(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0085476
(43) 공개일자 2010년07월29일

(51) Int. Cl.
C25B 11/08 (2006.01) *C25B 1/26* (2006.01)
C02F 1/467 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0004773
(22) 출원일자 2009년01월20일
심사청구일자 2009년03월26일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전 유성구 장동 171번지
(72) 발명자
이규환
경남 창원시 반림동 현대아파트 112동 1006호
장도연
경상남도 김해시 장유면 대청리 갑오마을부영아파트 608동 1406호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이윤원

전체 청구항 수 : 총 16 항

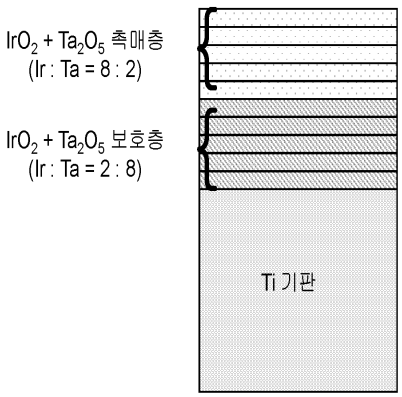
(54) 차아염소산 살균수 발생용 복합귀금속산화물 전극 및 그 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 차아염소산 살균수 발생용 복합귀금속산화물 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 전기를 통전하도록 전극을 구성하는 기판과 상기 기판을 보호함과 동시에 통전을 촉진시키도록 상기 기판에 코팅된 코팅층으로 이루어지며, 상기 코팅층은 상기 기판을 외부 부식성 환경에 의한 부식손상 및 상기 코팅층의 밀착성을 증진시켜 내구성을 부여하기 위해 설치된 하나 이상의 보호층과, 상기 기판의 통전을 촉진시키고 차아염소산 발생효율을 높이도록 상기 보호층 위에 설치된 하나 이상의 촉매층으로 이루어지며, 상기 보호층은 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)가 20 ~ 50: 80 ~ 50 몰중량의 비율로 혼합되어 이루어지고, 상기 촉매층은 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)가 80 ~ 50: 20 ~ 50 몰중량의 비율로 혼합되어 이루어지는 것을 포함하는 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극 및 그 제조방법에 관한 것이다.

상술한 본 발명은 전극기판에 귀금속 산화물인 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)를 수백회의 실험을 거쳐 얻은 최적의 비율로 코팅하여 보호층과 촉매층을 형성하여 전극을 형성함으로써 양극에서의 차아염소산 발생 효율이 극대화되고 전극의 보호층과 촉매층의 밀착성이 우수하여 전극의 내산화성과 내구성이 뛰어나다. 또한, 차아염소산 발생의 핵심인 코팅물질의 조성이 최적으로 제어되고 고밀착성을 나타내는 양극을 개발할 수 있으므로 제조 단가를 획기적으로 낮추었다. 또한, 본 발명은 대량 급식시설을 대상으로 살균수로 사용되는 차아염소산 발생에 활용할 전극소재를 개발하고 최적인 제조 공정을 확립함으로써 경제적, 사업적인 이득이 현저하다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

이주열

경상남도 김해시 장유면 무계리 포스터 더샾 아파트 104동 1102호

이상열

경상남도 김해시 장유면 관동리 부영 e-그린아파트 101동1205호

정용수

경상남도 창원시 남양동 성원1차아파트 104동 306호

임동찬

경상남도 창원시 창원대로 531 재료연구소 3219

김만

경상남도 창원시 가음정동 13-3 기계연구원아파트 405

특허청구의 범위

청구항 1

전기를 통전하도록 전극을 구성하는 기판과 상기 기판을 보호함과 동시에 통전을 촉진시키도록 상기 기판에 코팅된 코팅층으로 이루어지며,

상기 코팅층은 상기 기판을 외부 부식성 환경에 의한 부식손상 및 상기 코팅층의 밀착성을 증진시켜 내구성을 부여하기 위해 설치된 하나 이상의 보호층과, 상기 기판의 통전을 촉진시키고 차아염소산 발생효율을 높이도록 상기 보호층 위에 설치된 하나 이상의 촉매층으로 이루어지며,

상기 보호층은 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)가 20 ~ 50: 80 ~ 50 몰중량의 비율로 혼합되어 이루어지고,

상기 촉매층은 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)가 80 ~ 50: 20 ~ 50 몰중량의 비율로 혼합되어 이루어지는 것을 포함하는 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극은 보호층이 상기 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)의 합 100 몰중량부에 대하여 루테늄옥사이드(RuO_2) 또는 틴옥사이드(SnO_2) 10 ~ 50 몰중량부를 더 혼합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극은 촉매층이 상기 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)의 합 100 몰중량부에 대하여 루테늄옥사이드(RuO_2) 또는 틴옥사이드(SnO_2) 10 ~ 50 몰중량부를 더 혼합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극은 단일 조성의 보호층과 단일 조성의 촉매층을 갖는 이중구조 또는 복수 조성의 보호층과 복수 조성의 촉매층을 갖는 경사조성 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 보호층은 이리듐옥사이드(IrO_2) : 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)가 20 : 80 부터 50 : 50 몰중량의 비율 범위 내에서 순차적으로 다른 비율로 형성된 다수의 보호층의 결합으로 이루어진 것을 특징으로 하는 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 보호층의 갯수는 1 ~ 80개인 것을 특징으로 하는 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 촉매층은 이리듐옥사이드(IrO_2) : 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)가 80 : 20 부터 50 : 50 몰중량의 비율 범위 내에서 순차적으로 다른 비율로 형성된 다수의 촉매층의 결합으로 이루어진 것을 특징으로 하는 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 촉매층의 갯수는 1 ~ 80개인 것을 특징으로 하는 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극은 양극 또는 음극인 것을 특징으로 하는 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극.

청구항 10

전기를 통전하도록 전극을 구성하는 기판과 상기 기판을 보호함과 동시에 통전을 촉진시키도록 상기 기판에 코팅된 코팅층으로 이루어지며,

상기 코팅층은 상기 기판을 외부 부식성 환경에 의한 부식손상 및 상기 코팅층의 밀착성을 증진시켜 내구성을 부여하기 위해 설치된 하나 이상의 보호층과, 상기 기판의 통전을 촉진시키고 차아염소산 발생효율을 높이도록 상기 보호층 위에 설치된 하나 이상의 촉매층으로 이루어진 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극 제조방법으로서,

상기 기판을 알칼리용액으로 탈지하는 단계;

상기 탈지된 기판을 수산용액으로 에칭하는 단계;

상기 에칭된 기판을 물로 세척하는 단계;

상기 세척된 기판을 보호층 또는 촉매층 코팅액으로 침적, 브러싱, 롤코팅, 또는 스프레이하여 코팅하는 단계;

상기 코팅된 기판을 건조시키는 단계; 및

상기 건조된 기판을 열처리하는 단계;를 포함하는 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 보호층 코팅액은 이리듐(Ir) 용액 : 탄탈륨(Ta) 용액을 20 : 80 부터 50 : 50 중량비 범위 내에서 순차적으로 다른 비율로 혼합하여 형성되는 것을 특징으로 하는 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 촉매층 코팅액은 이리듐(Ir) 용액 : 탄탈륨(Ta) 용액을 80 : 20 부터 50 : 50 중량비 범위 내에서 순차적으로 다른 비율로 혼합하여 형성되는 것을 특징으로 하는 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극 제조방법.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 이리듐(Ir) 용액은 헥사클로로이리듐산(H_2IrCl_6) 0.02 ~ 5.0M, 라벤더오일

50 ~ 800ml/l, 테레핀오일 20 ~ 200ml/l 및 이소프로필 알콜 200 ~ 980ml/l를 포함하는 것을 특징으로 하는 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극 제조방법.

청구항 14

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 탄탈륨(Ta) 용액은 펜타클로로탄탈륨($TaCl_5$) 0.02 ~ 5.0M, 라벤더오일 50 ~ 800ml/l, 테레핀오일 20 ~ 200ml/l 및 이소프로필 알콜 200 ~ 980ml/l를 포함하는 것을 특징으로 하는 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극 제조방법.

청구항 15

이리듐(Ir) 용액과 탄탈륨(Ta) 용액의 비율을 A:B 몰중량로 함으로써 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)의 몰중량의 비율을 A:B로 만드는 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)로 이루어진 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 A:B의 비율은 20 ~ 80 : 80 ~ 20 인 것을 특징으로 하는 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 차아염소산 살균수 발생용 복합귀금속산화물 전극 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 전극기판에 귀금속 산화물인 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)를 수백회의 실험을 거쳐 얻은 최적의 비율로 코팅하여 보호층과 촉매층을 형성하여 전극을 형성함으로써 양극에서의 차아염소산 발생 효율을 극대화되고 전극의 보호층과 촉매층의 밀착성이 우수하여 전극의 내산화성과 내구성이 뛰어난 차아염소산 살균수 발생용 복합귀금속산화물 전극 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 국민소득이 증가하면서 사람들의 삶의 질을 향상시키기 위한 제반 활동에 많은 관심을 가지게 되었으며, 특히 환경 및 건강문제에 많은 관심을 나타내고 있다. 상수원은 실제 생활환경에서 음용 및 세척 등에 광범위하게 사용되면서 국민건강에 직접적으로 영향을 주는 환경이다. 수인성 세균, 각종 박테리아나 바이러스 등은 상수원의 오염으로 번식이 증가하고 있는 추세이기 때문에 이에 따른 질병의 유발 가능성이 항상 잔존하고 있다. 특히 급식시설의 대형화와 더불어 수년 전부터 발생이 증가추세에 있는 집단 식중독 사고도 세척 및 음용수의 오염이 간접적 원인이 될 수 있음을 시사하고 있다. 따라서 안전성 있는 음용수의 확보와 공중보건의 증진을 위해서 물의 소독관리는 매우 중요하다.

[0003] 현재 상수원의 가장 일반적인 소독 방법으로는 염소 소독을 꼽을 수 있다. 염소는 미생물 세포막의 투과성을 변화시킴으로써 미생물을 살균하거나 불활성화 시킨다. 염소소독은 오랫동안 상수원의 일반적인 살균방법으로 활용되었지만, 염소 처리에 수반되어 형성되는 THM(Trihalomethane)이 암을 유발하는 원인이라는 발표 때문에 염소 소독방법을 재검토하려는 움직임이 있으며 염소 소독에 따른 음용수의 냄새 때문에 상수도 물을 직접 음용수로 사용하는 사람은 거의 없다. 환경부에서도 염소 소독의 부작용을 최소화하기 위하여 '수도시설의 청소 및 위생관리 등에 관한 규칙' 개정안을 마련하여 수돗물 잔류염소 농도 기준을 현행 0.2mg/ℓ 이상에서 0.1mg/ℓ 이상으로, 결함잔류염소의 경우 1.5mg/ℓ에서 0.4mg/ℓ이상으로 조정하기로 하였다. 한편 일본과 프랑스 등 외국

의 경우 수돗물의 잔류염소 농도는 0.1mg/ℓ로 우리나라보다 낮게 규정하고 있다.

[0004] 다음에는 대체 소독방법에 관해 설명한다. 투입 염소농도의 감소는 곧바로 소독효과의 감소를 유발하는데 특히 옥내배관의 경우 미생물에 의한 점질 물질이 배관 내에 부착되어 낮은 농도의 염소농도에서는 소독효과를 기대하기 어렵다. 이에 따라 염소 소독을 대체할 수 있는 대체 소독법이 활발히 연구되고 있다. 현재 소개되고 있는 대체 소독법으로 오존(O_3), 자외선(UV), 이산화염소(ClO_2), 차아염소산나트륨(NaOCl) 소독법 등이 있다.

[0005] 오존 소독법은 오존의 잔류시간이 짧아 안전성 확보가 어렵고 전체 급수 설비에 균일하게 전달되지 않는다는 단점을 가지고 있다.

[0006] 자외선 소독법은 잔류효과가 없고 UV광이 투과되지않는 바이오 필름(biofilm)에서는 세균이 서식할 수 있기 때문에 전체급수 소독에는 적합하지 않아 소규모 소독용도로만 이용이 되고 있다.

[0007] 이산화염소 소독법은 기존 염소 소독제에서의 THM(Trihalomethane) 발생문제가 없고, 부식성이 없으며 세균이 포함된 바이오 필름(biofilm)을 투과하여 파괴하기 때문에 비교적 효과적이다. 또한 클로로페놀 혹은 할로겐화된 탄화수소 등과 같은 염소 유기 화학물도 생성되지 않는 장점이 있다. 다만 이산화염소 자체가 불안정하여 저장이나 운반이 불가능하여 사용현장에서 생산하여 사용할 수 밖에 없어 부대설비가 필요하며 수용성 유독가스이기 때문에 누설방지 대책이 필요하다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은 상기 염소소독에서의 THM(Trihalomethane) 발생, 이산화염소 소독에서 이산화염소 자체가 수용성 유독가스인 점, 오존 소독법의 균일하지 못한 전달성, 자외선 소독법에서의 세균 서식 가능성 등의 문제를 전극을 이용하여 인체 유해성이 없고 살균력이 우수한 차아염소산 살균수를 생성하여 해결한 것으로서, 전극기판에 귀금속 산화물인 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)를 수백회의 실험을 거쳐 얻은 최적의 비율로 코팅하여 보호층과 촉매층을 형성하여 전극을 형성함으로써 양극에서의 차아염소산 발생 효율이 극대화되고 전극의 보호층과 촉매층의 밀착성이 우수하여 전극의 내산화성과 내구성이 뛰어난 차아염소산 살균수 발생용 복합귀금속산화물 전극 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

[0009] 상술한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,

[0010] 전기를 통전하도록 전극을 구성하는 기판과 상기 기판을 보호함과 동시에 통전을 촉진시키도록 상기 기판에 코팅된 코팅층으로 이루어지며,

[0011] 상기 코팅층은 상기 기판을 외부 부식성 환경에 의한 부식손상 및 상기 코팅층의 밀착성을 증진시켜 내구성을 부여하기 위해 설치된 하나 이상의 보호층과, 상기 기판의 통전을 촉진시키고 차아염소산 발생효율을 높이도록 상기 보호층 위에 설치된 하나 이상의 촉매층으로 이루어지며,

[0012] 상기 보호층은 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)가 20 ~ 50: 80 ~ 50 몰중량의 비율로 혼합되어 이루어지고,

[0013] 상기 촉매층은 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)가 80 ~ 50: 20 ~ 50 몰중량의 비율로 혼합되어 이루어지는 것을 포함하는 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명의 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극 제조방법은,

[0015] 전기를 통전하도록 전극을 구성하는 기판과 상기 기판을 보호함과 동시에 통전을 촉진시키도록 상기 기판에 코

팅된 코팅층으로 이루어지며,

[0016] 상기 코팅층은 상기 기판을 외부 부식성 환경에 의한 부식손상 및 상기 코팅층의 밀착성을 증진시켜 내구성을 부여하기 위해 설치된 하나 이상의 보호층과, 상기 기판의 통전을 촉진시키고 차아염소산 발생효율을 높이도록 상기 보호층 위에 설치된 하나 이상의 촉매층으로 이루어진 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극 제조방법으로서,

[0017] 상기 기판을 알칼리용액으로 탈지하는 단계;

[0018] 상기 탈지된 기판을 수산용액으로 에칭하는 단계;

[0019] 상기 에칭된 기판을 물로 세척하는 단계;

[0020] 상기 세척된 기판을 보호층 또는 촉매층 코팅액으로 침적, 브러싱, 롤코팅, 또는 스프레이하여 코팅하는 단계;

[0021] 상기 코팅된 기판을 건조시키는 단계; 및

[0022] 상기 건조된 기판을 열처리하는 단계;를 포함하는 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극 제조방법을 제공한다.

[0023] 또한, 본 발명은 이리듐(Ir) 용액과 탄탈륨(Ta) 용액의 비율을 A:B 몰중량로 함으로써 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)의 몰중량의 비율을 A:B로 만드는 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)로 이루어진 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극 제조방법을 제공한다.

효 과

[0024] 본 발명의 차아염소산 살균수 발생용 복합귀금속산화물 전극 및 그 제조방법은 전극기판에 귀금속 산화물인 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)를 수백회의 실험을 거쳐 얻은 최적의 비율로 코팅하여 보호층과 촉매층을 형성하여 전극을 형성함으로써 양극에서의 차아염소산 발생 효율이 극대화되고 전극의 보호층과 촉매층의 밀착성이 우수하여 전극의 내산화성과 내구성이 뛰어나다.

[0025] 또한, 차아염소산 발생의 핵심인 코팅물질의 조성이 최적으로 제어되고 고밀착성을 나타내는 양극을 개발할 수 있으므로 제조 단가를 획기적으로 낮추었다.

[0026] 또한, 본 발명은 대량 급식시설을 대상으로 살균수로 사용되는 차아염소산 발생에 활용할 전극소재를 개발하고 최적인 제조 공정을 확립함으로써 경제적, 사업적인 이득이 현저하다.

[0027]

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명은 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극으로서, 전기를 통전하도록 전극을 구성하는 기판과 상기 기판을 보호함과 동시에 통전을 촉진시키도록 상기 기판에 코팅된 코팅층으로 이루어지며, 상기 코팅층은 상기 기판을 외부 부식성 환경에 의한 부식손상 및 상기 코팅층의 밀착성을 증진시켜 내구성을 부여하기 위해 설치된 하나 이상의 보호층과, 상기 기판의 통전을 촉진시키고 차아염소산 발생효율을 높이도록 상기 보호층 위에 설치된 하나 이상의 촉매층으로 이루어지며, 상기 보호층은 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)가 20 ~ 50: 80 ~ 50 몰중량의 비율로 혼합되어 이루어지고, 상기 촉매층은 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)가 80 ~ 50: 20 ~ 50 몰중량의 비율로 혼합되어 이루어지는 것을 포함한다.

[0029] 구체적으로, 상기 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극은 전극기판에 귀금속 산화물인 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)를 수백회의 실험을 거쳐 얻은 최적의 비율로 코팅하여 보호층과 촉매층을 형성하여 전극을 형성함으로써 양극에서의 차아염소산 발생 효율이 극대화되고 전극의 보호층과 촉매층의 밀착성이 우수하여 전극의 내산화성과 내구성이 뛰어나다.

[0030] 즉, 상기 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극은 차아염소산 살균수를 생성하기 위한 살균수 생성모듈에

사용하는 전극으로서, 염소 이온을 첨가한 염수로부터 차아염소산이 발생하는 전기분해 반응의 양극에서는 용액 중의 염소이온으로부터 염소기체가 발생하게 되고, 발생한 염소가스는 물속에서 즉시 가수분해하여 차아염소산으로 분해된다. 이와 동시에 양극에서 물이 분해되어 산소가 발생하게 되는데 이는 산소의 발생 전위가 염소의 발생 전위보다 낮기 때문이며, 산소 발생량의 다소가 차아염소산 발생 효율에 직접적으로 영향을 미치게 된다. 따라서, 산소 발생량이 적도록 상기 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극을 제조하였다.

[0031] 여기서, 산소 발생 반응을 최대한으로 억제하여야만 차아염소산의 발생량을 최대로 할 수 있다. 차아염소산 발생기의 핵심은 전기분해가 일어나는 양극으로서, 첫째, 염소이온 발생 효율이 높아야 하고 둘째, 수명이 길어야 한다. 이때, 양극은 산화반응에 노출되므로 용액내에서의 내식성, 내화학성은 물론 산화반응에 따른 내산화성이 큰 상기 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극을 제조하였다.

[0032] 또한, 양극에서 가스 발생반응이 발생하므로 이에 대한 밀착성 또한 요구된다. 만약 전극의 코팅 물질이 용해되어 티탄 기판이나 니오비움 기판 표면이 노출되면 공식(즉, 침식)이 일어나기 때문에 양극으로서의 수명을 다하게 되므로 이들 코팅 물질의 조성에 따라 양극반응에 관련된 과전압 차이가 생기게 되고, 그 용도에 따라 코팅층의 조성을 적절하게 제어하여야 원하는 목적의 최대효율이 결정되므로 본 발명의 코팅층을 상기 티탄 기판과 니오비움 기판에 코팅하여 상기 차아염소산 살균수 생성의 최대효율을 얻었다.

[0033] 또한 양극에서는 염소 발생과 함께 매우 격심한 산화반응이 발생하므로 부식 열화로 양극의 수명이 매우 짧으므로 고효율의 장수명 차아염소산 발생기를 개발하기 위해 양극의 조성제어 및 코팅층의 밀착성 등 신뢰성이 확보된 본 발명의 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극을 제조하였다.

[0034] 즉, 본 발명은 일 측단에는 소금물을 공급하는 1개 이상의 입구, 다른 측단에는 차아염소산 살균수와 나트륨수를 각각 배출하는 2개 이상의 배출구; 및 양극과 음극 사이에 투입된 소금물이 전기분해를 일으키며 통과하여 배출구로 배출되는 통로;를 포함하는 차아염소산 살균수 생성모듈에서, 배출구로 배출되는 생성된 차아염소산 살균수의 pH를 4.3 ~ 5.9 범위내이면서 상기 차아염소산 살균수의 농도를 잔류염소이온농도로서 1.75 ~ 80ppm로 조절함과 동시에 살균력이 매우 큰 차아염소산 살균수를 순도높고 대량으로 월등하게 생산하는 보편성있고, 추가 비용없고, 획기적인 차아염소산 살균수 생성모듈에서 사용하는 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극을 개발하였다.

[0035] 차아염소산은 화학식은 HOCl 또는 HClO이고 하이포아염소산이라고도 불리우는 약산이다. 차아염소산의 용도에 따른 살균소독제 유효성분의 사용범위(농도)는 급식소, 접객업소 등은 200ppm 이하(유효염소), 유가공 설비, 기구 등은 200ppm 이하(유효염소), 식품가공 설비, 기구 등은 200ppm 이하(유효염소)이다.

[0036] 여기서, 유효염소는 유효염소량으로 살균이나 소독에 유효한 염소의 양을 표시한 것으로서 해리된 염소의 양이든 결합된 염소의 양이든 물질에 염소가 있다면 모든 염소의 양을 유효 염소 또는 유리 염소라고 한다. 즉, 포함하고 있는 모든 염소의 양을 말한다. 예를들어, 어떤 혼합물에 해리된 Cl^-와 결합된 ClO_3^-라는 물질이 있다면 유효 염소는 두가지 물질 내에 있는 모든 Cl을 의미한다.

[0037] 유리염소이온은 차아염소산이온과 염소이온이다. 즉, 염소(Cl_2)와 물(H_2O)을 반응시 유리 염소가 생성되고 유리 염소는 하이포아염소산(HClO) 즉 차아염소산(HOCl)이므로, 유리염소이온은 차아염소산이온과, 염소이온을 칭한다.

[0038] 잔류염소이온은 유효염소 또는 유리염소이온이라고도 불리우며, 염소이온(염화이온; Cl-)과 차아염소산이온(OCl-)을 총칭한다. 상기 잔류염소이온은 pH에 따라 강산 조건하(pH 1.7 미만)에서는 차아염소산이온이 적게 존재하므로 주로 염소이온으로 존재하고, 약산과 중성 조건하(pH 1.7 ~ 7.5)에서는 염소이온이 적게 존재하므로 주로 차아염소산이온으로 존재한다. 알칼리 조건하(pH 7.5 ~ 11)에서는 염소이온은 극히 적고, 차아염소산이온은 나트륨과 반응하여 고체화되므로 수용액상에 거의 존재하지 못한다.

[0039] 차아염소산수는 차아염소산(분자식 HOCl 또는 HClO)을 함유하고 있는 수용액이고, 차아염소산나트륨(NaOCl)보다 살균, 소독 효과가 70 ~ 80배 정도 높은 수용액이다. 차아염소산수는 생성과정에서 어떠한 자극성 냄새나 위험성이 없다. 또한, 사용시에도 자극성 냄새가 없고 피부에 전혀 자극을 주지않는다.

[0040] 그러므로, 상기 차아염소산 살균수를 사용한 소독 방법이 더 우수하다.

[0041] 다음에는 차아염소산 소독에 대해 구체적으로 설명한다. 소금물을 전기분해하면 양극 쪽에서 음이온인 염소이온의 배위결합을 하고 있는 염소 분자가 산화되면서 차아염소산(HOCl)과 차아염소산 이온(OCl^-)이 생성된다.

[0042] $Cl_2 + H_2O \Leftrightarrow HOCl + HCl$

[0043] $HOCl \Leftrightarrow H^+ + OCl^-$

[0044] 차아염소산과 차아염소산이온은 모두 소독효과를 가지고 있으나 차아염소산(HOCl)이 차아염소산이온(OCl^-)에 비하여 약 70배 이상의 산화력을 가진다. 그러므로 큰 살균력을 얻기 위해서는 차아염소산이 많이 발생하도록 하여야 한다.

[0045] 차아염소산 소독법은 차아염소산나트륨(NaOCl)을 주입하는 방법과 현장에서 전기분해하여 발생시킨 뒤 주입하는 방법이 있다. 시판되는 차아염소산 나트륨의 농도는 5 ~ 12% 정도로 탱크로리에 의해 운반, 저류탱크에 저장하여 사용하며, 부속장치로 자동 기포발생장치가 필요하다. 현장에서 직접 생산하는 방법으로는 소형의 차아염소산 발생기를 이용하여 염소 소독이 된 상수도나 이에 소금을 첨가한 염수로부터 차아염소산을 전기분해하여 발생, 희석하여 사용한다.

[0046] 양극(Anode) (pH ↓)

[0047] (주(主)) $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ (E^0=1.395V)

[0048] $Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + Cl^- + H^+$

[0049] $HOCl \Leftrightarrow H^+ + OCl^-$

[0050] (부(副)) $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

[0051] 음극(Cathode) (pH ↑)

[0052] $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (E^0=1.228V)

[0053] 실제로 염소 이온을 첨가한 염수로부터 차아염소산이 발생하는 전기분해 반응을 보면, 양극에서는 용액중의 염소이온으로부터 염소기체가 발생하게 된다. 발생한 염소가스는 물속에서 즉시 가수분해하여 차아염소산으로 분해된다. 이와 동시에 양극에서 물이 분해되어 산소가 발생하게 되는데 이는 산소의 발생 전위가 염소의 발생 전위보다 낮기 때문이며, 산소 발생량의 다소가 차아염소산 발생 효율에 직접적으로 영향을 미치게 된다. 즉, 산소 발생 반응을 최대한으로 억제하여야만 차아염소산의 발생량을 최대로 할 수 있다.

[0054] 차아염소산 발생기의 핵심은 전기분해가 일어나는 양극으로서, 첫째, 염소이온 발생 효율이 높아야 하고 둘째, 수명이 길어야 한다.

[0055] 즉, 양극은 산화반응에 노출되므로 용액내에서의 내식성, 내화학성은 물론 산화반응에 따른 내산화성이 커야 한

다. 또한 양극에서 가스 발생반응이 발생하므로 이에 대한 밀착성 또한 요구된다. 만약 전극의 코팅 물질이 용해되어 티탄 기판 이나 니오비움 기판 표면이 노출이 되면 공식(즉, 침식)이 일어나기 때문에 양극으로서의 수명을 다하게 된다.

[0056] 한편, 공식을 방지하기 위해 불용성 양극을 사용하고 있는데 이 전극은 일반적으로 티탄이나 니오비움 기판상에 백금이나 이리듐, 루테늄, 탄탈륨과 같은 백금족 원소의 산화물을 코팅하여 제조된다. 불용성 전극은 원래 음극방식용 양극, 해수냉각수해조류 살균용 양극, 폐수전기분해장치용 양극, 물분해용 전기분해장치 양극 등에 사용되어 오고 있다. 이들 코팅 물질의 조성에 따라 양극반응에 관련된 과전압 차이가 생기므로 그 용도에 따라 코팅층의 조성을 적절하게 제어하여야 원하는 목적의 최대효율이 결정된다. 또한 양극에서는 염소 발생과 함께 매우 격심한 산화반응이 발생하므로 부식 열화로 양극의 수명이 매우 짧다. 그러므로 고효율의 장수명 차아염소산 발생기를 개발하기 위해서는 양극의 조성제어 및 코팅층의 밀착성 등 신뢰성을 확보하여야 가능하다.

[0057] 종래의 관련 기술로서, 일본국 특허공보 [특공소58-136790]에서는 백금-산화이리듐 혼합층상에 산화망간 2~50 mole% + 산화티타늄 50~98 mole% 혼합층 2층 피복층을 형성하였지만 촉매층이 박리하거나 용해되는 현상이 발생하였고 내마모성도 좋지 못하는 문제점이 있었다.

[0058] 일본국 특허공보 [특공평02-038668]은 백금 70 mole%-산화이리듐 30 mole%(몰중량)인 양극 코팅을 티타늄에 적용하여 염소과전압을 낮추었지만 박리현상과 쉽게 용해되는 등 내구성에 문제점이 있었고, 이를 개선하기 위하여 백금-산화이리듐 피복층위에 산화이리듐 10 mole%-산화루테늄 15 mole%-산화티타늄 75 mole% 혼합물(몰중량)의 제 2층을 적용하여 내구성을 개선하는 기술을 나타내었지만, 역시 전극의 밀착성 및 내구성에 문제점이 있었다.

[0059] 일본국 특허공개공보 [특개2008-050675]에서는 희박 식염수 중 양극/음극 극성이 바뀌어도 안정하고 높은 염소발생효율을 갖는 내구성 전해용 전극을 제조하였는데 이는 티탄전극위에 다공성 백금 피복층을 전기도금하는 것이지만 백금층이 제대로 형성되기 어려운 문제점이 있었다.

[0060] 일본국 특허공개공보 [특개2006-322026]에서 발명된 산화납 전극은 산화작용이 크고 오존발생처리도 가능하지만 이미 환경문제로 인해 사용이 되지 않고 있는 실정이다. 또한 산화주석전극을 적용하였으나 산소과전압이 높기 때문에 차아염소산 발생용이라기 보다는 차라리 유기물 분해용으로 더 유효하였으며, 또한 역전류가 흐르게 되면 순간적으로 전극이 파괴되는 문제점이 있었다.

[0061] 따라서, 본 발명은 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극으로서, 전기를 통전하도록 전극을 구성하는 기판과 상기 기판을 보호함과 동시에 통전을 촉진시키도록 상기 기판에 코팅된 코팅층으로 이루어지며, 상기 코팅층은 상기 기판을 외부 부식성 환경에 의한 부식손상 및 상기 코팅층의 밀착성을 증진시켜 내구성을 부여하기 위해 설치된 하나 이상의 보호층과, 상기 기판의 통전을 촉진시키고 차아염소산 발생효율을 높이도록 상기 보호층 위에 설치된 하나 이상의 촉매층으로 이루어지며, 상기 보호층은 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)가 20 ~ 50: 80 ~ 50 몰중량의 비율로 혼합되어 이루어지고, 상기 촉매층은 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)가 80 ~ 50: 20 ~ 50 몰중량의 비율로 혼합되어 이루어지는 것을 포함한다.

[0062] 본 발명에서는 상기 전극기판에 귀금속 산화물인 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)를 수백회의 실험을 거쳐 얻은 상기 최적의 비율로 코팅하여 보호층과 촉매층을 형성하여 전극을 형성하였다.

[0063] 본 발명의 상기 코팅층은 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)로 이루어진 복합 산화물 코팅층으로 구성이 된다. 상기 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)로 이루어진 복합 산화물 코팅층의 Ir:Ta(이리듐옥사이드(IrO_2): 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5); 이하 같음)농도 비율이 8:2 일 경우 차아염소산 발생 효율이 최대이며, 반대로 Ir:Ta의 농도 비율이 2:8이면 내구성이 최대이다.

[0064] 따라서, 상기 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)로 이루어진 복합 산화물 코팅층의 Ir:Ta(이리듐옥사이드(IrO_2): 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5); 이하 같음)농도 비율을 차아염소산 발생 효율과 내구성을 높이는 목적에 따라 각각 다른 비율로 하여 상기 보호층과 코팅층을 형성할 수 있다.

[0065] 상기 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극은 보호층이 상기 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)의 합 100 몰중량부에 대하여 루테늄옥사이드(RuO_2) 또는 틴옥사이드(SnO_2) 10 ~ 50 몰중량부를 더 혼합하여 이루어진다.

[0066] 여기서, 보호층이 상기 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)의 합 100 몰중량부에 대하여 루테늄옥사이드(RuO_2) 또는 틴옥사이드(SnO_2) 10 ~ 50 몰중량부를 더 혼합하여 전극의 내구성과 내식성, 내산화성을 증대시킬 수 있다.

[0067] 상기 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극은 촉매층이 상기 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)의 합 100 몰중량부에 대하여 루테늄옥사이드(RuO_2) 또는 틴옥사이드(SnO_2) 10 ~ 50 몰중량부를 더 혼합하여 이루어진다.

[0068] 여기서, 촉매층이 상기 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)의 합 100 몰중량부에 대하여 루테늄옥사이드(RuO_2) 또는 틴옥사이드(SnO_2) 10 ~ 50 몰중량부를 더 혼합하여 전극의 차아염소산 살균수 발생 효율, 내식성, 내산화성을 증대시킬 수 있다.

[0069] 또한, 상기 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극은 단일 조성의 보호층과 단일 조성의 촉매층을 갖는 이중구조 또는 복수 조성의 보호층과 복수 조성의 촉매층을 갖는 경사조성 구조를 갖는다.

[0070] 상기 이중구조의 전극은 1 ~ 수십개의 보호층의 조성이 단일하고, 상기 1 ~ 수십개의 촉매층의 조성도 단일한 것으로 상기 단일 보호층의 조성과 상기 단일 촉매층의 조성은 같거나 다를 수 있다.

[0071] 상기 경사조성 구조의 전극은 1 ~ 수십개의 보호층의 조성이 연속적으로 또는 불연속적으로 다르고, 상기 1 ~ 수십개의 촉매층의 조성도 연속적으로 또는 불연속적으로 다른 것으로 상기 복수 조성의 보호층은 동일한 조성도 포함될 수 있고, 상기 복수 조성의 촉매층도 동일한 조성도 포함될 수 있다. 또한, 상기 복수 조성의 보호층과 상기 복수 조성의 촉매층의 조성은 같거나 다를 수 있다.

[0072]

[0073] 여기서, 상기 보호층은 이리듐옥사이드(IrO_2) : 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)가 20 : 80 부터 50 : 50 몰중량의 비율 범위 내에서 순차적으로 다른 비율로 형성된 다수의 보호층의 결합으로 이루어진다. 그러나, 그에 한정하지 않고 상기 보호층은 서로 다른 비율 또는 동일한 비율로 형성될 수도 있다.

[0074] 상기 보호층의 갯수는 1 ~ 80개이다.

[0075] 여기서, 상기 보호층의 갯수는 상기 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극의 내구성, 내산화성, 내식성 등을 높이기 위하여 결정된다.

[0076] 상기 촉매층은 이리듐옥사이드(IrO_2) : 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)가 80 : 20 부터 50 : 50 몰중량의 비율 범위 내에서 순차적으로 다른 비율로 형성된 다수의 촉매층의 결합으로 이루어진다. 그러나, 그에 한정하지 않고 상기 촉매층은 서로 다른 비율 또는 동일한 비율로 형성될 수도 있다.

[0077] 상기 촉매층의 갯수는 1 ~ 80개이다.

[0078] 여기서, 상기 촉매층의 갯수는 상기 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극의 차아염소산 발생 효율, 내산화성, 내식성 등을 높이기 위하여 결정된다.

[0079] 이를 토대로 일례로서 다음과 같이 2중 구조의 코팅층을 형성함으로써 차아염소산 발생 효율과 내구성을 동시에 극대화하는 양극을 얻을 수 있다.

[0080] 1) 최상층 : 차아염소산 발생 효율을 극대화 하기 위하여 차아염소산 발생 과전압이 최소이고, 산소 발생 과전

압이 최대인 Ir : Ta = 8:2인 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)의 복합 산화물 촉매층

[0081] 2) 최하층 : 내구성을 부여하기 위하여 내식성과 밀착성이 좋은 Ir : Ta = 2:8인 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)의 복합 산화물 보호층

[0082] 3) 이 이중 구조는 도 1과 같이 촉매층과 보호층이 최소 2층인 이중층 구조를 갖는다.

[0083] 또한, 일례로 도 2와 같이 촉매층과 보호층이 각각 4층 이상이 되는 경사조성층 구조를 갖는 양극을 제조할 수 있다.

[0084] 1) 경사조성 촉매층 : 차아염소산 발생 효율을 극대화 하기 위하여 차아염소산 발생 과전압이 최소이고, 산소 발생 과전압이 최대인 Ir : Ta = 8:2인 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)의 복합 산화물 촉매층부터 Ir : Ta = 7:3; Ir : Ta = 6:4; Ir : Ta = 5:5의 조성을 연속적으로 또는 불연속적으로 갖는 복합 산화물 촉매층의 경사조성 촉매층

[0085] 2) 경사조성 보호층: 내구성을 부여하기 위하여 내식성과 밀착성이 좋은 Ir : Ta = 2:8인 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)의 복합 산화물 보호층부터, Ir : Ta = 3:7; Ir : Ta = 4:6; Ir : Ta = 5:5의 조성을 연속적으로 또는 불연속적으로 갖는 복합 산화물 보호층의 경사조성 보호층

[0086] 상기 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극은 양극 또는 음극이다.

[0087] 상기 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극을 차아염소산이 발생되는 양극으로 사용할 수도 있고, 수소가 발생되는 음극으로 사용할 수도 있다.

[0088] 또한, 본 발명의 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극 제조방법은,

[0089] 전기를 통전하도록 전극을 구성하는 기판과 상기 기판을 보호함과 동시에 통전을 촉진시키도록 상기 기판에 코팅된 코팅층으로 이루어지며,

[0090] 상기 코팅층은 상기 기판을 외부 부식성 환경에 의한 부식손상 및 상기 코팅층의 밀착성을 증진시켜 내구성을 부여하기 위해 설치된 하나 이상의 보호층과, 상기 기판의 통전을 촉진시키고 차아염소산 발생효율을 높이도록 상기 보호층 위에 설치된 하나 이상의 촉매층으로 이루어진 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극 제조방법으로서,

[0091] 상기 기판을 알칼리용액으로 탈지하는 단계;

[0092] 상기 탈지된 기판을 수산용액으로 에칭하는 단계;

[0093] 상기 에칭된 기판을 물로 세척하는 단계;

[0094] 상기 세척된 기판을 보호층 또는 촉매층 코팅액으로 침적, 브러싱, 롤코팅, 또는 스프레이하여 코팅하는 단계;

[0095] 상기 코팅된 기판을 건조시키는 단계; 및

[0096] 상기 건조된 기판을 열처리하는 단계;를 포함한다.

[0097] 일례로, 전처리로서는 알칼리 탈지를 한 뒤, 끓는 0.1M ~ 1.0M 수산용액에서 5 ~ 30분간 에칭을 한 뒤, 수세를 한 다음 보호층 또는 촉매층 코팅액으로 코팅한다. 코팅은 침적, 브러쉬, 롤코팅 또는 스프레이법 공히 적용될 수 있다. 코팅층의 밀착력을 향상시키기 위해서는 샌드 블래스팅 처리를 하는 것도 약간의 도움이 된다. 코팅이 된 후에는 80 ~ 150℃의 공기중에서 5 ~ 30분간 건조한 뒤, 열처리로서 350 ~ 600℃의 열처리 로에 넣고 10 ~ 40분간 열처리를 거친 뒤 공냉처리를 한다. 이 코팅 공정을 보호층과 촉매층 각각 1 ~ 80회 반복한 다음 마지막 회에는 열처리 시간을 30 ~ 120분으로 연장한다.

[0098] 여기서, 상기 보호층 코팅액은 이리듐(Ir) 용액 : 탄탈륨(Ta) 용액을 20 : 80 부터 50 : 50 중량비 범위 내에서 순차적으로 다른 비율로 혼합하여 형성된다. 그러나, 그에 한정하지 않고 상기 보호층 코팅액은 서로 다른 비율 또는 동일한 비율로 혼합하여 형성될 수도 있다.

[0099] 또한, 상기 촉매층 코팅액은 이리듐(Ir) 용액 : 탄탈륨(Ta) 용액을 80 : 20 부터 50 : 50 중량비 범위 내에서 순차적으로 다른 비율로 혼합하여 형성된다. 그러나, 그에 한정하지 않고 상기 촉매층 코팅액은 서로 다른 비율 또는 동일한 비율로 혼합하여 형성될 수도 있다.

[0100] 상기 이리듐(Ir) 용액은 헥사클로로이리듐산(H_2IrCl_6) 0.02 ~ 5.0M, 라벤더오일 50 ~ 800ml/l, 테레핀오일 20 ~ 200ml/l 및 이소프로필 알콜 200 ~ 980ml/l를 포함한다.

[0101] 상기 헥사클로로이리듐산(H_2IrCl_6)은 검은 브라운색의 오일느낌이 많이 드는 산으로서 이리듐산화물 전극의 원료성분이다.

[0102] 또한, 상기 탄탈륨(Ta) 용액은 펜타클로로탄탈륨($TaCl_5$) 0.02 ~ 5.0M, 라벤더오일 50 ~ 800ml/l, 테레핀오일 20 ~ 200ml/l 및 이소프로필 알콜 200 ~ 980ml/l를 포함한다.

[0103] 상기 펜타클로로탄탈륨($TaCl_5$)은 노란색의 파우더로 탄탈륨산화물 전극의 원료성분이다.

[0104] 일례로 코팅 용액을 준비하였다. 제1 용액은 이리듐 용액이고, 제2 용액은 탄탈륨 용액으로 다음과 같다.

[0105] 제1 용액는 이리듐 용액으로 다음과 같은 조성을 갖는다.

[0106] [제1 용액 : 이리듐 용액]

[0107] ① H_2IrCl_6: 0.1M (47.89g/ℓ)

[0108] ② 라벤다오일: 300mℓ/ℓ

[0109] ③ 테레빈 오일: 60mℓ/ℓ

[0110] ④ 이소프로필 알콜: 640mℓ/ℓ

[0111] [제2 용액 : 탄탈륨 용액]

[0112] ① $TaCl_5$: 0.1M (35.82g/ℓ)

[0113] ② 라벤다오일: 300mℓ/ℓ

[0114] ③ 테레빈오일: 60mℓ/ℓ

[0115] ④ 이소프로필 알콜: 640mℓ/ℓ

[0116] [코팅 용액의 준비]

[0117] 코팅층의 조성은 용액의 조성과 정확하게 일치하므로 [도 3] 코팅층의 조성을 결정하기 위해서는 코팅 용액 제1 용액과 제2 용액의 혼합비율을 조절함으로써 코팅층의 조성을 조절할 수 있다.

[0118] 또한, 본 발명은 이리듐(Ir) 용액과 탄탈륨(Ta) 용액의 비율을 A:B 몰중량로 함으로써 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)의 몰중량의 비율을 A:B로 만드는 이리듐옥사이드(IrO_2)와 탄탈륨옥사이드(Ta_2O_5)로 이루

어진 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극 제조방법을 제공한다.

[0119] 상기 A:B의 비율은 20 ~ 80 : 80 ~ 20 이다.

[0120] 일례로, 도 3(X축 : 용액 내의 이리듐(Ir)의 몰중량 농도; Y축 : 코팅층 내의 이리듐(Ir)의 몰중량 농도)에 나타낸 바와 같이, 용액 내의 이리듐(Ir) 농도와 코팅층 내의 이리듐(Ir) 농도는 비례하므로,

[0121] - 보호층을 코팅하기 위해서 제1 용액과 제2 용액을 2:8로 혼합하고, 이때 얻는 코팅층의 조성은 Ir 20%, Ta 80%가 된다.

[0122] - 촉매층을 코팅하기 위해서 제1 용액와 제2 용액을 8:2로 혼합하고, 이때 얻은 코팅층의 조성은 Ir 80%, Ta 20%가 된다.

[0123] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다.

[0124] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0125] [실시예]

[0126] 하기 실시예 1 ~ 4에 기재된 2중 구조의 코팅층이 형성된 차아염소산 발생용 복합귀금속산화물 전극을 하기와 같은 제조방법에 의해 제조하여 차아염소산 발생 효율과 내구성을 동시에 극대화하는 양극을 얻을 수 있었다.

[0127] (샌드블래스트) - 알칼리 탈지 - 수세 - 에칭 (0.2M 끓는 수산, 10분) - [코팅 (침적, 브러싱, 롤코팅, 스프레이) - 건조 (120℃, 10분) - 열처리 (450℃, 20분, 마지막 열처리시는 60분)](반복)하여 제조된 양극을 사용하여 다음과 같은 방법으로 차아염소산 발생량과 내구성을 확인하였다.

[0128] 차아염소산 발생 실험

[0129] 차아염소산 발생량은 염화나트륨(NaCl)이 포함된 수용액에서 양극으로는 본 발명으로 제조된 전극을 사용하고, 음극으로는 백금전극 혹은 본 발명에서 제조된 전극 등을 사용하여 두 극 사이에 일정 전류밀도를 인가하고 이때 발생하는 차아염소산의 양은 유리 염소(잔류염소이온, 유효염소 또는 유리염소이온) 측정기를 통해 pH를 측정하여 차아염소산의 해리도를 계산하여 농도를 결정하였다. 염화나트륨(NaCl)의 농도는 0.3%와 3%로 하였고 전류밀도는 5A/dm² 이었다.

[0130] 내구성 실험

[0131] 내구성 실험은 50℃, 2M $HClO_4$ + 1M NaCl 용액(전도도 900 ~ 1,000mS) 에서 200A/dm²의 전류밀도로 양전류를 가하여 극간 전위가 30V 이상 상승하면 중지하고 이때의 시간을 내구수명으로 표시하였다.

[0132] 도 4는 본 발명의 차아염소산 살균수 발생용 복합귀금속산화물 전극의 보호층 표면 SEM(주사전자현미경, Scanning Electron Microscopy)사진이고, 도 5는 차아염소산 살균수 발생용 복합귀금속산화물 전극의 촉매층 표면 SEM(주사전자현미경, Scanning Electron Microscopy) 사진이다.

[0133] 제1 용액 : 이리듐 용액

[0134] ① H_2IrCl_6: 0.1M (47.89g/ℓ)

[0135] ② 라벤다오일: 300㎖/ℓ

[0136] ③ 테레빈 오일: 60㎖/ℓ

[0137] ④ 이소프로필 알콜: 640㎖/ℓ

[0138] 제2 용액 : 탄탈륨 용액

[0139] ① $TaCl_5$: 0.1M (35.82g/ℓ)

[0140] ② 라벤다오일: 300㎖/ℓ

[0141] ③ 테레빈오일: 60㎖/ℓ

[0142] ④ 이소프로필 알콜: 640㎖/ℓ

[0143] [실시예 1]

[0144] 용액 혼합 : 제1 용액 : 제2 용액 = 8 : 2

[0145] 촉매층 코팅층 조성 : $IrO_2 + Ta_2O_5$ (Ir:Ta=8:2)

[0146] 보호층 코팅층 조성 : $IrO_2 + Ta_2O_5$ (Ir:Ta=5:5)

[0147] pH : 4.400 ~ 4.750(3중량% NaCl); 4.046 ~ 5.502(0.3중량% NaCl)

표 1

[0148]

시료	촉매층, 보호층 각 코팅 횟수	내수수명 (시간)	차아염소산발생량(ppm)	
			3중량% NaCl	0.3중량% NaCl
1	3	72	60	10
2	6	168	65	10
3	10	288	65	10

[0149] 여기서, 촉매층과 보호층의 코팅 횟수가 증가할 수록 전극의 내수수명이 커짐을 알 수 있었다. 생성된 차아염소산 살균수의 pH를 4.3 ~ 5.9 범위내이면서 상기 차아염소산 살균수의 농도를 잔류염소이온농도로서 1.75 ~ 80ppm로 조절함과 동시에 살균력이 매우 큰 차아염소산 살균수를 순도높고 대량으로 월등하게 생산하였다.

[0150] [실시예 2]

[0151] 용액 혼합 : 제1 용액 : 제2 용액 = 5 : 5

[0152] 촉매층 코팅층 조성 : $IrO_2 + Ta_2O_5$ (Ir:Ta=5:5)

[0153] 보호층 코팅층 조성 : $IrO_2 + Ta_2O_5$ (Ir:Ta=5:5)

[0154] pH : 4.400 ~ 4.750(3중량% NaCl); 4.046 ~ 5.502(0.3중량% NaCl)

표 2

[0155]

시료	촉매층, 보호층 각 코팅 횟수	내수수명 (시간)	차아염소산발생량(ppm)	
			3중량% NaCl	0.3중량% NaCl
4	3	96	55	10
5	6	144	60	10
6	10	264	60	10

[0156] 여기서, 촉매층과 보호층의 코팅 횟수가 증가할 수록 전극의 내수수명이 커짐을 알 수 있었다. 생성된 차아염소

산 살균수의 pH를 4.3 ~ 5.9 범위내이면서 상기 차아염소산 살균수의 농도를 잔류염소이온농도로서 1.75 ~ 80ppm로 조절함과 동시에 살균력이 매우 큰 차아염소산 살균수를 순도높고 대량으로 월등하게 생산하였다.

[0157] [실시예 3]

[0158] 용액 혼합 : 제1 용액 : 제2 용액 = 2 : 8

[0159] 보호층 코팅층 조성 : $IrO_2 + Ta_2O_5$ (Ir:Ta=2:8)

[0160] 촉매층 코팅층 조성 : $IrO_2 + Ta_2O_5$ (Ir:Ta=5:5)

[0161] pH : 4.400 ~ 4.750(3중량% NaCl); 4.046 ~ 5.502(0.3중량% NaCl)

표 3

[0162]

시료	촉매층, 보호층 각 코팅 횟수	내수수명 (시간)	차아염소산발생량(ppm)	
			3중량% NaCl	0.3중량% NaCl
7	3	72	35	8
8	6	168	40	8
9	10	420	40	8

[0163] 여기서, 촉매층과 보호층의 코팅 횟수가 증가할 수록 전극의 내수수명이 커짐을 알 수 있었다. 특히, 보호층 코팅층 조성이 $IrO_2 + Ta_2O_5$ (Ir:Ta=2:8)일때 내수수명이 많이 커짐을 알 수 있었다. 생성된 차아염소산 살균수의 pH를 4.3 ~ 5.9 범위내이면서 상기 차아염소산 살균수의 농도를 잔류염소이온농도로서 1.75 ~ 80ppm로 조절함과 동시에 살균력이 매우 큰 차아염소산 살균수를 순도높고 대량으로 월등하게 생산하였다.

[0164] [실시예 4]

[0165] 용액 혼합 : 제1 용액 : 제2 용액 = 2 : 8

[0166] 촉매층 코팅층 조성 : $IrO_2 + Ta_2O_5$ (Ir:Ta=8:2)

[0167] 보호층 코팅층 조성 : $IrO_2 + Ta_2O_5$ (Ir:Ta=2:8)

[0168] pH : 4.400 ~ 4.750(3중량% NaCl); 4.046 ~ 5.502(0.3중량% NaCl)

표 4

[0169]

시료	촉매층 코팅 횟수	보호층 코팅 횟수	내수수명 (시간)	차아염소산 발생량 (ppm)	
	Ir:Ta=8:2	Ir:Ta=2:8		3중량% NaCl	0.3중량% NaCl
6	0	10	420	40	8
10	2	8	424	45	8
11	4	6	745	50	10
12	6	4	869	55	10
13	8	2	773	60	10
3	10	0	288	65	10

[0170] 여기서, 촉매층과 보호층의 코팅 횟수가 증가할 수록 전극의 내수수명이 커짐을 알 수 있었다. 특히, 촉매층 코팅층 조성이 $IrO_2 + Ta_2O_5$ (Ir:Ta=8:2)이고, 보호층 코팅층 조성이 $IrO_2 + Ta_2O_5$ (Ir:Ta=2:8)일때 내수수명이 많이 커짐을 알 수 있었다. 또한, 촉매층의 코팅 횟수가 증가할 수록 전극의 내수수명이 증가하고 보호층의 코

팅 횟수와 비슷할 때 가장 내수수명이 증가함을 알 수 있었다. 생성된 차아염소산 살균수의 pH를 4.3 ~ 5.9 범위내이면서 상기 차아염소산 살균수의 농도를 잔류염소이온농도로서 1.75 ~ 80ppm로 조절함과 동시에 살균력이 매우 큰 차아염소산 살균수를 순도높고 대량으로 월등하게 생산하였다.

[0171] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0172] 도 1은 본 발명의 2중 조성 구조로 형성된 차아염소산 살균수 발생용 복합귀금속산화물 전극의 단면도이다.

[0173] 도 2는 본 발명의 경사조성 구조로 형성된 차아염소산 살균수 발생용 복합귀금속산화물 전극의 단면도이다.

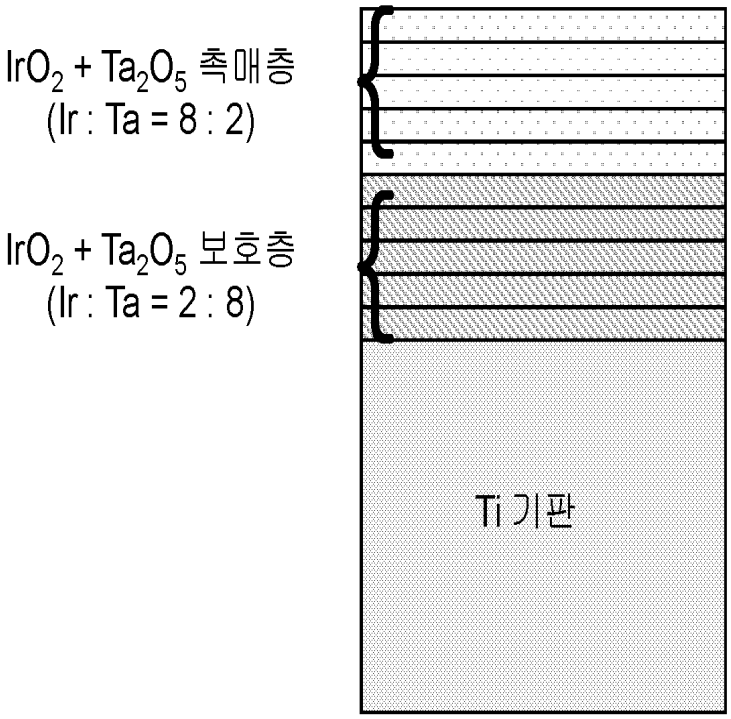
[0174] 도 3은 본 발명의 코팅 용액과 코팅층 내의 조성 관계를 나타낸 그래프이다.

[0175] 도 4는 본 발명의 차아염소산 살균수 발생용 복합귀금속산화물 전극의 보호층 표면 SEM(주사전자현미경, Scanning Electron Microscopy)사진이다.

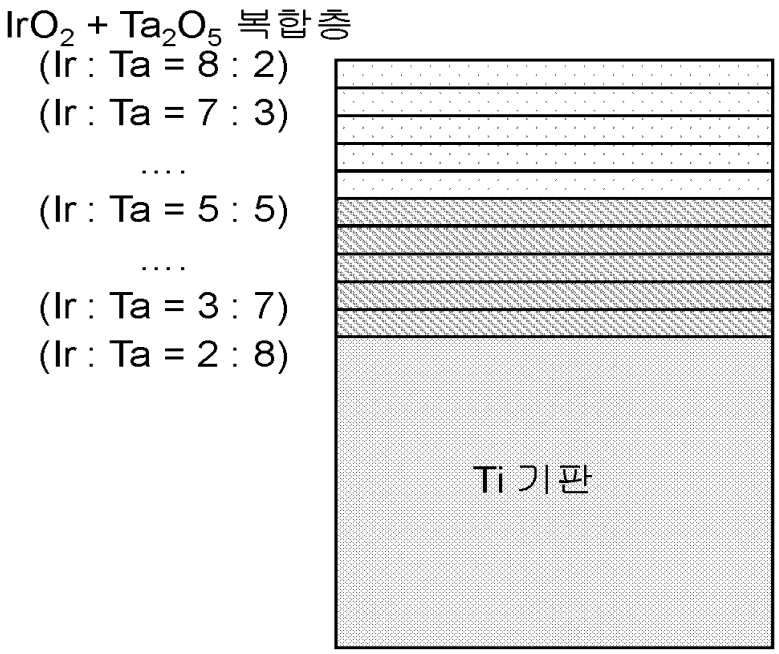
[0176] 도 5는 차아염소산 살균수 발생용 복합귀금속산화물 전극의 촉매층 표면 SEM(주사전자현미경, Scanning Electron Microscopy) 사진이다.

도면

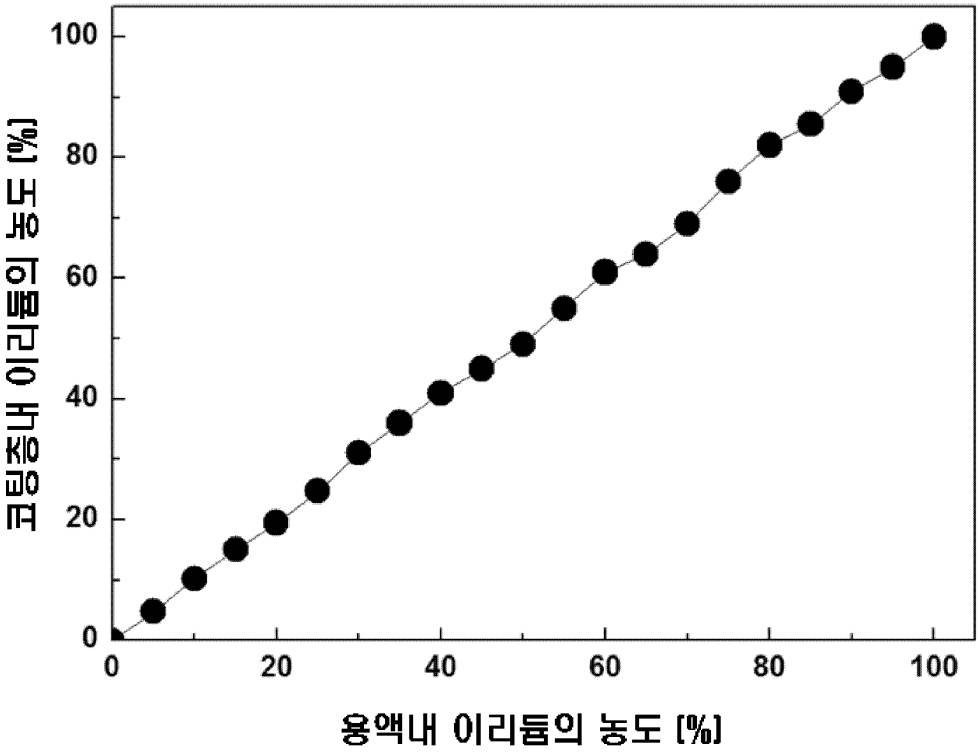
도면1



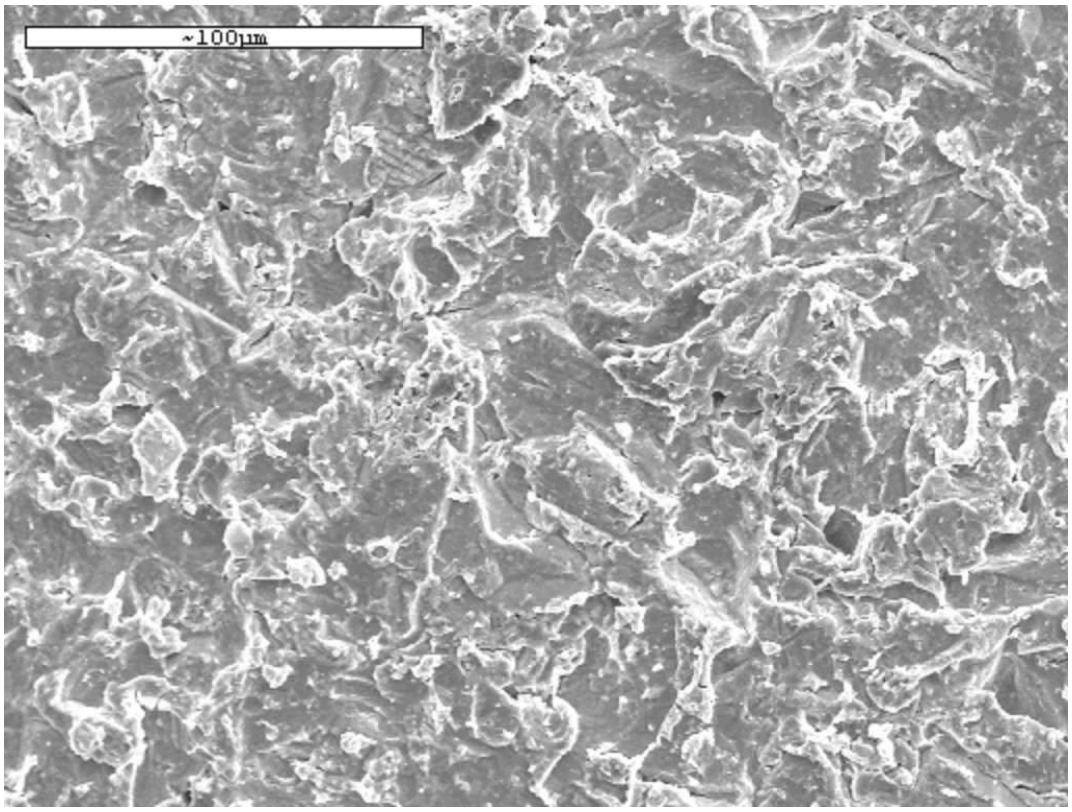
도면2



도면3



도면4



도면5

