



(21)申請案號：099145873

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 24 日

(51)Int. Cl. : C25B11/08 (2006.01)
C25B15/02 (2006.01)

C25B11/10 (2006.01)

(30)優先權：2010/10/08 美國 61/391,232

(71)申請人：水之星公司(美國) WATER STAR, INC. (US)
美國

(72)發明人：尼克沙 瑪麗蓮喬 NIKSA, MARILYN J. (US) ; 尼克沙 安德魯約翰 NIKSA, ANDREW J. (US)

(74)代理人：邵瓊慧

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：2 共 25 頁

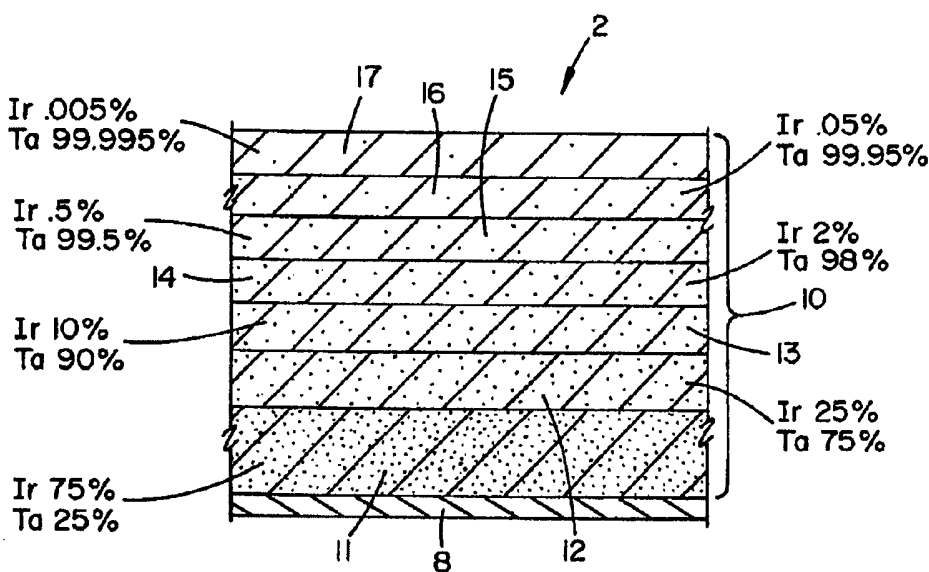
(54)名稱

複數層之混合金屬氧化物電極及其製法

MULTI-LAYER MIXED METAL OXIDE ELECTRODE AND METHOD FOR MAKING SAME

(57)摘要

一種用於製造具有經控制之電化學活性之電極之組成物及方法，使該電極可應用於不同電-氧化製程。該電極係包括沈積於一導電基材上之緻密塗層，該塗層係由一種或多種鉑族金屬氧化物及一種或多種閻金屬氧化物之混合物之複數層所形成。該複數層之形成作用係使各層之鉑族金屬濃度及閻金屬濃度可依所欲應用而變化。例如，一電極結構可被製造以作為電鍍製程的陽極，因此，會顯著地抑制於該電解質中的有機添加物的氧化作用。另外，電極可被製造以於液態電解質中以高陽極電位(anodic potentials)操作，而生成強氧化劑如過氧化氫或臭氧。



- 2：電極
- 8：導電基材
- 10：塗層
- 11：混合金屬氧化物層
- 12：混合金屬氧化物層
- 13：混合金屬氧化物層
- 14：混合金屬氧化物層
- 15：混合金屬氧化物層
- 16：混合金屬氧化物層

17：混合金屬氧化物
層



(21)申請案號：099145873

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 24 日

(51)Int. Cl. : C25B11/08 (2006.01)
C25B15/02 (2006.01)

C25B11/10 (2006.01)

(30)優先權：2010/10/08 美國 61/391,232

(71)申請人：水之星公司(美國) WATER STAR, INC. (US)
美國

(72)發明人：尼克沙 瑪麗蓮喬 NIKSA, MARILYN J. (US) ; 尼克沙 安德魯約翰 NIKSA, ANDREW J. (US)

(74)代理人：邵瓊慧

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：2 共 25 頁

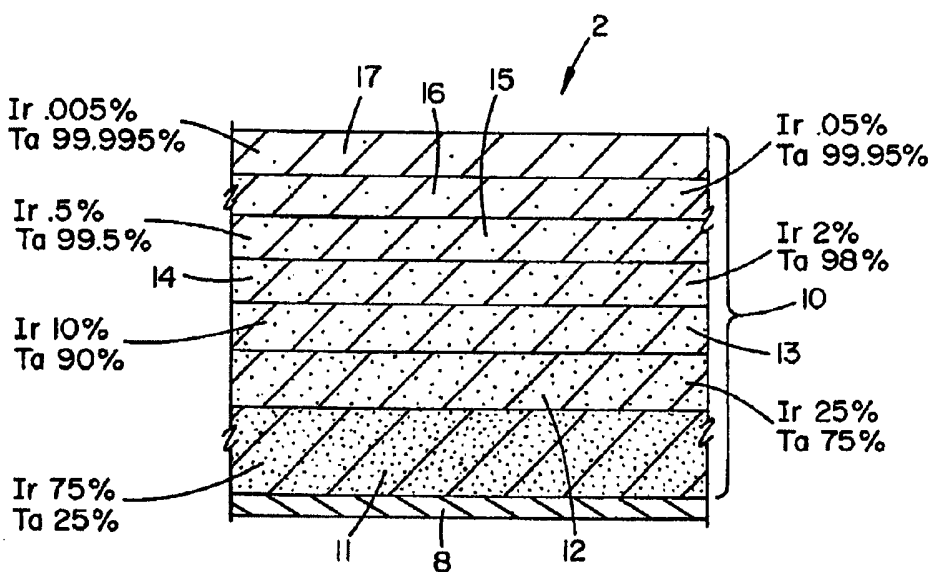
(54)名稱

複數層之混合金屬氧化物電極及其製法

MULTI-LAYER MIXED METAL OXIDE ELECTRODE AND METHOD FOR MAKING SAME

(57)摘要

一種用於製造具有經控制之電化學活性之電極之組成物及方法，使該電極可應用於不同電-氧化製程。該電極係包括沈積於一導電基材上之緻密塗層，該塗層係由一種或多種鉑族金屬氧化物及一種或多種閻金屬氧化物之混合物之複數層所形成。該複數層之形成作用係使各層之鉑族金屬濃度及閻金屬濃度可依所欲應用而變化。例如，一電極結構可被製造以作為電鍍製程的陽極，因此，會顯著地抑制於該電解質中的有機添加物的氧化作用。另外，電極可被製造以於液態電解質中以高陽極電位(anodic potentials)操作，而生成強氧化劑如過氧化氫或臭氧。



- 2：電極
- 8：導電基材
- 10：塗層
- 11：混合金屬氧化物層
- 12：混合金屬氧化物層
- 13：混合金屬氧化物層
- 14：混合金屬氧化物層
- 15：混合金屬氧化物層
- 16：混合金屬氧化物層

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明一般係關於電極及製造該等電極之方法。該電極可用於所選之電-氧化作用製程，尤其是，陽極反應為釋出氧之製程，例如電鍍、電煉(electrowinning)、金屬回收、水電解、水處理、及「機能水」之產製。本發明之電極亦可用於在電解質水溶液中產製強氧化劑（如過硫酸鹽、過氧化氫、臭氧、及羥基自由基）。

【先前技術】

電化學製程，如釋出氯及釋出氧，其重要性不可言喻。氯之釋出為全球最龐大的工業電化學製程之一，其依據該生產單元(cell)設計及操作條件而與氯離子之電-氧化作用而產製氯、氯酸鈉、次氯酸鈉、或次氯酸有關。氧為水分子之電-氧化作用之產物，且大多數具商業重要性且發生於電解質水溶液中的工業製程，如電鍍、電煉、金屬回收、及水電解，常伴隨著氧之釋出。

自西元 1970 年代起，稱為混合金屬氧化物電極(mixed metal oxide electrode)，在技術與經濟層面上，改變了關於釋出氯及釋出氧兩者之製程。「混合金屬氧化物電極」意指一電極包括沈積於導電基材(通常為鈦)上之含有閥金屬(valve metal)氧化物及鉑族金屬(platinum group metal)氧化物之層或塗層(coating)，該閥金屬氧化物例如氧化鈦或氧化鋇，該鉑族金屬例如鈦、銻、或鉑。許多鉑族金屬氧化物與閥金屬氧化物之組合已被製備及定性，但目前以 $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-IrO}_2$ 、及 $\text{Ta}_2\text{O}_3\text{-IrO}_2$ 之混合物為主，用於不同的商業電化學製程上。混合金屬氧化物電極得以實現商業上的成功，大部分應歸因於其性質，即良好的電催化性質、高表面積、良好的導電性，以及於腐蝕性環境中長期操作下優異的化學及機械穩定性。

電催化作用係概括地定義為一電極可影響電化反應速率的能力。此係關於該電極表面與該電活性物質(其擴散並移動至該電極表面)之間的物理及/或化學交互作用。此交互作用，其幾乎完全與混合金屬氧化

物電極中的鉑族金屬氧化物相關，係降低驅使該反應進行所需的能量、有效降低該電極電位(electrode potential)、並因此降低生產單元之整體電壓。因此，可降低電化製程所消耗的能量。該混合金屬氧化物電極之高表面積係有效降低所施用的電流密度、由其所致之電極電位及生產單元電壓，再次地，其導致該製程所消耗的能量減少。類似地，該電極結構之導電性亦為重要，可使對通過該結構之電流之阻抗最小化，即，降低歐姆過電位(ohmic overpotential)，此為該生產單元電壓之構成要素。

鉑族金屬氧化物於該塗層中的分佈係影響該電極之電化活性及導電性兩者。該閥金屬氧化物必為非導電性，因此其導電性係依賴該鉑族金屬氧化物之顆粒，此已於 S.Trasatti 所著，標題為「陶瓷氧化物之物理電化性」之文獻中被討論[Electrochimica Acta, 36(2), 225-241 (1991)]。已顯示該等層之表形係影響其導電性，如，緻密層之導電性較「泥裂(mud-cracked)」層為高，後者為商業可購得之混合金屬氧化物電極的典型表形。該電極製造過程中所使用的熱程序亦可影響導電性。

該塗層中的鉑族金屬氧化物顆粒係提供電催化活性，尤其是催化無機離子的氧化作用（如氯離子、水分子(釋出氧)），及催化脂肪族及芳香族有機分子的氧化作用。據信，商業可購得之混合金屬氧化物電極及頂塗覆電極之多孔性為重要，其使電活性物質能輕易進入至催化位置。美國專利第 6,251,254 號(公告日為 2001 年 6 月 26 日)係描述於包含氧化鈹之塗層表面所形成之多孔層可作為陽極，用於鉻電鍍(由鉻(III)離子轉為鉻)。美國專利第 7,247,229 號(公告日為 2007 年 7 月 24 日)係描述增加多孔性頂塗層，其使水分子進入至下方催化活性層，但抑制較大的有機分子或較大的無機離子擴散至該等位置。此電極被描述用於電鍍、電煉及金屬回收製程中作為陽極。美國專利第 7,378,005 號(公告日為 2008 年 5 月 27 日)之標的亦為於混合金屬氧化物塗層上施用多孔性頂塗層，其係描述用於產製消毒及殺菌程序用之臭氧稀釋水溶液之電極。於該專利中，該頂塗層之多孔性係以頂塗層形成之熱程序而特別建構，即將該塗覆基質加熱至 600°C 至 700°C 之溫度範圍。又，其主張以此法所得之多孔性，對於以水溶液電解作用之臭氧生成具有

特殊重要性。美國專利第 7,156,962 號(公告日為 2007 年 1 月 2 日)係揭露用於電解之水處理以產製臭氧或活性氧之電極。該電極具有形成於導電基材表面之電極催化表層，其中該電極催化表層包含貴金屬或金屬氧化物。

然而，於美國專利第 7,247,229 及 7,378,005 號中，已描述該頂塗層之多孔性本質及該頂塗層孔洞中之氣體形成，其造成長時間操作中的機械不穩定性。該頂塗層會變成粉末狀且會自電極表面分離。又，該界面層及頂塗層之表面粗糙度可增加活性表面積，並因此降低操作電極期間的電流密度及所致電壓。然而於產製強氧化劑(如過氧化氫及臭氧)中，據信於較高的陽極電壓下操作可更為有效。

近來業界有意建構對氧釋出反應催化性較低之陽極，以期能以高陽極電壓操作電解質水溶液中之強氧化劑(如過氧化氫及臭氧)生成。另外，為了去除工業廢水中的有機污染物，須發展高階氧化技術。使用高過電位電極之直接電-氧化作用係提供一可能方案，而考慮以摻雜銻之氧化錫及摻雜硼之鑽石作為此應用之候選材料。其主張於該摻雜硼之鑽石電極表面形成羥基自由基，且此等自由基係迅速氧化水中廣泛不同的有機污染物。此亦由 Comninellis 等人所發表之文獻所證明，於該電極表面之羥基自由基之重組反應會形成過氧化氫[J.Electrochemical Society, 150(3), D79-D83, (2003)]。然而，目前無論是氧化錫或摻雜硼之鑽石電極均未被商業化，此顯示氧化錫之穩定性有限，且塗覆鑽石之鈦基板之大量製造仍有困難且昂貴。

藉由製造具有包括複數混合金屬氧化物層之塗層之電極，而避免使用頂塗層係有其優點，其中，該鉑族金屬及閔金屬之濃度隨塗層厚度增加而不同。又，形成一薄且相對平滑(多孔性低於典型的混合金屬氧化物塗層)之塗層係有其優點。該種電極可為特定應用目的而量身定作，例如產製強氧化劑(如臭氧或過氧化氫)；或於電鍍製程中作為氧釋出陽極，其中係有效抑制添加物(如整平劑及增亮劑)之氧化作用；或於水處理及廢水純化製程中作為氧釋出陽極。又，可利用已建立的、大規模的、且具成本效益的方法製造該電極，亦為其優點。本發明係關於一複數層混合金屬氧化物電極及其製法，可提供前述及其他優點。

【發明內容】

本發明係關於用於電-氧化反應之不同電極及製造該等電極之方法。各電極係包括導電基材及沈積其上之塗層。該塗層係由複數之混合金屬氧化物層所形成，即，一種或多種鉑族金屬氧化物(即，鈳(ruthenium)、銩(rhodium)、鈀(palladium)、銱(osmium)、銱(iridium)、及鉑(platinum))及一種或多種閻金屬氧化物之混合物。視需要，於該等金屬氧化物層中，上述兩種金屬之濃度可於各層不同。各混合金屬氧化物層之形成，係藉由對包含鉑族金屬鹽類及閻金屬鹽類之溶液之塗層進行熱處理，以產生緻密且相對平滑的塗層。又，依據本發明，該導電基材為閻金屬，例如鈦、鉭(tantalum)、鋯(zirconium)、或鈮(niobium)。該導電基材可為不同型式，如平板狀、有孔平板狀、篩網狀、管狀或柱狀結構、或棒狀結構等。

本發明電極之製造方法與習知混合金屬氧化物電極(如廣泛用於電化工業之 DSA[®]電極)之製造方法類似。於進行蝕刻或噴砂以獲得所需表面粗糙度前，先於該導電基材之表面進行去油污及清潔。接著，以包含一種或多種鉑族金屬之鹽類(如 IrCl_3)及一種或多種閻金屬之鹽類(如 TaCl_5)之溶液薄薄地塗覆於該導電基材。將經塗覆之基材乾燥，再於含氧氛圍中加熱以獲得個別的金屬氧化物。對於連續層，則重複該溶液塗布、乾燥、加熱處理等步驟，以形成一包括複數混合金屬氧化物層之塗層。該塗層為平滑、緻密的塗層，其中，對於各層之鉑族金屬濃度對閻金屬濃度之比例，係自鄰接該基材之層(即，該基材-塗層之界面)至該電極表面之層(即，該塗層之表面層)逐漸降低。所形成之層數及各層之鉑族金屬濃度對閻金屬濃度之比例，則視所欲應用而定。

依據本發明，係提供一電極，其於電解質水溶液中的操作電位將達到能有效進行選定之電-氧化製程所需之操作電位，該電-氧化製程為例如電解水或電鍍之氧釋出、及金屬回收製程、或產製強氧化劑(如過氧化氫及臭氧)。

依據本發明，係提供一用於電解製程之具有經控制之電催化活性之電極。該電極係包括導電基材及形成於該導電基材上之塗層，該塗

層係包括複數之層。該複數層之各層係包含鉑族金屬之氧化物及閻金屬之氧化物，其中，於該複數層中，該鉑族金屬濃度對該閻金屬濃度之比例為各層不同。

依據本發明之另一面向，係提供一種電極之製造方法，該電極具有經控制之電催化活性並用於電解製程，其中該電極係由導電基材及具有複數層之塗層所構成，該複數層係包含鉑族金屬氧化物及閻金屬氧化物。該方法包括下列步驟：(1)於該導電基材上沈積該塗層之第一層，其中，該第一層係藉由下列步驟沈積：(a)施用一種或多種塗料(coat)溶液至該導電基材，該溶液係包括鉑族金屬鹽類及閻金屬鹽類，及(b)於施用各塗料溶液至該導電基材後，將該塗料溶液乾燥及於含氧氛圍中熱處理；及(2)於該導電基材上沈積該塗層之至少一連續層，其中該至少一連續層係藉由步驟(a)及(b)沈積。

依據本發明之又一面向，係提供一種控制用於電解製程之電極之電催化活性之方法，其中，該電極係具有由複數的混合金屬氧化物層所構成之塗層，該塗層係沈積於導電基材上。該方法包括下列步驟：以飽和甘汞電極(SCE)作為參考電極，於環境溫度及每平方英寸 1 安培之電流密度下，於包含每公升 28 公克之氯鹽之水溶液中測量經控制之電催化活性之該電極之電極電位；及調整沈積於該導電基材上之混合金屬氧化物層之數目，以及調整各混合金屬氧化物層之鉑族金屬濃度對閻金屬濃度之比例，以產生所欲電極。

【實施方式】

於下詳述具有經控制之電化活性之電極之一實施例，該電極可設計用於不同的電-氧化製程。該電極包含一導電基材及形成於該導電基材上之塗層，該塗層係包括光滑、緻密之複數層。各層係包含鉑族金屬氧化物及閻金屬氧化物之混合物。

該導電基材包括閻金屬，如鈦、鉭、鋯、或鈮，或兩種或更多種閻金屬之合金。基於成本、可利用性、工作性能、及於腐蝕性液態環境之抗蝕性之考量，通常以鈦為導電基材之較佳選擇。該導電基材可為多種型式，包括但非限於平板狀、有孔平板狀、篩網狀、棒狀、刀

狀、線狀、柱狀或管狀結構。

於該導電基材上形成一系列之層，從而提供複數層之塗層。各層係包括下列之混合物：(1)鉑族金屬(包含但非限於鈦、銻、或鉑)之氧化物，及(2)閻金屬(如鈦、鉭、鋳、或鈮)之氧化物。

又，該塗層之各層可包括(1)一種或多種鉑族金屬氧化物，及(2)一種或多種閻金屬氧化物。其中一層可具有複數種鉑族金屬氧化物，則鉑族金屬之濃度為該複數種鉑族金屬之濃度之總和。同理，其中一層可具有複數種閻金屬氧化物，則閻金屬之濃度為該複數種閻金屬之濃度之總和。

依所欲應用，於該複數層之塗層中，該鉑族金屬濃度對該閻金屬濃度之比例可於層與層之間為不同。依據本發明之一實施例，於該等層中的鉑族金屬濃度，係自鄰接該導電基材之層為 80 重量%(wt%)，而改變至位在該電極表面之層為 0.0005 wt%；而於該等層中的閻金屬濃度，係自鄰接該導電基材之層為 20 wt%，而變化至位在該電極表面之層為 99.9995 wt%。

於本發明電極之製程中，應注意該導電基材的其中一表面或兩面可具有塗層，該塗層係包括該混合金屬氧化物之複數層，當將本發明電極配置於電化生產單元中以面對相對電極，即單極配置(monopolar configuration)時，僅該導電基材之一表面具有該塗層。於雙極配置中，該導電基材的兩個表面皆具有該塗層。

該導電基材之表面可經研磨以移除髒污、油脂、或油性沈澱物、及任何可能存在於基材表面之氧化膜。此研磨程序可使用砂紙、或以砂子或砂礫進行表面噴砂。經研磨之表面係以有機溶劑如丙酮潤洗，以移除殘留的有機污染物，而後於 85-90 °C 中以濃鹽酸(20%)進行蝕刻。亦可使用其他蝕刻溶液如草酸、硫酸、或氫氟酸，對該導電基材表面進行蝕刻。該蝕刻程序為連續，直至獲得預定的表面條件(形貌(topography))。

以一塗層溶液之薄層塗覆經蝕刻之導電基材表面，該塗層溶液包含(1)鉑族金屬鹽類如氯化銻(即 IrCl_3)，及(2)閻金屬(如鈦或鉭)鹽類，即 TiCl_4 或 TaCl_5 ，其係溶解於水或有機溶劑(如異丙醇或正丁醇)其中一

者。應注意該鉑族金屬可包含於合金中，其中該合金可由兩種或更多種鉑族金屬所構成。同理，該閥金屬可包含於合金中，其中該合金可由兩種或更多種閥金屬所構成。

無論該塗層溶液為水或醇基底，可添加小量的濃鹽酸至該塗層溶液中。藉由施用一含有鉑族鹽類及閥金屬鹽類之稀釋溶液之薄層，特別有用於塗布該導電基材。此方案提供了該金屬鹽類於該塗層中的均勻分佈，故於熱處理後使該氧化物均勻分佈於該層中。又，與商業可購得的混合金屬氧化物電極的典型「泥裂」表面不同，該層為緻密，且其導電性更優於具有「泥裂」表面的電極。

此處所述塗層溶液之任一者均可施用至該導電基材，施用方法可為任何用以將液體施用至固體表面之方法。該等方法包括以刷子或滾筒施用、噴霧塗覆、浸漬迴旋及浸漬吊掛技術、旋轉塗覆及噴霧塗覆，例如靜電噴霧塗覆。另外，亦可使用上述塗覆方法之組合，例如浸漬吊掛與噴霧施用。

將該經塗覆之基材於室溫下乾燥數分鐘，接著在含氧氛圍下加熱 10 分鐘，加熱溫度為 150°C 及 250°C 之間，以 210°C 至 230°C 為佳。接著，進行進一步的熱處理，加熱溫度為 450°C 及 550°C 之間，以 480°C 至 510°C 為佳，將該經塗覆之基材再度於含氧氛圍下加熱 10 分鐘以完全分解該金屬鹽類。以此方法所形成的塗層為平滑且緻密的鉑族金屬氧化物及閥金屬氧化物之均勻混合物。重要的是，須避免更高溫度的熱處理，以防止閥金屬氧化物(如氧化鈮)結晶化的可能性，結晶化會造成該塗層形成裂縫及孔洞。在施用任何額外的塗料溶液(包括鉑族金屬鹽類及閥金屬鹽類)至該基材之前，先將該經塗覆之基材冷卻至室溫；並對各額外的塗層重複前述乾燥步驟及加熱步驟。

前述方案可控制塗層厚度及塗層中鉑族金屬氧化物及閥金屬氧化物之承載量(即，每單位面積之貴金屬特定量)。鉑族金屬氧化物之承載量，通常以幾何面積之每平方公尺之公克數表示，其可藉由該塗層溶液之鹽濃度及施用至該導電基材的塗層數目而輕易控制。應留意，該承載量係以金屬重量為基準，金屬之確切型式則非所問。

於該塗層之各層中，可以改變該鉑族金屬濃度及該閥金屬濃度，

從而控制各層之電催化活性及導電度。另外，可製造緻密且相對平滑的層(具有較佳導電性及對導電基材及其他層之優異附著性)，從而確保長期操作的耐久性。然而，對所有所欲應用層面，該塗層有足夠的多孔性；且造孔劑之使用並非必須。對於在塗層中生成裂縫及孔洞的方式可參照美國專利第 7,378,005 號(公告日：2008 年 5 月 27 日)，而且使用機械方法形成孔洞亦非必須。於本發明一實施例中，該鉑族金屬氧化物及閻金屬氧化物之承載量範圍為自 0.01 公克/平方英尺至 0.13 公克/平方英尺，以限制該層之裂縫。

沈積於該導電基材上之一層或多層，除了包含鉑族金屬氧化物及閻金屬氧化物外，還包含氧化錫，此亦涵蓋於本發明。氧化錫係以氯化錫(SnCl_4)或硫酸錫(SnSO_4)或其他適當的無機錫鹽的型式導入該塗層溶液中。氧化錫可與摻雜劑(如銻或氧化銻)一起使用，以增進該層的導電性。

本發明之混合金屬氧化物電催化性電極，係以施用複數之貴金屬塗漆(paint)之塗料(coat)而製備。該等塗漆之製備，係藉由將鉑族金屬鹽類(通常為氯鹽)及閻金屬鹽類(有時為氯鹽，但亦可為可溶性有機金屬材料)溶解於液態載體流體中，從而形成塗層溶液。典型的液態載體流體為醇或強酸(如 HCl)。使用滾筒、塗刷、或以噴霧方式，施用該塗層溶液至所預備的導電基材上。續將該電極乾燥以移除液態載體流體，故於該表面留下該鉑族金屬鹽及該閻金屬化合物。接著，將該電極在含氧氛圍下，以預定溫度及時間於烤箱中處理。

施用該塗層溶液之複數塗料以形成各層，以確保該鉑族金屬及閻金屬均勻遍佈於該導電基材表面。另外，複數的薄薄塗料為所欲，係避免形成顆粒狀沈積。複數薄塗料係造成更緻密、更少裂縫、更耐久的電極。可依所欲承載量(即，每單位面積之貴金屬總量)而指定各層的「塗料」數目。

依據本發明之一實施例，該複數層混合金屬氧化物電極之塗層之各層，係藉由施用複數之塗層溶液(具有相同的鉑族金屬對閻金屬的濃度比例)之塗料所形成。然而，該塗層之各層具有不同的鉑族金屬對閻金屬的濃度比例。該濃度比例係單獨以該鉑族金屬重量與該閻金屬重

量為基準。

於一實施例中，該塗層之各層係由複數鉑族金屬氧化物及複數閻金屬氧化物所構成，複數鉑族金屬前驅物及複數閻金屬前驅物之混合物被「刷塗」至該導電基材上。此等前驅物經處理以形成各種鉑族金屬氧化物及閻金屬氧化物之混合物。舉例而言，含有 20 公克/公升之鈦(以金屬為基準，以下皆同)及 20 公克/公升之鉑的前驅物溶液，係提供一具有總和為 40 公克/公升之鉑族金屬濃度之溶液。於此鉑族金屬鹽類溶液中添加 20 公克/公升之鈦鹽及 20 公克/公升之鉭鹽，則該溶液具有總和為 40 公克/公升之閻金屬濃度。於此溶液中，該鉑族金屬濃度對閻金屬濃度之比例為 50：50。當沈積至該導電基材表面時，以金屬為基準，鉑族金屬對閻金屬之濃度比例為 50：50。

參照第 1 圖，為依據本發明之一例示性實施例之電極 2。所繪示之電極 2 係由導電基材 8 及塗層 10 所構成，該塗層具有七層混合金屬氧化物層 11-17，其中，各混合金屬氧化物層係由鉑族金屬之氧化物(即鈦)及閻金屬之氧化物(即鉭)。依據本發明，該等混合金屬氧化物層 11-17 之各層具有不同的鉑族金屬及閻金屬的濃度，其百分比如圖中所示。於層 11-17 中，該鉑族金屬之濃度係自於鄰接該導電基材之層(層 11)中為 75 wt%，而變化至位在該電極表面之層中為 0.005 wt%；而該閻金屬之濃度係自於鄰接該導電基材之層中為 25 wt%，而變化至位在該電極表面之層中為 99.995 wt%。

製備用於特定應用或製程之本發明之電極，可藉由測量電極電位而控制或監測。已發現於包含約 30 公克/公升氯離子濃度之溶液(即，於此處主要的陽極反應應為氯離子氧化成氯)中測量所得之電極電位，與當首要陽極製程為氧釋出時所須的電極性能具有極高的關連性。據信，該緻密塗層限制了氯離子進入至該塗層中的活化位置，抑制氯之形成。

為了說明控制該電化活性(以電極電位表示)之能力，係製備一參考電極及一系列之 12 個測試電極(參見下表 1)。以商業可購得之混合金屬氧化物電極之製造方法製備該參考電極。該 12 個測試電極則依據本發明之製程製備，以提供緻密的複數層塗層，其具有各層不同的鉑族

金屬及閥金屬濃度。以下詳述該參考電極之製備，以及具有經控制之電催化活性的該參考電極的部分實施例：

實施例 1

依據 Henri Beer 之兩篇英國專利，英國專利第 1,147,442(西元 1965 年)及 1,195,871(西元 1967 年)號，所述技術製備混合金屬氧化物電極，且此塗層係用以提供參考值，而與下列實施例中依據本發明所製備之電極作比較。於 28 公克/公升之食鹽水及 1 安培/平方英吋 (square inch) 下測量，相對於飽和甘汞電極，實施例 1 之電極測得單電極電位為 1.1 伏特(volt)。於下表 1 中，實施例 1 之電極係標示為陽極編號 1。

實施例 2

依據本發明製程製備具有經控制之電化活性之混合金屬氧化物電極。將三氯化鈹及五氯化鉬溶解於正丁醇中，以獲得分別具有下列鈹族金屬濃度及閥金屬濃度(以金屬重量為基準)之三種塗層溶液。

層編號	各層的塗料數量	% 鈹	% 鉬
1	4	75	25
2	2	14	86
3	2	4	96

應留意，「層編號 1」意指鄰接該導電基材表面之層。經蝕刻之鈹基材依序以該三種不同塗層溶液之複數薄塗料塗覆，鄰接該鈹導電基材之層中具有最高濃度的鈹，而於表面之層中具有最低濃度的鈹。於該電極之製備中，將每一塗料乾燥，接著以 480°C 至 510°C 之間的溫度進行熱處理約 10 分鐘，再施用其他塗料。相對於飽和甘汞電極，該單電極電位(SEP)為 1.2 伏特，且氯電流效能(chlorine current efficiency)為 42%。於下表 1 中，實施例 2 之電極係標示為陽極編號 2。

實施例 3

依據本發明製程製備具有經控制之電化活性之混合金屬氧化物電

極，係如實施例 2 所述，但以具有下列銦濃度及鈿濃度(以金屬重量為基準)之塗層溶液進行。

層編號	各層的塗料數量	% 銦	% 鈿
1	5	75	25
2	2	14	86
3	2	4	96
4	2	0.5	99.5
5	2	0.01	99.99

相對於飽和甘汞電極，該單電極電位為 1.6 伏特，且氯效能為 29%。
實施例 3 之電極係標示為陽極編號 4。

實施例 4

依據本發明製程製備具有經控制之電化活性之混合金屬氧化物電極，係如實施例 2 及 3 所述，但以具有下列鈿濃度及銦濃度(以金屬重量為基準)之塗層溶液進行。

層編號	各層的塗料數量	% 銦	% 鈿
1	5	75	25
2	2	14	86
3	2	4	96
4	2	0.5	99.5

相對於飽和甘汞電極，該單電極電位為 2.4 伏特，且氯效能為 23%。
實施例 4 之電極係標示為陽極編號 9。

實施例 5

依據本發明製程製備具有經控制之電化活性之混合金屬氧化物電極，係如實施例 2 及 3 所述，但以具有下列鈿濃度及銦濃度(以金屬重量為基準)之塗層溶液進行。

層編號	各層的塗料數量	% 鈦	% 鈳
1	5	75	25
2	2	14	86
3	2	4	96
4	2	0.5	99.5
5	15	0.01	99.99

相對於飽和甘汞電極，該單電極電位為 3.1 伏特，且氯電流效率為 16%。臭氧經檢測為 0.2 ppm。實施例 5 之電極係標示為陽極編號 11。

實施例 6

依據本發明製程製備具有經控制之電化活性之混合金屬氧化物電極，係如實施例 2 及 3 所述，但以具有下列鈳濃度及鈦濃度(以金屬重量為基準)之塗層溶液進行。

層編號	各層的塗料數量	% 鈦	% 鈳
1	5	75	25
2	2	14	86
3	2	4	96
4	2	0.5	99.5
5	15	0.01	99.99
6	15	0.002	99.998

相對於飽和甘汞電極，該單電極電位為 4.3 伏特，且氯效能為約 2%。臭氧經檢測為 0.6 ppm。實施例 6 之電極係標示為陽極編號 13。

電極電位及氯效能

除上述實施例之電極外，另依據本發明製程製備了 7 個電極。並檢測各電極之電極電位、氯效能、及臭氧濃度值，結果如下表 1 所示。將表 1 所收集的數據繪示如第 2 圖所示之氯效能與單電極電位(伏特)(與飽和甘汞電極(SCE)相較)之函數曲線圖。針對該電極電位與氯效能，係將各電極於環境溫度(例如 25°C)及 1 安培/平方英寸之電流密度

下，於包含 28 公克/公升之氯鹽(氯化鈉)之水溶液中測量。

於安裝至電化生產單元(與鈦陰極相對)前，各陽極表面先經遮罩並保留 1 平方英吋的面積。以 1 安培電流施用 20 分鐘，於此期間劇烈攪拌該溶液，並以「Sensafe」試紙檢測釋出氣體是否有臭氧存在。以飽和甘汞電極(SCE)為對照，測量陽極電位。於測試終點分析該溶液，以檢測活性氯之濃度(即，溶解的氯、次氯酸及次氯酸鈉的總和濃度)。此分析必須添加碘化鉀至該電解質樣本中，並於澱粉指示劑的存在下，以硫代硫酸鈉對所釋出的碘進行滴定。

參照表 1 及第 2 圖，以陽極編號 1 為參考陽極(實施例 1)。數據顯示氯離子的氧化作用明顯被抑制(陽極編號 2-4)，推測是由於：(a)該塗層的緻密表形限制了氯離子進入至塗層中的活化位置，及(b)於電極表面之層中，鉑族金屬濃度的階段變化。當該塗層之組成物改變，氯離子之氧化作用效能係持續性緩慢衰退，伴隨著氧釋出成為主要的陽極反應及該電極電位增加。當與 SCE 相較之電位高於 2.4 伏特，會展示出更為顯著的改變，伴隨著氯離子之氧化作用大幅地衰退，最後臭氧生成(陽極編號 10-13)。

陽極 No.	陽極電位 (伏特) vs SCE	氯效能 (%)	臭氧濃度 (ppm)
1	1.1	60	0
2	1.2	42	0
3	1.5	32	0
4	1.6	29	0
5	1.7	27	0
6	1.8	26	0
7	1.9	25	0
8	2.3	24	0
9	2.4	23	0
10	2.6	18	0
11	3.1	16	0
12	3.3	6	0.2
13	4.3	2	0.6

於製造電解製程用電極之製程中，該電極之電催化活性可藉由下述方式控制：以飽和甘汞電極(SCE)作為參考電極，於環境溫度及每平方英寸 1 安培之電流密度下，於包含 28 公克/公升氯鹽之水溶液中測量該電極之電極電位；及調整沈積於該導電基材上之混合金屬氧化物層之數目，以及調整各混合金屬氧化物層之鉑族金屬濃度對閥金屬濃度之比例，以產生所欲電極電位。於電解質中，用於減少氯活性及緩解有機物質之破壞之電極電位範圍為 1.6 至 2.4 伏特(與飽和甘汞電極(SCE)相較)。生成氧化劑物質(如臭氧)之電極電位為高於 3.0 伏特。

依據本發明之一實施例，所欲電極電位可藉由下述步驟達成：於一導電基材上沈積第一層，其具有濃度範圍自 75 wt%至 80 wt%之鉑族金屬及濃度範圍自 20 wt%至 25 wt%之閥金屬；及於該導電基材上沈積一層或多層連續層，其具有濃度範圍自 80 wt%至 0.0005 wt%之鉑族金屬及濃度範圍自 20 wt%至 99.9995 wt%之閥金屬。

上述特定實施例之內容係為了詳細說明本發明，然而，該等實施例係僅用於說明，並非意欲限制本發明。熟習本領域之技藝者可理解，

在不悖離後附申請專利範圍所界定之範疇下針對本發明所進行之各種變化或修改係落入本發明之一部分。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係繪示本發明之實施例之電極之剖面圖。

第 2 圖係說明氯效能(%)與單電極電位(伏特)(與飽和甘汞電極(SCE)相較)之函數曲線圖。

【主要元件符號說明】

2	電極
8	導電基材
10	塗層
11、12、13、14、15、16、17	混合金屬氧化物層

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 99145873

※申請日： 99.12.24

※IPC 分類：

C25B 11/08 (2006.01)

11/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

15/02 (2006.01)

複數層之混合金屬氧化物電極及其製法

MULTI-LAYER MIXED METAL OXIDE ELECTRODE AND METHOD
FOR MAKING SAME

二、中文發明摘要：

一種用於製造具有經控制之電化學活性之電極之組成物及方法，使該電極可應用於不同電-氧化製程。該電極係包括沈積於一導電基材上之緻密塗層，該塗層係由一種或多種鉑族金屬氧化物及一種或多種閥金屬氧化物之混合物之複數層所形成。該複數層之形成作用係使各層之鉑族金屬濃度及閥金屬濃度可依所欲應用而變化。例如，一電極結構可被製造以作為電鍍製程的陽極，因此，會顯著地抑制於該電解質中的有機添加物的氧化作用。另外，電極可被製造以於液態電解質中以高陽極電位(anodic potentials)操作，而生成強氧化劑如過氧化氫或臭氧。

三、英文發明摘要：

A composition and method of manufacture of electrodes having controlled electrochemical activity to allow the electrodes to be designed for a variety of electro-oxidation processes. The electrodes are comprised of a compact coating deposited onto a conductive substrate, the coating being formed as multiple layers of a mixture of one or more platinum group metal oxides and one or more valve metal oxides. The formation of multiple layers allows the concentrations of platinum group metal and

valve metal to be varied for each layer as desired for an application. For example, an electrode structure can be manufactured for use as an anode in electroplating processes, such that the oxidation of the organic additives in the electrolyte is markedly inhibited. Another electrode can be manufactured to operate at high anodic potentials in aqueous electrolytes to generate strong oxidants, e.g., hydrogen peroxide or ozone.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於電解製程之具有經控制電催化活性的電極，該電極包括：
 導電基材；及
 形成於該導電基材上之塗層，該塗層由複數層所構成，該複數層之每一層係包含：
 鉑族金屬之氧化物，及
 閥金屬之氧化物，
 其中，於該複數層中，該鉑族金屬濃度對該閥金屬濃度之比例在每一層中不同。
2. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該複數層之每一層包含一種或多種鉑族金屬氧化物及一種或多種閥金屬氧化物，其中，前述鉑族金屬濃度為該一種或多種鉑族金屬之濃度之總和，且前述閥金屬濃度為該一種或多種閥金屬之濃度之總和。
3. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其中，該鉑族金屬濃度對該閥金屬濃度之比例，於鄰接該導電基材之該層中為最高，而於位在該電極表面之該層中為最低。
4. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該鉑族金屬氧化物之顆粒係提供穿過包括塗層之該複數層之連續導電途徑。
5. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該鉑族金屬為鈦、鉍、或鉑。
6. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該閥金屬為鈦、鉍、銻、或鉍。
7. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其中於該等層中的鉑族金屬濃度係自鄰接該導電基材之該層中為 75 wt% 變化至位在該電極表面之該層中為 0.0005 wt%；且於該等層中的閥金屬濃度係自鄰接該導電基材之該層中為 25 wt% 變化至位在該電極表面之該層中為 99.9995 wt%。
8. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該導電基材由閥金屬或兩種或更多種閥金屬之合金所構成。
9. 一種用於電解製程之具有經控制電催化活性的電極之製造方法，其中該

電極係由導電基材及具有複數層之塗層所構成，該複數層係包含鉑族金屬氧化物及閥金屬氧化物，該方法包括：

於該導電基材上沈積該塗層之第一層，其中，該第一層係藉由下列步驟沈積：

(a) 施用一種或多種塗料之溶液至該導電基材，該溶液係包括鉑族金屬之鹽類及閥金屬之鹽類，及

(b) 於施用各塗料之溶液至該導電基材後，將該各塗料之溶液乾燥及於含氧氛圍中熱處理；及

於該導電基材上沈積該塗層之至少一連續層，其中該至少一連續層係藉由步驟(a)及(b)沈積。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中，於該塗層之該複數層中，該鉑族金屬濃度對該閥金屬濃度之比例在每一層中不同。

11. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該鉑族金屬氧化物與該閥金屬氧化物之裝載量範圍係自每平方英尺 0.01 公克至每平方英尺 0.13 公克。

12. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該塗層之該等層係包含一種或多種鉑族金屬氧化物及一種或多種閥金屬氧化物，該溶液包括一種或多種鉑族金屬鹽類及一種或多種閥金屬鹽類。

13. 一種控制用於電解製程之電極電催化活性之方法，其中該電極具有由複數的混合金屬氧化物層所構成之塗層，該塗層係沈積於一導電基材上，該方法包括：

以飽和甘汞電極(SCE)作為參考電極，於環境溫度及每平方英吋 1 安培之電流密度下，於包含每公升 28 公克之氯鹽之水溶液中測量經控制之電催化活性之該電極之電極電位，及

調整沈積於該導電基材上之混合金屬氧化物層之數目，以及調整各混合金屬氧化物層之鉑族金屬濃度對閥金屬濃度之比例，以產生所欲電極電位。

14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中，相對於飽和甘汞電極(SCE)，用於在電解質中減少氯活性及緩解有機物質之破壞之該電極電位之範圍係

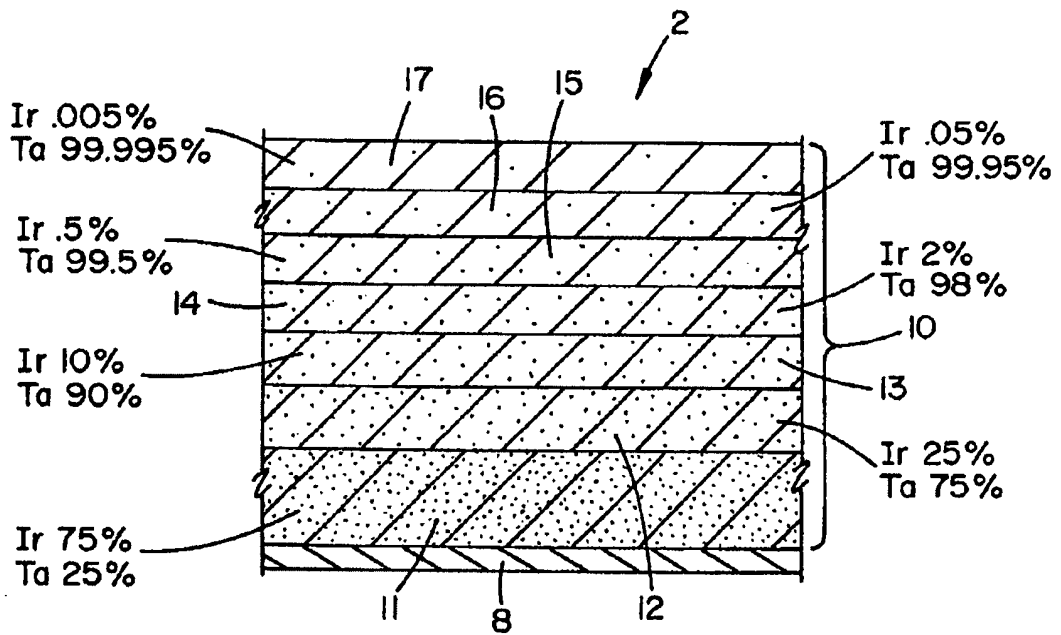
自 1.6 至 2.4 伏特。

15. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中，用以生成氧化劑物質(oxidizing species)之電極電位係大於 3.0 伏特。

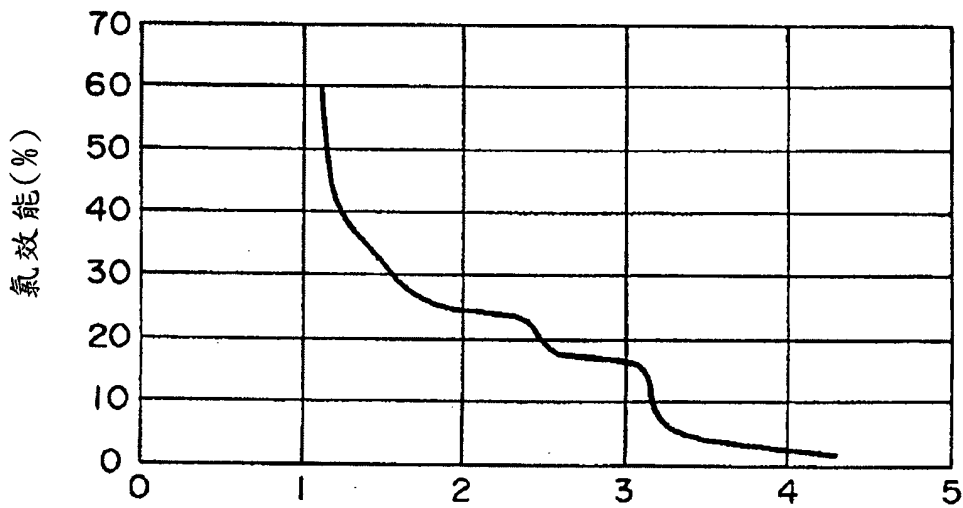
16. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中，

於沈積在該導電基材上之第一層中，該鉑族金屬之濃度範圍係自 75 wt%至 80 wt%，且該閥金屬之濃度範圍係自 20 wt%至 25 wt%；以及

於沈積在該導電基材上之一層或多層連續層中，該鉑族金屬之濃度範圍係自 80 wt%至 0.0005 wt%，且該閥金屬之濃度範圍係自 20 wt%至 99.9995 wt%。



第1圖



與飽和甘汞電極相較之單電極電位(伏特)

第2圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

2	電極
8	導電基材
10	塗層
11、12、13、14、15、16、17	混合金屬氧化物層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

金屬及閥金屬濃度。以下詳述該參考電極之製備，以及具有經控制之電催化活性的該參考電極的部分實施例：

實施例 1

依據 Henri Beer 之兩篇英國專利，英國專利第 1,147,442(西元 1965 年)及 1,195,871(西元 1967 年)號，所述技術製備混合金屬氧化物電極，且此塗層係用以提供參考值，而與下列實施例中依據本發明所製備之電極作比較。於 28 公克/公升之食鹽水及 1 安培/平方英吋 (square inch) 下測量，相對於飽和甘汞電極，實施例 1 之電極測得單電極電位為 1.1 伏特(volt)。於下表 1 中，實施例 1 之電極係標示為陽極編號 1。

實施例 2

依據本發明製程製備具有經控制之電化活性之混合金屬氧化物電極。將三氯化銻及五氯化鉬溶解於正丁醇中，以獲得分別具有下列鉍族金屬濃度及閥金屬濃度(以金屬重量為基準)之三種塗層溶液。

層編號	各層的塗料數量	% 銻	% 鉬
1	4	75	25
2	2	14	86
3	2	4	96

應留意，「層編號 1」意指鄰接該導電基材表面之層。經蝕刻之鈦基材依序以該三種不同塗層溶液之複數薄塗料塗覆，鄰接該鈦導電基材之層中具有最高濃度的銻，而於表面之層中具有最低濃度的銻。於該電極之製備中，將每一塗料乾燥，接著以 480°C 至 510°C 之間的溫度進行熱處理約 10 分鐘，再施用其他塗料。相對於飽和甘汞電極，該單電極電位(SEP)為 1.2 伏特，且氯電流效能(chlorine current efficiency)為 42%。於下表 1 中，實施例 2 之電極係標示為陽極編號 2。

實施例 3

依據本發明製程製備具有經控制之電化活性之混合金屬氧化物電

極，係如實施例 2 所述，但以具有下列鉍濃度及鉬濃度(以金屬重量為基準)之塗層溶液進行。

層編號	各層的塗料數量	% 鉍	% 鉬
1	5	75	25
2	2	14	86
3	2	4	96
4	2	0.5	99.5
5	2	0.01	99.99

相對於飽和甘汞電極，該單電極電位為 1.6 伏特，且氯效能為 29%。
實施例 3 之電極係標示為陽極編號 4。

實施例 4

依據本發明製程製備具有經控制之電化活性之混合金屬氧化物電極，係如實施例 2 及 3 所述，但以具有下列鉬濃度及鉍濃度(以金屬重量為基準)之塗層溶液進行。

層編號	各層的塗料數量	% 鉍	% 鉬
1	5	75	25
2	2	14	86
3	2	4	96
4	2	0.5	99.5

相對於飽和甘汞電極，該單電極電位為 2.4 伏特，且氯效能為 23%。
實施例 4 之電極係標示為陽極編號 9。

實施例 5

依據本發明製程製備具有經控制之電化活性之混合金屬氧化物電極，係如實施例 2 及 3 所述，但以具有下列鉬濃度及鉍濃度(以金屬重量為基準)之塗層溶液進行。

層編號	各層的塗料數量	% 鈦	% 鉬
1	5	75	25
2	2	14	86
3	2	4	96
4	2	0.5	99.5
5	15	0.01	99.99

相對於飽和甘汞電極，該單電極電位為 3.1 伏特，且氯電流效率為 16%。臭氧經檢測為 0.2 ppm。實施例 5 之電極係標示為陽極編號 11。

實施例 6

依據本發明製程製備具有經控制之電化活性之混合金屬氧化物電極，係如實施例 2 及 3 所述，但以具有下列鉬濃度及鈦濃度(以金屬重量為基準)之塗層溶液進行。

層編號	各層的塗料數量	% 鈦	% 鉬
1	5	75	25
2	2	14	86
3	2	4	96
4	2	0.5	99.5
5	15	0.01	99.99
6	15	0.002	99.998

相對於飽和甘汞電極，該單電極電位為 4.3 伏特，且氯效能為約 2%。臭氧經檢測為 0.6 ppm。實施例 6 之電極係標示為陽極編號 13。

電極電位及氯效能

除上述實施例之電極外，另依據本發明製程製備了 7 個電極。並檢測各電極之電極電位、氯效能、及臭氧濃度值，結果如下表 1 所示。將表 1 所收集的數據繪示如第 2 圖所示之氯效能與單電極電位(伏特)(與飽和甘汞電極(SCE)相較)之函數曲線圖。針對該電極電位與氯效能，係將各電極於環境溫度(例如 25°C)及 1 安培/平方英吋之電流密度

下，於包含 28 公克/公升之氯鹽(氯化鈉)之水溶液中測量。

於安裝至電化生產單元(與鈦陰極相對)前，各陽極表面先經遮罩並保留 1 平方英吋的面積。以 1 安培電流施用 20 分鐘，於此期間劇烈攪拌該溶液，並以「Sensafe」試紙檢測釋出氣體是否有臭氧存在。以飽和甘汞電極(SCE)為對照，測量陽極電位。於測試終點分析該溶液，以檢測活性氯之濃度(即，溶解的氯、次氯酸及次氯酸鈉的總和濃度)。此分析必須添加碘化鉀至該電解質樣本中，並於澱粉指示劑的存在下，以硫代硫酸鈉對所釋出的碘進行滴定。

參照表 1 及第 2 圖，以陽極編號 1 為參考陽極(實施例 1)。數據顯示氯離子的氧化作用明顯被抑制(陽極編號 2-4)，推測是由於：(a)該塗層的緻密表形限制了氯離子進入至塗層中的活化位置，及(b)於電極表面之層中，鉑族金屬濃度的階段變化。當該塗層之組成物改變，氯離子之氧化作用效能係持續性緩慢衰退，伴隨著氧釋出成為主要的陽極反應及該電極電位增加。當與 SCE 相較之電位高於 2.4 伏特，會展示出更為顯著的改變，伴隨著氯離子之氧化作用大幅地衰退，最後臭氧生成(陽極編號 10-13)。