



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년03월18일
 (11) 등록번호 10-1022978
 (24) 등록일자 2011년03월10일

- (51) Int. Cl.
C25B 11/04 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2004-7019017
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2003년05월23일
 심사청구일자 2008년05월22일
 (85) 번역문제출일자 2004년11월24일
 (65) 공개번호 10-2005-0004867
 (43) 공개일자 2005년01월12일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2003/005424
 (87) 국제공개번호 WO 2003/100135
 국제공개일자 2003년12월04일
- (30) 우선권주장
 MI2002A001128 2002년05월24일 이탈리아(IT)
- (56) 선행기술조사문헌
 US5098546 A
 US3773554 A
 US4005003 A
- 전체 청구항 수 : 총 19 항
- (73) 특허권자
 테 노라 엘레트로디 에스.피.에이.
 이탈리아공화국 20134 미란, 비아 데이 칸지 1
- (72) 발명자
 모자나코라도
 이탈리아 아이-발마드레라 비아 캄포그란데 66
 네보시올데리코
 이탈리아 아이-20133 밀란 비아 팔라디니 55
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 이병호, 장훈
- 심사관 : 하승규

(54) 가스 발생용 전극 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 귀금속의 전구물질을 함유하는 용액 및 보호성 피막을 형성할 수 있는 전이금속을 함유하는 제2 용액을 교대 주기로 도포함을 포함하는 방법을 통해, 밸브 금속 기관 위에 다층 전극을 생성하는 것에 관한 것이다. 생성된 전극은 구리 및 기타 금속 도금 및 폐수 또는 수돗물의 처리와 같은 다수의 적용분야에 유용하다.

(72) 발명자

자코보루벤오르넬라스

이탈리아 아이-20098 산 줄리아노 밀라네세 비아
고르키 20

로씨파올로

이탈리아 아이-20047 브루게리오 비아 프라텔리 반
디에라 52

특허청구의 범위

청구항 1

밸브 금속 기관상의 전기화학 공정에서 기체를 발생시키기 위한 전극의 제조방법으로서,

- 하나 이상의 비귀금속 전이금속 산화물(oxide of a non noble transition metal)의 전구물질과 하나 이상의 귀금속 또는 이의 산화물의 전구물질을 모두 함유하는, 제1 용액 및 제2 용액을 제조하는 단계,
- 1회 피복과 그 다음 회 피복 사이에 중간 열처리를 수행하면서 상기 제1 용액의 하나 이상의 피막을 도포하는 단계 및
- 상기 제1 용액과 상기 제2 용액을 각각의 용액에 대해 2회 이상의 교대 주기로 후속 도포하는 단계(여기서, 각각의 주기는 1회 피복과 그 다음 회 피복 사이에 중간 열처리를 수행하면서 1회 이상의 피복으로 이루어진다)를 포함하고,

상기 제1 용액 및 상기 제2 용액이 하나 이상의 비귀금속 전이금속 산화물의 전구물질과 하나 이상의 귀금속 또는 이의 산화물의 전구물질을 상이한 비율로 함유하며, 상기 비율은 도포 주기 중 최초 도포 주기에 대해 밸브 금속 기관에 직접 도포되는 용액에 대한 값이 다음에 도포되는 용액에 대한 값보다 작은, 밸브 금속 기관상의 전기화학 공정에서 기체를 발생시키기 위한 전극의 제조방법.

청구항 2

밸브 금속 기관상의 전기화학 공정에서 기체를 발생시키기 위한 전극의 제조방법으로서,

- 하나 이상의 귀금속 또는 이의 산화물의 전구물질을 함유하는 제1 용액을 제조하는 단계,
- 하나 이상의 비귀금속 전이금속 산화물의 전구물질을 함유하는 제2 용액을 제조하는 단계,
- 상기 제1 용액과 상기 제2 용액을 각각의 용액에 대해 2회 이상의 교대 주기로 도포하는 단계(여기서, 각각의 주기는 1회 피복과 그 다음 회 피복 사이에 중간 열처리를 수행하면서 밸브 금속 기관에 1회 이상 피복하는 것으로 이루어진다) 및
- 300 내지 700℃의 온도에서 최종 열처리를 수행하는 단계를 포함하고,

상기 전극이, 중간 활성층 및 외부 보호층을 갖는데 이들 층 모두 하나 이상의 비귀금속 전이금속 산화물과 하나 이상의 귀금속 또는 이의 산화물을 함유하고, 상기 비귀금속 전이금속과 상기 귀금속 사이의 비율이 상기 두 활성층과 보호층에서 소정의 상이한 값이고, 상기 비귀금속 전이금속과 귀금속 사이의 소정의 상이한 비율은 중간 활성층에서보다 외부 보호층에서 더 높은, 밸브 금속 기관상의 전기화학 공정에서 기체를 발생시키기 위한 전극의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 비귀금속 전이금속이 티탄, 탄탈 및 주석으로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 상기 하나 이상의 귀금속이 이리듐을 포함하는, 밸브 금속 기관상의 전기화학 공정에서 기체를 발생시키기 위한 전극의 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중간 활성층 및 상기 외부 보호층을 도포하기 전에, 비귀금속 전이금속 산화물의 혼합물을 포함하는 하나 이상의 얇은 중간 보호층을 밸브 금속 기관에 도포하는, 밸브 금속 기관상의 전기화학 공정에서 기체를 발생시키기 위한 전극의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 하나 이상의 중간 보호층이 산화티탄과 산화탄탈과의 혼합물을 포함하는, 밸브 금속 기관상의 전기화학 공정에서 기체를 발생시키기 위한 전극의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 산화티탄과 산화탄탈과의 혼합물을 포함하는 상기 하나 이상의 중간 보호층 다음에, 하나 이상

의 귀금속을 포함하는 제2 중간 보호층이 또한 도포되는, 밸브 금속 기관상의 전기화학 공정에서 기체를 발생시키기 위한 전극의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 제2 중간 보호층이 상기 하나 이상의 귀금속 또는 이의 산화물의 전구물질을 함유하는 제1 용액으로부터 출발하여 도포되는, 밸브 금속 기관상의 전기화학 공정에서 기체를 발생시키기 위한 전극의 제조방법.

청구항 8

제1 용액이 탄탈과 이리듐을 20:80 내지 45:55의 중량비로 함유하고, 제2 용액이 티탄, 탄탈, 주석 및 안티몬으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 함유하는, 제1항 또는 제2항에 기재된 방법으로 수득가능한 애노드.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 제1 용액 및 상기 제2 용액이 산성 용액이고, 상기 제2 용액이 탄탈, 티탄, 주석 및 안티몬의 염화물 및 옥살산염으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 성분을 함유하는, 애노드.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 제1 용액과 상기 제2 용액을 교대 주기로 도포하는 단계가 6 내지 10의 전체 주기수로 수행되는, 애노드.

청구항 11

제1 용액이 탄탈과 이리듐을 20:80 내지 45:55의 중량비로 함유하고, 제2 용액이 주석을 90%를 초과하는 중량으로 함유하고 안티몬을 0.1 내지 2%의 중량으로 함유하는, 제6항에 기재된 방법으로 수득가능한 애노드.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 제1 용액이 탄탈 및 이리듐의 산성 용액이고, 상기 제2 용액이 옥살산주석 및 염화안티몬의 질산 용액인, 애노드.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 제1 용액과 상기 제2 용액을 교대 주기로 도포하는 단계가 4 내지 10의 전체 주기수로 수행되는, 애노드.

청구항 14

제8항에 기재된 애노드를 포함하는 금속 도금 셀.

청구항 15

제14항에 있어서, 도금되는 금속이 구리, 크롬 및 아연으로부터 선택되는, 금속 도금 셀.

청구항 16

제14항에 있어서, 도금 욕이 유기 첨가제, 불화물, 또는 유기 첨가제와 불화물 모두를 포함하는, 금속 도금 셀.

청구항 17

제11항에 기재된 애노드를 포함하는 폐수 처리용 셀.

청구항 18

제11항에 있어서, 상기 제2 용액이 구리 또는 이리듐을 0.1 내지 2%의 중량으로 추가로 함유하는, 애노드.

청구항 19

제12항에 있어서, 상기 제2 용액이 염화이리듐 또는 질산구리를 추가로 함유하는, 애노드.

청구항 20

삭제

명세서

- [0001] 본 발명은 전기화학 공정에서 기체를 발생시키기 위한 다층 전극, 및 밸브 금속 기관으로부터 출발하는 상기 전극의 제조방법에 관한 것이다. 상기 전극은 구리 전기야금학 및 폐수 또는 수돗물의 처리와 같은 전기화학 공정의 분류에 사용된다.
- [0002] 기체 발생을 수반하는 전기화학 반응의 부위를 구성하는 전기촉매 층으로 피복된 전도성 및 불활성 금속 기체를 갖는 기관의 용도를 제공하는 몇 가지 유형의 전극이 당해 기술분야에 공지되어 있다. 예를 들면, 염소 또는 산소 발생을 포함하는 전기분해 방법에 사용되는, 이들의 원소 상태 또는 산화물로서, 귀금속 층으로 피복된 티탄 또는 기타 밸브 금속 매트릭스 상의 애노드에 의해 매우 통상적인 경우가 제공되며, 수성 전해질 속의 각종 전기야금학적 용도(전해제련, 전기정련, 고속 전기도금 등)에 의해 또 다른 통상적인 경우의 산소 발생 애노드가 제공된다. 이러한 종류의 전극은 예를 들면, 미국 특허 제3,428,544호, 미국 특허 제3,711,385호 및 다수의 특허에 기재되어 있다. 다수의 경우에 있어서, 반응 환경은, 예를 들면 전해질의 높은 산도 또는 불화물 이온과 같은 부식성 종의 존재로 인해, 또는 공정이 수행될 때의 고전류 밀도로 인해 특히 공격적이다. 이들 경우에 있어서, 기관으로서 사용된 밸브 금속의 부식 또는 부동태화(passivation)가 촉매 피막의 다공성 또는 가능한 결함을 통해 일어날 수 있는 위험이 존재한다. 탄탈과 같은 몇몇 밸브 금속이 이러한 종류의 현상에 대해 향상된 내성 특성을 갖더라도, 티탄과 같은 보다 취약한 금속을 사용하는 것이 가공성 및 비용의 이유로 바람직하다. 반응성 환경의 작용을 적어도 부분적으로 제거하기 위해, 기관과 촉매 피막 사이에 얇은 중간 보호층을 삽입할 수 있음이 공지되어 있다. 중간 보호층은 종종 세라믹 성질을 가지며, 매우 제한된 두께로 압축 표면을 형성할 수 있는 전이금속 산화물에 거의 항상 기초하는데, 이들의 전기 전도성이 좋지 않으므로 과도한 저항성을 피하기 위해 상기 두께를 초과할 수 없다. 티탄인 경우, 적합한 중간층의 제형에 혼합된 밸브 금속 산화물, 예를 들면, 티탄 및 탄탈 산화물을 사용하는 것이 유럽 특허 제0545869호로부터 공지되어 있다.
- [0003] 유용하고 때로는 필수적이더라도, 얇은 전이금속 산화물계 중간층은 특히 중요한 몇몇 용도의 경우에 있어서 목적하는 보호성을 제공하기에 충분하지 않을 수 있다. 따라서, 몇해 동안, 중간 보호층을 사용하거나 사용하지 않고, 적당한 촉매 층 또는 활성층 및 적당한 다공성을 갖는 외부 보호층으로 이루어진 이중 피막이 제공되어, 전기화학 반응에 포함된 종이 기초 활성층의 촉매 부위에 도달하도록 하는 전극 양태가 제안되었지만, 활성층 상에서, 기관 위의 부식 작용을 이의 최대 범위로 전개시키기에 충분히 효과적인 전해질 개선이 없었다. 당해 기술은 애노드 분야의 용도로 한정되지 않는다. 즉, 미국 특허 제4,300,992호에는, 예를 들면, 귀금속계 중간 활성층 및 촉매적으로 불활성인 금속 산화물계 외부 보호층으로 이루어진 피막을 포함하는 염소산염 제조용 밸브 금속 캐소드의 용도가 기재되어 있으며, 프랑스 특허 제2797646호는, 보호층이, 중간 활성층에 포함된 것에 대해 보다 적은 범위로 되더라도, 촉매적으로 불활성인 금속 산화물(당해 경우에, 밸브 금속 산화물) 이외에 특정량의 귀금속을 또한 포함한다는 사실을 제외하고 매우 유사한 용액을 나타낸다. 그럼에도 불구하고, 염소산염을 제조하기 위한 전해 공정은, 부식 현상이 꽤 현저하기 때문에 외부 보호층의 사용이 제안되는 유일한 용도 분야가 아니다. 국제 공개공보 제01/00905호에는, 예를 들면, 활성층이 일반적으로 이리듐 및/또는 기타 백금족 금속을 포함하는 구리 도금용 애노드가 될, 산화티탄, 산화주석 또는 산화탄탈을 포함할 수 있는 외부 보호층의 용도가 기재되어 있다. 외부 보호 층은, 구리 도금용 애노드, 및 일반적으로 기체가 발생될 전극의 수명을 연장시키는 것 이외에, 추가의 중요한 이점을 나타내는데, 단지 전기야금 공정인 경우, 통상적으로 사용된 전해 욕이, 예를 들면, 증백제/균염제 또는 담체로서 사용되는 유기 물질의 도입을 제공한다. 표면으로의 구리 이온의 확산을 조절하는 담체는 공-침착없이 표면 자체에 인접한 박막을 형성함으로써, 금속 결정의 성장을 조절한다. 증백제/균염제는 대신에, 일시적으로 높은 전위를 수득하여 영역을 범람하는 미시 수준(microscopic level)으로 작용하며, 따라서 이는 금속이 다른 곳에 침착하도록 하는 바람직한 침착 부위로서 작용할 것이다. 따라서, 전위의 국소적인 분포의 변화는 있지만, 당해 첨가제의 연속적인 이동은 균일한 금속 침착을 제공한다. 그러나, 위에서 기술된 유기 첨가제는, 이들이 산소 발생 촉매 위치와 접촉하게 되는 경우 파괴됨으로써 연속적인 복구를 필요로 하여, 상당한 비용을 초래하는 경향이 있다. 적당한 다공성의 외부 보호 층은 애노드 촉매 위치로의 첨가제의 수송을 어렵게 하여 이의 소모를 완전히 줄인다. 그럼에도 불구하고, 국제 공개공보 제 01/00905호의 전극이, 촉매 위치를 부분적으로 마스크(masking)하는 외부 보호 층의 존재에도 불구하고 전기화학 전위에 의해 허용될 수 있더라도, 활동 수명에 의해 적당한 용액을 전혀 제공하지 않음이 증명될 수 있으며,

국제 공개공보 제01/00905호의 교시에 따른 활성층에 외부에서 적용된 보호층은, 아마도 기초 촉매 층 (underlying catalytic layer) 위에서 발생하는 기체에 의해 영향을 받는 침식 작용으로 인하여, 몇시간 후 제거되는 경향이 있다. 단시간(예를 들면, 구리 도금 셀의 통상의 작동 조건에서 2 내지 6개월)내에, 활성층의 대부분이 노출되어 전해질 부식 작용에 취약하게 되며, 더욱이 유기 첨가제의 파괴 위치로서 작용하게 된다.

- [0004] 외부 보호층과, 이 외부 보호층과 기관 사이에 삽입된 활성층을 갖는 기체를 발생시키기 위한 다층 전극을 사용하는 것이 유용한 것으로 입증된 또 다른 적용예가 폐수 처리용 애노드에 의해 제공된다. 이러한 분야에서, 필요한 전기 전도성을 제공하고 이의 전기화학 전위를 조절할 수 있는 기타 원소로 임의로 도핑(doping)된, 예를 들면 이산화주석에 기초한 세라믹 애노드를 사용하는 것이 일반적인데, 이는 처리하에 물속에서 산소를 높은 전위로 발생시킨다(표준 수소 전극으로 불리는 2V까지). 원자 산소 및 오존과 같은 애노드 반응에 의해 발생된 층은 이러한 경우에, 유기 잔류물, 살조제, 박테리아 및 기타 오염물질 및/또는 스케일링 생물학적 형태 (scaling biological forms)의 양호한 파괴를 성취한다. 세라믹 애노드가 너무 비싸고, 주로 이들이 이들의 기하학적 구조와 크기를 강하게 제한하는 기계적 특성을 갖기 때문에, 예를 들면 미국 특허 제5,364,509호에서는, 작업 전위를 조절하는 데 또한 유용한 외부 보호층 및 보다 높은 전기 전도성의 중간층과 함께, 다소 개선된 산화주석으로 피복된 밸브 금속 기관으로 제조된 또 다른 전극이 제안되었다. 그러나, 이러한 유형의 전극의 지속 기간이, 상이한 층의 부족한 상호 접촉에 의해 매우 불리한 위치에 놓이게 된다.
- [0005] 본 발명에 따르면, 선행 기술의 결점을 극복하고 작동 수명이 크게 연장된, 밸브 금속 기관, 중간 활성층 및 외부 보호층을 포함하는 기체를 발생시키기 위한 다층 전극의 제조방법이 제공된다.
- [0006] 추가의 양태에 따르면, 선행 기술의 결점을 극복하고 작동 수명이 크게 연장되고 유기 첨가제의 소모가 감소된, 구리 또는 기타 금속 도금 공정에서의 산소 발생용 애노드의 제조방법이 제공된다.
- [0007] 추가의 양태에 따르면, 연장된 수명 동안 낮은 전류 밀도로 높은 산소 발생 전위를 제공하는, 폐수 또는 수돗물 처리에서의 산소 발생용 애노드의 제조방법이 제공된다.
- [0008] 본 발명의 방법은, 하나 이상의 귀금속 및/또는 관련 산화물의 전구물질을 함유하는 제1 용액의 제조, 하나 이상의 비귀금속 전이금속 산화물(oxide of a non noble transition metal)의 전구체를 함유하는 제2 용액의 제조, 관련 전구물질의 전환을 위한 각각의 피복 후의 중간 열처리의 실행과 함께 1주기당 하나 이상의 피복에서 2개의 용액의 2회 이상의 교대 주기에서의 적용, 및 최후의 최종 열처리의 실행을 포함한다.
- [0009] 바람직한 하나의 양태에서, 제1 용액은 또한, 사실상 제2 용액에서보다 낮은 농도로 하나 이상의 비귀금속 전이금속 산화물의 전구물질을 함유한다.
- [0010] 바람직한 또 다른 양태에서, 제2 용액은 또한, 사실상 제1 용액에서보다 낮은 농도로 하나 이상의 귀금속 및/또는 관련 산화물의 전구물질을 함유한다.
- [0011] 바람직한 또 다른 양태에서, 2개의 용액은 하나 이상의 비귀금속 전이금속 산화물의 전구물질 및 하나 이상의 귀금속 및/또는 관련 산화물의 전구물질을 포함하며, 이들 전구물질의 농도 비율은 2개의 용액에서 사실상 상이하다.
- [0012] 본 발명의 전극은 밸브 금속 기관으로부터 출발하여 수득되며, 비용 및 가동성의 이유로, 티탄이 바람직한 밸브 금속이나, 탄탈, 니오븀 또는 지르코늄과 같은 기타의 것들이 필요에 따라 사용될 수 있다. 선행 기술에 공지되어 있듯이, 보호층은 기관과 직접 접촉하여 침착될 수 있다. 티탄 전극이 산성 환경에서 사용되는 경우, 예를 들면, 바람직한 중간층은 유럽 특허 제0545869호에 기재되어 있듯이, 밸브 금속 산화물, 통상적으로 티탄과 탄탈의 혼합물이다. 기관 위에, 활성화층 및 보호층이 중간층과 함께 형성되거나 중간층없이 형성된다. 선행 기술에서 증명된 상호 접촉과 관련된 문제를 갖는, 2개의 완성 층을 차례로 침착시키는 대신에, 2개의 별도의 층을 훨씬 많이 조절된 방식으로 침착시키는 것이, 귀금속이 풍부한 용액과 보호성 산화물을 형성할 수 있는 전이금속이 풍부한 용액인 2개의 용액을 형성하고, 이들을 각각 한 번 이상의 피복으로 이루어진 교대 주기로 도포하기 위해, 2개의 용액 속의 전구물질을 최종 성분으로 전환시키는 기능을 하는 각각의 피복 후의 열처리를 실행하는 것이 놀랍게도 인지되었다.
- [0013] 놀랍게도, 2개의 용액이 높은 주기수에서조차도 교대 방식으로 도포되더라도, 당해 공정은 일반적으로 일정한 조성의, 귀금속이 풍부하고 비귀금속 전이금속이 비교적 부족한 내부 층 및, 비귀금속이 보다 풍부한 외부 층의 형성을 야기하는데, 이러한 구조물은 기계적으로 높은 안정성이 제공되는 것으로 입증됨이 인지되었다.
- [0014] 본 발명은 특정 이론에 대해 구속되는 것은 아니지만, 본 발명의 방법에 따라 도포된, 귀금속이 풍부한 용액이

크랙 및 균열을 제공하고, 이는 제2 용액에 의해 충전되어 기계적으로 강화된다고 가정할 수 있다. 또한, 최종 열처리에 이은 확산/이동 현상이 미시분석에 의해 검출될 수 있는 특이한 농도 분포를 형성하는 데 기여한다고 가정될 수 있다. 급격한 불연속없이, 표면을 향한 조성물 중의 점진적인 변화의 결과로서, 외부 보호층은 어떠한 경우에도 내부 활성층에 매우 양호하게 고정된다.

- [0015] 중간층과 활성층 간의 호환성을 향상시키기 위해, 이들 사이에 귀금속이 매우 풍부한 제2 보호층을 삽입하는 것이 편리할 수 있다. 이러한 목적을 위해, 본 발명의 방법은,
- [0016] - 예를 들면, 산화티탄 및 산화탄탈에 기초한 얇은 중간층 전구물질
- [0017] - 귀금속이 풍부한 용액의 몇몇 피막
- [0018] - 2개의 용액의 2회 이상의 교대 주기 (하나는 귀금속이 풍부하고, 다른 하나는 보호성 산화물을 형성할 수 있는 비귀금속 전이금속이 풍부하며, 각각의 주기는 상응하는 용액의 하나 이상의 피막의 침착을 포함한다)의 순서로 밸브 금속 기관에의 도포를 제공한다.
- [0019] 당해 용액의 도포는, 예를 들면, 롤링 또는 정전기 분야에 의해 임의로 보조되는 분무에 의해, 상이한 방식으로 달성될 수 있다. 각각의 피복 후, 최종 성분들 중의 전구물질의 전환을 달성하기 위해 300 내지 700°C 사이에 포함된 온도에서 열처리를 수행할 필요가 있다.
- [0020] 보호성 산화물을 형성할 수 있는 비귀금속 전이금속으로서, 티탄 및 탄탈 혼합물 및 주석이 바람직하며, 주석은 약간의 ppm의 오염 수준으로부터 출발하는 전극 위의 심각한 부식 및 비활성화 현상을 구축할 수 있는 다수의 야금학적 용도(갈바니 크롬 도금, 구리 및 아연 1차 전기야금학)에 불순물이 존재하는, 불화물을 함유하는 도금욕에서 작업할 전극인 경우에 특히 바람직하다. 주석은 또한 폐수 또는 수돗물의 처리시 높은 전위에서 작업할 애노드를 보호하기 위한 통상적인 성분이며, 당해 경우에, 이는 통상적으로 이의 전도성 및 촉매 특성을 증가시키기 위해 안티몬과 혼합된다. 폐수 처리될 애노드에 대해 보호성 산화물을 형성할 수 있는 전이금속의 전구물질의 용액은, 하나의 바람직한 양태에서, 주석, 안티몬 및 임의로 구리 및/또는 이리듐으로부터 선택된 전도체를 함유하며, 이 경우에, 주석의 양은 통상적으로 중량%로 나타내며 전체 금속의 90% 이상이며, 구리 및/또는 이리듐의 전체 함량은 0.1 내지 2%이다.
- [0021] 귀금속으로서, 백금족의 거의 모든 원소, 특히 이리듐, 백금 자체 및, 더욱이 루테튬, 팔라듐 및 로듐이 사용되며, 또한 비귀금속 전이금속을 함유하는, 귀금속이 풍부한 용액의 통상적인 경우는, 바람직하게는 20:80과 45:55의 중량비 사이에 포함되는 Ta:Ir 비로, 예를 들면 염화물로서 탄탈 및 이리듐을 함유할 수 있다. 활성층에 충전되는 통상의 귀금속은, 요구되는 높은 전위가 통상적으로 0.5와 3g/m² 사이에 포함된, 훨씬 낮은 귀금속 함량을 부과하는 폐수 또는 수돗물 처리용 전극인 경우를 제외하고, 4 내지 30g/m² 사이에 있다.
- [0022] 실시예 1
- [0023] 표면이 35cm × 35cm인, ASTM B 265에 따른 등급 1의 두께 1.5mm의 티탄 시트를 아세톤으로 탈지 처리하고 나서, 강옥 샌드블라스팅(sandblasting)시키고, 570°C에서 어닐링시키고, 황산에서 에칭시켰다. 이후, 시트를 금속 탄탈과 티탄에 대해 1:4 중량비를 갖는 염화탄탈 및 염화티탄 용액의 2개의 피막을 도포하고, 각각의 피복 후 550°C에서 10분간 열처리하였으며, 이는 탄탈과 티탄의 총합으로 나타낸 1g/m²에 상응하는 산화물 막을 생성하였다.
- [0024] 이후, 금속 탄탈과 이리듐에 대해 35:65 중량비를 갖는 염화탄탈 및 염화이리듐을 함유하는 산성 용액의 4개의 피막이 도포되어, 피막당 금속을 약 1g/m²로 도포하였다. 각각의 피복 후, 550°C에서 10분간 열처리를 수행하였다.
- [0025] 이후, 이미 도포된 것과 동일한 염화탄탈 및 염화이리듐의 산성 용액 및 염산 중에 TiCl₃을 55g/l 함유하는 제 2 산성 용액을 각각 2회 피복으로 6회의 교대 주기로 도포하며, 각각의 피복 후 550°C에서 10분간 열처리를 수행하였다.
- [0026] 550°C에서 2시간 동안 최종 열처리를 수행하였다. 시트를 절반으로 절단하고, 이의 두께 방향으로 EDAX 탐침으로 선형 스캐닝하였다. 당해 분석은, (Ta+Ti):Ir 중량비가 약 1:1인, 일반적으로 일정한 조성의 약 4μm 두께의 중간층 및 (Ta+Ti):Ir 중량비가 표면쪽으로 1:1에서 3:1로 점진적으로 증가하는 약 2μm 두께의 외부 층의 형성을 증명하였다.

- [0027] 실시예 2
- [0028] 표면이 35cm ×35cm인, ASTM B 265에 따른 등급 1의 두께 1.5mm의 티탄 시트를 아세톤으로 탈지 처리하고 나서, 강옥 샌드블라스팅시키고, 570℃에서 어닐링시키고, 황산에서 에칭시켰다. 이후, 시트를 금속 탄탈과 이리듐에 대해 1:4 중량비를 갖는 염화탄탈 및 염화티탄 용액의 2개의 피막으로 도포하고, 각각의 피복 후 550℃에서 10분간 열처리하였으며, 이는 탄탈과 티탄의 총합으로 나타낸 1g/m²에 상응하는 산화물 막을 생성하였다.
- [0029] 이후, 금속 탄탈과 이리듐에 대해 35:65 중량비를 갖는 염화탄탈 및 염화이리듐을 함유하는 산성 용액의 4개의 피막이 도포되어 피막당 금속을 약 1g/m²로 도포하였다. 각각의 피복 후, 550℃에서 10분간 열처리를 수행하였다.
- [0030] 이후, 이미 도포된 것과 동일한 염화탄탈 및 염화이리듐의 산성 용액 및 염산 중에 TaCl₅를 50g/l 함유하는 제 2 산성 용액을 각각 2회 피복으로 10회의 교대 주기로 도포하며, 각각의 피복 후 550℃에서 10분간 열처리를 수행하였다.
- [0031] 550℃에서 2시간 동안 최종 열처리를 수행하였다. 시트를 절반으로 절단하고, 이의 두께 방향으로 EDAX 탐침으로 선형 스캐닝하였다. 당해 분석은, Ta:Ir 중량비가 약 1:1인, 일반적으로 일정한 조성의 약 6μm 두께의 중간층 및 Ta:Ir 중량비가 표면쪽으로 1:1에서 2.5:1로 점진적으로 증가하는 약 2μm 두께의 외부층의 형성을 증명하였다.
- [0032] 대응예 1
- [0033] 표면이 35cm ×35cm인, ASTM B 265에 따른 등급 1의 0두께 1.5mm의 티탄 시트를 아세톤으로 탈지 처리하고 나서, 강옥 샌드블라스팅시키고, 570℃에서 어닐링시키고, 황산에서 에칭시켰다. 이후, 시트를 금속 탄탈과 티탄에 대해 1:4 중량비를 갖는 염화탄탈 및 염화티탄 용액의 2개의 피막으로 도포하고, 각각의 피복 후 550℃에서 10분간 열처리하였으며, 이는 탄탈과 티탄의 총합으로 나타낸 1g/m²에 상응하는 산화물 막을 생성하였다.
- [0034] 이후, 금속 탄탈과 이리듐에 대해 35:65 중량비를 갖는 염화티탄 및 염화이리듐을 함유하는 산성 용액의 14개의 피막이 도포되어 각각의 피막당 전체 금속(이리듐과 탄탈)을 약 1g/m² 도포하였다. 각각의 피복 후, 550℃에서 10분간 열처리를 수행하였다.
- [0035] 최종적으로 염산 중에 TaCl₅를 55g/l 함유하는 산성 용액을 4회 피복시키며, 각각의 피복 후 550℃에서 10분간 열처리를 수행하였다. 이들 도포 후, 탄탈과 이리듐의 총합으로 나타낸 침착된 금속의 전체 양은 약 15g/m²가 되었다.
- [0036] 550℃에서 2시간 동안 최종 열처리를 수행하였다. 시트를 절반으로 절단하고, 이의 두께 방향으로 EDAX 탐침으로 선형 스캐닝하였다. 당해 분석은, Ta:Ir 중량비가 표면쪽으로 1:2에서 2:1로 점진적으로 증가하는 약 5μm 두께의 가변성 조성의 중간층 및 이리듐을 함유하지 않는 2μm 두께의 외부층의 형성을 증명하였다.
- [0037] 대응예 2
- [0038] 표면이 35cm ×35cm인, ASTM B 265에 따른 등급 1의 두께 1.5mm의 티탄 시트를 아세톤으로 탈지 처리하고 나서, 강옥 샌드블라스팅시키고, 570℃에서 어닐링시키고, 황산에서 에칭시켰다. 이후, 시트를 금속 탄탈과 티탄에 대해 1:4 중량비를 갖는 염화탄탈 및 염화티탄 용액의 2개의 피막으로 도포하고, 각각의 피복 후 550℃에서 10분간 열처리하였으며, 이는 탄탈과 티탄의 총합으로 나타낸 1g/m²에 상응하는 산화물 막을 생성하였다.
- [0039] 이후, 금속 탄탈과 이리듐에 대해 1:1 중량비를 갖는 염화탄탈 및 염화이리듐을 함유하는 산성 용액의 24개의 피막이 도포되어 각각의 피막당 전체 금속을 약 1g/m² 도포하였다. 각각의 피복 후, 550℃에서 10분간 열처리를 수행하였다. 550℃에서 2시간 동안 최종 열처리를 수행하였다. 시트를 절반으로 절단하고, 이의 두께 방향으로 EDAX 탐침으로 선형 스캐닝하였다. 당해 분석은, Ta:Ir 중량비가 약 1:1인 일반적으로 일정한 조성의 6μm 두께의 중간층 및 Ta:Ir 중량비가 표면쪽으로 1:1에서 2.5:1로 점진적으로 증가하는 약 2μm 두께의 외부층의 형성을 증명하였다.
- [0040] 실시예 3
- [0041] 이전의 실시예 및 대응예의 4개의 시료는, 이들을 공격적인 전해질 속에서 높은 전류 밀도로 산소 발생 애노드

로서 작동시키고, 전극 과잉전압이 소정의 값 이상으로 증가할 필요가 있는 작업시간의 수로서 표현되는 탈활성화 시간을 측정하는 것으로 이루어진 가속화 수명-테스트를 수행하였다. 공정 조건이 산업상 실시하는 경우보다 매우 강화되어 있는 것이지만 당해 유형의 시험에서 수득된 기간 값은, 당해 분야의 숙련가에게 공지되어 있듯이, 예정된 실제 공정에서의 기간을 상당한 신뢰도로 추정가능하게한다.

[0042] 사용된 수명 시험은 30kA/m^2 의 애노드 전류 밀도에서 60°C 에서 150g/l 의 농도로 황산 수용액의 전해에 영향을 미치는 시험 셀에서 산소 발생 애노드로서 시료를 사용하는 것으로 이루어진다. 상대전극으로서, 커다란 표면의 수소 발생 지르코늄 캐소드가 사용되며, 이의 전위는 시험 동안에 사실상 일정하다. 이들 조건에서의 초기 셀 전압은 약 4.5V 이고, 애노드는 이러한 셀 전압이 8V 의 종래의 값에 도달하는 경우 탈활성화되는 것으로 고려된다.

[0043] 실시예 1 및 2의 시료는 2250 및 2400시간의 기간을 나타내고, 대응예 1의 시료는 1815시간의 지속시간을 나타내고, 대응예 2인 경우, 보다 높은 초기 셀 전압(4.7V)이 검출되었으며 지속시간은 990시간이었다.

[0044] 본 발명이 임의의 특정 이론에 구속되는 것은 아니지만, 후자의 시료가, EDAX 분석에 의해 실시예 2와 거의 구별될 수 없더라도, 사실상 불충분한 전자 전도도를 갖는 것으로 가정될 수 있는데, 이는 1:1의 중량 조성으로 전도성 산화이리듐의 분산액을 함유하는 거의 전도성이 없는 산화탄탈의 혼합물로 이루어지고, 산화이리듐 입자의 양이 당해 층에 최적의 전기 유도를 부여하기에 불충분하고, 산화이리듐 입자가 거의 균질한 방식으로 분산되며, 따라서 분리되고, 연속적인 열(row)을 형성할 수 없기 때문이다. 역으로, 실시예 1 및 2의 전극은, 국소적 유도 브릿지를 변경시키지 않고 이의 보호성 기능을 수행하는 산화탄탈로 이의 기공이 충전된, 파쇄되었으나 전기적으로 연속인 산화이리듐 층으로 이루어진 듯하며, EDAX가 2개의 상을 구별하기에 충분한 분해능을 갖지 않더라도, 이들은 덜 상호침투되고, 대응예 1의 전극과 동등하고, 외부 보호층이 제공되지 않은 전극이 수득가능한 것보다 훨씬 높지 않은 셀 전압을 허용하는 전극의 기능이 결코 위태롭지 않다.

[0045] 실시예 4

[0046] 실시예 1 및 2, 및 대응예 1의 시료를, 구리 도금 공정에서 공업용 작동 조건에서 시험하였다. CuSO_4 140g/l 및 H_2SO_4 200g/l 를 함유하는 수성 전해질을, 총 100ppm 의 염화물 및 미국 매사추세츠주 말보로우에 소재하는 쉬플리 캄파니, 엘.엘.씨.(Shipley Company, L.L.C.)에 의해 SBH로서 시판중인 균염제 50cc/l 의 첨가와 함께 사용하였다. 구리 캐소드는 얇은 시트로 성형되었고, 도금 공정은 3kA/m^2 의 전류 밀도에서 수행되었다. 산소의 애노드 발생 및 침착된 구리의 복구로 인한 산도의 중화 반응은 산화제1구리의 첨가에 의해 영향을 받았다. 최초 3개월의 작동 동안, 실시예 1 및 2의 전극은 대응예 1의 전극 100l 당 800cc 에 대해 용액 100l 당 균염제 650cc 의 복구를 필요로 한다. 3개월 후, 대응예 1의 전극에 의해 필요한 균염제의 복구는 100% 까지 증가하였으며, 실시예 1 및 2의 전극에 필요한 것은 사실상 일정하게 잔존하였다.

[0047] 실시예 5

[0048] 표면이 $35\text{cm} \times 35\text{cm}$ 인, ASTM B 265에 따른 등급 1의 두께 1.5mm 의 2개의 티탄 시트를 아세톤으로 탈지 처리하고 나서, 강옥 샌드블라스팅시키고, 570°C 에서 어닐링시키고, 황산에서 에칭시켰다. 이후, 2개의 시트를 금속 탄탈과 티탄에 대해 1:4 중량비를 갖는 염화탄탈 및 염화티탄 용액의 2개의 피막으로 도포하고, 각각의 피복 후 550°C 에서 10분간 열처리하였으며, 이는 탄탈과 티탄의 총합으로 나타낸 1g/m^2 에 상응하는 산화물 막을 생성하였다.

[0049] 이후, 제1 시트 위에, 금속 탄탈과 이리듐에 대해 35:65 중량비를 갖는 염화탄탈 및 염화이리듐을 함유하는 산성 용액의 20개의 피막을 도포하여, 피막당 금속 전체(이리듐과 탄탈)의 합 약 1g/m^2 을 침착시켰다. 각각의 피복 후, 530°C 에서 10분간 열처리를 수행하고 나서, 550°C 에서 2시간 동안 최종 열처리하였다.

[0050] 제2 시트 위에, 제1 시트 위에 도포된 것과 동일한 염화탄탈 및 염화이리듐의 산성 용액 및, 질산 중의 옥살산 주석을 20g/l 함유하는 제2 산성 용액을, 각각 2회 피복으로 10회의 교대 주기로 도포하고, 각각의 피복 후 530°C 에서 열처리하여 금속 전체 14g/m^2 의 최종 침착물 형성한다. 이후, 550°C 에서 2시간 동안 최종 열처리를 수행하였다. 제2 시트를 절반으로 절단하고, 이의 두께 방향으로 EDAX 탐침으로 선형 스캐닝하였다. 당해 분석은, (Ta+Sn):Ir 중량비가 약 1:1인, 일반적으로 일정한 조성의 약 $6\mu\text{m}$ 두께의 중간층 및 (Ta+Ir):Ir 중량비가 표면쪽으로 1:1에서 4:1로 점진적으로 증가하는 약 $2\mu\text{m}$ 두께의 외부 층의 형성을 증명하였다.

- [0051] 이렇게 수득된 2개의 전극을, 불화물 5ppm을 황산 전해질에 첨가하는 것을 제외하고, 실시예 3과 동일한 수명 테스트를 수행하였다.
- [0052] 탄탈과 이리듐으로 활성화된, 제1 시트로부터 수득된 전극은, 275시간의 지속시간을 나타내며, 주석을 함유하는 제2 시트로부터 수득된 전극은 1320시간의 지속시간을 증명하였다.
- [0053] 대응예 3
- [0054] 표면이 35cm × 35cm인, ASTM B 265에 따른 등급 1의 두께 1.5mm의 티탄 시트를 아세톤으로 탈지 처리하고 나서, 강옥 샌드블라스팅시키고, 570℃에서 어닐링시키고, 황산에서 에칭시켰다. 이후, 시트를 금속 탄탈과 티탄에 대해 1:4 중량비를 갖는 염화탄탈 및 염화티탄 용액의 2개의 피막으로 도포하고, 각각의 피복 후 550℃에서 10분간 열처리하였으며, 이는 탄탈과 티탄의 총합으로 1g/m²에 상응하는 산화물 막을 생성하였다.
- [0055] 이후, 금속 탄탈과 이리듐에 대해 35:65 중량비를 갖는 염화탄탈 및 염화이리듐을 함유하는 산성 용액의 시트 위에 10개의 피막이 도포되어 각각의 피막당 전체 약 1g/m²를 침착시켰다. 각각의 피복 후, 530℃에서 10분간 열처리를 수행하였다.
- [0056] 후속적으로, 이전의 실시예에서의 옥살산주석의 동일한 질산 용액의 4개의 피막을 도포하고, 각각의 피복 후 530℃에서의 열처리하여, 이에 따라 14g/m²의 금속 전체의 최종 침착이 형성되었다.
- [0057] 이후, 550℃에서 2시간 동안 최종 열처리를 수행하였다. 시트를 절반으로 절단하고, 이의 두께 방향으로 EDAX 탐침으로 선형 스캐닝하였다. 당해 분석은, Ta:Ir 중량비가 표면쪽으로 1:2에서 2:1로 점진적으로 증가하는 약 6μm 두께의 가변성 조성의 중간층 및 근본적으로 이산화주석으로 이루어진 2μm 두께의 외부층의 형성을 증명하였다.
- [0058] 전극을 실시예 5와 동일하게 시험하고 나서, 400시간의 지속시간이 검출되었다.
- [0059] 실시예 6
- [0060] 표면이 35cm × 35cm인, ASTM B 265에 따른 등급 1의 두께 1.5mm의 2개의 티탄 시트를 아세톤으로 탈지 처리하고 나서, 강옥 샌드블라스팅시키고, 570℃에서 어닐링시키고, 황산에서 에칭시켰다. 이후, 2개의 시트를 금속 탄탈과 티탄에 대해 1:4 중량비를 갖는 염화탄탈 및 염화티탄 용액의 2개의 피막으로 도포하고, 각각의 피복 후 550℃에서 10분간 열처리하였으며, 이는 탄탈과 티탄의 총합으로 나타낸 1g/m²에 상응하는 산화물 막을 생성하였다.
- [0061] 이후, 제1 시트 위에, 금속 탄탈과 이리듐에 대해 35:65 중량비를 갖는 염화탄탈 및 염화이리듐을 함유하는 매우 묽은 산성 용액, 및 Sn 93.5%, Sb 4.5% 및 Ir 2%의 중량비로 질산 용액 중에 옥살산주석, 염화안티몬 및 염화제4이리듐을 전체로 22g/l 함유하는 제2 산성 용액을, 각각 2개의 피막으로 10회의 교대 주기로 도포하고, 각각의 피복 후 530℃에서 열처리하고, 이에 따라 각각의 피막당 금속 약 0.1g/m²을 침착시켰다.
- [0062] 제2 시트는, 제2 산성 용액이 Sn 93.5%, Sb 4.5% 및 Cu 2%의 중량비로 질산 용액 중에 옥살산주석, 염화안티몬 및 옥수산화질산 제2구리를 함유한 것을 제외하고, 마찬가지로 도포되었다. 이후, 550℃에서 2시간 동안 최종 열처리를 수행하였다. 당해 시트를 절반으로 절단하고, 이의 두께 방향으로 EDAX 탐침으로 선형 스캐닝하였다. 당해 분석은, 전자의 경우, 중량%로 나타낸 이리듐 함량이 2중량%인, 일반적으로 일정한 조성의 약 5μm 두께의 중간층 및 이리듐 함량을 표면 부근에서 0.5% 이하로 점진적으로 감소하는 약 3μm 두께의 외부 층의 형성을 증명하였고, 후자의 경우, 외부 층 속의 이리듐 함량이 표면 부근에서 미량 수준으로 감소하는 것을 제외하고 동등한 상황을 입증하였다.
- [0063] 2개의 시트는 지르코늄 캐소드에 대항하고 주위 온도에서 수돗물의 음용수 처리(potabilisation)용 전극임을 특징으로 한다. 주위 온도에서 100A/m²의 전류 밀도로 0.1N 황산 속에서 측정된 애노드 전위는 제1의 시트로부터 수득된 전극에 대해서는 1.85V이고, 제2의 시트로부터 수득된 전극에 대해서는 2.10V이다.
- [0064] 본 발명의 최상의 양태라고 생각되는 것들을 기술하였으나, 당해 기술분야의 숙련가에게는, 본 발명의 범위와 진의로부터 벗어나지 않으면서 다양한 변화와 변경이 도입될 수 있음이 명백할 것이다.