

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4398858号
(P4398858)

(45) 発行日 平成22年1月13日(2010.1.13)

(24) 登録日 平成21年10月30日(2009.10.30)

(51) Int.Cl. F I
C 2 5 B 11/10 (2006.01) C 2 5 B 11/10 C
C 2 5 D 17/10 (2006.01) C 2 5 D 17/10 I O 1 A

請求項の数 17 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2004-507572 (P2004-507572)	(73) 特許権者	507128654
(86) (22) 出願日	平成15年5月23日(2003.5.23)		インドゥストリエ・デ・ノラ・ソチエタ・
(65) 公表番号	特表2005-530921 (P2005-530921A)		ベル・アツィオーニ
(43) 公表日	平成17年10月13日(2005.10.13)		イタリア国 20134 ミラノ, ヴィア
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/005424		・ピストルフィ 35
(87) 国際公開番号	W02003/100135	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開日	平成15年12月4日(2003.12.4)		弁理士 小野 新次郎
審査請求日	平成18年5月23日(2006.5.23)	(74) 代理人	100089705
(31) 優先権主張番号	M12002A001128		弁理士 社本 一夫
(32) 優先日	平成14年5月24日(2002.5.24)	(74) 代理人	100075270
(33) 優先権主張国	イタリア(IT)		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】 気体を発生させるための電極およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

バルブ金属の支持体上に電気触媒被覆を施す方法であって、該被覆は内側層及び外側層を含み、該内側層及び該外側層は貴金属及び非貴金属を含み、該外側層の組成は、外側表面に向かって非貴金属が漸進的に増加するものであり、前記方法は、

第一の溶液と第二の溶液を用意し、このときこれら溶液の両者は非貴金属の遷移金属の少なくとも一種の酸化物の先駆物質と少なくとも一種の貴金属またはその酸化物の先駆物質を含み、

前記第一および前記第二の溶液を各々の溶液につき少なくとも二つの交互のサイクルで交互に塗布し、このとき前記サイクルの各々は一つまたは二つ以上の被覆を塗布するものであり、一つの被覆と次の被覆の間で中間の熱処理を実施し、

前記第一および前記第二の溶液は非貴金属の遷移金属の少なくとも一種の酸化物の前記先駆物質と少なくとも一種の貴金属またはその酸化物の前記先駆物質を異なる比率で含有して、前記比率は前記塗布サイクルのうちの最初のサイクルにおいてバルブ金属の支持体に直接塗布される溶液についての値が次に塗布される溶液についての値よりも小さいことを特徴とする方法。

【請求項2】

前記第一および前記第二の溶液を各々の溶液につき少なくとも二つの交互のサイクルで交互に塗布する前に、

バルブ金属の支持体上に前記第一の溶液を用いて一つまたは二つ以上の被覆を塗布し、

一つの被覆と次の被覆の間で中間の熱処理を実施する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

バルブ金属の支持体上で実施する電気化学プロセスにおいて気体を発生させるための電極を製造する方法であって、前記電極は中間層と外側層を有していて、それら二つの層の両者は非貴金属の遷移金属の少なくとも一種の酸化物と少なくとも一種の貴金属またはその酸化物を含んでいて、それら二つの中間層と外側層において非貴金属の遷移金属と貴金属の比率が所定の値であってそして異なる値であり、前記方法は、

少なくとも一種の貴金属またはその酸化物の先駆物質を含む第一の溶液を用意し、非貴金属の遷移金属の少なくとも一種の酸化物の先駆物質を含む第二の溶液を用意し、前記第一および第二の溶液を各々の溶液について少なくとも二つの交互のサイクルで塗布し、それらのサイクルの各々は前記バルブ金属の支持体に一つまたは二つ以上の被覆を塗布するものであり、一つの被覆と次の被覆の間で中間の熱処理を実施し、そして

第一の溶液は第一の適用サイクルにおいてバルブ金属の支持体に最初に塗布され、300～700 の温度で最終の熱処理を実施し、ここで、所定の値でありかつ異なる値である非貴金属の遷移金属と貴金属の比率は、中間層中における比率よりも、外側層における比率の方が大きく、該外側層の組成は、外側表面に向かって非貴金属が漸進的に増加するものである、ことを特徴とする方法。

【請求項 4】

前記非貴金属の遷移金属はチタン、タンタルおよびスズからなる群から選択され、前記少なくとも一種の貴金属はイリジウムである、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記中間層と前記外側層を形成する前に、非貴金属の遷移金属の酸化物の混合物を含む少なくとも一つの保護中間層を前記バルブ金属の支持体に形成する、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

前記少なくとも一つの保護中間層はチタンの酸化物とタンタルの酸化物の混合物を含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

チタンの酸化物とタンタルの酸化物の混合物を含む前記少なくとも一つの保護中間層に続いて、少なくとも一種の貴金属を含む第二の保護中間層が形成される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記第二の保護中間層は、前記少なくとも一種の貴金属またはその酸化物の先駆物質を含む前記第一の溶液から出発して形成される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記第一の溶液はタンタルとイリジウムを 20 : 80 から 45 : 55 の範囲の重量比率で含んでいて、前記第二の溶液はチタン、タンタル、スズおよびアンチモンから選択される一種または二種以上の金属を含んでいる、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の方法によって得られる陽極。

【請求項 10】

前記第一の溶液と第二の溶液は酸性溶液であり、前記第二の溶液は前記チタン、タンタル、スズおよびアンチモンの塩化物および稼酸塩からなる群から選択される一つまたは二つ以上の成分を含んでいる、請求項 9 に記載の陽極。

【請求項 11】

交互のサイクルで行われる前記第一および第二の溶液の塗布は 6 から 10 の全体数のサイクルで行われる、請求項 9 に記載の陽極。

【請求項 12】

前記第一の溶液はタンタルとイリジウムを 20 : 80 から 45 : 55 の範囲の重量比率で含んで

10

20

30

40

50

いて、前記第二の溶液はスズを90%以上の重量比率で含んでいてそしてアンチモンと任意に添加される銅又はイリジウムを0.1~2%の重量比率で含んでいる、請求項7に記載の方法によって得られる陽極。

【請求項13】

前記第一の溶液は前記タンタルとイリジウムの酸性溶液であり、前記第二の溶液は稀酸スズと塩化アンチモンの硝酸溶液であって任意に塩化イリジウムまたは硝酸銅を含んでいる、請求項12に記載の陽極。

【請求項14】

交互のサイクルで行われる前記第一および第二の溶液の塗布は4から10の全体数のサイクルで行われる、請求項12に記載の陽極。

10

【請求項15】

請求項9に記載の陽極を含む金属めっき用のセル。

【請求項16】

めっきされる前記金属は銅、クロムおよび亜鉛から選択される、請求項15に記載のセル。

【請求項17】

請求項12に記載の陽極を含む廃水処理のためのセル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、電気化学プロセスにおいて気体を発生させるための多層電極およびバルブ金属の支持体を出発要素にしてその電極を製造する方法に関する。この電極は、銅の電気冶金や廃水または水道水の処理が行われるような電気化学プロセスに類する。

【背景技術】

【0002】

支持体を使用するために、気体の発生を伴う電気化学反応の位置を構成する電気触媒層で被覆された導電性で不活性な金属の基体を提供する分野において、幾つかのタイプの電極が知られている。かなり一般的なケースとしては、例えば、チタンまたはその他のバルブ金属の母材を(元素の状態または酸化物の状態)貴金属の層で被覆した陽極(anode)であって、塩素または酸素の発生を伴う電気分解プロセスにおいて用いられるものがある。酸素を発生させる陽極の別の一般的なケースとしては、水性電解液中で行われる様々な電気冶金の用途(電解採取、電解精製、高速電気めっき等)がある。そのような種類の電極は例えば、米国特許3,428,544号、米国特許3,711,385号、および多くのその他のもので開示されている。多くの場合、その反応環境は特に侵襲性であり、その原因は例えば、電解液の高い酸性、弗化物イオンのような腐食性物質の存在、あるいはプロセスを実施する際の高い電流密度である。これらの場合においては、触媒被覆の空孔または何らかの欠陥の存在によって、支持体として用いられるバルブ金属の腐食または不動態化が生じる危険性がある。幾つかのバルブ金属(例えばタンタル)はこの種の現象に対して改善された耐性を示すが、もっと弱い金属(例えばチタン)を使用することが、加工性やコストの理由から好ましい。反応性環境の作用に対して少なくとも部分的に予防を行うために、支持体と触媒被覆の間に薄い保護性中間層を挿入することが知られている。保護性中間層はしばしばセラミック質のものであり、ほとんど多くの場合、極めて限定された厚さの緻密な表面を形成することが可能な遷移金属の酸化物をベースとしていて、金属酸化物の電気伝導性が非常に低いので、過剰な抵抗性を避けるためにはそのような厚さを越えられない。チタンの場合、適当な中間層を形成するために、混合したバルブ金属の酸化物(例えばチタンとタンタルの酸化物)を使用することが、欧州特許0545869号によって知られている。

30

40

【0003】

有用であってしばしば必要でもあるけれども、遷移金属酸化物系の薄い中間層は幾つかの特定の重要な用途の場合、望ましい保護を与えるのに十分ではないだろう。従って、幾

50

つかの電極の態様が何年にもわたって提案されて、そのようなものでは、保護性の中間層を伴うかまたは伴わずに、適当な触媒層または活性層と適当な空孔を有する外側の保護層からなる二重被覆が設けられていて、電気化学反応に伴う化学種が下の活性層の触媒位置に到達するようにするが、しかし支持体上で腐食作用が最大程度に展開するのに十分なほどに有効な電解液の回復は活性層上では生じない。この技術は陽極の分野における使用に限定されず、例えば米国特許4,300,992号は、塩素酸塩を製造するために貴金属系の中間活性層と触媒的に活性な金属酸化物系の外側の保護層からなる被覆を有するパルプ金属の陰極の使用を開示する。フランス特許2797646号は、非常に類似する解決法を提示しているが、ただし保護層は、触媒的に活性な金属酸化物（この場合はパルプ金属の酸化物）の他に、中間活性層に含まれる量と比較すると少ない量ではあるが、特定の量の貴金属も含んでいる。それでも、塩素酸塩を製造するための電気分解プロセスは、腐食現象がかなり顕著であるために外側の保護層の使用が提案されるような用途の分野だけではない。例えば国際特許公開(WO)01/00905号は、外側の保護層の使用を開示していて、その層は例えばチタン、ズズまたはタンタルの酸化物を含み、銅めっきのための陽極を形成するものであり、活性層は通常イリジウムおよび/またはその他の白金族の金属を含む。外側の保護層は、銅めっきのための陽極および一般に気体の発生に供される電極の寿命を延長させる以外に、さらに重要な利点を提供し、電気冶金プロセスの場合、通常用いられる電気分解浴は例えば光輝剤/平坦化剤またはキャリアーとして用いられる有機物質の導入を与える。キャリアーは表面への銅イオンの拡散を調整し、共析出を生じさせずに表面自体に近接する薄い膜を形成し、それによって金属結晶の成長を制御する。光輝剤/平坦化剤は、微視的なレベルではなく、一時的に高い電位になって析出の可能性が高くなる部位となる領域からあふれ出て、金属が他の領域で析出するのを促進する。従って、電位の局所的な変化はあるけれども、この添加剤の連続的な移動は均一な金属析出に好ましい。しかし、上述の有機添加剤は、酸素を発生させる触媒位置と接触するときに破壊される傾向があり、このため、連続的な回復を必要とし、無視できないコストを伴う。適当な空孔のある外側の保護層は陽極触媒位置への添加剤の移送を困難にし、添加剤の消費を著しく減少させる。それでも、WO 01/00905号の電極は、触媒部位を部分的に覆う外側の保護層の存在にもかかわらず電気化学電位に関しては許容できるけれども、運転寿命の点では全く適切な解決法を提供しないことが確かめられた。WO 01/00905号の教示によれば、活性層の外側に付着させた保護層はいずれ除去される傾向があり、それはおそらく下にある触媒層の上で発生する気体によって及ぼされるエロージョン作用によるものである。短期間で（例えば銅めっき槽の通常の運転条件下で2～6カ月）、活性層の多くの部分で被覆が剥がれ、電解液の腐食作用を受けやすくなり、さらには有機添加剤によって破壊される部位として作用するようになる。

【0004】

外側の保護層とこの保護層と支持体との間の活性層とを有している気体発生用の多層電極の使用が有用であることがわかった別の例は、廃水処理のための陽極によって与えられる。そのような分野において普及しているのはセラミックの陽極、例えば二酸化スズ系のものの使用であり、それには必要な電気伝導性を付与したまた電気化学電位を調整することを可能にする他の元素が任意に添加されていて、処理している水中で高い電位（標準水素電極（Normal Hydrogen Electrode）について2Vまで）において酸素を発生する。この場合、原子状酸素やオゾンのような陽極反応によって発生する物質は、有機残留物、藻類、バクテリアおよびその他の汚染物および/または湯垢状の生物を良好に破壊する。セラミックの陽極は非常に高価であり、また主として形状とサイズが極めて限定される機械的特性を有しているので、別の電極（例えば米国特許5,364,509号のもの）が提案されて、それは幾分か改質された酸化スズで被覆されたパルプ金属の支持体と高い電気伝導性の中間層と外側の保護層からなり、これも作動電位を調整するのに有用である。しかし、このタイプの電極の持続時間は、異なる層の相互接着性の不足のために、極めて短い。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0005】

本発明によれば、気体発生用の多層電極を製造する方法が提供され、その電極はバルブ金属の支持体、中間活性層および外側の保護層を含み、先行技術の欠点を解決し、大幅に延びた運転寿命を与える。

【0006】

別の面において、銅またはその他の金属のめっきプロセスにおいて酸素を発生させるための陽極の製造方法が提供され、その方法によれば、先行技術の欠点を解決し、大幅に延びた運転寿命を与え、そして有機添加剤の消費量が低減する。

【0007】

別の面において、廃水または水道水を処理する際に酸素を発生させるための陽極の製造方法が提供され、その方法によれば、低い電流密度において高い酸素発生電位が得られるとともに長い寿命が得られる。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の方法においては、一種または二種以上の貴金属および/またはその酸化物の先駆物質を含む第一の溶液を用意し、非貴金属の遷移金属の少なくとも一種の酸化物の先駆物質を含む第二の溶液を用意し、それら二つの溶液を二つまたは三つ以上の交互のサイクルで塗布して一つのサイクル当り一つまたは二つ以上の被覆を形成し、各々の被覆を形成した後に中間の熱処理を実施して前記先駆物質を変換し、そして最後に最終の熱処理を実施する。

【0009】

一つの好ましい態様において、第一の溶液は非貴金属の遷移金属の少なくとも一種の酸化物の先駆物質も含み、その場合、その先駆物質の濃度は第二の溶液中のその濃度よりも実質的に低い。

【0010】

別の好ましい態様において、第二の溶液は一種または二種以上の貴金属および/またはその酸化物の先駆物質も含み、その場合、その先駆物質の濃度は第一の溶液中のその濃度よりも実質的に低い。

【0011】

別の好ましい態様において、両方の溶液は非貴金属の遷移金属の少なくとも一種の酸化物の先駆物質と一種または二種以上の貴金属および/またはその酸化物の先駆物質を含み、その場合、それら先駆物質の濃度の比率は二つの溶液において実質的に異なる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の電極はバルブ金属の支持体を出発物質として得られ、その理由はコストと加工性のためであり、チタンが好ましいバルブ金属であるが、しかし必要に応じてタンタル、ニオブまたはジルコニウムのような他の金属を用いることができる。保護中間層は、先行技術で知られているようにして、支持体と直接接触して堆積させることができる。例えば、チタンの電極が酸性の環境下で用いられる場合、好ましい中間層はバルブ金属の酸化物の混合物であり、典型的には欧州特許0545869号で開示されているようなチタンとタンタルの混合物である。支持体の上に、中間層を設けるかまたは設けずに、次いで活性層と保護層が形成される。先行技術においては二つの完成した層を交互に堆積させることによって相互に接着させることに関連する問題が顕在化していたが、驚くべきことに、二つの別個の層をもっと制御された形で堆積させる方法は二つの溶液を形成することであることが見いだされ、一方の溶液を貴金属で富化させ、他方を保護酸化物を形成することのできる遷移金属で富化させ、それらを交互のサイクルで適用し、各々のサイクルにおいて一つまたは二つ以上の被覆を形成し、各々の被覆を施した後に熱処理を実施し、それによって二つの溶液中の先駆物質を最終の成分に変換させる。

【0013】

二つの溶液は多数回のサイクルで交互に適用されるけれども、驚くべきことに、そのプ

10

20

30

40

50

ロセスによって、貴金属で富化して非貴金属の遷移金属の含有量は比較的少ない内側層が形成され、それは概ね一定の組成からなり、また非貴金属で漸進的に富化した外側層が形成され、そのような構造は高い機械的安定性を伴って形成されることが見いだされた。

【0014】

本発明はいかなる特定の理論にも拘束されるものではないが、本発明の方法に従って適用される貴金属で富化した溶液は亀裂と割れ目を提供し、それらが第二の溶液によって充填されて補強されると推定される。また、最終の熱処理の後に生じる拡散または移動の現象が、ミクロ分析によって検知される特有の濃度プロファイルの形成に寄与するだろう。外側の保護層はいかなる場合にも内側の活性層に極めて良好に固着され、それは表面に向かう漸進的な組成の変化があって、急勾配の不連続性が無いことの結果である。

10

【0015】

中間層と活性層の間の適合性を改善するために、それらの間に貴金属でかなり富化した第二の保護中間層を挿入するのが好ましい。この目的のために、本発明の方法においてはバルブ金属の支持体に次の連続の物質を塗布する：

- 薄い中間層の先駆物質で、例えばチタンとタンタルの酸化物をベースとするもの、
- 貴金属で富化した溶液の数層の被覆、
- 二つの溶液による少なくとも二つの交互のサイクルで、一つの溶液は貴金属で富化していて、他方の溶液は保護酸化物を形成することのできる非貴金属の遷移金属で富化していて、各々のサイクルは対応する溶液の一つまたは二つ以上の堆積からなる。

【0016】

溶液の塗布は様々な方法で行うことができ、例えばロールによる塗布や、静電場によって任意に補助を行うスプレー塗布である。各々の被覆を行った後、300～700 の温度で熱処理を行って先駆物質を最終の成分に変換させる必要がある。

20

【0017】

保護酸化物を形成することのできる非貴金属の遷移金属としては、チタンとタンタルの混合物とスズが好ましい。スズは弗化物を含むめっき浴中で運転することが意図された電極の場合に特に好ましく、そのような弗化物は数ppmの汚染レベルで電極上で開始する重大な腐食や失活現象が発生する可能性のある多くの冶金用途（溶融クロムめっき（galvanic chromium plating）、銅や亜鉛の一次的電気冶金など）において存在する。またスズは、廃水または水道水の処理において高い電位で運転することが意図された陽極を保護するための典型的な元素であり、この場合、典型的にそれは導電性と触媒特性を向上させるためにアンチモンと混合される。廃水を処理することが意図された陽極のための保護酸化物を形成することのできる遷移金属の先駆物質の溶液は、一つの好ましい態様において、スズ、アンチモンおよび任意に銅および/またはイリジウムから選択される導電性物質を含み、この場合、典型的にスズは重量%で金属全体の90%以上の量であり、また銅および/またはイリジウムの全含有量は0.1～2%である。

30

【0018】

貴金属としては、白金族のほとんど全ての元素が用いられ、特にイリジウムと白金であり、さらにルテニウム、パラジウムおよびロジウムが用いられる。貴金属で富化した溶液の典型的なケースは、非貴金属の遷移金属も含んでいるが、タンタルとイリジウムを含んでいてよく、例えばそれらを塩化物として含み、好ましくは重量でのTa：Irの比率が20：80から45：55の範囲である。活性層中の典型的な貴金属の含有量は4～30g/m²であるが、ただし高い電位が必要となる廃水または水道水の処理のための電極の場合は貴金属の含有量はもっとずっと低く、典型的には0.5～3g/m²である。

40

【実施例】

【0019】

実施例 1

ASTM B265に従うグレード1のチタンの板材で、1.5 mmの厚さと35 cm×35 cmの表面積を有するものを、アセトンを用いる脱脂処理に供し、次いでコランダムによるサンドブラストを行い、570 で焼なましを行い、そして硫酸中でエッチングした。次いで、この板

50

材にタンタルとチタンの塩化物の溶液であってこれらの金属について1 : 4の重量比率を有する溶液の二つの被覆を塗布し、各々の被覆を行った後に550 で10分間の熱処理を施し、それによってタンタルとチタンの合計で1 g/m²に相当する酸化物の膜を形成させた。

【0020】

次いで、タンタルとイリジウムの塩化物をこれらの金属について35 : 65の重量比率で含有する酸性溶液の四つの被覆を塗布し、それによって一つの被覆当り約1 g/m²の金属を適用した。各々の被覆を施した後、550 で10分間の熱処理を実施した。

【0021】

次いで、前に塗布したのと同じTaとIrの塩化物の酸性溶液および塩酸中にTiCl₃を55g/l含有する第二の酸性溶液を各々二つの被覆からなる六回の交互のサイクルで塗布し、各々の被覆を施した後550 で10分間の熱処理を実施した。

10

【0022】

550 で2時間の最終の熱処理を実施した。板材を半分に切断し、厚さの方向でEDAXプローブを用いて線形走査に供した。この分析によって、(Ta+Ti) : Irの重量比率が約1 : 1の概ね一定の組成からなる約4マイクロメートルの厚さの中間層および表面に向かって(Ta+Ti) : Irの重量比率が1 : 1から3 : 1まで徐々に増大する約2マイクロメートルの厚さの外側層が形成されたことが確認された。

【0023】

実施例 2

ASTM B265に従うグレード1のチタンの板材で、1.5 mmの厚さと35 cm x 35 cmの表面積を有するものを、アセトンを用いる脱脂処理に供し、次いでコランダムによるサンドブラストを行い、570 で焼なましを行い、そして硫酸中でエッチングした。次いで、この板材にタンタルとチタンの塩化物の溶液であってこれらの金属について1 : 4の重量比率を有する溶液の二つの被覆を塗布し、各々の被覆を行った後に550 で10分間の熱処理を施し、それによってタンタルとチタンの合計で1 g/m²に相当する酸化物の膜を形成させた。

20

【0024】

次いで、タンタルとイリジウムの塩化物をこれらの金属について35 : 65の重量比率で含有する酸性溶液の四つの被覆を塗布し、それによって一つの被覆当り約1 g/m²の金属を適用した。各々の被覆を施した後、550 で10分間の熱処理を実施した。

【0025】

次いで、前に塗布したのと同じTaとIrの塩化物の酸性溶液および塩酸中にTaCl₅を50g/l含有する第二の酸性溶液を各々二つの被覆からなる十回の交互のサイクルで塗布し、各々の被覆を施した後550 で10分間の熱処理を実施した。

30

【0026】

550 で2時間の最終の熱処理を実施した。板材を半分に切断し、厚さの方向でEDAXプローブを用いて線形走査に供した。この分析によって、Ta : Irの重量比率が約1 : 1の概ね一定の組成からなる約6マイクロメートルの厚さの中間層および表面に向かってTa : Irの重量比率が1 : 1から2.5 : 1まで徐々に増大する約2マイクロメートルの厚さの外側層が形成されたことが確認された。

【0027】

比較例 1

ASTM B265に従うグレード1のチタンの板材で、1.5 mmの厚さと35 cm x 35 cmの表面積を有するものを、アセトンを用いる脱脂処理に供し、次いでコランダムによるサンドブラストを行い、570 で焼なましを行い、そして硫酸中でエッチングした。次いで、この板材にタンタルとチタンの塩化物の溶液であってこれらの金属について1 : 4の重量比率を有する溶液の二つの被覆を塗布し、各々の被覆を行った後に550 で10分間の熱処理を施し、それによってタンタルとチタンの合計で1 g/m²に相当する酸化物の膜を形成させた。

40

【0028】

次いで、タンタルとイリジウムの塩化物をこれらの金属について35 : 65の重量比率で含有する酸性溶液の14の被覆を塗布し、それによって各々の被覆につき約1 g/m²の全ての金

50

属（イリジウムとタンタルの合計）を適用した。各々の被覆を施した後、550 で10分間の熱処理を実施した。

【0029】

最後に、塩酸中に $TaCl_5$ を55g/l含有する酸性溶液の四つの被覆を塗布し、各々の被覆を施した後550 で10分間の熱処理を実施した。これらの適用の後、堆積させた金属の総量はタンタルとイリジウムの合計で約 $15g/m^2$ となった。

【0030】

550 で2時間の最終の熱処理を実施した。板材を半分に切断し、厚さの方向でEDAXプローブを用いて線形走査に供した。この分析によって、表面に向かってTa:Irの重量比率が1:2から2:1まで徐々に増大する不定の組成を有する約5マイクロメートルの厚さの中間層およびイリジウムを含有しない2マイクロメートルの厚さの外側層が形成されたことが確認された。

10

【0031】

比較例2

ASTM B265に従うグレード1のチタンの板材で、1.5 mmの厚さと35 cm×35 cmの表面積を有するものを、アセトンを用いる脱脂処理に供し、次いでコランダムによるサンドブラストを行い、570 で焼なましを行い、そして硫酸中でエッチングした。次いで、この板材にタンタルとチタンの塩化物の溶液であってこれらの金属について1:4の重量比率を有する溶液の二つの被覆を塗布し、各々の被覆を行った後に550 で10分間の熱処理を施し、それによってタンタルとチタンの合計で $1g/m^2$ に相当する酸化物の膜を形成させた。

20

【0032】

次いで、タンタルとイリジウムの塩化物をこれらの金属について1:1の重量比率で含有する酸性溶液の24の被覆を塗布し、それによって各々の被覆につき約 $1g/m^2$ の全ての金属を適用した。各々の被覆を施した後、550 で10分間の熱処理を実施した。550 で2時間の最終の熱処理を実施した。板材を半分に切断し、厚さの方向でEDAXプローブを用いて線形走査に供した。この分析によって、Ta:Irの重量比率が約1:1の概ね一定の組成からなる約6マイクロメートルの厚さの中間層および表面に向かってTa:Irの重量比率が1:1から2.5:1まで徐々に増大する約2マイクロメートルの厚さの外側層が形成されたことが確認された。

【0033】

30

実施例3

前の実施例と比較例の四つの試料を促進寿命試験に供した。この試験は、それらの試料を侵襲的な電解液中で高い電流密度で酸素発生用陽極として運転し、その電極の過電圧が所定の値よりも大きくなるのに必要な作動時間として表される失活の時間を測定するものである。そのプロセス条件は工業的に実施する場合よりもかなり強化されたものであるが、このタイプの試験で得られる持続時間は、予定される実際のプロセスにおける持続時間をかなりの信頼性をもって推定することを可能にするものであり、このことは当分野の専門家に知られている。

【0034】

この寿命試験は、試験セルの中で試料を酸素発生用陽極として用いるものであり、その試験セルにおいて60 で150g/lの濃度の硫酸水溶液からなる電解液を $30kA/m^2$ の陽極電流密度で用いる。対向電極として大きな表面を有する水素発生用のジルコニウムの陰極を用い、その電位は試験を通して実質的に一定である。これらの条件下で初期のセル電圧は約4.5Vであり、そのセル電圧が通常値である8Vに達したときに陽極は失活したと考えられる。

40

【0035】

実施例1と2の試料は2250時間と2400時間の持続時間を示し、比較例1の持続時間は1815時間であり、比較例2の場合、高い初期のセル電圧(4.7V)が検知され、持続時間は90時間であった。

【0036】

50

本発明はいかなる特定の理論にも拘束されるものではないが、後者の試料は、EDAX分析によって実施例2の試料とほとんど区別できないけれども、実際には電気伝導度が不十分であり、それはその試料がほとんど電導性のない酸化タンタルとその中に分散した電導性のある酸化イリジウムの1:1の重量組成からなる混合物からなり、酸化イリジウムの粒子の量がその層を最適な電導性にするには不十分なためであると推定される。酸化イリジウムの粒子はほとんど均一に分散していて、従って分離されていて、連続した並びを形成することができない。逆に、実施例1と2の電極は、破碎されているがしかし電氣的に連続した酸化イリジウムの層からなると思われる、その空孔は酸化タンタルで充填されていて、その酸化タンタルは局部的に電導性のブリッジを変化させることなくその保護作用を発揮する。EDAXは二つの相を区別するのに十分な解析を与えないけれども、それらの相は互いにあまり貫入しておらず、電極の作用は決して低下せず、セル電圧は比較例1の電極のものと同様であり、外側の保護層を設けない電極で得られるものよりもさほど高くはない。

10

【0037】

実施例4

実施例1と2および比較例1の試料を、工業的な運転条件下で銅めっきのプロセスに供した。140g/lのCuSO₄と200g/lのH₂SO₄を含有していて、塩化物の総量が100ppmであり、Shiley Company, L.L.C. (米国、マサチューセッツ州、マルボロー)からSBHとして市販されている平滑剤(leveller)を50cc/l添加した水性電解液を用いた。銅の陰極は薄い板材に成形され、めっきプロセスは3kA/m²の電流密度で実施された。陽極での酸素の発生による酸性度の中和と酸化第一銅の添加による堆積した銅の回復が行われた。最初の三カ月の運転を行う間、実施例1と2の電極は溶液100リットル当り650ccの平滑剤による再調整(reintegration)を必要とし、それに対して、比較例1の電極においては100リットル当り800ccを要した。三カ月後に、比較例1の電極によって必要とする平滑剤による再調整は100%増大し、一方、実施例1と2の電極で必要とする量は実質的に一定のままであった。

20

【0038】

実施例5

ASTM B265に従うグレード1のチタンの板材で、1.5mmの厚さと35cm×35cmの表面積を有するもの二つを、アセトンを用いる脱脂処理に供し、次いでコランダムによるサンドブラストを行い、570℃で焼なましを行い、そして硫酸中でエッチングした。次いで、これらの板材の両者にタンタルとチタンの塩化物の溶液であってこれらの金属について1:4の重量比率を有する溶液の二つの被覆を塗布し、各々の被覆を行った後に550℃で10分間の熱処理を施し、それによってタンタルとチタンの合計で1g/m²に相当する酸化物の膜を形成させた。

30

【0039】

次いで、第一の板材の上に、タンタルとイリジウムの塩化物をこれらの金属について35:65の重量比率で含有する酸性溶液の20の被覆を塗布し、それによって一つの被覆当り約1g/m²の金属全体(イリジウムとタンタルの合計)を適用した。各々の被覆を施した後、530℃で10分間の熱処理を実施し、次いで550℃で2時間の最終の熱処理を行った。第二の板材の上に、各々が二つの被覆の塗布からなる10の交互のサイクルを行い、ここで各々の塗布は、TaとIrの塩化物からなる第一の板材の上に塗布したものと同一の酸性溶液及び硝酸溶液中に礬酸スズを20g/l含有する第二の酸性溶液を用いるものであり、各々の被覆を施した後530℃の熱処理を実施し、それによって最終的に金属全体で14g/m²に相当する堆積を形成させた。次いで、550℃で2時間の最終の熱処理を行った。第二の板材を半分に切断し、厚さの方向でEDAXプローブを用いて線形走査に供した。この分析によって、(Ta+Sn):Irの重量比率が約1:1の概ね一定の組成からなる約6マイクロメートルの厚さの中間層および表面に向かって(Ta+Sn):Irの重量比率が1:1から4:1まで徐々に増大する約2マイクロメートルの厚さの外側層が形成されたことが確認された。

40

【0040】

50

このようにして得られた二つの電極を実施例3と同じ寿命試験に供した。異なる点は、硫酸の電解液に5 ppmのフッ化物を添加したことである。

【0041】

第一の板材から得られてタンタルとイリジウムで活性化された電極は275時間の持続時間を示し、第二の板材から得られてスズを含有する電極は、1320時間の持続時間を示した。

【0042】

比較例3

ASTM B265に従うグレード1のチタンの板材で、1.5 mmの厚さと35 cm x 35 cmの表面積を有するものを、アセトンを用いる脱脂処理に供し、次いでコランダムによるサンドブラストを行い、570 で焼なましを行い、そして硫酸中でエッチングした。次いで、この板材にタンタルとチタンの塩化物の溶液であってこれらの金属について1 : 4の重量比率を有する溶液の二つの被覆を塗布し、各々の被覆を行った後に550 で10分間の熱処理を施し、それによってタンタルとチタンの合計で1 g/m²に相当する酸化物の膜を形成させた。

【0043】

次いで、タンタルとイリジウムの塩化物をこれらの金属について35 : 65の重量比率で含有する酸性溶液の10の被覆を板材に塗布し、それによって各々の被覆につき約1 g/m²の全ての金属を適用した。各々の被覆を施した後、530 で10分間の熱処理を実施した。

【0044】

次いで、先の実施例と同じ**硝酸スズ**の硝酸溶液からなる四つの被覆を塗布し、各々の被覆を行った後に530 で熱処理を施し、それによって金属全体で14g/m²に相当する堆積を形成させた。次いで、550 での最終の熱処理を2時間実施した。

【0045】

板材を半分に切断し、厚さの方向でEDAXプローブを用いて線形走査に供した。この分析によって、表面に向かってTa : Irの重量比率が1 : 2から2 : 1まで徐々に増大する不定の組成を有する約6マイクロメートルの厚さの中間層および基本的に二酸化スズからなる2マイクロメートルの厚さの外側層が形成されたことが確認された。

【0046】

電極を実施例5と同じ試験に供し、400時間の持続時間が得られた。

【0047】

実施例6

ASTM B265に従うグレード1のチタンの板材で、1.5 mmの厚さと35 cm x 35 cmの表面積を有するもの二つを、アセトンを用いる脱脂処理に供し、次いでコランダムによるサンドブラストを行い、570 で焼なましを行い、そして硫酸中でエッチングした。次いで、これらの板材の両者にタンタルとチタンの塩化物の溶液であってこれらの金属について1 : 4の重量比率を有する溶液の二つの被覆を塗布し、各々の被覆を行った後に550 で10分間の熱処理を施し、それによってタンタルとチタンの合計で1 g/m²に相当する酸化物の膜を形成させた。

【0048】

次いで、第一の板材の上に、各々が二つの被覆の塗布からなる10の交互のサイクルで塗布し、ここで、各々の塗布は、タンタルとイリジウムの塩化物をこれらの金属について35 : 65の重量比率で含有するかなり希釈した酸性溶液、及び硝酸溶液中に**硝酸スズ**、塩化アンチモンおよび塩化イリジウム(IV) (重量比率はSn93.5%、Sb4.5%、Ir2%)を全体で22g/l含有する第二の酸性溶液を用いるものであり、各々の被覆を施した後、530 で熱処理を実施し、それによって一つの被覆当り約0.1g/m²の金属を堆積させた。

【0049】

第二の板材の上に同様にして塗布を行ったが、ただし第二の酸性溶液は硝酸溶液中に**硝酸スズ**、塩化アンチモンおよび六水和硝酸銅をSn93.5%、Sb4.5%、Cu2%の重量比率で含有していた。次いで、550 での最終の熱処理を2時間実施した。

【0050】

10

20

30

40

50

これらの板材を半分に切断し、厚さの方向でEDAXプローブを用いて線形走査に供した。この分析によって、第一の板材においては重量%で2%のイリジウムを含有する概ね一定の組成を有する約5マイクロメートルの厚さの中間層およびイリジウムの含有量が表面付近で0.5%まで次第に減少する約3マイクロメートルの厚さの外側層が形成され、第二の板材においては同等の状態ではあるが外側層でイリジウムの含有量が表面付近で痕跡量に減少することが確認された。

【0051】

二つの板材は、ジルコニウムの陰極を対向させて、周囲温度において水道水を飲用に適したものにするための電極として特徴づけられた。周囲温度において0.1Nの硫酸中で100 A/m²の電流密度で測定した陽極電位は、第一の板材から得られた電極について1.85V、第二の板材から得られた電極について2.10Vであった。

10

【0052】

本発明の最良の実施態様を記述したと考えるが、本発明の精神と範囲から外れることなく他の変形例や修正例を導入できることは当分野の専門家には明らかであろう。

フロントページの続き

- (74)代理人 100076691
弁理士 増井 忠武
- (74)代理人 100104374
弁理士 野矢 宏彰
- (74)代理人 100092015
弁理士 桜井 周矩
- (74)代理人 100147577
弁理士 大川 宏志
- (72)発明者 モジャーナ, コーラード
イタリア国イ - 2 3 8 6 8 バルマドレーラ, ピア・カンボグランデ 6 6
- (72)発明者 ネポーシ, ウルデリーコ
イタリア国イ - 2 0 1 3 3 ミラノ, ピア・パラディーニ 5 5
- (72)発明者 ジャコーボ, ルーベン・オーネラス
イタリア国イ - 2 0 0 9 8 サン・ギウリアーノ・ミラネーゼ, ピア・ゴーキ 2 0
- (72)発明者 ロッシ, パオロ
イタリア国イ - 2 0 0 4 7 ブルーゲリオ, ピア・フラテーリ・バンデーラ 5 2

審査官 市枝 信之

- (56)参考文献 特開平 0 3 - 1 9 3 8 8 9 (J P , A)
特開平 0 5 - 0 5 9 5 8 0 (J P , A)
特開平 0 5 - 2 8 7 5 7 2 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- C25B11/00 ~ 11/20
 - C25B 1/00 ~ 9/04
 - C25B13/00 ~ 15/08
 - H01M 4/86 ~ 4/98
 - C25D17/10 ~ 17/14