 이온이 전류 효율에 대해 양성효과를 미치는 것을 보여준다.

[타이우리코바 등의 방법의 반복]

타이우리코바 등에 의해 보고된 방법["Certain features of the Electrochemical Synthesis of Perphosphate Solutions Without Additives"상기 참조]을, 여기에 사용된 전극 세계를 사용하고, 또한 사용하지 않고 반복한다. 결과는 표 II에 기재하였다. 이 실시예는, 표면적이 약 18cm²인 백금 양극을 사용하고 처음 3개의 실험의 경우에 양극을 1N H₂SO₄ 중에서 음극적으로 세정한다음 계속해서 회(1:1)왕수로 처리하고 실험전에 탈이온수로 세척하는 것을 제외하고는 실시예 1과 유사하다. 양극액의 포스페이트 농도는 약 4M이고, K:P비는 약 2.6:1이다. 양극액의 pH는 12.7이다. 전해조에 가해진 전위는 약 3.8볼트이고 전류는 음극 전류 밀도 0.036A/cm²에 대해 약 0.64A이다. 전기분해는 23℃의 저온에서 1 내지 5시간동안 수행된다.

타이우리코바 등에 의해 보고된 방법은 필수적인 전극 세척을 수행하기가 곤란하기 때문에 공업적 규모의 방법에는 부적절한 것이 명백하다. 또한, 0.05A/cm² 이하의 양극 전류 밀도에서 2%이하의 퍼옥시디포스페이트의 생성물 농도를 생성시키는 경우에만 적어도 10%의 전류효율이 얻어지며, 두 값은 공업적 규모의 방법에는 너무나 낮은 값이다. 또한, 전극 세척은 5시간마다 반복해야 한다.

[실시예 II]

K:P 몰비가 2.5:1 내지 3.0:1로 변화하는 3.5M/l 포스페이트 이온을 함유하도록 일련의 양극액을 제조한다. 용액을 30℃에서 0.15A/cm²의 전류 밀도로 전기분해 한다. 90, 180, 270 및 300분후에 pH 및 K₄P₂O₈를 분석 측정한다. 데이터는 표 III에 기재하였다.

그 데이터는 전류 효율, K₄P₂O₈ 농도 및 K:P비 사이의 관계를 나타낸다. 전류 효율은 용액중에 남아있는 산화되지 않는 포스페이트와 비례하여 변화되는 것으로 나타난다.

[실시예 III]

포스페이트 중에서 2.4M, 니트레이트 중에서 0.72M인 1% K₄P₂O₈을 함유하고 K:P의 비가 2.65:1인 양

극 공급액을 사용하여 실시예 I의 방법을 반복한다. 4.45볼트전위는 30℃에서 150분간 0.15A/cm²의 전류밀도를 유지시킨다. 양극액 생성물은 pH가 13.2이며, 분석결과 30% 전류 효율에 대해 칼륨 퍼옥시디포스페이트 12.6%인 것으로 나타났다.

[실시예 IV]

포스페이트 중에서 3M, 니트레이트 중에서 0.74M이며, K:P 비가 2.7:1인 양극 공급액을 사용하여 실시예 III의 방법을 반복한다. 4.07볼트 전위는 40℃에서 150분간 0.1A/cm² 전류 밀도를 유지시킨다. 양극액 생성물은 12.8의 pH를 가지며, 전류 효율 44%에 대해 11.5%칼륨 퍼옥시디포스페이트로 분석한다.

[표 I]

전류 효율에 대한 니트레이트 이온의 효과

실시예 번 호	농도 KNO ₃	전류효율*, %	생성물 * K ₄ P ₂ O ₈ , %	최종 pH
1	0.0	3.8	2.8	11.8
2	0.015	6.9	5.1	12.1
3	0.152	17.5	12.7	12.5
4	0.381	24.8	18.0	13.2

*0.15A/cm²에서 300분이 경과한후의 전체값

[표 II]

타이우리코바 등에 의한 방법의 반복

실시예 번 호	전기분해시간, 분	양극세척	전류효율, *, %	농도 * K ₄ P ₂ O ₈ , % 초기 최종
1	60	세척함	53.3	0-0.8
2	180	세척함	35.9	0-1.5
3	300	세척함	20.9	.5-2.0
4	300	세척하지않음	8.4	.9-1.6
5	300	세척하지않음	7.6	1.3-1.9

*0.036A/Cm²

[표 III]

2.5% KNO₃를 함유하는 양극액의 전류 효율

K : P비	분	pH	K ₂ P ₂ O ₇ , %	전류효율*%
2.5 : 1	0	12.08	0.0	—
	90	11.81	5.8	27.6
	180	11.63	10.1	18.9
	270	11.43	13.0	12.0
	360	11.20	14.7	6.5
				16.3평균치
2.6 : 1	0	12.32	0.0	—
	90	12.12	7.1	32.3
	180	12.06	12.3	22.9
	270	11.83	16.2	16.2
	360	11.67	18.6	9.5
				20.2평균치
2.7 : 1	0	12.66	0.0	—
	90	12.52	8.0	36.4
	180	12.48	13.6	24.3
	270	12.36	18.0	18.4
	360	12.32	20.9	11.6
				22.7평균치
2.8 : 1	0	13.04	0.0	—
	90	12.95	7.9	37.3
	180	12.91	13.7	26.5
	270	12.80	18.2	19.6
	360	12.52	21.4	12.7
				24.0평균치
2.9 : 1	0	13.57	0.0	—
	90	13.57	7.8	37.3
	180	13.70	13.6	26.8
	270	13.61	18.4	20.6
	360	13.49	22.0	15.1
				25.0평균치
3.0 : 1	0	14.47	0.0	—
	90	14.65	7.2	34.7
	180	14.58	12.1	22.8
	270	14.38	16.6	19.5
	360	14.26	20.3	15.9
				23.2평균치

*0.15A/cm².

(57) 청구의 범위

청구항 1

칼륨 양이온, 포스페이트 음이온, 양극액의 pH를 9.5 내지 14.5로 유지시키기에 충분한 양으로 존재하는 하이드록실 음이온, 및 적어도 0.015몰/l의 니트레이트 음이온으로 구성되며, 플루오라이드 또는 다른 할라이드 이온을 거의 함유하지 않는 수성 양극액을 양극실에 도입시키고; 양극액에 존재하는 이온중의 적어도 하나를 함유하며 플루오라이드 또는 다른 할라이드 이온을 거의 함유하지 않는

수성 음극액을 음극실에 도입시킨후:양극과 음극 사이에, 음극액과 양극액을 통해 전류가 흐르도록 하여 이에 따라 양극에서 포스페이트 음이온이 산화되어 퍼옥시디포스페이트 음이온이 생성되도록 하기에 충분한 전위를 가함을 특징으로 하여, 양극을 함유하는 양극실, 음극을 함유하는 음극실, 및 양극실과 음극실 사이에서의 수성액체의 실질적인 흐름을 방지하며, 실질적으로 수성이온을 통과시킬 수 있는 분리장치로 이루어지는, 하나 또는 다수의 전해조 냉서 칼륨 퍼옥시디포스페이트를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 양극액의 pH를 12 내지 14의 범위로 유지시키는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 양극액의 포스페이트 음이온 농도가 1몰 내지 4몰의 범위이며, K:P비는 2:1 내지 3.2:1인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 양극액의 포스페이트 음이온 농도가 2몰 내지 3.75몰의 범위이며, K:P비는 2.5:1 내지 3.0:1인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 양극액이 칼륨 양이온, 포스페이트 음이온, 하이드록실 음이온, 및 0.15 내지 0.8 몰/l의 니트레이트 음이온으로 구성되는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 양극액의 포스페이트 음이온 농도가 1몰 내지 4몰의 범위이며, K:P 비는 2:1 내지 3.2:1인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 양극액의 pH는 12 내지 14의 범위로 유지시키며, 양극액이 칼륨 양이온, 포스페이트 음이온, 하이드록실 음이온, 및 0.15 내지 0.8몰/l의 니트레이트 음이온으로 이루어지는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 양극액의 pH는 12 내지 14의 범위로 유지시키며, 양극액은 칼륨 양이온, 1 내지 4 몰/l의 포스페이트 이온, 및 0.15 내지 0.8몰/l의 니트레이트 이온으로 이루어지도록, K:P비가 2:1 내지 3.2:1인 방법.