

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-525160

(P2010-525160A)

(43) 公表日 平成22年7月22日 (2010.7.22)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)	
C 2 5 B	11/02	(2006.01)	C 2 5 B	11/02	3 O 1	4 K O 1 1
C 2 5 B	11/04	(2006.01)	C 2 5 B	11/04		4 K O 2 8
C 2 3 C	8/20	(2006.01)	C 2 3 C	8/20		
C 2 3 C	8/24	(2006.01)	C 2 3 C	8/24		

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2010-503497 (P2010-503497)	(71) 出願人	507128654
(86) (22) 出願日	平成20年4月17日 (2008.4.17)		インドゥストリエ・デ・ノラ・ソチエタ・
(85) 翻訳文提出日	平成21年10月1日 (2009.10.1)		ベル・アツィオーニ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/054660		イタリア国 2 0 1 3 4 ミラノ, ヴィア
(87) 国際公開番号	W02008/128957		・ピストルフィ 3 5
(87) 国際公開日	平成20年10月30日 (2008.10.30)	(74) 代理人	100140109
(31) 優先権主張番号	60/912, 501		弁理士 小野 新次郎
(32) 優先日	平成19年4月18日 (2007.4.18)	(74) 代理人	100089705
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学的用途向けの機械的に粗くした表面を有する電極

(57) 【要約】

本発明は、工業的な電気化学的用途における電極支持体として使用される金属シートの表面を粗面化する方法、及びこのような方法によって作製される電極に関する。機械的粗面化は、シートを圧延装置の2つのロール間にスキンプスすることによってもたらされ、このとき2つのローラーの少なくとも一方が、金属シートの表面への圧縮によって転写されるべき所定のプロフィール（曲線）に従ってパターン作製されている。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属シートを圧延装置の 2 つのローラー間にスキンプスすることによって、金属シートの少なくとも一方の主要表面に表面粗さ曲線パターンを刻み込むことを含み、このときローラーの少なくとも一方に、前記粗さ曲線パターンのネガティブ像が作製されている、電極支持体の製造方法。

【請求項 2】

前記表面粗さが、前記金属シートの積層方向において、及び積層方向に対する直交方向において均一である、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記 2 つのローラーに前記粗さ曲線パターンが作製されている、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記粗さ曲線パターンが、少なくとも 1 マイクロメートルの最小 R a 値と少なくとも 15 ピーク／c m のピーク周波数を含む、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記粗さ曲線パターンの前記ネガティブ像を、サンドブラस्टィング、グリットブラस्टィング、フォトエッチング、又はレーザー刻印を含む手段によって前記少なくとも一方のローラー上に作製する、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 6】

前記粗さ曲線パターンの前記ネガティブ像を、第 1 の冶金学的状態にて前記少なくとも一方のローラー上に作製し、引き続き前記パターン作製したローラーを、硬化処理によって第 2 の冶金学的状態に至らせる、請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記少なくとも一方のローラーが析出硬化スチールで造られていて、前記硬化処理が熱処理である、請求項 6 に記載の製造方法。

【請求項 8】

前記硬化処理が、窒化ガスまたは浸炭ガスの存在下にて前記少なくとも一方のローラーを加熱することを含む表面化学処理である、請求項 6 に記載の製造方法。

【請求項 9】

前記窒化ガスがアンモニアである、請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 10】

前記浸炭ガスが、メタン、一酸化炭素、及び必要に応じて C O₂ の 1 種以上を含む、請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 11】

前記硬化処理がクロムめっきを含む、請求項 6 に記載の製造方法。

【請求項 12】

前記第 2 の冶金学的状態における前記少なくとも一方のローラーの表面硬度が 300 H V より高い、請求項 6 に記載の製造方法。

【請求項 13】

前記表面硬度が 500 H V より高い、請求項 12 に記載の製造方法。

【請求項 14】

前記金属シートが、チタン、ニッケル、チタン－ニッケル合金、ステンレス鋼、クロム－ニッケル合金、パラジウム－タンタル合金、及びアルミニウム－バナジウム－スズ－チタン合金の 1 種以上を含む、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 15】

触媒層で被覆された金属支持体を含む電極であって、前記支持体が、少なくとも一方の表面上に表面粗さ曲線パターンを有する金属シートからなり、表面粗さ曲線が、前記金属シートを圧延装置の 2 つのローラー間にスキンプスすることによって作製され、このときローラーの少なくとも一方に、前記粗さ曲線パターンのネガティブ像が作製されている、

10

20

30

40

50

前記電極。

【請求項 16】

前記電極が、塩素または酸素を発生する電気化学セルにおける陽極を含む、請求項 15 に記載の電極。

【請求項 17】

前記電極が電気化学セルの水素発生陰極を含む、請求項 15 に記載の電極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学的用途向けの電極に関し、特に、電解セルにおいて使用するための金属電極に関する。 10

【背景技術】

【0002】

被覆金属電極を利用する工業的電気化学プロセスが幾つか知られている。特に適切な例としては、現在、ニッケル陰極とチタン陽極を装備したセルが使用されている塩素アルカリ電解が挙げられる。エネルギー消費量（セル電圧の一次関数である）を減らすために、ニッケル支持基材とチタン支持基材上に触媒層が施される。他の重要な電気化学プロセス例えば、水の電気分解、金属の電解採取、電気めっき、及び水処理などに対しても、同様の状況が当てはまる。殆どの電気化学反応はガスの発生（これにより、関連した触媒層が連続的な機械的応力にさらされる）を伴うので、金属基材に対するこのような層の密着性が、工業的に許容しうる実用寿命を得る上で重要な役割を果たす。当業者には周知のことであるが、触媒層の密着性は、支持基材（以後“受け入れ表面（accepting surface）”と呼ぶ）の表面粗さ曲線に強く関係しており、粗さは、主に定着用（anchoring）要素として作用している。 20

【0003】

技術文献によれば、受け入れ表面に粗さを付与するための、幾つかのタイプの処理が開示されている。1つの手順は、サンドブラastingやグリットブラastingからなり、このときサンドもしくは金属グリットを含む高圧空気の衝突ジェットによって（すなわち乾燥サンドブラastingによって）、あるいはサンドもしくは金属グリットを含む高圧水の衝突ジェットによって（すなわち湿潤サンドブラastingによって）金属表面が 30 研磨される。これらの処理により、金属構造物中に相当量のエネルギーが注入され、必然的に内部応力が生じる。薄い金属シート（例えば 1 mm 未満の厚さ）が使用される場合、内部応力は変形を引き起こしやすく、必然的に平面性が失われる。このため、乾燥ブラastingや湿潤ブラastingは、比較的厚いシートにしか適用することができない。しかしながら、厚いシートを使用すると、機械的なブラastingがかなりの硬度アップを引き起こし、触媒層が施されるときに亀裂が生じることがある。この方法のさらなる欠点は粗さ曲線の特性によって表わされ、この粗さ曲線は制御するのが困難であり、幾つかの生成パラメーター、例えば、サンドもしくはグリットの粒度分布、ノズルの寸法、空気もしくは水の圧力、及び表面に対するジェットの角度などの組み合わせに依存する。受け入れ表面はさらに、サンドブラastingもしくはグリットブラastingがいったん完了 40 すると、金属に衝突した粒子によって汚染されやすく、このことが触媒層の密着性に悪影響を及ぼす。最後に、サンドストックもしくはグリットストックは、粒径が減少したら（この結果、研磨効率が低下する）、ある特定の使用時間後に排出しなければならない。処理された金属支持体の研磨済み粒子で汚染されているサンドもしくはグリットの廃棄は、難しい問題があり且つコストがかかる。

【0004】

当業界に公知の他の手法としては、先ず HCl 中でエッチングしてからサンドブラastingもしくはグリットブラastingを行う；熱処理してからエッチングを行う；及び、金属やセラミック酸化物をメルトスプレーする（melt spraying）（この後に粗い層が成長する）；などがある。しかしながら、これら手法のいずれもが、それぞれに関連した 50

欠点を有する。

【0005】

従って、前処理された表面の清浄度が不十分である（触媒層の密着性に悪影響を及ぼす）；付与された粗さの程度を予め規定することが難しい；工業生産品の同じサンプル間及び異なったサンプル間での受け入れ表面の品質の再現性がない；ならびに、消耗したサンドストックもしくはグリットストック及び使用済みエッチング浴廃棄にコストがかかる；という不都合を避けつつ受け入れ表面を前処理する方法を提供するのが望ましい。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ある実施態様においては、本発明は、圧延装置の2つのローラー（ローラーの少なくとも一方に、表面粗さ曲線のパターンのネガティブ像が形成されている）間に金属シートをスキンプスする(skin-passing)ことによって、金属シートの少なくとも一方の主要な表面に表面粗さ曲線のパターンを刻み込むこと(imprinting)を含む、電気化学的用途向けの電極支持体を製造するための方法に関する。

【0007】

他の実施態様においては、本発明は、触媒層で被覆された金属支持体を含む工業的な電気化学的用途向けの電極に関し、ここで前記支持体は、圧延装置の2つのローラー（ローラーの少なくとも一方に、表面粗さ曲線のパターンのネガティブ像が形成されている）間に金属シートをスキンプスすることによってもたらされた表面粗さ曲線のパターンが刻み込まれた金属シートを含む。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の説明を分かりやすくするため、下記の用語は以下のような意味を有するものとする。

【0009】

“ある1つの(a)”又は“ある1つの(an)”という用語は、該実体の1つ以上を表わしている〔例えば、“ある1つの陽極(an anode)”とは、1つ以上の陽極（少なくとも1つの陽極）を表わしている〕。従って、“ある1つの(a)”もしくは“ある1つの(an)”、“1つ以上の(one or more)”、及び“少なくとも1つの(at least one)”は、ここでは区別なく使用することができる。さらに留意しておかなければならないことは、“含む(comprising)”、“含む(including)”、及び“有する(having)”も区別なく使用できるという点である。さらに、“～の1つ以上から選択された”化合物とは、そのあとに記載のリスト中の化合物の1つ以上を表わしており、2つ以上の化合物の混合物（すなわち組み合わせ物）も含む。

【0010】

“ネガティブ像(negative image)”とは、突起と窪みの実質的に同じ幾何分布、及び規則性と再現性に関して同じ特質を有する鏡像であると定義される。“ネガティブ像”は、平均粗さの同じ絶対値で特徴づけることはできない。なぜなら、機械的な転写プロセスにおける受け入れ表面についてある程度の弾性戻りを考慮しなければならないからである。

【0011】

当業者には周知のことであるが、電気エネルギー消費量は、主としてセル電圧を低下させることによって減少する。セル電圧の低下は、必要とされる電気化学プロセス、例えば、水素、塩素、又は酸素の発生を促進できる適切な触媒層を陽極及び／又は陰極にもたらしことによって達成することができる。本発明は、電気化学セルにおける陽極もしくは陰極として取り付けようとする電極の支持体として使用される金属シートを前処理するための方法に関し、このとき電気エネルギー消費量をできるだけ少なくすることが極めて重要である。

【0012】

10

20

30

40

50

ある実施態様においては、本発明は、2つのローラーで構成される圧延装置中で金属シートをスキンプスすることによってパターンプロフィール（曲線）を機械的に転写することを含む、金属シート電極支持体の受け入れ表面に所定の粗さ曲線を付与するための方法に関する。金属シートに施される粗さ曲線は、圧延装置の少なくとも一方のローラーの表面にそのネガティブ像をもたらすことによってあらかじめ規定される。

【0013】

本発明の方法においては、粗面化しようとする受け入れ表面は、電気化学プロセスのための電極の不活性支持体として使用するのに適した任意の金属で造られていてよい。塩素アルカリ電解、金属の電解採取、電気めっき、電気塩素化（electrochlorination）、及び水の電気分解の場合、最も一般的に使用されている物質としては、ステンレス鋼、ニッケル、及びチタンがある。さらに、クロム－ニッケル合金〔インコロイ（登録商標）、インコネル（登録商標）、及びハステロイ（登録商標）の商標で市販されている〕、0.2%パラジウム／5%タンタル、及びアルミニウム－バナジウム－スズ－チタン合金を含めた金属合金も使用できる。インコロイとインコネルはインコ社の登録商標であり、ハステロイはヘインズ社の登録商標である。

【0014】

触媒層は、白金、ルテニウム、パラジウム、及びロジウム等の貴金属、ならびにこれら金属の合金や酸化物、炭化物、窒化物、炭素窒化物、ホウ化物、及びケイ化物を含み、これらの物質は、ガルバニ法や適切な前駆体含有するペイントの熱分解法（300℃～600℃の範囲の温度にて多段階で行われる）を含めた、当業界に周知の方法によって支持体の受け入れ表面に施すことができる。各段階に対し、熱硬化は、一般には数分の持続時間を有し、任意の最終熱処理が1時間以上になることがある。

【0015】

これらのタイプの電極の性能が、いろいろある特性のうちで、受け入れ表面に対する触媒層の密着性に依存するのは明らかであり、この密着性は、どのタイプの金属もしくは合金を選択するかに関係なく、受け入れ表面の多くの特性（特に、清浄度と表面粗さの程度）の関数である。清浄度に関して言えば、受け入れ表面に衝突した異物が溶解して、被覆工程時に触媒層中に拡散していき、このため電気化学的性能が低下する恐れがあり、そしてさらには、層の密着性（粗さ曲線に強く関係している）に影響を及ぼすことさえある。従って清浄化表面は、機械的クリーニング、化学的もしくは電解脱脂、又は他の化学的クリーニング操作の1つ以上を含めた、清浄な金属表面を達成するための、当業界に周知の処理のいずれかによって得ることができる。

【0016】

粗さ曲線のピーク－谷高さ（peak-to-valley height）は、触媒層の密着性に影響を及ぼす重要なパラメーターの1つであり、そしてさらなるパラメーターは、例えば2つの方向（例えば、粗面化しようとする金属シートの積層方向とそれに直交する方向）に沿って測定される長さ単位当たりのピーク（又は谷）の平均数である。ピーク－谷高さは、平均的な表面レベルからの絶対偏差の算術平均として表わされる平均粗さ（Ra）によって定量化される。ある実施態様においては、触媒層の密着性の大幅な低下を防ぐには、1マイクロメートル（ μm ）という最小Ra値が必要である、ということが見出された。他の実施態様においては（例えば酸素発生電極の場合）、Ra値を5マイクロメートル以上というより高い値にすることで、所望の密着性が確実に得られ、電気化学反応が起こる特定の活性エリアの増大がもたらされる。言い換えると、局所的な有効電流密度を減少させるために活性エリアを増大させており、このことは、局所的なガス発生が減少すること、及び触媒層に加わる機械的応力がより低くなることを示している。単位長さ当たりの平均ピーク数又は谷数（或いはピーク周波数）は、金属シート支持体の積層方向に沿って、及びそれに直交する方向にそって、実測1cm当たり少なくとも15ピークを含む。

【0017】

本発明のある実施態様によれば、上記した受け入れ表面の粗さ特性は、シートを圧延装置にて2つのローラー（少なくとも一方のローラーに、適切な粗さ曲線のパターンが形成

されている)間にスキンプスすることによってもたらされる。施そうとする選定粗さ曲線のネガティブ像が、サンドブラस्टینگ、グリットブラस्टینگ、フォトエッチング、及びレーザー刻印(laser inscribing)を含めた種々の方法によって少なくとも一方のローラーの表面に作製される(このようなパターンは、金属シートに対して選定された粗さ曲線のネガティブ像を表わしている)。ある実施態様において、シートの両側を粗面化しなければならないときは、それに従って両方のローラーにパターンが作製される。他の実施態様において、制御された粗さ曲線が一方の側だけに必要とされるときは、一方だけパターン作製されたローラーが、平滑なローラーと連携して使用される。表面突起のピーク-谷の大きさ等の、粗さ曲線の一般的なパラメーターが重要である場合は、サンド法やグリット法を適用することができる。

10

【0018】

ピークと谷のある特定の形状(例えば、正方形を底とする角錐)又は他の特定の形状が求められる場合は、フォトエッチング法やレーザー刻印法を適用することができる。少なくとも一方のパターン作製されたローラーのプロフィール(曲線)パターンが、圧縮によって金属シートに転写されると、関連したプロフィール(曲線)パターンの形状特徴が金属シートに転写され、従って金属シートに付与された粗さ曲線の特性が、工業的な製造プロセス時に、同じシート内および種々のシート間にて完全に再現可能である。

【0019】

Ra値に関して言えば、2つのローラー間でスキンプスすると、通常は、少なくとも一方のパターン作製ローラーのRa値の60~80%の範囲であるRa値(この値は、受け入れ表面の特質と冶金学的状態によって大きく影響される)を特徴とする粗さ曲線がもたらされる、ということが見出された。金属シートに対して所望のRa値を得るためには、必要に応じて、圧延装置にて1回より多いスキンプス(例えば、2回もしくは3回のパス)を行ってよい。さらに、両方のローラーに同じ粗さ曲線パターンが作製されている場合は(すなわち、同じRaとピーク周波数、及びピークと谷の母集団の同じ分布、を有するパターンが作製されている場合は)、金属シートは、スキンプス操作から完全にフラットな状態出てくる(対称粗面化)、ということも見出された。金属シートに対称粗面化が利用されるときは、平面性も保持され、このとき触媒層の利用に対して必要とされる熱サイクルの後でも重大な変形は起こらない。この結果は、粗面化しようとする金属シートが薄い金属シート(例えば0.5mm以下の厚さを有するシート)である場合に特に重要である。当業者には周知のことであるが、このタイプのシートは、サンドブラस्टینگやグリットブラस्टینگによって触媒層の最良の密着性を確実に得るのに必要な粗面化処理に付することができない。なぜなら、加圧ブラस्टینگジェットのエネルギにより深刻な変形が引き起こされ、この変形は、触媒層の利用に付きものの熱処理時に増大するからである。必要な粗さ曲線を得るのは、侵食性浴中への薄い金属シートの長期間の浸漬を必要とするエッチング処理によってのみ可能である。これらの手順は、しばしば受け入れられない薄さという不都合をもたらし、この薄さのためにシートの強度が弱くなり、このため取り扱いが困難となり、浴の消耗が速くなり、これを廃棄するためのコストが大幅に増える。

20

30

【0020】

種々のロットの金属シートを機械的に粗面化することでもたらされる実際的な経験から、ローラーのプロフィール(曲線)パターンがスキンプスの操作時に摩耗し、このとき摩耗速度は、ローラーのパターンプロフィール(曲線)を転写するのに必要とされる圧縮時に、金属シートにおいて引き起こされる表面硬度増大の程度の一次関数である、ということが分かった。例えば、積層方向と直交方向に沿って、30マイクロメートルのRa値と40ピーク/cmのピーク周波数とを特徴とする粗さ曲線を有するローラーを使用する、0.5mm厚さのニッケルシート200(UNS N02200)のスキンプスにおいては、ピッカース硬度が、供給されたままの焼きなましシートの120HVから165HVまで増大した。ASTM B265によるグレード1チタンの0.5mmシートをスキンプスしたときも、同様の挙動が認められた。

40

50

【0021】

さらに、ローラーの表面硬度が適度に高ければ、ローラーの耐用年数を、工業生産の経済性に従って要求されるように実質的に増大させることができる、ということも見出された。硬い表面への粗さ曲線の刻み込みは困難であるので、ローラーのパターニングは、多段階の手順によって得るのが好ましい、ということがわかった。ある実施態様においては、第1の工程において、ローラーの構成材料が、十分に低い硬度値を有する第1の冶金学的状態にある間に、選択した粗さパターンを刻み込み、そして第2の工程において、ローラーの構成材料を、表面硬度をより高い値にアップさせる第2の冶金学的状態に至らせる。ある実施態様においては、第2の冶金学的状態の表面硬度は300HV以上、そして他の実施態様においては500HV以上であり、従ってスキンプラス操作の摩耗作用はほとんど無視しうるものとなる。このような結果は、当業者に周知の多くの方法にて達成することができる。あらかじめ施されている粗さ曲線パターンに影響を及ぼすことなくローラーの表面硬度を高めるための適切な手段としては、ローラーに対する適切な熱処理、クロムめっき、又は化学的処理などがあるが、これらに限定されない。硬度を高めるための熱処理は、析出硬化スチール、例えば、UNS S13800、S14800、S15700、S17400、及びS17700で造られたローラーに対して特に使用できる。これらのスチールは、粗さ曲線パターンの刻み込み時に固溶体中に保持することができて（低硬度状態）、次いで適切な熱処理〔この熱処理により、微粒子が固体構造物内に分散された状態で形成される（高硬度状態）〕によって析出させることができる元素（例えば、アルミニウムやニオブ等）を含む。

【0022】

所望のレベルの硬度を得るためのもう一つのオプションは、適切に拡散させた元素、特に、炭素及び／又は窒素をローラーの表面に多く含有させる、という化学的処理である。この結果は、ローラーを、浸炭ガス（例えば、メタン、一酸化炭素含有混合物、又はアンモニア等の窒化用ガス）の存在下にて適切な温度で処理することによって得ることができる。ローラーはさらに、適切な厚さのクロムめっき（粗さ曲線に過度に影響を及ぼすことなく、必要な耐摩耗特性を付与することができる）によって硬化させることもできる。

【0023】

所望の粗さパターンを有するローラーが適切な方法でいったん作製されれば、ローラーを適切な圧延装置中に取り付けることができ、実質的に同等の粗さ曲線を有する、機械的に粗面化された金属シートを容易に製造することができる。全体の操作を製造用の圧延装置にて行うことができ、従って高度に再現性のある所定の表面粗さ曲線を有する金属シートを電極メーカーに提供することができ、この結果、実質的に単純化された、かなり低コストのプロセスが得られる。

【実施例】

【0024】

実施例1

ニッケル200（UNS N02200）のサンプルシート（厚さは？）を、析出硬化スチールで造られた一対（具体的には2？）のパターン作製ローラーに500トンの圧力にてスキンプラスした。ローラーを圧延装置に据え付ける前に、鉄砂利（iron gravel）GL18で、加圧空気を使用して適切な流量（正確な流量が分かっているのか？）にてブラッシングすることによって、ローラーに粗さ曲線パターンを作製した。ホームメル（Hommel）T1000Cメカニカルプロフィールメーター〔ホームメルヴェルク（Hommelwerk）GmbH製〕を使用して、2つの方向（すなわち、シートの積層方向とそれに直交する方向）に沿って粗さ曲線パターンを測定した。このパターンは、21マイクロメートルというRa値と、18ピーク／cmというピーク周波数とを特徴とした。粗面化工程の後、熱処理によってローラーを硬化させてからHVを測定し、390というHV値が得られた。ローラーのプロフィール（曲線）パターンを再びチェックし、Ra値とピーク周波数の有意な変化は検出されなかった。

【0025】

スキンプスした後、ニッケルシートのR aとピーク周波数はそれぞれ、15マイクロメートル及び17ピーク/cmであった。シートの表面全体に対して30cmの距離で測定を繰り返し、R a値とピーク周波数の偏差は無視しうる程度であった。はっきりと認められるほどの厚さの減少は検出されなかった。

【0026】

実施例2

A S T M B 2 6 5によるグレード1チタンの0.5mmシートを、表面硬化スチールで造られた一對（具体的には2?）のパターン作製ローラーを取り付けた、実施例1の場合と同等の圧延装置に500トンの圧力にてスキンプスした。ローラーを圧延装置に据え付ける前に、鉄砂利G L 1 8で、加圧空気を使用して適切な流量（正確な流量が分かっているのか?）にてブラスティングすることによって、ローラーに粗さ曲線パターンを作製した。ホムメルT 1 0 0 0 Cメカニカルプロフィールメーター〔ホムメルヴェルクG m b H製〕を使用して、2つの方向（すなわち、シートの積層方向とそれに直交する方向）に沿って粗さ曲線パターンを測定した。このパターンは、40マイクロメートルというR a値と、60ピーク/cmというピーク周波数とを特徴とした。粗面化工程の後、一酸化炭素と二酸化炭素との混合物を含む浸炭雰囲気での表面化学処理によってローラーを硬化させた。処理完了後に硬度値を測定し、430HVの値が得られた。ローラーの粗さ曲線パターンを再びチェックし、R a値とピーク周波数の有意な変化は検出されなかった。

【0027】

スキンプスした後、チタンシートのR aとピーク周波数はそれぞれ、28マイクロメートル及び57ピーク/cmであった。シートの表面全体に対して20cmの距離で測定を繰り返し、R a値とピーク周波数の偏差は無視しうる程度であった。厚さの減少は検出されなかった。

【0028】

実施例3

実施例1のニッケルシートと実施例2のチタンシートから35cm×35cmのサイズのサンプルをカットし、下記のように触媒層で活性化させた。

【0029】

先ずニッケルサンプルを、清浄化のために、10%塩酸中にて80℃で2分間酸洗い処理に付した。三塩化ルテニウムと二塩化ニッケルを含む水溶液を塗布し、引き続き強制空気循環オープン中にて熱分解することによって、酸化ルテニウムと酸化ニッケルとが混ざり合った触媒層を施した。塗布工程と熱分解工程を、12g/m²の貴金属組み込み量が得られるまで5回繰り返した。活性化させたサンプルをクーポンにカットした。ランダムに選定したクーポン（枚数は?クーポンのサイズが分かっているのか?）を、電極の工業生産に対する品質基準として一般的に使用されている、当業者に周知の“スコッチテープ試験”（これに対するA S T M基準はあるのか?）に従って、接着テープを使用して接着試験に付した。全ての場合において満足できる結果が得られた（この基準に従って何が満足できるのか?）。残りのクーポンを、実験用の塩素アルカリ膜セルにおける陰極として据え付け、8000A/m²の電流密度にて90℃で作動させた。10ヶ月連続作動させた後、セルからクーポンを抜き取り、再びスコッチテープ試験に付して満足できる結果を得た。

【0030】

チタンサンプルを、清浄化のために、15%塩酸中にて90℃で3分間酸洗い処理に付した。三塩化ルテニウムと四塩化チタンを含む水溶液を塗布し、引き続き強制空気循環オープン中にて熱分解することによって、酸化ルテニウムと酸化チタンからなる触媒層を施した。塗布工程と熱分解工程を、13g/m²の貴金属組み込み量が得られるまで7回繰り返した。活性化させたサンプルをクーポンにカットした。ランダムに選定した幾つかのクーポンを、上記のようにスコッチテープ試験に付し、全ての場合において十分に満足できる結果が得られた。残りのクーポンを、電気塩素化未分割セルにおける陽極として据え付け、3%塩化ナトリウム水溶液中において2000A/m²の電流密度にて30℃で作

動させた。400時間連続作動させた後、セルからクーポンを抜き取り、再びスコッチテープ試験に付して満足できる結果を得た。

【0031】

上記の説明によって本発明が限定されると理解すべきではない。本発明は、本発明の要旨を逸脱することなく種々の実施態様に従って実施することができ、本発明の要旨は、添付した特許請求の範囲によってのみ規定される。

【手続補正書】

【提出日】平成21年2月18日(2009.2.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属シートを圧延装置の2つのローラー間にスキンプスすることによって、金属シートの少なくとも一方の主要表面に表面粗さ曲線パターンを刻み込むことを含み、このときローラーの少なくとも一方に、前記粗さ曲線パターンのネガティブ像が作製されている、電解セルのガス発生電極支持体を製造するための方法。

【請求項2】

前記表面粗さが、前記金属シートの積層方向において、及び積層方向に対する直交方向において均一である、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

前記2つのローラーに前記粗さ曲線パターンが作製されている、請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】

前記粗さ曲線パターンが、少なくとも1マイクロメートルの最小Ra値と少なくとも15ピーク/cmのピーク周波数を含む、請求項2に記載の製造方法。

【請求項5】

前記粗さ曲線パターンの前記ネガティブ像を、サンドブラスティング、グリットブラスティング、フォトリソグラフィ、又はレーザー刻印を含む手段によって前記少なくとも一方のローラー上に作製する、請求項1に記載の製造方法。

【請求項6】

前記粗さ曲線パターンの前記ネガティブ像を、第1の冶金学的状態にて前記少なくとも一方のローラー上に作製し、引き続き前記パターン作製したローラーを、硬化処理によって第2の冶金学的状態に至らせる、請求項5に記載の製造方法。

【請求項7】

前記少なくとも一方のローラーが析出硬化スチールで造られていて、前記硬化処理が熱処理である、請求項6に記載の製造方法。

【請求項8】

前記硬化処理が、窒化ガスまたは浸炭ガスの存在下にて前記少なくとも一方のローラーを加熱することを含む表面化学処理である、請求項6に記載の製造方法。

【請求項9】

前記窒化ガスがアンモニアである、請求項8に記載の製造方法。

【請求項10】

前記浸炭ガスが、メタン、一酸化炭素、及び必要に応じてCO₂の1種以上を含む、請求項8に記載の製造方法。

【請求項11】

前記硬化処理がクロムめっきを含む、請求項6に記載の製造方法。

【請求項12】

前記第 2 の冶金学的状態における前記少なくとも一方のローラーの表面硬度が 3 0 0 H V より高い、請求項 6 に記載の製造方法。

【請求項 1 3】

前記表面硬度が 5 0 0 H V より高い、請求項 1 2 に記載の製造方法。

【請求項 1 4】

前記金属シートが、チタン、ニッケル、チタン－ニッケル合金、ステンレス鋼、クロム－ニッケル合金、パラジウム－タンタル合金、及びアルミニウム－バナジウム－スズ－チタン合金の 1 種以上を含む、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 1 5】

触媒層で被覆された金属支持体を含む電解セルのガス発生電極であって、前記支持体が、少なくとも一方の表面上に表面粗さ曲線パターンを有する金属シートからなり、表面粗さ曲線が、前記金属シートを圧延装置の 2 つのローラー間にスキップすることによって作製され、このときローラーの少なくとも一方に、前記粗さ曲線パターンのネガティブ像が作製されている、前記電極。

【請求項 1 6】

前記電極が、塩素または酸素を発生する電気化学セルにおける陽極を含む、請求項 1 5 に記載の電極。

【請求項 1 7】

前記電極が電気化学セルの水素発生陰極を含む、請求項 1 5 に記載の電極。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/054660

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. B21B1/22	C25B11/00	C25B11/02 H01M4/66 H01M4/70
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B21B C25B H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005 199190 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 28 July 2005 (2005-07-28) abstract	1-15
X	JP 63 148542 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 21 June 1988 (1988-06-21) abstract	1-15
A	US 5 346 385 A (MCALEAVEY MIKE [US]) 13 September 1994 (1994-09-13)	
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *G* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 July 2008		Date of mailing of the international search report 25/07/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gregg, Nicholas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/054660

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2005199190	A	28-07-2005	NONE	
JP 63148542	A	21-06-1988	NONE	
US 5346385	A	13-09-1994	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100104374

弁理士 野矢 宏彰

(74)代理人 100147577

弁理士 大川 宏志

(72)発明者 ディ・フランコ, ディノ・フロリアーノ

アメリカ合衆国オハイオ州44143, メイフィールド・ビレッジ, ゾーン・レーン 553

Fターム(参考) 4K011 AA06 AA13 AA21 AA22 AA32 CA04 DA01 DA06

4K028 AA01 AA02 AB01 AB02 AC08