



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I883100 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：109145978

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 24 日

(51)Int. Cl.：

C25B1/02 (2006.01)**C25B1/16 (2006.01)****C25B11/04 (2021.01)****C25B1/04 (2021.01)****C25B1/46 (2006.01)****C25B9/00 (2021.01)**

(30)優先權：2020/01/24

歐洲專利局

20153671.1

(71)申請人：英商億諾斯技術有限公司 (英國) INEOS TECHNOLOGIES LIMITED (GB)

英國

(72)發明人：賀加斯 馬汀 P HOGARTH, MARTIN PHILIP (GB)；莫斯里 勞拉 E

MAWDSLEY, LAURA ELIZABETH (GB)；聶多 史帝芬諾 NEODO, STEFANO

(IT)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

CN 1763251A

CN 102089241A

審查人員：張涵歲

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：1 共 40 頁

(54)名稱

電極總成、電解器、用於電解之製程、在電極上之電催化層的用途、及產生氫之方法

(57)摘要

本發明係有關一電極總成及使用該總成之一或多者的電解器，特別是本發明提供一用於產生氫之電極總成，其包含：

i) 一陽極結構，其包含一位於電解間室內之陽極，

ii) 一陰極結構，其包含一位於含有鹼金屬氫氧化物溶液之電解間室內之陰極，

其特徵在於陰極包含：

a) 一導電金屬基板，以及

b) 一在基板上之電催化層，且包含：

a. 至少一選自於鉑族金屬、銻、鎳、鈷、及鈿之金屬，以及

b. 一至少 50 體積%之導電負載材料，

其中導電負載材料係由平均粒徑小於 5 微米 (5 μm) 之顆粒形成，且其不為金屬顆粒。

The present invention relates to an electrode assembly and an electrolyser using one or more of said assemblies, in particular the present invention provides an electrode assembly for the production of hydrogen comprising:

i) an anode structure which comprises an anode located within an electrolysis compartment,

ii) a cathode structure which comprises a cathode located within an electrolysis compartment containing a solution of an alkali metal hydroxide,

characterised in that the cathode comprises:

a) An electrically conductive metal substrate, and

- b) An electrocatalytic layer on the substrate and comprising
- a. at least one metal selected from platinum group metals, rhenium, nickel, cobalt and molybdenum and
 - b. at least 50% by volume of an electrically conductive support material,
- wherein the electrically conductive support material is formed from particles having an average particle size of less than 5 microns (5 μm) and which are not metallic particles.

I883100

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

電極總成、電解器、用於電解之製程、在電極上之電催化層的用途、及產生氫之方法

【英文發明名稱】

ELECTRODE ASSEMBLY, ELECTROLYSER, PROCESS FOR ELECTROLYSIS, USE OF ELECTROCATALYTIC LAYER ON ELECTRODE, AND METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN

【中文】

本發明係有關一電極總成及使用該總成之一或多者的電解器，特別是本發明提供一用於產生氫之電極總成，其包含：

- i) 一陽極結構，其包含一位於電解間室內之陽極，
- ii) 一陰極結構，其包含一位於含有鹼金屬氫氧化物溶液之電解間室內之陰極，

其特徵在於陰極包含：

- a) 一導電金屬基板，以及
- b) 一在基板上之電催化層，且包含：
 - a. 至少一選自於鉑族金屬、銻、鎳、鈷、及鉬之金屬，以及
 - b. 一至少50體積%之導電負載材料，

其中導電負載材料係由平均粒徑小於5微米（5 μm ）之顆粒形成，且其不為金屬顆粒。

【英文】

The present invention relates to an electrode assembly and an electrolyser using one or more of said assemblies, in particular the present invention provides an electrode assembly for the production of hydrogen comprising:

- i) an anode structure which comprises an anode located within an electrolysis compartment,
- ii) a cathode structure which comprises a cathode located within an electrolysis compartment containing a solution of an alkali metal hydroxide, characterised in that the cathode comprises:
 - a) An electrically conductive metal substrate, and
 - b) An electrocatalytic layer on the substrate and comprising
 - a. at least one metal selected from platinum group metals, rhenium, nickel, cobalt and molybdenum and
 - b. at least 50% by volume of an electrically conductive support material, wherein the electrically conductive support material is formed from particles having an average particle size of less than 5 microns (5 μm) and which are not metallic particles.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】
無

【特徵化學式】
無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

電極總成、電解器、用於電解之製程、在電極上之電催化層的用途、及產生氫之方法

【英文發明名稱】

ELECTRODE ASSEMBLY, ELECTROLYSER, PROCESS FOR ELECTROLYSIS, USE OF ELECTROCATALYTIC LAYER ON ELECTRODE, AND METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN

【技術領域】

發明領域

【0001】 本發明係有關一電極總成及使用該總成之一或多者的電解器，特別是在鹼金屬氫氧化物之電解的用途。

【先前技術】

【0002】 電化學過程在兩種一般類型的電池中進行，其使用陽極（正極）、陰極（負極）、及適用之電解質。在陽極電極發生氧化反應，釋放出電子。彼等流向陰極電極，其發生還原過程。電極與電解質之間的反應取決於電池的化學性質。有時，電極材料會消耗，並從一形式轉化為另一形式。或者，諸如在用於鹼金屬氫氧化物之電解時，電極充當從整流器至電解質的電荷介質，且不影響其組成。此過程通過電解質從一電極至其他電極的離子遷移而完成。

【0003】 在賈法尼電池（Galvanic cell）（亦稱作伏打電池）中，反應自發性發生，以產生電功率。其之發生係因反應物淨轉化為產物時伴隨負的吉布斯自由能（Gibbs Free Energy）變化。產生的功率大小取決於反應速率（電流）與電池中兩電極之間的電位差（電壓）。此類裝置之範例包括燃料電池與電池組。

【0004】 在電解電池中，整個過程中的吉布斯自由能變化為正，且反應將不自發性發生。因此，其必須由直流電功率源驅動與維持。此類裝置之範例包括

鹼性電解器與膜氯-鹼電解器。

【0005】 依常規，賈法尼電池提供之電壓（V）與電流（I）為正，且產生的功率等於 $V \cdot I$ 。在電解裝置中，電流逆向流動，且電壓為負。

【0006】 另一類電化學裝置為可在賈法尼與電解操作之間切換者。一重要範例為再充電電池（電池組）。在此裝置中，於功率產生模式（稱作放電）過程中，通過電池之電位差為正，且電流向前流動。在功率消耗模式（稱作充電）過程中，電位差會逆向，且電流逆向流動。因此，裝置中之電極必須在正向與逆向電流配置中操作而不損壞，以使其可在許多充電-放電循環中使用。此過程通過封閉裝置內之可逆化學反應完成。

【0007】 電解器之主要設計原理為使電流以正向流動。在開路（open circuit）（無電流流動）時，電極將與平衡電池電壓一起達到平衡電位狀態（典型可逆反應）。當電解器通電時，電流正向流動且形成所需之產物，可看到電壓急劇增加（依常規為負極性）。當陰極電位減少時，陽極電極電位增加，此效應稱作極化（polarisation）。極化之大小常稱作過電位或過電壓。僅能在大的過電位下持續電流之流動的電極，將導致所形成之每單位產物的能量消耗顯著增加。

【0008】 在電解器穩定操作期間，會不斷消耗反應物以形成產物，有效地將進料化學物質與消耗的電能轉換為儲存的化學位能。正常而言，產物化學物質（其儲存化學位能）會移除。然而，當關閉電解器功率時，留在電極附近之任何產物可自發性反應，隨後電池以賈法尼方式操作，從而釋放出儲存的能量。發生此情況時，陽極電極電位將降至可逆電位以下，同時陰極電位將升至可逆電位以上，且電流將逆向流過電池，前提是陽極與陰極之間存在電氣連接。若電極逆向大量極化，則可損壞電極，若經常遇到逆向電流，則會累積此效應。

【0009】 工業上電解器性能數據之表示通常與常規相反，而本文中以「負極性」表示之電池電壓數據則相當於此替代性常規。

【0010】 本發明在雙極性電解器方面非常有益，其可具有大量串接之電解間室，從而導致在關機時產生大的逆向電流，且可能迅速損壞不適用之陰極塗層。然而，在單極電解中亦有益，其中在維護之前將電解器短路以使其停用的過程可產生大量逆向電流。

【0011】 有許多減少此類系統中之過電位的研究。這包括了使用施加至電極上的電觸媒塗層。電解器（特別是雙極性電解器）之範例係如GB 1581348或US 6761808中所述。用於鹼金屬氯化物與鹼金屬氫氧化物水溶液之電解（以產生氯與氫）的雙極性電解器可包含一電極模組，其含有一適當地成膜金屬（通常為鈦）之板或網形式的陽極及一適當地金屬（通常為鎳或軟鋼）多孔板或網形式的陰極。一或兩電極可具有電催化塗層。陽極與陰極由一分隔物（通常是薄膜）分開，以形成模組。

【0012】 在商用模組化電解器中，將多個此類模組依次緊鄰一雙極性模組之陽極放置，並電連接至相鄰之雙極性模組之陰極。另一類型之雙極性電解器為所謂的「壓濾式電解器」，如GB 1595183中所述。在彼等電解器中，所形成之雙極性電極單元包含一陽極結構與一陰極結構，其彼此電連接。隨後，雙極性電極單元經由相鄰單元上之凸緣之間的分隔物與密封裝置連接至相鄰之雙極性電極單元，且彼等單元壓縮在一起形成壓濾式電解器。雙極性電解器亦可用於產生氧與氫。在此情況下，陽極間室與陰極間室兩者可包括鹼金屬氫氧化物之溶液。

【0013】 施加至陽極以在此類系統中產生氯之塗層的範例包括US 2011/024289、US 2014/224666、及US 2014/224667。

【0014】 然而，本發明係有關施加至陰極（特別是在鹼金屬氫氧化物之電解中使用的陰極）的塗層。一將塗層施加在陰極上之範例可見於EP 0129374 B1，其描述了將鉑族金屬與鉑族金屬氧化物之混合物施加至一金屬基板上，且據稱可改善過電位。另一將塗層施加在陰極上之範例可見於WO 01/28714。在此文件

中，金屬顆粒係以電催化金屬或電催化金屬連續相與顆粒材料混合所形成之催化粉末進行塗佈。顆粒材料可選自於多個金屬氧化物材料。當催化粉末作為塗層施加在陰極上時，據稱可增加表面積並減少過電位。

【0015】 在CN 107858701 A中描述了替代選項。在此文獻中，提供了一由直徑20至50微米（20-50 μm ）之鈦顆粒形成的多孔性鈦基板。從基板表面生長出垂直方向的氧化鈦奈米管，隨後將貴金屬奈米顆粒沉積在其上。

【0016】 耐受逆向電流之電極塗層的開發研究工作很有限。用於氫氣釋放之塗層的範例可見於EP2539490B1，其揭示了數種改善陰極電極之逆向電流公差的方法。彼等包括偏好使用金屬硝酸鹽（特別是亞硝基硝酸鹽）而非氯化物，且摻入穩定的稀土金屬（如鐳），其依發明人認定的方式，減少了陰極電位循環的負面影響，相當於電解器中之電流逆轉。US 5494560揭示了藉由在基板上施加一電極活性層，可產生具有低氫過電壓之穩定陰極，且其包含鎳，以及支撐在活性碳上之鉑、銦、銱、及鈮之至少一者。然而，仍需生產既能耐受逆向電流又具有改善之過電位的陰極。

【0017】 現今發明人發現，藉由將特定塗層施加在陰極上，可取得改善之陰極。該塗層不僅可為陰極提供低的過電位，還可在長期操作時間內為陰極提供穩定的過電位。陰極可提供高標度的逆向電流公差。特別的是，本發明之陰極發現在眾多關機與電池短路之循環下呈現穩定。陰極之穩定性可增加其性能與壽命。

【發明內容】

【0018】 因此，在一第一態樣中，本發明提供一用於產生氫之電極總成，其包含：

- i) 一陽極結構，其包含一位於電解間室內之陽極，
- ii) 一陰極結構，其包含一位於含有鹼金屬氫氧化物溶液之電解間室內之陰

極，

其特徵在於陰極包含：

a) 一導電金屬基板，以及

b) 一在基板上之電催化層，且包含：

a. 至少一選自於鉑族金屬、銻、鎳、鈷、及鉬之金屬，以及

b. 一至少50體積%之導電負載材料，其中導電負載材料係由平均粒徑小於5微米（5 μm ）之顆粒形成，且其不為金屬顆粒。

【0019】 陰極包含一導電金屬基板。此基板可為本領域中已知之任何常規之金屬基板。導電金屬基板可為一剛性結構，亦即由多孔金屬板或盤，任擇地百葉式（板條式），所形成。或者，導電金屬基板可為金屬織物或絲網，或網眼之形式，如膨脹網眼或編織網眼。基板之典型材料包括不銹鋼、軟鋼、鎳、或銅。較佳為鎳。

【圖式簡單說明】

【0020】 圖1顯示比較例4D與範例5D之電池電壓與關機循環次數。

【實施方式】

【0021】 在本發明中，電催化層係呈現在基板上。

【0022】 電催化層包含至少一選自於鉑族金屬、銻、鎳、鈷、及鉬之金屬。較佳地，電催化層包含至少一鉑族金屬。較佳為鉑、鈀、及鈦，不論是單獨或混合使用。特別較佳之電催化層包含鈦，不論是單獨，或鈦與鉑及/或鈀之混合。

【0023】 應注意的是，電催化層中之「至少一金屬」，至少在如下所述之沉積之後，可呈「金屬」形式（即作為元素金屬）或金屬化合物（如氧化物）形式。舉例而言，鈦在沉積後之空氣中加熱時典型上產生氧化物。

【0024】 施加至電極之至少一金屬的量取決於塗層內之金屬及每一者之比例，且其之選擇可在長的操作壽命與對逆向電流之公差、降低電池電壓與成本上

提供最佳的平衡。典型上，電催化層包含至少一選自於鉑族金屬、銻、鎳、鈷、及鉬之金屬，其量為 $0.5\text{-}50\text{ g/m}^2$ ，其以導電金屬基板之每單位表面積的金屬重量（依據塗佈之前的幾何表面積）表示。較佳之數值在此範圍內變化。

【0025】舉例而言，針對含有鉑族金屬之塗層，較佳地，電催化層包括選自鉑族金屬之至少一金屬，其量為 $0.5\text{-}20\text{ g/m}^2$ ，其以導電金屬基板之每單位表面積的鉑族金屬重量（在塗佈之前）表示。

【0026】更具體而言，針對含有鉑之塗層，鉑係較佳地以 $0.5\text{-}5\text{ g Pt/m}^2$ 之標度存在於塗層之中。當使用鉑時，此類標度提供可接受之壽命與成本。塗層包含鈳，包括其中有較少量之其他金屬（利用莫耳比率），較佳地包含 $2\text{-}15\text{ g Ru/m}^2$ 。鈳可單獨使用或與其他金屬（特別是其他鉑族金屬）組合使用。舉例而言，當鈳與鉑以莫耳比率 $9:1\text{ (Ru:Pt)}$ 使用時，其意指當鈳之塗層重量為 10 g Ru/m^2 時，鉑之塗層重量為 2.15 g Pt/m^2 。含有鈳之塗層較佳地包含 $0.5\text{-}5\text{ g Pd/m}^2$ 。鈳可單獨使用或與其他金屬（特別是其他鉑族金屬）組合使用。舉例而言，當鈳與鈳以莫耳比率 $9:1\text{ (Ru:Pd)}$ 使用時，其意指當鈳之塗層重量為 10 g Ru/m^2 時，鈳之塗層重量為 1.2 g Pd/m^2 。

【0027】電催化層進一步包含至少50體積%之導電負載材料，該材料係由平均粒徑小於5微米（ $5\text{ }\mu\text{m}$ ）之顆粒形成，且其不為金屬顆粒。

【0028】負載材料可為一金屬氧化物或其他金屬化合物，或可為非金屬，如碳。一些較佳之材料提供如下。一般而言，負載材料在電解器條件下與在逆向電流條件下應為化學上與電化學上穩定。特別的是，在電解器之使用過程中，負載材料不應發生任何化學上或電化學上誘發之變化，其顯著影響含有負載材料之塗層的性能，亦即使得相對於電極之正常壽命（通常為數年），其在短時間內電壓性能下降。藉由在適當之測試中分析電壓性能，可確定化學與電化學穩定性。一適用測試之範例係描述於EP2539490B1之範例中。在本發明中，化學與電

化學穩定性可較佳地藉由下列範例4中描述之測試來確定。下列範例4中詳述之測試在多數情況下皆於「正常」操作（即以順向電流電解）下操作。然而，在電解器回復正常操作之前，每日一次將陽極與陰極短路，以引起逆向電流。重覆此循環，同時監控正常操作時穩定之電池電壓。這使得可在相對較短之時間內進行多次關機，以模擬通常在設備中操作數年所累積之效果。在本發明中，若在此測試中電壓在30次循環後從初始電壓（負性地）增加小於100 mV，則負載材料視為化學上與電化學上穩定。較佳地，電壓在30次循環後從初始電壓（負性地）增加小於50 mV。

【0029】 本發明之一特別特徵為，導電負載材料係由平均粒徑小於5微米（5 μm ）之顆粒形成。較佳地，導電負載材料係由平均粒徑小於1微米（1 μm ），且甚而更佳地小於0.5微米（500奈米），如10至250奈米之顆粒形成。較佳之顆粒平均粒徑為20至100奈米。

【0030】 使用於此，若欲沉積之顆粒為球形或接近球形顆粒，則每一單獨顆粒之粒徑為在所有方向上進行平均之直徑，即具有相同體積之球體的直徑。然而，毋須單獨確定每一顆粒之粒徑，且可以任何常規技術（如使用動態光散射、電泳光散射、雷射繞射、電區感應、及沉降）確定所用顆粒的平均粒徑。

【0031】 若欲沉積之顆粒可延伸（如奈米管），則於此使用之粒徑應視為最長尺寸之大小，且可依據此尺寸確定顆粒的平均粒徑。

【0032】 在US 5494560中，舉例而言，所使用之碳顆粒在10至100微米（10至100 μm ）之範圍內。US 5494560之範例1顯示，氫之過電位為70至80 mV。然而，藉由本發明，可常規地取得60 mV以下之過電位。其在下列範例中說明。

【0033】 特別的是，且不希望受理論束縛，據悉在施加至基板上時，沉積之顆粒形成多孔層，在顆粒之間具有通道，其在電催化層中提供所需之孔隙率與表面積。孔隙率為沉積顆粒間之通道的三維網絡形式。

【0034】更特別的是，較佳地顆粒間之通道的平均直徑（ D_{50} ）為介於5與500 nm之間。在一最佳之具體實施例中，總孔隙體積之至少50%源於直徑介於5至500 nm間之孔隙。在此具體實施例中，應依據ASTM D4284-12 (2017) E1（「藉由壓汞式孔隙法（Mercury Intrusion Porosimetry）測定觸媒與觸媒載體之孔隙體積分佈的標準測試法」），以壓汞式孔隙法測定孔隙體積分佈。

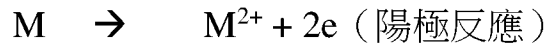
【0035】導電負載材料（尤其是當該材料包含以下進一步討論之導電碳材料）之表面積典型上為至少50 m^2/g ，如至少200 m^2/g 。表面積可高達2000 m^2/g ，較佳地高達1500 m^2/g ，但最佳為200至1000 m^2/g （表面積應以ASTM D3663-03（2015）「觸媒與觸媒載體之表面積標準測試法」測定）。

【0036】電觸媒層典型上厚度為0.5至100微米（0.5至100 μm ），較佳地0.5至20微米（0.5至20 μm ）。較佳地，該層係均勻地塗佈在基板上，其意味著任一點之厚度在平均厚度之50%以內。該塗層覆蓋在電極之正面、背面、及內面。塗佈較佳地利用噴塗法（任擇地以多層塗層方式）完成，如以下之進一步討論。

【0037】在本發明中特別重要的是，負載材料之顆粒係導電，但不為金屬顆粒。特別的是，在逆向電流之情況下，發現導電率可使儲存之電荷消散。然而，儘管金屬顆粒能導電，發現一些常用金屬（如鎳與鈦）之顆粒在電化學上往往不穩定。在儲存之電荷消散期間，此類金屬由於溶解而從塗層中損失。在停機後重新啟動該過程，當以此類金屬顆粒作為負載材料時，塗層的效率降低。舉例而言，據悉在顆粒形式中使用過渡金屬支撐（如雷尼（Raney）鎳）時，提供有限的電壓穩定性，係因其最終會由於氫化物摻入電極表面而失活。此外，其在維護過程中與空氣接觸時容易發生熱解（pyrolysis）。

【0038】不受理論束縛，由於次氯酸鹽離子在逆向電流驅動下遷移至陰極電解質溶液中，因此在電池放電過程中，可能發生損壞機制，導致用於氯鹼產生之陰極進一步失活。如下列方程式所述，在陰極之次氯酸鹽還原隨後導致金屬氧

化：



較佳地，導電負載材料之電阻率小於 $10^{-3} \Omega\text{m}$ ，如 10^{-3} 至 $10^{-4} \Omega\text{m}$ 。

【0039】 在一具體實施例中，導電負載材料可為導電金屬氧化物。範例包括二元金屬氧化物，如氧化鈦（ TiO_x ）、氧化鎢（ WO_x ）、氧化鉬（ MoO_x ）、氧化鈾（ CeO_x ）、氧化鐳（ La_2O_3 ）與氧化錳（ MnO_x ）、氧化銦（ In_2O_3 ）、氧化鈺（ HfO_2 ）、氧化鉭（ Ta_2O_5 ）、及多組分金屬氧化物，如鈣鈦礦（ ABO_3 ）之超基團與燒綠石（ $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ ）氧化物家族。其他範例包括金屬碳化物，如碳化鎢。

【0040】 值得注意的是，可作為導電負載材料的一些材料可為金屬的氧化物，其可用作電催化層之「至少一金屬」組分。儘管情況如此，兩組分不同，且必須存在兩組分。特別的是，導電負載材料的存在量必須佔電催化層之至少50體積%，且必須由具有一經定義之最大尺寸的顆粒形成。「至少一金屬」必須負載在導電負載材料上。因此，即使所形成之材料在化學上相關，兩組分明顯為不同組分。

【0041】 較佳地，導電負載材料包含導電碳材料。典型的碳包括碳黑、石墨、乙炔黑、石墨烯、單壁碳奈米管（SWCNT）、及多壁碳奈米管（MWCNT）。適用之碳的特定範例包括彼等由Cabot Corporation銷售的商品名Vulcan XC-72R，或購自Cabot Corporation（USA）的Black Pearls 2000，或購自Lion Specialty Chemicals Co. Ltd（Japan）的Ketjen black EC600JD或EC300JD。碳材料可單獨使用，或與其他碳一起作為導電負載材料，或者一或多個碳可與一或多個金屬氧化物（如氧化鋅，氧化鈦）或選自於前面所列之導電金屬氧化物之一或多個導電金屬氧化混合。

【0042】若導電負載材料為碳黑，則應理解到，用於生成碳黑的燃燒過程會產生所謂碳的「原粒子」，其可在平均尺寸範圍內，取決於原料條件與燃燒條件，但典型上小於 500 nm。由於其之小型尺寸與大的表面積，彼等原粒子在凡得瓦爾力的影響下將一起結塊，以形成更大的團聚物，其尺寸範圍可為0.1至50微米（0.1至50 μm ）。團聚物尺寸較佳地可為0.1至20微米（0.1至20 μm ）。然而，使用於此，參考由具有平均粒徑小於原粒子（如小於5微米（5 μm ））之顆粒形成的導電負載材料，意指在此類情況下之原粒子尺寸沒有可形成的團聚物。

【0043】在本發明中，電催化層包含至少50體積%的導電負載材料，亦即該層之至少50%/大部分體積由負載材料構成。較佳地，電催化層包含至少55體積%，較佳地至少60體積%，更佳地至少80體積%，且最佳地至少90體積%的導電負載材料（即較佳地至少55體積%，較佳地至少60體積%，更佳地至少80體積%，且最佳地至少90體積%的電催化層為導電負載材料）。

【0044】除了導電負載材料之外，電催化層亦包含至少一選自於鉑族金屬、銻、鎳、鈷、及鉬之金屬（彼等金屬在下文中稱作「電催化金屬」）。典型上，彼等之存在量為0.1體積%至層之其餘部分，且較佳地其量為0.2體積%至層之其餘部分。因此，電催化層包含小於50體積%，較佳地小於45體積%，較佳地小於40體積%，更佳地小於20體積%，且最佳地小於10體積%的電催化金屬（即小於50體積%，較佳地小於45體積%，較佳地小於40體積%，更佳地小於20體積%，且最佳地小於10體積%的電催化層為電催化金屬）。

【0045】最佳地，電催化層包含0.2至10體積%之至少一選自於鉑族金屬、銻、鎳、鈷、及鉬之金屬層與90至99.8體積%之導電負載材料層。

【0046】以莫耳數表示之至少一電催化金屬與導電負載材料的量取決於各別材料之相對密度。當導電負載材料為導電碳材料時，則電催化層典型上包含40至80莫耳%之至少一電催化金屬與60至20莫耳%之導電負載材料。

【0047】 在WO 01/28714中，塗層僅包含電催化金屬，或電催化金屬為具備金屬氧化物顆粒嵌入其中的連續相。在本發明中，所選之負載顆粒能導電，且亦為塗層之主要成分，其中至少一電催化金屬負載其上。此具有優勢：至少一電催化金屬之每克的活性表面積明顯較高，其導致陰極過電位降低、雜質公差增加、及提供了輸送同等催化活性所需之至少一電催化金屬的量減少的機會，因此降低成本。

【0048】 在本發明中，利用任何適用方法，可將至少一電催化金屬負載在電催化層中之導電負載材料上。

【0049】 較佳地，在塗佈之前提供一材料，其中至少一電催化金屬負載在導電負載材料上。舉例而言，此類材料可在進行塗佈之前購買、預成型、或產生。然而，亦可供給電催化金屬或金屬與導電負載材料的物理混合物，並將該混合物施加至基板，因此該至少一電催化金屬將僅在施加過程中具備負載性。

【0050】 電催化金屬可以連續層之形式存在於導電負載表面上，或其可作為顆粒分散在導電載體上。

【0051】 一般而言（包括是否在沉積/塗佈前將電催化金屬負載在導電負載材料上，或是否在沉積/塗佈期間單獨供給），其中電催化金屬以顆粒形式存在，沉積之電催化金屬顆粒的平均粒徑通常明顯小於用於電催化層之導電負載材料的平均粒徑。典型上，沉積之電催化金屬顆粒的平均粒徑係小於用於電催化層之導電負載材料之平均粒徑的20%。

【0052】 在本發明中，導電負載材料係由平均粒徑小於5微米（5 μm ）之顆粒形成。因此，所沉積之電催化金屬顆粒的最大平均粒徑應小於1微米（1 μm ）。典型上，平均粒徑將明顯小於此值。較佳地，所沉積之電催化金屬顆粒的平均粒徑小於0.2微米（200奈米），且甚而更佳地小於0.1微米（100奈米），如2至50奈米。較佳之顆粒平均粒徑為2至20奈米。

【0053】更一般而言，導電金屬基板（且包含負載在一導電負載材料上之至少一金屬）上之電催化層較佳地係利用在該基板上沉積而形成

- i. 導電負載材料顆粒的平均粒徑小於5微米（5 μm ），以及
- ii. 選自於鉑族金屬、銻、鎳、鈷、及鉬之至少一金屬之顆粒的平均粒徑比導電負載材料顆粒之平均粒徑的小20%。

【0054】應注意的是，如已描述的，在沉積至基板上之前，至少一金屬之顆粒可，且較佳地，負載在導電負載材料的顆粒上。

【0055】更一般而言，可利用任何適用技術，將電催化層施加至導電金屬基板上，包括本領域之其他（如陽極）應用中所述之彼等（包括本文前面提到的陽極與陰極塗層的參考資料）。典型上形成「塗料」且用於塗佈。形成此之確切方法取決於欲使用之材料形式及所選之將其施加至電極的方法，但此類技術係常規且為本領域技術人員熟習。舉例而言，將一或多個金屬前驅化合物溶於適用溶劑中，可形成塗料，其中添加不溶性負載材料，隨後使其形成分散體。若金屬已負載在載體上，則可形成材料的分散體而無需金屬化合物的單獨溶解。如本領域之技術人員已知，可添加其他添加劑（如流變修飾劑），以維持分散體或改善其黏度供應用。此外，在金屬預先負載在碳上的情況下，可添加黏合劑，以協助在層內的黏合並黏合至電極基板。

【0056】可利用任何適用之施加方法，將塗層施加至基底上。範例包括浸塗法與刷塗法。較佳之範例，特別是在商業規模上，為噴塗法。較佳地藉由施加多個塗層，將電催化層施加至基板上。使用多個塗層有利於產生更均勻、更緻密、無裂痕之層、及最有效的基板覆蓋率（係因在統計上以更多的塗層不可能錯過任何區域）。典型上，總共可施加2至20個塗層。

【0057】然而，典型上，在每次塗層之後施加，並在下一次塗層之前將塗層乾燥。乾燥溫度取決於塗層技術，特別是所使用的溶劑或溶液，但典型上在

100-200°C下進行1-10分鐘。取決於塗層技術，在各塗層之間，以較高之溫度將塗層加熱亦是有利的。在一些實施例中，其可在300-500°C之溫度下持續10-30分鐘，儘管此亦取決於塗層技術，且亦可使用彼等範圍之外的溫度與時間。本文範例中描述了一些具體範例。更一般而言，可用於塗佈電極之方法為本領域中已知，且本領域技術人員可依據塗層技術決定所使用的溫度與條件。

【0058】 可以物理方式或化學方式處理導電金屬基板，以改善電催化層的黏著性。舉例而言，在塗佈以使表面粗糙化之前，可對基板進行噴砂（噴沙）、化學蝕刻、或類似處理。

【0059】 在本發明之一些實施例中，可在導電金屬基板與電催化層之間提供化學層。舉例而言，黏合劑層可在電催化層之前施加至導電金屬基板。本文中使用的「黏合劑層」意指可改善電催化層與導電金屬基板之黏著性的化學層。

【0060】 在其他實施例中，在電催化層之前不添加黏合劑，但可塗佈電催化層。這可藉由將黏合劑（如PTFE或離子聚合物）添加至塗層分散體中完成，其包含：

- a. 至少一選自於鉑族金屬、銻、鎳、鈷、及鉬之金屬，以及
- b. 至少 50 體積%之導電負載材料，

且將混合物作為塗層施加。

【0061】 典型上，在足以燒結黏合劑之溫度下熱處理含有黏合劑的電催化層，這可改善電催化層的黏著性。

【0062】 在本發明之一些實施例中，可在基板上依序沉積二或多個電催化層，其中每一層包含：

- a. 至少一選自於鉑族金屬、銻、鎳、鈷、及鉬之金屬，以及
- b. 至少50體積%之導電負載材料，

如本文所定義，但其中沉積之層的組成物（如所使用之一或多個金屬或負載材料）不同。

【0063】第一層可用於改善後續一層或多層的黏著性。顯而易見的是，該層亦可視為如上面所定義之「黏合劑層」。然而，就本申請案之目的，當其亦包含如本文所定義之金屬與負載材料時，發明人將其稱作「底料層」。

【0064】當使用底料層時，典型上可藉由施加數個所需之組成物的塗層，（如獨立地2-10個塗層之每一組成物）以形成每一層。較佳地，當使用底料層時，有兩個電催化層，即底料層與沉積其上之第二層或「頂」層。

【0065】除了陰極上的電催化層之外，用於產生本發明之氫的電極總成可為常規之設計。較佳設計之範例係如US 6761808 B1中之描述。

【0066】當使用時，陽極間室與陰極間室將各含有欲電解之溶液（術語「間室」意指陽極或陰極結構的部分，其含有陽極或陰極與欲電解之溶液）。當使用時，本發明之總成可用於任何過程，其中鹼金屬氫氧化物存在於電極總成之陰極間室中。

【0067】在一實施例中，電極總成可用於生產氫與鹵素。在此情況下，陽極間室含有鹼金屬鹵化物的溶液，其經電解以產生鹵素。較佳地，鹼金屬鹵化物氯化物，且較佳地氯化鈉。鹼金屬氫氧化物較佳地係氫氧化鈉。用於產生鹵素與氫之電化學電池係習知，如US 6761808 B1中所述。

【0068】在另一實施例中，電極總成可用於產生氫與氧。在此情況下，陽極間室亦含有鹼金屬氫氧化物之溶液，其經電解以產生氧。較佳地，在兩間室中之鹼金屬氫氧化物為氫氧化鉀或氫氧化鈉。用於產生氧與氫之電化學電池亦習知，且一般稱作鹼性水電解。可參考，諸如Advances in Hydrogen Generation Technologies - Chapter 1 'Hydrogen Generation by Water Electrolysis' Youssef Naimi and Amal Antar - Section 4（由IntechOpen線上公開）。

【0069】 本發明之電極總成包含一陽極結構，其含有一位於電解間室內之陽極，以及一陰極結構，其含有一位於電解間室內之陰極。

【0070】 在實施時，電極總成將在含有複數個連接之電極總成的模組化或壓濾式電解器中使用。

【0071】 更具體而言，本文中使用的術語「電極總成」涵蓋單極性總成與雙極性總成，後者為雙極性電極單元或雙極性電極模組，其取決於陽極結構與陰極結構的連接方式。

【0072】 特別的是，「雙極性電極單元」為包含彼此電連接之陽極結構與陰極結構的電極總成。雙極性電極單元可經由分隔物與在相鄰單元上之凸緣之間的密封裝置連接至相鄰的雙極性電極單元，以形成壓濾式電解器。

【0073】 「電極模組」為一包含陽極結構與陰極結構的電極總成，其中各別的凸緣之間以分隔物分開。電極模組設置一密封裝置，以在分隔物與各別凸緣之間達到液密與氣密。電極模組可電連接相鄰之電極模組以形成模組化電解器。

【0074】 因此，在第二個態樣中，提供一模組化或壓濾式電解器，其包含複數個如上述之電極總成。典型上，模組化或壓濾式電解器包含5-300個電極總成。

【0075】 雙極性電極單元、電極模組、模組化、及壓濾式電解器的進一步細節可在本領域中找到，如WO2016169813A1。

【0076】 在第三個態樣中，提供一用於電解的過程，其包含在如上述之電極總成或模組化或壓濾式電解器中進行電解，以產生氫。

【0077】 操作此類系統的進一步細節亦可在本領域中找到，如WO2016169813A1。典型上，氫釋放電解器（如鹼性水電解器）可在絕對壓力50與15000 kPa（0.5與150bar）之間，較佳地在絕對壓力50與500kPa（0.5與50 bar）之間操作。當電解器為模組化或壓濾式氯鹼電解器時，通常在絕對壓力50與600

kPa（0.5與6 bar）之間，較佳地在絕對壓力50與180 kPa（500與1800 mbar）之間操作。

【0078】 欲電解之液體係進料至每一電極結構之入口管中。舉例而言，入口管容許鹼金屬氫氧化物載入陰極結構中，並將所需之溶液載入陽極結構中。在氯鹼過程中，其產物諸如來自陽極結構的氯與耗乏的鹽水溶液及來自陰極結構的氫與鹼金屬氫氧化物，將由各別的集管回收。

【0079】 在氯鹼過程中，電解可在高電流密度（如 $>6\text{kA/m}^2$ ）下操作。

【0080】 如上述，發現本發明塗層提供了低的陰極過電位，在長時間操作中具有穩定的陰極過電位，以及高標度的逆向電流公差。

【0081】 因此，在本發明之第四個態樣中，提供了電極上之電催化層之用途，該電極包含：

a) 一導電金屬基板，以及

b) 一在基板上之電催化層，且包含：

a. 至少一選自於鉑族金屬、銻、鎳、鈷、及鉬之金屬，以及

b. 至少50體積%之導電負載材料，

其中導電負載材料係由平均粒徑小於5微米（ $5\text{ }\mu\text{m}$ ）之顆粒形成，

且其不為金屬顆粒，

以提供下列之至少一者：

i) 電極之降低的過電位，

ii) 在長期操作中保持穩定之電極的過電位，以及

iii) 電極之改善的逆向電流公差。

【0082】 在此第四個態樣中，電催化層之用途較佳地提供下列之至少二者，且較佳地下列之所有三者：

i) 電極之降低的過電位，

ii) 在長期操作中保持穩定之電極的過電位，以及

iii) 電極之改善的逆向電流公差。

【0083】 特別的是，較佳地，電催化層之用途提供了電極之降低的過電位，其在長期操作中保持穩定，且最較佳地，還有電極之改善的逆向電流公差。

【0084】 較佳地，電極為用於從該陰極產生氫之過程中的陰極。最佳地，該過程為在陰極處由鹼金屬氫氧化物產生氫，且在陽極處由（1）鹼金屬鹵化物產生鹵素或由（2）鹼金屬氫氧化物產生氧的過程。

【0085】 最後，在本發明之第五個態樣中，提供一方法，其包含：

i) 產生一電極，其包含：

a) 一導電金屬基板，以及

b) 一在基板上之電催化層，且包含：

a. 至少一選自於鉑族金屬、銻、鎳、鈷、及鋁之金屬，以及

b. 至少50體積%之導電負載材料，其中導電負載材料係由平均粒徑小於5微米（5 μm ）之顆粒形成，且其不為金屬顆粒，

以及

ii) 在電解鹼金屬氫氧化物以產生氫的過程中，供應該電極以作為陰極。

【0086】 可由任何已知之方法產生電極，包括上述之彼等。

【0087】 本文中使用的「供應」可指作為陰極之市售電極。這可包括從其製造國出口電極。

【0088】 用於電解鹼金屬氫氧化物以產生氫之過程較佳地為由陰極產生氫，且在陽極處由（1）鹼金屬鹵化物產生鹵素或由（2）鹼金屬氫氧化物產生氧的過程。此類過程已有描述。

【0089】 參考以下實施例說明本發明。

實施例

【0090】為清楚起見，下面所提供之範例包括一範圍之施加至不同鎳金屬電極結構的塗層配方，其之選擇由建立且用於評估的測試電池決定。一般而言，將每一各別塗層配方施加至每一各別鎳金屬電極類型，並達到同等的塗層標度。顯而易見的是，對於彼等具有施加電極塗層之技術知識者而言，以手工方法（如利用刷塗法）產生之彼等及以噴塗法產生之彼等，具有同等的性能，且以下提供的範例對此進行說明。

【0091】為進一步清楚起見，電化學測試係於一範圍之不同電解器電池設計中進行，其使用不同鎳金屬電極施加至塗層，其在確定不同電極塗層性能之態樣時常見。將測試數據與施加在相同鎳金屬電極上之塗層的反例進行比較，其係於相同操作條件下以相同電池配置進行測試。以下說明不同測試之電極設計：

（a）在標準測試中，對施加至面積 1.65 cm^2 與厚度 1 mm 之實心圓盤（稱作「A型」電極）上的塗層樣本進行單一電極電位（SEP）測試，以快速確定塗層之電動活性（每天測試數次，以下提供更多詳細資訊）。

（b）大型FM21™電解器測試中所使用之陰極為高度 22 cm 且寬度 95 cm 的百葉式鎳板與隔膜，且電極面積約為 0.21 m^2 。垂直之鎳百葉式的尺寸為 220 mm 高 x 2 mm 寬 x 2 mm 深，且百葉式之間的間距為 2 mm （稱作「B型」電極）。陽極為與陰極尺寸相同的百葉式鈦板。在US 4824542中更詳細描述電極與電解器構造。

（c）在 2.895 m^2 （隔膜面積）上以厚度 1 mm 之塗佈多孔網（稱作「C型」電極）進行大型-BICHLOR™電解器測試。此測試用於評估實際工廠操作條件下的塗層性能（測試時間為數月至數年，以下提供更多詳細資訊）。

（d）在 100 cm^2 （隔膜面積）上以厚度 0.15 mm 之塗佈多孔網（稱作「D型」電極）進行微指示規模（micropilot-scale）測試。此為用於確定連續短路停機事件之影響的標準測試，其之建立用於確定陰極塗層的逆向電流公差（測試時間為

20-30天，以下提供更多詳細資訊）。

1. 單一電極電位測試

1.1. 實驗裝設

【0092】 在彼等範例中，比較了塗層的電化學性能。該測試使用了本領域知識中常用於確認塗層的電化學電池設計。

【0093】 測試電極為「A型」，其中一整合之2 mm寬短柱從邊緣延伸，並容許以鈦螺釘連接至鈦電池電極支架中。電極由延伸之片材製成，其以熔融之氧化鋁噴砂處理，使表面粗糙，以改善塗層之黏著性，隨後在去礦質水中以超音波方式清洗。一旦經塗佈，隨後將電極從片材上切下，以用於電化學電池。

【0094】 在85°C下，在含有32% NaOH時操作電池，使用鉑網反電極與可逆性氫參考電極（其在測試期間提供0.000V的穩定參考電位），以建立典型上用於進行此類測試的3-電極構造。藉由在3 kA/m²之電流密度下測量測試電極電位與參考電極一段時間，直到觀察到穩定的性能（長達5小時），以確定氫釋放反應的活性。藉由同時測量電池阻抗，進行測量數據的電解電阻校正。

1.2. 配方

比較例1A：

【0095】 此電極（「A型」）為未塗佈之噴砂鎳電極。

比較例2A：

【0096】 藉由以冰醋酸稀釋二氫六氯鉑酸（150 g/L，溶於20% HCl），產生最終濃度為22 g/L的塗料。將其以多層方式噴塗在先前噴砂之電極上，其之中間物在180°C下乾燥2分鐘，隨後塗層之間在480°C下的空氣中熱處理12分鐘，將塗料轉化為鉑金屬與鉑氧化物之混合物。重複塗佈，直到塗層標度為3-4g Pt/m²，其係利用XRF校準測得。3-4g Pt/m²為用於工業應用之鉑類型塗佈的典型載入量，以確保長的使用壽命。一般而言，在諸如本範例的短期測試中，只要電極表面均

勻塗佈，初始過電位對於確切的Pt載入量就不會很靈敏。

比較例3A：

【0097】 含鉑塗料之製造係如比較例2A所述。隨後，修飾此塗料，其係藉由添加並劇烈攪拌而完全溶解足夠量的氯化釕（III）晶體，以得莫耳組成4.66:1的Pt:Ru（90重量% Pt，10重量% Ru）。

【0098】 將其以多層方式噴塗在先前噴砂之電極（「A型」）上，其之中間物在180°C下乾燥2分鐘，隨後塗層之間在480°C下的空氣中熱處理12分鐘，以將塗料轉化為鉑金屬、鉑氧化物、及釕氧化物之混合物。重複塗佈，直到塗層標度為3-4g Pt/m²，其係利用XRF校準測得。

比較例4A：

【0099】 藉由將氯化釕（III）晶體完全溶解於冰醋酸中以產生塗料，其係利用超音波使濃度達到50g Ru/L。

【0100】 將其以多層方式噴塗在先前噴砂之電極（「A型」）上，其之中間物在180°C下乾燥2分鐘，隨後塗層之間在450°C下的空氣中熱處理12分鐘，以將塗料轉化為釕氧化物。重複塗佈，直到塗層標度為10-12g Ru/m²，其係利用XRF校準測得。

【0101】 10-12g Ru/m²為用於工業應用之釕電極的典型載入量，以確保長的使用壽命。一般而言，在諸如本範例之短期測試中，只要電極表面塗佈均勻，初始過電位對於確切的Ru載入量就不會很靈敏。在典型的工業用途上，Ru載入量典型上係高於可比擬之Pt載入量，係因Ru塗層通常磨耗必須比Pt塗層的快。

範例5A：

【0102】 此範例說明了含有碳與釕之電催化層的電極。在此範例中，碳與釕係共沉積。

【0103】 藉由將氯化釕（III）晶體首先溶解於冰醋酸中以產生塗料，其係

利用超音波至少10分鐘，使濃度達到33g Ru/L。將濃度為7.84g C/L的碳黑粉末（Cabot Vulcan XC-72R）添加至其之中，並利用超音波至少30分鐘將其分散，以產生漿體。

【0104】 所得組成物包含莫耳比率2:1的C:Ru（80.8重量% Ru，19.20重量% C）。將其以多層方式噴塗在先前噴砂之電極（「A型」）上，其之中間物在180°C下乾燥2分鐘，且塗層之間在350°C下的空氣中熱處理12分鐘，以將塗料轉化為碳載非晶形鈳氧化物塗層。重複塗佈，直到塗層標度為10-12g Ru/m²，其係利用XRF校準測得。

範例6A：

【0105】 此範例說明了含有碳、鉑、及鈳之電催化層的電極。塗層係以「雙層」施加。

【0106】 第一層為C;Ru層，並以三次塗層施加至先前噴砂之電極（「A型」），其使用與範例5A相同的塗料、塗層、及乾燥過程，除了塗層之間的空氣中熱處理係於450°C下進行以外。

【0107】 此得到的標稱塗層重量為3g Ru /m²。

【0108】 第一層之目的在於作為底料層，以改善第二層與電極的黏著性。

【0109】 第二層以不同的塗料施加至第一層的頂部。特別的是，1g的商購碳載鉑觸媒（Alfa Aesar HiSpec 4000，其包含40重量%之鉑預先浸漬在Vulcan XC-72R碳黑上）係預先稱入適用之容器中。在室溫下，將20 cm³之去礦質水添加至其之中，並以實驗室攪拌板與磁石在低剪力下攪拌10分鐘以產生漿體。將作為黏合劑的聚（四氟乙烯）（PTFE）乳液（Asahi Glass AD309E，在59.8% PTFE下）添加至所得漿體中，其量應使同等的乾燥PTFE含量為0.12g，相當於20重量%的碳。

【0110】 隨後，在添加1M H₂SO₄使pH降至約2而進行絮凝作用之前，漿體

與實驗室攪拌器高速混合20分鐘。所得漿體在進行重力過濾之前，另外攪拌10分鐘，並以200 ml之去礦質水清洗，以移除過量的酸。

【0111】 所得濾餅在80°C以上的空氣中乾燥2小時，以移除大部分水分。隨後，將所得固體移至適用之容器中，並以刮鏟將其分解成一致的麵包屑狀。將10 ml之2%甲基纖維素凝膠添加至其之中，其在最終塗料中作為流變修飾劑。單獨產生凝膠，其係藉由將甲基纖維素粉末（Alfa Aesar 4000cPs）溶解於去礦質水中，接著以高剪力混合器（Silverson L5，使用Emulsor Screen）進行均質化，直到粉末熔解並形成凝膠。

【0112】 隨後，利用高剪力混合器（Silverson L5，通用型崩散頭），將濾餅與凝膠之混合物混合10分鐘，直到觀察到黏度顯著降低，並將塗料轉化為適用於塗佈之自由流動類牛頓流體（free-flowing Newtonian-like fluid）。將所得塗料刷塗在先前以第一層塗佈的電極上。施加三次塗層，其中塗層之間的中間物在100°C下乾燥5分鐘，達到塗層標度為3-4g Pt/m²，其係利用XRF校準測得。

【0113】 在第三次塗層之後，將電極置於濾紙之間，並以每平方英寸400磅的壓力，在水壓機的冷壓板之間加壓10秒，以壓緊各層。

【0114】 隨後，所得雙層電極在350°C下的空氣中熱處理15分鐘。這導致PTFE熔化並流動，從而形成堅固的電極塗層（較低的熱處理溫度會導致碳-鉑層的最佳結合性降低，且避免使用較高的溫度，以防止PTFE分解）。

範例7A：

【0115】 此範例說明了含有碳與鉑之電催化層的電極。在使用前，鉑係負載在碳上（「預先浸漬」）。

【0116】 在適用容器中，藉由在大表面積碳載體（Alfa Aesar HiSpec™ 9100）上添加1g之含有60重量%之Pt的觸媒粉末，以製造塗料。將12g之二丙二醇單甲基醚（Dowanol™ DPM）與6g之全氟磺酸離子聚合物分散體（10% w/w Nafion™

DE1021，溶於水）添加至其之中，以得相對於碳之150% w/w聚合物固體的載入量。

【0117】離子聚合物之目的在於，在電解器的操作環境內，提供化學上與電化學上兼容的黏合劑。發現150%的載入量可得到最佳的機械性質，其中小於100%的載入量會導致較差的黏著性，而大於200%的載入量會導致易剝落的脆性電極塗層。

【0118】觸媒離子聚合物混合物在高剪力混合器中加工5分鐘（Silverson L5，通用型崩散頭），以產生適用於噴塗或刷塗的穩定黏彈性塗料，其在直立時不會塌落。

【0119】利用噴槍（使用氮氣推進劑），將其以多層方式施加在先前噴砂之電極（「A型」）上，在塗層之間，其之中間物在180°C下的空氣中乾燥2分鐘並燒結離子聚合物。重複塗佈，直到塗層標度為3-4g Pt/m²，其係利用XRF校準測得。

【0120】一旦達到正確的塗層標度，則在180°C下將電極進一步熱處理30分鐘，以移除任何殘留的溶劑。

範例8A：

【0121】此範例說明了含有碳、鈦、及鉑之電催化層的電極。在使用前，鈦與鉑係負載在碳上（「預先浸漬」）。以類似於範例7A之方式產生電極塗層，除了所使用的觸媒粉末為商購之大表面積碳黑上的50%Pt與25%Ru（Alfa Aesar HiSpec™ 12100）以外。

1.3. 結果

【0122】表1提供了每一範例中施加至「A型」電極的塗層平均電化學性能，數據在不同電極/批次上進行數次平均值計算。所呈現之數值等於氫釋放反應的塗層過電位。

表1

範例	組成物	SEP與RHE， 無電阻
比較例1A	噴砂鎳無塗層	-0.288
比較例2A	無碳Pt塗層	-0.087
比較例3A	無碳PtRu塗層	-0.084
比較例4A	無碳Ru塗層	-0.086
範例5A	2:1的C:Ru（莫耳比率）	-0.060
範例6A	層1 - 2:1的C:Ru（莫耳比率）底料層 層2 - 在具有20% PTFE之碳 XC-72R （預先浸漬）上的40% Pt	-0.048
範例7A	在具有150% Nafion 離子聚合物之大 表面積碳（預先浸漬）上的60% Pt	-0.060
範例8A	在具有150% Nafion 離子聚合物之大 表面積碳（預先浸漬）上的50% Pt與 25% Ru	-0.049

【0123】 比較例1A提供了藉由單一電極電位測試（SEP）測得的RHE在3 kA/m²下未經塗佈鎳電極的參考性能，其為-0.288V。

【0124】 比較例2A、3A、及4A顯示典型之無碳載體之工業氯鹼陰極塗層的性能，純的鉑、鉑-鈦（莫耳組成為4.66:1的Pt:Ru）、及純的鈦分別為約-0.087V、-0.084V、及-0.086V。

【0125】 可以看出，相較於未經塗佈的電極（CE1），所有三種塗層都提供

了過電位的改善（即電位變得負性更小），且所有的程度相當。

【0126】 範例5A提供了碳載鈳（莫耳組成為2:1的C:Ru）的性能，其為-0.060V（對比RHE）。這證實，相較於比較例2A、3A、及4A，改善氫氣釋放反應的過電位（24-27 mV）。這將在工業氯鹼電解器電池總成中轉化為類似的電池電壓降低。範例5A顯示了碳載鈳在增強電極性能方面的優勢。

【0127】 範例6A提供一具有第一下端碳載鈳之雙層電極及一包含預先浸漬碳載鉑與PTFE黏合劑之頂層的性能。相對於RHE，此電極結構的性能為-0.048V（對比RHE）。這證實，相較於比較例2A、3A、及4A，過電位提高36-39 mV。

【0128】 範例7A提供了一包含預先浸漬碳載鉑層與Nafion™離子聚合物黏合劑之電極的性能。此電極的性能為-0.060V（對比RHE）。這證實，相較於比較例2A、3A、及4A，過電位提高24-28 mV。

【0129】 範例8A提供了一包含預先浸漬碳載鉑與鈳層和Nafion™離子聚合物黏合劑之單一電極層的性能。此電極的性能為-0.049V（對比RHE）。這證實，相較於比較例2、3、及4，過電位提高38 mV。

【0130】 因此，範例5A-8A顯示，相較於不存在碳之同等塗層標度，含碳電極提供了顯著的性能效益。

2. 大型單極性工業氯鹼電池

2.1. 實驗裝設

【0131】 在一包含「B型」單一電極總成的大型工業氯鹼指示電池（FM21，0.21m² 隔膜面積）中長時間測量電化學性能。

【0132】 在每一實驗中，針對標準陽極塗層（Chlorcoat™）與隔膜（Aciplex™ A4202, Asahi Kasei），測試經塗佈之陰極電極。每次測試時，電池構造皆採用相同的密封配置、壓縮、及內部配置。

【0133】電池在85°C (+/-2°C) 下，以典型的工業進料NaCl與NaOH濃度，在3 kA/m²的電流密度下進行操作。如同以液體電解質進料之工業電解電池中的常見做法，將電池輸出的電壓標準化，以評估測試過程中出現的較小溫度與濃度波動。此對策對於熟悉操作此等電池之技藝者是顯而易見的。

2.2 配方

比較例3B：

【0134】在「B型」電極上以相同塗料配方重複上述比較例3A。

範例5B：

【0135】在「B型」電極上以相同塗料配方重複上述範例5A。

範例9B：

【0136】此範例係於「B型」電極上產生，如下述。

【0137】此範例說明了含有碳、鈦、及鈀之電催化層的電極。在此範例中，鈦與鈀係共沉積。

【0138】藉由將氯化鈦（III）晶體首先溶解於冰醋酸中以產生塗料，其係利用超音波至少10分鐘，使濃度達到33g Ru/L。將濃度為3.86g Pd/L的可溶性乙酸鈰晶體添加至其之中，且其亦利用超音波溶解。將濃度為8.71g C/L的碳黑粉末（Cabot Vulcan XC-72R）添加至鹽類溶液中，並利用超音波至少30分鐘將其分散，以產生漿體。

【0139】所得組成物之莫耳比率為2:0.9:0.1的C:Ru:Pd（72.41重量%之Ru:8.47重量%之Pd:19.12重量%之C）。

【0140】將其以多層方式噴塗在先前噴砂之電極上，其之中間物在180°C下乾燥2分鐘，且塗層之間在450°C下的空氣中熱處理12分鐘。重複塗佈，直到塗層標度為10-12g Ru/m²，其係利用XRF校準測得。

範例10B：

【0141】 此範例係於「B型」電極上產生，如下述。

【0142】 此範例說明了含有碳、鈳、及鉑之電催化層的電極。在此範例中，鈳與鉑係共沉積。

【0143】 藉由將氯化鈳（III）晶體首先溶解於冰醋酸中以產生塗料，其係利用超音波至少10分鐘，使濃度達到33g Ru/L。將濃度為7.08g Pt/L的二氫六氯鉑酸溶液（150g/L，溶於20% HCl）添加至其之中。將濃度為8.71g C/L的碳黑粉末（Cabot Vulcan XC-72R）添加至鹽類溶液中，並利用超音波至少30分鐘將其分散，以產生漿體。所得組成物之莫耳比率為2:0.9:0.1的C:Ru:Pt（67.63重量%之Ru:14.50重量%之Pt:17.86重量%之C）。

【0144】 將其以多層方式噴塗在先前噴砂之電極上，其之中間物在180°C下乾燥2分鐘，且塗層之間在450°C下的空氣中熱處理12分鐘。重複塗佈，直到塗層標度為10-12g Ru/m²，其係利用XRF校準測得。

2.3. 結果

【0145】 表2提供了每一範例中施加至「B型」電極的標準化電池電壓。

表2：

範例	組成物	標準化電池電壓 (V)
比較例3B	無碳Pt:Ru塗層	-2.934
範例5B	2:1的C:Ru（莫耳比率）－ 熱處理至350°C	-2.857
範例9B	2:0.9:0.1的C:Ru:Pt（莫耳 比率）－熱處理至 450°C	-2.820
範例10B	2:0.9:0.1的C:Ru:Pt（莫 耳比率）－熱處理至 450°C	-2.840

【0146】 比較例3B提供了典型無碳載體工業鉑-鈦塗層的性能。

【0147】 範例5B提供了碳載鈦塗層（莫耳組成為2:1的C:Ru）的性能。相較於比較例3B，標準化電池電壓改善了0.077 V。這略大於，但與「A型」電極之單一電極電位測試中的同等範例的結果一致，並證實了使用碳載鈦在工業規模上增強電極性能的優勢。

【0148】 範例9B提供了含有碳、鈦、及鈦之塗層的性能。在相同的電池中，相較於比較例3B，標準化電池電壓改善了0.114 V，且相較於範例5B，改善了0.037 V。

【0149】 範例10B提供了含有碳、鈦、及鉑之塗層的性能。在相同的電池中，相較於比較例3B，標準化電池電壓改善了0.094 V，且相較於範例5B，改善了0.017 V。

【0150】 彼等範例顯示，藉由金屬與碳之混合物，可進行進一步的改善。

3. 大型雙極性工業氯鹼電池

3.1. 實驗裝設

【0151】 在具有「C型」電極之大型工業氯鹼電解器（供應商為INOVYN Technologies Ltd）中長時間測量電化學性能。

【0152】 在每一情況下陰極包含多孔鎳電極，每一者的尺寸為約1.2 m x 1.2 m，並如下述進行塗佈。

【0153】 利用標準生產技術，將經塗佈之電極熔接至大型BICHLOR™陰極盤中，其中2個電極並排熔接。每一完成之盤的約略投影電極面積為2.9 m²。

【0154】 用於BICHLOR™電解槽中的氯鹼模組，係通過將上述形成之陰極盤以螺栓固定至BICHLOR™陽極盤而構建，其中陽極與陰極電極之間具有隔膜分隔物，該隔膜利用2個PTFE保護的EPDM橡膠墊圈（供應商為INOVYN

Technologies Ltd) 而密封至模組中，該EPDM橡膠墊圈位於隔膜周圍（隔膜每一側上有一個墊圈），並通過插入2個凸緣、隔膜、及墊圈的扭矩螺栓，在隔膜與盤的凸緣之間壓縮。陽極盤每一者含有2個經塗佈之多孔金屬陽極電極網，其以標準INOVYN「Chlorcoat™」陽極塗層進行塗佈，並以彼等盤的標準生產技術並排熔接至陽極盤中。模組之陽極、陰極、及總成的設計係詳述於美國專利號6,761,808 B1中。

【0155】電解器含有14個上述類型之模組，其配置如下述。在操作時，電解器以約30%濃度的NaOH進料及約300g/升濃度的鹽水進料。出口鹽水與出口NaOH的濃度分別為約220g/l與約32%。電解器在液體出口溫度87°C，氣壓235 mbarg氯與250 mbarg氫，以及電流密度介於5.5 KA/m²與6 KA/m²之間的條件下操作。

3.2. 配方

範例3C：

【0156】使用與範例3A和3B相同的塗料和相同的方法產生二十個陰極。

【0157】如上述，將電極成對熔接至陰極盤中，隨後亦如上述，連接至陽極，以形成十個模組。在五個模組中，所用之隔膜分隔物為由Asahi Kasei Corporation of Japan供應的Aciplex F6801（下表3中之「模組範例3C1」），且在其他五個完成的模組中，所用之分隔物為由Asahi Glass Co. Ltd of Japan供應的Flemion F8080（下表3中之「模組範例3C2」）。

範例10C：

【0158】使用與範例10B相同的塗料和相同的方法產生八個陰極。如上述，將電極成對熔接至陰極盤中，隨後亦如上述，連接至陽極，以形成四個模組。在二個模組中，所用之隔膜分隔物為由Asahi Kasei Corporation of Japan供應的Aciplex F6801（下表3中之「模組範例10C1」），且在其他二個模組中，所用之

分隔物為由Asahi Glass Co. Ltd of Japan供應的Flemion F8080（下表3中之「模組範例10C2」）。

【0159】 所有的14個模組皆建置於BICHLOR™氯鹼電解器中，並同時操作。

3.3 結果

【0160】 表3提供了每一模組類型中在開機時的平均電壓。

表3：陰極之開機效能

範例	塗層類型	膜類型	在開機時之 模組平均電壓*
比較例3C1	無碳Ru/Pt塗層	Aciplex F6801	-3.053V
比較例3C2	無碳Ru/Pt塗層	Flemion F8080	-3.037 V
範例10C1	2:0.9:0.1的C:Ru:Pt（莫耳比率）－熱處理至450°C	Aciplex F6801	-2.985 V
範例10C2	2:0.9:0.1的C:Ru:Pt（莫耳比率）－熱處理至450°C	Flemion F8080	-2.940V

*電壓標準化為6KA/m²，90°C，32% NaOH濃度，且235 mbar氯壓。

【0161】 此表顯示，在具有相同隔膜類型的模組之間進行比較，在電流密度6.0 KA/m²下，相較於不含碳之鈦與鉑塗層的平均開機電壓，含有共沉積之碳、鈦、及鉑塗層之模組的平均開機電壓改善了65-90 mV。

【0162】 在電流密度介於5.5KA/m²與6.0KA/m²之間的條件下連續操作兩個月後，所有的四個範例的電壓皆與開機時測得的電壓相同，這顯示陰極穩定且保持有利的較低電壓。

4. 開機與關機過程中的穩定性

4.1. 實驗裝設

【0163】 在 100 cm^2 （膜電極面積）下進行微指示測試，其係於標準單一電池夾具中使用厚度 0.15 mm 的經塗佈多孔陰極網（「D」型電極）並進行測試，通常用於確定多次連續關機對陰極塗層性能的影響。

【0164】 在正常的工廠操作中，工業電解器很少關閉，因此本文所述測試容許在相對較短的時間內進行多次關閉，以模擬通常在工廠中操作數年後所累積的效果。

【0165】 常見的做法是，關閉雙極性工業氯鹼電解器，同時維持小的「正向」電流通過（其大小取決於電解器的隔膜面積與模組數量），以防止逆向電流在相鄰電池之間流動，並保護電極塗層（尤其是陰極塗層）免於損壞。因此，此測試之另一態樣為，在沒有該保護之情況下關閉電池，並藉由在外部使陽極電極與陰極電極短路，使得逆向電流流動（這在雙極性電池中自發性發生，係因陽極與陰極處於電接觸狀態）。在彼等測試條件下，不具逆向電流耐受性之塗層將降解，這將從電池電壓中顯見，其將（負性地）增長。

【0166】 測試電池包含具有正方形切口的鈦陽極框架（其內熔接多孔鈦網），並以耐受逆向電流的CHLORCOAT™標準陽極塗層進行塗佈（因此不會影響測試結果）。使用具有切口的相同鎳陰極框架，其中以機械彈簧將經塗佈之陰極網固定，使其定位在隔膜上並保持電接觸。藉由將陽極框架和陰極框架（具有網）與兩個墊片和標準氯鹼工業隔膜（Flemion F8080，Asahi Glass）進行夾層，以完成電池。在此配置中，從兩框架的邊緣收集電流。

【0167】 在陽極框架與陰極框架之任一側皆建置另外的板，以提供反應物進料與產物收集，並以電阻加熱器提供熱。在電池末端安裝兩個板，用於利用拉桿以預定的扭矩壓縮該總成。

【0168】 以濃度250 g/kg之經調節之鹽水流進料電池之陽極間室，並維持出口濃度185 g/kg。以經調節之去礦質水流進料陰極間室，並維持出口濃度315 g/kg。在85°C下進行測試。

【0169】 進行評估塗層穩定性的實驗，其係藉由首先使陰極樣本操作數天，直到在4 kA/m²的順向電流密度下取得穩定電池電壓為止。隨後，關閉DC功率電源，並以一開關進行陽極與陰極外部短路1小時。在彼等條件下，電池電壓迅速升至0V，並觀察到逆向電流（從陰極流向陽極）自發地流動。隨後，再接通順向電流，且電池以4 kA/m²維持24小時，直到電池電壓再次穩定。隨後，關閉電流，電池再次短路，重複此過程10-30次，同時監控穩定的電池電壓在4 kA/m²下的變化。對比測試開始時，300 mV的電池電壓變化（更負性地增加）顯示陰極塗層受到嚴重損壞，最終電極的表現如同其包含未經塗佈之鎳一樣。

【0170】 因此，在關機期間不穩定的塗層，其中逆向電流流動顯示出電壓的顯著變化。

4.2. 配方

比較例4D：

【0171】 使用與範例4A相同的塗料和相同的方法，在「D型」電極上產生電極，以產生比較例4D。

範例5D：

【0172】 使用與範例5A和5B相同的塗料和相同的方法，在「D型」電極上產生電極，以產生範例5D。

4.3. 結果

【0173】 圖1顯示比較例4D與範例5D之電池電壓與關機循環次數。表4提供圖1所示數據之摘錄。

範例	塗層類型	在關機循環前	在關機循環	完成之關
----	------	--------	-------	------

		之電池電壓	後之電池電壓	機次數
比較例4D	無碳Ru	-2.85	-3.04	7
範例5D	碳載Ru	-2.82	-2.82	43

【0174】 比較例4D證實，開機電池電壓為-2.85V，而範例5D證實，電池電壓-2.82V提高了30mV。此證實，在電極「D型」上之同等塗層重量下，鈦碳塗層亦比僅鈦塗層更具活性。

【0175】 比較例4D顯示，電池電壓在僅7個關機循環過程中劇烈變化，其降至-3.04V（相當於電池電壓之變化為190mV）。

【0176】 另一方面，範例5D顯示，電池電壓在43個關機循環過程中沒有明顯變化。此範例證實，碳-鈦塗層對關機的公差明顯更好。

【符號說明】

(無)

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種用於產生氫之電極總成，其包含：

- i) 一陽極結構，其包含一位於電解間室內之陽極，
- ii) 一陰極結構，其包含一位於含有鹼金屬氫氧化物溶液之電解間室內之陰極，

其中該陰極包含：

- a) 一導電金屬基板，以及
- b) 一在該基板上之電催化層，該電催化層包含負載在一導電負載材料上之至少一金屬，其中
 - a. 該至少一金屬係選自於鉑族金屬、銻、鎳、鈷、及鉬，
 - b. 該電催化層包含至少50體積%之該導電負載材料，且其中該導電負載材料由平均粒徑小於5微米（5 μm ）之顆粒形成，且其不為金屬顆粒，該導電負載材料之表面積為50 m^2/g 至2000 m^2/g ，以及
 - c. 該電催化層之厚度為0.5至100 μm ，且其孔隙為沉積顆粒間之通道的三維網絡形式，該等沉積顆粒間之通道的平均直徑在5與500 nm之間。

【請求項2】 如請求項1之總成，其中該至少一金屬包含至少一鉑族金屬。

【請求項3】 如請求項2之總成，其中該至少一金屬包含鈦。

【請求項4】 如請求項3之總成，其中該至少一金屬包含鈦與鉑。

【請求項5】 如請求項1之總成，其中該導電負載材料包含一導電碳材料。

【請求項6】 如請求項1之總成，其中該電催化層包含0.2至10體積%之該至少一金屬與90至99.8體積%之該導電負載材料。

【請求項7】 如請求項1之總成，其中該導電負載材料之表面積為200至1000 m^2/g 。

【請求項8】 如請求項1之總成，其中該導電負載材料係由平均粒徑小於1

微米 ($1\ \mu\text{m}$) 之顆粒形成。

【請求項9】 如請求項1之總成，其中該陰極更包含一黏合劑。

【請求項10】 如請求項1之總成，其中該陰極包含複數個該電催化層，但其中沉積之該等電催化層的組成不同。

【請求項11】 如請求項1至10中任一項之總成，其係用於產生氫與鹵素，且其中該陽極結構之電解間室含有鹼金屬鹵化物之溶液。

【請求項12】 如請求項1至10中任一項之總成，其係用於產生氫與氧，且其中該陽極結構之電解間室含有鹼金屬氫氧化物之溶液。

【請求項13】 一種模組化或壓濾式電解器，其包含複數個如請求項1至12中任一項之電極總成。

【請求項14】 一種用於電解之製程，其包含：在如請求項1至12中任一項之電極總成中進行電解以產生氫。

【請求項15】 一種用於電解之製程，其包含：在如請求項13之模組化或壓濾式電解器中進行電解以產生氫。

【請求項16】 一種在電極上之電催化層的用途，該電極包含：

a) 一導電金屬基板，以及

b) 一在該基板上之電催化層，該電催化層包含負載在一導電負載材料上之至少一金屬，其中

a. 該至少一金屬係選自於鉑族金屬、銻、鎳、鈷、及鈳，

b. 該電催化層包含至少50體積%之該導電負載材料，且其中該導電負載材料係由平均粒徑小於5微米 ($5\ \mu\text{m}$) 之顆粒形成，且其不為金屬顆粒，該導電負載材料之表面積為 $50\ \text{m}^2/\text{g}$ 至 $2000\ \text{m}^2/\text{g}$ ，以及

c. 該電催化層之厚度為 0.5 至 $100\ \mu\text{m}$ ，且其孔隙率為沉積顆粒間之通道的三維網絡形式，該等沉積顆粒間之通道的平均直徑在 5 與 $500\ \text{nm}$ 之間，

以提供下列至少一者：

- i) 一該電極之降低的過電位，
- ii) 一該電極之過電位，其在長期操作中保持穩定，以及
- iii) 一電極之改善的逆向電流公差。

【請求項17】如請求項16之用途，其中該電極為一用於從陰極產生氫之製程中的陰極。

【請求項18】如請求項17之用途，其中該用於從陰極產生氫之製程為一用於從陰極上之鹼金屬氫氧化物產生氫及從陽極上之（1）鹼金屬鹵化物產生鹵素或（2）鹼金屬氫氧化物產生氧之製程。

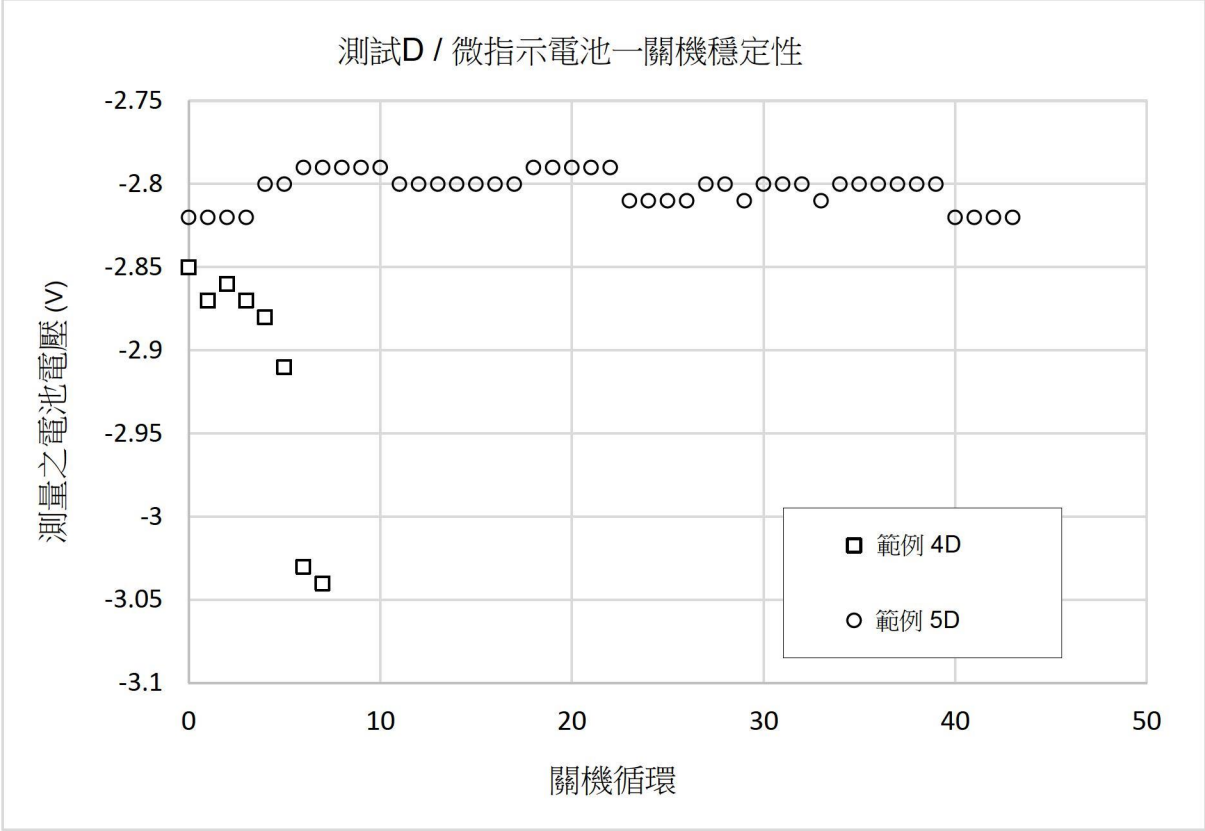
【請求項19】一種產生氫之方法，其包含：

- i) 產生一電極，該電極包含：
 - a) 一導電金屬基板，以及
 - b) 一在該基板上之電催化層，該電催化層包含負載在一導電負載材料上之至少一金屬，其中
 - a. 該至少一金屬係選自於鉑族金屬、銻、鎳、鈷、及鈳，
 - b. 該電催化層包含至少50體積%之該導電負載材料，且其中該導電負載材料係由平均粒徑小於5微米（5 μm ）之顆粒形成，且其不為金屬顆粒，該導電負載材料之表面積為50 m^2/g 至2000 m^2/g ，以及
 - c. 該電催化層之厚度為0.5至100 μm ，且其孔隙率為沉積顆粒間之通道的三維網絡形式，該等沉積顆粒間之通道的平均直徑在5與500 nm之間，以及
- ii) 供應該電極，以在一用於電解鹼金屬氫氧化物以產生氫之製程中作為陰極。

【請求項20】如請求項19之方法，其中該用於電解鹼金屬氫氧化物以產生

氫之製程為一用於從陰極產生氫及從陽極上之(1)鹼金屬鹵化物產生鹵素或(2)鹼金屬氫氧化物產生氧的製程。

【發明圖式】



【圖1】