

公告本**發明專利說明書**

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93113384

※ 申請日期：93/05/13

※IPC 分類：C25F9/00

壹、發明名稱：(中文/英文)

(中文) 電解用電極及其製造方法

(英文) ELECTROLYTIC ELECTRODE AND PROCESS OF PRODUCING THE SAME

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

(中文) 培爾梅烈克電極股份有限公司

(英文) PERMELEC ELECTRODE LTD. (ペルメレック電極株式会社)

代表人：(中文/英文)

山田義信 / YAMADA Yoshinobu

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國神奈川縣藤沢市遠藤 2023 番 15

2023-15, Endo, Fujisawa-shi, Kanagawa 252-0816, Japan

國籍：(中文) 日本 (英文) Japan

參、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

細沼正志 / Masashi HOSONUMA

住居所地址：(中文/英文)

日本國神奈川縣藤沢市遠藤 2023 番 15 ペルメレック電極株式会社內

c/o PERMELEC ELECTRODE LTD., 2023-15, Endo, Fujisawa-shi, Kanagawa

252-0816, Japan

國籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2003/05/15；2003-136832

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種用於多種工業電解之電解用電極及其製造方法。詳言之，本發明係有關一種產生氧氣之陽極，該陽極係用於電解用銅箔製造之工業電解、鋁於液體饋電、以及連續電解鍍鋅碳鋼板製造等工業電解，及其製造方法。

【先前技術】

近年來於電解用銅箔製造之工業電解、鋁於液體饋電、以及連續電解鍍鋅碳鋼板製造等工業電解，經常係採用主要由金屬鈦基材塗覆以氧化鈦作為陽極催化劑組成之陽極。但因產生氯之陽極，用於鹽之電解，且主要係由作為電極催化劑之氧化鈦組成，該種陽極對氯及氫氧化鈉產物純度產生直接負擔，故電解浴之處置上困難，而將可加速電極催化劑耗用之雜質摻混於電解浴係為罕見的。另一方面，主要於陰極製造有額外附加價值之產物之工業電解，添加有機材料或雜質元素來穩定化產物。因此理由故，可於不含隔膜態產生氧之陽極附近，進行各種電化學反應或化學反應，如此於氧生成反應後，因氫離子濃度的增高（pH的下降），進一步加速電極催化劑的耗用。

通常用於產生氯之氧化鈦電極催化劑用量可占催化劑支載量之約90%。另一方面，常用於產生氧之氧化鈦電極催化劑用量只佔50%，電極電位於該種狀態增高，因而電解經常變不可能。

產生氧之電極電位的升高係始於電極催化劑的耗用，以及因常見起因產生電極基材的腐蝕。此外考慮因電極催化劑之部分內部耗用及剝離，加上電流會聚至殘餘電極催化劑，因此電位係以連鎖加速方式前進增高。

為了抑制電極基材的腐蝕溶解，以及抑制伴隨之有效電極催化劑由電極催化劑剝離，採用多種方法，以設置一中間層（高溫氧化膜）介於鈦基材與電極催化劑層間為代表。

通常作為中間層，選用具有電極活性比電極催化劑層更低之層，任一類型皆具有電子傳導性，且有一種角色，讓電極基材遠離腐蝕電解質及氧生成側，結果導致 pH 下降，基材受損解除。

因中間層可符合此等需求，JP-B-60-21232 提議一種中間層，其中提供厚 0.001-1 克/平方米之鈿氧化物及/或鈮氧化物還原成為金屬，且對形成於基材表面之氧化鈿膜提供導電性。此外，JP-B-60-22074 提出一種價數經過控制之半導體，其包含鈦氧化物及/或錫氧化物且添加鈿氧化物及/或鈮氧化物。二者廣泛以工業規模使用。但近年來鑑於經濟效率的重要性增高趨勢，操作條件逐漸變苛刻，需要更高耐用性之電極。

作為簡單而實用的手段，一種情況係增加電極催化劑塗覆量。但塗覆量並非經常與電極壽命成正比。於前述苛刻情況下，因電極基材與電極催化劑間之界面附近也進行劣化，因此全部增加電極催化劑無法經常被有效利用。結果昂貴的電極催化劑被浪費。

為了克服形成此種中間層之問題，一種方法描述於 JP-A-7-90665，該方法中以鈦製成之電極基材本身經電解氧化而將電極基材表面之鈦轉成氧化鈦，藉此形成中間層（氧化鈦單層）。但於本公開文獻所述電極，因可藉電解氧化形成之中間層極薄，故未能獲得足夠防蝕性。因此理由故，藉熱分解方法於前述第一氧化鈦單層表面上形成厚的第二氧化鈦單層，隨後於其上形成電極催化劑層。雖然也揭示於含氧氣氛加熱時形成第一氧化鈦單層，甚至於此種情況下形成第二氧化鈦單層。

根據 JP-A-7-90665 所述方法，因中間層之形成需要二步驟，故特別該步驟所需設備彼此有相當差異，例如於電解及熱分解，工作性低劣，經濟負擔大。因此此種方法不具有足夠實用價值。

【發明內容】

鑑於前述習知技術之缺點而從事本發明之研究。

本發明之一目的係提供一種電解電極，其中富有防蝕性之中間層（高溫氧化膜）係微小的，並牢固熔接至電極基材，且以單一步驟於電極基材與電極催化劑製造之中途製造。

本發明之另一目的係提供一種製造該電解用電極之方法。

根據本發明之電解用電極包含：

一 閥金屬或閥金屬合金電極基材，

一 高溫氧化膜，係藉高溫氧化處理而形成於閥金屬或閥

金屬合金電極表面上，讓其重量之增加為 0.5 克 / 平方米或以上，以及

一電極催化劑層，其係形成於該高溫氧化膜表面上。

一種根據本發明之第一具體例，一種製造一電解用電極之方法包含：

藉高溫氧化處理形成一高溫氧化膜於一閥金屬或閥金屬合金電極表面上，讓其重量之增加為 0.5 克 / 平方米或以上（還原成為二氧化鈦為 1.25 克 / 平方米或以上），以及

形成一電極催化劑層於該高溫氧化膜上。

一種根據本發明之第二具體例，一種製造一電解用電極之方法包含：

藉高溫氧化處理，形成一高溫氧化膜於一閥金屬或閥金屬合金電極表面上，以及

形成一電極催化劑層於該高溫氧化膜上，其中當形成該高溫氧化膜時，該高溫氧化膜重量的增加為至少於空氣中於加熱溫度 600°C 維持 1 小時所形成之閥金屬或閥金屬合金電極基材之高溫氧化膜重量之增加。

【實施方式】

將說明本發明之細節如後。

與習知技術不同，根據本發明，一種由閥金屬或閥金屬合金氧化物形成之高溫氧化膜係於實質氧化氣氛於唯一高溫氧化之單一步驟，形成於閥金屬或閥金屬合金電極基材（後文稱作為「閥金屬基材」或「電極基材」）表面上，該高溫氧化膜係作為閥金屬基材與電極催化劑層間之中間

層，容後詳述。

經由高溫氧化所得電解基材之高溫氧化膜富含防蝕性、微小、且牢固熔接於電極基材。如此高溫氧化膜可保護電極基材，進一步可利用氧化物-氧化物鍵聯確切支持主要由氧化物組成之電極催化劑。但實際上高溫氧化膜之缺點為電子傳導性差。當厚度增加時，此種缺陷更顯著。

發明人已經解決前述問題，發明人找出藉塗層熱分解法烤乾於此高溫氧化膜上之電極催化劑層，即使高溫氧化膜係於一區，該區保護雖然用於保護電極基材的效果大，但電子傳導性差（重量的增加為 0.5 克/平方米或以上；還原成為二氧化鈦為 1.25 克/平方米或以上），結果電子傳導性增高，因此可流過工業級之大量電流。當重量的增加為 0.67 克/平方米或以上（還原成為二氧化鈦為 1.68 克/平方米或以上）時效果特別顯著，上限為 17 克/平方米（還原成為二氧化鈦約為 42 克/平方米）。當重量的增加超過上限時，膜厚度為 10 微米或以上，氧化膜顏色由灰轉成白，氧化膜與電極基材間之黏著性變差。

因此，形成之高溫氧化膜變成氧化物，通常其電子傳導性低劣。形成高溫氧化膜後，於 300°C 或以上之高溫加熱處理，可修改電子傳導性，因此可流過工業級之大量電流。此種加熱處理係於形成高溫氧化膜時的加熱處理分開進行，可於電極催化劑層形成之同時、之前或之後進行加熱處理。修改係與電極催化劑層形成之同時，表示如同於塗層熱分解法伴隨加熱形成電極催化劑層時，由於於電極催

化劑層形成之同時加熱，故出現高溫氧化膜的改性。

由於如此形成之高溫氧化膜(中間層)係整合電極基材，故不會由電極基材剝離。此外，此種高溫氧化膜薄，防蝕性高。如此高溫氧化膜可充分保護電極基材，且被成形為氧化膜。如此高溫氧化膜可更確切利用氧化物-氧化物鍵聯而支持主要由氧化物組成之電極催化劑與電極基材上。

於本發明，作為基材材料，雖然較佳使用鈦及鈦合金，但因也可達成閻金屬氧化膜之改性，故也可使用所謂之閻金屬如鈹、鈮及鋳及其合金。鈦及鈦合金為較佳之理由在於不僅其防蝕性及經濟，同時也在於其強度對比重比大，亦即具有特定強度且相對容易加工例如軋製，近年來加工技術如切削等極為改良。基材材料形狀為簡單形，例如桿狀形狀及板狀形狀，或利用機械加工而有複雜形狀，表面可為平滑或多孔。前述表面表示浸漬於電解液時可接觸的表面。

由於基材表面的玷染例如油脂玷染、切削廢料及鹽類對高溫氧化膜之性質造成不良影響，故希望儘可能事先清潔與去除。有用之清潔方法包括鹼性洗滌、超音波清潔、水蒸氣清潔及擦洗清潔。

藉噴砂或蝕刻粗化表面，加大表面積，可提升熔接強度，故可實質降低電解電流密度。經由進行蝕刻，表面清潔程度比單純表面清潔增高。以噴砂為例，極佳係進行蝕刻來去除沾黏於該表面之噴砂粒子。蝕刻係於沸點或於接

近沸點溫度，使用非氧化酸如鹽酸、硫酸及草酸或其混合酸進行；或於室溫附近使用硝酸-鹽酸進行。

於光製時，係使用純水清洗表面後，表面經充分乾燥。可於使用純水之前以大量自來水清洗該表面。

電極基材接受高溫氧化處理來於電極基材表面上形成高溫氧化膜。

基本上，形成高溫氧化膜之本發明方法與於空氣中進行退火並無重大差異。

至於加熱處理爐之加熱系統，大氣（對流）加熱系統、使用鎳鉻線或堪塞線（kanthal wire）、紅外燈、遠紅外燈、輻射管等直接加熱、使用熱板等之傳導加熱以及電子感應加熱等系統全部皆可使用。例如純鈦於 600°C 之導熱率小至約為純鐵導熱率之半。如此為了儘可能獲得均勻溫度分布，以具有多種對流加熱元件之加熱系統為佳。可為氧化大氣，除了空氣之外，氧、水蒸氣、二氧化碳及燃燒氣體如天然氣，臭氧混合於廉價載氣之氣體也可使用。當混合氫氣或含氫氣之氫分解氣體時，鈦或鈦合金經氫化，因此即使於最深部分也脆變，需要避免此種使用。雖言如此，如氫氣之惰性氣體或真空係為無效也不適當。

已經被成形為規定形狀且接受清潔等前處理之基材被插入爐內，同時以吊架懸吊或置於架上。任一種情況下皆須小心讓多種基材不會彼此緊密接觸，但可毫無延遲更新基材來調整為與基材接觸。當氧化氣體的進料速率變成速率決定因素時，於重疊基材表面中心附近的氧化膜生長延

遲，如此並不佳。

於升高爐溫至規定溫度後，基材可插入爐內。但為了獲得均勻溫度分布，希望基材係於儘可能低溫時插入，隨後升高溫度。

於達到規定溫度後，為了獲得具有固定厚度之高溫氧化膜，溫度被維持一段規定時間然後下降。

於本發明觀察得鈦之高溫氧化膜通常具有厚度為 0.1 微米或以上。於此種程度評比厚度之方法例如包括量測重量的增加、藉 SEM、SIMS、GDS、X 光繞射、電子束繞射及橢圓計來觀察截面。雖然各種方法各有其優缺點，但重量增加的量測簡單且適當。

將於後文說明高溫氧化膜中間層之形式，目光焦點集中在重量的增加，重量的增加須為指數。

例如本發明中，以有三邊 a、b 及 c 之矩形平行六面體為例，以平方毫米、平方厘米、及平方米為單位表示之表面積值表示式為 $(a \times b + b \times c + c \times a) \times 2$ 。此值為對應基材形狀之表面積，於篩網或於衝孔金屬，近似三維形狀模型劃分為六面體、圓柱形等。此外可與藉 BET 方法之比表面積區別，如由單一分子層之電子吸附量計算。

當利用高溫氧化之重量增加被定義為 ΔW (克/平方米)，0 及 Ti 分別定義為 16.00 及 47.88 時，鈦高溫氧化膜之重量 W_{TiO_2} (克/平方米) 計算如後。

$$W_{TiO_2} = \Delta W / (16.00 \times 2) \times (47.88 + 16.00 \times 2)$$

此外，因金紅石相之二氧化鈦係藉鈦高溫氧化膜之 X 光

繞射來於晶相識別時偵測的金紅石相二氧化鈦，當金紅石相二氧化鈦密度定義為 4.27 克/毫升時，厚度 t (微米) 計算如後。

$$t = W / (16.00 \times 2) \times (47.88 + 16.00 \times 2) / 100^2 / 4.27 \times 10000$$

基材之表面粗度愈大，則實際表面積愈大，如此重量的增加變大。如此還原成為厚度之值計算成較厚；當氧化物膜比成比例之二氧化鈦調配物為氧缺乏時，厚度計算得較薄；當氧溶解於基材之金屬態時，厚度計算為較薄。實際上，基材之表面粗度影響最大，厚度比藉剖面觀察得之測量值更厚。

此外，鈦合金比純鈦可抑制高溫氧化膜生長。

因藉剖面觀察，實際表面粗度之凸部之接受熱輻射或接觸氣體面積大，故氧化膜生長增厚。相反地，因凹部面積小，凹部接受熱輻射或接觸氣體面積小，故氧化膜變薄。未曾使用光滑且不含粗度之鏡面鈦基材作為實際產業用電解用基材。此外高溫氧化膜厚度隨表面不均勻程度或形狀而有重大變化。如此，不適合定義厚度作為高溫氧化膜定量評估方法之厚度。

舉例言之，根據截面 SEM 相片之測量值，當使用具有表面粗度 Ra 12.5 微米之鈦基材於空氣，於加熱溫度 600°C 經歷維持 1 小時形成高溫氧化膜時，凸部之厚部分厚度通常達 0.5-0.7 微米，凹部之最薄部分厚度只有約 0.1 微米。此時，重量增加測量值為 0.67 克/平方米 (0.067 毫克/平方厘米)，根據如上計算表示式還原成為二氧化鈦之重量增

加為 1.67 克 / 平方米，還原成為金紅石型二氧化鈦之厚度為 0.39 微米。

至於純鈦於空氣之高溫氧化膜重量之增加，已知若干參考文獻，於其中一文獻，純鈦於空氣於 600°C 之高溫氧化速率常數 $K_p = 33.46 \times 10^{-4}$ (40 小時或以下)，高溫氧化膜於 600°C 經 1 小時重量的增加計算得為 0.058 毫克 / 平方厘米 (A.M. Chaze and C. Coddet, Oxidation of Metals, Vol. 27, Nos. 1/2, 1-20(1987))。

於加熱溫度 600°C 經維持時間 1 小時於空氣中生成之鈦基材之高溫氧化膜重量增加為 0.67 克 / 平方米 (0.067 毫克 / 平方厘米) 係略大於參考文獻所述數值。原因在於使用具有非光滑表面且表面粗度係接近於產業電解使用基材之表面粗度之基材。如此於本發明，大致有效之高溫氧化膜中間層重量的增加定義為 0.50 克 / 平方米 (0.050 毫克 / 平方厘米) 或以上。此時，還原成二氧化鈦之重量為 1.25 克 / 平方米，還原成金紅石型二氧化鈦厚度為 0.29 微米。重量增加的下限定義為 0.67 克 / 平方米，此乃實際增重。

含鉑族金屬或鉑族金屬氧化物作為主要電極催化劑之電極催化劑層隨後提供於如此所形成之高溫氧化膜上。鉑族金屬或鉑族金屬氧化物單獨適當選擇或對應於不同電極而組合鉑、氧化鈮、氧化鈷、氧化鉍、氧化鈹等適當選擇。為了促進對基材之黏著性或對電解之耐用性，希望混合氧化鈦、氧化鈮、氧化錫等。

至於此種電極催化劑層之塗覆方法，可採用塗覆熱分解

法、溶膠-凝膠法、糊膏法、電泳法、CVD法及PVD法等。特別以JP-B-48-3954及JP-B-46-21888所述之塗覆熱分解法為最適當。

為何加熱處理係與本發明電解用電極之電極催化劑層形成之同時、之前或之後進行之理由為電子傳導性低劣之高溫氧化膜之電子傳導性增高理論未明，可假設係基於若干適當的估計如後。

通常當毗鄰二相係於平衡態時，各相個別元件之化學電位原理相同。換言之，當含氧之二毗鄰相於界面為平衡態時，氧之化學電位係於二相界面持續。為了讓二相整體達成平衡，氧須於長距離擴散。但據稱為了於界面達成局部平衡，只需要約數埃的擴散(Paul G. Shewmon, Diffusion in Solids, Kazuo Fueki 及 Koichi Kitazawa 翻譯，Corona Publishing Co., Ltd 出版，148 頁(1976 年))。

考慮鈦及鈦合金高溫氧化膜於深度方向之氧濃度情況，有鑑於氧係由基材表面朝向基材內部擴散，故氧濃度於最外表層當然為最高，於高溫氧化膜之最外表層之電子傳導性差，其配方係接近於二氧化鈦之調配比例。

至於電極催化劑層例如氧化鈱(金紅石型 IrO_2)最常用來產生氧，氧化鈱之 X 光繞射圖案中，於低角側之尖峰比高角側寬，因此觀察到明白的晶格變形。考慮此項變形係由於產生缺氧 IrO_{2-x} 所引起，而非產生 IrO_2 之比例配方。

如此估計於電極催化劑層加熱處理期間，於高溫氧化膜表面氧氣擴散入電極催化劑層情況下，氧之化學電位變成

接近於高溫氧化膜與電極催化劑層二相間界面之平衡電位。但於金屬鉑，最外表層係由氧化鉑製成，故可考慮出現如同其它鉑族金屬氧化物之相同現象。

雖然本發明之高溫氧化膜於閥金屬基材表面具有薄度及黏著性二者，但電子傳導性差之高溫氧化膜係由基材本身生成。就此方面而言，如 JP-B-60-21232 及 JP-B-60-22074 所述，鈿、鈮等之氧化物或其餘鈦氧化物、錫氧化物等之混合氧化物至目前為止用作為中間層，可於高溫氧化膜形成前或形成後提供的表面上。此外，習知提議之導電中間層也可組合根據本發明之高溫氧化膜使用。

如後文說明之實施例 1 及比較例 2 所述，高溫氧化膜之生成唯有於形成鉑族電極催化劑層之步驟才可有效進行。對此種具有低催化活性之高溫氧化層中間層之形成並無特殊限制。如實施例 2 及實施例 3 所示，也可與高溫氧化膜形成之同時、或之前、或之後設置中間層。

根據本發明之電解用電極主要係應用於電解期間於苛刻條件下暴露之氧氣產生用電極。根據本發明之電解用電極也可有效用作為稀釋鹽水之電解用電極，以次氯酸水為代表，其具有高速氧產生速率作為副反應；以及用於鹼性離子水/酸性水，其中極性相反，且作為氯陰離子產生用電極，係依據電解條件而定可能出現電解基材的腐蝕。

圖 1 為示意圖，顯示根據本發明之電解用電極之一具體例。

於閥金屬如鈦或鈦合金製成之電解用電極 1，其表面已

經粗化，其表面藉高溫加熱處理氧化，來形成有對應閥金屬氧化物之氧化膜所製成之高溫氧化膜 2。因高溫氧化膜 2 係整合電極基材 1，故高溫氧化膜 2 不會由電極基材 1 剝離，防蝕性佳，故可確切保護電極基材 1。

含金屬如銱及鈦或其金屬氧化物作為催化劑之電極催化劑 3 經塗覆且成形於高溫氧化膜 2 表面上。當電極催化劑層 3 之形成係於加熱條件下進行，或形成電極催化劑層 3 後電極整體被加熱，於高溫氧化膜 2 與電極催化劑層 3 間之界面出現改性，因此對原先為非電子傳導性之高溫氧化膜 2，提供電子傳導性。如此變成可於工業電解規模流過大量電流。

氧化物-氧化物鍵聯係形成於高溫氧化膜 2 與主要由氧化物組成之電極催化劑層 3 間，如此確切支持電極催化劑層 3。

當閥金屬容納於電極催化劑層 3 時，更牢固的鍵聯形成於高溫氧化膜 2 之閥金屬與電極催化劑層 3 之閥金屬間，因此可充分提升耐用性。

金屬鈦之實際高溫氧化膜之接觸電阻值測量範例將以本發明之參考例說明如後。

(參考例)

為了避免因強力接觸造成氧化物膜的磨蝕或脫落、或避免因部分接觸產生誤差，使用汞作為接觸材料。

首先將汞導入鍍製之內徑 20 毫米深 20 毫米之圓柱形容器內部。直徑 3 毫米長 100 毫米之金屬鈦桿於規定溫度接

受高溫氧化處理經歷規定時間長度，然後鈦感應端經切削來去除高溫氧化膜，因此可流過電流。鈦桿為半固定式，鈦桿一端保有高溫氧化膜，浸沒於汞之長度約 9.9 毫米，讓接觸面積變成 100 平方毫米 (1 平方厘米)。流過規定電流值，設定鈦桿端為正，鎳容器端為負，鈦桿與鎳容器間之電壓經測定且還原成為電阻值。結果 (高溫氧化膜接觸電阻測量值) 顯示於表 1。

表中，「歐姆平方厘米」單位表示當電流於氧化膜垂直方向流動時對應單位面積平方厘米之電阻值歐姆。此等值係與四種探測方法等將探針置於表面上，於截面水平方向測定氧化膜電阻所得值不同。

表 1

高溫氧化膜接觸電阻測量值

電流值 (安培/平方厘米)	薄膜電阻(垂直方向)(歐姆平方厘米)					
	高溫氧化處理條件					
	於 500°C 1 小時	於 500°C 3 小時	於 600°C 1 小時	於 600°C 3 小時	於 650°C 1 小時	於 650°C 3 小時
0.0095	-	-	-	-	-	16.419
0.0165	-	-	-	-	-	15.931
0.0330	-	-	-	-	-	14.367
0.0427	-	-	-	-	2.308	-
0.0495	-	-	-	-	-	13.789
0.0500	0.078	0.316	0.624	0.700	-	-
0.0828	-	-	-	-	2.195	-
0.1000	0.063	0.316	0.620	0.670	-	-
0.1233	-	-	-	-	2.181	-
0.1500	0.068	0.295	0.593	0.687	-	-
0.1562	-	-	-	-	2.626	-
0.2000	0.070	0.264	0.560	0.670	-	-
平均	0.070	0.298	0.599	0.682	2.327	15.126

- : 無測量值

於本例若 3 安培/平方厘米電流流入表 1 具有平均薄膜電阻 0.070、0.298、0.599、0.682、2.327 及 15.126 歐姆

平方厘米之氧化膜層時，原先產生電壓分別增高 0.2、0.9、1.8、2.0、7.0 及 45.5 伏特。但當各電極藉熱分解法形成電極催化劑層而實際供電解使用時，全部電極具有標準化電池電壓高達約 4.5 伏特，故未觀察得差異。

根據本發明之電解用電極之實施例及比較例連同其製造方法說明如後，但非視為限制本發明。

(實施例 1)

各 15 片共厚 3 毫米之一般工業用鈦板表面使用 20 號鋁氧粒子噴砂粗化，然後經由浸泡於沸騰 20% 鹽酸清潔，來準備共 15 片電極基材。基材於空氣中由室溫開始以 5°C / 分鐘速率升高溫度。基材於各到達溫度加熱處理經歷維持時間(參考表 2)，然後接受爐冷卻來獲得鈦基材之高溫氧化膜。各基材之高溫氧化膜重量的增加(克/平方米，以及還原成為毫克/平方厘米值)顯示於表 2(實施例 1-1 至 1-15)。

含 70 克/升銱之氯化銱與含 30 克/升鉬之氯化鉬之 10% 鹽酸混合液塗覆於鈦基材上，鈦基材各自具有此種高溫氧化膜成形於其上，經乾燥然後於維持於 500°C 之高溫爐(muffle furnace)烤乾 10 分鐘。此項操作重複 12 次，來製備電極包含含約 12 克/平方米銱之氧化銱與氧化鉬之混合氧化物做為電極催化劑。

各電極於 150 克/升硫酸水溶液，於 60°C 於電流密度 3 安培/平方厘米測試電解壽命，同時使用薄板作為陰極。於電池電壓增高 1 伏特之時間點，判定電極壽命。

證實全部電極皆可維持穩定電解，可使用 1,300 小時或以上，該值為電解試驗壽命，對應於產業電解槽中氧生成為主要反應時具有充分效能。

各電極之高溫氧化膜生成條件及電解壽命測試結果顯示表 2。

此外，高溫氧化膜重量增加與電極壽命間之關係(實施例 1-1 至 1-15 部分)顯示於圖 2。圖 2 也包括比較例 1-1 及 1-2 結果，其中只有高溫氧化膜重量的增加不同。

表 2

電極之加熱處理條件及電解壽命測試結果

實施例編號及 比較例編號	基材之高溫氧化					電極催化 劑層烤乾 溫度(°C)	後烤乾		電解 壽命 (小時)
	加熱處理			TiO ₂ 重量 (還原值)(克 /平方米)	TiO ₂ 厚度 (還原值) (微米)		溫度 (°C)	時間 (小時)	
	溫度 (°C)	時間 (小時)	重量增加						
(克/ 平 方 米)			(毫克/ 平 方 厘 米)						
實施例 1-1	600	1	0.67	0.067	1.67	0.39	500	無	1385
實施例 1-2	600	3	1.06	0.106	2.65	0.62			1648
實施例 1-3	600	24	3.20	0.320	7.99	1.87			4107
實施例 1-4	650	3/4	1.80	0.180	4.49	1.05			2533
實施例 1-5	650	3/4	1.67	0.167	4.16	0.98			3502
實施例 1-6	650	1	1.57	0.157	3.92	0.92			1662
實施例 1-7	650	3	2.87	0.287	7.16	1.68			2094
實施例 1-8	650	3	2.70	0.270	6.74	1.58			2025
實施例 1-9	650	3	2.94	0.294	7.34	1.72			2352
實施例 1-10	650	4	3.02	0.302	7.54	1.77			3595
實施例 1-11	650	8	3.98	0.398	9.94	2.33			2068
實施例 1-12	650	12	5.48	0.548	13.67	3.20			2239
實施例 1-13	650	16	4.74	0.474	11.83	2.77			2351
實施例 1-14	700	8	7.38	0.738	18.42	4.31			2827
實施例 1-15	750	4	11.04	1.104	27.56	6.45			3086
比較例 1-1	500	1	0.18	0.018	0.45	0.11	406		
比較例 1-2	500	3	0.30	0.030	0.75	0.18	814		
比較例 2-1	無					500	無	329	
比較例 2-2						550		281	
比較例 2-3						600		197	
比較例 2-4						650		161	
比較例 2-5						500		650	3

電解壽命係呈對數關係隨著重量的增加而延長，只有存在於 1.5-3.5 克/平方米特殊區的某些點除外，以藉氧化重

量的增加表示(圖 2 以圈標示之點)。此特殊區係符合表面氧化膜色調由桃色轉成灰色區，即使重量增加至 3.5 克/平方米或以上，色調仍然不變。如此被考慮為出現於過渡區之特殊現象，於該處表面氧化膜之光學半導體特性有重大改變，但其理論未明。具有重量增加 0.5 克/平方米或以上之帶有高溫氧化膜之電極，其壽命比重量增加小於 0.5 克/平方米之帶有高溫氧化膜中間層之電極壽命更長。

實施例 1-7 之電極試樣之截面 SEM 剖面圖顯示於圖 3，該相片放大約 5,000 倍。

(比較例 1)

試樣係以實施例 1 之相同方式製備，但加熱處理分別係於到達溫度 500°C 經歷維持時間 1 小時(比較例 1-1)，以及到達溫度 500°C 維持時間 3 小時(比較例 1-2)，接著進行爐冷卻來獲得鈦基材之高溫氧化膜，然後接受電解壽命測試。比較例 1-1 之重量增加為 0.18 克/平方米，比較例 1-2 為 0.30 克/平方米。

此等電極中，電池電壓於 406 小時(比較例 1-1)及 814 小時(比較例 1-2)之短時間內快速增高。結果顯示於表 2。
(比較例 2)

經由塗覆熱分解法提供電極催化劑層於鈦或鈦合金基材時，唯有作為基材前處理進行時高溫才有效。此外，考慮加熱處理時間可於電極催化劑層形成之中，或於電極催化劑層形成後。於本比較例，經由比較其使用性來檢驗高溫氧化步驟之扮演的角色。

經由以實施例 1 之相同方式粗化及清潔所形成之電極基材，直接使用 10% 鹽酸混合液塗覆，該混合液係由含 70 克 / 升鈦之氯化鈦與含 30 克 / 升鉭之氯化鉭組成，而電極基材上並未形成高溫氧化膜，經乾燥然後於維持於 500°C (比較例 2-1)、550°C (比較例 2-2)、600°C (比較例 2-3) 及 650°C (比較例 2-4) 之蒙孚爐烤乾 10 分鐘。此項操作重複 12 次，來製備電極，電極包含含約 12 克 / 平方米鈦之氧化鈦與氧化鉭混合氧化物做為電極催化劑。

此外，由於 500°C 烤乾之電極試樣取得一試樣，經由由室溫以 5°C / 分鐘速率升高溫度，設定到達溫度為 650°C 及維持時間 3 小時 (比較例 2-5)，以相同方式加熱來獲得鈦基材之高溫氧化膜，然後接受爐冷卻。生成電極催化劑層後之加熱處理於後文稱作為「後烤乾」。

各電極於 150 克 / 升硫酸水溶液，於 60°C 於電流密度 3 安培 / 平方厘米測試電極壽命，同時使用鉑板作為陰極。電池電壓升高 1 伏特之時間點，判定為電極壽命。

全部電極中，電池電壓皆在極短時間內快速升高，分別為 329 小時 (比較例 2-1)、281 小時 (比較例 2-2)、197 小時 (比較例 2-3)、161 小時 (比較例 2-4)、及 77 小時 (比較例 2-5)。

至於電極壽命比實施例 1 性質更差，考慮以下兩項複合原因。

於電解測試前藉電極之 X 光繞射分析，發現當電極催化劑層係藉於 550°C 或以上烤乾生成時，除了 IrO_2 具有作為

陽極催化劑之耐用性之外，形成耐用性略差之金屬鈦作為副產物。如此表示電極催化劑層的耗用相當快。

此外由電解前電極之截面 EPMA 分析，發現於全部電極，假設加熱係於同溫進行，於金屬鈦基材端將接觸電極催化劑層之界面，生成異常高溫氧化物層，該異常高溫氧化物層厚度比尋常高溫氧化膜極端更厚。當進行電解時，此種異常高溫氧化物層比實施例 1 形成於鈦基材上之高溫氧化膜造成顯著脆變與腐蝕。特別以 600°C 或以下為例，觀察得均勻溶蝕。考慮於尋常烤乾溫度烤乾電極催化劑，於實施例 1 鈦基材形成的高溫氧化膜可抑制此種異常高溫氧化物層的形成。

(實施例 2)

各 8 片共厚 3 毫米之一般工業用鈦板表面藉 20 號鋁氧粒子噴砂粗化，然後浸泡於沸騰 20% 鹽酸清潔，來準備電極基材 (實施例 2-1 至 2-8)。

首先，於形成基材之高溫氧化膜之前，實施例 2-1 至 2-6 六片電極基材各以 JP-B-60-21232 實施例 1 所述之含 10 克 / 升鈮之氯化鈮 $TaCl_5$ 之 10% 鹽酸溶液作為塗覆溶液塗覆一次，來形成高溫氧化膜。乾燥後，所得基材由室溫以約 5°C / 分鐘速率於空氣中升高溫度，於表 3 所示規定條件下加熱處理，然後接受爐冷卻，來獲得高溫氧化膜於鈦基材上。

由此高溫氧化膜之 X 光繞射分析可知，除了基材之金屬鈦外，無可避免地生成 TiO_2 (金紅石型) 繞射峰作為其氧化

物，由塗覆層形成 Ta_2O_5 ，以及 Ti_3O 考慮存在於高溫氧化膜與基材間之界面。

另外，於形成基材之高溫氧化膜之前，實施例 2-7 及 2-8 兩片電極基材分別以含 10 克/升鉬之氯化鉬 $MoCl_5$ 10% 鹽酸溶液作為塗覆溶液塗覆一次，來形成高溫氧化膜。所得基材由室溫以約 $5^\circ C$ /分鐘速率接受溫度升高，到達溫度 $650^\circ C$ 經歷維持時間 45 分鐘或 3 小時進行加熱處理，然後接受爐冷卻，來獲得高溫氧化膜於鈦基材上。

由此高溫氧化膜之 X 光繞射分析，除了金屬鈦之外，無可避免地形成 TiO_2 (金紅石型) 繞射峰作為其氧化物，及 Ti_3O 被視為存在於高溫氧化膜與基材間之界面。但為識別氧化膜。考慮因氧化膜 MoO_3 具有熔點 $795^\circ C$ ，及其於 $650^\circ C$ 之蒸氣壓高，故於烤乾過程中氣化。如後述比較例 3-2 進行 $500^\circ C$ 之烤乾時可觀察到來自於氧化膜 MoO_3 之獨特繞射峰。

含 70 克/升鉍之氯化鉍及含 30 克/升鉍之氯化鉍之 10% 鹽酸混合物塗覆於有此種高溫氧化膜形成於其上之鈦基材上，經乾燥然後於維持於 $500^\circ C$ 之蒙孚爐烤乾 10 分鐘。此項操作重複 12 次，來準備 8 片電極，電極各自包含含約 12 克/平方米鉍之氧化鉍與氧化鉍之混合氧化物作為電極催化劑。

各電極於 150 克/升硫酸水溶液於 $60^\circ C$ 電流密度 3 安培/平方厘米同時使用鉑板作為陰極，測試電解壽命。電池電壓增高 1 伏特之時間點判定為電極壽命。各電極壽命顯示

於表 3。

證實全部電極皆可維持穩定電解，可使用 1,300 小時或更久，其電解壽命測試值係對應於用於氧產生為主反應之產業電解槽中有足夠效能。

考慮實施例及比較例如後。

於實施例 2-1 至 2-6，其中於塗覆氟化鈦後進行高溫氧化，可見電解壽命比單獨高溫氧化製備之高溫氧化膜之電解壽命長，此等實施例為高溫氧化膜增加氧化鈦防蝕性之實施例，換言之，觀察得加成效果或協同效果。

相反地，於實施例 2-7 及 2-8，其中於塗覆氟化鈦之後進行高溫氧化，雖然可獲得足夠電解壽命，但未觀察得因塗覆氟化鈦所帶來的加成效果或協同效果。但也未觀察得負面影響。

此等條件之電解結果顯示於表 3。

表 3

高溫氧化膜生成條件及電解壽命測試結果

實施例編號 及比較例編 號	溫度 (°C)	時間 (小時)	TiO ₂ 重量 (還原值) (克/平方米)		TiO ₂ 厚度 (還原值) (微米)	電解壽命 (小時)	備註	
			(克/平方 米)	(毫克/平 方厘米)				
實施例 2-1	650	3/4	1.56	0.156	3.89	0.91	4312	塗覆氟化鈦後，進行高溫氧化
實施例 2-2	650	3	2.61	0.261	6.51	1.52	2208	塗覆氟化鈦後，進行高溫氧化
實施例 2-3	650	4	2.84	0.284	7.08	1.66	4287	塗覆氟化鈦後，進行高溫氧化
實施例 2-4	650	8	3.66	0.366	9.13	2.14	2327	塗覆氟化鈦後，進行高溫氧化
實施例 2-5	650	16	4.18	0.418	10.44	2.44	2680	塗覆氟化鈦後，進行高溫氧化
實施例 2-6	700	4	4.71	0.471	11.77	2.76	2444	塗覆氟化鈦後，進行高溫氧化
實施例 2-7	650	3/4	1.40	0.140	3.51	0.82	3184	塗覆氟化鈦後，進行高溫氧化
實施例 2-8	650	3	2.64	0.264	6.60	1.55	2422	塗覆氟化鈦後，進行高溫氧化
比較例 3-1	500	1/6	0.07	0.007	0.17	0.04	673	塗覆氟化鈦後，進行高溫氧化
比較例 3-2	500	1/6	0.08	0.008	0.20	0.05	289	塗覆氟化鈦後，進行高溫氧化

雖然所得氧化鈦具有淨重約 0.05 克/平方米，但塗覆氟化鈦以及隨後高溫氧化後之重量增加比單純鈦基材之高溫

氧化膜之重量增加小。估計鈦基材之氧化受到氧化鈮之抑制。至於氧化鈮，考慮雖然氧化鈮於 650°C 或以上之高溫氧化時氣化，但氧化鈮於其仍然保有期間可發揮相當作用。
(比較例 3)

試樣係以實施例 2 之相同方式製備，但於塗覆塗覆溶液及乾燥後，於到達溫度 500°C 維持時間 10 分鐘典型加熱處理，接著為爐冷卻來獲得鈦基材之高溫氧化膜，然後接受電解壽命測試。於比較例 3-1，於塗覆氧化鈮之後，試樣接受加熱氧化；於比較例 3-2，於塗覆氧化鈮之後試樣接受加熱氧化。比較例 3-1 之鈦基材之增重為 0.07 克/平方米，比較例 3-2 之鈦基材增重為 0.08 克/平方米。

此等電極，電池電壓在短時間內快速升高。

此等條件及電解結果顯示於表 3。

(實施例 3)

共 3 片厚 3 毫米之一般工業用鈦板表面使用 20 號鋁氧粒子噴砂粗化，然後浸泡於沸騰 20% 鹽酸清潔，來製備共 3 片電極基材。

基材之一係以注入量 1×10^{16} 離子/平方厘米於注入能 45 keV 而被注入鈮(實施例 3-1)；另一基材以注入量 1×10^{17} 離子/平方厘米於注入能 45 keV 被注入鈮(實施例 3-2)。又另一基材接受鈮及鎳之複合離子注入，以 1×10^{17} 離子/平方厘米注入量於注入能 45 keV 首先被注入鈮離子，然後以 5×10^{16} 離子/平方厘米注入量於注入能 50 keV 被注入鎳離子(實施例 3-3)。

試樣使用透射電子顯微鏡進行晶體結構分析。於鈮離子注入基材，分別觀察得因注入鈮離子作為 β 相穩定元素造成之 α 相金屬鈮繞射環及 β 相繞射環。相反地，於注入鈮與鎳複合離子之基材，除了 α 相及 β 相金屬鈮之外觀察得金屬間化合物 Ti_2Ni 之繞射環。但未觀察得金屬鎳及鎳-鈮金屬間化合物如 Ni_3Ta 。可考慮此等基材之表層分別係由鈦-鈮合金及鈦-鈮-鎳合金製成。

此外，三片基材由室溫以約 $5^\circ C$ /分鐘速率於空氣中接受溫度升高，以到達溫度 $650^\circ C$ 維持時間3小時接受加熱處理，接著接受爐冷卻，來獲得鈦基材之高溫氧化膜。鈦基材重量的增加分別為 2.79 克/平方米(實施例3-1)、 2.36 克/平方米(實施例3-2)、及 2.34 克/平方米(實施例3-3)。

此等試樣藉X光繞射分析。由注入鈮離子基材，觀察得金屬鈮為基材之繞射峰，無可避免地形成 TiO_2 (金紅石型)作為其氧化物、 Ta_2O_5 及 Ti_3O 被視為存在於高溫氧化膜與基材間之界面。相反地，於注入鈮與鎳組成離子之基材，除了繞射峰之外也觀察得 $NiTiO_3$ 造成之些微峰。

含 70 克/升鈮之氯化鈮及含 30 克/升鈮之氯化鈮之 10% 鹽酸混合液塗覆於帶有此種高溫氧化膜形成於其上之鈦基材上，經乾燥然後於維持於 $500^\circ C$ 之蒙孚爐烤乾 10 分鐘。此項操作重複 12 次來製備電極，電極各自包含含約 12 克/平方米鈮之氯化鈮及氧化鈮混合氧化物作為電極催化劑之電極。

各電極於電流密度 3 安培/平方厘米於 $60^\circ C$ 使用鉑板作

為陰極：於 150 克 / 升 硫酸水溶液接受電解壽命測試。於電池電壓升高 1 伏特之時間點判定為電極壽命。

證實全部電極可維持穩定電解，可使用 1,300 小時或以上，電解壽命測試值係對應於於氧生成為主反應之工業電解槽中可發揮充分效能。

當表面附近已經藉離子注入而合金化之金屬鈦基材接受高溫氧化處理作為後處理時，依據注入元素種類及注入元素量，對電解壽命造成不同影響。

例如以注入鈮離子為例，如實施例 3-1 及比較例 4-1，其中鈮離子含量低，高溫氧化處理大為有效。相反地，如實施例 3-2 及比較例 4-2 所示，當鈮離子含量高，即使未接受高溫氧化處理，原先仍可獲得足夠電解壽命，其效果為限制性或加成性。

相反地，於注入鈮及鎳之複合離子時，初期階段存在有 Ti_2Ni ，其對陽極之電解阻抗差，且被轉成 $NiTiO_3$ ，其對高溫氧化的防蝕性不良，結果獲得高溫處理壽命大為延長。考慮以細小粒狀存在之 $NiTiO_3$ 為含括於高溫氧化膜且被隔開，因而可抑制不良影響。此乃高溫氧化膜之效果之一。

此等條件及電解結果顯示於表 4。

表 4

高溫氧化膜(中間層)生成條件及電解壽命試驗結果

實施例編號及比較例編號	離子注入條件			基材之高溫氧化(後處理)						電解壽命 (小時)
	注入元素	注入量	注入能	溫度	時間	藉氧化之重量增加		TiO ₂ 重量 (還原值)	TiO ₂ 厚度 (還原值)	
		(離子/平方厘米)	(keV)	(°C)	(小時)	(克/平方米)	(毫克/平方厘米)	(克/平方米)	(微米)	
實施例 3-1	Ta	1x10 ¹⁶	45	650	3	2.79	0.279	6.98	1.63	3192
實施例 3-2	Ta	1x10 ¹⁷	45	650	3	2.36	0.236	5.89	1.38	2963
實施例 3-3	Ta	1x10 ¹⁷	45	650	3	2.34	0.234	5.85	1.37	1635
	Ni	5x10 ¹⁶	50							
比較例 4-1	Ta	1x10 ¹⁶	45	無						594
比較例 4-2	Ta	1x10 ¹⁷	45							2602
比較例 4-3	Ta	1x10 ¹⁷	45							208
	Ni	5x10 ¹⁶	50							

(比較例 4)

以實施例 3-1 至 3-3 之相同方式準備試樣，但實施例 3-1 至 3-3 離子注入後基材就此塗覆以電極催化劑，而未進行高溫氧化處理作為後處理，然後測試電解壽命(循序為比較例 4-1、4-2 及 4-3)。

此等電極(比較例 4-2 除外)，電池電壓於短時間內快速升高。

此等條件之電解結果顯示於表 4。

本發明係有關一種電解電極包含閥金屬或閥金屬合金電極基材，高溫氧化膜藉高溫氧化處理形成於閥金屬或閥金屬合金電極表面，讓重量增加為 0.5 克/平方米或以上且較佳為 0.67 克/平方米或以上，本發明也係關於形成於高溫氧化膜表面之電極催化劑層及關於其製造方法。

經由於氧化氣氛加熱處理閥金屬或閥金屬合金電極基材來形成高溫氧化膜，其具有重量增加為 0.5 克/平方米或以上，或還原成為二氧化鈦時為 1.25 克/平方米或以上，

其電子傳導性差，以及進一步藉塗覆熱分解法烤乾於高溫氧化膜上之電極催化劑層，結果提高電子傳導性，來獲得可於產業水平流過大量電流之電解用電極。

此種高溫氧化膜之防蝕性佳、薄、可牢固熔接於電極基材。如此高溫氧化膜可保護電極基材不接觸腐蝕性電解質及電解反應，可利用氧化物-氧化物熔接而確切支持電極催化劑。如此可有效應用電極催化劑於催化劑層。

熟諳技藝人士進一步顯然易知可對前文顯示及說明之本發明之形式及細節上做多項修改。意圖此等變化係涵蓋於隨附之申請專利範圍之精髓及範圍。

本案係基於日本專利申請案第 2003-136832 號，申請日 2002 年 5 月 15 日，其揭示以引用方式併入此處。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示根據本發明之電解用電極之一具體例之構想圖。

圖 2 顯示實施例及比較例所得高溫氧化膜重量增加與電解壽命間之關係圖。

圖 3 為實施例 1 至 7 之電極試樣之截面 SEM 相片，放大倍率約 5,000 倍。

(元件符號說明)

- 1 電極基材
- 2 中間層
- 3 電極催化劑層

伍、中文發明摘要：

提供一種具有一中間層之電解用電極，該電極具有比習知電解用電極更佳之耐濕性及防蝕性以及更長之電解壽命，及提供可流動工業級之大電流量及該電解用電極之製造方法。該電解用電極包括閥金屬及閥金屬合金電極基材，於該基材表面上係藉氧化形成有一高溫氧化膜，其係塗覆以電極催化劑。該高溫氧化膜整合該電極基材，因而增強抗濕性。此外，經由加熱高溫氧化膜連同電極催化劑，可改性中間層之非電子傳導性，讓其可流過更大量電流。

陸、英文發明摘要：

An electrolytic electrode having an interlayer having more excellent peeling resistance and corrosion resistance and longer electrolytic life than conventional electrolytic electrodes and capable of flowing a large amount of current at the industrial level and process of producing the same are provided. The electrolytic electrode includes a valve metal or valve metal alloy electrode substrate on the surface of which is formed a high-temperature oxidation film by oxidation, and which is coated with an electrode catalyst. The high-temperature oxidation film is integrated with the electrode substrate, whereby peeling resistance is enhanced. Further, by heating the high-temperature oxidation film together with the electrode catalyst, non-electron conductivity of the interlayer is modified, thereby making it possible to flow a large amount of current.

拾、申請專利範圍：

1. 一種電解用電極，包含：

一閥金屬或閥金屬合金電極基材，

一高溫氧化膜，係藉高溫氧化處理而形成於閥金屬或閥金屬合金電極表面上，讓其重量之增加為 0.5 克/平方米或以上，以及

一電極催化劑層，其係形成於該高溫氧化膜表面上。

2. 如申請專利範圍第 1 項之電解用電極，其中該重量的增加為 0.67 克/平方米或以上。

3. 一種電解用電極之製造方法，包含：

藉高溫氧化處理形成一高溫氧化膜於一閥金屬或閥金屬合金電極表面上，讓其重量之增加為 0.5 克/平方米或以上（還原成為二氧化鈦為 1.25 克/平方米或以上），以及

形成一電極催化劑層於該高溫氧化膜上。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中提供一電極催化劑層於該高溫氧化膜時，該電極催化劑層係藉塗覆熱分解法製成。

5. 一種電解用電極之製造方法，包含：

藉高溫氧化處理，形成一高溫氧化膜於一閥金屬或閥金屬合金電極表面上，以及

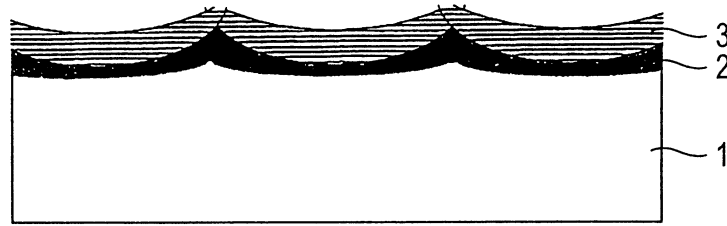
形成一電極催化劑層於該高溫氧化膜上，其中當形成該高溫氧化膜時，該高溫氧化膜重量的增加為至少於空氣中於加熱溫度 600°C 維持 1 小時時間所形成之閥金屬或閥金屬合金電極基材之高溫氧化膜重量之增加。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中提供一電極催化劑層於該高溫氧化膜時，該電極催化劑層係藉塗覆熱分解法製成。

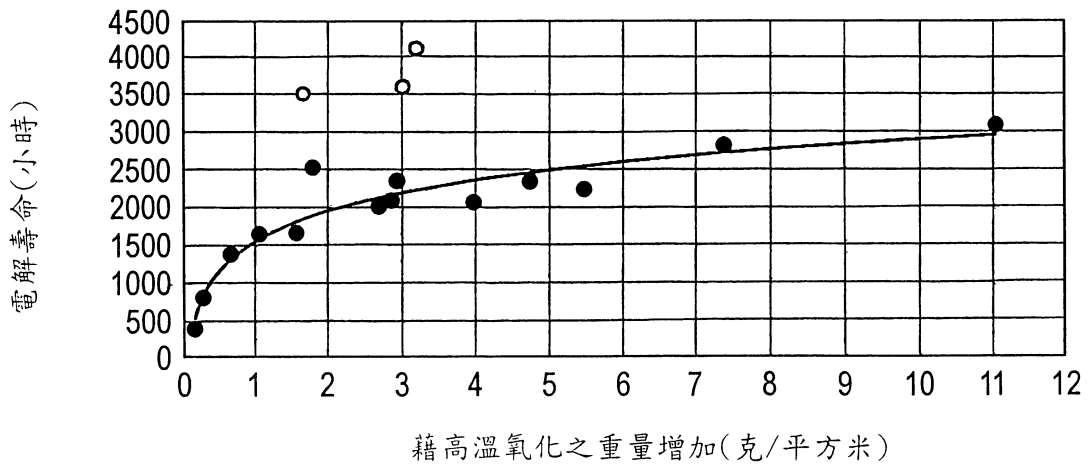
I263701

拾壹、圖式：

1



2



柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 1 電極基板
- 2 中間層
- 3 電極催化劑層

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無