



(21)申請案號：101111213

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 30 日

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

(30)優先權：2011/05/03 義大利 MI2011A000735

(71)申請人：第諾拉工業公司(義大利) INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (IT)  
義大利(72)發明人：畢翠斯 瑪麗安娜 BRICHESE, MARIANNA (IT) ; 安托茲 安東尼奧羅倫佐  
ANTOZZI, ANTONIO LORENZO (IT) ; 卡黛拉拉 艾利斯 CALDERARA, ALICE  
(IT)

(74)代理人：陳詩經

(56)參考文獻：

CN 101522952A

US 5358889A

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 13 頁

(54)名稱

電解法中陰極釋氫用之電極及其製法

ELECTRODE FOR ELECTROLYTIC PROCESSES AND METHOD OF MANUFACTURING  
THEREOF

(57)摘要

本發明係關於電解法用之電極，尤指適於工業電解法中釋氫用之陰極，包括金屬基材，塗佈外部觸媒層，含結晶性氧化鈳，具有高度排序性金紅石型結構，有 Ru-Ru 和 Ru-O 鍵長度，其特徵為，Debye-Waller 因數在臨界值以下。外部觸媒層可含稀土氧化物，諸如鐳。電極亦包括內部鉑質觸媒薄層，對意外電流反向事件有增進保護作用。

The invention relates to an electrode for electrolytic processes, particularly to a cathode suitable for hydrogen evolution in an industrial electrolysis process comprising a metal substrate coated with an external catalytic layer containing crystalline ruthenium oxide having a highly ordered rutile-type structure with Ru-Ru and Ru-O bond length characterised by a Debye-Waller factor lower than a critical value. The catalytic outer layer may contain rare earth oxides, such as praseodymium. The electrode may also comprise an internal catalytic thin layer platinum-based, which gives an enhanced protection against accidental current reversal events.

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於電解法所用電極，尤指工業電解法中適於釋放氫氣用之陰極，及其製法。

### 【先前技術】

本發明係關於電解法所用電極，尤指工業電解法中適於釋氫之陰極。鹼式塩水之電解，同時生產氫和鹼，以及次氯酸塩和氯酸塩之電化製法，是陰極釋氫的工業電解應用上最典型例，但電極不限於任何特殊應用。在電解法之產業上，競爭關聯到若干因數，主要是減少能量消耗，直接涉及製法電壓；此點可評判針對降低能量消耗諸項成因之許多努力，其中計及陰極過電壓。可從抗化學性材料（例如碳鋼）之電極自然獲得，無催化活性之陰極過電壓長期被視為可以接受。在特殊情況下，市場需要愈來愈高的鹼產品濃度，造成使用碳鋼陰極不可行，因有腐蝕問題；此外，因增加能量成本，宜使用觸媒，以方便陰極釋氫。一項可能之解決方案是，使用鎳基材，比碳鋼更具抗化學性，以及鉑質觸媒塗料。此種陰極通常特徵是，可接受之陰極過電壓，然而因使用鉑，成本太高，且操作壽命有限，可能因為塗料對基材粘著性不佳。於觸媒塗料配方添加鈹，可視情形呈多孔性外層，對底層的鉑質觸媒層有保護功用，可得部份改善觸媒塗料在鎳基材上之粘著性；惟此種陰極在工廠故障時，不免產生意外電流反向之後，會遭受嚴重損壞之傾向。

對電流反向容許度之部份改善，可利用二截然不同相組成的塗料，對鎳陰極基材活化而得之，其中第一相包括貴金屬質觸媒，第二相有保護性功用，包括鈹，可視情形與銀混合。此種電極只有在貴金屬相含有高份量鉑，最好充足添加銻之情況，才呈現充分觸媒活性；例如在觸媒相內以較廉價釘取代鉑，會引起明顯更高的陰極過電壓。此外，二截然不同相組成的塗料製造時，需要極其複雜的製程控制，以達成

充分再現性結果。

因此，顯然亟需工業電解製法中的新陰極組成物，尤其是陰極釋氫之電解製法，其特徵為，在通常操作條件，有同等或更高之觸媒活性、較低之總體原料成本、更高之製造再現性，以及同等或更長之使用壽命，和對意外電流反向有更高之容許度。

#### 【發明內容】

本發明諸要旨列在附帶之申請專利範圍。

其一要旨為電解製法用之電極包括金屬基材，例如鎳、銅或碳鋼製成，塗以外部觸媒層，包括 4-40 g/m<sup>2</sup> 結晶性氧化鈦，具有高度順序之金紅石型結構，即 Ru-Ru 和 Ru-O 鍵長度之特徵為 Debye-Waller 因數低於  $2 \times 10^3 \text{ \AA}^{-2}$ 。本發明人等觀察到如此高階程度的金紅石型 RuO<sub>2</sub> 晶體，能夠賦予意外的觸媒活性，和電流反向容許度特徵。

在一具體例中，外部觸媒層又含有 1-10 g/m<sup>2</sup> 稀土類，可視情形為鏷，呈氧化物形式。此優點為，進一步提高對指定鈦負載之電流反向容許度。

在一具體例中，電極又包括內部觸媒層，介置於基材和外部觸媒層之間；內部觸媒層有中庸量之鉑，例如在 0.5 和 2 g/m<sup>2</sup> 之間，呈金屬或氧化物形式。此優點是明顯改進電極對電流反向之容許度，意外地接近以高量純鉑活化的電極特徵，純鉑雖比鈦更堅固，但貴很多。

在一具體例中，金屬基材由鎳網或衝孔片材組成。

另一要旨為上述電極之製法，包括對金屬基材施加鈦不含氯的鈦之乙酸溶液，由硝酸鈦，例如亞硝基硝酸 Ru(III) 出發，可得市售化合物，以式 Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>，或有時以 Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> 表達，表示鈦的平均原子價狀態可稍微偏離 3。此物在一具體例中以 60-200 g/l 溶液存在，優點是容易取得足夠供電極在工業生產需要量。在一具體例中，此方法包括製備鈦溶液，把硝酸鈦攪拌中溶入冰醋酸內，視情形添加硝酸，接

著以濃度在 5 至 20% 重量的乙酸水溶液稀釋；隨即把所得溶液塗佈多次施加於金屬基材，每次塗後在 400-600°C 熱分解，為時在 2 分鐘以上。溶液可例如利用靜電噴霧、塗刷、浸塗或其他已知技術，施加於鎳網、拉張或衝孔之片材。每次塗佈溶液澱積後，基材可經乾燥階段，例如在 80-100°C 經 5-15 分鐘，接著在 400-600°C 熱分解，不少於 2 分鐘，通常在 5-20 分鐘之間。上述濃度經 4-10 塗佈，可澱積鈦約 10-15 g/m<sup>2</sup>。

在一具體例中，施加於基材之前，鈦溶液與稀土溶液混合，後者例如錯，係由硝酸稀土金屬鹽攪拌中溶入冰醋酸內而得，視情形添加硝酸。如此所得鈦溶液濃度可視情形，在施加之前，以 5-20% 重量乙酸溶液適當稀釋。

在一具體例中，於含或不含稀土類的鈦溶液施加之前和隨後分解，本方法包括以多次塗佈施加鈦溶液，再於每次塗佈後，在 400-600°C 熱分解，時間不少於 2 分鐘，此鈦溶液係把硝酸鈦或亞硝酸鈦(例如二胺基二硝酸鈦  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ )，在攪拌中溶入冰醋酸內，視情形添加硝酸，隨後以濃度 5-20% 重量的乙酸水溶液稀釋。

本發明人意外觀察到，若使用實質上不含氯的硝酸鹽為基礎之先質來製造，而非先前技術中以  $\text{RuCl}_3$  在鹽酸溶液內組成的通常先質，則做為釋氫用陰極之鈦催化電極，其結晶順序程度，以及連帶活性、使用壽命和對電流反向之容許度，均大為提高。本發明不願受到任何特別理論的限制，可能由於在沒有與氯化物之配位鍵存在下，初步形成複合物種類中，鈦原子係與乙酸或羧酸配位子配位之故。在製造電極用之先質溶液內可能存在的氯化物類，必須在熱分解步驟中消除；從形成中的晶體晶格除去如此龐大離子，可能會產生彎曲，降低其順序程度。

#### 【實施方式】

本發明人等所得某些最重要結果，列於如下實施例，惟

並非限制本發明之界域。

### 實施例 1

取相當於 100 公克 Ru 的  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  量，溶入 300 毫升冰醋酸內，添加數毫升濃硝酸。把溶液攪拌 3 小時，保持溫度  $50^\circ\text{C}$ 。再以 10% 重量乙酸，把溶液調至 500 毫升容量（即為鈦溶液）。

另外取相當於 100 公克 Pr 的  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_2$  量，溶入 300 毫升冰醋酸內，添加數毫升濃硝酸。把溶液攪拌 3 小時，保持溫度  $50^\circ\text{C}$ 。再以 10% 重量乙酸，把溶液調至 500 毫升容量（即為稀土溶液）。

取 480 毫升鈦溶液與 120 毫升稀土溶液混合，攪拌 5 分鐘。所得溶液以 10% 重量乙酸調至 1 公升（即為先質）。

尺寸為  $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 0.89\text{ mm}$  之鎳網 200，經噴金剛砂處理，以 20% HCl 在  $85^\circ\text{C}$  蝕刻 2 分鐘，在  $500^\circ\text{C}$  熱退火 1 小時。再接續刷塗 6 次施加先質，每次塗後，在  $80\text{-}90^\circ\text{C}$  進行乾燥處理 10 分鐘，在  $500^\circ\text{C}$  熱分解 10 分鐘，直到獲得澱積  $11.8\text{ g/m}^2$  Ru 和  $2.95\text{ g/m}^2$  Pr。

樣本經效能測試，顯示在  $3\text{ kA/m}^2$ ，於 33% NaOH 內釋氫下，在溫度  $90^\circ\text{C}$ ，電阻降校正過之初期陰極電位為  $-924\text{ mV/NHE}$ ，表示優異的觸媒活性。

同一樣本隨即以  $10\text{ mV/s}$  掃描率，經循環電位測定，在  $-1$  至  $+0.5\text{ V/NHE}$  範圍；25 次循環後，陰極電位為  $-961\text{ mV/NHE}$ ，表示優異的電流反向容許度。

### 實施例 2

取相當於 100 公克 Ru 的  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  量，溶入 300 毫升冰醋酸內，添加數毫升濃硝酸。把溶液攪拌 3 小時，保持溫度  $50^\circ\text{C}$ 。再以 10% 重量乙酸，把溶液調至 1 公升容量（即為先質）。

尺寸為  $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 0.89\text{ mm}$  之鎳網 200，經噴金剛砂處理，以 20% HCl 在  $85^\circ\text{C}$  蝕刻 2 分鐘，在  $500^\circ\text{C}$  熱退火 1

小時。再接續刷塗 7 次施加上述所得先質，每次塗後，在 80-90°C 進行乾燥處理 10 分鐘，在 500°C 熱分解 10 分鐘，直到獲得澱積  $12 \text{ g/m}^2 \text{ Ru}$ 。

樣本經效能測試，顯示在  $3 \text{ kA/m}^2$ ，於 33% NaOH 內釋氫下，在溫度 90°C，電阻降校正過之初期陰極電位為 -925 mV/NHE，表示優異的觸媒活性。

同一樣本隨即以  $10 \text{ mV/s}$  掃描率，經循環電位測定，在 -1 至 +0.5 V/NHE 範圍；25 次循環後，陰極電位為 -979 mV/NHE，表示優異的電流反向容許度。

### 實施例 3

取相當於 50 公克 Pt 的  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$  量，溶入 200 毫升冰醋酸內。溶液攪拌 3 小時，保持溫度 50°C，再以 10% 重量乙酸調至 500 毫升容量（即為鉑溶液）。

取相當於 100 公克 Ru 的  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  量，溶入 300 毫升冰醋酸內，添加數毫升濃硝酸。把溶液攪拌 3 小時，保持溫度 50°C。再以 10% 重量乙酸，把溶液調至 500 毫升容量（即為鈦溶液）。

另外取相當於 100 公克 Pr 的  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_2$  量，溶入 300 毫升冰醋酸內，添加數毫升濃硝酸。把溶液攪拌 3 小時，保持溫度 50°C。再以 10% 重量乙酸，把溶液調至 500 毫升容量（即為稀土溶液）。

取 480 毫升鈦溶液與 120 毫升稀土溶液混合，攪拌 5 分鐘。所得溶液以 10% 重量乙酸調至 1 公升（即為先質）。

尺寸為  $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 0.89 \text{ mm}$  之鎳網 200，經噴金剛砂處理，以 20% HCl 在 85°C 蝕刻 2 分鐘，在 500°C 熱退火 1 小時。

僅刷塗一次，施加鉑溶液，得  $0.9 \text{ g/m}^2 \text{ Pt}$ ，然後接續刷塗 5 次施加鈦和鐳先質，每次塗後，在 80-90°C 進行乾燥處理 10 分鐘，在 500°C 熱分解 10 分鐘，直到獲得澱積  $7.8 \text{ g/m}^2 \text{ Ru}$  和  $1.95 \text{ g/m}^2 \text{ Pr}$ 。

樣本經效能測試，顯示在  $3 \text{ kA/m}^2$ ，於 33% NaOH 內釋氫下，在溫度  $90^\circ\text{C}$ ，電阻降校正過之初期陰極電位為  $-922 \text{ mV/NHE}$ ，表示優異的觸媒活性。

同一樣本隨即以  $10 \text{ mV/s}$  掃描率，經循環電位測定，在  $-1$  至  $+0.5 \text{ V/NHE}$  範圍；25 次循環後，陰極電位為  $-940 \text{ mV/NHE}$ ，表示優異的電流反向容許度。

#### 比較例 1

尺寸為  $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 0.89 \text{ mm}$  之鎳網 200，經噴金剛砂處理，以 20% HCl 在  $85^\circ\text{C}$  蝕刻 2 分鐘，在  $500^\circ\text{C}$  熱退火 1 小時。網經活化，係刷塗濃度  $96 \text{ g/l}$  的  $\text{RuCl}_3$  硝酸溶液，每次塗後，在  $80\text{-}90^\circ\text{C}$  進行乾燥處理 10 分鐘，在  $500^\circ\text{C}$  熱分解 10 分鐘，直到澱積  $12.2 \text{ g/m}^2 \text{ Ru}$ 。

樣本經效能測試，顯示在  $3 \text{ kA/m}^2$ ，於 33% NaOH 內釋氫下，在溫度  $90^\circ\text{C}$ ，電阻降校正過之初期陰極電位為  $-942 \text{ mV/NHE}$ ，表示平凡的觸媒活性。

同一樣本隨即以  $10 \text{ mV/s}$  掃描率，經循環電位測定，在  $-1$  至  $+0.5 \text{ V/NHE}$  範圍；25 次循環後，陰極電位為  $-1100 \text{ mV/NHE}$ ，表示中等的電流反向容許度。

#### 比較例 2

取相當於 100 公克 Ru 的  $\text{RuCl}_3$  量，溶入 300 毫升冰醋酸內，添加數毫升濃硝酸。把溶液攪拌 3 小時，保持溫度  $50^\circ\text{C}$ 。再以 10% 重量乙酸，把溶液調至 500 毫升容量（即為鈎溶液）。

另外取相當於 100 公克 Pr 的  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_2$  量，溶入 300 毫升冰醋酸內，添加數毫升濃硝酸。把溶液攪拌 3 小時，保持溫度  $50^\circ\text{C}$ 。再以 10% 重量乙酸，把溶液調至 500 毫升容量（即為稀土溶液）。

取 480 毫升鈎溶液與 120 毫升稀土溶液混合，攪拌 5 分鐘。所得溶液以 10% 重量乙酸調至 1 公升（即為先質）。

尺寸為  $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 0.89 \text{ mm}$  之鎳網 200，經噴金剛

砂處理，以 20% HCl 在 85°C 蝕刻 2 分鐘，在 500°C 熱退火 1 小時。再接續刷塗 7 次施加先質，每次塗後，在 80-90°C 進行乾燥處理 10 分鐘，在 500°C 熱分解 10 分鐘，直到獲得澱積 12.6 g/m<sup>2</sup> Ru 和 1.49 g/m<sup>2</sup> Pr。

樣本經效能測試，顯示在 3 kA/m<sup>2</sup>，於 33% NaOH 內釋氫下，在溫度 90°C，電阻降校正過之初期陰極電位為 -932 mV/NHE，表示良好觸媒活性。

同一樣本隨即以 10 mV/s 掃描率，經循環電位測定，在 -1 至 +0.5 V/NHE 範圍；25 次循環後，陰極電位為 -1080 mV/NHE，表示中等的電流反向容許度。

### 比較例 3

取相當於 100 公克 Ru 的 Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 量，溶入 500 毫升的 37% 容量鹽酸內，添加數毫升濃硝酸。把溶液攪拌 3 小時，保持溫度 50°C。再以 10% 重量乙酸，把溶液調至 500 毫升容量（即為鈦溶液）。

另外取相當於 100 公克 Pr 的 Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 量，溶入 500 毫升的 37% 容量鹽酸內，添加數毫升濃硝酸。把溶液攪拌 3 小時，保持溫度 50°C（即為稀土溶液）。

取 480 毫升鈦溶液與 120 毫升稀土溶液混合，攪拌 5 分鐘。所得溶液以 1N 鹽酸調至 1 公升（即為先質）。

尺寸為 100 mm×100 mm×0.89 mm 之鎳網 200，經噴金剛砂處理，以 20% HCl 在 85°C 蝕刻 2 分鐘，在 500°C 熱退火 1 小時。再接續刷塗 7 次施加先質，每次塗後，在 80-90°C 進行乾燥處理 10 分鐘，在 500°C 熱分解 10 分鐘，直到獲得澱積 13.5 g/m<sup>2</sup> Ru 和 1.60 g/m<sup>2</sup> Pr。

樣本經效能測試，顯示在 3 kA/m<sup>2</sup>，於 33% NaOH 內釋氫下，在溫度 90°C，電阻降校正過之初期陰極電位為 -930 mV/NHE，表示良好觸媒活性。

同一樣本隨即以 10 mV/s 掃描率，經循環電位測定，在 -1 至 +0.5 V/NHE 範圍；25 次循環後，陰極電位為 -1090

mV/NHE，表示中等的電流反向容許度。

#### 實施例 4

實施例 1 和比較例 1 所得電極，以 X 射線吸收，XANES (X 射線吸收近邊緣結構) 和 EXAFS (延長 X 射線精細結構) 顯微鏡檢定。二樣本之 XANES 光譜品質上看來相似，但不一致，顯示短範圍結構差異。

相對應 EXAFS 光譜顯示事實上雖然呈現同樣金紅石型基本結構 (即單純四角晶格，其中鈦原子被位在八面體頂點的 6 個氧原子所包圍，而氧原子則被按照平面三角配位的 3 個鈦原子所包圍)，但仍可看出一些重大差異。

提供以鈦原子為中心的八面結構內部資訊之第一配位球體內推法，顯示實施例 1 樣本之配位數多麼接近理論值，而比較例 1 呈現多加二氧原子，表示由於晶格內有  $H_2O$ ，故有非晶形 Ru-OH 或  $RuOH_2$  相存在。相對應 Debye-Waller 因數顯示實施 1 樣本的級數程度高很多，可參見下表 1：

表 1

樣本	r (Å)	n (原子數)	$\sigma^2 \cdot 10^{-3}$ (Å <sup>2</sup> )
實施例 1	1.96	6.24	1.2
比較例 1	1.97	7.78	4.2
金紅石(理論值)	1.98	6	

第二球體之內推法賦予有關 Ru-Ru (a 和 b 相對於單純四面晶格之二不同側面) 和 Ru-O 鍵之資訊。在此情況下，所得資料顯示實施例和比較例之樣本，在 Ru-Ru 鍵長度方面，如何有些微差異 (彼此之間，以及與理論模型之間)，而 Ru-O 鍵則實施例遠比比比較例為長 (表 2)。此暗示由 Debye-Waller 因數明顯證明的扭曲程度，基本上要歸因於氧原子亂序。

表 2

樣本	鍵	r (Å)	n (原子數)	$\sigma \cdot 10^{-3} (\text{Å}^{-2})$
實施例 1	Ru-Ru (a)	3.12	1.34	1
	Ru-Ru (b)	3.54	4.24	
	Ru-O	3.77	8	1.5
比較例 1	Ru-Ru (a)	3.10	0.94	3.4
	Ru-Ru (b)	3.56	3.32	
	Ru-O	3.87	8	5.2
金紅石(理論值)	Ru-Ru (a)	3.11	2	
	Ru-Ru (b)	3.55	8	
	Ru-O	3.69	8	

上面列報是對大量樣本進行擴大 EXAFS 測試計劃的最重要資料，相當於按照實施例（完全不含氯化物的環境，變化先質和組成份）和比較例（在基本反應物內有氯化物存在，或在反應環境內呈塩酸形式）製成的類比結構。

在所有情況下，第二配位球體的內推法提供 Debye-Waller 因數，在無氯化物存在下大大低於  $2 \times 10^3 \text{ Å}^{-2}$ （二者均為 Ru-Ru 和為 Ru-O 鍵），而有氯化物存在下不低於 3（尤其是對 Ru-O 鍵，始終在 4.8 以上）。此外，可證明亂序程度（尤其是對 Ru-O 鍵，參照 Debye-Waller 因數）和電極效能之間有良好相關性，特別是電流反向容許度。

前述無意做為限制本發明，可按不同具體例使用，不違其範圍，而其程度純以所附申請專利範圍為準。

在本案說明書和申請專利範圍內，「包括」及其相似用語，表示並不排除還有其他元素、成份或額外製法步驟存在。

**【圖式簡單說明】**

無。

**【主要元件符號說明】**

無。

# 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：101111213

※申請日：101.3.30

※IPC 分類：C25B 11/08 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

電解法中陰極釋氫用之電極及其製法

ELECTRODE FOR ELECTROLYTIC PROCESSES AND METHOD OF  
MANUFACTURING THEREOF

## 二、中文發明摘要：

● 本發明係關於電解法用之電極，尤指適於工業電解法中釋氫用之陰極，包括金屬基材，塗佈外部觸媒層，含結晶性氧化鈦，具有高度排序性金紅石型結構，有 Ru-Ru 和 Ru-O 鍵長度，其特徵為，Debye-Waller 因數在臨界值以下。外部觸媒層可含稀土氧化物，諸如鐳。電極亦包括內部鉑質觸媒薄層，對意外電流反向事件有增進保護作用。

## 三、英文發明摘要：

● The invention relates to an electrode for electrolytic processes, particularly to a cathode suitable for hydrogen evolution in an industrial electrolysis process comprising a metal substrate coated with an external catalytic layer containing crystalline ruthenium oxide having a highly ordered rutile-type structure with Ru-Ru and Ru-O bond length characterised by a Debye-Waller factor lower than a critical value. The catalytic outer layer may contain rare earth oxides, such as praseodymium. The electrode may also comprise an internal catalytic thin layer platinum-based, which gives an enhanced protection against accidental current reversal events.

四、指定代表圖：

- (一)本案指定代表圖為：無。
- (二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

## 七、申請專利範圍：

1.一種電解法中陰極釋氫用之電極，包括金屬基材，塗佈外部觸媒層，含 4 至 40  $\text{g/m}^2$  結晶性氧化鈦，具有金紅石型結構，其 Ru-Ru 和 Ru-O 鍵長度，以 Debye-Waller 因數檢定在  $2 \times 10^3 \text{ \AA}^2$  以下者。

2.如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該外部觸媒層又含 1 至 10  $\text{g/m}^2$  稀土類，呈氧化物形式者。

3.如申請專利範圍第 2 項之電極，其中該稀土類包括氧化鏷者。

4.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之電極，又包括內部觸媒層，含 0.5 至 2  $\text{g/m}^2$  鈷，呈氧化物或金屬形式，介置於該金屬基材和該外部觸媒層之間者。

5.如申請專利範圍第 1、2 或 3 項中任一項之電極，其中該金屬基材係由鎳或鎳合金製成者。

6.如申請專利範圍第 4 項之電極，其中該金屬基材係由鎳或鎳合金製成者。

7.如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項電極之製法，包括如下步驟：

製備鈦溶液，係將硝酸鈦攪拌溶入冰醋酸內，添加硝酸，接著以濃度在 5 和 20% 重量間的乙酸水溶液稀釋；

對金屬基材應用該溶液，每次塗後，在 400-600°C 熱分解，為時不少於 2 分鐘者。

8.如申請專利範圍第 7 項之方法，在該應用步驟之前，又包括如下步驟：

製備稀土溶液，係將至少一種稀土類硝酸鹽攪拌溶入冰醋酸內，添加硝酸；

混合，攪拌該鈦溶液與該稀土溶液；

隨後以濃度在 5 和 20% 重量間的乙酸水溶液加以稀釋者。

9.如申請專利範圍第 7 或 8 項之方法，又包括：

製備鉑溶液之步驟，係將硝酸鉑或亞硝酸鉑攪拌溶入冰醋酸內，添加硝酸，隨後以濃度在 5 和 20% 重量間的乙酸水溶液稀釋；

於應用該鉑溶液之前，於該金屬基材應用鉑溶液之步驟，每次塗佈後，在 400-600°C 熱分解，為時不少於 2 分鐘者。