

發明專利說明書 200304503

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 92106051 ※IPC分類： C25B11/04

※申請日期： 92年03月19日

壹、發明名稱：

(中文) 發生氫用之電極

(英文) 水素發生用電極

貳、發明人(共 3 人)

發明人 1

姓 名：(中文) 寶田博良

(英文) 宝田博良

住居所地址：(中文) 日本國宮崎縣延岡市綠丘四一〇五

(英文) 日本国宮崎県延岡市緑ヶ丘4-12-9-205

參、申請人(共 1 人)

申請人 1

姓名或名稱：(中文) 旭化成股份有限公司

(英文) 旭化成株式会社

住居所地址：(中文) 日本國大阪府大阪市北區堂島浜一丁目二番六號

(或營業所) (英文)

國 籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

代 表 人：(中文) 1. 山本一元

(英文)

說明書發明人續頁

發明人 2

姓 名：(中文) 野秋康秀
(英文) 野秋康秀

住居所地址：(中文) 日本國宮崎縣延岡市綠丘二－四－一－一〇
五
(英文) 日本国宮崎県延岡市緑ヶ丘2－4－1－1
05

發明人 3

姓 名：(中文) 酒向謙太朗
(英文) 酒向謙太朗

住居所地址：(中文) 日本國静岡縣富士市川成島六九〇－一－二
〇二
(英文)

捌、聲明事項

■ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 日本 ; 2002/03/22 ; 2002-079962

■ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 日本 ; 2002/03/20 ; 2002-077949

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關電解用電極者；特別是有關適用於離子交換膜法電解食鹽，長期間繼續顯示低過電壓的發生氫用之電極。

【先前技術】

離子交換膜法電解食鹽的製程中，減低能量消耗是最大的課題；就離子交換膜電解食鹽法之電壓加以詳細分析，除了理論必要的電壓外，還有離子交換膜之膜電阻的電壓，陽極與陰極的過電壓、電解槽之陽極與陰極間因距離而依存的電壓等等。

此種之電壓之中，電極的過電壓，就陽極而言，所謂尺寸安定性陽極（DSA），是指具有鉑族氧化物塗佈的不溶性電極，以此在正常操作條件下，使過電壓降低至50mV以下；更要達到再上一層的高標準。

但是，另一方面就陰極而言，已往使用軟鋼、不銹鋼、鎳等，在正常操作條件下，具有300~400 mV的過電壓；為使其表面活性化及降低其過電壓，進行深入檢討；也有很多專利案被提出申請。

二氧化鎳以電漿熔射，可以同時獲得氧化物及高活性陰極的製造例，有利用鍍銻-鎳系金屬、鎳與錫之複合電鍍、活性碳與氧化物之複合電鍍等之陰極，此類陰極均利用在苛性鈉中發生氫用陰極。

(2)

但是，為降低電解電壓，必須降低電極的過電壓，因此種之概念性的電極被提出來。

特公平 3-75635 號公報（EP129734B）上有如下之記載，在導電性金屬之上，以鉑族氧化物與二氧化鎳形成不均質混合物層，做為被覆層，製成具有低過電壓的陰極。

USP4668370 號公報上有如下之記載，以貴金屬之氧化物與鎳金屬經複合電鍍，施行低過電壓，可提高被覆層的耐久性；特公平 6-33481 號公報、特公平 6-33492 號公報（USP4900419；及 EP298055B）均有如下記載，以鉑與銻之複合物做為電極被覆物，可提高對鐵的被毒耐性。

USP5645930、及 USP5882723 號公報上之記載，以氯化鈦、與氯化鈹、及氧化鈦塗佈於導電性基材上，在大氣中塗佈燒成後，鎳經無電解電鍍，使被覆強度提高。

特開平 11-140680 號公報上，以氧化鈦為主體，在金屬基材上形成電極被覆層，更於其表面形成多孔質低活性的保護層，可提升電極的耐久性。

特開平 11-158678 號公報上記載，形成具有以在金屬基材上由熱分解法形成之氧化鈦，與鎳及具有吸藏氫能力之稀土類金屬所成被覆的電極被覆層，對於電解槽停止時之逆電流，陰極可以氫吸藏電位保持，能防止電解氧化。

特開平 11-229170 號公報上記載，具有氧化鈦分散之鎳電著層，其表面以氧化鈦所成導電性氧化物被覆，可提高對水銀之被毒耐性。

但，此等例子，其在正常操作條件下之電極壽命都很

(3)

短，因此期望電極的長壽命化。

WO-01/28714號公報記載，使被覆層之內部多孔質化，增大其表面積，可以提高對鹼中不純物之耐性，形成低過電壓的陰極。

【發明內容】

〔發明之揭示〕

本發明為解決上述各問題，以提供一種適合大量生產的熱分解法，可得品質安定、低過電壓、具優異耐久性的陰極為目的。

本發明的同仁，為解決上述課題，對獲得活性化陰極進行種種檢討，其研究過程及實驗結果如下。

(a) 以氧化鈦及其水合物，做為活性陰極的電極活性物質有其效果。

(b) 但是氧化鈦，因發生氫電位之故，徐徐還原成鈦之水合物，而引起構造之變化。

(c) 氧化鈦在氫及不活性氣體中之還原大氣下進行熱分解，還原成金屬鈦；金屬鈦的過電壓太高，立即自基材脫落，缺乏耐久性。

(d) 草酸在熱分解溫度上升時，其所含碳原子具有還原作用；於氧化大氣中燒成時，可減少氧化鈦的生成；在草酸存在下燒成後的物質，與在還原大氣下燒成生成金屬鈦不同，前者之過電壓低，發生氫電位也容易維持其構造安定；因而可以長時間維持低過電壓。

(4)

(e) 鐳、銻、及釷的化合物，均缺乏本身發生氫的活性，於電解中各氧化物都由粒子狀改變成針狀；針狀的形態，是為保持由氧化釷或釷水合物所成被覆層的，具有抑制被覆層之物理脫落的效果。

本發明的工作同仁，以上述之認識及了解為基礎，為達成製作陰極的上述目的，一再深入探討發現；於發生還原性之氫下，在氧化大氣中之熱分解也能製造結晶構造安定之被覆層的技術，完成了本發明；此等在製造上沒有限制，可以提供製造成本低，能長時間維持低過電壓的陰極。

就本發明說明如下。

(1) 一種發生氫用之電極，其包含導電性基材，以及在其上形成，由至少含有一種鉑族化合物的混合物於有機酸存在下行熱分解，而得組成物的被覆層。

(2) 一種發生氫用之電極，其包含導電性基材，以及在其上形成，由至少含有一種鉑族化合物，與至少含有一種選自鐳化合物、銻化合物、及釷化合物所成群化合物之混合物，於有機酸存在下行熱分解而得組成物的被覆層。

(3) 如上述(2)記載之發生氫用電極，其中至少一種選自鐳化合物、銻化合物、及釷化合物所成群化合物，其使用量對上述鉑族化合物之金屬成份/莫耳，為 $1/20 \sim 1/2$ 莫耳之範圍；上述有機酸使用量對鉑族化合物之金屬成份1 莫耳，為 $1/20 \sim 2$ 莫耳。

(5)

(4) 如上述(1)~(3)任一項記載的發生氫用之電極，其中之鉑族化合物為釕化合物、有機酸為草酸。

(5) 一種發生氫用之電極，其包含導電性基材，及在其上形成的被覆層；該被覆層是由對釕化合物之金屬成份1 莫耳，草酸1/20~2 莫耳，至少一種選自鐳化合物、銻化合物、及釷化合物所成群之化合物1/20~1/2 莫耳之範圍的混合物，在氧氣大氣中進行熱分解而得之組成物。

(6) 一種發生氫用之電極的製造方法，將至少含有一種鉑族化合物之混合物，塗佈於導電性基材上，在有機酸存在下進行熱分解，於導電性基材上形成被覆層，即得包含此兩者之發生氫用電極。

(7) 以上述(6)之方法，製造而得的發生氫用電極。

(8) 一種發生氫用電極的製造方法，將至少含有一種鉑族化合物，與至少一種選自鐳化合物、銻化合物、及釷化合物所成群化合物的混合物，塗佈於導電性基材上，在有機酸存在下進行熱分解，於導電性基材上形成被覆層，即得包含兩者的發生氫用電極。

(9) 如上述(8)記載之發生氫用電極的製造方法，其中對上述鉑族化合物之金屬成份1 莫耳，至少一種選自鐳化合物、銻化合物、及釷化合物所成群之化合物使用量，為1/20~1/2 莫耳之範圍；有機酸之使用量，對鉑族化合物之金屬成份1 莫耳為1/20~2 莫耳之範圍。

(6)

(10) 如上述(6)、(8)、(9)任一項記載之發生氫用電極的製造方法，其中之鉑化合物為鈳化合物，有機酸為草酸。

(11) 如上述(6)或(8)~(10)任一項記載之發生氫用電極的製造方法，其中熱分解是在氧氣的大氣中進行。

本發明之電極，主要使用為離子交換膜法的氯鹼電解中之活性陰極；本發明的活性陰極，特別適用於無縫隙型離子交換膜法氯鹼電解槽，可長時間連續保持低過電壓，同時耐久性優異，電解槽停止時之電極溶出很少，能防止離子交換膜之劣化。

[用以實施發明之最佳型態]

導電性基材，必須在高濃度的鹼性水溶液中使用，雖可用不銹鋼，但會溶出鐵、鉻、其電傳導性只有鎳的1/10，因此期望以鎳做為導電性基材。

基材的形狀沒有特別的限制，可依目的選擇適當的形狀，以多孔板、擴展膨脹形狀、鎳線編織作成所謂織物篩網等為佳；基材之形狀，依陽極與陰極之距離做適當的選擇，其具一定距離時，可使用多孔板或擴展膨脹形狀；膜與電極相接，所謂零縫隙電解槽時，以使用細線編織所謂織物篩網等為宜。

此等基材，在氧氣大氣中燒成，以緩和加工時殘留之殘留應力為宜；為使被覆層於基材上形成黏著，以鋼格柵

(7)

、鋁氧粉等使形成凹凸之表面，增加表面積，以利之後的酸處理。

表面雜亂不平的程度，雖沒有特別的限制，但也有與離子交換膜接觸使用的情形，因此希望在JIS之雜亂度 $Ra=1\sim10\ \mu m$ 之間；以平均粒徑在 $100\ \mu m$ 以下的鋁氧粉進行噴射，或進行酸處理為佳；酸可以使用鹽酸、硝酸、硫酸、磷酸等之無機酸，其中從處理作業性來說，以硫酸為宜；酸處理以在 $60\sim90\ ^\circ C$ 溫度下，用 $10\sim50$ 重量%之硫酸溶液，進行 $1\sim8$ 小時為佳。

基材的前處理，以使用含有 $0.001\sim1$ 重量%的界面活性劑水溶液塗佈於基材上乾燥後，再以後述之塗佈液塗佈為宜；此前處理可提高基材表面及凹凸部份的潤濕性，為避免無謂的塗佈液塗佈於凹凸內部，於大氣中燒成時，在基材表面的凹凸內部形成電極活性物質，其具有增大表面積的效果，及提高電極活性物質的電極被覆層與電極基材密著性的效果。

上述前處理使用的界面活性劑，雖可以為陰離子系、陽離子系、非離子系等等，但以非離子系界面活性劑為佳；界面活性劑之用量，少量即可，以 $0.1\sim0.01$ 重量%濃度之水溶液較適宜。

做為塗佈液成份的鉑族化合物，可自鉑化合物、鈳化合物、鈦化合物、鉭化合物、鉻化合物、鐵化合物中選擇，其中以鈦化合物最適合；做為塗佈液成份的鉑族化合物，以如氯化物、硫酸鹽、硝酸鹽等任何形態都適用，其中以氯化物較

(8)

易進行熱分解，而且取得容易，最為適合，鉑族化合物之金屬濃度，沒有特別限制，以每次含被覆層之塗佈厚度在內10~200公克/公升之範圍為宜，50~120公克/公升之範圍更好。

鉾化合物、銻化合物、及釷化合物等任何形態都適用，以硝酸鹽、硫酸鹽、氯化物等金屬鹽類為佳，其中以熱分解容易且易於取得的氯化物最為適合；熱分解時，能製造出還原性大氣效果的為，草酸、甲酸、醋酸、檸檬酸等含碳原子物質，以草酸最適用；草酸以無水合物及二水合物之形態存在，二水合物容易取得，較為適合。

有機酸添加在，鉑族化合物，與至少一種選自鉾化合物、銻化合物、及釷化合物所成群化合物的混合物溶液中，或不加在混合物溶液而於熱分解時，存在於加熱爐中均可，但是以前者較為所望；混合物之溶液中，可以添加其他溶液；混合物溶液中有部份沈澱殘留亦可；其他溶液，可為水、丙醇、丁醇、芳香族醇等之各種醇類、其他溶媒等等；此等混合物溶解或懸濁均可；溶液，以水溶液或水中之懸濁液為最好。

含有機酸、鉑族化合物，及至少一種選自鉾化合物、銻化合物、及釷化合物所成群化合物的混合物，在熱分解時，為發揮被覆層充分的效果，其使用量對鉑族化合物之金屬成份1 莫耳，有機酸以1/20~2 莫耳之範圍，銻以1/20~1/2 莫耳之範圍為宜。

有機酸之量少於1/20 莫耳時，被覆層中有機酸之還

(9)

原防止效果不足；多於2莫耳時，調製塗佈液之際會發生沈澱；期望的是，對釐1莫耳，有機酸為1/10~1莫耳，鉍為1/8~1/4莫耳之範圍。

將含有有機酸、鉑族化合物、及至少一種選自鏷化合物、鉍化合物、及釷化合物所成群化合物的混合物，塗佈於導電性基材上的塗佈方法，有將基材浸漬於塗佈液的浸漬法，塗佈液以毛刷塗刷的刷塗法，以海綿狀滾筒含浸塗佈液後塗刷的滾筒塗佈法，及靜電噴霧塗佈法等等；其中以生產性佳及在電極表面能將塗佈液均勻塗佈的滾筒塗佈法及靜電塗佈法，最為適合。

塗佈液塗佈於基材後，經10~50℃溫度之乾燥，置入加熱至300~650℃之馬弗爐中行熱分解；熱分解是以加熱來促進混合物的前驅體分解的反應，此處是將金屬鹽分解為金屬及氣體狀物質之意；例如金屬鹽為氯化物時，分解為金屬及氯氣；為硝酸鹽時分解為金屬及氮氣或氮氧化物NO_x；為硫酸鹽時分解為金屬及硫磺或硫氧化物之SO_x等等；另一方面，金屬依存於其大氣中，在氧氣之大氣下，大多數的金屬有與氧結合形成氧化物之傾向；所謂在氧氣之大氣下，表示含有氧氣的大氣之意，從製造成本的觀點來看，以空氣最為適當。

為促進含有有機酸，與至少一種鉑族化合物，及至少一種選自鏷化合物、鉍化合物、及釷化合物所成群化合物的混合物之熱分解，其熱分解溫度以450~600℃之溫度範圍為宜，低於450℃時，混合物的熱分解速度緩慢，

(10)

超過 600 °C 時，鎳基材的軟化急速進行；從混合物熱分解之促進與保持鎳基材強度的觀點來看，其溫度範圍以 500~550 °C 最好；熱分解之時間，為充份進行熱分解，以長時間進行為佳；為防止熱分解物完全氧化及兼顧電極之生產性，以 5~60 分鐘為宜，最好在 10~30 分鐘之範圍。

經熱分解，在導電性基材上形成被覆層；所定被覆層的厚度，可依塗佈、乾燥、熱分解燒成之循環，因應需求重覆操作而得；被覆層的厚度，雖然以能長時間維持低過電壓下愈厚愈好，但依經濟性之觀點，則以 1~5 μm 為宜；被覆重量，以表觀表面積 1 平方公尺在 6~30 公克為宜；被覆層之厚度以 2~3 μm 為佳，被覆重量以表觀表面積 1 平方公尺在 12~18 公克為佳。

為形成所定之厚度，可以增加每次之塗佈量，或提高鉑族化合物之金屬濃度；1 次塗佈量太多時，塗佈之際恐會產深淺不勻的斑點，不能形成均勻的被覆層，以多次依塗佈、乾燥、熱分解燒成之循環進行為佳；每次塗佈其被覆層之厚度以 0.1~0.7 μm 為宜，0.2~0.4 μm 更好。

形成所定厚度的被覆層後，為使其熱分解完全進行，希望燒成時間增長，以使被覆層安定化；燒成條件之溫度範圍為 500~650 °C，以 500~550 °C 為佳；被覆層之熱分解進行時間太短時，不能充分進行熱分解；太長時，將失去有機酸還原作用的效果，而使被覆層進行氧化；因此熱分解之時間，以 30 分鐘~8 小時為宜，以 1 小時~3 小

(11)

時之範圍為佳。

有機酸（以草酸較適用）之效果是，在發生氫氣的還原大氣下，使容易因還原而引起構造變化的高結晶性氧化物之生成減少，及在氫氣還原大氣下，使採用的構造物減少構造變化而具耐久性；被覆層本身，以X光折射測定其電解前後之變化也很小；在含多量氧氣的氧氣大氣中的繞成時，氧化物的生成也少；因此在有機酸不存在下，料想是熱分解後之物質與不明之異組成物於導電性基材上形成。

選自鑷化合物、銻化合物、及鉍化合物所成群的物質（以銻化合物較為適合），其本身缺少發生氫氣的活性，在發生氫氣的環境下，此等之氧化物其形態由粒子變成針狀，針狀的形態是為保持鉑族化合物，被覆層的，其具有抑制被覆層之物理脫落的效果。

由於具有抑制鉑族氧化物生成的效果，與缺乏活性的氧化鑷、氧化銻、氧化鉍之化合物在電解中具有形態變化的效果，因而被覆層在發生氫氣的還原大氣下，其構造也很安定，被覆層之物理脫落被抑制，可以長時間維持低的氫氣過電壓；由於有機酸在熱分解時介入的效果，使得工業上可以在有用的大氣中進行燒成。

〔被覆層中氧化鉍之定量〕

選用鉍做為鉑族化合物時，被覆層中所含氧化鉍的量，依下列方法定量。

(12)

將在鎳基材上形成被覆層的試料，置入 X 光折射測定裝置的試料支持器內，以鈷管球或銅管球進行測定；其次以氧化鈮與鎳之最強尖峰的強度比較；具體的說，以尖峰高度與半寬度相乘求得尖峰面積，比較其尖峰強度比；半寬度是以尖峰強度比 50% 高度的折射線寬度表示；使用鈷管球時，折射角以 θ 表示，鎳之最強線在 $2\theta = 52^\circ$ 附近，氧化鈮之最強線在 $2\theta = 32.6^\circ$ 附近出現。

氧化鈮與基材之鎳的強度比，以 5/100 以下為宜，以 1/100 以下較好；氧化鈮與鎳之強度比大於 5/100 時，氧化鈮的含量太大，在發生氫之強還原大氣下，氧化鈮被還原而使構造發生變化，被覆層接連脫落；由於構造變化而使被覆層接連脫落之理由雖未確定，但料必是構造變化促使結晶構造產生變化，結晶內發生歪斜所致；實際的，氧化鈮含量多的陰極，通電後以電子顯微鏡觀察其被覆層已有發生剝離。

〔電極之過電壓的測定〕

形成被覆層的發生氫用陰極之電極過電壓，以下列方法測定。

將陰極切成 48×58 公厘之尺寸，開 2 個洞以使其在小型電池中以鎳螺絲釘固定；在擴展膨脹基材上塗佈後之電極，可直接進行評估，細線材之織物篩網不經塗佈，以細鎳線固定於擴展膨脹基材上，進行測定；PFA（四氟乙烯、全氟烷基乙烯基醚之共聚合體）被覆鉑線的鉑部份約露

(13)

出1公厘，固定於面對離子交換膜的電極面側，做為基準電極。

陽極，是使用在鈦基材上以氧化鈮、氧化釹、氧化鈦形成之所謂尺寸安定性陽極（DSA），陽極電池與陰極電池中，使用乙烯丙烯二烯烴（EPDM）製之橡膠墊圈，離子交換膜在呈拮挾之狀態下進行電解；離子交換膜沒有特別的限制，以使用旭化成製之電解食鹽用陽離子交換膜「Aciplex」（註冊登記商標）進行。

電解時，以電流脈衝發生器（Current Pulse Generator）做為電解用整流器，電流依所定之電流密度流通，使瞬間遮斷以分析記錄器等觀測之，參照電極與其間之液電阻，算出電極的過電壓。

電解條件為，電流密度 $3\text{KA}/\text{m}^2$ ，或 $4\text{KA}/\text{m}^2$ ，陽極室之鹽水濃度205公克/公升，陰極室之鹼濃度32重量%，電解溫度 90°C ；為確認長期之電解安定性，測定電解開始30日後的陰極過電壓；被覆之重量變化是，先除去電解後電極之固定螺絲，經充分水洗乾燥後，測定其重量，進行電解前後比較而求得。

【實施方式】

以下列實施例說明本發明，本發明對此並沒有任何之限制。

〔實施例1〕

(14)

依電極形狀，基材篩目之較小者其尺寸（SW）為3公厘，基材篩目之較大者其尺寸（LW）為4.5公厘，擴展膨脹加工時之供給間距為0.7公厘，板厚為0.7公厘的鎳擴展膨脹基材，於大氣中400℃下燒成3小時，在其表面上形成氧化被膜；其後以重量平均粒徑在100 μm以下的鋁氧粉噴射，使基材表面形成凹凸；其次，基材以25重量%之硫酸進行90℃4小時的酸處理，基材表面呈現細微的凹凸狀；將鎳基材浸漬於，界面活性劑「非離子N210」（日本油脂製，非離子界面活性劑）0.15公克與水200公克之混合溶液中，取出後風乾之。

接著，於金屬濃度100公克/公升之氯化鈦的6%鹽酸溶液中，加入草酸的二水合物，使成對鈦為0.5倍莫耳左右，在90℃下攪拌一天一夜，可得氯化鈦與草酸之混合物。

其後，將鎳基材在混合物中浸漬後，經50℃10分鐘乾燥，大氣中500℃10分鐘之燒成；之後，又浸漬於含草酸與鈦的溶液、乾燥、500℃燒成重覆操作5次，進行550℃1小時的燒成。

將此狀態的陰極切成48×58公厘，裝置於小型電池中進行過電壓的評估；將切成48×58公厘的陰極以鎳螺釘固定於鎳本體之稜肋上；以四氟乙烯，全氟烷基乙烯基醚之共聚合體（PFA）被覆鉑線的鉑部份約露出1公厘，固定於縱方向，做為基準電極；以使用，在鈦基材上，由氧化鈦、氧化釷、氧化鈦形成之所謂尺寸安定性陽極（

(15)

DSA) 做為陽極；陽極電池與陰極電池中，使用乙烯丙烯二烯烴 (EPDM) 製之橡膠墊圈，離子交換膜使用旭化成製之「Aciplex」F4203。

電解時，以此斗電工社製之電流脈衝發生器「HC114」做為電解用整流器；電解條件為，電流密度 $4\text{KA}/\text{m}^2$ ，陽極室之鹽水濃度 205 公克/公升，陰極室之鹼濃度 32 重量%，電解溫度 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；進行測定電解 3 日後及 30 日後陰極的過電壓；陰極之過電壓，依下述算出。

測定電流密度 $4\text{KA}/\text{m}^2$ 時，陰極對鉑線之電壓 E_1 ，其次以電流脈衝發生器，測定電流瞬間遮斷時之電壓 E_2 ； E_2 為有關構造電阻，液電阻之測定電壓，因而實質的過電壓為 $E_1 - E_2$ 。

電解前後之重量變化是，先除去電解後電極的固定螺絲，經充分水洗乾燥後，測定其重量，可算出電解前後之重量變化。

其結果，3 日後的過電壓為 74 mV，重量變化為 0 毫克；此陰極再繼續電解進行評估，30 日後的過電壓為 73 mV，重量變化為 1 毫克；即獲得低過電壓，且耐久性優異的陰極。

通電前鎳基材的最強尖峰在 52 度附近，氧化鈦的尖峰在 32 度、42 度、65 度附近觀測不到；通電後，除在 44 度、51 度附近出現氧化鈦的尖峰外，幾乎完全看不到變化，通電後之電子顯微鏡照像也確認被覆層沒有剝離現象。

(16)

〔實施例 2~6〕

依電極形狀，基材較小一邊的刻度開口（SW）為3公厘，基材較大一邊的刻度開口（LW）為4.5公厘，擴展膨脹加工時之供給間距為0.7公厘，板厚為0.7公厘的鎳擴展膨脹基材，於大氣中400℃下燒成3小時，於其表面上形成氧化被膜；其後以重量平均粒徑在100 μm以下的鋁氧粉進行噴射，使基材表面形成凹凸；其次，基材置入25重量%之硫酸中，進行90℃4小時的酸處理，基材表面呈現細微的凹凸狀。

接著，於金屬濃度100公克/公升之氯化鈮混合物中，加入草酸的二水合物，其對鈮1莫耳的莫耳比如表1所示；再加氯化鈾，其對鈮1莫耳的莫耳比如表1所示，在90℃下攪拌一天一夜，可製得氯化鈮及氯化鈾、與草酸之混合物。

其後，將鎳基材浸漬於上述混合物後，經50℃10分鐘之乾燥，大氣中500℃10分鐘之燒成；又浸漬於混合物，乾燥，500℃之燒成重覆操作10次，最後進行550℃1小時的燒成。

將此狀態的陰極切成48×58公厘，裝置於小型電池中進行過電壓的評估；將切成48×58公厘的陰極以鎳螺絲釘固定於鎳本體之稜肋上；以四氟乙烯、全氟烷基乙烯基醚之共聚合體（PFA）被覆鉑線的鉑部份約露出1公厘，固定於縱方向，做為基準電極；以使用在鈦基材上，由氧化鈮、氧化釷、氧化鈦形成之所謂尺寸安定性陽極（

(17)

DSA) 做為陽極；陽極電池與陰極電池中，使用乙烯丙烯二烯烴 (EPDM) 製之橡膠墊圈，離子交換膜使用旭化成製之「Aciplex」F4203。

電解時，以北斗電工社製之電流脈衝發生器「HC114」做為電解用整流器；電解條件為，電流密度 3KA/m^2 ，陽極室之鹽水濃度 205 公克 / 公升，陰極室之鹼濃度 32 重量%，電解溫度 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；進行測定電解開始 30 日後陰極的過電壓。

測定電流密度 3KA/m^2 時，陰極對參照電極的電壓 E_1 ，其次以電流脈衝發生器 HC-114，測定電流瞬間遮斷時之電壓 E_2 ； E_2 為有關構造電阻，液電阻之測定電壓，因而實質的過電壓為 E_1-E_2 。

被覆的重量變化是，先除去電解後電極的固定螺絲，經充分水洗乾燥後，測定其重量，算出電解前與通電 30 日後之重量變化；其結果如表 1 所示。

表 1

實施例	2	3	4	5	6
草酸 mol	1	1/2	1/4	1/2	1/10
Ce 量 mol	1/4	1/4	1/4	1/8	1/4
過電壓 mV	72	69	73	74	71
被覆減少量 mg	3	2	3	4	2

由表 1 可知，以本實施例可得過電壓低、電極被覆的減少量小，即耐久性高之陰極。

(18)

又，實施例2中，使用對鈮1 莫耳，草酸1/2 莫耳及鈮1/4 莫耳之混合物製成的陰極試料，以理學電機社製之萊卡4036A2的X光折射裝置，用鈷管球，測定其X光折射；所得測定結果如圖2所示。

通電前，鎳基材的最強尖峰在52度附近，氧化鈮的尖峰在32度附近觀測不到；通電後，氧化鈮之尖峰除在44度、51度附近出現外，幾乎完全沒有變化；由通電後之電子顯微鏡照像，確認被覆層沒有剝離現象。

將通電30日後之試料的陰極被覆層，自鎳擴展膨脹基材上剝下，調整截面後，以透過型電子顯微鏡進行觀察；電子顯微鏡之像片如圖3所示；觀察的結果發現，圖3中之①、②部份為氧化鈮之形態變化為針狀，圖3之③為保持針狀粒子的氧化鈮、鈮水合物之被覆層；可抑制被覆層之剝離的效果被確認。

又，圖3中，①與③之間的空隙，是製作透過型電子顯微鏡試料時造成的，以可觀察到，其針狀粒子的狀態。

[實施例7]

以直徑0.15公厘的細鎳線，編織成每英吋有50節目的篩眼編織基材，在大氣中進行400℃3小時的燒成，其表面上形成氧化膜；經重量平均粒徑在100 μm以下的鋁氧粉的噴射，使基材表面呈現凹凸的形狀；將此基材置入25重量%之硫酸中，進行90℃4小時的酸處理，基材表面呈現細微的凹凸狀。

(19)

其次，將鎳基材浸漬於，由界面活性劑「非離子 N210」（日本油脂製之非離子界面活性劑）0.15公克與水 200公克之混合溶液中，取出後風乾之。

於金屬濃度為 100公克/公升之氯化鈦的混合物中，加入草酸的二水合物，其莫耳比對鈦 1 莫耳，為 0.5 莫耳；更加入氯化銻，其銻之莫耳比對鈦 1 莫耳為 0.5 莫耳，於 90 °C 攪拌一天一夜，得到含有氯化鈦、氯化銻、與草酸之混合物。

塗佈滾筒之最下部，設置有注入塗佈液之容器，使塗佈液滲入 EPDM 製之塗佈滾筒，其上部配置可常與此滾筒接觸之另一滾筒，再於其上設置聚氯乙烯製之滾輪，於織物篩網上進行塗佈。

在乾燥之前，使經塗佈液塗佈後之基材，迅速通過二個 EPDM 製之海綿滾筒之間，吸除滯留在織物篩網之交點上的塗佈液；於 50 °C 下乾燥 10 分鐘後，在大氣中進行 500 °C 10分鐘的燒成；滾筒塗佈、乾燥，500 °C 之燒成，重覆操作 10次後，進行 550 °C 1小時的燒成。

此狀態之陰極，切成 48 × 58公厘的小片，裝配於小型電池，進行過電壓之評估；切成 48 × 58公厘之陰極，不施行塗佈，以細鎳線固定於擴展膨脹基材上；以 PFA 被覆鉑線之鉑部份，約露出 1公厘，固定於縱方向，做為基準電極；以使用，在鈦基材上，由氧化鈦、氧化釩、氧化鈦形成之所謂尺寸安定性陽極（DSA）做為陽極；陽極電池與陰極電池中，使用 EPDM 製之橡膠墊圈；離子交換

(20)

膜使用旭化成製之「Aciplex」F4203。

電解時，以北斗電工社製之電流脈衝發生器「HC114」做為電解用整流器；電解條件為，電流密度 $3\text{KA}/\text{m}^2$ ，陽極室之鹽水濃度 205 公克/公升，陰極室之鹼濃度 32 重量%，電解溫度 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；測定電解開始 30 日後的陰極之過電壓。

測定電流密度 $3\text{KA}/\text{m}^2$ 時，陰極對參照電極之電壓 E1；其次以電流脈衝發生器 HC114，測定電流瞬間遮斷時之電壓 E2；E2 為構造電阻，液電阻所成之電壓，實質的過電壓為 E1-E2。

被覆減少量是，先除去電解後電極的固定螺絲，經充分水洗乾燥後，測定其重量，可算出電解前與通電 30 日後之重量變化。

電解開始 30 日後之過電壓為 68 mV，被覆重量減少為 2 毫克，即得過電壓低、耐久性高之陰極。

〔比較例 1〕

除使用金屬濃度 100 公克/公升之氯化鈦的 6% 鹽酸溶液之外，其他都和實施例 1 進行相同操作，製成陰極。

即是依電極形狀，電極節目之較小者其尺寸（SW）為 3 公厘，電極節目之較大者其尺寸（LW）為 4.5 公厘，擴展膨脹加工時之供給間距為 0.7 公厘，板厚為 0.7 公厘的鎳擴展膨脹基材，於大氣中 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下燒成 3 小時，在其表面上形成氧化被膜；經重量平均粒徑在 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下的鋁

(21)

氧粉進行噴射，使基材表面呈現凹凸的形狀；將此基材置入 25 重量 % 之硫酸中，進行 90 °C 4 小時的酸處理，基材表面呈現細微的凹凸狀。

其次，將鎳基材浸漬於，由界面活性劑「非離子 N210」（日本油脂製之非離子界面活性劑）0.15 公克與水 200 公克之混合溶液中，取出之後進行風乾。

於金屬濃度 100 公克 / 公升之氯化鈦的 6% 鹽酸溶液中，將鎳基材浸漬後，經 50 °C 10 分鐘乾燥，大氣中 500 °C 10 分鐘之燒成，之後又浸漬於氯化鈦溶液，經乾燥，500 °C 燒成重覆操作 5 次，最後進行 550 °C 1 小時的燒成。

將此狀態的陰極切成 48 × 58 公厘，裝置於小型電池中進行過電壓的評估；將切成 48 × 50 公厘的陰極，以鎳螺絲釘固定於鎳本體之稜肋上。

以四氟乙烯、全氟烷基乙烯基醚之共聚合體（PFA）被覆鉑線之鉑部份約露出 1 公厘，固定於縱方向，做為基準電極；以使用，在鈦基材上由氧化鈦、氧化釷、氧化鈦形成之所謂尺寸安定性陽極（DSA）做為陽極；陽極電池與陰極電池中，使用乙烯丙烯二烯烴（EPDM）製之橡膠墊圈，離子交換膜使用旭化成製之「Aciplex」F4203。

電解時，以北斗電工製之電流脈衝發生器「HC114」做為電解用整流器；電解條件為，電流密度 4 KA/m²，陽極室之鹽水濃度 205 公克 / 公升，陰極室之鹼濃度 32 重量 %，電解溫度 90 °C；測定電解開始 3 日後之陰極過電壓。

陰極之過電壓依下述算出。

(22)

測定電流密度 $4\text{KA}/\text{m}^2$ 時，陰極對鉑線之電壓 E_1 ，此電壓 E_1 包括陰極過電壓，與基準電極和陰極間液電阻及鎳構造電阻，以及電極與稜肋間之接觸電阻；其次以電流脈衝發生器，測定電流瞬間遮斷時之電壓 E_2 ；電流瞬間遮斷時，陰極的過電壓瞬間下降，電壓 E_2 為上述之液電阻、構造電阻、及接觸電阻之電壓，實質的過電壓為 $E_1 - E_2$ 。

電解前後的重量變化是，先除去電解後電極的固定螺絲，經充分水洗乾燥後，測定其重量，可算出電解前後重量之變化。

其結果，3日後之過電壓為 75 mV ，重量減少 20 毫克 ；此陰極再繼續電解進行評估，30日後的過電壓為 82 mV ，重量減少 22 毫克 。

使用鈷管球之 X 光折射圖如圖 4 所示；通電前鎳基材之最強尖峰在 52° 附近，氧化鈦之尖峰在 32° 附近出現，氧化鈦之其他尖峰在 42° 、 65° 附近呈現；計算尖峰之強度比，氧化鈦的含量太多，達到 $50/100$ ；通電後，除鎳基材的尖峰在 61° 、 52° 附近出現外，其他幾乎完全消失。

通電後之試料，以電子顯微鏡進行觀察，電極被覆層有自基材表面物理脫落之跡象；自電極表面脫落，成為被覆重量減少之原因。

〔比較例 2〕

除了使用氯化鈦 $100\text{ 公克}/\text{公升}$ 濃度之水溶液，與氯化

(23)

銻之水溶液以外，其他都和實施例2~7進行相同的操作，製成陰極。

即是，鎳基材篩目之較小者其尺寸（SW）為3公厘，電極篩目之較大者其尺寸（LW）為4.5公厘，擴展膨脹加工時之供給間距為0.7公厘，板厚為0.7公厘的擴展膨脹基材，於大氣中400℃下燒成3小時，於其表面形成氧化被膜；經重量平均粒徑在100 μm以下的鋁氧粉進行噴射，使基材表面呈現凹凸的形狀；將此基材置入25重量%之硫酸中，進行90℃4小時的酸處理，基材表面呈現細微的凹凸狀。

其次，將鎳基材浸漬於，由界面活性劑「非離子N210」（日本油脂製之非離子界面活性劑）0.15公克與水200公克之混合溶液中，取出後進行風乾。

於金屬濃度100公克/公升之氯化鈦水溶液中，加入氯化銻，其量對鈦1莫耳為1/4莫耳，在90℃下攪拌一天一夜，調製成氯化鈦與氯化銻的混合物；將鎳基材浸漬於此溶液後，經50℃10分鐘乾燥，大氣中500℃10分鐘之燒成；之後又浸漬於上述溶液、乾燥，500℃燒成重覆操作10次，最後進行550℃1小時之燒成。

將此狀態的陰極切成48×58公厘，裝配於小型電池中進行過電壓的評估；將切成48×58公厘的陰極，以鎳螺絲固定於鎳本體之稜肋上。

以四氟乙烯、全氟烷基乙烯基醚之共聚合物（PFA）被覆鉑線之鉑部份約露出1公厘，固定於與離子交換膜接

(24)

觸面之縱方向，做為基準電極；以使用，在鈦基材上由氧化鈮、氧化釷、氧化鈦形成之所謂尺寸安定性陽極（DSA）做為陽極；陽極電池與陰極電池中，使用乙烯丙烯二烯烴（EPDM）製之橡膠墊圈，離子交換膜使用旭化成製之「Aciplex」F4203。

電解時，以北斗電工社製之電流脈衝發生器「HC114」做為電解用整流器；電解條件為，電流密度 $3\text{KA}/\text{m}^2$ ，陽極室之鹽水濃度 205 公克/公升，陰極室之鹼濃度 32 重量%，電解溫度 90°C ；測定電解開始 30 日後之陰極過電壓。

陰極之過電壓依下述算出。

測定電流密度 $3\text{KA}/\text{m}^2$ 時，陰極對參照電極之電壓 E_1 ；以電流脈衝發生器，測定電流瞬間遮斷時之電壓 E_2 ； E_2 為構造電阻、液電阻之電壓，實質的過電壓以 $E_1 - E_2$ 算出。

被覆減少量是，先除去電解後電極的固定螺絲，經充分水洗乾燥後，測定其重量，可算出電解前與通電 30 日後之重量變化；通電 30 日後之過電壓為 91 mV，重量減少 20 毫克。

使用鈷管球之 X 光折射圖如圖 5 所示；由此比較例 2 之 X 光折射圖中可知，通電前鎳基材之最強尖峰在 52 度附近，氧化鈮之尖峰在 32 度附近，氧化鈮之其他尖峰在 42 度、65 度附近出現；計算出尖峰強度比在 95 / 100 左右，氧化鈮的含有量太多；通電後，除鎳基材之尖峰在 61 度、52 度

(25)

附近出現外，其他幾乎完全消失。

通電後之試料，以電子顯微鏡進行觀察，發現電極被覆層有自基材表面物理脫落之跡象；自電極表面脫落，成為被覆重量減少之原因。

〔產業上利用性〕

本發明之電解用陰極，適合於氯鹼電解使用，特別適合於離子交換膜與陰極相接的零縫隙電解槽使用；可維持長時間的低過電壓。

【圖式簡單說明】

圖1：為實施例1中，由氯化釕與草酸之熱分解物所成被覆層，於電解前後之X光折射圖。

圖2：為實施例3中，由氯化釕、氯化銻、與草酸之熱分解物所成被覆層，於電解前後之X光折射圖。

圖3：為實施例3通電後，陰極被覆層截面之透過型電子顯微鏡照片。

圖4：為由比較例1之氯化釕的熱分解物所成被覆層，於電解前後之X光折射圖。

圖5：為由比較例2之氯化釕與氯化銻的熱分解物所成被覆層，於電解前後之X光折射圖。

肆、中文發明摘要

發明之名稱：發生氫用之電極

本發明提供一種發生氫用之電極，其特徵為含有導電性基材，及於其上形成，由至少含有一種鉑族化合物的混合物，在有機酸存在下行熱分解，而得組成物的被覆層。

伍、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種發生氫用之電極，其特徵為含有導電性基材，以及在其上形成之由至少含有一種鉑族化合物的混合物，於有機酸之存在下進行熱分解而得組成物的被覆層。

2. 一種發生氫用之電極，其特徵為含有導電性基材，以及在其上形成之由至少含有一種鉑族化合物，與至少含有一種選自鐳化合物、銻化合物、釷化合物所成群化合物之混合物，於有機酸存在下行熱分解而得組成物的被覆層。

3. 如申請專利範圍第2項之發生氫用之電極，其中由鐳化合物、銻化合物、及釷化合物所成群所選出之至少一種之量，對上述鉑族化合物之金屬成份1 莫耳為 $1/20 \sim 1/2$ 莫耳之範圍；有機酸之量對鉑族化合物之金屬成份1 莫耳為 $1/20 \sim 2$ 莫耳之範圍。

4. 如申請專利範圍第1~3項中任一項之發生氫用之電極，其中上述鉑族化合物為釷化合物。

5. 一種發生氫用之電極，其為含有導電性基材，及在其上形成的被覆層；其特徵為，該被覆層是由對釷化合物之金屬成份1 莫耳、草酸為 $1/20 \sim 2$ 莫耳，乃由至少一種選自鐳化合物、銻化合物、及釷化合物所成群之化合物為 $1/20 \sim 1/2$ 莫耳之範圍的混合物，在氧氣大氣中進行熱分解而得之組成物。

6. 一種發生氫用之電極的製造方法，其特徵為將至少含有一種鉑族化合物的混合物塗佈在導電性基材上，於

(2)

有機酸存在下進行熱分解，以在導電性基材上形成被覆層的製造方法。

7. 一種發生氫用之電極，其特徵為以申請專利範圍第6項之發生氫用電極的製造方法所製成的。

8. 一種發生氫用電極的製造方法，其特徵為將至少含有一種鉑族化合物與由鐳化合物、銻化合物、及釷化合物所成群的混合物所選出之至少一種化合物，塗佈於導電性基材上，於有機酸存在下進行熱分解，以在導電性基材上形成被覆層的製造方法。

9. 如申請專利範圍第8項之發生氫用電極的製造方法，其中對上述鉑族化合物之金屬成份1莫耳，由鐳化合物、銻化合物、及釷化合物所成群化合物中所選出之至少一種之量為 $1/20 \sim 1/2$ 莫耳之範圍；有機酸之量對鉑族化合物之金屬成份1莫耳，為 $1/20 \sim 2$ 莫耳之範圍。

10. 如申請專利範圍第6、8、9項中任一項之發生氫用電極的製造方法，其中上述鉑族化合物為釷化合物，且有機酸為草酸。

11. 如申請專利範圍第6或8~10項中任一項之發生氫用電極的製造方法，其中熱分解是在氧氣的大氣中進行的。

圖 1

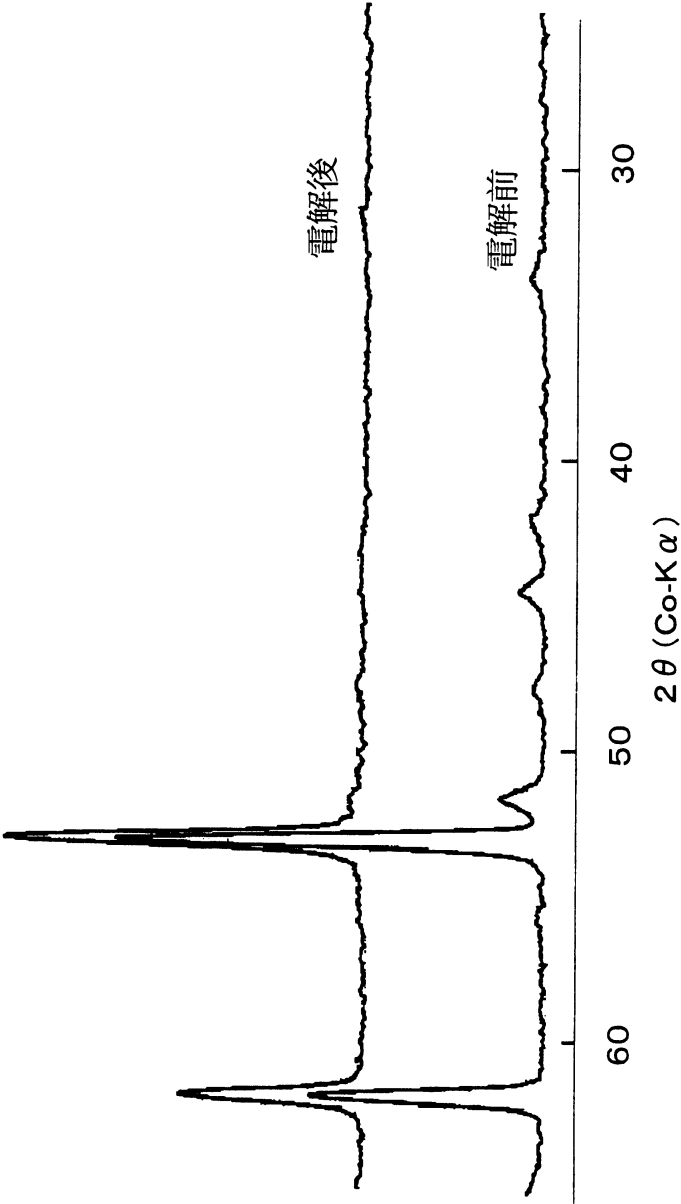


圖 2

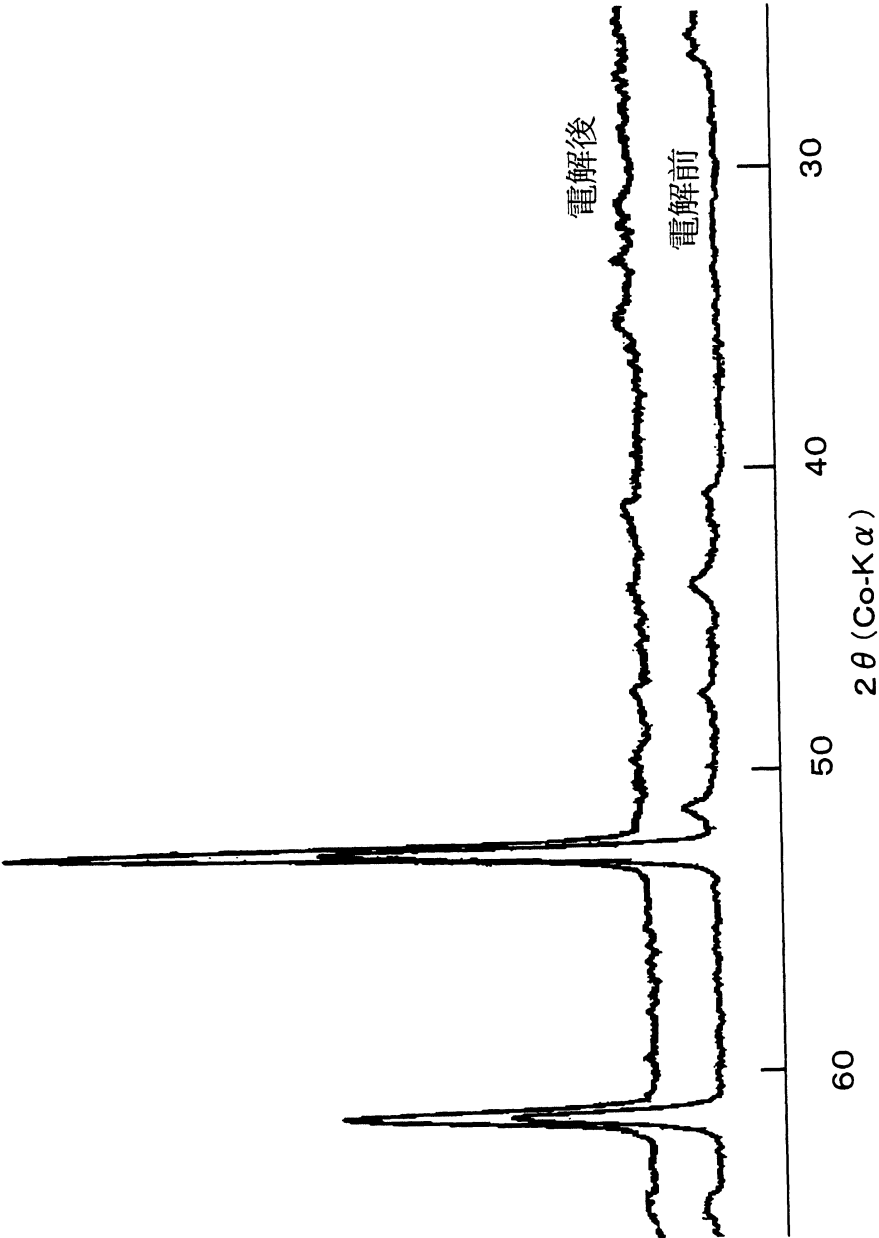


圖 3



圖 4

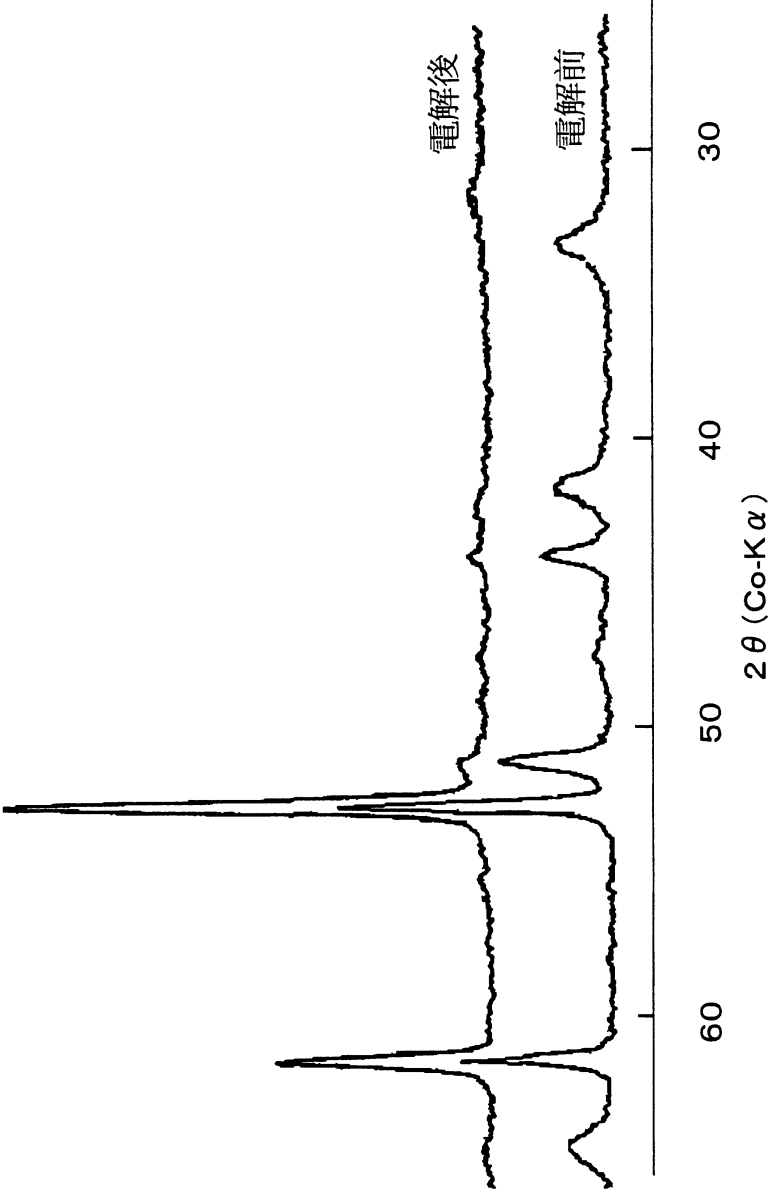
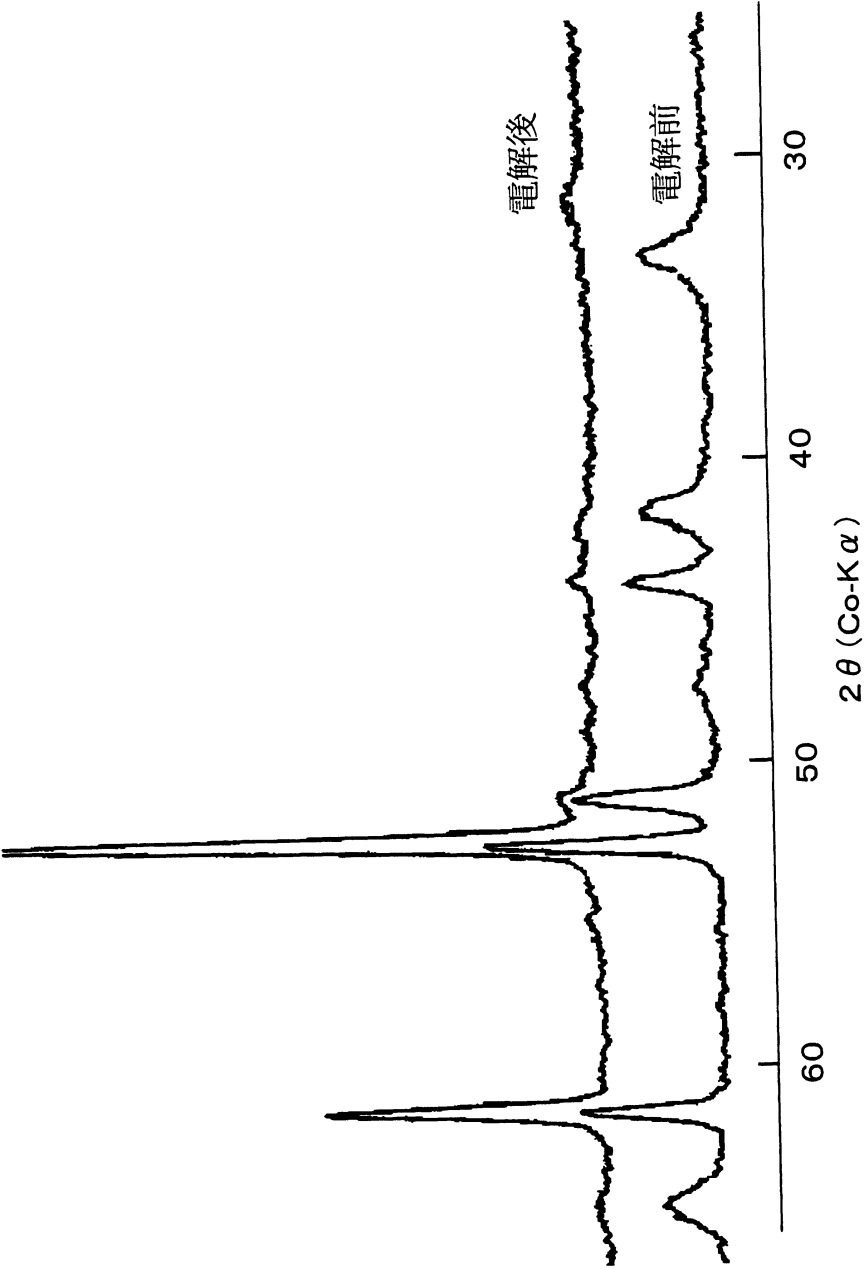


圖 5



陸、（一）、本案指定代表圖為：第 3 圖
（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：