

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C25B 11/00

(45) 공고일자 1989년07월24일
(11) 공고번호 89-002700

(21) 출원번호	특1987-0004348	(65) 공개번호	특1987-0011275
(22) 출원일자	1987년05월04일	(43) 공개일자	1987년12월22일

(30) 우선권주장	859.523 1986년05월05일 미국(US)
(71) 출원인	더 다우 케미칼 컴파니 리챠드 고든 워터맨 미합중국, 미시간 48640, 미들랜드, 애보트로드, 다우센터 2030

(72) 발명자
인드레쉬 매두르
캐나다, 살니어 온타리오, 카드칼트 불러바드 939
램 고팔
캐나다, 살니어 온타리오, 머피로드 1487
(74) 대리인
이병호

실사과 : 최의하 (책자공보 제1613호)

(54) 전해조용 전극 및 그 제조방법과 이를 이용한 전해조

요약

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

전해조용 전극 및 그 제조방법과 이를 이용한 전해조

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 알칼리 전해질을 이용하는 전해조용 전극에 관한 것이다.

최소한 하나의 애노드, 캐소드 및 전해질을 기본 요소로 구비한 전기 화학조에서, 전해조에서와 같은 화합물의 산화 또는 환원 또는 연료 전지에너지와 같이 전료의 화학 에너지가 저전압 직류로 변환되는 것과 같은 화학반응이 이루어질 수 있다. 상기 조에 있는 전극이 예를들어 철 또는 니켈과 같은 비교적 값이싼 재질로 되어 있을 때, 전극은 아주 낮은 활성을 갖는다. 이러한 문제는 예를들어 알칼리 전해질(예를들어 25%의 수산화 칼륨 수용액)을 이용하여 수소와 산소를 발생하기 위해 물을 전기분해 할 때 전기 화학조에서 특히 두드러지게 된다.

상업용 물전기분해기용의 애노드 재질로서 니켈을 이용하며 그렇게 만족스럽지 못하다. 왜냐하면, 니켈상에서 산소 발생을 위한 과전압이 너무 높아서 수명을 증가시키기 때문이다. 루테늄-티타늄 혼합 산화물의 전극 피복은 산성 용액에서 산소 발생을 위해서는 유용하지만 물전기분해기에 사용될 때와 같이 강알칼리 분위기에서 상기 애노드의 화학적 안정성은 좋지 못하다. 염소 발생을 위한 애노드로서 유용한 탄소가 만약 물전기분해에 사용되는 경우에는 산소에 의해 빨리 파괴된다.

미합중국 특허 제4,342,792호에는 강알칼리 전해질에서 애노드로 사용이 될 때 높은 활성과 안정성을 갖는 전극을 제공하기 위해 금속 전극기판을 피복할 수 있는 전기 촉매제가 공지되어 있다. 상기와 같은 애노드는 철, 코발트, 니켈 및 망간으로부터 선택된 화합물, 몰리브덴, 텉스텐 및 바나듐으로부터 선택된 화합물과, 원자번호 51 내지 71까지를 갖는 란탄 계열로부터 선택된 최소한 하나의 희토류 금속의 혼합물의 균질용액으로 전극 기판을 피복한다. 상기와 같은 화합물이 전극 기판상에 피복되고, 그리고 상기와 같은 화합물이 산화되지 않았을 경우, 상기 화합물은 대응하는 금속 산화물에 대해 열분해할 수 있어야 한다. 산화물 피복 기판은 환원 분위기에서 경화된다.

미합중국 특허 제4,428,805호에서, 산소제조를 위한 전극이 공지되어 있다. 전극은 주석, 납, 안티몬, 알루미늄 및 인듐으로부터 선택된 하나 이상의 금속 산화물로 먼저 전기도전기판을 피복하고 다음 스피넬 구조를 갖는 모노메탈 또는 폴리메탈 산화물로 피복하여 마련된다.

미합중국 특허 제4,464,239호에는 알칼리 전해질을 갖는 물 전해조에서 전극과 전압을 감소시키기 위한 수단으로서 전극 기판을 위한 피복으로서 리티에티드 코발토-코발틱 산화물이 사용된다.

유럽 공개특허 공보 제0,009,406호에서 코발트와 텉스텐의 혼합물을 포함한 니켈, - 몰리브덴의 전기 촉매 피복을 갖는 전극이 공지되어 있다. 상기와 같은 전극은 니켈, 철, 구리 및 티타늄과 이들 금속의 화합물의 용액으로부터의 합금과 같은 전극 기판상에 피복이 된다. 상시 이용된 화합물은 이들 산화물에 대해 열분해가 될 수 있어야 한다. 따라서 산화물 피복 기판은 환원 분위기에서 경화된다.

본 발명은 산소가 발생되는 전극이 애노드인 전기 화학조, 특히 전해조용 불용성 전극 특히 애노드에 관한 것이다. 전극은 나트라이트, 클로라이드와 같은 전기적 도전성 재질을 적당량의 전기 촉매적 활성인 코발트와 텉스텐 화합물로 피복하여 마련된다. 피복은 코발트와 텉스텐 화합물의 균일 혼합 용액으로부터 기판에 인가될 수 있다. 상기 화합물은 전기적 도전기판에 피복을 인가한 다음 열분해에 의해 산화물로 변환된다. 상기 전극은 강알칼리 전해 용액에서 안정한 상태를 유지하며, 초기에 낮은 과전압 특성과 긴수명을 나타낸다.

본 발명은, 전기적 도전기판과 기판상에 부착된 전기 촉매성 피복을 구비하며, 상기 전기촉매성 피복은 코발트와 텉스텐의 산화물을 구비하는 전해조용 전극에 관한 것이다.

본 발명은 전기적 도전성 기판상에 부착된 전기 촉매제를 갖는 전해 공정용 전극을 제조하는 방법에 관한 것으로 상기 방법은 : A) 코발트 및 텉스텐은 화합물의 규질 용액을 상기 기판에 부착하는 단계를 구비하며, 상기 화합물 각각은 산화물이 아닐때, 대응하는 산화물에 대해 열분해할 수 있으며, B) 산화물 형태 이외에 존재하는 상기 코발트 및 텉스텐 대응 화합물로 열분해하는 단계를 구비한다.

본 발명은 또한, 최소한 하나의 애노드와 캐소드 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 배치된 모든 액체 투과성 분리기를 구비하는 전해조에 관한 것으로, 상기 캐소드는 상기 분리기와 물질적으로 접촉하고 있으며, 다공성으로 되어 있고, 자체 흡수성이며, 상기 캐소드는 코발트와 텉스텐 산화물 둘레에 전기 촉매성의 피복을 갖는 전기적 도전성 기판을 구비한다.

니켈은 통상 사용되는 25 내지 30중량퍼센트 농도의 알칼리 전해질에서 양호한 화학적 안정성을 갖기 때문에 상업용 물질기분해기용 표준 애노드 재질로서 공지되어 있다. 그러나 니켈 전극의 수명에 있어서는 산소 발생에 대한 과전압이 증가한다. 낮은 레벨의 작동 전류 밀도로 표시되는 바와같이 효율이 감소되게 한다. 이는 조의 작동에서 비용 상승을 초래한다. 알칼리성 과산화수소의 제조에서 사용된 바와같이 3 내지 5중량퍼센트 알칼리의 낮은 전해질 농도는 니켈 전극에 대해 훨씬 부식성이 강하다.

전해조와 같은 전기 화학조의 작동에 필요한 전압 또는 전위는 (1) 전해되는 화합물의 분해 전압과 (2) 전해질의 저항을 극복하는데 필요한 전압과 (3)조내에서 전기적 접속 저항을 극복하는데 필요한 전압 전체를 포함한다. 또한, "과전압" 또는 과전위로 알려진 전위는 또한 조의 작동에서 필요하다. 애노드 과전압은 애노드가 평행 상태가 되어, 강제 전류 때문에 산소 발생되는 애노드의 전위에 있을 때 산소 발생 애노드의 열역학적인 전위 사이의 차이(예를들어 강알칼리 전해질의 물분해에 이용될때)이다. 애노드 과전압은 산소 발생 및 흡수된 물질제거장치, 전류밀도, 온도 및 전해질의 성분, 애노드 재질 애노드의 표면적과 같은 요인과 관련된다.

최근에 전해조 애노드 특히 강알칼리 전해질이 이용되는 예를들어 알칼리 할로겐 금속과 3 내지 5중량 퍼센트의 알칼 수산화 금속으로 구성된 혼합물이 이용되는 과산화수소의 제조에서와 같이 물의 전해에서 이용된 애노드의 산소 과전압 특성을 개선하기 위해 많은 관심이 기우려지고 있다. 과산화수소 제조용의 전해조는 최소한 2개의 전극 즉, 액체 투과성 분리기로 분리된 애노드 및 캐소드를 갖는 것이 바람직하다. 캐소드는 분리기와 물리적으로 접촉하고 있으며, 다공성이고 자체 흡수성이 있다. 감소된 산소 과전압을 갖는 이외에도, 상기 용도의 애노드는 저렴하고, 제조하기 쉬우며, 기계적으로 강하고 전해조의 분위기조건에서 내구성이 있으며, 알칼리 전해질에서 내식성이 있는 재질로 구성되는 것이 바람직하다.

산성 조건하에서 니켈 애노드의 수명 증가에 따르는 증가된 과전위 문제는 원소주기율표의 8족의 귀금속으로된 전기 도전성 기판의 피복을 이용하므로써 경감된다. 그러나, 산소 발생용 전극 애노드 제조에서 루테늄옥사이드와 같은 비싼 금속 피복 이용은 알칼리 전해질에서 전극 피복의 용해문제에 봉착하게 된다. 상기와 같은 재질이 전기 도전성 기판에 피복되었을 때 산소 발생 동안 강알칼리 전해액에서 용해되지 않으며, 산화막으로 덮혀 수명은 증가하지만 활성 손실을 가져온다. 부착된 다음 가열하고 고온의 환원 분위기에 노출된 다음 산화물로 분해가 되는 혼합된 니켈-몰리브덴과 같은 전극 촉매 피복을 갖는 유럽 특허출원 제0,009,406호의 전극은 이전에 공지된 전극보다 현저한 과전압 개선점을 나타낸다. 상기와 같은 촉매 피복을 더불어 사용되기 위해 유용한 전기도전성 기판은 니켈, 철, 구리, 티타늄, 및 이들의 합금 또는 이들 재질중의 어느 하나로 피복된 다른 금속 물질과 같은 비교적 값싼 재질이 종래기술에서 이미 공지되어 있다.

본 발명의 전극은 물질기분해에 사용되었을때보다 효율적인 것으로 판명되었으며, 특히 3 내지 5중량퍼센트의 알칼리 농도를 이용하여 알칼리성 과산화수소의 제조에 이용될때 효과적이다. 상기와 같은 전극은 전기 전도성 기판상에 코발트 및 텉스텐의 화합물의 피복을 이용하여 마련된다. 코발트 및 텉스텐 화합물은 니켈로된 전기 도전성 기판 또는 니켈 피복 강철과 같은 니켈 피복된 전기 도전성 기판상에 혼합물로서 부착이 된다. 상기 혼합물은 열적으로 분해되어 산화물이 될 수 있는 코발트 텉스텐내의 균일 용액 형태로 부착된다. 상기와 같은 화합물은 예를들어, 본 발명의 전극을 만드는데 사용된 질산화물 또는 코발트 대 텉스텐 비율은 1 대 1 내 5 : 1 정도로 될 수 있다.

본 발명은 애노드 형성에서 도전성 기판의 피복을 위해 사용된 코발트 및 금속 화합물의 규질 용액은 최종으로 분리 상태로 되는 고형 금속 화합물의 친화성 혼합물 또는 금속 화합물의 고형용액 또는 솔벤트와 혼합된 화합물 용액으로 규정된다. 고형 금속 화합물의 친화성 혼합물은 먼저 준비될 수 있으며 또는 피복이 될 전기 도전성 기판과 접촉하기 전에 즉시 혼합될 수 있다. 예를들어, 코발트와 텉스텐내의 합합물은 별도로 또는 동시에 전기 도전성 기판상에 인가될 수 있다. 한편 코발트와 텉스텐내의 합합물은 별도로 또는 혼합된 화합물과의 유기 솔벤트 수용액 또는 유기 솔벤트 용액, 예를들어, 메타놀, 에타놀, 프로페놀, 이소프로페놀 또는 포르마마이드와 같은 저농도 알킬 화합물과의 혼합물로 존재할 수 있다. 특정 솔벤트의 선택은 코발트와 텉스텐의 원하는 화합물의 안정도에 따라 다르다.

만약 균질용이이 액체인 경우 침지, 롤링, 스프레이 또는 솔질에 의해 전기 도전성 기판에 인가되어

피복될 수 있다. 피복된 전기 도전성 기판이 공기중에서 고온으로 가열된 다음 산화되지 않는 경우에 대응하는 산화물에 대한 금속 화합물을 분해된다. 상기 분해는 250°C 내지 1200°C의 온도 바람직 하기로는 350°C 내지 800°C, 가장 바람직하기로는 350°C 내지 550°C이다. 균질 용액의 피복을 전기 도전성 기판에 인가한 다음 산화물로 열분해되는 과정은 피복의 두께가 2 내지 200미크론이 되도록 하기 위해 금속 산화물로 기판을 적당하게 피복되도록 반복이 된다. 10 내지 50미크론의 피복 두께는 양호하지만 반면 두께가 10미크론 이하의 피복은 내구성면에서 허용이 될 수 없고, 200미크론 이상의 피복은 부가적인 작동특성을 발생하지 않는다.

균질용액에 사용된 코발트와 텉스텐의 농도 및 상대 비율은 1 : 1 내지 5 : 1 정도의 범위이며, 약간 더 높거나 또는 낮은 비율도 사용될 수 있다. 피복조에서 코발트와 텉스텐 화합물의 농도는 그렇게 중요하지 않다. 특히 상기 조내의 코발트 이온의 농도가 0.5 내지 5중량 퍼센트이내이고, 조에서 텉스텐 대 코발트의 상대 비율이 약 0.5 : 1로 유지될때 양호한 피복이 이루어진다.

코발트와 텉스텐 화합물 또는 이들의 산화물의 균질 용액의 부착은 피복을 부착하는데 이용된 특정 조건에 따라 혼합, 합금 또는 전자 혼화합물을 연속적으로 인가하여 얻어질 수 있다. 이들 특정금속 결합종 어느 하나는 본 발명의 범위내에 있고 본원에서 사용된 "동시부착"이란 용어 또는 이러한 형태는 여러가지 합금을 포함하기 때문에, 코발트와 텉스텐 화합물 또는 상기 화합물의 산화물의 화합물상태 및 금속 결합 상태는 전기 촉매제로 이용된 상기 금속 화합물에 대해 어떤 특정인가 방법 또는 형성 과정을 의미하지 않는다. 피복이 될 전기 도전성 기판은 니켈 또는 니켈이 피복된 강철이 가장 바람직하지만, 스테인레스 또는 타타늄 또는 니켈로 피복이 되어 있는 경우에는 다른 전기적 도전성 금속과 같은 다른 전기적 도전기판이 사용될 수 있다.

텅스텐 화합물과 균질 용액을 만드는데 이용된 코발트 화합물은 상술된 가열 범위 이상으로 가열되었을 때 코발트의 산화물을 형성할 수 있는 산화 가능한 화합물을 만드는 열적으로 분해 가능한 화합물일 수 있다. 상기 화합물은 코발트 옥토에이트와 같은 유기물이 될 수 있지만, 코발트 니트라이트, 코발트 클로라이드, 코발트 하이드록사이드, 코발트 카보네이트와 같은 무기 화합물이 바람직하다. 코발트 니트라이트의 코발트 클로라이드가 특히 바람직하다.

본 발명의 전극을 제조하는데 사용된 텉스텐 화합물은 상술된 가열 범위 이상으로 가열되었을 때, 산화텅스텐을 형성할 수 있는 열분해 산화 화합물일 수도 있다. 상기 화합물은 텉스텐 옥토에이트와 같은 유기물일 수 있지만, 텉스텐 니트라이트, 텉스텐 클로라이드, 텉스텐 하이드록사이드, 텉스텐 카보네이트, 소듐 텉스텐과 같은 무기 화합물이 바람직하다. 텉스텐 니트라이트 또는 텉스텐 클로라이드가 특히 바람직하다.

다음 실시예에는 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니지만 본 발명의 다양한 양상을 설명한다. 본 명세서와 청구범위에서 특별히 규정되어 있지 않는 한 온도는 섭씨이며, 부분, 퍼센트 및 비율은 중량을 의미한다.

[실시예 1]

5중량 퍼센트의 코발트 클로라이드와 1중량 퍼센트의 텉스텐 클로라이드를 이소프로페놀의 균질 용액으로 준비하여 본 발명에 따른 전극이 제조된다. 측정된 코발트의 중량은 1퍼센트이며, 측정된 텉스텐 클로라이드는 0.5%이다. 두 성분은 단일 균질용액으로 준비가 되지만, 개개의 용액이 별도로 마련되거나 또는 혼합된 다음 최종 용액으로 마련될 수 있다. 상기 화합물은 막고 균일한 용액을 제공한다.

트리클로르 에탄에서 기름을 제거하고 몇초동안 염화수소산(약 20퍼센트 중량농도)으로 침지시켜 에칭하고 물로 씻어낸 연신 금속으로 니켈이 도금된 샘플이 이용될 수 있다. 피복을 하기 전에 공기 건조에 의해, 물기를 제거하며, 샘플은 60° 내지 90°의 온도인 오븐에서 건조된다. 코발트와 텉스텐 화합물의 상기 혼합물 공동 촉매 피복은 연신된 금속에 니켈을 피복한 강을 균질 용액에 침지시키고 다음 코팅된 금속을 480°C의 온도인로에서 가열된 공기로 10 내지 12분동안 건조시켜서 인가된다. 상기 과정은 가시적으로 만족한 금속 산화물의 막이 연신된 금속의 니켈 피복강에 형성될때까지 여러번 반복된다. 최종 침지과정다음, 피복 연신된 금속은 480°C의 온도에서 한시간 동안 가열이 되어 피복된 금속 화합물이 이들의 산화물로 변환되게 한다.

[실시예 2]

실시예 1의 공정에 마련된 전극은 4중량 퍼센트의 수산화나트륨 수용액을 전해질로 사용한 물 전해조에서 애노드로서 테스트하였다. 상기 애노드는 0.56볼트(포화된 카로멜 전극에 대해)

0.45amps/in^2 (0.07amp/cm^2)에서 개시 전위를 나타내었다. 104일 후 애노드의 작동 전위는 0.645볼트였다. 상기 애노드 전위는 공동 촉매 피복이 없는 애노드로서 사용된 니켈 도금 강전기 도전성 기판과 비교한다. 니켈 도금된 강 애노드는 0.661 볼트 의 0.45amps/in^2 (0.07amp/cm^2)인 마찬가지 전해조에서 사용되었을때 개시 전위를 나타내었고, 86일후 애노드는 0.730볼트의 전위를 나타내었다.

[실시예 3]

실시예 1에서 공정에 의해 마련된 전극은 또한 4중량 퍼센트의 수산화나트륨과 0.6중량 퍼센트의 염화나트륨으로 이루어진 수용액을 알칼리 전해질로 사용한 알칼리성 과산화수소를 제조하는 전해조에서 테스트되었다. 실시예 1의 방법에 따라 피복된 애노드에 대해서 초기 개시 조전압은 1.68볼트였다. (이는 2.21볼트의 니켈 도금강의 애노드에 대해 초기 개시 조전압과 비교한다) 실시예 1의 과정에 따라 마련된 공동 촉매성 피복을 갖는 애노드의 과산화수소 효율은 조의 작동이 100일 지난 다음 95퍼센트였다(이는 82일간의 전해조 작동 후 단지 77퍼센트였던 니켈 도금 강 애노드의 과산화수소 효율과 비교한다).

과산화수소 효율은 쿨롱의 법칙에 의해 계산된 바와같이 발생되도록 되어 있는 이론적인 과산화수소 발생량으로 통과 전류에 의해 발생된 실제 과산화수소를 나눈 것이다. 예를들어 3amp의 전류를 이용

하여 40분동안 1.21그램의 관산화수소가 발생된 경우, 쿨롱의 법칙에 의해 발생되도록 기대되는 관산화수소의 중량은 다음과 같다.

$$\frac{17.91 \times 3 \times 40 \times 60}{96500} = 1.2706\text{그램}$$

[실시예 4]

실시예 1은 피복된 애노드를 만들기 위해 니켈 연신 금속을 사용하여 반복된다. 상기 애노드는 알칼리성 과산화수소를 제조하기 위한 전해조에서 이용되었다. 조에 공급된 전해질은 0.5중량 퍼센트의 염화나트륨을 포함하는 4중량 퍼센트의 수산화나트륨 수용액이었다. 전류 밀도는 0.5amp/in^2 (0.0775amp/cm^2)이었다. 상기 애노드는 60동안의 조작동 동안 어떤 부식의 표시가 나타나지 않았다.

[실시예 5](본 발명의 부분이 아닌 제어된 형성)

실시예 4에 기술된 조건하의 전해조에서 피복되지 않은 애노드가 사용되었다. 조작동이 2일만에 피복되지 않은 애노드는 부식되는 표시가 나타났다.

[실시예 6]

실시예 1은 피복된 애노드를 만들기 위해 니켈 도금 구리 연신 금속을 사용하여 반복되었다. 상기 애노드는 4중량 퍼센트 수산화나트륨 용액을 이용한 물전기분해조에서 테스트되었다. 초기 애노드 전위는 0.745볼트였다(포화된 카로멜 전극에 대해).

[실시예 7]

산화물 피복 기판이 고온의 환원 분위기에서 경화되지 않은 것을 제외하고는 유럽 특허 출원 제 0,009,406호에 기술된 절차에 따라 코발트-몰리브덴 피복을 니켈 기판에 인가하여 애노드를 만들었다. 상기 피복된 애노드는 실시예 2에 기술된 조건하에서 물전해조에서 테스트되었다. 처음 애노드 전위(포화된 카로멜 전극에 대해)는 9.45amp/in^2 (0.07amp/cm^2)에서 0.65볼트였다. 이는 실시예 2에 기술된 바와같이 0.56볼트의 코발트 및 텉스텐으로 피복된 니켈 도금 강 애노드의 초기 애노(개시) 전위에 비교된다.

[실시예 8](비교 실시예)

산화물 피복된 기판이 고온의 환원 분위기에서 경화되지 않는 것을 제외하고는 미합중국 특허 제 4,342,792호에 기술된 절차에 따라 니켈 기판이 니켈-몰리브덴 피복을 인가하여 애노드 전극을 제조하였다. 물 전해조에서 테스트할때 초기 애노드 전위는 0.88볼트였다. (포화된 카로멜 전극에 대해)상기는 니켈 도금된 강 기판상에 코발트 텉스텐 피복을 갖는 애노드를 위해 실시예 2에 기술된 바와같이 0.56볼트의 초기 애노드 전위와 비교된다.

본 발명은 특정 실시예를 참고로 하여 기술하였지만, 본 분야의 기술에 숙련된 사람에 의해 본 발명의 사상과 범주를 벗어나지 않고도 여러가지 변형이 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

전해조용 전극에 있어서, 전극은 전기 도전성 기판과 상기 기판상에 부착된 전기 촉매 피복을 구비하며, 상기 전기 촉매성 피복은 코발트와 텉스텐의 산화물을 구비하는 것을 특징으로하는 전해조용 전극.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 기판은 니켈, 스텐인레스 스틸, 티타늄 및 니켈 피복 금속 기판으로 부터 선택이 되는 것을 특징으로하는 전해조용 전극.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 기판은 니켈 또는 니켈 피복 강철을 구비하는 것을 특징으로하는 전해조용 전극.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 피복은 2 내지 200미크론의 두께를 가지며, 코발트 대 텉스텐의 중량 비율은 각각 1 : 1 내지 5 : 1인 것을 특징으로하는 전해조용 전극.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 전극은 알칼리성 과산화수소 수용액을 제조하기 위해 알칼리성 수산화 금속의 수용액을 구비하는 혼합물의 전해를 위해 적당한 것을 특징으로하는 전해조용 전극.

청구항 6

전기 도전성 기판상에 부착된 전기 촉매제를 가지며, 전해 공정에서 사용되기 위한 전극 제조방법에 있어서, A) 산화물이 아닐때 화합물이 열분해될 수 있는 코발트와 텉스텐의 화합물의 균질 용액을

기판상에 동시에 부착시키는 단계와 ; B) 산화물 이외의 형태로 존재하는 코발트 및 텉스텐의 화합물을 대응하는 산화물로 열적 분해하는 단계를 구비하는 것을 특징으로하는 전극 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 균질 용액은 중량 비율이 1 : 1 내지 5 : 1정도인 코발트와 텉스텐의 금속화합물과 솔벤트로 구성이 되는 것을 특징으로하는 전극 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 균질 용액은 코발트와 텉스텐의 니트라이트 또는 클로라이드로 구성이 되는 것을 특징으로하는 전극 제조방법.

청구항 9

제6, 7 또는 8항에 있어서, 상기 기판은 니켈, 스테인레스 스틸, 티타늄 및 니켈 피복 금속으로 부터 선택이 되며, 상기 균질 용액은 솔질, 룰 피복 또는 기판을 상기 균질용액내에 침지시켜 기판상에 동시 부착되고, 상기 솔벤트는 수용성 솔벤트, 혼합 수용성 및 유기 솔벤트 및 유기 솔벤트중에서 하나를 선택하는 것을 특징으로하는 전극 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 솔벤트는 낮은 농도의 알킬 알콜이며, 상기 기판은 산화물 이외의 상기 금속화합물로 피복이 되며, 다음 고온에서 가열되어 상기 화합물을 대응하는 산화물로 변환시키는 것을 특징으로하는 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 균질 용액을 연속적으로 인가한 다음 고온에서 연속적으로 가열하여 상기 금속화합물을 대응하는 산화물로 변화시키는 것을 특징으로하는 전극 제조방법.

청구항 12

애노드와 캐소드 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 배치된 액체 투과성 분리기를 구비하는 전해조에 있어서, 상기 캐소드는 상기 분리기와 물리적으로 접촉하고 다공성이며, 자체 흡수성이며, 상기 애노드는 코발트와 텉스텐 정도의 전기 촉매제의 피복을 갖는 전기 도전성 기판을 구비하는 것을 특징으로하는 전해조.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 기판은 니켈, 스테인레스 스틸, 티타늄 및 니켈 피복 기판으로 부터 선택이 되는 것을 특징으로하는 전해조.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 기판은 2 내지 200미크론 두께를 갖는 니켈 또는 니켈 피복 강철을 구비하며, 코발트 대 텉스텐의 중량비는 각각 1 : 1 내지 5 : 1 정인 것을 특징으로하는 전해조.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 조는 알칼리성 과산화수소 수용액을 제조하기 위해 알칼리 수산화금속과 알칼리 불활성 금속을 구비하는 수용액 혼합물의 전해에 이용되는 것을 특징으로하는 전해조.