



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： 92137660

※ 申請日期： 92.12.31 ※IPC 分類：C25B11/04, 11/06

壹、發明名稱：(中文/英文)

具低鉑族金屬之電催化性塗膜及由其製得之電極

ELECTROCATALYTIC COATING WITH LOWER PLATINUM
GROUP METALS AND ELECTRODE MADE THEREFROM

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商電技系統公司

ELTECH SYSTEMS CORPORATION

代表人：(中文/英文)

史考特 A 里歐

LLOYD, SCOTT A.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國俄亥俄州查多市第七街100號300室

100 SEVENTH AVENUE, SUITE 300, CHARDON, OHIO 44024,
U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

肯尼斯 L 哈迪

HARDEE, KENNETH L.

住居所地址：(中文/英文)

美國俄亥俄州中原市喬治亞路15818號

15818 GEORGIA RD., MIDDLEFIELD, OH, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

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：

1.美國；2003 年 3 月 24 日；10/395,939

2.

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.美國；2003 年 3 月 24 日；10/395,939

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】

本發明提出一種用於電解水性氯鹼溶液之電解電極及其上之塗膜，該塗膜具有減低量具很少或無閥金屬之鉑族金屬。

【先前技術】

在基材上基本由活性塗膜組成的電極之壽命為塗覆到基材的活性物質之量與電流密度之函數。降低塗膜之量或增加電流密度導致電極更快速失效。通常，電極早期失效可歸因於兩個因素，活性塗膜之損失及溶解，或者，在成膜金屬之例中，為基材之鈍化。有時這些可能同時發生，且在其壽命結束時電極可顯示在塗膜中留下一些活性物質，但基材已鈍化。

迄今為止，對塗膜中活性成分損失及基材鈍化問題的一個普通解決方法為使用較厚塗膜，即，較高活性成分填充量。由若干層(例如，十-二十或更多)活性塗膜塗覆於基材上產生的較厚塗膜顯示有益於具有相同塗料組合物的電極之壽命。解決電極壽命問題的簡單性使較厚塗膜成為一種受歡迎且幾乎普遍的良方。但，塗膜厚度增加意味成本顯著增加，因為塗膜中所用的鉑族金屬之量增加，且由於所施加的較高層數勞動力成本增加。

現已對節省此等塗膜的貴金屬內容物做出很多嘗試，通常用相容性非貴金屬氧化物(如，二氧化錫)(例如，見美國專利第3,776,834號)或錫和銻氧化物(例如，見美國專利第

3,875,043號)部分代替鉑族金屬氧化物。

此外，已嘗試使用閻金屬氧化物與貴金屬塗膜組合。用於此電解方法(如，氯製造方法)的此種陽極揭示於美國專利第4,070,504號。該電極利用具有混合金屬氧化物塗膜(較佳為已用摻雜氧化物摻雜的閻金屬氧化物及鉑族金屬氧化物)之鈦或鈮金屬基材。閻金屬氧化物以大於25莫耳%之量存在於塗膜中。

在各種工業重要的電化學方法中利用析氧電極作為陽極時，電極壽命問題同樣重要，例如，低電流密度析氧方法。在此等方法中，具有鉑族金屬氧化物塗膜的電極用作析氧陽極。已發現此等鉑族金屬氧化物陽極在由此等方法強加的相對困難條件下作用良好(例如，在侵蝕性電解質中至高2-3千安/米²之電流密度)。但，為在此等條件下取得可接受效能。此等電極必須具有相對較高鉑族金屬填充量(例如，大於約12-26克/米²)。但，用已知析氧陽極進行各種試驗已顯示，雖然在此等條件下具有鉑族金屬氧化物之電極操作滿意，但如果操作電流密度增加到5千安/米²或更大，則它們將很快失效。因此，較高填充的簡單方法只意味較高成本，而不為較佳使用壽命。近年來，高速鍍覆(電鍍)技術的快速發展已使問題簡單化。

已自美國專利第3,711,385號瞭解，可使鉑族金屬氧化物之電催化性塗膜薄0.054微米。但實際上已發現，取得可接受壽命需要稍微較厚塗膜。因此，通常將十至二十層適合漆溶液之薄塗膜塗覆到成膜金屬基材且每次加熱，以得到

自漆料之分解組分形成的電催化性塗膜，其漆料每平方米投影電極表面包含約5至20克鉑族金屬氧化物之金屬。

美國專利第4,481,097號揭示一種用具有鉑金屬的共沈積氧化鈦或氧化錫和氧化鈮或氧化鋇之混合物作為電極底層的以氧化鋇或鋇/鈮氧化物塗覆鈦基材製造之析氧陽極。電極活性成分在底層中包括 $1.3\text{克}/\text{米}^2$ 之鉑金屬，而在頂層中包括 $3.0\text{克}/\text{米}^2$ 之氧化鋇。根據該資料，電極在具有 $150\text{克}/\text{升}\text{H}_2\text{SO}_4$ 作為電極質的水性溶液中於 80°C 和 $25\text{千安}/\text{米}^2$ 之電流密度進行的加速壽命檢驗下具有80小時之最大壽命。

但，理想提供用於此用途之電極，該電極具有壽命改良，而不受由高電極材料成本或高製造成本或此等之組合導致的過高成本抵銷。

【發明內容】

現在發現一種在保持高效能同時提供改良壽命之電極塗膜。該塗膜進一步允許減少貴金屬使用量，因此成本更有效。該電極尤其有益於其中氯化物至氯氧化為主要陽極反應之電化學電池。

電極基材可為任何成膜金屬(如鈦、鈮、鋇、鋇、鎢和矽)及包含一或多種此等金屬之合金之片，由於成本原因較佳使用鈦。"成膜金屬"指具有以下性能之金屬或合金，即該金屬或合金在電解質(其中經塗覆陽極係隨後操作)中作為陽極連接時，快速形成鈍化氧化物薄膜，此薄膜保護下面的金屬不受電解質腐蝕，亦即，通常稱為"閥金屬"的該等金屬及合金以及包含閥金屬但在相同條件下形成非鈍化陽

極性表面氧化物薄膜之合金(例如，Ti-Ni、Ti-Co、Ti-Fe及Ti-Cu)。可用鈦或其他成膜金屬之板、棒、管、線或編織線及多孔網(expanded mesh)作為電極基材。亦可在導電芯上使用鈦或其他成膜金屬包層。亦可以同樣方式用稀漆溶液表面處理多孔燒結鈦。

對於大多數應用，基材應由蝕刻或噴砂或其組合粗糙化，但在某些例中，可簡單使基材淨化，這給予很光滑電極表面。或者，成膜金屬基材可具有成膜金屬氧化物之預塗覆表面薄膜，在施加活性塗膜期間，預塗覆的表面薄膜可受塗料溶液中的腐蝕劑(例如，HCl)侵蝕，並作為完整表面薄膜之部分重組。

本發明之電解方法特別用於製造氯的氯-鹼工業。在用於此方法時本文所述的電極實質上總是用作陽極。因此，在本文中，在本發明提及電極時通常使用"陽極"，但這簡單為了便利，且不應作為限制本發明理解。

電極所用金屬廣泛指任何可塗覆金屬。為特別施加電催化性塗膜，金屬可為鎳或錳，但最多總為閥金屬，包括鈦、鈮、鋁、銦及鈮。對強度、抗腐蝕和利用性特別有利的鈦。除正常利用的單質金屬自身外，適合基材之金屬包括金屬合金及金屬間混合物以及陶瓷和金屬陶瓷，如包含一或多種閥金屬。例如，鈦可與鎳、鈷、鐵、錳或銅形成合金。更確切而言，5級鈦可包含至高6.75重量%之鋁及4.5重量%之鈮，6級鈦可包含至高6重量%之鋁及3重量%之錳，7級鈦可包含至高0.25重量%之鈮，10級鈦可包含10至13重量

%加上4.5至7.5重量%之鋅等。

使用單質金屬最特別指在其正常利用條件下的金屬，即，具有較少量雜質。因此，對於特別有利的金屬(例如，鈦)，可使用各種級別的金屬，包括其中其他成分可為合金或合金與雜質者。鈦的級別已在ASTM B 265-79中詳述的鈦標準規範中更明確闡明。由於為特別有利的金屬，為便利起見，在提到電極基材所用的金屬時經常指鈦。

不考慮所選擇的金屬及電極基材形式，在塗覆塗料組合物前，電極基材最佳為淨化表面。這可由用於取得潔淨金屬表面的任何處理獲得，包括機械淨化。亦可用脫脂的常用淨化步驟(化學或電解)或其他化學淨化操作達到這一優點。在基材製備包括退火且金屬為1級鈦時，可使鈦在至少約450°C之溫度退火至少約15分鐘時間，但大部分經常最佳在更高退火溫度，例如，600°C至875°C。

在已獲得潔淨表面或經製備及淨化的表面時，可有利獲得表面粗糙度。這將由以下方法取得，包括金屬之晶粒間蝕刻、電漿噴射應用(噴射應用可為微粒狀閥金屬或陶瓷氧化物顆粒或二者)及金屬表面之尖銳砂粒噴砂，隨後表面處理，以除去嵌入的砂及/或使表面淨化。

蝕刻利用足夠活性蝕刻溶液展示表面粗糙度及/或表面形態，包括可能的腐蝕性晶粒間界侵蝕。一般蝕刻溶液為酸溶液。此等可由鹽酸、硫酸、高氯酸、硝酸、草酸、酒石酸和磷酸及其混合物(例如，王水)提供。可用的其他蝕刻劑包括苛性蝕刻劑，如氫氧化鉀/過氧化氫之溶液或氫氧化

鉀與硝酸鉀之熔融物。在蝕刻後，然後可使經蝕刻的金屬表面經過清洗及乾燥步驟。由蝕刻適當製備表面已更充分描述於美國專利第5,167,788號，此專利係以引用之方式併入本文中。

在用於適合粗化金屬表面的電漿噴射中，物質以微粒形式施加，如熔化的金屬滴。在此電漿噴射中，如用於噴射金屬，金屬熔融並以電漿流噴射，電漿流藉由用電弧在惰性氣體中加熱到高溫產生，惰性氣體如氫或氮，且視需要包含少量氫。在本文中，利用"電漿噴射"應懂得，雖然較佳利用"電漿噴射"，但該術語包括一般性熱噴射，如磁流體動力噴射、火焰噴射及電弧噴射，所以，噴射可簡單稱為"熔融噴射"或"熱噴射"。

所用微粒物質可為閥金屬或其氧化物，例如氧化鈦、氧化鈮及氧化鈮。亦可考慮熔融噴射鈦酸鹽、尖晶石、磁鐵礦、氧化錫、氧化鉛、氧化錳及鈣鐵礦。亦可考慮用各種添加劑摻雜所噴射的氧化物，包括離子型式的摻雜劑，如鈮或錫或銮。

亦可考慮組合使用此等電漿噴射應用與蝕刻基材金屬表面。或者，電極基材可首先由噴砂製備，如上所討論，隨後可或不蝕刻。

亦發現，適當粗化的金屬表面可由用尖砂特殊噴砂且視需要隨後除去表面嵌入的砂獲得。通常包含角狀顆粒的砂將切割金屬表面，而不是敲擊表面。用於此用途的可用砂包括沙、氧化鋁、銅及碳化矽。可在噴砂後用蝕刻或其他

處理除去嵌入的砂及/或淨化表面，如水流鼓風處理(water blasting)。

自前述應懂得，可隨後通過各種操作進行表面處理，這在塗覆前提供預處理，例如，上述電漿噴射閥金屬氧化物塗料。其他預處理亦可能有用。例如，可考慮使表面經過氫化或氮化處理。現已提出在用電化學活性物質塗覆前，由在空氣中加熱基材或陽極性氧化基材提供氧化物層，如美國專利第3,234,110號中所述。現已提出在亞層上沈積電化學活性物質外層作為保護性和導電性中間層。各種以氧化錫為基礎的底層揭示於美國專利第4,272,354號、第3,882,002號及第3,950,240號。亦可考慮如用抗鈍化層製備表面。

在表面製備(可包括提供如上述預處理層)後，然後可使電化學活性塗膜層塗覆到基材薄膜。作為常用電化學活性塗料之代表，一般為自活性氧化物塗料提供者，如鉑族金屬氧化物、磁鐵礦、鐵氧體、鈷尖晶石或混合金屬氧化物塗料。它們可以水為主，如水性溶液，或以溶劑為主，例如，使用醇溶劑。但已發現，按照本發明意圖，較佳塗料組合物溶液一般為由 RuCl_3 和 IrCl_3 及鹽酸組成者，所有均在醇溶液中，且具有或無閥金屬組分存在。亦可考慮利用氯鉍酸 H_2IrCl_6 。應懂得， RuCl_3 可以如 $\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ 之型式使用，可類似利用 $\text{IrCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ 。為了方便，在本文中此等型式一般簡單稱為 RuCl_3 和 IrCl_3 。通常使氯化鈦與氯化鉍一起溶於醇，如異丙醇或丁醇，所有可與或不與少量加入鹽酸組合，

較佳使用正丁醇。

此等塗料組合物應包含足夠鈆成分，以便以100莫耳%塗料之金屬含量計，提供至少約5莫耳%、至高約50莫耳%之鈆金屬，較佳範圍自約15莫耳%至高約35莫耳%鈆。應瞭解，該成分實質上作為氧化物形式存在，對金屬之參考係為便利，特別在提及比例時。

此等塗料組合物應包含足夠Ir成分，以便以100莫耳%鉍和鈆計，提供至少約50莫耳%至高約95莫耳%之鉍金屬，較佳範圍自約50莫耳%至高約75莫耳%鉍。為取得最佳塗膜性能，Ru：Ir之莫耳比係自約1：1至約1：4，較佳比為約1：1.6。

為進一步使塗膜穩定及/或改變陽極效能，可視需要在塗料組合物中包括閥金屬組分。可利用各種閥金屬，包括鈦、鉭、鈮、鋳、鉛、釩、鉬及鎢。閥金屬組分可在或無酸存在下自醇溶劑中的閥金屬醇鹽生成。用於本發明的此等閥金屬醇鹽包括甲醇鹽、乙醇鹽、異丙醇鹽及丁醇鹽。例如，可用乙醇鈦、丙醇鈦、丁醇鈦、乙醇鉭、異丙醇鉭或丁醇鉭。此外，可利用溶解的金屬鹽，且適合無機成分可包括溶於酸或醇溶液中的氯化物、碘化物、溴化物、硫酸鹽、硼酸鹽、碳酸鹽、乙酸鹽及檸檬酸鹽，例如TiCl₃、TiCl₄或TaCl₅。

當存在閥金屬組分時，以100莫耳%塗料之金屬含量計，塗料組合物包含約0.1莫耳%至不大於25莫耳%之閥金屬，較佳組合物包含約5莫耳%至高約15莫耳%之閥金屬。

可考慮由液體塗料組合物塗覆至金屬基材所用的任何方法塗覆所利用的多層塗膜層。此等方法包括浸旋塗及浸洩技術、刷塗、輥塗及噴塗(如，靜電噴塗)。此外，可利用噴塗及組合技術，例如，浸洩與噴塗組合。利用提供電化學活性塗膜所用的上述塗料組合物，輥塗操作可能最為有用。

不考慮塗膜塗覆方法，習慣上重複塗覆步驟，以提供均勻、更高塗膜重量，而不只由一次塗覆調節。但，所施加的塗料之量應足以每側電極基材提供在約 0.05克/米^2 (克/平方米)至約 3.0克/米^2 之鉍含量，較佳約 0.2克/米^2 至約 1.0克/米^2 。

在塗膜塗覆後，將所施加的組合物加熱，以由塗料組合物中存在的前驅體之熱分解製備所得混合氧化物塗膜。以氧化物之金屬計，這製備如上所討論莫耳比的含混合氧化物之混合氧化物塗膜。熱分解所用的加熱在至少約 350°C 之溫度進行至少約3分鐘時間。更通常將所施加的塗膜在至高約 550°C 之溫度加熱不超過約20分鐘時間。適合條件可包括在空氣或氧中加熱。通常，所用加熱技術可為用於熟化金屬基材上的塗膜之技術。因此，可利用烘箱塗覆，包括傳送機烘箱。另外可用紅外熟化技術。在加熱後且在額外塗膜(如在施加額外塗膜組合物塗覆處)之前，通常使經加熱和塗覆的基材冷卻到至少實質環境溫度。特別在所有塗膜組合物塗覆完成後，可利用後烘焙。塗膜所用的典型後烘焙條件可包括自約 400°C 至高約 550°C 之溫度。烘焙時間可自約10分鐘至長約300分鐘變化。

可用(例如)閥金屬氧化物或氧化錫或其混合物之外塗膜層製備對電解質中試劑(例如,有機添加劑)有耐性的陽極。亦可用外塗膜降低溶液中較少種類的氧化速率。外塗膜層一般自溶解的金屬鹽形成,例如,溶於丁醇的 TaCl_5 。在利用二氧化鈦時,可考慮使用此等代替物與摻雜劑。

當氧化錫為所需外塗膜層時,適合前驅體替代物可包括 SnCl_4 、 SnSO_4 或其他無機錫鹽。氧化錫可與摻雜劑使用。例如,可用銻鹽提供銻摻雜劑。其他摻雜劑包括鈈、鉍、鉑、銻和鈹及任何摻雜劑之混合物。

在利用外塗膜層時,在塗覆此等外塗膜後,可理想後烘焙該塗膜層,例如,以如上討論方式。

前文已討論,本發明之塗膜特別用於製造氯和鹼金屬氫氧化物的電解方法中之陽極。但,亦可考慮使此等陽極用於其他製程,如製造氯酸鹽及次氯酸鹽。亦可考慮將本發明之塗膜用於各種製程,包括低電流密度放氧(包括電解冶金)、包括製造印刷電路板之製程、進行有機氧化和還原之製程並用於陰極保護。本發明之電極可用於鋰、鈉和鉀的氯化物、溴化物和碘化物之電解,更一般用於鹵化物之電解、用於在電解條件下經歷分解的其他鹽之電解、用於 HCl 溶液之電解及水之電解。它們一般亦可用於其他用途,如溶解種類的電解氧化或還原,例如,亞鐵離子氧化成鐵離子。

【實施方式】

實例 1

將具有衝孔的約0.025英寸厚且約10×10厘米的未合金1級鈦之平鈦板用氧化鋁噴砂，以取得粗化表面。然後使樣品在18-20%鹽酸之90-95℃溶液中蝕刻25分鐘。

使表1中闡明的塗料組合物塗覆到四個單獨樣品。塗料溶液A-E由加表1中所列量金屬(作為氯化物鹽)到19.2毫升正丁醇和0.8毫升濃HCl之溶液予以製備。塗料溶液F由加表1中所列量Ru和Ir(作為氯化物鹽)及Ti(作為丁醇鈦)到5.3毫升BuOH和0.3毫升HCl之溶液予以製備。在混合溶解所有鹽後，將溶液塗覆到所製備鈦板之單獨樣品。塗膜分層塗覆，且各塗膜係單獨塗覆，使其在110℃乾燥3分鐘，隨後在480℃於空氣中加熱7分鐘。對各樣品共塗3層塗膜。樣品A-C符合本發明。樣品D-F可認作為比較實例。

表 1

樣品	金屬之量(克)			組成(莫耳%)		
	Ru	Ir	Ta	Ru	Ir	Ta
A	0.105	0.2		50	50	
B	0.067	0.201	0.0345	35	55	10
C	0.067	0.83	0.304	10	65	25
D	0.245	0.20		70	30	
E	1.26		2.26	50		50
	Ru	Ir	Ti	Ru	Ir	Ti
F	0.17	0.17	0.359	17	9	75

然後將樣品A-F組在加速試驗中在50℃含150克/升H₂SO₄之電化學電池中於10千安/米²之電流密度作為析氧陽極操

作。每30分鐘收集電池電壓-時間數據。結果作為在所給電壓升高前的經過時間摘要於表II中。

表 II

樣品	組成(莫耳%)				壽命(小時/克/米 ²)(以Ru+Ir計)
	Ru	Ir	Ta	Ti	
A	50	50			398
B	35	55	10		346
C	10	65	25		239
D	70	30			48
E	50		50		1.2
F	17	9		75	19

因此，自表II結果明顯看出，根據本發明製造的樣品相對於比較樣品具有實質增加的壽命，這由電壓顯著增加(>1伏特)前的延長時間證明。

實例 2

製備用於工業氯薄膜電池的約1.5米²陽極，並以由35：55：10莫耳比的Ru：Ir：Ta組成之溶液用溶於正丁醇的氯化物鹽製備及塗覆，且每升溶液具有13.3毫升HCl。總金屬濃度(Ru+Ir+Ta)為15克/升。此溶液分10層塗覆，且各層在約110-150°C乾燥，隨後加熱到480°C歷7分鐘。此陽極片段以12.7×12.7厘米投影網面積切割並安裝於實驗室隔膜氯電池中。此裝置在至高8千安/米²操作295天。Ru和Ir損失小於15%。與之對照，使由15：10：75莫耳%的Ru：Ir：Ti組成的塗膜(類似於實例1中的樣品E)塗覆到實驗室隔膜電池陽

極且以類似方式操作。線上269天後，Ru和Ir損失超過30%。就使用貴金屬而言，本發明之塗膜(35：55：10之Ru：Ir：Ta)具有每公噸所產生的氯0.0015克貴金屬(PM)之平均消耗速率。比較樣品(15：10：75之Ru：Ir：Ti)具有每噸Cl₂ 0.016克PM之平均消耗速率或高於本發明之塗膜10倍的因數。

雖然已根據本專利規定闡明最佳方式及較佳具體實施例，但本發明之範圍不受其限制，而應由附加申請專利範圍限制。

伍、中文發明摘要：

本發明係關於電催化性塗膜及在其上具有塗膜之電極，其中該塗膜為具有或無低含量閥金屬氧化物之混合金屬氧化物塗膜，較佳為鉑族金屬氧化物。可尤其用電催化性塗膜作為電解池之電極成分，特別為電解水性氯-鹼溶液所用之電池。

陸、英文發明摘要：

The present invention relates to an electrocatalytic coating and an electrode having the coating thereon, wherein the coating is a mixed metal oxide coating, preferably platinum group metal oxides, with or without low levels of valve metal oxides. The electrocatalytic coating can be used especially as an anode component of an electrolysis cell and in particular a cell for the electrolysis of aqueous chlor-alkali solutions.

拾、申請專利範圍：

1. 一種製造其上具有電催化性塗膜之電解電極之方法，該電催化性塗膜具有減低量鉑族金屬氧化物，同時保持塗膜耐久性，該方法包括以下步驟：

提供閥金屬電極基材；

在該閥金屬電極基材上用電化學活性塗膜之塗層塗覆該閥金屬電極基材，該塗膜包括鉑族金屬氧化物之混合物及選擇性以100莫耳%塗膜之金屬含量計不大於25莫耳%-之量之閥金屬氧化物，以100莫耳%塗膜中存在的此等金屬計，該鉑族金屬氧化物之混合物基本上由至少約5莫耳%至高約50莫耳%鈦和至少約50莫耳%至高約95莫耳%鋁之比例之氧化鈦和氧化鋁組成。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該閥金屬電極基材為閥金屬網、片、葉片、管、衝孔的板或線隔膜或鈦顆粒(包括燒結顆粒)。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該閥金屬電極基材為鈦、鉭、鋁、鉛、銻、銻、鉍或鎢、其合金及其金屬間混合物之一或多種金屬。
4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中該閥金屬電極基材之表面為粗化表面。
5. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中該表面係藉由晶粒間蝕刻、噴砂或熱噴射之一或多種方法予以製備。
6. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中在該粗化表面上建立陶瓷性氧化物屏障層作為預處理層。

7. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中以100莫耳%塗膜中存在的此等金屬計，該氧化鈮和氧化鉍係以約15莫耳%至高約35莫耳%鈮和約50莫耳%至高約75莫耳鉍之比例存在。
8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該電催化性塗膜包括該閥金屬氧化物。
9. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中該閥金屬氧化物為氧化鈦、氧化鉭、氧化鋯、氧化鈮、氧化鉛、氧化錫之一或多種氧化物，且該閥金屬氧化物係以約0.1莫耳%至約25莫耳%之量存在。
10. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中該氧化鈮和氧化鉍係以約1：1至約1：4之莫耳比例存在。
11. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中在該電催化性塗膜上建立至少一層外塗膜層，該外塗膜層包含閥金屬氧化物塗膜或氧化錫塗膜或其混合物。
12. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該閥金屬氧化物之外塗膜層包括選自由鈦、鉭、鈮、鋯、鉬、鋁、鉛或鎢所組成之群組之氧化物。
13. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該外塗膜層為以Sb、F、Cl、Mo、W、Ta、Ru、Ir、Pt、Rh、Pd或In及其氧化物之一或多種摻雜劑摻雜的氧化錫塗膜層，且該摻雜劑係以約0.1%至約20%範圍之量存在。
14. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該塗膜係藉由浸旋塗、浸洩、刷塗、輥塗或噴塗之一或多種方法塗覆。

15. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中該電化學活性塗膜係以每側該電極基材約 0.05克/米^2 至約 3.0克/米^2 之作為金屬之鉍之量塗覆。
16. 根據申請專利範圍第1項之方法，其進一步包括在至少約 350°C 至高約 550°C 之溫度加熱該電化學活性塗膜至少約3分鐘至高約20分鐘之時間。
17. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該電解電極為析氧電極。
18. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該電極為金屬之電解冶金、銅箔沈積或陰極保護、電解鹵化物、電解水、電解氯以產生氯酸鹽或次氯酸鹽或陰極保護所用電解池中的陽極。
19. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該電解電極為經分隔電解池中的陽極。
20. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該電極為氧化或還原可溶種類所用電解池中的陽極。
21. 一種用於電解氯-鹼溶液之電極，該電極在其上具有電催化性塗膜，且該塗膜具有減低量的鉑族金屬氧化物，同時保持塗膜耐久性，該電極包括：

閥金屬電極基材；

在該閥金屬電極基材上的電化學活性塗膜之塗層，該塗膜包括鉑族金屬氧化物之混合物及選擇性以100莫耳%塗膜之金屬含量計不大於25莫耳%之量之閥金屬氧化物，以100莫耳%塗膜中存在的此等金屬計，該鉑族金

屬氧化物之混合物基本上由至少約5莫耳%至高約50莫耳%鈳和至少約50莫耳%至高約95莫耳鉍之比例之氧化鈳和氧化鉍組成。

22. 根據申請專利範圍第21項之電極，其中該閥金屬電極基材為閥金屬網、片、葉片、管、衝孔的板或線隔膜。
23. 根據申請專利範圍第22項之電極，其中該閥金屬電極基材為鈦、鉭、鋁、鉛、銻、銨、鉬或鎢、其合金及其金屬間混合物之一或多種金屬。
24. 根據申請專利範圍第23項之電極，其中該閥金屬電極基材之表面為粗化表面。
25. 根據申請專利範圍第24項之電極，其中該表面係藉由晶粒間蝕刻、噴砂或熱噴射之一或多種方法製備。
26. 根據申請專利範圍第24項之電極，其中在該粗化表面上建立陶瓷性氧化物屏障層作為預處理層。
27. 根據申請專利範圍第23項之電極，其中該電催化性塗膜包括該閥金屬氧化物。
28. 根據申請專利範圍第27項之電極，其中該閥金屬氧化物為氧化鈦、氧化鉭、氧化銨、氧化銻、氧化鉛、氧化錫之一或多種氧化物，且該閥金屬氧化物係以約0.1莫耳%至約25莫耳%之量存在。
29. 根據申請專利範圍第28項之電極，其中該氧化鈳和氧化鉍係以約1：1至約1：4之莫耳比例存在。
30. 根據申請專利範圍第29項之電極，其中在該電催化性塗膜上建立至少一層外塗膜層，該外塗膜層包含閥金屬氧

化物塗膜或氧化錫塗膜或其混合物。

31. 根據申請專利範圍第30項之電極，其中該閥金屬氧化物之外塗膜層包括選自由鈦、鉭、鈮、鋳、鉬、鋁、鉛或鎢所組成之群組之氧化物。

32. 根據申請專利範圍第30項之電極，其中該外塗膜層為以Sb、F、Cl、Mo、W、Ta、Ru、Ir、Pt、Rh、Pd或In及其氧化物之一或多種摻雜劑摻雜的氧化錫塗膜層，且該摻雜劑係以約0.1%至約20%範圍之量存在。

33. 一種用於在其中具有至少一個陽極的電解池中電解水性氯-鹼溶液之方法，該電極具有電催化性塗膜，且該塗膜包含減低量的鉑族金屬氧化物，同時保持塗膜耐久性，該方法包括以下步驟：

提供其中具有分離器之分隔的電解池；

在該電池中建立電解質；

在該電池中提供與該電解質接觸的陽極，該陽極具有電催化性塗膜，該塗膜包括鉑族金屬氧化物之混合物及選擇性以100莫耳%之塗膜金屬含量計不大於25莫耳%之量之閥金屬氧化物，以100莫耳%之塗膜中存在的此等金屬計，該鉑族金屬氧化物之混合物基本上由提供至少約5莫耳%至高約50莫耳%鈳和至少約50莫耳%至高約95莫耳鉍之比例之氧化鈳和氧化鉍組成；

對該陽極施加電流；及

在該陽極放出氯。

34. 根據申請專利範圍第33項之方法，其中該電池中的電解

質為氯化鈉、氯化鉀或氯化鋰之一或多種電解質。

35. 根據申請專利範圍第33項之方法，其中該電催化性塗膜包括該閥金屬氧化物，且該閥金屬氧化物為氧化鈦、氧化釧、氧化銻、氧化銲、氧化鉛或氧化鎢之一或多種氧化物。
36. 根據申請專利範圍第35項之方法，其中該閥金屬氧化物係以約0.1莫耳%至高約25莫耳%之量存在。
37. 根據申請專利範圍第33項之方法，其中該陽極之表面為藉由晶粒間蝕刻、噴砂或熱噴射之一或多個步驟製備之粗化表面。
38. 根據申請專利範圍第37項之方法，其中該陽極表面包括鈦，且該電催化性塗膜係藉由包括靜電噴塗、刷塗、輥塗、浸塗及其組合之步驟提供於該鈦膜上。
39. 根據申請專利範圍第36項之方法，其中該氧化釧和氧化銲係以約1：1至約1：4之莫耳比例存在。
40. 根據申請專利範圍第39項之方法，其中在該電催化性塗膜上建立至少一層外塗膜層，該外塗膜層包含閥金屬氧化物塗膜或氧化錫塗膜或其混合物。
41. 根據申請專利範圍第40項之方法，其中該閥金屬氧化物之外塗膜層包括選自由鈦、釧、銲、銻、鉬、鋁、鉛或鎢所組成之群組之氧化物。
42. 根據申請專利範圍第40項之方法，其中該外塗膜層為以Sb、F、Cl、Mo、W、Ta、Ru、Ir、Pt、Rh、Pd或In及其氧化物之一或多種摻雜劑摻雜的氧化錫塗膜層，且該

摻雜劑係以約0.1%至約20%範圍之量存在。

43. 根據申請專利範圍第33項之方法，其中該電池係藉由隔膜分離器或包括隔片的多孔分離器分隔。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

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)