



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년10월24일  
 (11) 등록번호 10-1894706  
 (24) 등록일자 2018년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**C25B 11/06** (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-7031371  
 (22) 출원일자(국제) 2012년06월22일  
 심사청구일자 2017년06월16일  
 (85) 번역문제출일자 2013년11월26일  
 (65) 공개번호 10-2014-0021673  
 (43) 공개일자 2014년02월20일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/062088  
 (87) 국제공개번호 WO 2012/175673  
 국제공개일자 2012년12월27일  
 (30) 우선권주장  
 MI2011A001132 2011년06월22일 이탈리아(IT)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2000110000 A  
 JP2005530921 A  
 Xueming Chen 등. J. Phys. Chem. B., 2001.,  
 vol.105, no.20, pp.4623~4628  
 KR1020050111614 A

(73) 특허권자  
**인두스트리에 데 노라 에스.피.에이.**  
 이탈리아 아이-20134 밀란 비아 비스톨피 35  
 (72) 발명자  
**팀파노 파비오**  
 이탈리아 이-20832 테시오 (엠메비) 비아 로마니  
 5  
**칼데라라 알리체**  
 이탈리아 이-26020 아냐텔로 (치에레) 34 비아 델  
 라 비토리아  
 (74) 대리인  
**장훈**

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김대영

(54) 발명의 명칭 **산소 발생용 애노드**

**(57) 요약**

전기 화학 공정용 전극은 티타늄 또는 기타 벨브 금속의 기관, 벨브 금속 산화물을 기반으로 하는 중간 보호층 및 비스무스, 안티몬, 탄탈륨 및 니오븀 중에서 선택된 원소들의 산화물들이 소량 도핑된 주석 및 이리듐의 산화물들을 기반으로 하는 촉매층을 포함한다. 애노드의 산소 발생용 애노드로서 전기야금 공정, 예를 들면, 금속의 전해 채취에 이용되는 전극은 감소된 과전압 및 더 오랜 지속기간을 제공한다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

밸브 금속 기관, 외부 촉매층 및 상기 기관 및 상기 촉매층 사이에 개재된 밸브 금속 산화물들로 이루어진 보호층을 포함하는, 전해 공정에서의 산소 발생에 적합한 전극에 있어서, 상기 촉매층은 이리듐, 주석 및 비스무스, 안티몬, 탄탈륨 및 니오븀으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 도핑 원소 M의 혼합된 산화물들을 포함하고, 상기 혼합된 산화물들의 평균 미소결정 크기는 5 nm 미만이고, Ir:(Ir+Sn)의 몰비는 0.25 내지 0.55에 이르고, M:(Ir+Sn+M)의 몰비는 0.02 내지 0.15에 이르는 것을 특징으로 하는 전해 공정에서의 산소 발생에 적합한 전극.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 도핑 원소 M은 비스무스 및 안티몬 중에서 선택되고, 상기 M:(Ir+Sn+M)의 몰비는 0.05 내지 0.12에 이르는 것을 특징으로 하는 전해 공정에서의 산소 발생에 적합한 전극.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 Ir:(Ir+Sn)의 몰비는 0.40 내지 0.50에 이르는 것을 특징으로 하는 전해 공정에서의 산소 발생에 적합한 전극.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 혼합된 산화물들의 평균 미소결정 크기는 4 nm 미만인 것을 특징으로 하는 전해 공정에서의 산소 발생에 적합한 전극.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 보호층의 상기 밸브 금속 산화물들은 티타늄 또는 탄탈륨의 산화물을 적어도 하나 포함하는 것을 특징으로 하는 전해 공정에서의 산소 발생에 적합한 전극.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 밸브 금속 기관은 티타늄 또는 티타늄 합금의 교체, 천공 또는 확장 시트 또는 메쉬인 것을 특징으로 하는 전해 공정에서의 산소 발생에 적합한 전극.

#### 청구항 7

이리듐, 주석 및 상기 적어도 하나의 도핑 원소 M의 전구체를 함유하는 용액을 밸브 금속 기관에 도포하고, 이후, 상기 용액을 480 내지 530°C의 온도에서 공기 중에 열처리하여 분해하는 단계를 포함하는, 제1항 또는 제2항에 따른 전극의 제조방법.

#### 청구항 8

제1항 또는 제2항의 전극의 표면에 산소의 애노드 발생을 포함하는, 수용액으로부터 금속류의 양이온 전착방법.

### 발명의 설명

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 전해 공정용 전극에 관한 것으로, 특히, 산업용 전해 공정에서 산소 발생에 적합한 애노드에 관한 것이며, 이의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 본 발명은 전해 공정용 전극에 관한 것으로, 특히, 산업용 전해 공정에서 산소 발생에 적합한 애노드에 관한 것이다. 산소 발생용 애노드는 다양한 전해 응용에 널리 이용되는데, 그 중 몇 가지는 캐소드 금속 전착(전기야금)의 영역에 속하고, 매우 감소되거나(예를 들면, 금속 전해 채취 공정에서와 같이 수 백 A/m<sup>2</sup>) 매우 높을(애노드 표면이라고 하는 10 kA/m<sup>2</sup>을 초과할 수 있는 갈바닉 전착의 일부 응용들에서와 같이) 수 있는 광범위한 적용된 전류 밀도 범위를 커버하며; 산소 발생용 애노드 응용의 다른 분야는 외부전원방식(impressed current cathodic protection)이다. 전기 야금 분야에서, 특히 금속 전해 채취와 관련하여 납계 애노드의 용도는 종래 광범위하며, 비록 그러한 물질의 활용과 연관되어 환경 및 인간 건강에 위협을 수반하는 것으로 알려져 있을 뿐만 아니라 다소 높은 산소 발생 과전압을 제공함에도 불구하고 일부 응용에서는 여전히 적합하다. 더 최근에는, 특히, 감소된 산소 발생 전위와 연관된 에너지 절약이라는 더 나은 장점을 이용하는 고 전류 밀도 응용을 위해, 금속 또는 그 산화물을 기반으로 하는 촉매 조성물로 코팅된 백브 금속, 예를 들면, 티타늄 및 그 합금의 기관으로부터 시작하여 얻어진 산소-발생 전극이 시장에 도입되었다. 산소 발생 애노드 반응을 촉매하는데 적합한 통상적인 조성물은, 예를 들면, 이리듐 및 탄탈륨의 산화물의 혼합물로 이루어져 있으며, 이리듐은 촉매-활성 종을 구성하고 탄탈륨은 특히 공격성(aggressive) 전해질과 작용하는 경우 부식 현상으로부터 상기 백브 금속 기관을 보호할 수 있는 콤팩트(compact) 코팅의 형성을 유리하게 한다.

[0003] 특정 조성을 갖는 전극은 낮은 전류 밀도 및 높은 전류 밀도 모두에서 합당한 작동 수명으로 일부 산업 응용 요구를 견뎌낼 수 있다. 그럼에도 불구하고, 특히 야금 분야(예를 들면, 구리 또는 주석 전해 채취)에서 일부 제조 공정의 경제성은 매우 높은 작동 수명을 유지하면서, 제조 비용이 싼 종래 납 전극에 비해 비용을 경쟁력있게 만들기 위하여 더 향상된 촉매 활성, 다시 말하면, 더 감소된 산소 발생 전위를 갖는 전극을 필요로 한다.

[0004] 특히 활성인 산소 발생용 촉매 코팅은 충분히 낮은 온도(예를 들면, 동일한 방법으로 이리듐 및 탄탈륨 산화물 전구체들의 열 분해에 의하여 증착물을 얻는데 요구되는 450°C 이하 대 480 내지 530°C)에서 전구체의 열 분해에 의하여 백브 금속 기관상에 증착된 주석 및 이리듐의 산화물의 혼합물로부터 시작하여 얻을 수 있다. 그러나, 이런 유형의 코팅은 통상적인 전기야금 응용의 요구에 대하여 충분하지 않은 작동 수명을 제공한다.

[0005] 백브 금속 기관상의 금속 또는 금속 산화물을 기반으로 하는 애노드의 작동 수명은 가속된 부식 또는 애노드 표면 오염의 현상을 발생시킬 수 있는 특히 공격적인 오염물의 존재 하에서 현저히 감소된다는 것도 고려해야 한다. 전자의 종류의 예는 플루오르화물 이온이고 이는 티타늄과 같은 백브 금속상에 특이적인 공격을 결정하여, 매우 빠른 시간에 전극을 비활성화시키며; 일부 산업 환경에서, 백만분의 0.2 부(ppm)를 초과하는 플루오르화물 이온 함량은 이미 애노드의 지속시간에 미치는 감지할 수 있는 영향을 용이하게 보여줄 수 있기 때문에 플루오르화물의 농도를 극히 낮은 수준으로 감소시키기 위해 상당한 비용을 감수한다. 반면에, 후자의 종류의 예는 망간 이온으로, 망간 이온은 다수의 산업적인 전해질에서 통상적으로 2 내지 30 g/l의 양으로 존재하는데, 1 g/l의 낮은 농도로 시작하여 그 촉매 활성을 차단할 수 있는 MnO<sub>2</sub> 층으로 애노드 표면을 필름화 하는 경향이 있으며 피해를 유발하지 않고 제거하기 어렵다.

[0006] 이리듐 및 탄탈륨의 산화물 또는 이리듐 및 주석의 산화물의 혼합물로 코팅되는 티타늄 및 그 합금과 같은 백브 금속의 기관으로부터 시작하여 얻어지는 애노드는 망간 또는 플루오르화물 이온의 존재에 대한 내성을 주로 제한한다.

[0007] 따라서, 높은 전류 밀도 또는 예를 들면, 오염종의 존재로 인한 특히 공격적인 전해질의 존재와 같은 특히 가혹한 공정 조건에서도 종래 기술의 전극의 작동 수명과 동등하거나 더 긴 작동 수명과 연결된 매우 감소된 산소 과전압으로 특징되는 산소-발생 애노드에 대한 요구가 입증되었다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명의 다양한 양태들이 첨부한 청구범위에 기재되어 있다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 일 양태 하에서, 전해 공정에서의 산소 발생에 적합한 전극은 벨브 금속 기관 및 외부 촉매층 및 그 사이에 개재된 벨브 금속 산화물들로 이루어진 보호층을 포함하며, 상기 촉매층은 이리듐, 주석 및 비스무스, 안티몬, 탄탈륨 및 니오븀으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 도핑 원소 M의 산화물들의 혼합물을 포함하고, 이리듐의 몰 농도는 이리듐 및 주석의 합에 대하여 25 내지 55%의 범위에 이르고, 도판트 M의 몰 농도는 이리듐, 주석 및 도핑 원소 M 자체의 합으로 표현되는 전체 금속 함량의 2 내지 15%에 이른다. 사실상, 본 발명자들은 놀랍게도 특정 조성으로 주석 및 이리듐의 혼합된 산화물이 산소 발생 반응에 대한 매우 높은 촉매 활성 대 종래 기술의 최상 전극의 수명과 적어도 동등한 수명 및 망간 이온 및 플루오르화물 이온에 대한 주목할만하게 증가된 내성을 제공한다는 것을 관찰하였다. 본 발명을 임의의 특정한 이론에 제한하지 않기를 원하면서, 본 발명자들은 전구체 염의 열 분해에 의하여 특정 조성으로 전극을 제조하면 통상적으로 높은 촉매 활성과 연관된 놀라우리만큼 작은 결정, 예를 들면, 높은 분해 온도, 예를 들면, 충분한 작동 기간을 부여하는데 필요하다고 통상적으로 고려되는 480°C 이상에서도 5 nm 미만의 평균 크기를 갖는 미소결정을 형성하는 경향이 있다는 것을 관찰하였다. 일 실시형태에서, 상기 도핑 원소 M은 비스무스 및 안티몬 중에서 선택되며, 그 몰 농도는 이리듐, 주석 및 도핑 원소 M의 합으로 표현되는 전체 금속 함량의 5에서 12% 사이에 이른다. 이는 촉매에 우수한 안정성을 부여하는데 충분한 것 이상인 480에서 530°C 사이에 포함된 온도 범위에서 전구체 용액을 분해하는 경우에도 4 nm 미만의 평균 크기의 미소결정을 형성하게 하는 장점을 갖는다. 일 실시형태에서, 촉매층내의 이리듐의 몰 농도는 이리듐 및 주석의 합에 대하여 40에서 50%에 이르는 범위에 있으며; 본 발명자들은 이 조성물 범위에서, 상기 도핑 원소의 효과는 감소된 크기 및 높은 촉매 활성의 미소결정을 형성하도록 하는데 특히 유효하다는 것을 알게 되었다.

[0010] 일 실시형태에서, 촉매층 및 벨브 금속 기관 사이에 개재된 보호층은 예를 들면, 티타늄 산화물, 탄탈륨 산화물 또는 이 둘의 혼합물 중에서 선택된 전해질에 불침투성인 박막을 형성할 수 있는 벨브 금속 산화물을 포함한다. 이는 예를 들면, 금속 전착의 대표적인 공정과 같은 공정에서, 티타늄 또는 기타 벨브 금속을 기반으로 하는 하부 기관(underlying substrate)을 공격적인 전해질의 공격으로부터 추가로 보호하는 장점을 갖는다.

[0011] 일 실시형태에서, 상기 전극은 선택적으로는 합금화된 티타늄 기관상에서 얻어지며; 기타 벨브 금속들에 비하여, 티타늄은 양호한 내부식성과 결합된 비용 감소로 특징된다. 또한, 티타늄은 이를 이용하면 상이한 응용의 요구에 따라 예를 들면, 평면 시트, 천공 시트, 확장 시트 또는 메쉬의 형태인 다양한 기하형태의 기관을 얻도록 하는 양호한 기계가공성을 제공한다.

[0012] 다른 양태 하에서, 본 발명은 전해 공정에서 산소-발생 애노드로서 용도에 적합한 전극 제조방법에 관한 것으로, 상기 제조 방법은 이리듐, 주석 및 비스무스, 안티몬, 탄탈륨 및 니오븀으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 도핑 원소 M의 전구체들을 함유하는 용액의 한 회 이상의 코팅으로 도포하여 이후 480 내지 530°C의 온도에서 공기 중에 열처리에 의하여 분해되는 단계를 포함한다. 상기 도포 단계 이전에, 상기 기관에는, 예를 들면, 화염 또는 플라즈마 용사, 대기중에서 기관의 연장된(protracted) 열처리, 티타늄 또는 탄탈륨 등과 같은 벨브 금속의 화합물들을 함유하는 용액의 열분해와 같은 알려진 종래 기술의 절차에 의하여 적용된 벨브 금속 산화물을 기반으로 하는 보호층이 구비될 수 있다.

[0013] 다른 양태 하에서, 본 발명은 수용액으로 시작하는 금속류의 양이온 전착 공정에 관한 것으로서, 여기서 양극 하프 반응(anodic half-reaction)은 상기 기술된 바와 같이 전극의 표면상에서 수행되는 산소 발생 반응이다.

[0014] 본 발명자들에 의하여 얻어진 가장 현저한 결과들 중 일부는 본 발명의 범위의 제한으로 의도되지 않은 하기 실시예들에서 제공된다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0015] 실시예 1
- [0016] 200 x 200 x 3 mm 크기의 1 급 티타늄 시트를 초음파 세척기 내에서 아세톤으로 10 분간 탈지하고, 우선, 40 내지 45 μm의 표면 거칠기 RZ 값을 얻을 때까지 커런덤 그릿(corundum grit)으로 샌드블래스팅을 거치고, 이후, 570°C에서 2 시간 동안 어닐링하고, 27 중량% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 내에서 85°C의 온도에서 105 분 동안 에칭하여 이로 인한 중량 손실이 180에서 250 g/m<sup>2</sup> 사이에 포함되는 것을 확인하였다.
- [0017] 건조한 이후에, 80:20 중량비의 티타늄 산화물과 탄탈륨 산화물을 기반으로 하는 보호층이 금속에 대해 0.6 g/

m<sup>2</sup>의 전체 하중(산화물에 표시된 0.87 g/m<sup>2</sup>에 해당)으로 시트에 도포되었다. 상기 보호층 도포는 TiCl<sub>4</sub>의 수용액에 HCl로 산성화된 TaCl<sub>5</sub> 수용액을 첨가하여 얻어진 전구체 용액을 3 회 코팅으로 페인팅하고 이후 515℃에서 열분해시켜 수행하였다.

- [0018] WO 2005/014885에 개시된 절차에 따라 Sn 히드록시아세토클로라이드 착체(하기에서는 SnHAC)의 1.65 M 용액을 제조하였다.
- [0019] 10 부피% 수성 아세트산에 IrCl<sub>3</sub>를 용해시키고, 상기 용매를 증발시키고, 10% 수성 아세트산을 첨가하고 이후 용매 증발을 2회 더 실시하고, 최종적으로 10% 수성 아세트산에 생성물을 다시 용해시켜 특정 농도를 얻음으로써 Ir 히드록시아세토클로라이드 착체(하기에서는 IrHAC)의 0.9 M 용액을 제조하였다.
- [0020] 10 중량%의 HCl 60 ml를 함유하는 비이커 내에서 교반하면서 BiCl<sub>3</sub> 7.54 g을 냉각 용해시켜 50 g/l의 비스무스를 함유하는 전구체 용액을 제조하였다. 상기 용해의 완료시에, 맑은 용액이 일단 얻어지면, 부피는 10 중량%의 HCl로 100 ml가 되었다.
- [0021] 상기 1.65 M SnHAC 용액 10.15 ml, 상기 0.9 M IrHAC 용액 10 ml 및 상기 50 g/l Bi 용액 7.44 ml를 제 2 비이커에 교반하면서 첨가하였다. 상기 교반은 5 분 더 연장되었다. 이후, 10 중량%의 아세트산 10 ml를 첨가하였다.
- [0022] 이전에 처리된 티타늄 시트에 7 회 코팅으로 브러싱하고, 각각의 코팅 이후에 60℃에서 15 분 동안 건조 단계를 수행한 이후에 고온에서 15 분 동안 분해하여 상기 용액을 도포하였다. 상기 고온 분해 단계는 제 1 코팅 이후에 480℃에서, 제 2 코팅 이후에 500℃에서, 이후 코팅들 이후에는 520℃에서 수행하였다.
- [0023] 이런 식으로, 33:61:6의 Ir:Sn:Bi 몰비 및 약 10 g/m<sup>2</sup>의 구체적인 Ir 하중을 갖는 촉매층이 도포되었다.
- [0024] 전극은 “Ir<sub>33</sub>Sn<sub>61</sub>Bi<sub>6</sub>”의 태그로 표시되었다.
- [0025] 실시예 2
- [0026] 200 x 200 x 3 mm 크기의 1 급 티타늄 시트를 사전 처리하고 이전 실시예에서와 같이 80:20 몰비의 티타늄 산화물과 탄탈륨 산화물을 기반으로 하는 보호층이 구비되었다.
- [0027] 50 g/l의 안티몬을 함유하는 전구체 용액은 37 중량%의 HCl 20 ml를 함유하는 비이커 내에서 교반하면서 90℃에서 SbCl<sub>3</sub>를 9.4 g 용해시켜 제조하였다. 상기 용해의 완료시에, 맑은 용액이 일단 얻어지면, 20% HCl 50 ml가 첨가되었고 상기 용액이 주위 온도로 냉각되도록 하였다. 이후 부피는 20 중량%의 HCl로 최종적으로 100 ml가 되었다.
- [0028] 이전 실시예의 상기 1.65 M SnHAC 용액 10.15 ml, 이전 실시예의 상기 0.9 M IrHAC 용액 10 ml 및 상기 50 g/l Sb 용액 7.44 ml를 제 2 비이커에 교반하면서 첨가하였다. 상기 교반은 5 분 더 연장되었다. 이후, 10 중량%의 아세트산 10 ml를 첨가하였다.
- [0029] 이전에 처리된 티타늄 시트에 8 회 코팅으로 브러싱하고, 각각의 코팅 이후에 60℃에서 15 분 동안 건조 단계를 수행한 이후에 고온에서 15 분 동안 분해하여 상기 용액을 도포하였다. 상기 고온 분해 단계는 제 1 코팅 이후에 480℃에서, 제 2 코팅 이후에 500℃에서, 이후 코팅들 이후에는 520℃에서 수행하였다.
- [0030] 이런 식으로, 31:58:11의 Ir:Sn:Bi 몰비 및 약 10 g/m<sup>2</sup>의 구체적인 Ir 하중을 갖는 촉매층이 도포되었다.
- [0031] 전극은 “Ir<sub>31</sub>Sn<sub>58</sub>Sb<sub>11</sub>”의 태그로 표시되었다.
- [0032] 반례 1
- [0033] 200 x 200 x 3 mm 크기의 1 급 티타늄 시트를 사전 처리하고 이전 실시예들에서와 같이 80:20 몰비의 티타늄 산화물과 탄탈륨 산화물을 기반으로 하는 보호층이 구비되었다.
- [0034] 이전 실시예의 상기 1.65 M SnHAC 용액 10.15 ml 및 이전 실시예의 상기 0.9 M IrHAC 용액 10 ml를 비이커에 교반하면서 첨가하였다.

- [0035] 이전에 처리된 티타늄 시트에 8 회 코팅으로 브러싱하고, 각각의 코팅 이후에 60℃에서 15 분 동안 건조 단계를 수행한 이후에 고온에서 15 분 동안 분해하여 상기 용액을 도포하였다. 상기 고온 분해 단계는 제 1 코팅 이후에 480℃에서, 제 2 코팅 이후에 500℃에서, 이후 코팅들 이후에는 520℃에서 수행하였다.
- [0036] 이런 식으로, 35:65의 Ir:Sn 몰비 및 약 10 g/m<sup>2</sup>의 구체적인 Ir 하중을 갖는 촉매층이 도포되었다.
- [0037] 전극은 “Ir35Sn65”의 태그로 표시되었다.
- [0038] 반례 2
- [0039] 200 x 200 x 3 mm 크기의 1 급 티타늄 시트를 사전 처리하고 이전 실시예들에서와 같이 80:20 몰비의 티타늄 산화물과 탄탈륨 산화물을 기반으로 하는 보호층이 구비되었다.
- [0040] 1.65 M SnHAC 용액 10.15 ml 및 0.9 M IrHAC 용액 10 ml를 이전 실시예들에서와 같이 비이커에 교반하면서 첨가하였다.
- [0041] 이전에 처리된 티타늄 시트에 8 회 코팅으로 브러싱하고, 각각의 코팅 이후에 60℃에서 15 분 동안 건조 단계를 수행한 이후에 480℃에서 15 분 동안 분해하여 상기 용액을 도포하였다.
- [0042] 이런 식으로, 35:65의 Ir:Sn 몰비 및 약 10 g/m<sup>2</sup>의 구체적인 Ir 하중을 갖는 촉매층이 도포되었다.
- [0043] 전극은 “Ir35Sn65LT”의 태그로 표시되었다.
- [0044] 실시예 3
- [0045] 20 mm x 60 mm 크기의 쿠폰들은 상기 실시예들 및 반례들의 전극들로부터 얻어졌으며 산소 발생시에 애노드 전위 결정을 거쳤고, 50℃의 온도에서 150 g/l의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 업계에 알려진 루긴 모세관(Luggin capillary) 및 백금 탐침을 이용하여 측정되었다. 표 1에 보고된 데이터(SEP)는 PbAg 기준 전극에 대하여 300 A/m<sup>2</sup>의 전류 밀도에서 전위차의 값을 나타낸다. 또한, 표 1은 X-선 회절(XRD) 기법을 통해 검출된 미소결정 평균 크기 및 60 A/m<sup>2</sup>의 전류 밀도 및 50℃의 온도에서 150 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액 내에서 가속된 수명 시험에서 관찰된 수명을 보고한다.
- [0046] 이 시험들의 결과는 주석 및 이리듐 산화물계 코팅에 비스무스 또는 안티몬의 도핑량의 첨가가 감소된 분해 온도에서 얻은 주석/이리듐계 제형들에 특유한, 우수한 산소 발생 전위를 높은 분해 온도에서 얻어진 주석/이리듐 산화물계 제형들에 의하여 보여진 최적 지속시간과 어떻게 조합되도록 하는지를 실증한다.
- [0047] 상기 시험들이 반복되어, 동등한 결과들이 얻어지고, 금속에 표시된 2 내지 15%의 몰 범위에서 비스무스 및 안티몬의 양을 변화시켰다: 금속에 표시된 5 내지 12%의 몰 범위에서 비스무스 및 안티몬에 대하여 또는 이들의 조합에 대하여 최상의 결과들이 관찰되었다.
- [0048] 동일한 농도 범위에서 니오븀 또는 탄탈륨의 양을 첨가함으로써 거의 동등한 결과들이 얻어졌다.

**표 1**

전극	평균 미소결정 크기(nm)	300 A/m <sup>2</sup> 에서 SEP (mV 대 PbAg)	60 kA/m <sup>2</sup> , 50℃에서 150 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 에서의 비활성화 시간
Ir33Sn61Bi6	3.5	- 460	900
Ir31Sn58Sb11	3.7	- 440	870
Ir35Sn65	5.9	- 405	880
Ir35Sn65 LT	4.1	- 430	340

- [0049]
- [0050] 실시예 4
- [0051] 이전 표의 가속된 지속시간 시험은 불화칼륨(1 mg/l 또는 5 mg/l di F<sup>-</sup>) 또는 MnCl<sub>2</sub> (Mn<sup>++</sup> 20 g/l)을 첨가시에 동일한 전극들로부터 얻어진 동등한 쿠폰들 상에서 동일한 조건으로 반복되어, 표 2에 보고된 결과를 제공하였

는데, 본 발명에 따라 전극 표본들에 대하여 예상된 것보다 더 높은 내성을 나타내고 있다.

**표 2**

전극	150 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 mg/l F <sup>-</sup> 에서의 비활성화 시간	150 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5 mg/l F <sup>-</sup> 에서의 비활성화 시간	150 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 20 g/l Mn <sup>++</sup> 에서의 비활성화 시간
Ir33Sn61Bi6	730	370	860
Ir31Sn58Sb11	645	350	860
Ir35Sn65	650	360	850
Ir35Sn65 LT	265	105	310

[0052]

[0053]

상기 명세서는 본 발명을 한정할 의도는 아니며, 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 상이한 실시형태들에 따라 이용될 수 있으며, 그 정도는 첨부된 청구범위에 의하여만 정의된다.

[0054]

본 출원의 설명 및 청구범위 전체에서, “포함하다” 라는 용어 및 “포함하는” 및 “포함하다” 와 같은 그 변형은 기타 구성요소들, 성분들 또는 추가적인 공정 단계들의 존재를 제외하는 것이 아니다.

**【심사관 직권보정사항】**

**【직권보정 1】**

**【보정항목】** 청구범위

**【보정세부항목】** 청구항 5 2줄

**【변경전】**

티타늄 또는 탄탈륨의 산화물

**【변경후】**

티타늄 또는 탄탈륨의 산화물