



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. C25B 11/08 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년07월04일 10-0735588 2007년06월28일
---------------------------------------	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2001-7004951	(65) 공개번호	10-2001-0083919
(22) 출원일자	2001년04월20일	(43) 공개일자	2001년09월03일
심사청구일자	2005년07월12일		
변역문 제출일자	2001년04월20일		
(86) 국제출원번호	PCT/FR2000/002341	(87) 국제공개번호	WO 2001/14615
국제출원일자	2000년08월18일	국제공개일자	2001년03월01일

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리제, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 99/10659 1999년08월20일 프랑스(FR)

(73) 특허권자 아르끄마 프랑스
프랑스 92800 뿌또 꾸르 미슐레 4/8

(72) 발명자 앵돌파토프랑스와
프랑스에프-69006리용뤼데뜨도르38

쥬베르필립
프랑스에프-69005리용애브뉴드머니발34

(74) 대리인 특허법인코리아나

(56) 선행기술조사문헌
JP08279357 A
JP10021898
KR1019970705191 A

JP09120820 A
KR1019970700945 A

심사관 : 최병철

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 수용액의 전해용 캐소드

(57) 요약

본 발명은 티타늄, 니켈, 탄탈륨, 지르코늄, 니오븀, 철 및 이들의 합금으로부터 선택되고; 티타늄 및 귀금속 기재 산화물의 중간층 및 티타늄, 지르코늄 및 귀금속을 포함하는 금속 산화물의 외부층으로 코팅된 것으로 구성된 전기전도성 기판을 포함하는 캐소드에 관한 것이다. 본 발명은 또한 전해 용액, 특히 알칼리 금속의 염화물의 수용액을 전해하기 위해 상기 형태를 사용하는 것에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

티타늄 및 원소의 주기율표의 8 족으로부터의 귀금속 기재 산화물의 중간층 및 티타늄, 지르코늄 및 원소의 주기율표의 8 족으로부터의 귀금속을 포함하는 금속 산화물의 외부층으로 코팅된 전기적으로 전도성인 기판으로 구성되는 것을 특징으로 하는 수용액의 전해용 캐소드.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 기판이 티타늄, 니켈, 탄탈륨, 지르코늄, 니오븀, 철 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 캐소드.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 기판이 티타늄, 철 또는 니켈로 제조된 것을 특징으로 하는 캐소드.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 원소의 주기율표의 8 족으로부터의 귀금속이 루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐 또는 플래티늄인 것을 특징으로 하는 캐소드.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 귀금속이 루테튬 또는 이리듐인 것을 특징으로 하는 캐소드.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 중간층이 산화 티타늄 및 산화 루테튬으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 캐소드.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 산화물의 외부층이 산화 지르코늄, 산화 티타늄 및 산화 루테튬을 함유하는 것을 특징으로 하는 캐소드.

청구항 8.

제 7 항에 있어서, 필수적으로 RuO₂ 를 수반하는 ZrTiO₄ 로 이루어지는 것을 특징으로 하는 캐소드.

청구항 9.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 중간층에서 귀금속/티타늄 몰비가 0.4 내지 2.4 인 것을 특징으로 하는 캐소드.

청구항 10.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 외부층에서 지르코늄/티타늄 몰비가 0.25 내지 9 인 것을 특징으로 하는 캐소드.

청구항 11.

제 10 항에 있어서, 지르코늄/티타늄 몰비가 0.5 내지 2 인 것을 특징으로 하는 캐소드.

청구항 12.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 외부층 중 귀금속이 상기 층의 조성물의 금속 형성부에 대해 10 몰 % 내지 50 몰 % 인 것을 특징으로 하는 캐소드.

청구항 13.

제 12 항에 있어서, 외부층 중 귀금속이 상기 층의 조성물의 금속 형성부에 대해 30 % 내지 50 % 의 물량을 나타내는 것을 특징으로 하는 캐소드.

청구항 14.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 캐소드를 알칼리 금속 염화물의 수용액의 전해에 사용하는 방법.

청구항 15.

제 14 항에 있어서, 알칼리 금속 염화물의 수용액이 NaCl 수용액인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 캐소드를 이용하여 해당 염화물의 전해에 의해 염소 및 알칼리 금속 히드록시드를 제조하는 방법.

청구항 17.

제 7 항에 있어서, 필수적으로 RuO₂; 및 ZrO₂, TiO₂, 또는 ZrO₂ 및 TiO₂ 를 수반하는 ZrTiO₄ 로 이루어지는 것을 특징으로 하는 캐소드.

명세서

본 발명은 수(water) 환원 반응이 일어나는 수용액의 전해에 사용될 수 있는 캐소드에 관한 것이다.

더욱 상세하게는, 본 발명은 알칼리 금속 염화물의 알칼리 수용액의 전해, 및 특히 바람직하게는 염소 및 소듐 히드록시드의 제조에 사용될 수 있는 활성화 캐소드에 관한 것이다.

이에 따라, 염소 및 소듐 히드록시드는 전해조(electrolytic cell) 에서 공업적으로 제조되며, 이들 각각의 조는 산화 티탄 및 산화 루테늄의 혼합물로 코팅된 수 개의 연철 캐소드 및 수 개의 티타늄 애노드를 포함한다. 이들은 일반적으로 약 200 내지 300 g/l의 염화 나트륨으로 구성된 전해액으로 공급된다.

하지만, 이들 연철 캐소드는 수-환원 캐소드로서 절대값의 관점에서 상대적으로 높은 과전압을 가지며, 또한 용해된 염소에 의해 불충분한 내부식성을 가진다.

용어 "과전압" 은 참조 캐소드에 대해 관련 산화환원 커플 (H₂O/H₂) 의 열동적 (thermodynamic) 전위 및 동일한 참조 캐소드에 대해 관련된 매질 중, 유효하게 측정된 전위 사이의 차이를 의미한다.

전환에 의해, 용어 과전압은 캐소드 과전압의 절대값을 나타내는데 사용된다.

이러한 단점을 극복하기 위해 많은 캐소드가 제안되었다.

이에 따라, 프랑스 특허 출원 FR 제 2 311 108 호는 기관이 티타늄, 지르코늄, 니오븀 또는 상기 금속의 배합물로 필수적으로 구성되는 합금으로 제조되는 플레이트이고, 이는 필수적으로 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐 및 플라티늄으로부터 선택된 하나 이상의 금속의 산화물 및 임의로 칼슘, 마그네슘, 스트론튬, 바륨, 아연, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 셀레늄 및 텔루륨으로부터 선택된 하나 이상의 금속의 산화물로 구성된 금속 산화물의 층에 적용하는 캐소드를 개시하고 있다.

US 특허 제 4 100 049 호는 철, 니켈, 코발트 또는 이들 금속의 합금으로 제조된 기관 및 산화 팔라듐 및 산화 지르코늄의 코팅물을 포함하는 캐소드를 기술하고 있다.

유럽 특허 출원 EP 제 209 427 호는 외부층이 벨브 금속, 즉, 원소 주기율표의 4b 족, 5b 족 및 6b 족으로부터 선택된 금속의 산화물로 구성되고, 중간층이 8 족, 즉, 루테늄, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐 및 플라티늄으로부터 선택된 귀금속의 산화물로 구성되는, 복수개의 금속 산화물층로 구성되는 코팅물을 가진 니켈, 스테인레스 스틸 또는 연철로 제조된 전기 전도 기관으로 이루어진 캐소드를 개시하고 있다.

중간층 및 외부층은 관련 단일 금속의 산화물 또는 관련 금속의 혼합 산화물 및 작은 비율의 제 2 금속으로 이루어질 수 있다.

상기 캐소드가 만족할 만한 과전압을 가진다고 해도, 본 출원인은 상기 캐소드를 평가하는 동안, 외부층의 손상을 나타내는 제 1 스위프(sweep) 후에 극성 곡선의 개질을 가지며, 이는 기관의 올바른 보호에 해가 되므로 결국 상기 전극의 수명을 제한한다는 사실을 관찰하였다.

캐소드는 원소 주기율표의 8 족으로부터 귀금속 및 티타늄 기재 산화물의 중간층 및 티타늄, 지르코늄 및 원소 주기율표의 8 족으로부터 귀금속을 포함한 금속 산화물의 외부층으로 코팅된 전기적으로 전도성인 물질로 이루어지는 것을 특징으로 하고, 알칼리 매질 중 수-환원 반응의 과전압을 감소시킬 수 있다는 것을 발견하였다.

"원소 주기율표의 8 족으로부터 귀금속" 이란 표현은 본 명세서내에서, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐 또는 플래티늄을 의미한다. 루테튬 또는 이리듐을 사용하는 것이 바람직하며, 가장 바람직하게는 루테튬이다.

중간층은 유리하게는 산화 티타늄 및 산화 루테튬을 함유한다.

금속 산화물의 외부층은 바람직하게는 산화 티타늄, 산화 지르코늄 및 산화 루테튬을 함유한다.

더욱 바람직하게는, 외부층은 필수적으로, RuO₂ 및 임의로 ZrO₂ 및/또는 TiO₂ 를 가진 ZrTiO₄ 로 이루어진다.

제조되는 기관의 재료는 전기적으로 전도성인 재료로부터 선택될 수 있다. 유리하게는 티타늄, 니켈, 탄탈륨, 지르코늄, 니오븀, 철 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

티타늄, 니켈, 철 또는 이들의 합금이 바람직하게 선택된다.

중간층에서 귀금속/티타늄 몰비는 바람직하게는 0.4 내지 2.4 이다.

외부층에서 지르코늄/티타늄 몰비는 일반적으로 0.25 내지 9 및 바람직하게는 0.5 내지 2 이다.

외부층에서 귀금속은 상기 층의 조성물의 일부를 형성하는 금속에 대해 10 몰 % 이상, 바람직하게는 30 몰 % 내지 50 몰 % 이다.

본 발명에 따른 캐소드는 하기 단계를 수행하는 것으로 이루어진 방법에 따라 제조할 수 있다 :

- a) 기관을 전처리하여 표면-거칠기 특성을 부여하는 단계,
- b) 티타늄 및 귀금속을 필수적으로 함유하는 용액 A 를 이용하여 전처리된 기관을 코팅한 후, 건조한 다음 상기 코팅된 기관을 하소하는 단계,
- c) b) 에서 수득된 기관을, 티타늄, 지르코늄 및 귀금속을 포함하는 용액 B 를 이용하여 코팅한 후, 건조하고 상기 코팅된 기관을 하소하는 단계.

일반적으로 전처리는 임의로 산 세척이 뒤따르는 샌딩 (sanding) 공정 또는 옥살산, 플루오르화수소산, 플루오르화수소산 및 질산의 혼합물, 플루오르화수소산 및 글리세롤의 혼합물, 플루오르화수소산, 질산 및 글리세롤의 혼합물 또는 플루오르화수소산, 질산 및 과산화 수소의 혼합물을 이용하여 스트리핑 공정 후, 탈기된 탈광수로써 1 회 이상의 세척으로 이루어진다.

기관은 고체 플레이트, 천공 플레이트, 확장된 금속 또는 확장 또는 천공된 금속으로 이루어진 캐소드 바스켓의 형태일 수 있다.

용액 A 는 일반적으로 실온 및 교반하에, 임의로 킬레이트제의 존재하에, 필수적으로 티타늄 및 귀금속의 무기염 또는 유기염을 물에 또는 유기 용매 중에 접촉시켜 덩어리로써 제조한다. 온도는 실온을 초과하여 상승시켜 염을 분해도록 할 수 있다.

유리하게는, 티타늄 및 귀금속의 무기염 또는 유기염은 물 또는 유기 용매, 임의로 킬레이트제의 존재하에 접촉시켜 둔다.

티타늄 및 귀금속은 바람직하게는 10 몰/ℓ 이하의 농도로 용액 A 에 존재한다.

용액 B 는 일반적으로 실온 및 교반하에, 임의로 킬레이트제의 존재하에, 필수적으로 티타늄, 지르코늄 및 귀금속의 무기염 또는 유기염을 물에 또는 유기 용매 중에 접촉시켜 덩으로써 제조한다. 접촉이 발열반응이면, 냉욕을 사용하여 반응 매질을 냉각시킨다.

유리하게는, 임의로 킬레이트제의 존재하에, 티타늄, 지르코늄 및 귀금속의 무기염 또는 유기염을 물에 또는 유기 용매 중에 접촉시켜 둔다.

바람직한 티타늄 및 귀금속염은 염화물, 옥시염화물, 질산염, 옥시질산염, 술페이트 및 알콕시드이다. 귀금속, 염화루테튬, 염화 티타늄 및 옥시염화 티타늄의 염화물이 유리하게 사용된다.

사용할 수 있는 지르코늄염은 염화물 및 술페이트, 염화지르코닐, 질산지르코닐 및 부틸 지르코네이트와 같은 알콕시드이다.

지르코닐 및 지르코늄 염화물이 특히 바람직하다.

연급할 수 있는 유기용매는 저급 알콜, 바람직하게는 이소프로판올 및 에탄올이고, 더욱 바람직하게는 이소프로판올 및 순수 에탄올이다.

용액 B 를 제조하기 위해 물 또는 유기용매를 사용하는 것이, 중요하지는 않게, 가능하다고 하더라도, 금속염이 실온에서 고체일 때는, 그럼에도 불구하고 유기 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

이에 따라, 금속염이 염화 지르코늄일 때, 순수 에탄올 또는 순수 이소프로판올을 용매로서 사용한다.

티타늄 및 지르코늄은 용액 B 에 일반적으로 0.5 내지 5 몰/ℓ범위의 농도로 존재한다. 용액 B 중 귀금속 농도는 일반적으로 0.05 내지 10 몰/ℓ, 바람직하게는 0.1 내지 5 몰/ℓ이다.

용액 A 는 졸-겔, 전기도금, 갈바니(galvanic) 전기도금, 분무 또는 코팅과 같은 다양한 기술을 사용하여 전처리된 기판 상에 침적시킬 수 있다. 전처리된 기판은 유리하게는 예를 들어, 브러쉬를 사용하여 용액 A 로 코팅한다. 이와 같이 코팅된 기판을 그 후 150 ℃ 미만의 온도에서 공기-건조 및/또는 오븐에서 건조시킨다. 건조후, 기판을 300 ℃ 이상 및 바람직하게는 450 ℃ 내지 550 ℃ 에서, 10 분 내지 2 시간동안 공기 또는 질소 또는 아르곤 등의 불활성 기체하 또는 선택적으로 산소-풍부한 불활성 기체하에서 하소한다.

상기 공정의 단계 c) 에 대해, 침적을 용액 (B) 로써 수행하는 것을 제외하고는, 단계 b) 에서와 같이 동일한 침적 기술 및 동일한 건조 및 하소 공정 조건을 사용할 수 있다.

화학 증착 (CVD), 물리 증착 (PVD) 또는 플라즈마 분무와 같은 다른 기술 또한 중간층 및 외부층을 가진 전처리된 기판을 코팅하는데 적합하다.

용액 A 를, 전처리된 기판의 한면 또는 양면상에 침적시킬 수 있다. 용액 B 또한 중간층으로 코팅된 기판의 양면상에 침적시킬 수 있다.

중간층의 목적하는 두께에 따라, 공정의 단계 b) 를 수회 반복할 수 있다. 유사하게, 공정의 단계 c) 를 수회 반복할 수 있다.

중간층에서, 침적된 생성물의 질량은 기판의 기하학적 면적에 대해, 2 g/m² 이상, 일반적으로는 10 g/m² 내지 60 g/m² 이고 바람직하게는 20 g/m² 내지 35 g/m² 이다.

용액 A 의 농도는 상기 전처리된 침적 덩어리를 적절한 회수 및 바람직하게는 1 내지 10 회로 단계 b) 를 반복함으로써 수득할 수 있다.

외부층에서, 침적된 생성물 덩어리는 기관의 기하학적 면적에 대해 5 g/m^2 이상, 일반적으로 5 g/m^2 내지 70 g/m^2 및 바람직하게는 25 g/m^2 내지 50 g/m^2 이다. 용액 B 는 일반적으로 그의 농도가 단계 c) 를 한번 이상, 바람직하게는 2 내지 10 회 반복함으로써 목적하는 침적 덩어리를 수득할 수 있도록 제조한다.

본 발명의 캐소드는 알칼리 금속 염화물의 수용액 및 특히 NaCl 수용액의 전해용으로 가장 적합하다.

캐소드를 애노드와 배합하여 사용함으로써 높은 패러디 (Faraday) 수율로 알칼리 금속 히드록시드 및 염소를 전해 합성하게 한다.

언급할 수 있는 애노드는 산화 티타늄 및 산화 루테튬 층으로 코팅된 티타늄 기관으로 구성된 DSA 애노드 (치수적으로 안정한 애노드) 이다. 상기 층에서 루테튬/티타늄의 몰비는 유리하게는 0.4 내지 2.4 이다.

본 발명의 캐소드는 전해 작용동안 종래의 캐소드보다 낮은 과전압을 갖는 이점이 있다.

또한, 본 발명의 캐소드는 바로 첫째 특징 순환으로부터 어떠한 변화도 겪지 않고 부식성 알칼리 매질과 관련한 약품 안정성이 더욱 뛰어나다.

하기 실시예는 제한없이 본 발명을 설명한다.

실시예

1. (본 발명에 따른) 캐소드의 제조

1.1 중간층의 전처리 및 침적

전류 공급용 원형 봉이 용접된 두께 2 mm 및 $4 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 크기의 티타늄 플레이트를 강옥 입자로써 샌드한다.

그 후, 실온에서 교반하면서, 순도가 98 % 이상인 2.45 g 의 RuCl_3 , 127 g/l의 Ti 를 함유하는 3.64 cm^3 의 $\text{TiOCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ 및 2.5 cm^3 의 순수 이소프로판올을 함께 혼합하여 루테튬 및 티타늄을 함유하는 용액 A 를 제조한다.

$1 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 의 면적을 나타내는, 전처리된 플레이트의 면 중 한면의 끝을 브러쉬를 사용하여 용액 A 로 코팅한 후, 대기 및 실온에서 30 분간 건조시킨다. 코팅된 플레이트를 그 후 30 분간 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 오븐에서 추가로 건조시킨 후, 이를 30 분간 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 대기하에 오븐에서 하소한다.

상기 공정 (코팅, 건조 및 하소) 을 2 회이상 반복하고, 상기 3 개의 코팅물의 말단에, 침적된 산화 루테튬 및 산화 티타늄의 질량은 플레이트의 기하학적 면적에 대해 18 g/m^2 이다.

1.2 외부층의 침적

일반적 절차

염화 지르코늄 또는 옥시염화 지르코늄, 염화 루테튬 및 염화 티타늄 또는 옥시염화 티타늄을 교반하에 순수 에탄올과 혼합한다. 염화물의 경우, 용액 B 를 냉 조건하에 제조하고 사용할 때까지 교반하면서 수/빙 욱으로 냉각을 유지한다.

옥시염화물의 경우, 용액 B 를 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 제조하고 사용할 때까지 교반하면서 상기 온도를 유지한다.

그 후, 단계 1.1 에서 코팅된 플레이트를 브러쉬를 이용하여 용액 B 로써 코팅한다. 제 1 단계에서, 코팅된 플레이트를 대기하에 30 분간 실온에서 건조시킨 다음, 제 2 단계에서, 30 분간 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 오븐에서 추가로 건조한 후, 최종적으로 30 분간 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 대기하에 오븐에서 하소한다.

상기 공정 (코팅, 건조 및 하소) 을, 침적된 산화물의 질량이 플레이트의 기하학적 면적에 대해 30 g/m^2 내지 45 g/m^2 의 범위가 될 때까지 수회 반복한다.

2. 캐소드의 평가 - 절차

물의 환원과 관련한 캐소드의 성능 품질을 극성 곡선으로부터 평가하고, 1 M NaOH 용액 및 20 °C 내지 25 °C (실온) 에서 제조한다.

용어 "극성 곡선" 은 참고 전극, 예를 들어, 전류 밀도의 함수로서, 포화 감홍 전극 (SCE) 에 대해 측정된 캐소드 전위에서 변동의 곡선을 의미한다.

실험 부분은 평가될 캐소드, 플라티늄 계수기-전극 (면적 5 cm²) 및 모세관에 의해 확장된 참조 SCE 전극(이는 상기 캐소드 바로 가까이에 위치한다)으로 이루어진다.

상기 부분을 마그네틱 교반기로 교반된 전해액 (1M NaOH) 에 함침시킨다.

3 개의 전극이 일정 전위의 끝에 연결된다. 캐소드 전위를 기구를 써서 장치하고, 계가 평형에 도달한 후 상기 계를 통과하는 전류의 값을 상기 판독한다.

상기 전위는 -0 mV/SCE 내지 -1500 mV/SCE 에서 변동한다.

(본 발명에 따른) 실시예 1

용액 B 를 유리 플라스크에서, 교반하면서, 7 ml 의 순수 에탄올에서, 1.07 g 의 RuCl₃, 2.59 g 의 ZrOCl₂·8H₂O, 1.55 ml 의 TiOCl₂·2HCl, 즉 0.3 Ru - 0.7 (Ti, 2Zr) 의 총괄 몰 조성물을 혼합하여 제조한다.

그 후, 상기 일반적 절차에서 지시된 바와 같이, 중간층으로 코팅된 플레이트를 이렇게 제조된 용액 B 로 코팅한 다음, 이를 대기에서 건조 및 하소한다. 상기 공정을 8 회 반복하고, 최종 하소후, 침적된 질량은 상기 플레이트의 기하학적 면적에 대해 39 g/m² 이다.

제조된 캐소드를 앞서 기술된 절차를 이용하여 평가하였다. 캐소드 전위는 -2 kA/m² 의 전류 밀도에 대해 -1.375 V/SCE 이다.

비교 목적으로, 니켈 캐소드의 캐소드 전위는 동일한 조건하에서 -1.475 V/SCE 이다.

(본 발명에 따른) 실시예 2

용액 B 를 유리 플라스크에서, 교반하면서, 10 ml 의 순수 에탄올에서, 2.49 g 의 RuCl₃, 2.59 g 의 ZrOCl₂·8H₂O, 1.55 ml 의 TiOCl₂·2HCl, 즉 0.5 Ru - 0.5 (Ti, 2Zr) 의 총괄 몰 조성물을 혼합하여 제조한다.

그 후, 상기 일반적 절차에서 지시된 바와 같이, 중간층으로 코팅된 플레이트를 이렇게 제조된 용액 B 로 코팅한 다음, 이를 대기에서 건조 및 하소한다. 상기 공정을 8 회 반복하고, 최종 하소후, 침적된 질량은 상기 플레이트의 기하학적 면적에 대해 41 g/m² 이다.

제조된 캐소드를 앞서 기술된 절차를 이용하여 평가하였다. 캐소드 전위는 -2 kA/m² 의 전류 밀도에 대해 -1.195 V/SCE 이다.

(본 발명에 따른) 실시예 3

용액 B 를 빙옥을 이용하여 냉각된 유리 용기내에서, 교반하면서, 10 ml 의 순수 에탄올에서, 2.49 g 의 RuCl₃, 2.80 g 의 ZrCl₄ 및 1.32 ml 의 TiCl₄, 즉 0.5 Ru - 0.5 (Ti, Zr) 의 총괄 몰 조성물을 혼합하여 제조한다.

그 후, 상기 일반적 절차에서 지시된 바와 같이, 중간층으로 코팅된 플레이트를 이렇게 제조된 용액 B 로 코팅한 다음, 이를 대기에서 건조 및 하소한다. 상기 공정을 8 회 반복하고, 최종 하소후, 침적된 질량은 상기 플레이트의 기하학적 면적에 대해 45 g/m^2 이다.

제조된 캐소드를 앞서 기술된 절차를 이용하여 평가하였다. 캐소드 전위는 -2 kA/m^2 의 전류 밀도에 대해 -1.190 V/SCE 이다.

(본 발명에 따르지 않은) 실시예 4

캐소드를 특허 출원 EP 209 427 호에 따라 제조하고 그의 평가를 수행한다.

기관은 전류 공급용 원형 봉이 용접된 $4 \times 1 \times 0.2 \text{ cm}$ 의 플레이트로 이루어진다.

2 ml 의 에탄올 중의 2 g 의 RuCl_3 의 용액을 실온에서 제조한다. 상기 대조 플레이트를 상기 용액을 이용하여 코팅한다. 다음에, 플레이트를 30 분간 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 공기 건조한 후, 대기하에서 하소한다($500 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 분). RuO_2 의 16 mg/m^2 의 침적을 수득한다.

2 cm^3 의 에탄올 중, 2.5 몰/l 의 Ti 를 함유하는 2.6 ml 의 $\text{TiOCl}_2 \cdot \text{HCl}$ 용액을 실온에서 제조한다. 대기 처리하에 동일한 코팅/오븐건조/하소를 수행한다. 8.5 g/m^2 의 TiO_2 가 침적된다.

상기 전극의 캐소드 전위는 앞서 기술된 절차에 따라 평가된 -2 kA/m^2 의 전류 밀도에 대해 -1.240 V/SCE 이다.

상기 전위가 만족스럽다 하더라도, 제 1 스윙 후의 극성 곡선 및 용액중 고체 입자의 외관이 현저히 수정되며, 이는 외부층의 개질 및 거기에 손상을 입었다는 특징이고, 이는 상기 캐소드를 장기간 사용하는 동안에 불만족스럽다.