



(21)申請案號：098122459

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 02 日

(51)Int. Cl. : C25B11/08 (2006.01)
C25B1/02 (2006.01)

C25B9/00 (2006.01)

(30)優先權：2008/07/03 日本
2008/07/03 日本2008-174855
2008-174843(71)申請人：旭化成化學股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION
(JP)
日本(72)發明人：佐佐木岳昭 SASAKI, TAKEAKI (JP)；船川明恭 FUNAKAWA, AKIYASU (JP)；
松下忠史 MATSUSHITA, TADASHI (JP)；蜂谷敏德 HACHIYA, TOSHINORI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

GB 964631

US 4797182

US 6231731B1

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：6 共 0 頁

(54)名稱

氫產生用陰極及其製造方法

(57)摘要

本發明提供一種氫過電壓較低，並且針對電解槽停止運作時所產生之反向電流，觸媒層之脫落較少且耐久性優異之氫產生用陰極及其製造方法。本發明提供一種氫產生用陰極，其係具有導電性基材與形成於該導電性基材上之觸媒層者，且該觸媒層中包含結晶性氧化銱、鉑及銱-鉑合金。

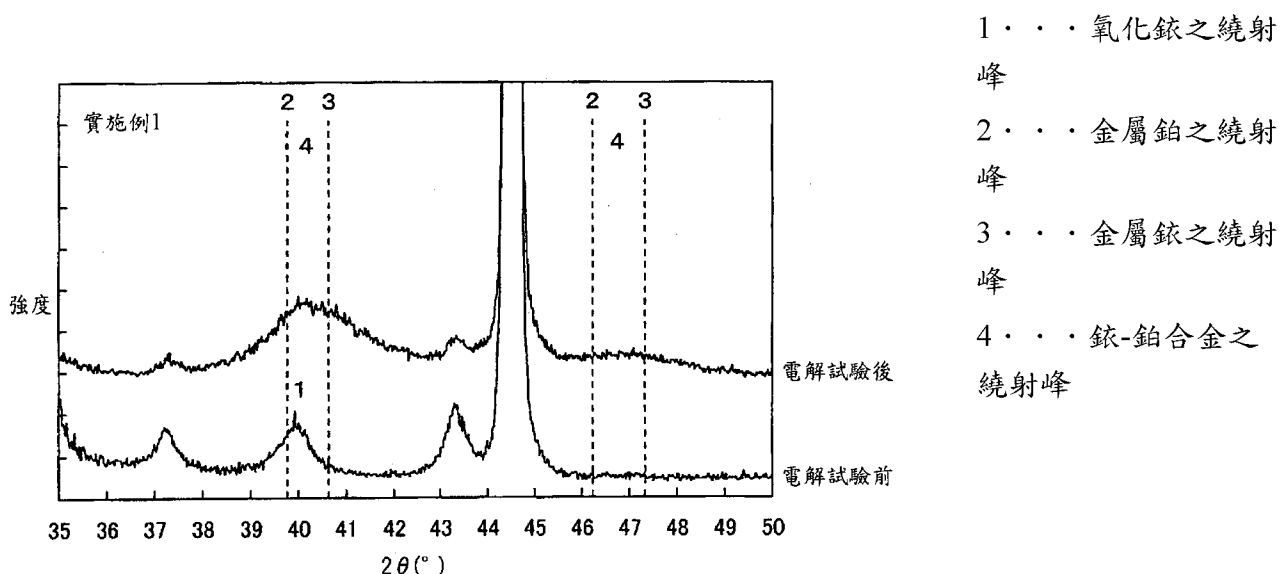


圖2

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：98122459

※申請日：98.7.2

※IPC 分類：C25B 1/08, (2006.01)

9/00, (2006.01)

1/07 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

氫產生用陰極及其製造方法

二、中文發明摘要：

本發明提供一種氫過電壓較低，並且針對電解槽停止運作時所產生之反向電流，觸媒層之脫落較少且耐久性優異之氫產生用陰極及其製造方法。本發明提供一種氫產生用陰極，其係具有導電性基材與形成於該導電性基材上之觸媒層者，且該觸媒層中包含結晶性氧化銦、鉑及銦-鉑合金。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 氧化銱之繞射峰
- 2 金屬鉑之繞射峰
- 3 金屬銱之繞射峰
- 4 銱-鉑合金之繞射峰

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於水或鹼金屬化合物水溶液之電解的氫產生用陰極者，尤其係關於一種可較好地用於離子交換膜法食鹽電解之氫產生用陰極。

【先前技術】

氫產生用陰極係用於電解水或鹼金屬化合物(較典型的是鹼金屬氯化物)之水溶液來製造氫、氯、苛性鈉等之電解。於電解工業中，削減能量消耗量，具體為降低電解電壓係較大之課題。近年來，作為食鹽水等鹼金屬氯化物水溶液之電解法，離子交換膜法係主流方法，迄今為止已進行了各種研究。於實際進行電解之情形時，電解電壓除理論上所求得之食鹽之電解所必需的電壓以外，還需要陽極反應(氯產生)之過電壓、陰極反應(氫產生)之過電壓、由離子交換膜之電阻所產生之電壓，由陽極與陰極之電極間距離所產生之電壓。該等電壓之中，若對由電極反應所產生之過電壓加以關注，則作為氯產生用陽極，已開發出一種稱為DSA(Dimensionally Stable Anode，尺寸穩定性陽極)之貴金屬系電極，其可使氯過電壓大幅下降至50 mV以下。另一方面，關於產生氫之陰極，近年來，就節能觀點而言，亦謀求一種氫過電壓較低且具有耐久性之陰極。又，雖然已知當電解槽停止運作時陰極會因反向電流而曝露於氧化氣體環境中，但亦要求該陰極不會因該反向電流而氧化劣化。為了防止陰極之氧化劣化，而採取於電解槽

停止運作前通入微弱之防蝕電流之措施，但就運轉操作變得繁雜或附帶設備之成本上升等經濟觀點而言，該電解槽停止運作方法尚需改善。因此，業界尋求一種電解槽停止運作時不通入防蝕電流便可停止之陰極。

先前，作為氫產生用陰極，係使用軟鋼、不鏽鋼及鎳，業界對活化該等之表面而降低氫過電壓進行了研究，迄今為止已提出大量之專利申請。作為氫產生用陰極之觸媒層，具有代表性的是鎳、氧化鎳、鎳與錫之合金、活性碳與氧化物之組合、氧化鈦、鉑等。又，作為氫產生用陰極之製造方法，可列舉合金電鍍、分散·複合電鍍、熱分解、熔射及該等之組合等。

業界已開發出一種對經造粒之氧化鎳之微粒子進行電漿熔射，而於鎳基材上形成氧化鎳層之氫產生用陰極，並且該氫產生用陰極已實用化(非專利文獻1)。該陰極具有如下特徵，即由於觸媒本身係氧化物，故而防止由電流所引起之氧化劣化之能力極強，從而於電解槽停止運作時不需要防蝕電流。

如非專利文獻2所揭示，將雷氏鎳與儲氫合金組合之分散電鍍已實用化。雷氏鎳因具有非常大之有效面積，故而可實現較低之氫過電壓。雖然雷氏鎳具有容易被氧化之性質，但設法藉由導入儲氫合金而防止由電解槽停止運作時所產生之反向電流所引起的氧化。

作為使用貴金屬之陰極，提出有一種包含氧化鈦之陰極。該陰極作為鹼金屬水溶液中之氫產生用陰極，具有非

常低之氫過電壓。然而，已知氧化鈦會因反向電流而氧化劣化，故當電解槽停止運作時必需通入防蝕電流。

報告有於金屬基材上形成以鈦為主體之電極觸媒層，進而於該電極觸媒層之表面形成多孔質且低活性之保護層，而提高電極之耐久性(專利文獻1)。

亦提出有如下技術，即於金屬基材上形成具有包覆層之電極觸媒層，上述包覆層包含藉由熱分解法所形成之氧化鈦、鎳、以及具有儲氫能力之稀土金屬。設法藉由導入儲氫合金而防止由電解槽停止運作時所產生之反向電流所引起的氧化(專利文獻2)。

由於鉑係氫過電壓較低、且電化學性質穩定之材料，因此先前以來，提出有於觸媒層上擔載鉑之氫過電壓較低之陰極。然而，單獨使用鉑之氫產生用陰極，其鉑於電解時會物理性脫落，故而於耐久性方面存在問題。進而，亦存在如下之較大的問題：容易因電解液中所包含之鐵離子而中毒，而導致電解電壓上升。

於專利文獻3中，提出有包含鉑與鈾氧化物之氫產生用陰極。於專利文獻4中，提出有包含鉑與鎳之合金之氫產生用陰極。該等陰極作為鹼金屬水溶液中之氫產生用陰極均表現出優異之性能，但業界正進一步在改善成本方面進行研究。

於專利文獻5中，提出有包含鉑與氧化鋱之氫產生用陰極。然而，氧化鋱之結晶性較低、對反向電流之耐性不充分，該氫產生用陰極尚未達到工業化水平。

如上所述業界採用了多種搭配，為了削減耗電量，自先前已提出有各種氫產生用陰極。但是，尚未獲得氫過電壓較低，對反向電流及電解液中之鐵雜質具有充分之耐久性，且對電解停止時之反向電流具有耐性之氫產生用陰極。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開平11-140680號公報

[專利文獻2]日本專利特開平11-158678號公報

[專利文獻3]日本專利特開2000-239882號公報

[專利文獻4]日本專利特開2005-330575號公報

[專利文獻5]日本專利特開昭57-13189號公報

[非專利文獻]

[非專利文獻1]第20屆鈉工業技術研討會演講草稿集
p57(1996)

[非專利文獻2]鈉鹽與氯第45卷p129(1994)

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明之課題在於提供一種氫過電壓較低，並且針對電解槽停止運作時所產生之反向電流，觸媒層之脫落較少且耐久性優異之氫產生用陰極及其製造方法。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人對上述課題反覆努力研究，結果發現：氧化銨係於自氫產生電位至氧產生電位為止之電位不產生溶

解及結構變化之電化學性質穩定的材料。另外發現：與單獨使用鉑之氫產生用陰極相比，藉由以氧化銱為骨架，並擔載鉑，可抑制由電解所引起之物理性脫落，進而藉由提昇成為骨架之氧化銱之結晶性，可進一步防止物理性脫落。進而發現：藉由形成銱與鉑之合金，亦可使成為骨架之氧化銱粒子間之鍵結變得牢固。進而，本發明者等人反覆努力研究，結果發現：使用如上述之材料而形成之氫產生用陰極具有較低之氫過電壓，對電解槽停止運作時所產生之反向電流及電解液中所包含之鐵離子具有耐性，進而於經濟方面亦優異，從而完成本發明。即，本發明如下。

(1) 一種氫產生用陰極，其係具有導電性基材與形成於該導電性基材之上之觸媒層者，且該觸媒層中包含結晶性氧化銱、鉑及銱-鉑合金。

(2) 如上述(1)之氫產生用陰極，其中上述結晶性氧化銱於X射線繞射測定中，產生在包括 $2\theta=34.70^\circ$ 之角度區域中可被觀測到且半峰全幅值為 0.47° 以下之繞射峰。

(3) 如上述(1)或(2)之氫產生用陰極，其中上述觸媒層中所存在之鉑元素之莫耳數相對於銱元素與該鉑元素之總莫耳數的比率($Pt/(Ir+Pt)$)為20~50 atm%。

(4) 一種鹼金屬氯化物之電解用電解槽，其具備如上述(1)至(3)中任一項之氫產生用陰極。

(5) 一種氫產生用陰極之製造方法，其係製造如上述(1)至(3)中任一項之氫產生用陰極者，其包括：

塗佈步驟，將包含銱化合物與鉑化合物之塗佈液塗佈於

導電性基材上；

膜形成步驟，使該塗佈液乾燥而形成塗佈膜；

熱分解步驟，加熱該塗佈膜而使其熱分解；以及

電解步驟，將該熱分解之後之塗佈膜電解。

(6) 一種氫產生用陰極之製造方法，其係製造如上述(1)~(3)中任一項之氫產生用陰極者，其包括：

塗佈步驟，將包含銥化合物、鉑化合物、二價以上之有機酸、以及具有兩個以上用以與該有機酸進行酯化反應之羥基之有機化合物的塗佈液塗佈於導電性基材上；

膜形成步驟，使該塗佈液乾燥而形成塗佈膜；以及

熱分解步驟，加熱該塗佈膜而使其熱分解。

(7) 如上述(5)或(6)之氫產生用陰極之製造方法，其中上述塗佈液中所存在之鉑元素之莫耳數相對於銥元素與該鉑元素之總莫耳數的比率($Pt/(Ir+Pt)$)為20~50 atm%。

(8) 如上述(5)至(7)中任一項之氫產生用陰極之製造方法，其中重複進行複數次包含上述塗佈步驟、上述膜形成步驟及上述熱分解步驟之循環。

(9) 如上述(5)至(8)中任一項之氫產生用陰極之製造方法，其中於上述熱分解步驟中，於470°C以上、600°C以下之溫度下進行上述熱分解。

(10) 如上述(5)至(9)中任一項之氫產生用陰極之製造方法，其中於上述膜形成步驟中，於200°C以下之溫度下進行上述塗佈液之乾燥。

(11) 如上述(5)至(10)中任一項之氫產生用陰極之製造方

法，其中於上述熱分解步驟中，在上述熱分解之後於惰性氣體環境下對塗佈膜進行後加熱。

[發明之效果]

根據本發明，可提供一種氫產生用陰極，其係可用於鹼金屬化合物之水溶液之電解者，尤其可較好地用於零間距電解槽，且其氫過電壓較低，耐久性優異，對電解槽停止運作時所產生之反向電流之耐性、及對電解液中所包含之鐵離子之耐性優異。

【實施方式】

以下，對本發明進行詳細說明。本發明係提供一種氫產生用陰極，其係具有導電性基材與形成於該導電性基材之上之觸媒層者，且該觸媒層中包含結晶性氧化銱、鉑及銱-鉑合金。

本發明之氫產生用陰極所具有之觸媒層包含結晶性氧化銱、鉑及銱-鉑合金。於本發明中，所謂觸媒層係指形成於導電性基材上之具有降低氫過電壓之功能的層。

當將本發明之氫產生用陰極用於鹼金屬化合物之電解時對其施加電流。當施加電流時，於存在結晶性氧化銱與鉑之情形時，該等之至少一部分會因該電流之施加而合金化。結晶性氧化銱與鉑合金化而成之銱-鉑合金，只要於使用氫產生用陰極時之施加電流時存在於觸媒層中(亦包括因使用陰極時施加電流而開始合金化之情形)即可。因此，上述銱-鉑合金可於製造氫產生用陰極時藉由觸媒層之電解等而預先形成，亦可於製造氫產生用陰極之後，於

使用時之鹼金屬化合物之電解時形成，亦可為該等兩者。

於本發明之氫產生用陰極之觸媒層中，降低過電壓之主觸媒成分係鉑及鈱-鉑合金。於觸媒層中，結晶性氧化鈱成為骨架，於其上擔載鉑，或者具有成為鈱-鉑合金之結構。因此，根據本發明，觸媒之表面積較大，即使鉑量較少亦可獲得較低之氫過電壓。再者，鈱-鉑合金之存在，可藉由於X射線繞射測定中金屬鉑之繞射峰角度向高角度側偏移來確認。

本說明書中之結晶性氧化鈱係指於使用Cu-K α 射線作為X射線源之X射線繞射中，在包括 $2\theta=34.70^\circ$ 之角度區域中產生半峰全幅值為 0.47° 以下之繞射峰(繞射線)的氧化鈱。所謂半峰全幅值，如X射線繞射測定技術之從業者所熟知，係指於X射線繞射峰中，繞射強度取峰頂之一半之值之角度間的寬度。結晶性越高，X射線繞射峰越尖，半峰全幅值越小。相反，結晶性越低，半峰全幅值越大。

觸媒層中之鉑較好的是非晶質鉑。藉由結晶性氧化鈱與非晶質鉑之組合之電解，可良好地形成鈱-鉑合金。此外，於本說明書中，所謂非晶質鉑係指於X射線繞射中未觀察到明確之波峰之鉑。

於本發明之氫產生用陰極之觸媒層中，由於氧化鈱成為骨架，因此氧化鈱之結晶性越高，由電解所引起之觸媒層之減少量越少，且越具有對反向電流之耐性。於結晶性氧化鈱中，於 $2\theta=34.70^\circ$ 之氧化鈱之X射線繞射峰的半峰全幅值為 0.47° 以下之情形時，由電解所引起之觸媒層之減少量

受到抑制，且觸媒層對反向電流之耐性提高，故而較好。又，於該半峰全幅值為 0.47° 以下之情形時，因氧化銱之結晶性更高，故而氧化銱之表面積增大，鉑利用率獲得提昇。上述半峰全幅值之下限並無特別限定，但為了使氧化銱與鉑之分散性良好，且易於形成銱-鉑合金，上述半峰全幅值較好的是 0.10° 以上。

此外，本說明書中之X射線繞射峰更具體而言，可使用利用CuK α 射線($\lambda=1.54184 \text{ \AA}$)之X射線繞射裝置(例如UltraX18, Rigaku公司製造)，於加速電壓為50 kV、加速電流為200 mA、掃描軸為 $2\theta/\theta$ 、步距間隔為 0.02° 、掃描速度為 $2.0^\circ/\text{min}$ 、測定範圍為 $2\theta=20\sim60^\circ$ 之條件下進行測定。又，半峰全幅值可藉由X射線繞射裝置所附帶之分析軟體算出。

觸媒層中所存在之鉑元素之莫耳數相對於銱元素與該鉑元素之總莫耳數的比率($\text{Pt}/(\text{Ir}+\text{Pt})$)較好的是20~50 atm%。於上述比率為20 atm%以上之情形時，藉由電解所形成之銱-鉑合金之量較多，可良好地抑制由電解所引起之觸媒層之減少量。又，於上述比為50 atm%以下之情形時，可良好地確保成為骨架之結晶性氧化銱之量，從而可良好地抑制由電解所引起之觸媒層之減少量。上述比率($\text{Pt}/(\text{Ir}+\text{Pt})$)更好的是20~45 atm%。

觸媒層之厚度較好的是 $0.5\sim5 \mu\text{m}$ ，更好的是 $1\sim3 \mu\text{m}$ 。觸媒層之厚度越大，可維持較低之過電壓之時間越長，但就經濟性之觀點而言，較好的是上述範圍。

作為導電性基材，例如可使用鎳、鎳合金、不鏽鋼等。但是，若考慮於將不鏽鋼用於高濃度之鹼水溶液中之情形時鐵及鉻會發生溶析、以及不鏽鋼之導電性為鎳之1/10左右，則作為導電性基材，較好的是鎳。

導電性基材之形狀並無特別限定，可根據目的而選擇適當之形狀，可較好地使用多孔板、擴張形狀、藉由將鎳線編織而製成之所謂編織網等。關於導電性基材之形狀，根據電解槽中之陽極與陰極之距離而存在較好的規格。於陽極與陰極存在有限之距離之情形時，可使用多孔板或擴張形狀；於離子交換膜與電極相連接之所謂零間距電解槽之情形時，可使用將細線編織而成之編織網等。

於本發明中，較好的是藉由將導電性基材於氧化環境中進行退火來緩和加工時之殘留應力。又，為了提昇導電性基材與包覆於導電性基材之表面之觸媒層之密著性，較好的是使用鋼礫、氧化鋁粉等於該導電性基材之表面形成凹凸，其後藉由酸處理來增加其表面積。

<氫產生用陰極之製造方法>

本發明之氫產生用陰極，可藉由可於導電性基材上形成結晶性氧化銱與鉑之組合、及/或藉由該等之合金化所產生之銱-鉑合金作為觸媒層的任意方法來製造。具體而言，可採用熱分解法、電解電鍍法、無電解電鍍法、分散電鍍法、蒸鍍法、電漿熔射法等公知之各種方法。其中，就工業生產性等方面而言，較好的是熱分解法。以下，對利用熱分解法製造本發明之氫產生用陰極之較好的態樣進

行說明。

本發明亦提供一種氫產生用陰極之製造方法，其係製造上述之本發明之氫產生用陰極者，其包括：

塗佈步驟，將包含銱化合物、鉑化合物、二價以上之有機酸及具有兩個以上用以與該有機酸進行酯化反應之羥基之有機化合物的塗佈液塗佈於導電性基材上；

膜形成步驟，使該塗佈液乾燥而形成塗佈膜；以及

熱分解步驟，加熱該塗佈膜而使其熱分解。

本發明亦提供一種氫產生用陰極之製造方法，其係製造上述之本發明之氫產生用陰極者，其包括：

塗佈步驟，將包含銱化合物與鉑化合物之塗佈液塗佈於導電性基材上；

膜形成步驟，使該塗佈液乾燥而形成塗佈膜；

熱分解步驟，加熱該塗佈膜而使其熱分解；以及

電解步驟，將該熱分解之後之塗佈膜電解。

本發明之氫產生用陰極之製造方法中所使用之塗佈液，典型的是銱化合物溶液與鉑化合物溶液之混合物。作為銱化合物溶液，可例示銱之氯化物、氫錯合物、硝酸鹽、氫氧化物鹽等之溶液。作為鉑化合物溶液，可例示鉑之氯化物、氫錯合物、硝酸鹽、氫氧化鹽等之溶液。銱化合物及鉑化合物亦可分別組合兩種以上。作為銱化合物溶液，就可提高塗佈液中之銱濃度之觀點而言，較好的是氯化銱溶液，作為鉑化合物溶液，較好的是二硝基二胺鉑溶液。又，溶液之溶劑可為水，亦可為醇等有機溶劑，亦可為將

該等混合而成者。

上述塗佈液中，鉑元素之莫耳數相對於銱元素與該鉑元素之總莫耳數的比率($Pt/(Ir+Pt)$)較好的是20~50 atm%。於上述比率為20 atm%以上之情形時，藉由電解所形成之銱-鉑合金之量較多，可良好地抑制由電解所引起之觸媒層之減少量。又，於上述比率為50 atm%以下之情形時，可良好地確保成為骨架之結晶性氧化銱之量，可更加良好地抑制由電解所引起之觸媒層之減少量。上述比($Pt/(Ir+Pt)$)更好的是20~45 atm%。

塗佈液中所存在之銱元素及鉑元素之總濃度並無特別限定，就與塗佈液之每次之塗佈厚度的平衡而言，較好的是10 g/L~200 g/L之範圍，更好的是50~120 g/L之範圍。

觸媒層中之結晶性氧化銱及鉑、或者該等合金化所形成之銱-鉑合金，可使用如上所述之塗佈液，並藉由例如以下所示之方法(A)或方法(B)而獲得。

方法(A)

製備包含銱化合物與鉑化合物之塗佈液，將該塗佈液塗佈於包含例如鎳、鎳合金等之導電性基材上，並進行乾燥而形成塗佈膜後，再將該塗佈膜熱分解。該熱分解後之塗佈膜係由結晶性氧化銱與鉑(較好的是非晶質鉑)構成。藉由將該熱分解後之塗佈膜電解，而形成銱-鉑合金。藉此，可製造形成有包含結晶性氧化銱與鉑之組合、以及銱-鉑合金中之至少一者之觸媒層的氫產生用陰極。上述電解可於製作氫產生用陰極時進行，但亦可為使用氫產生

用陰極時即氫產生時之電解。

方法(B)

向包含鈹化合物與鉑化合物之溶液中，添加二價以上之有機酸、以及具有兩個以上用以與該有機酸進行酯化反應之官能基(具體而言為羥基)的有機化合物來製備塗佈液，將該塗佈液塗佈於包含例如鎳、鎳合金等之導電性基材上，並進行乾燥而形成塗佈膜後，再將該塗佈膜熱分解，藉此可製造形成有包含結晶性氧化鈹與鉑之組合、以及鈹-鉑合金中之至少一者之觸媒層的氫產生用陰極。

其中，於單獨使用二價以上之有機酸，或單獨使用具有兩個以上用以與該有機酸進行酯化反應之羥基的有機化合物之情形時，存在由反向電流所引起之電極包覆(即觸媒層)之質量減少量增大，而導致本發明之效果降低之傾向。因此，較好的是將二價以上之有機酸及具有兩個以上用以與該有機酸進行酯化反應之羥基的有機化合物組合使用。

可用於本發明中之二價以上之有機酸，典型的是具有可與金屬陽離子形成螯合複合物(chelate complex)而使金屬陽離子穩定化之官能基。作為可與金屬陽離子形成螯合複合物之官能基，例如可列舉羥基、羧基及胺基。另一方面，可用於本發明中之具有兩個以上用以與該有機酸進行酯化反應之羥基的有機化合物，會與該有機酸之顯示出酸性之官能基、例如羧基發生酯化反應。如此，具有兩個以上用以與二價以上之有機酸進行酯化反應之羥基的有機化

合物與二價以上之有機酸不斷發生酯化反應，而生成聚合物。於該聚合物中，可用於本發明中之銱化合物及鉑化合物可認為是經螯合配位而分散、穩定化者。藉由將包含該高度地分散、穩定化之銱化合物及鉑化合物的聚合物熱分解，可獲得包含結晶性氧化銱與鉑之組合、以及銱-鉑合金中之至少一者，且具有穩定之結晶結構的電極觸媒層。於該方法中，銱-鉑合金係於熱分解步驟時形成。

又，於使用包含二價以上之有機酸及具有兩個以上用以與該有機酸進行酯化反應之羥基之有機化合物的塗佈液之情形時，該有機酸及該有機化合物之種類並無特別限定，可使用任意之有機酸、以及具有兩個以上用以與該有機酸進行酯化反應之羥基之有機化合物。

更具體而言，作為二價以上之有機酸，例如可例示：檸檬酸、異檸檬酸、蘋果酸、酒石酸、乙二胺四乙酸、甘油等。

具有兩個以上用以與二價以上之有機酸進行酯化反應之羥基的有機化合物之羥基可為醇羥基，亦可為酚羥基。更具體而言，例如可例示：二價以上之醇、乙二醇、二乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、鄰苯二酚、間苯二酚、對苯二酚等。

為了良好地發揮本發明之效果，以將銱與鉑之總莫耳數設為1時之莫耳比計，塗佈液中之二價以上之有機酸之含量較好的是0.01~1.0之範圍。於該莫耳比為0.01以上之情

形時，本發明之效果良好；於為1.0以下之情形時，可抑制因觸媒層中產生大量空隙而引起之物理強度之下降。上述莫耳比更好的是0.05~0.9之範圍，更好的是0.1~0.8之範圍。

以將銥元素與鉑元素之總莫耳數設為1時之莫耳比計，塗佈液中之具有兩個以上用以與二價以上之有機酸進行酯化反應之羥基之有機化合物的含量較好的是0.01~2.0之範圍。於該莫耳比為0.01以上之情形時，本發明之效果良好，於為2.0以下之情形時，可抑制因觸媒層中產生大量空隙而引起之物理強度之下降。上述莫耳比更好的是0.05~1.5之範圍，更好的是0.1~1.0之範圍。

藉由上述方法(A)及方法(B)中之任一者形成銥-鉑合金，均可使成為骨架之結晶性氧化銥之粒子間之鍵結變得牢固，因此可抑制由電解所引起之觸媒之脫落，而獲得較高之耐久性。又，藉由該合金之形成，可避免由電解槽停止運作時所產生之反向電流所引起之觸媒層的氧化劣化，從而可獲得觸媒之脫落等較少，對反向電流之耐性較高之氫產生用陰極。

其次，進一步對本發明之氫產生用陰極之製造方法之各步驟進行說明。

[塗佈步驟]

於塗佈步驟中，係將包含銥化合物與鉑化合物之塗佈液塗佈於導電性基材上。於一態樣中，塗佈液係包含二價以上之有機酸、以及具有兩個以上用以與該有機酸進行酯化

反應之羥基之有機化合物。作為將塗佈液塗佈於導電性基材上之方法，可使用公知之各種方法。較好的是將導電性基材浸漬於塗佈液中之浸漬法、藉由毛刷將塗佈液塗於導電性基材上之方法、將含浸於海綿狀之輓中之塗佈液塗佈於導電性基材上之輓法、使塗佈液與導電性基材帶有相反電荷並使用噴霧器等進行噴霧之靜電塗佈法等。尤其是，就生產性之觀點與可均勻地塗佈觸媒層之觀點而言，可較好地使用輓法及靜電塗佈法。

[膜形成步驟]

於膜形成步驟中，係使上述塗佈液乾燥而形成塗佈膜。乾燥較好的是於 200°C 以下進行。若乾燥溫度超過 200°C ，則存在因所塗佈之塗佈液之溶劑急遽氣化，而導致所獲得之觸媒層變成多孔狀，電解時之脫落增大的傾向。乾燥時間並無特別限制，較好的是5~30分鐘。

[熱分解步驟]

於熱分解步驟中，係加熱上述塗佈膜而使其熱分解(即煅燒)。可使用電爐等，於例如空氣環境中進行熱分解。加熱溫度較好的是 470°C 以上、 600°C 以下，更好的是 480°C 以上、 600°C 以下。例如，作為可用於本發明中之銱化合物之例的氯化銱之熱分解溫度約為 450°C 左右，考慮到於 450°C 以下之溫度下，熱分解未良好地進行，難以形成所需之氧化銱，故而加熱溫度較好的是 470°C 以上。另一方面，若溫度超過 600°C ，則於使用由例如鎳或鎳合金所成之導電性基材之情形時，存在導電性基材易於軟化之

傾向。加熱時間只要是塗佈膜完成熱分解之時間即可，較好的是1~60分鐘左右，更好的是5~30分鐘左右。

於本發明中，較好的是重複進行複數次包含上述塗佈步驟、膜形成步驟及熱分解步驟之循環。於此情形時，可形成所需厚度之更均勻之觸媒層。為了形成既定厚度之觸媒層，可增加塗佈液之每次之塗佈量、或者提高塗佈液中之銱化合物及鉑化合物之濃度，但每次之塗佈量較多時，存在塗佈時會發生塗佈不均之虞，而存在未均勻地形成觸媒層之情形。因此，較好的是重複進行複數次塗佈、乾燥及熱分解。重複次數較好的是3~20次，更好的是5~15次。

於熱分解步驟中，為了形成既定厚度之觸媒層而進行至上述熱分解之後，為了更徹底地進行塗佈膜之熱分解，較好的是對該塗佈膜進行後加熱。藉此可使觸媒層穩定化。後加熱通常可於空氣中進行，但視需要可於惰性氣體之環境下進行。後加熱之溫度較好的是350°C~600°C，更好的是400°C~500°C之範圍。或者亦可為與上述熱分解時之溫度相同之溫度，即470~600°C。

若塗佈膜之後加熱之時間較短，則存在該塗佈膜之進一步之熱分解未良好地進行的傾向，因此後加熱之時間較好的是長時間，但就生產性之觀點，後加熱之時間較好的是20分鐘~3小時，更好的是30分鐘~2小時之範圍。

[電解步驟]

於電解步驟中，係將上述熱分解後之塗佈膜電解。再者，於使用包含二價以上之有機酸、以及具有兩個以上用

以與該有機酸進行酯化反應之羥基之有機化合物的塗佈液之情形時，亦可不進行該電解步驟。上述電解步驟亦可作為使用氫產生用陰極時之鹼金屬化合物之電解來進行。於製造氫產生用陰極時進行電解步驟之情形時，作為電解之具體方法及條件，可例示：於苛性鈉水溶液中，於電流密度為 $0.1\sim 12\text{ kA/m}^2$ 下，進行可自電極確認氫產生反應之進行的時間之電解的條件。藉由電解，可於觸媒層中形成鈱-鉑合金。

以上述方式可製造如下之氫產生用陰極，即適合於鹼金屬氯化物水溶液之電解用途，可獲得較低之氫過電壓，耐久性較高，進而對電解槽停止運作時之反向電流之耐性、對電解液中之鐵離子之耐性優異的氫產生用陰極。

<電解用電解槽>

本發明亦提供一種具備上述之本發明之氫產生用陰極的水或鹼金屬化合物(尤其是鹼金屬氯化物)之電解用電解槽。作為電解用電解槽之構成，可採用從業者通常使用者。電解用電解槽典型的是具備：電解液、用於收納該電解液之容器、浸漬於電解液中之陽極及陰極、將陽極室與陰極室隔開之離子交換膜、以及連接兩電極之電源，作為該陰極，係使用上述之本發明之氫產生用陰極。作為電解液，例如於陽極室中可使用氯化鈉水溶液(食鹽水)、氯化鉀，於陰極室中可使用氫氧化鈉水溶液、氫氧化鉀水溶液等。作為陽極之材質，例如可使用於鈦基材上形成有氧化鈳、氧化鈱及氧化鈦者(所謂的DSA)等。作為離子交換

膜，例如可使用「Aciplex」(註冊商標)F6801(旭化成化學公司製造)等。本發明之電解用電解槽由於具備對反向電流具有良好之耐性之陰極，因此無需用以防止反向電流之裝置。因此，於本發明之電解用電解槽中，進行電解運轉操作較為容易。

[實施例]

基於實施例，進一步詳細說明本發明，但本發明並不限定於實施例。各評價係藉由如下所示之方法來實施。

(結晶結構)

使用利用 $\text{CuK}\alpha$ 射線 ($\lambda=1.54184 \text{ \AA}$) 之 X 射線繞射裝置 (UltraX18, Rigaku 公司製造)，於加速電壓為 50 kV、加速電流為 200 mA、掃描軸為 $2\theta/\theta$ 、步距間隔為 0.02° 、掃描速度為 $2.0^\circ/\text{min}$ 、測定範圍為 $2\theta=20\sim60^\circ$ 之範圍的條件下進行測定。

為了測定氧化鈦之結晶性，而由氧化鈦 (IrO_2) 之 $2\theta=34.70^\circ$ 之繞射峰求得半峰全幅值。半峰全幅值係藉由 X 射線繞射裝置所附帶之分析軟體算出。

又，藉由電解是否形成鈦-鉑合金，係根據是否存在自金屬鉑之繞射位置向高角度側偏移之波峰來確認。

(離子交換膜法食鹽電解試驗)

使用小型電解槽來實施離子交換膜法食鹽電解試驗，並測定氫過電壓及試驗前後之質量變化。將試驗陰極切成 $48 \text{ mm} \times 58 \text{ mm}$ 之尺寸，為了以鎳螺釘來進行固定而於小型電解槽之兩處開孔，再將試驗陰極固定於鎳製擴張基材上。

將使包覆有 PFA (Polyfluoroalkoxy, 四氟乙烯-全氟烷基乙
烯醚共聚物) 之鉑線之鉑部分露出約 1 mm 者固定於陰極面
之面向離子交換膜之側, 而用作參考電極。作為陽極, 係
使用於鈦基材上形成有氧化鈦、氧化鋇及氧化鈦之所謂
DSA。於利用 EPDM (ethylene propylene diene monomer,
乙烯-丙烯-二烯三元共聚物) 製橡膠墊片包夾離子交換膜而
將陽極單元與陰極單元隔開之狀態下進行電解。作為離子
交換膜, 係使用「Aciplex」(註冊商標) F4203 (旭化成化學
公司製造)。使陽極與離子交換膜密著, 並使陰極與離子
交換膜之間空開 2 mm。以陽極室之鹽水濃度達到 205 g/L、
陰極室之氫氧化鈉濃度達到 32 wt% 之方式調整陽陰極槽內
之溶液濃度。又, 以電解槽內之溫度達到 90°C 之方式調節
陽陰極槽內之溫度。電解電流密度固定為 4 kA/m² 並進行
一周之電解。氫過電壓係於開始電解 7 日後藉由電流斷續
法求得。使用電流脈衝產生器 (北斗電工公司製造,
HC114) 作為電解用整流器來瞬間阻斷電流, 然後利用分析
記錄器等來觀測其波形, 並消去與參照電極之間之溶液電
阻而測定氫過電壓。具體而言, 自 4 kA/m² 下之相對於參
照電極之試驗陰極之電壓減去由結構電阻、溶液電阻所產
生之電壓即瞬間阻斷電流時之電壓, 而求得氫過電壓。

(反向電流耐性試驗)

對反向電流之耐性之評價係按照如下順序來進行。將試
驗陰極切成 3 cm×3 cm, 並利用鎳製螺絲將其固定於電解
槽中。使用鉑板作為對電極, 於 60°C、32 wt% 之氫氧化鈉

水溶液中，以 8 kA/m^2 之電解電流密度進行 72 小時正電解，以使試驗陰極產生氫，然後以 0.05 kA/m^2 之反向電流之電流密度進行 2 小時反電解，進而以 8 kA/m^2 之電解電流密度進行 24 小時正電解。於試驗後取出試驗陰極，然後利用純水清洗一晝夜，於 50°C 下充分地乾燥後測定質量。由該質量與試驗前之試驗陰極之質量的差值計算出電解前後之質量變化。

[實施例 1]

作為導電性基材，係使用將直徑為 0.15 mm 之鎳之細線以 40 目之孔徑編織而成之編織網基材。使用重量平均粒徑為 $100 \text{ }\mu\text{m}$ 以下之氧化鋁粉對該基材進行噴射，繼而將該基材於 6 N 之鹽酸中且於室溫下進行 5 分鐘之酸處理後，進行水洗、乾燥。

繼而，以鉑與銱之莫耳比達到 $0.27 : 0.73$ 之方式，將二硝基二胺鉑硝酸溶液(田中貴金屬製造，鉑濃度： 100 g/L)與氯化銱溶液(田中貴金屬製造，銱濃度： 100 g/L)混合而製備塗佈液。

於塗佈輥之最下部設置加入有塗佈液之甕(vat)，使塗佈液滲入至 EPDM 製塗佈輥中，且以輥與塗佈液經常接觸接之方式於該塗佈輥之上部設置輥，進而於該輥之上方設置 PVC(polyvinyl chloride, 聚氯乙稀)製之滾筒，而將塗佈液塗佈至該導電性基材上。於塗佈液乾燥之前，迅速地使該導電性基材通過兩個 EPDM 製海綿輥之間，然後將蓄積於導電性基材之網眼之交點處的塗佈液吸去。其後，於

50°C 下乾燥 10 分鐘而形成塗佈膜後，使用焙室爐 (KM-600, Advantech 公司製造)，於 500°C 下進行 10 分鐘之加熱煅燒來使該塗佈膜熱分解。上述輥塗、乾燥及熱分解各重複進行 12 次。進而，於空氣環境中，於 500°C 下進行 1 小時之後加熱，而製成試驗陰極。

根據上述方法，實施 X 射線繞射測定、離子交換膜法食鹽電解試驗及反向電流耐性試驗。將離子交換膜法食鹽電解試驗前之 X 射線繞射圖示於圖 1，將離子交換膜法食鹽電解試驗前後之 X 射線繞射圖示於圖 2。將離子交換膜法食鹽電解試驗結果示於表 1。

於電解試驗前之 X 射線繞射峰 (圖 1) 中，觀察到明確之氧化銻之波峰 1，另一方面，未觀察到金屬鉑之明確之波峰，由此可知電解試驗前之觸媒層包含結晶性氧化銻與非晶質鉑。又，氧化銻之 X 射線繞射峰 ($2\theta=34.70^\circ$) 之半峰全幅值為 0.38° 。根據電解試驗前後之觸媒層之 X 射線繞射峰 (圖 2)，於電解試驗後之 X 射線繞射峰中，在自金屬鉑之繞射峰角度 2 向金屬銻之繞射峰角度 3 側即高角度側偏移之位置，即 $2\theta=47^\circ$ 附近發現銻-鉑合金之繞射峰 4。由此可知，藉由電解形成了銻-鉑合金。

將進行上述離子交換膜法食鹽電解試驗之結果示於表 1。於 4 kA/m^2 下之氫過電壓為 89 mV，獲得了氫過電壓較低之陰極。進行反向電流耐性試驗之結果，與試驗前相比之試驗後之陰極之減少量為 4.0 mg，獲得了對反向電流之耐性較高之陰極。

進而，使用該試驗陰極來進行對電解液中之鐵離子之耐性評價。於對鐵離子之耐性評價中，使用以下所說明之小型電解槽來測定陽極與陰極之極間電壓。將試驗陰極切成長95 mm×寬110 mm之尺寸，並進行將四個邊約2 mm彎折成直角之加工。於固定在陰極單元上之鍍製擴張金屬集電體上，放置由鍍細線編織而成的墊子，並於其上以使上述進行彎折加工之試驗陰極之彎折部朝向集電體及墊子側之方式覆蓋該試驗陰極。利用由鐵氟龍(註冊商標)製作之繩子將試驗陰極之四角固定於集電體上。作為陽極，係使用於鈦基材上形成有氧化鈦、氧化銻及氧化鈦之所謂DSA。於藉由EPDM(乙烯-丙烯-二烯三元共聚物)製之橡膠墊片包夾離子交換膜而將陽極單元與陰極單元隔開之狀態下進行電解。作為離子交換膜，係使用「Aciplex」(註冊商標)F6801(旭化成化學公司製造)。陽極、離子交換膜、陰極係於相密著之狀態下進行電解(零間距電解)。以陽極室之鹽水濃度達到205 g/L、陰極室之氫氧化鈉濃度達到32 wt%之方式調整陽陰極槽內之溶液濃度。又，以電解槽內之溫度達到90°C之方式調節陽陰極槽內之溫度。以6 kA/m²之電解電流密度進行7日之電解後，藉由向陰極室內添加氯化鐵而將陰極室內之鐵離子濃度調整為1 ppm，進而繼續進行90日之電解。為了比較鐵離子之影響，同時於其他小型電解槽內，除不向陰極室內添加氯化鐵以外，以相同之電解條件進行電解。未添加氯化鐵時之陰極室內之鐵離子濃度為0.1 ppm以下。將即將開始添加鐵離子之前的兩

者之極間電壓差設為0，繼續進行90日之電解後之兩者之極間電壓差為6 mV，由此可明確試驗陰極不受鐵離子之影響。

[實施例2]

以鉑與鈱之莫耳比達到0.4：0.6之方式，將二硝基二胺鉑硝酸溶液(田中貴金屬製造，鉑濃度：100 g/L)與氯化鈱溶液(田中貴金屬製造，鈱濃度：100 g/L)混合而製備塗佈液，除此以外，以與實施例1相同之方式製作並評價電極。

於電解試驗前之X射線繞射峰(圖1)中，觀察到氧化鈱之明確之波峰，另一方面，未觀察到金屬鉑之明確之波峰，由此可知電解試驗前之觸媒層包含結晶性氧化鈱與非晶質鉑。又，氧化鈱之X射線繞射波峰($2\theta=34.70^\circ$)之半峰全幅值為 0.42° 。與實施例1相同，根據電解試驗後之X射線繞射峰可知形成了鈱-鉑合金。

如表1所示，進行離子交換膜法食鹽電解試驗之結果為，於 4 kA/m^2 下之氫過電壓為92 mV，獲得了氫過電壓較低之陰極。進行反向電流耐性試驗之結果，與試驗前相比之試驗後之陰極之減少量為4.7 mg，獲得了對反向電流之耐性較高之陰極。

[實施例3]

於 470°C 下進行10分鐘之熱分解，進而於熱分解後，於 470°C 下進行1小時之後加熱，除此以外，以與實施例1相同之方式製作並評價電極。

於電解試驗前之X射線繞射峰(圖1)中，觀察到氧化銱之明確之波峰，另一方面，未觀察到金屬鉑之明確之波峰，由此可知電解試驗前之觸媒層包含結晶性氧化銱與非晶質鉑。又，氧化銱之X射線繞射峰($2\theta=34.70^\circ$)之半峰全幅值為 0.46° 。進而，與實施例1相同，根據電解試驗後之X射線繞射峰可知形成了銱-鉑合金。

如表1所示，進行離子交換膜法食鹽電解試驗之結果為，於 4 kA/m^2 下之氫過電壓為 90 mV ，獲得了氫過電壓較低之陰極。進行反向電流耐性試驗之結果，與試驗前相比之試驗後之陰極之減少量為 4.8 mg ，獲得了對反向電流之耐性較高之陰極。

[實施例4]

作為導電性基材，係使用將線徑為 0.15 mm 之鎳細線以40目之孔徑編織而成之編織網基材。使用重量平均粒徑為 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下之氧化鋁粉對該基材進行噴射處理。其後，將該基材於 6 N 之鹽酸中浸漬5分鐘後，進行蝕刻、水洗、乾燥。

以塗佈液中所包含之銱與鉑之莫耳比達到 $0.73:0.27$ 之方式，使用銱濃度為 100 g/L 之氯化銱溶液(田中貴金屬製造)與鉑濃度為 100 g/L 之二硝基二胺鉑硝酸溶液(田中貴金屬製造)來製備溶液。其後，添加將銱與鉑之總莫耳數設為1時達到 0.36 之莫耳比之量的檸檬酸一水合物、及達到 0.72 之莫耳比之量的乙二醇，而製成塗佈液。

於塗佈輥之最下部設置加入有塗佈液之甕，使塗佈液滲

入至EPDM製塗佈輥中，且以輥與塗佈液時常接觸接之方式於該塗佈輥之上部設置輥，進而於其上設置PVC製滾筒來將塗佈液塗佈該導電性基材上。於塗佈液乾燥之前，迅速地使該導電性基材通過兩個EPDM製海綿輥之間，然後將蓄積於導電性基材之網眼之交點處的塗佈液吸乾去除。其後，於150°C下乾燥10分鐘而形成塗佈膜後，使用焙室爐(KM-600，Advantech公司製造)，於500°C下進行10分鐘之加熱而使該塗佈膜熱分解。重複進行12次包含上述輥塗、乾燥及熱分解之循環。進而，於空氣環境中，於500°C下進行1小時之後加熱，而製成試驗陰極。

將使用該陰極來進行離子交換膜法食鹽電解試驗之結果示於表1。如表1所示，於本實施例中可獲得氫過電壓較低之陰極。

將進行離子交換膜法食鹽電解試驗前所測定之試驗陰極之X射線繞射圖案示於圖3。於自金屬鉑之繞射峰角度 2θ 向金屬鈱之繞射峰角度 3 側即高角度側偏移之位置，即 $2\theta=47^\circ$ 附近發現鈱-鉑合金之繞射峰 4 。可知本實施例中所製作之陰極自通電前已形成有鈱-鉑合金。又，氧化鈱之X射線繞射峰($2\theta=34.70^\circ$)之半峰全幅值為 0.37° 。

繼而，將進行離子交換膜法食鹽電解試驗後所測定之試驗陰極之X射線繞射圖案示於圖4之(a)及(b)。(a)表示電解時間為170小時後之繞射圖案，(b)表示電解時間為550小時後之繞射圖案。不論電解時間如何，氧化鈱之繞射線強度及鈱-鉑合金之繞射線強度均無變化。

如表1所示，進行離子交換膜法食鹽電解試驗之結果，於4 kA/m²下之氫過電壓為91 mV，獲得了氫過電壓較低之陰極。進行反向電流耐性試驗之結果，與試驗前相比之試驗後之陰極之減少量為3.0 mg，獲得了對反向電流之耐性較高之陰極。於本實施例中，獲得了過電壓較低，即使長時間通電，觸媒層之結晶結構亦穩定之陰極。

[實施例5]

使用鉍濃度為100 g/L之氯化鉍酸溶液與鉑濃度為100 g/L之二硝基二胺鉑硝酸溶液來製備鉍與鉑之莫耳比為0.73：0.27之溶液。其後，添加將鉍與鉑之總莫耳數設為1時達到0.36之莫耳比之量的檸檬酸、及達到0.72之莫耳比之量的乙二醇。將添加後所得之溶液用作塗佈液，並將該塗佈液塗佈於Ni編織網基材上，於150°C下進行乾燥後，於500°C下進行熱分解。重複進行12次包含上述塗佈、乾燥、熱分解之操作循環後，於氮氣環境下以500°C、60分鐘之條件進行後加熱來製作陰極。將使用該陰極進行離子交換膜法食鹽電解試驗之結果示於表1。如表1所示，於本實施例中獲得了氫過電壓較低之陰極。

電解試驗前之X射線繞射峰中之氧化鉍之X射線繞射峰(2 θ =34.70°)的半峰全幅值為0.38°。進而，與實施例4相同，根據電解試驗前之X射線繞射峰可知形成了鉍-鉑合金。

如表1所示，進行離子交換膜法食鹽電解試驗之結果，於4 kA/m²下之氫過電壓為92 mV，獲得了氫過電壓較低之

陰極。進行反向電流耐性試驗之結果，與試驗前相比之試驗後之陰極之減少量為1.0 mg，獲得了對反向電流之耐性較高之陰極。

[比較例1]

除了僅將氯鉑酸溶液(田中貴金屬製造，鉑濃度：100 g/L)作為塗佈液以外，以與實施例1相同之方式製作陰極。藉由上述之方法來實施離子交換膜法食鹽電解試驗。將離子交換膜法食鹽電解試驗結果示於表2。

進行離子交換膜法食鹽電解試驗之結果，於4 kA/m²下之氫過電壓為84 mV。進行反向電流耐性試驗之結果，可知與試驗前相比之試驗後之陰極之減少量為7.5 mg，減少量較大，對反向電流之耐性並不充分。

[比較例2]

除了僅將氯化銱溶液(田中貴金屬製造，銱濃度：100 g/L)作為塗佈液以外，以與實施例1相同之方式製作並評價陰極。

根據熱電解試驗前之X射線繞射峰(圖5)，氧化銱之X射線繞射峰($2\theta=34.70^\circ$)之半峰全幅值為0.86°。

如表2所示，進行離子交換膜法食鹽電解試驗之結果，於4 kA/m²下之氫過電壓為99 mV。進行反向電流耐性試驗之結果，與試驗前相比之試驗後之陰極之減少量為10.6 mg。可知於僅利用氯化銱溶液製作觸媒層之情形時，由於氧化銱之結晶性較低，因此減少量較大，對反向電流之耐性並不充分。

[比較例3]

除了將熱分解及後加熱之溫度分別由500°C變更為400°C以外，以與實施例1相同之方式製作並評價陰極。

根據電解試驗前之X射線繞射峰(圖5)，氧化銱之X射線繞射峰($2\theta=34.70^\circ$)之半峰全幅值為0.82°。

如表2所示，進行離子交換膜法食鹽電解試驗之結果，於4 kA/m²下之氫過電壓為89 mV。進行反向電流耐性試驗之結果，與試驗前相比之試驗後之陰極之減少量為13.2 mg。可知由於成為骨架之氧化銱之結晶性較低，因此減少量較大，對反向電流之耐性並不充分。

[比較例4]

除了將熱分解及後加熱之溫度分別由500°C變更為450°C以外，以與實施例1相同之方式製作並評價陰極。

根據電解試驗前之X射線繞射峰(圖5)，氧化銱之X射線繞射峰($2\theta=34.70^\circ$)之半峰全幅值為0.50°。

如表2所示，進行離子交換膜法食鹽電解試驗之結果，於4 kA/m²下之氫過電壓為89 mV。進行反向電流耐性試驗之結果，與試驗前相比之試驗後之陰極之減少量為6.7 mg。可知由於成為骨架之氧化銱之結晶性較低，因此減少量較大，對反向電流之耐性並不充分。

[比較例5]

以鉑與銱之莫耳比達到0.39：0.61之方式，將氯鉑酸溶液(田中貴金屬製造，鉑濃度：100 g/L)與氯化銱溶液(田中貴金屬製造，銱濃度：100 g/L)混合而製備塗佈液。

又，於450°C下進行10分鐘之熱分解，進而於熱分解後，於450°C下進行1小時之後加熱。除此以外，以與實施例1相同之方式製作並評價陰極。

根據電解試驗前之X射線繞射峰(圖5)，氧化銱之X射線繞射峰($2\theta=34.70^\circ$)之半峰全幅值為0.49°。

如表2所示，進行離子交換膜法食鹽電解試驗之結果，4 kA/m²下之氫過電壓為90 mV。進行反向電流耐性試驗之結果，與試驗前相比，試驗後之陰極之減少量為6.7 mg。可知由於成為骨架之氧化銱之結晶性較低，因此減少量較大，對反向電流之耐性並不充分。

[比較例6]

除了僅將氯化鈦溶液(田中貴金屬製造，鈦濃度：100 g/L)作為塗佈液以外，以與實施例1相同之方式製作並評價陰極。

如表2所示，進行離子交換膜法食鹽電解試驗之結果，於4 kA/m²下之氫過電壓為82 mV。進行反向電流耐性試驗之結果，與試驗前相比之試驗後之陰極之減少量為11.5 mg。可知於僅利用氯化鈦溶液來製造觸媒層之情形時，減少量較大，對反向電流之耐性並不充分。

[實施例6]

以鉑與銱之莫耳比達到0.27：0.73之方式將二硝基二胺鉑硝酸溶液(田中貴金屬製造，鉑濃度：100 g/L)與氯化銱溶液(田中貴金屬製造，銱濃度：100 g/L)混合。對重複進行包含輥塗佈、乾燥及熱分解之循環之次數進行各種改

變，來製作觸媒層質量不同之試驗陰極，除此以外，以與實施例1相同之方式製作並評價陰極。此外，與實施例1相同，根據電解試驗後之X射線繞射峰可知形成了鈱-鉑合金。

如圖6所示，可知本實施例中所獲得之陰極，即使鉑使用量較少，亦顯示出較低之氫過電壓。此外，於圖6中之曲線中，橫軸係將實施例6之圖中最右側之曲線之觸媒中之鉑元素質量設為1時的相對量值，縱軸係電流密度為 4 kA/m^2 之時之氫過電壓。於圖中，作為表示觸媒中之鉑元素相對量值，實施例6自右向左依序顯示出1(氫過電壓之值為83 mV)、0.75(氫過電壓為87 mV)、0.39(氫過電壓為89 mV)、0.30(氫過電壓為90 mV)、0.21(氫過電壓為94 mV)，下述比較例7自右向左依序顯示出1.31(氫過電壓為96 mV)、0.86(氫過電壓為90 mV)、0.34(氫過電壓為121 mV)，下述比較例8自右向左依序顯示出1.29(氫過電壓為96 mV)、1.01(氫過電壓為95 mV)、0.53(氫過電壓為97 mV)、0.26(氫過電壓為145 mV)。

[比較例7]

作為導電性基材，係使用將直徑為0.15 mm之鎳之細線以40目之孔徑編織而成的編織網基材。使用重量平均粒徑為100 μm 以下之氧化鋁粉對該基材進行噴射，繼而將該基材於6 N之鹽酸中且於室溫下進行5分鐘之酸處理後，再進行水洗、乾燥。

以鉑與鎳之莫耳比達到1:1之方式，將二硝基二胺鉑硝

酸溶液(田中貴金屬製造，鉑濃度：100 g/L)與硝酸鎳六水合物(和光純藥工業製造)混合而製備塗佈液。

於塗佈輥之最下部設置加入有塗佈液之甕，使塗佈液滲入至EPDM製塗佈輥中，且以使輥與塗佈液時常接觸接之方式於該塗佈輥之上部設置輥，進而於其上設置PVC製滾筒來將塗佈液塗佈該導電性基材上。於塗佈液乾燥之前，迅速地使該導電性基材通過兩個EPDM製海綿輥之間，然後將蓄積於導電性基材之網眼之交點處的塗佈液吸乾去除。其後，於80°C下乾燥10分鐘而形成塗佈膜後，使用焙室爐(KM-600，Advantech公司製造)，於400°C下進行10分鐘之加熱煅燒而使該塗佈膜熱分解。對重複進行包含上述輥塗佈、乾燥及熱分解之循環之次數進行各種改變，而製作觸媒層質量不同之試驗陰極。

繼而，於88°C、32 wt%之苛性鈉中以1.0 kA/m²之電流密度進行5分鐘之電解還原，而進行食鹽電解試驗。

如圖6所示，本比較例中所獲得之陰極，於鉑使用量較少之情形時未獲得較低之氫過電壓，可知本發明之氫產生陰極之鉑之利用率較高。

[比較例8]

除了於500°C下實施加熱煅燒以外，以與比較例7相同之方式製作並評價陰極。

如圖6所示，本比較例中所獲得之陰極，於鉑使用量較少之情形時未獲得較低之氫過電壓，可知本發明之氫產生陰極之鉑之利用率較高。

[表 1]

實施例	Ir	Pt	檸檬酸	乙二醇	煅燒溫度 (°C)	氫過電壓 (mV)	逆電壓耐性 (mg)	X射線半峰全幅值 (°)
1	0.73	0.27	0	0	500	89	4.0	0.38
2	0.6	0.4	0	0	500	92	4.7	0.42
3	0.73	0.27	0	0	470	90	4.8	0.46
4	0.73	0.27	0.36	0.72	500	91	3.0	0.37
5	0.73	0.27	0.36	0.72	500(N ₂)	92	1.0	0.39

[表 2]

比較例	Ir	Pt	Ru	檸檬酸	乙二醇	煅燒溫度 (°C)	氫過電壓 (mV)	逆電壓耐性 (mg)	X射線半峰全幅值 (°)
1	0	1	0	0	0	500	84	7.5	-
2	1	0	0	0	0	500	99	10.6	0.86
3	0.73	0.27	0	0	0	400	89	13.2	0.82
4	0.73	0.27	0	0	0	450	89	6.7	0.5
5	0.61	0.39	0	0	0	450	90	6.7	0.49
6	0	0	1	0	0	500	82	11.5	-

【圖式簡單說明】

圖 1 表示實施例 1~3 中所獲得之氫產生用陰極於電解試驗前之 X 射線繞射圖，橫軸為繞射角 (2θ)，縱軸為強度；

圖 2 表示實施例 1 中所獲得之氫產生用陰極於電解試驗前後之 X 射線繞射圖，橫軸為繞射角 (2θ)，縱軸為強度；

圖 3 表示實施例 1 及實施例 4 中所獲得之氫產生用陰極於電解試驗前之 X 射線繞射圖，橫軸為繞射角 (2θ)，縱軸為強度；

圖 4 表示實施例 4 中所獲得之氫產生用陰極於電解試驗後 (通電 170 小時後及通電 550 小時後) 之 X 射線繞射圖，橫軸為繞射角 (2θ)，縱軸為強度；

圖5表示比較例2~5中所獲得之氫產生用陰極於電解試驗前之X射線繞射圖，橫軸為繞射角(2θ)，縱軸為強度；及

圖6表示實施例6、比較例7及比較例8中所獲得之氫產生用陰極之過電壓之變化，橫軸為觸媒層中之鉑元素質量之相對值，縱軸為氫過電壓。

【主要元件符號說明】

- 1 氧化銱之繞射峰
- 2 金屬鉑之繞射峰
- 3 金屬銱之繞射峰
- 4 銱-鉑合金之繞射峰

102年7月26日修正本

第 098122459 號專利申請案

中文申請專利範圍替換本(102年7月)

七、申請專利範圍：

P.1-2

1. 一種氫產生用陰極，其包含導電性基材與直接形成於上述導電性基材之上之電極觸媒層，上述電極觸媒層中包含結晶性氧化銱、鉑及銱-鉑合金，其中
上述導電性基材為鎳，
上述結晶性氧化銱於X射線繞射測定中，產生於包括 $2\theta=34.70^\circ$ 之角度區域中可被觀測到且半峰全幅值 0.47° 以下之繞射峰。
2. 如請求項1之氫產生用陰極，其中上述觸媒層中所存在之鉑元素之莫耳數相對於銱元素與該鉑元素之總莫耳數的比率($Pt/(Ir+Pt)$)為20~50 atm%。
3. 一種鹼金屬氯化物之電解用電解槽，其具備如請求項1之氫產生用陰極。
4. 一種氫產生用陰極之製造方法，其係製造如請求項1或2之氫產生用陰極者，其包括：
塗佈步驟，將包含銱化合物與鉑化合物之塗佈液直接塗佈於含鎳之導電性基材上；
膜形成步驟，使上述塗佈液乾燥而形成塗佈膜；
熱分解步驟，加熱上述塗佈膜而使其熱分解；以及
電解步驟，將上述熱分解之後之塗佈膜電解。
5. 一種氫產生用陰極之製造方法，其係製造如請求項1之氫產生用陰極者，其包括：
塗佈步驟，將塗佈液塗佈於導電性基材上，該塗佈液包含銱化合物、鉑化合物、二價以上之有機酸、以及具

有兩個以上用以與該有機酸進行酯化反應之羥基之有機化合物；

膜形成步驟，使上述塗佈液乾燥而形成塗佈膜；以及

熱分解步驟，加熱上述塗佈膜而其熱分解。

6. 如請求項4之氫產生用陰極之製造方法，其中上述塗佈液中所存在之鉑元素之莫耳數相對於銱元素與該鉑元素之總莫耳數的比率($Pt/(Ir+Pt)$)為20~50 atm%。
7. 如請求項4之氫產生用陰極之製造方法，其中重複進行複數次包含上述塗佈步驟、上述膜形成步驟及上述熱分解步驟之循環。
8. 如請求項4之氫產生用陰極之製造方法，其中於上述熱分解步驟中，於470°C以上、600°C以下之溫度下進行上述熱分解。
9. 如請求項4之氫產生用陰極之製造方法，其中於上述膜形成步驟中，於200°C以下之溫度下進行上述塗佈液之乾燥。
10. 如請求項4之氫產生用陰極之製造方法，其中於上述熱分解步驟中，在上述熱分解之後於惰性氣體環境下對塗佈膜進行後加熱。

八、圖式：

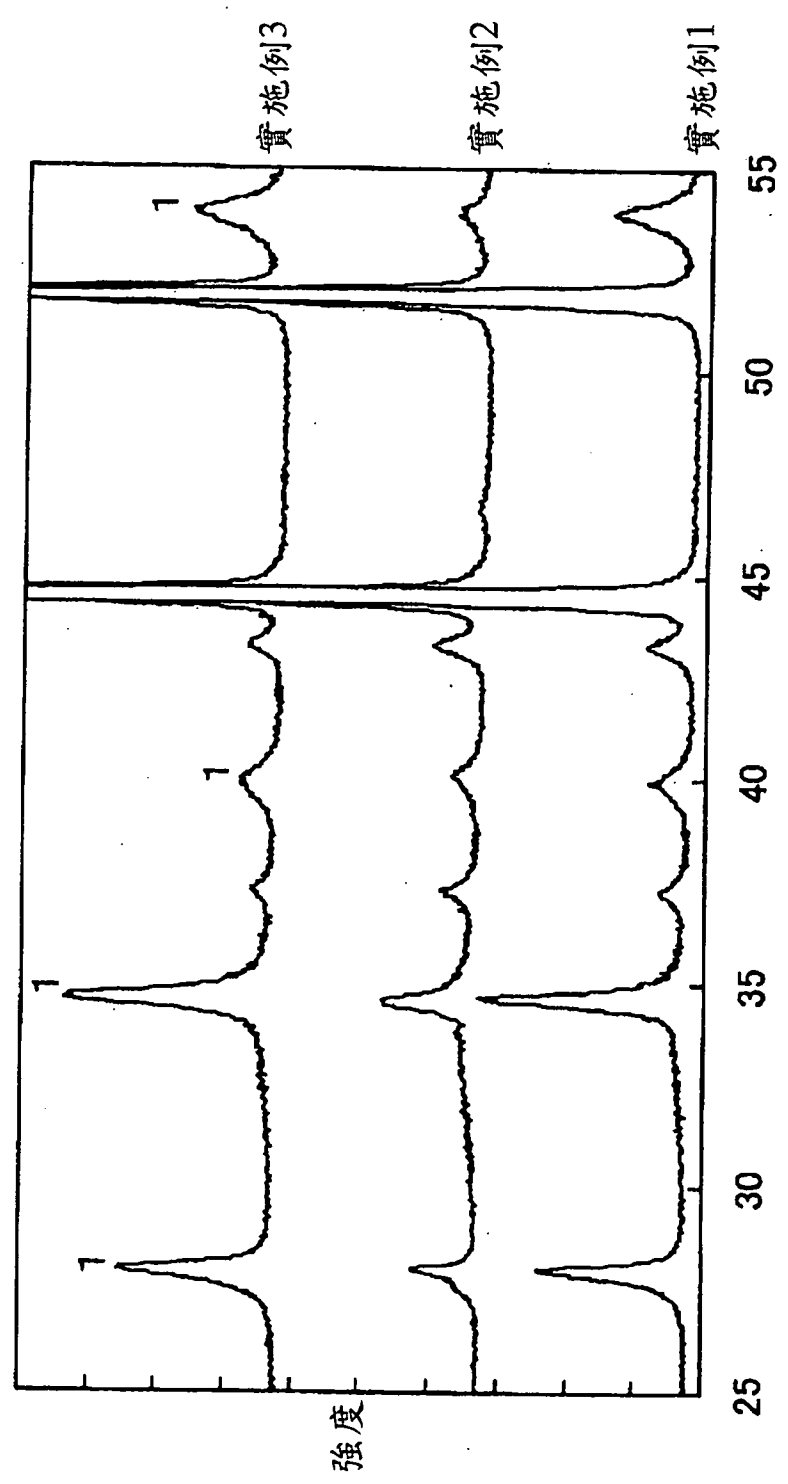


圖1

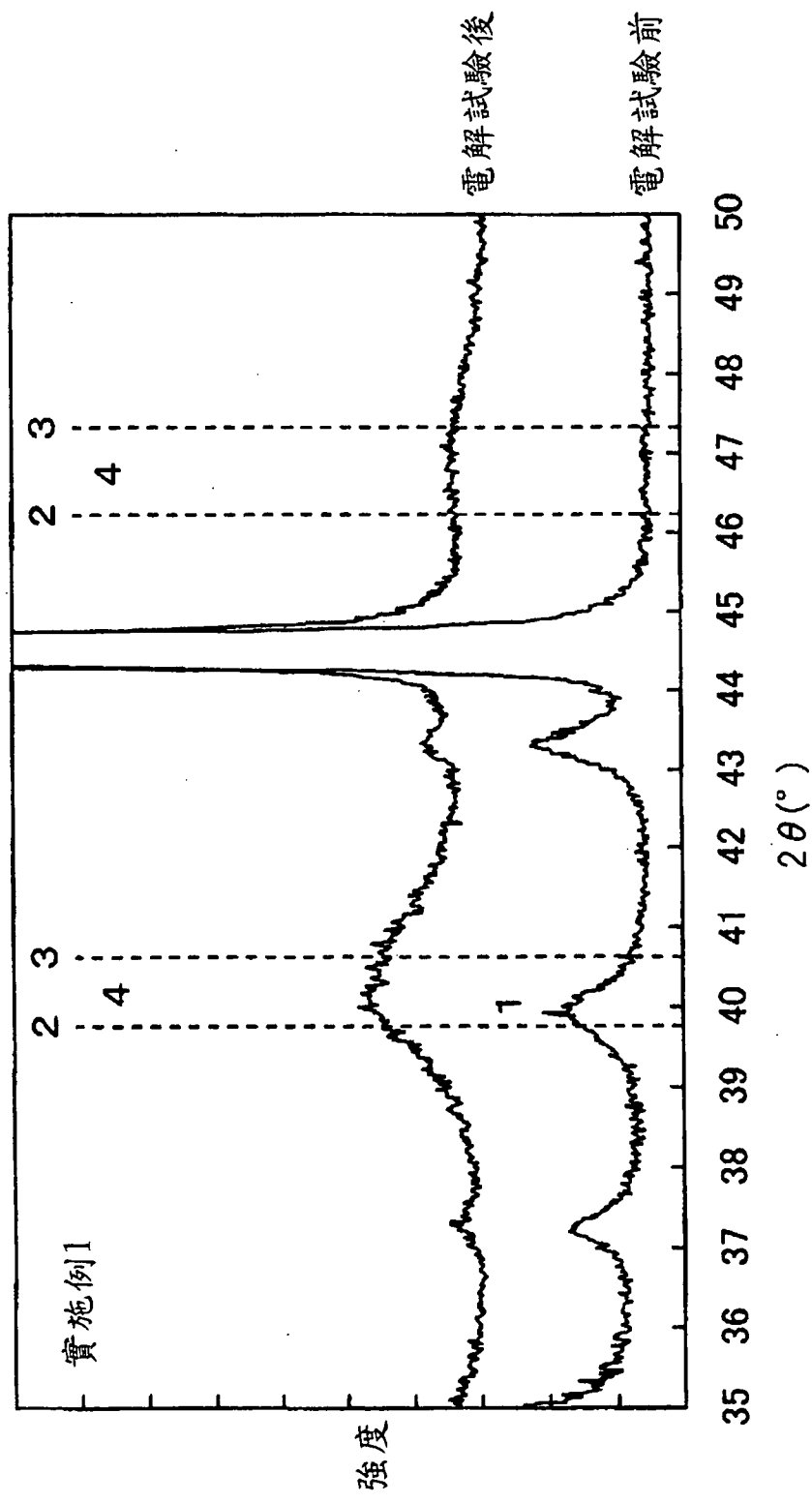


圖2

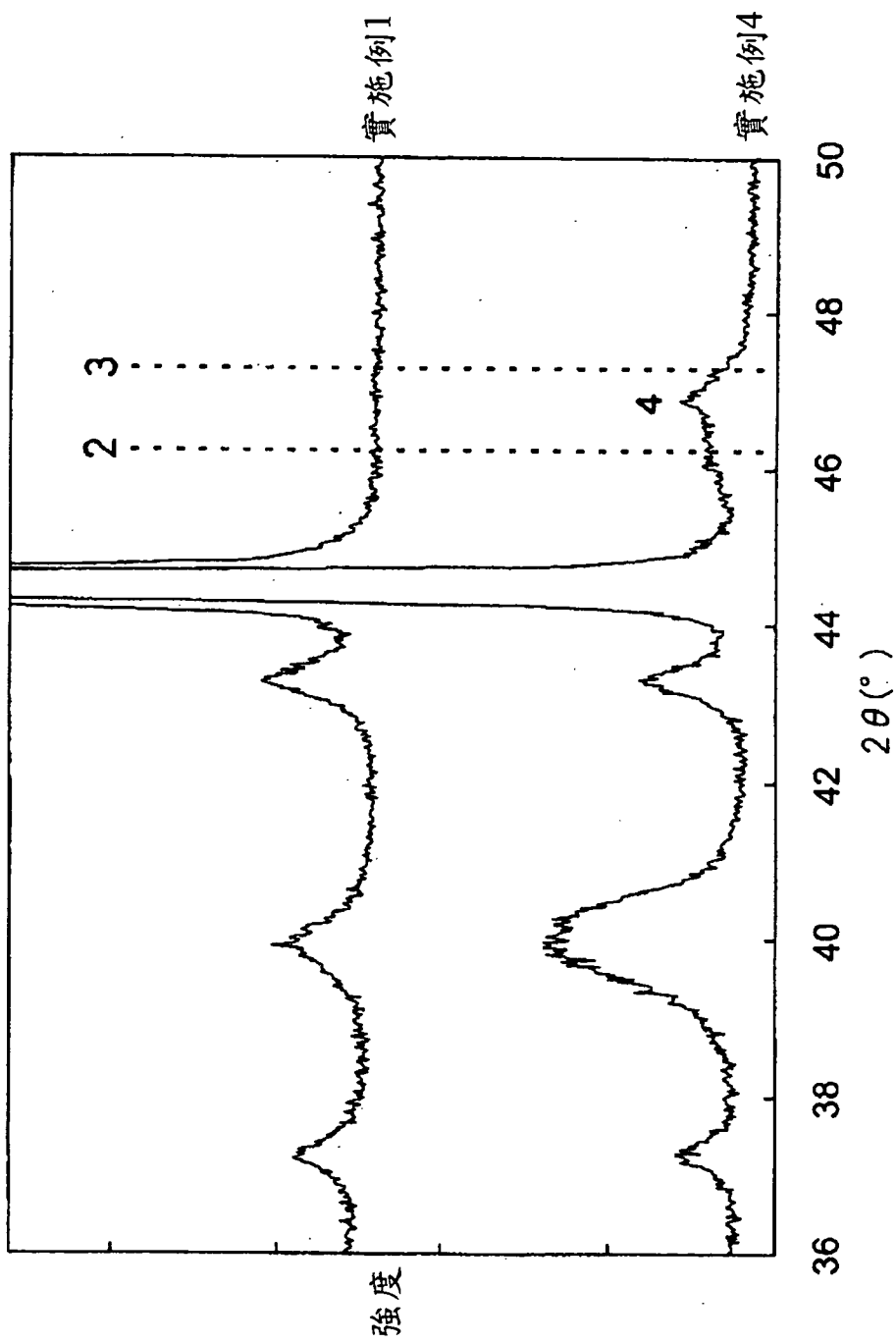


圖3

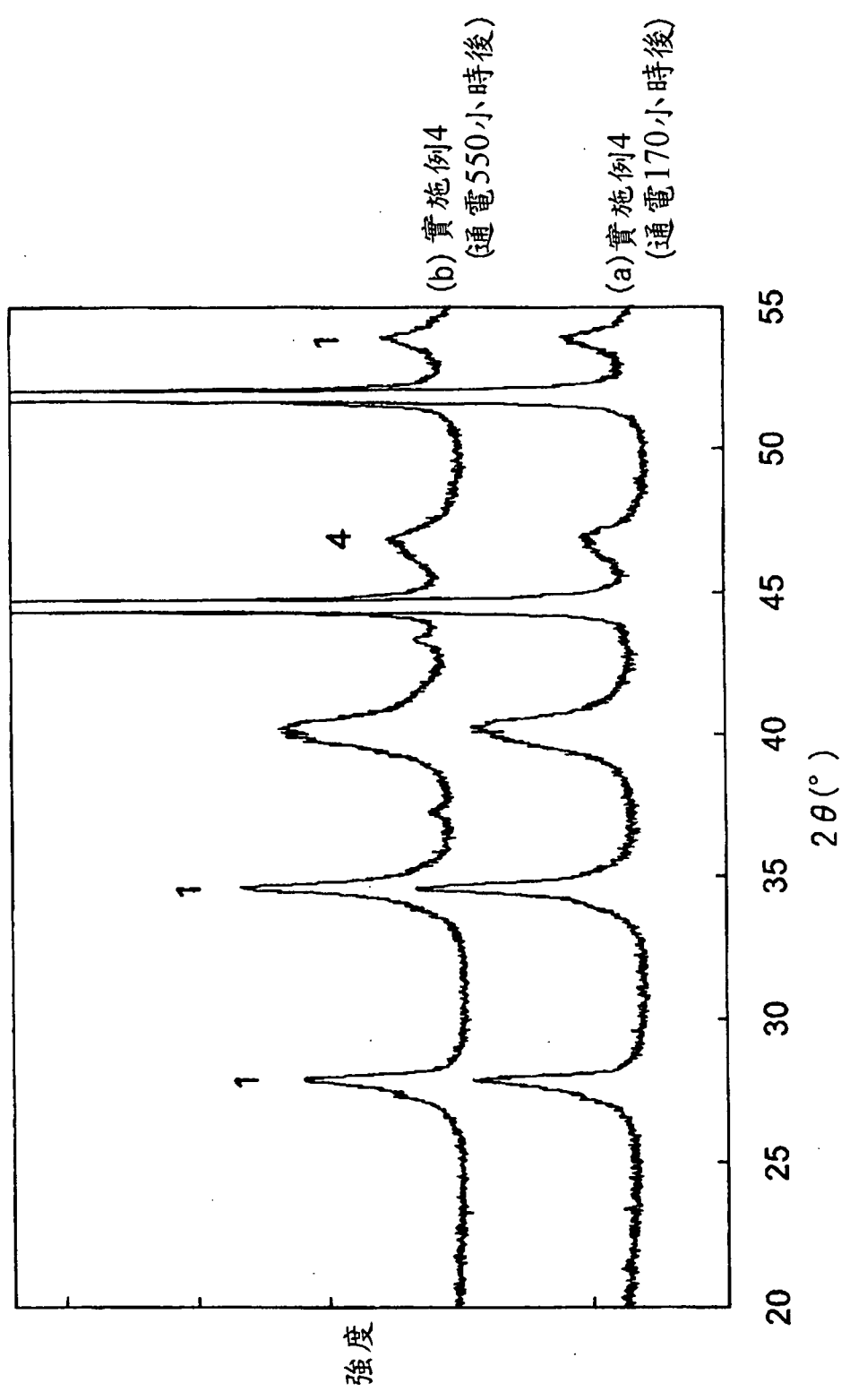


圖4

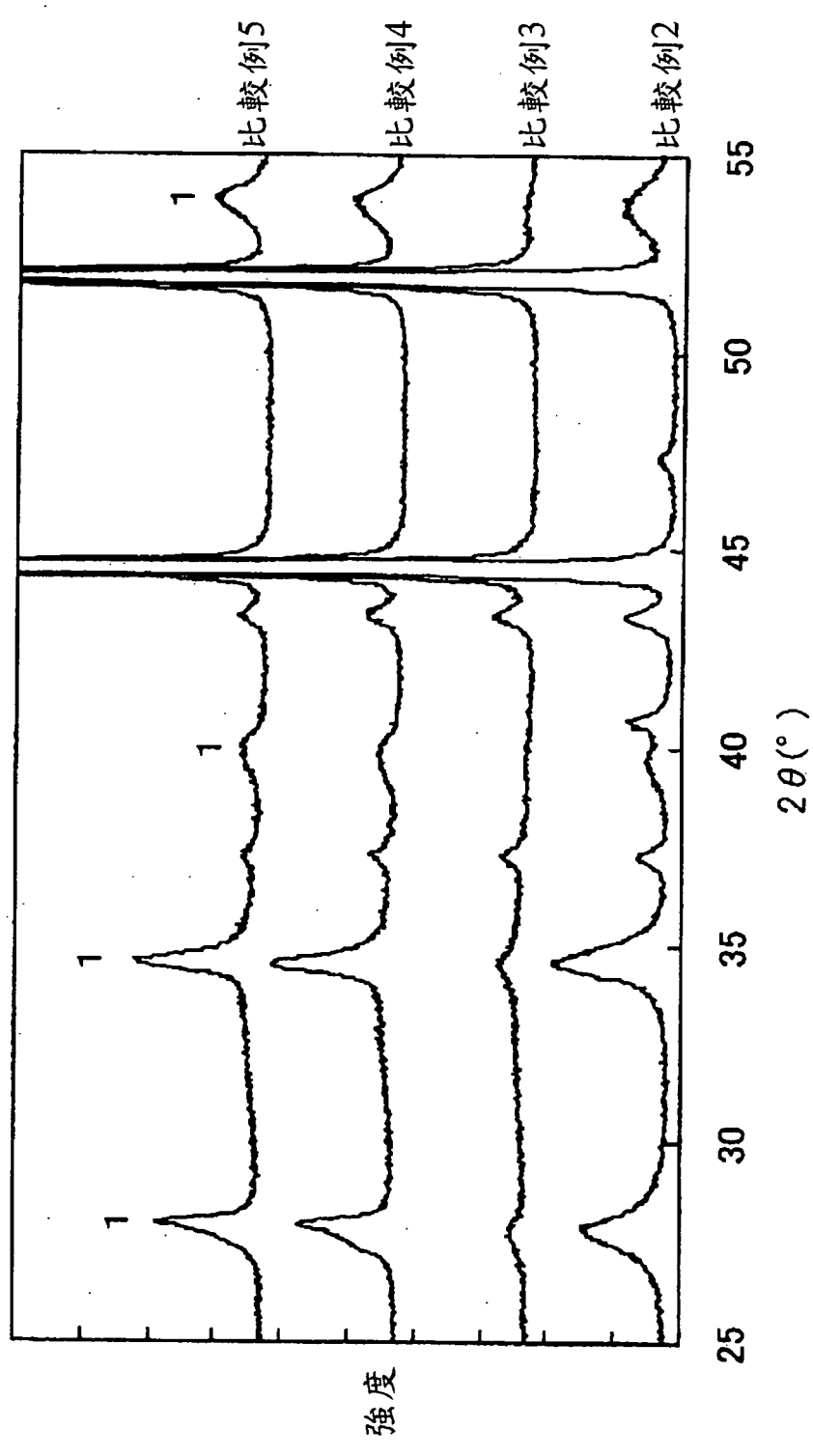


圖5

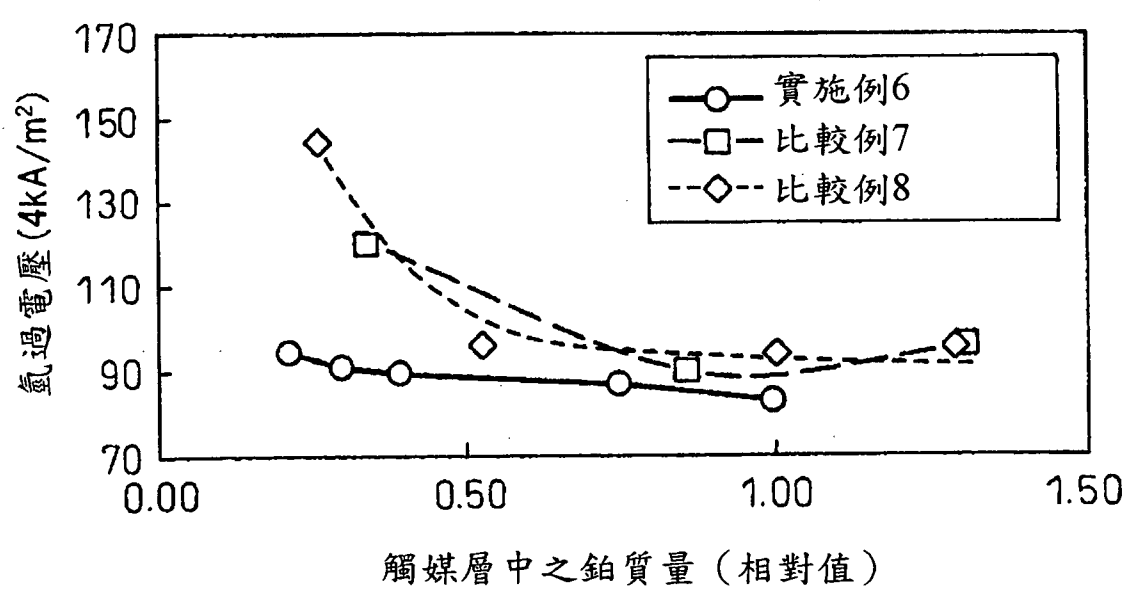


圖6

