



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년10월23일
 (11) 등록번호 10-1789358
 (24) 등록일자 2017년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 11/06 (2006.01) *C25B 1/02* (2006.01)
C25B 11/04 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7022422
 (22) 출원일자(국제) 2012년01월25일
 심사청구일자 2016년10월20일
 (85) 번역문제출일자 2013년08월23일
 (65) 공개번호 10-2014-0043886
 (43) 공개일자 2014년04월11일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/051079
 (87) 국제공개번호 WO 2012/101141
 국제공개일자 2012년08월02일
 (30) 우선권주장
 MI2011A000089 2011년01월26일 이탈리아(IT)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP04099294 A*
 JP2000104199 A*
 KR1019930019869 A
 KR1020040098575 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 인두스트리에 데 노라 에스.피.에이.
 이탈리아 아이-20134 밀란 비아 비스톨피 35
 (72) 발명자
 칼데라라, 엘리스
 이탈리아, 아이-26020 아그나델로 (씨알), 34, 비
 아 델라 비토리아
 살라, 파비오
 이탈리아, 아이-20019 세티모 밀라네즈 (밀라노),
 37 비, 비아 돈 민쥬니
 텡파노, 파비오
 이탈리아, 아이-20832 테시오 (엠비), 비아 로바
 니 5
 (74) 대리인
 허용특

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김대영

(54) 발명의 명칭 전기 화학적 산업 공정에 있어서 산소를 발생시키기 위한 전극

(57) 요약

본 발명은 전기 화학적 공정에서 산소를 발생시키는데 적당한 애노드용 코팅에 관한 것으로서, 상기 코팅은 하나 이상의 촉매층과 외부층을 포함한다. 이와 같은 외부층은 2g/m² 내지 7g/m²의 양으로 탄탈륨 산화물 또는 주석 산화물 또는 지르코늄 산화물을 기반으로 한 조성을 가진다.

명세서

청구범위

청구항 1

밸브 금속 기재, 몰 조성이 금속에 대하여 Ir 60% 내지 70%, Ta 30% 내지 40%인 이리듐 산화물 및 탄탈륨 산화물의 제1 층을 포함하는 촉매 코팅, 및 단일 밸브 금속 산화물 2g/m² 내지 7g/m²로 이루어진 외부 코팅을 포함하며,

상기 촉매 코팅은, 상기 제1 층과 상기 외부 코팅 사이에 배치된, 몰 조성이 금속에 대하여 Ir 76% 내지 84%, Ta 15% 내지 23%, Ti 0.2% 내지 1.3%인 이리듐 산화물, 탄탈륨 산화물 및 티타늄 산화물의 제2 층을 포함하는 전기 화학적 공정에 있어서 산소를 발생시키기 위한 전극.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 밸브 금속 산화물은 탄탈륨 산화물, 주석 산화물 및 지르코늄 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 전극.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 외부 코팅은 탄탈륨 산화물, 주석 산화물 및 지르코늄 산화물로부터 선택되는 2.9g/m² 내지 3.5g/m²의 밸브 금속 산화물로 이루어지는 전극.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 촉매 코팅은 이리듐 비 로딩률이 5g/m² 내지 50g/m²인 전극.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 기재와 상기 촉매 코팅 사이에 배치된, 티타늄 산화물 또는 탄탈륨 산화물을 포함하는 중간 보호층을 포함하는 전극.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 촉매 코팅은 이리듐 비 로딩률이 8g/m² 내지 15g/m²인 전극.

청구항 8

탄탈륨 또는 주석 또는 지르코늄의 전구체를 함유하는 용액을 도포한 후 열분해함으로써 상기 외부 코팅의 형성 단계를 포함하는, 제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 의한 전극을 제조하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 의한 전극 상에서, 전해질 수조로부터 산소의 애노드 발생을 포함하는 전기 화학적 산업 공정.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 전기 화학적 전지 내에서 애노드, 예를 들어 전기 야금 공정을 위한 전기 분해 전지 내 산소를 발생시키는 애노드로서 작동되기에 적당한 전극에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

[0002] 본 발명은 전기 화학적 산업 공정, 예를 들어 애노드에서 산소를 발생시키고자 하는 전기 분해 적용에서 사용되는 전극에 관한 것이다. 산소를 발생시키기 위한 애노드는 상이한 전기 분해 적용에서 널리 사용되고 있는 것으로서, 상기 적용 중 몇몇은 전기 야금 분야에 관한 것이고, 상기 애노드는 인가되는 전류 밀도에 있어서 넓은 범위를 포함하며, 상기 전류 밀도는 크게 감소될 수 있거나(예를 들어 전해 채취 공정의 경우에는 수백 A/m²), 또는 매우 클 수 있음(예를 들어 고속 전기 도금 공정의 경우, 애노드 표면이라 칭하여지는 부분에 있어서 전류 밀도는 10kA/m²를 초과하여 작동할 수 있음); 산소를 발생시키는 애노드의 또 다른 적용 분야는 외부 전류 하에서의 캐소드 방식(cathodic protection)이다. 산소의 애노드 발생에 적당한 전극은 벨브 금속, 예를 들어 티타늄과 이의 합금의 기재(전이 금속 또는 이의 산화물을 주성분으로 하는 촉매성 조성물로 코팅됨)로부터 출발하여 얻어질 수 있으며, 상기 전극은 그 자체가 산소 애노드 방전 반응의 과전압(너무 높으면 촉매 시스템 부재 하에서는 산업 공정을 수행할 수 없음)을 낮추는 능력을 가지는 것을 특징으로 할 수 있다. 애노드 산소 발생 반응을 촉진하는데 적당한 조성물은, 예를 들어 이리듐 산화물 및 탄탈륨 산화물의 혼합물로 이루어지는데, 여기서 이리듐은 촉매 활성 중으로서의 역할을 하고, 탄탈륨은 조밀한 코팅(특히 벨브 금속 기재가 침식성 전해질(aggressive electrolyte)과 함께 작동할 때 상기 기재를 부식 현상으로부터 보호할 수 있음)의 형성을 용이하게 한다. 다수의 전기 화학적 산업 공정에 있어서 애노드 산소 발생에 적당한 애노드 구조물(anode formulation)은 티타늄 기재와, 몰 조성이 금속에 대하여 Ir 65%와 Ta 35%인 이리듐 산화물 및 탄탈륨 산화물로 이루어진 촉매 코팅을 포함한다. 몇몇 경우에 있어서, 예를 들어 산성이 매우 강하거나 다르게는 부식성인 전해질과 함께 작동될 수 있도록 하기 위해서, 티타늄 기재와 촉매 코팅, 예를 들어 몰 조성이 금속에 대하여 Ti 80%와 Ta 20%인 티타늄 산화물과 탄탈륨 산화물로 이루어진 코팅 사이에 중간 보호층을 배치하는 것이 유리할 수 있다. 이러한 유형의 전극은 상이한 방법, 예를 들어 고온, 예를 들어 400℃ 내지 600℃에서의 전구체 용액의 열분해에 의해 제조될 수 있다. 상기 명시된 조성을 가지는 전극은 합리적인 동작 수명을 가지면서 저 전류 밀도 및 고 전류 밀도 둘 다로 여러 산업적 적용의 요구를 만족시킬 수 있다. 그럼에도 불구하고, 특히 전기 야금 분야에 있어서 몇몇 제조 공정(예를 들어, 인쇄된 회로와 구리 호일을 제조하는 갈바니 공정에 있어서의 구리 침착)의 경제성은 내구성이 점점 증가하고, 전류 밀도가 높을 때조차도 산소 발생 전위가 적당히 감소하는 전극을 요구하는데, 산소 발생의 전위는 실제로 공정 동작 전압을 결정하고, 따라서 전체적인 에너지 소모량을 결정하는 주요 인자 중 하나이다. 또한, 벨브 금속 기재 상에 귀금속 또는 이의 산화물이 주성분으로서 존재하는 애노드의 동작 수명은 특히 침식성 오염 물질의 존재 하에서 현저하게 감소하며, 상기 침식성 오염 물질은 애노드 표면 오염 또는 애노드 표면 부식 현상의 가속화를 확립할 수 있다. 그러므로, 특히 중요한 공정 조건, 예를 들어 고 전류 밀도 하에서나, 또는, 예를 들어 오염 물질 중의 존재로 인하여 특히 침식성인 전해질의 존재 하에서조차도 산소 발생 과전위가 낮고 동작 수명이 긴 것을 특징으로 하는 산소 발생 애노드에 대한 필요성이 입증되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명은 전기 화학적 산업 공정에 있어서 산소를 발생시키기 위한 전극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명의 다양한 양태들이 수반되는 특허청구범위에 제시되어 있다.

[0005] 하나의 구체예에서, 본 발명은 벨브 금속 기재, 몰 조성이 금속에 대하여 Ir 60% 내지 70%, Ta 30% 내지 40%인 이리듐 산화물 및 탄탈륨 산화물의 내부층을 포함하는 촉매 코팅, 및 벨브 금속 산화물 2g/m² 내지 7g/m²를 함유하는 외부 코팅을 포함하는, 전기 화학적 공정에 있어서 산소를 발생시키기 위한 전극에 관한 것이다.

[0006] 본 발명의 목적을 위해서, 벨브 금속 산화물이란, 미국 특허 제6,287,673호에 제시된 정의에 따라서 본원에서는 캐소드로 사용되면 산화될 때 전류를 통과시킬 수 있으나, 애노드로 사용될 때에는 전류의 흐름을 역행시키는 금속으로 의도된다. 벨브 금속의 예로서는 마그네슘, 토륨, 카드뮴, 텅스텐, 주석, 철, 은, 실리콘, 탄탈륨, 티타늄, 알루미늄, 지르코늄 및 니오븀을 포함한다.

[0007] 하나의 구체예에서, 외부 코팅은 단일 벨브 금속 산화물로 이루어진다. 외부층의 벨브 금속과 원자가가 상이한 다른 원소의 상호 작용은 도핑 효과(doping effect)를 발휘하고, 애노드 전류의 흐름이 역행되는 것을 방해하므로, 상기 외부 코팅은 외부층의 벨브 금속 거동을 보존한다는 이점을 가질 수 있다.

[0008] 본 발명자들은 놀랍게도 특정 로딩률로 벨브 금속 산화물의 외부 코팅의 첨가로 산소의 애노드 발생에 사용되는

전극의 내구성을 현저하게 증가시킬 수 있으며, 이와 동시에 산소 발생 전위에 영향을 거의 미치지 않으면서 오염 종의 존재에 대한 전극의 내성을 개선시킬 수 있다는 것을 관찰하였다.

[0009] 하나의 구체예에서, 촉매 코팅은 다수의 층들로 이루어져 있고, 또한 제1 촉매층과 외부층 사이에 배치된, 몰 조성이 금속에 대하여 Ir 76% 내지 84%, Ta 15% 내지 23%, Ti 0.2% 내지 1.3%인 이리듐 산화물, 탄탈륨 산화물 및 티타늄 산화물의 제2 중간 층을 포함한다. 상기 촉매 코팅은 전극의 내구성을 더욱 강화한다는 이점을 가질 수 있다.

또한 본 발명은, 밸브 금속 기재, 몰 조성이 금속에 대하여 Ir 60% 내지 70%, Ta 30% 내지 40%인 이리듐 산화물 및 탄탈륨 산화물의 제1 층을 포함하는 촉매 코팅, 및 단일 밸브 금속 산화물 2g/m² 내지 7g/m²로 이루어진 외부 코팅을 포함할 수 있다.

또한 상기 촉매 코팅은, 상기 제1 층과 상기 외부 코팅 사이에 배치된, 몰 조성이 금속에 대하여 Ir 76% 내지 84%, Ta 15% 내지 23%, Ti 0.2% 내지 1.3%인 이리듐 산화물, 탄탈륨 산화물 및 티타늄 산화물의 제2 층을 포함할 수 있다.

[0010] 하나의 구체예에서, 외부층의 밸브 금속 산화물은 탄탈륨 산화물 또는 주석 산화물 또는 지르코늄 산화물이다.

[0011] 하나의 구체예에서, 촉매층 내 이리듐의 비 로딩률은 5g/m² 내지 50g/m²이다.

[0012] 하나의 구체예에서, 본 발명에 따른 촉매층의 외부층 내 산화물의 비 로딩률은 2.9g/m² 내지 3.5g/m²이다. 이는 산소 발생 전위에 대한 영향이 무시할 정도이거나 전무하게 되는 것을 보장한다는 이점을 가질 수 있다.

[0013] 하나의 구체예에서, 전극은 기재와 촉매 코팅 사이에 배치된, 티타늄 산화물 또는 탄탈륨 산화물을 포함하는 중간 보호층을 포함한다.

예를 들어, 상기 전극은 상기 기재와 상기 촉매 코팅 사이에 배치된, 티타늄 산화물 또는 탄탈륨 산화물을 주성분으로 하는 중간 보호층을 포함할 수 있다.

[0014] 다른 양태 하에서, 본 발명은 상기 기술된 특징들을 가지는 전극의 제조 방법에 관한 것이며, 이는 탄탈륨 또는 주석 또는 지르코늄의 전구체를 함유하는 용액을 도포한 후 열분해함으로써 앞서 기술된 조성을 가지는 외부층의 형성을 포함한다.

[0015] 다른 양태 하에서, 본 발명은 상기 기술된 특징들을 가지는 전극 상에서, 전해질 수조로부터 산소의 애노드 발생을 포함하는 전기 화학적 산업 공정에 관한 것이다.

[0016] 본 발명자들에 의해 얻어진 가장 중요한 결과들 중 몇몇은 이하 실시예에 제시되어 있는데, 이 실시예들은 본 발명의 영역을 제한하고자 하는 것이 아니다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 실시예 1

[0018] 크기가 200mm×200mm×3mm인 1등급 티타늄 시트로부터 그리즈를 제거한 후 먼저 표면 조도 Rz 수치가 70 μ m 내지 100 μ m가 될 때까지 철 그리트(iron grit)로 샌드블라스팅(sand blasting)을 수행하고 나서, 90 $^{\circ}$ C 내지 100 $^{\circ}$ C의 온도에서 20분 동안 HCl 20중량% 중에서 에칭을 수행하였다.

[0019] 상기 시트를 건조한 후, 80:20의 중량비로 티타늄 산화물 및 탄탈륨 산화물을 주성분으로 하는 보호층을 상기 시트에 적용하였는데, 이 경우 전체 로딩률은 금속에 대하여 0.6g/m²(산화물에 대하여 0.87g/m²에 해당함)이었다. TiCl₄ 수용액에 HCl로 산성화된 TaCl₅ 수용액을 첨가함으로써 얻어진 전구체 용액의 3개 코트 중에서 페인팅한 후, 500 $^{\circ}$ C에서 열분해함으로써 상기 보호층의 적용을 수행하였다.

[0020] 이후, 65:35의 중량비(약 66.3:36.7의 몰비에 해당함)로 이리듐 산화물 및 탄탈륨 산화물을 주성분으로 하는 촉매 코팅을 보호층에 적용하였는데, 이 경우 이리듐의 전체 로딩률은 10g/m²이었다.

[0021] 전극을 515 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 열처리한 다음, HCl로 산성화된 TaCl₅ 수용액의 2개 코트 중에서 페인팅함으로써 외부 코팅의 적용(산화물에 대하여 3g/m²)을 수행하였다.

[0022] 표면적 1cm²인 샘플 3개를 상기와 같이 제조된 전극으로부터 잘라낸 후, 애노드에서의 산소 발생 하에서 가속화 수명 테스트를 실시하여, H₂SO₄ 150g/l 중, 온도 60 $^{\circ}$ C 및 전류 밀도 30kA/m²에서 불활성화 시간(1V의 전위 증가

를 관찰하는데 필요한 동작 시간으로 정의됨)을 측정하였다.

- [0023] 상기 3개의 샘플에 대한 평균 불활성화 시간은 1370시간이었다.
- [0024] 실시예 2
- [0025] 크기가 200mm×200mm×3mm인 1등급 티타늄 시트로부터 그리즈를 제거한 후 먼저 표면 조도 Rz 수치가 70 μ m 내지 100 μ m가 될 때까지 철 그리트로 샌드블라스팅을 수행하고 나서, 90℃ 내지 100℃의 온도에서 20분 동안 HCl 20 중량% 중에서 에칭을 수행하였다.
- [0026] 상기 시트를 건조한 후, 80:20의 중량비로 티타늄 산화물 및 탄탈륨 산화물을 주성분으로 하는 보호층을 상기 시트에 적용하였는데, 이 경우 전체 로딩물은 금속에 대하여 0.6g/m²(산화물에 대하여 0.87g/m²에 해당함)이었다. TiCl₄ 수용액에 HCl로 산성화된 TaCl₅ 수용액을 첨가함으로써 얻어진 전구체 용액의 3개 코트 중에서 페인팅 한 후, 500℃에서 열분해함으로써 상기 보호층의 적용을 수행하였다.
- [0027] 이후, 65:35의 중량비(약 66.3:36.7의 몰비에 해당함)로 이리듐 산화물 및 탄탈륨 산화물을 주성분으로 하는 촉매 코팅을 보호층에 적용하였는데, 이 경우 이리듐의 전체 로딩물은 10g/m²이었다. 전극을 515℃에서 2시간 동안 열처리한 다음, Sn의 0.9M 아세트산 용액의 2개 코트 중에서 페인팅함으로써 외부 코팅의 적용(산화물에 대하여 3.4g/m²)을 수행하였다.
- [0028] 표면적 1cm²인 샘플 3개를 상기와 같이 제조된 전극으로부터 잘라낸 후, 애노드에서의 산소 발생 하에서 가속화 수명 테스트를 실시하여, H₂SO₄ 150g/l 중, 온도 60℃ 및 전류 밀도 30kA/m²에서 불활성화 시간(1V의 전위 증가를 관찰하는데 필요한 동작 시간으로 정의됨)을 측정하였다.
- [0029] 상기 3개의 샘플에 대한 평균 불활성화 시간은 1440시간이었다.
- [0030] 실시예 3
- [0031] 크기가 200mm×200mm×3mm인 1등급 티타늄 시트로부터 그리즈를 제거한 후 먼저 표면 조도 Rz 수치가 70 μ m 내지 100 μ m가 될 때까지 철 그리트로 샌드블라스팅을 수행하고 나서, 90℃ 내지 100℃의 온도에서 20분 동안 HCl 20 중량% 중에서 에칭을 수행하였다.
- [0032] 상기 시트를 건조한 후, 80:20의 중량비로 티타늄 산화물 및 탄탈륨 산화물을 주성분으로 하는 보호층을 상기 시트에 적용하였는데, 이 경우 전체 로딩물은 금속에 대하여 0.6g/m²(산화물에 대하여 0.87g/m²에 해당함)이었다. TiCl₄ 수용액에 HCl로 산성화된 TaCl₅ 수용액을 첨가함으로써 얻어진 전구체 용액의 3개 코트 중에서 페인팅 한 후, 500℃에서 열분해함으로써 상기 보호층의 적용을 수행하였다.
- [0033] 이후, 2개의 별도 층으로 이루어진 촉매 코팅을 보호층에 적용하였는데, 이 때 제1(내부)층은 65:35의 중량비(약 66.3:36.7의 몰비에 해당함)로 이리듐 산화물 및 탄탈륨 산화물을 주성분으로 하고 이리듐의 전체 로딩물은 2g/m²이며, 제2(외부)층은 78:20:2의 중량비(약 80.1:19.4:0.5의 몰비에 해당함)로 이리듐 산화물, 탄탈륨 산화물 및 티타늄 산화물을 주성분으로 하고 이리듐의 전체 로딩물은 10g/m²이다.
- [0034] Ir 농도가 76g/l에 도달할 때까지 TaCl₅ 수용액에 H₂IrCl₆을 첨가함으로써 얻어진 전구체 용액의 2개 코트 중에서 페인팅한 후, 520℃에서 열분해함으로써 내부 촉매층의 적용을 수행하였다.
- [0035] TiCl₄ 수용액에 HCl로 산성화된 TaCl₅ 수용액을 첨가한 다음, Ir 농도가 195g/l에 도달할 때까지 H₂IrCl₆을 첨가함으로써 얻어진 전구체 용액의 4개 코트 중에서 페인팅한 후, 480℃에서 열분해함으로써 외부 촉매층의 적용을 수행하였다. 전극을 515℃에서 2시간 동안 열처리한 다음, HCl로 산성화된 TaCl₅ 수용액의 2개 코트 중에서 페인팅함으로써 외부 코팅의 적용(산화물에 대하여 3g/m²)을 수행하였다.
- [0036] 표면적 10cm²인 샘플 3개를 상기와 같이 제조된 전극으로부터 잘라낸 후, 애노드에서의 산소 발생 하에서 가속화 수명 테스트를 실시하여, H₂SO₄ 150g/l 중, 온도 60℃ 및 전류 밀도 30kA/m²에서 불활성화 시간(1V의 전위 증가를 관찰하는데 필요한 동작 시간으로 정의됨)을 측정하였다.
- [0037] 상기 3개의 샘플에 대한 평균 불활성화 시간은 2420시간이었다.
- [0038] 실시예 4
- [0039] 크기가 200mm×200mm×3mm인 1등급 티타늄 시트로부터 그리즈를 제거한 후 먼저 표면 조도 Rz 수치가 70 μ m 내지

100 μ m가 될 때까지 철 그리트로 샌드블라스팅을 수행하고 나서, 90 $^{\circ}$ C 내지 100 $^{\circ}$ C의 온도에서 20분 동안 HCl 20 중량% 중에서 에칭을 수행하였다.

[0040] 상기 시트를 건조한 후, 80:20의 중량비로 티타늄 산화물 및 탄탈륨 산화물을 주성분으로 하는 보호층을 상기 시트에 적용하였는데, 이 경우 전체 로딩률은 금속에 대하여 0.6g/m²(산화물에 대하여 0.87g/m²에 해당함)이었다. TiCl₄ 수용액에 HCl로 산성화된 TaCl₅ 수용액을 첨가함으로써 얻어진 전구체 용액의 3개 코트 중에서 페인팅한 후, 500 $^{\circ}$ C에서 열분해함으로써 상기 보호층의 적용을 수행하였다.

[0041] 이후, 2개의 별도 층으로 이루어진 촉매 코팅을 보호층에 적용하였는데, 이 때 제1 (내부)층은 65:35의 중량비 (약 66.3:36.7의 몰비에 해당함)로 이리듐 산화물 및 탄탈륨 산화물을 주성분으로 하고 이리듐의 전체 로딩률은 2g/m²이며, 제2 (외부)층은 78:20:2의 중량비(약 80.1:19.4:0.5의 몰비에 해당함)로 이리듐 산화물, 탄탈륨 산화물 및 티타늄 산화물을 주성분으로 하고 이리듐의 전체 로딩률은 10g/m²이다.

[0042] Ir 농도가 76g/l에 도달할 때까지 TaCl₅ 수용액에 H₂IrCl₆을 첨가함으로써 얻어진 전구체 용액의 2개 코트 중에서 페인팅한 후, 520 $^{\circ}$ C에서 열분해함으로써 내부 촉매층의 적용을 수행하였다.

[0043] TiCl₄ 수용액에 HCl로 산성화된 TaCl₅ 수용액을 첨가한 다음, Ir 농도가 195g/l에 도달할 때까지 H₂IrCl₆을 첨가함으로써 얻어진 전구체 용액의 4개 코트 중에서 페인팅한 후, 480 $^{\circ}$ C에서 열분해함으로써 외부 촉매층의 적용을 수행하였다. 전극을 515 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 열처리한 다음, Sn의 0.9M 아세트산 용액의 2개 코트 중에서 페인팅함으로써 외부 코팅의 적용(산화물에 대하여 3.4/m²)을 수행하였다.

[0044] 표면적 10cm²인 샘플 3개를 상기와 같이 제조된 전극으로부터 잘라낸 후, 애노드에서의 산소 발생 하에서 가속화 수명 테스트를 실시하여, H₂SO₄ 150g/l 중, 온도 60 $^{\circ}$ C 및 전류 밀도 30kA/m²에서 불활성화 시간(1V의 전위 증가를 관찰하는데 필요한 동작 시간으로 정의됨)을 측정하였다.

[0045] 상기 3개의 샘플에 대한 평균 불활성화 시간은 1800시간이었다.

[0046] 대응 실시예 1

[0047] 크기가 200mm \times 200mm \times 3mm인 1등급 티타늄 시트로부터 그리즈를 제거한 후 먼저 표면 조도 Rz 수치가 70 μ m 내지 100 μ m가 될 때까지 철 그리트로 샌드블라스팅을 수행하고 나서, 90 $^{\circ}$ C 내지 100 $^{\circ}$ C의 온도에서 20분 동안 HCl 20 중량% 중에서 에칭을 수행하였다.

[0048] 상기 시트를 건조한 후, 80:20의 중량비로 티타늄 산화물 및 탄탈륨 산화물을 주성분으로 하는 보호층을 상기 시트에 적용하였는데, 이 경우 전체 로딩률은 금속에 대하여 0.6g/m²(산화물에 대하여 0.87g/m²에 해당함)이었다. TiCl₄ 수용액에 HCl로 산성화된 TaCl₅ 수용액을 첨가함으로써 얻어진 전구체 용액의 3개 코트 중에서 페인팅한 후, 500 $^{\circ}$ C에서 열분해함으로써 상기 보호층의 적용을 수행하였다.

[0049] 이후, 65:35의 중량비(약 66.3:36.7의 몰비에 해당함)로 이리듐 산화물 및 탄탈륨 산화물을 주성분으로 하는 촉매 코팅을 보호층에 적용하였는데, 이 경우 이리듐의 전체 로딩률은 10g/m²이었다.

[0050] 표면적 1cm²인 샘플 3개를 상기와 같이 제조된 전극으로부터 잘라낸 후, 애노드에서의 산소 발생 하에서 가속화 수명 테스트를 실시하여, H₂SO₄ 150g/l 중, 온도 60 $^{\circ}$ C 및 전류 밀도 30kA/m²에서 불활성화 시간(1V의 전위 증가를 관찰하는데 필요한 동작 시간으로 정의됨)을 측정하였다.

[0051] 상기 3개의 샘플에 대한 평균 불활성화 시간은 660시간이었다.

[0052] 대응 실시예 2

[0053] 크기가 200mm \times 200mm \times 3mm인 1등급 티타늄 시트로부터 그리즈를 제거한 후 먼저 표면 조도 Rz 수치가 70 μ m 내지 100 μ m가 될 때까지 철 그리트로 샌드블라스팅을 수행하고 나서, 90 $^{\circ}$ C 내지 100 $^{\circ}$ C의 온도에서 20분 동안 HCl 20 중량% 중에서 에칭을 수행하였다.

[0054] 상기 시트를 건조한 후, 80:20의 중량비로 티타늄 산화물 및 탄탈륨 산화물을 주성분으로 하는 보호층을 상기 시트에 적용하였는데, 이 경우 전체 로딩률은 금속에 대하여 0.6g/m²(산화물에 대하여 0.87g/m²에 해당함)이었다. TiCl₄ 수용액에 HCl로 산성화된 TaCl₅ 수용액을 첨가함으로써 얻어진 전구체 용액의 3개 코트 중에서 페인팅한 후, 500 $^{\circ}$ C에서 열분해함으로써 상기 보호층의 적용을 수행하였다.

- [0055] 이후, 2개의 별도 층으로 이루어진 촉매 코팅을 보호층에 적용하였는데, 이 때 제1 (내부)층은 65:35의 중량비 (약 66.3:36.7의 몰비에 해당함)로 이리듐 산화물 및 탄탈륨 산화물을 주성분으로 하고 이리듐의 전체 로딩률은 $2\text{g}/\text{m}^2$ 이며, 제2 (외부)층은 78:20:2의 중량비(약 80.1:19.4:0.5의 몰비에 해당함)로 이리듐 산화물, 탄탈륨 산화물 및 티타늄 산화물을 주성분으로 하고 이리듐의 전체 로딩률은 $10\text{g}/\text{m}^2$ 이다.
- [0056] Ir 농도가 $76\text{g}/\text{l}$ 에 도달할 때까지 TaCl_5 수용액에 H_2IrCl_6 을 첨가함으로써 얻어진 전구체 용액의 2개 코트 중에서 페인팅한 후, 520°C 에서 열분해함으로써 내부 촉매층의 적용을 수행하였다.
- [0057] TiCl_4 수용액에 HCl로 산성화된 TaCl_5 수용액을 첨가한 다음, Ir 농도가 $195\text{g}/\text{l}$ 에 도달할 때까지 H_2IrCl_6 을 첨가함으로써 얻어진 전구체 용액의 4개 코트 중에서 페인팅한 후, 480°C 에서 열분해함으로써 외부 촉매층의 적용을 수행하였다.
- [0058] 표면적 10cm^2 인 샘플 3개를 상기와 같이 제조된 전극으로부터 잘라낸 후, 애노드에서의 산소 발생 하에서 가속화 수명 테스트를 실시하여, H_2SO_4 $150\text{g}/\text{l}$ 중, 온도 60°C 및 전류 밀도 $30\text{kA}/\text{m}^2$ 에서 불활성화 시간(1V의 전위 증가를 관찰하는데 필요한 동작 시간으로 정의됨)을 측정하였다.
- [0059] 상기 3개의 샘플에 대한 평균 불활성화 시간은 1320시간이었다.
- [0060] 상기 설명은 본 발명을 제한하는 것으로서 의도되지 않을 것이며, 이는 본 발명의 범주를 벗어나지 않으면서 상이한 구체예들에 따라 사용될 수 있고, 본 발명의 범위는 첨부된 청구항에 의해 명료하게 한정된다.
- [0061] 본 출원의 설명과 청구항 전체에 걸쳐서, “~를 포함하다”란 용어 및 이의 변형어, 예를 들어 “~를 포함하는” 및 “~를 포함한다”는 기타 다른 요소 또는 부가 요소의 존재를 배제하고자 하는 것이 아니다.
- [0062] 문헌, 법령, 재료, 장치, 물품 등의 논의는 본 발명을 위한 내용을 제공할 목적으로만 본 명세서에 포함된다. 본 출원의 각 청구항의 우선일 이전에 이러한 내용의 전부 또는 임의의 것은 선행 기술 기초의 일부를 형성하거나 본 발명과 관련된 분야에서 공통적인 일반 상식이었음을 시사하거나 나타내는 것은 아니다.