



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202309346 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 01 日

(21) 申請案號：111128704

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 01 日

(51) Int. Cl. :

C25B1/04 (2021.01)

C25B1/26 (2006.01)

C25C1/08 (2006.01)

C25C7/00 (2006.01)

C25C7/02 (2006.01)

(30) 優先權：2021/08/02 義大利

102021000020735

(71) 申請人：義商第諾拉工業公司 (義大利) INDUSTRIE DE NORA S. P. A. (IT)

義大利

(72) 發明人：卡戴拉拉 愛麗絲 CALDERARA, ALICE (IT)；摩拉 史戴芬尼亞 MORA,

STEFANIA (IT)

(74) 代理人：劉恩廷

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 17 頁

(54) 名稱

電解釋放氫所用之電極

(57) 摘要

本發明係為一種電極及其製備方法，尤其在工業電解過程中適合作為釋放氫之陰極使用之電極。該電極包括具有催化塗層之金屬基材，該催化塗層包括與基材直接接觸之第一保護層，該第一保護層包括鉑，以金屬或其氧化物形式，及施加在該第一保護層上之第二層，該第二層包含鉑、鈀及選自稀土族之元素，以金屬或其氧化物形式，其中以金屬重量百分比表示，該第二層包括 15 至 40% 之鉑，10 至 30% 之鈀，及 40 至 75% 選自稀土族之元素。

The present invention relates to an electrode and in particular to an electrode suitable for use as a cathode for hydrogen evolution in industrial electrolytic processes and a method for its preparation. The electrode comprises a metal substrate provided with a catalytic coating, said catalytic coating comprising a first protective layer in direct contact with the substrate, said first protective layer comprising platinum, in the form of metal or its oxides, and a second layer applied on top of said first protective layer, said second layer comprising platinum, palladium and an element selected from the group of rare earths, in the form of metals or their oxides, wherein said second layer comprises 15-40% by weight of platinum and 10-30% by weight of palladium and 40-75% by weight of an element selected from the group of rare earths referred to metals.

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】 電解釋放氫所用之電極

Electrode for the Electrolytic Evolution of Hydrogen

【中文】

本發明係為一種電極及其製備方法，尤其在工業電解過程中適合作為釋放氫之陰極使用之電極。該電極包括具有催化塗層之金屬基材，該催化塗層包括與基材直接接觸之第一保護層，該第一保護層包括鉑，以金屬或其氧化物形式，及施加在該第一保護層上之第二層，該第二層包含鉑、鈀及選自稀土族之元素，以金屬或其氧化物形式，其中以金屬重量百分比表示，該第二層包括 15 至 40% 之鉑，10 至 30% 之鈀，及 40 至 75% 選自稀土族之元素。

【英文】

The present invention relates to an electrode and in particular to an electrode suitable for use as a cathode for hydrogen evolution in industrial electrolytic processes and a method for its preparation. The electrode comprises a metal substrate provided with a catalytic coating, said catalytic coating comprising a first protective layer in direct contact with the substrate, said first protective layer comprising platinum, in the form of metal or its oxides, and a second layer applied on top of said first protective layer, said second layer comprising platinum, palladium and an element selected from the group of rare earths, in the form of metals or their oxides, wherein said second layer comprises 15-40% by weight of platinum and 10-30% by weight of palladium and 40-75% by weight of an element selected from the group of rare earths referred to metals.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

發明專利說明書

【發明名稱】 電解釋放氫所用之電極

Electrode for the Electrolytic Evolution of Hydrogen

【技術領域】

【0001】 本發明相關一種電極及其製備方法，尤其相關一種在工業電解過程中適合作為釋放氫的陰極使用的電極。

【先前技術】

【0002】 本發明的領域相關製備電解過程中製造氫氣所用電極的催化塗層，此塗層是施加在金屬基材上。

【0003】 多年來，氫氣用於能源製造的應用已有巨大發展，以經濟有效方式製造氫氣已成為根本的技術問題。

【0004】 基於使用氫氣作為能源載體的經濟，在其日益廣泛的願景中，對於可持續製造氫氣，水電解與再生能源的結合似乎是絕對必要的，這與必然的減少二氧化碳排放量相關。

【0005】 再生能源如太陽能及風能，具有隨時間變化的特徵，因此難以預測再生能源的供應。事實上，在限定的時間範圍內預測能源供應是一項挑戰。因此，這種供應極難與能源消耗及使用需求保持一致；因此，有必要將這些再生能源與儲存系統相結合，以便有效利用。

【0006】 咸認為氫是合適可儲存的能源載體。例如，在製造風能及太陽能的地點，未直接饋入電網的多餘電力可進行水電解以製造氫氣，可將這些氫氣儲存及存放以用於後續用途。

【0007】 在水電解過程中，應用電流將水分解成其組成，氧氣及氫氣。該過程是由兩個半反應組成，在陽極發生釋放氧反應，以及在陰極發生釋放氫反應。達成這兩個半反應的主要挑戰在於克服其緩慢的動力學。不幸地，這些反應呈現的動力學複雜性需要電池電壓超出其熱力學電位(表示為“過電位”或“過電壓”)，以便得到高效率的過程。為要降低過電位，水電解中使用的電極具有催化塗層。

【0008】 在大多數電解過程中，製造所要產物的成本主要地是由塗在基材上的催化塗層(作為電極)中使用的材料成本及其用於所要反應的

催化活性來決定。在水電解中，雖然貴金屬如銻、鉑及鈳的稀有性，伴隨產生的高成本，限制其在大規模應用中經濟地產生高純度氫氣，但用於釋放氫反應，貴金屬仍提供低過電位及絕佳催化活性。因此，探究具少量貴金屬及低成本的替代物極為重要。

【0009】 此外，由於再生能源的波動及間歇性行為，水電解系統必須適應動態操作，實際上可能會發生系統多次啟動及關閉的循環；此外，亦經常發生由於技術問題導致供電中斷的情況。這對電極造成有害的極性反轉，會對電極壽命造成負面影響，並且可能會加速劣化。

【0010】 通常，藉由使用外部保護極化系統來避免電流反轉，但以控制成本及縮短整個過程的角度來看，趨勢是完全避免使用外部極化系統，對電極壽命必然產生負面影響。

【0011】 在數種水電解方法之中，鹼性溶液電解用於製造氫是最著名的方法之一，其在所製造氫氣的靈活性、可用性及高純度方面的確具有優勢。然而，為得到廣泛的應用，藉由電解鹼性溶液製造氫氣需要在降低能耗、安全性、耐用性、可靠性，尤其降低安裝及操作成本的方法效率方面提升。

【0012】 在方法效率方面，對於市場競爭力，藉由降低電池電壓得到降低的能耗是絕對必要的。

【0013】 上述電池電壓的降低主要地可藉由使用具有適合促進所需電化學製程的催化塗層的陽極及陰極來實現。在製造氫的水電解過程中，因這些催化塗層將釋放氫及氧的反應路徑引向較低的活化能，因此這些催化塗層在提高效率方面扮演極重要的角色。

【0014】 尤其，陰極塗層代表實現這種電壓降低的重大要素。

【0015】 多年來，已普遍使用具有能降低陰極氫過電壓的催化塗層的活化電極；使用具有催化塗層(基於銻、鉑或鈳的氧化物)的金屬基材(例如鎳、銅或鋼本身)已得到良好的結果。

【0016】 使用基於貴金屬的催化塗層活化的電極，影響其經濟便利性的另一關鍵因素涉及電極在高電流密度下的操作壽命。

【0017】 因為尤其在工廠效率差的事件中可能發生電流反轉，因此大多數基於貴金屬的催化塗層易於遭受嚴重損壞；陽極電流的流動引

起電極電位上升到高值，可能造成不受控制的溶解如鈦的溶解。

【0018】 藉由將來自稀土族的元素添加到催化塗層的配方中，使這個問題得到部分解決。在正常工廠操作條件下，具有這些塗層的陰極證明具足夠耐受性，然而顯示持續時間並非最佳。

【0019】 藉由將不同相(包括鉑、銻及/或鈮)組成的催化塗層施加到金屬基材上，已得到進一步提高的抗電流反轉性。然而，這種類型的塗層在催化相中需要高負載的鉑及銻，因此導致相當高的製造成本。

【0020】 世界專利申請號 WO 2008/043766 A2 揭露一種適用於氯鹼電解中釋放氫的陰極，由具有塗層的鎳基材組成，該塗層包括含有鈮的保護區，及在物理上不同的催化活化，含有鉑或鈦，視情況可與高氧化性金屬氧化物如氧化鉻或氧化鎳混合。

【0021】 歐盟專利申請號 EP 0298055 A1 揭露一種用以電解氯化鈉水溶液的陰極，包括具有鎳表面的導電基材，並且已在該表面上提供至少一種鉑族組分及至少一種銻組分。

【0022】 世界專利申請號 WO 2012/150307 A1 揭露一種適用於電解過程中釋放氫的陰極，該陰極包括塗有外部催化層的金屬基材，該外部催化層含有具高度有序金紅石型結構的結晶氧化鈦。催化外層可包含稀土氧化物，例如鎳。電極亦可包括內部催化薄層鉑基，其提供增強保護以對抗意外的電流反轉事件。

【0023】 世界專利申請號 WO 2014/082843 A1 揭露一種在電解過程中釋放氫所用的陰極，包括金屬基材、含有銻的內部催化層，及含有鈦的外部催化層。

【0024】 歐盟專利申請號 EP 2537961 A1 揭露一種用以電解鹼金屬鹵化物水溶液的陰極，包括鎳基材、混合物層(包括有金屬鎳、氧化鎳及碳原子)，及電極催化層(包括有鉑族金屬或鉑族金屬化合物)。

【0025】 在電解過程工業中，以降低電壓來尋求主要的競爭支配地位。陰極塗層代表實現這種降低的重大要素，然而所有導致電壓改善的改變，在工廠停電事件意外發生電流反轉時常造成塗層的強度大大減弱。

【0026】 因此，需要一種新的陰極組成以用於工業電解過程，尤其用於陰極釋放氫的電解過程，這種陰極組成的特徵在於，在高電流密度下

具有絕佳催化活性，就原料而言總體成本低得多，並且持續時間及對意外電流反轉的抵抗力比通常操作條件高。

【0027】 本發明的目的在於解決上述問題，並且相關一種陰極，其特徵在於低的氫過電壓，以及當電解中斷時，即使沒有外部極化系統，對反覆的電流反轉仍具絕佳阻力，並且兼具低成本的優勢。本發明亦相關一種製造該陰極的方法，以及包含該陰極的電解槽的製造方法。

【發明內容】

【0028】 本發明藉由提供一種具有催化塗層的電極(尤其是陰極)以解決上述問題，該電極在維持絕佳電池電壓的同時，亦在抗反轉方面具有高強度。

【0029】 本發明提供一種電極，尤其是適合作為陰極使用以製造氫氣的電極，該電極包括金屬基材，其上具有催化塗層，其中該催化塗層至少包括與基材直接接觸的第一保護層，及施加在該第一保護層上面的第二層。

【0030】 “直接接觸”一詞是指第一保護層是直接施加在基材表面上，在基材與第一保護層之間未有插入層。“施加在...上”一詞表示遠離基材表面的方向，意即將第二層施加在第一保護層的一側上，在基材對面。

【0031】 在遭受大量電流反轉的電極中遇到的問題之一是金屬基材在電流反轉階段(意即，當適合作為陰極使用的電極遭受陽極電流時)氧化。連續且反覆的電流反轉造成基材與催化塗層之間的氧化物逐漸生長，導致電池電壓逐漸衰減。

【0032】 本發明人已發現，與基材直接接觸的第一保護層的存在允許藉由保護金屬基材及防止(或減緩)該金屬基材形成(數種)金屬的(數種)氧化物來解決上述問題。

【0033】 在電解過程中氧化物的形成尤其會導致催化塗層與撐體的黏附性差，因此伴有催化塗層本身的快速降解。

【0034】 該第一保護層較佳是薄的，厚度在 0.05 至 0.3 微米(μm)之間。

【0035】 根據本發明，金屬基材可為電化學製程中適合作為電極撐體使用的任何金屬，尤其，作為用於水電解過程及氯鹼電解的陰極所用

的金屬基材。在這種情況下，最常用的金屬基材是可選白鎳、鎳合金、銅，及鋼。

【0036】 在第一方面，本發明涉及一種如申請專利範圍第 1 項所定義在電化學製程中釋放氣體所用的電極，意即包括具有催化塗層的金屬基材，該催化塗層包括與基材直接接觸的第一保護層，該第一保護層包括鉑，以金屬或其氧化物的形式，及施加在該第一保護層上面的第二層，該第二層包括鉑、鈮及選自稀土族的元素，以金屬或其氧化物的形式。

【0037】 與基材直接接觸的第一保護層的存在具有顯著提高電極對電流反轉的耐受性的優點，令人驚訝地導致其值極接近用大量銻活化的電極的那些獨特值，銻是較堅固但亦比其他貴金屬如鉑及鈮更昂貴。

【0038】 與基材直接接觸的第一保護層具有有限數量的鉑(以金屬或氧化物的形式)，例如在 0.5 至 2 公克/平方公尺之間。

【0039】 使用鉑作為該第一保護層的主要組分，允許防止(或至少減緩)該氧化物直接生成在金屬基材上。

【0040】 在第二層中存在一或多種屬於稀土族的元素，其目的為要穩定貴金屬基質，使其對不受控制的停工事件期間電解槽中可能發生的電流反轉更具抗力。

【0041】 第一保護層不需要這種穩定性，因此不需要任何稀土元素。根據本發明電極的一實施例，催化塗層的第一保護層是由鉑組成。

【0042】 根據本發明電極的一實施例，催化塗層的第一保護層是由鉑與鈮的混合物組成，其中以金屬重量表示，鈮高達 40%。

【0043】 因此，催化塗層可由鉑及鈮的混合物組成，其中以金屬重量表示，鉑化合物為 100%至 60%，鈮為 0%至 40%。“組成(consist)”一詞不排除其他痕量金屬的存在，但其總濃度將會改變上述範圍，意即以金屬重量百分比表示，其總濃度低於 0.5%。

【0044】 根據本發明，該催化塗層的第二層以金屬重量表示，包括 15 至 40%的鉑、10 至 30%的鈮，及 40 至 75%選自稀土族的元素。

【0045】 本發明人驚訝地觀察到，這種類型的配方賦予的抗電流反轉性比先前技術配方高出數倍，並且實質上降低貴金屬比負載。

【0046】 如上所述，在一實施例中，第一保護層大體上包括 100%

的鉑。本發明人透過多項研究觀察到，鉑是保護金屬基材最有效的貴金屬之一，並且就抗反轉而言，其允許得到出乎意料的改進性能。

【0047】 根據另一實施例，本發明涉及一種電極，其中選自稀土族的金屬是鐳、鈾或釷。

【0048】 在另一實施例中，該催化塗層的第二層具有以金屬重量表示的組成，包括 20 至 30%的鉑、15 至 25%的鈳，及 50 至 65%的鐳。

【0049】 本發明人進行的實驗顯示，鐳比屬於稀土族的其他元素提供更佳結果，但本發明亦可用鈾及/或釷成功地實施。

【0050】 在一實施例中，該催化塗層的第一層具有一金屬重量組成，包括 60 至 98%的鉑及 2 至 40%的鈳，以及該第二層具有一金屬重量組成，包括 20 至 30%的鉑、15 至 25%的鈳，及 50 至 65%的鐳。

【0051】 本發明人進行的實驗顯示，這類組成提供氫過電壓的改進，此外，與通常用其他組成觀察到者相比，允許電池性能在較短時間內達到穩定狀態。

【0052】 應當理解，存在於催化塗層中的元素可以金屬形式或以氧化物形式。

【0053】 在一實施例中，催化塗層具有在 2.5 至 7 公克/平方公尺之間的貴金屬總負載。因此，“貴金屬總負載”是指第一保護層與第二層的貴金屬合併負載。本發明人發現，所述以重量計的組成能賦予高催化活性，兼具絕佳的抗電流反轉性。

【0054】 在另一實施例中，催化塗層具有在 2.5 至 6 公克/平方公尺之間的鉑總負載。本發明人發現，在所述催化塗層的情況下，降低的鉑負載不僅足以賦予良好的抗電流反轉性，更兼具未在鉑基催化塗層的先前技術中發現的絕佳催化活性。

【0055】 由於鉑的稀有性及因而發生的供應及成本問題，因此上述實施例提供顯著的優勢。

【0056】 在根據本發明電極的另一實施例中，較佳的金屬基材是鎳或鎳合金。

【0057】 本發明的電極可運用於多種電化學應用中。由於本發明電極的氫過電壓值低，較佳作為釋放氫的陰極使用，尤其作為鹼性水電解的

電解電池中的陰極。

【0058】 在另一方面，本發明涉及一種製備電極用以在電解電池中釋放氣態產物的方法，例如在鹼性鹽水電解(或水電解)電池中釋放氫氣，該方法包括以下步驟：

- (a) 將第一溶液施加到金屬基材上，該第一溶液含有該第一保護層的組分的前驅物；
- (b) 視情況可在 30 至 100°C 下乾燥 2 至 60 分鐘；
- (c) 藉由 450 至 600°C 的熱處理，分解該第一溶液；
- (d) 視情況可重複步驟 a 至 c 一或多次，直到達到所要負載；
- (e) 施加第二溶液，其含有該第二層的組分的前驅物；
- (f) 視情況可在 30 至 100°C 下乾燥 2 至 60 分鐘；
- (g) 藉由 450 至 600°C 的熱處理，分解該第二溶液；及
- (h) 視情況可重複階段 e 至 g 一或多次，直到達到所要負載。

【0059】 在一實施例中，該第一溶液包含鉑前驅物，並且該第二溶液包含鉑、鈮及鐳前驅物。

【0060】 在另一實施例中，該第一溶液包含鉑及鈮前驅物，並且該第二溶液包含鉑、鈮及鐳前驅物。

【0061】 根據上述方法的一實施例，該方法包括在步驟(a)之前的初始處理步驟，包括對該金屬基材進行熱處理，時間不少於 15 分鐘且溫度不低於 450°C。

【0062】 可藉由刷塗、噴塗、浸漬或其他已知技術進行上述前驅物溶液的施加。

【0063】 該第一溶液的前驅物是可由該等金屬的硝酸鹽及亞硝基硝酸鹽及其混合物組成的群中選出。

【0064】 本發明人已觀察到，在所採用的製備條件下，使用指定的前驅物有利於形成緻密的保護層，在保護基材免於形成氧化物方面具有正面影響，正面地影響其抗電流反轉性及持續時間。

【0065】 該第二溶液的前驅物是由金屬氯化物、硝酸鹽、亞硝基硝酸鹽及其混合物組成的群中選出的化合物。

【0066】 本發明人已觀察到，在所採用的製備條件下，使用指定的

前驅物有利於形成具有特別有序晶格的催化劑，在活性、持續時間及抗電流反轉性方面具有正面影響。

【0067】 在另一方面，本發明涉及一種用於電解過程的電池，包括由離子交換膜或隔膜隔開的陽極室及陰極室，其中陰極室配備有根據上述形式中任一者的電極。該電池可作為水電解的電池使用。在此一實施例中，本發明的電極是作為釋放氫的陰極使用。

【0068】 在另一方面，本發明涉及一種包括有電池模組化安排的電解槽，其中每個電池是如上定義的電池。該電解槽可藉由水電解以製造氫氣，該電解槽包括由離子交換膜或隔膜隔開的陽極室及陰極室，其中陰極室配備有根據上述形式中任一者的電極。

【0069】 本發明的電池亦可作為鹼性溶液電解所用的電池，包括有由隔膜隔開的陽極室及陰極室，其中陰極室配備有根據上述形式中任一者的電極以作為釋放氫的陰極使用。

【0070】 在另一方面，本發明的電解槽亦可作為從鹼性溶液開始製造氫氣及氧氣的電解槽使用，該電解槽包括有電解電池的模組化安排，電池具有由離子交換膜或隔膜隔開的陽極室及陰極室，其中陰極室包括如上述形式中任一者的電極以作為陰極使用。

【0071】 在另一方面，本發明的電池可作為用以電解鹼性氯化物溶液的電池，該電池包括由離子交換膜或隔膜隔開的陽極室及陰極室，其中陰極室配備有如上述形式中任一者的電極以作為釋放氫的陰極使用。

【0072】 在另一方面，本發明的電解槽涉及一種從鹼性鹽水開始製造氫氣及鹼的電解槽，包括電解電池的模組化安排，電解電池具有由離子交換膜或隔膜隔開的陽極室及陰極室，其中陰極室包括如上述形式中任一者的電極以作為陰極使用。

【0073】 以下包括數個範例用以舉例說明本發明的特定實施例，其實用性已在所主張的數值範圍內得到廣泛驗證。熟諳此藝者仍清楚了解，以下範例中描述的組成及技術代表本發明人在本發明的實踐中已發現功能良好的組成及技術；然而，熟諳此藝者亦將了解，根據本說明書，不背離本發明的範圍，可對所描述各種實施例作出各種改變，而仍然產生相同或相似的結果。

【圖式簡單說明】**【實施方式】**

實施例 1

【0074】 根據本領域已知的程序，將尺寸為 100 公釐×100 公釐×0.89 公釐的鎳網進行用剛玉噴砂、在 HCl 中浸酸的過程。

【0075】 製備含有鉑前驅物的溶液。

【0076】 此外，製備含有鉑、鈀及鐳前驅物的第二溶液，其組成以重量百分比表示等於 33% 的 Pt、17% 的 Pd，及 50% 的 Pr。

【0077】 將第一溶液藉由刷塗 3 層以塗覆到鎳網上。以 40 至 80°C 進行乾燥約 10 分鐘，隨後以 500°C 進行熱處理。在施加下一塗層之前將網進行風冷。

【0078】 後續，藉由刷塗 6 層來施加第二溶液。每次刷塗一層後，以 40 至 80°C 進行乾燥約 10 分鐘，然後以 500°C 進行熱處理。每次在施加下一塗層之前皆將網進行風冷。

【0079】 重複該程序，直到貴金屬總負載達到 5.8 公克/平方公尺。

【0080】 將藉此得到的電極識別為樣品 E1。

實施例 2

【0081】 根據本領域已知的程序，將尺寸為 100 公釐×100 公釐×0.89 公釐的鎳網進行用剛玉噴砂、在 HCl 中浸酸的過程。

【0082】 製備含有鉑及鈀前驅物的溶液，其組成以重量百分比表示，等於 94% 的 Pt 及 4% 的 Pd。

【0083】 此外，製備含有鉑、鈀及鐳前驅物的第二溶液，其組成以重量百分比表示等於 28% 的 Pt、16% 的 Pd，及 58% 的 Pr。

【0084】 將第一溶液藉由刷塗 2 層以塗覆在鎳網上。以 40 至 80°C 進行乾燥約 10 分鐘，隨後以 500°C 進行熱處理。在施加下一塗層之前將網進行風冷。

【0085】 後續，藉由刷塗 4 層來施加第二溶液。每次刷塗一層後，

以 40 至 80°C 進行乾燥約 10 分鐘，隨後以 500°C 進行熱處理。每次在施加下一塗層之前皆將網進行風冷。

【0086】 重複該程序，直到貴金屬總負載達到 5.6 公克/平方公尺。

【0087】 將藉此得到的電極識別為樣品 E2。

實施例 3

【0088】 根據本領域已知的程序，將尺寸為 100 公釐×100 公釐×0.89 公釐的鎳網進行用剛玉噴砂、在 HCl 中浸酸的過程。

【0089】 製備含有鉑前驅物的溶液。

【0090】 此外，製備含有鉑、鈀及鐳前驅物的第二溶液，其組成以重量百分比表示等於 35% 的 Pt、22% 的 Pd，及 43% 的 Pr。

【0091】 將第一溶液藉由刷塗 2 層以塗覆在鎳網上。以 40 至 80°C 進行乾燥約 10 分鐘，隨後以 500°C 進行熱處理。在施加下一塗層之前將網進行風冷。

【0092】 後續，藉由刷塗 4 層來施加第二溶液。每次刷塗一層後，以 40 至 80°C 進行乾燥約 10 分鐘，隨後以 500°C 進行熱處理。每次在施加下一塗層之前皆將網進行風冷。

【0093】 重複該程序，直到貴金屬總負載達到 5.2 公克/平方公尺。

【0094】 將藉此得到的電極識別為樣品 E3。

比較例 1

【0095】 根據本領域已知的程序，將尺寸為 100 公釐×100 公釐×0.89 公釐的鎳網進行用剛玉噴砂、在 HCl 中浸酸的過程。

【0096】 製備含有鉑、鈀、鐳及銻前驅物的溶液，其組成以重量百分比表示等於 26% 的 Pt、16% 的 Pd、50% 的 Pr，及 8% 的 Rh。

【0097】 藉由刷塗 6 層將溶液施加到鎳網上。每刷塗一層後，以 40 至 80°C 進行乾燥約 10 分鐘，隨後以 500°C 進行熱處理。每次在施加下一塗層之前皆將網進行風冷。

【0098】 重複該程序，直到貴金屬總負載達到 4.7 公克/平方公尺。

【0099】 將藉此得到的電極識別為 CE1 樣品。

比較例 2

【0100】 根據本領域已知的程序，將尺寸為 100 公釐×100 公釐×0.89 公釐的鎳網進行用剛玉噴砂、在 HCl 中浸酸的過程。

【0101】 製備含有鉑、鈀及鐳前驅物的第一溶液，其組成以重量百分比表示等於 33% 的 Pt、22% 的 Pd，及 45% 的 Pr。

【0102】 此外，製備含有鉑、鈀及鐳前驅物的第二溶液，其組成以重量百分比表示等於 42% 的 Pt、25% 的 Pd，及 33% 的 Pr。

【0103】 將第一溶液藉由刷塗 4 層以塗覆在鎳網上。以 40 至 80°C 進行乾燥約 10 分鐘，隨後以 500°C 進行熱處理。在施加下一塗層之前將網進行風冷。

【0104】 後續，藉由刷塗 4 層來施加第二溶液。每次刷塗一層後，以 40 至 80°C 進行乾燥約 10 分鐘，隨後以 500°C 進行熱處理。每次在施加下一塗層之前皆將網進行風冷。

【0105】 重複該程序，直到貴金屬總負載達到 6.3 公克/平方公尺。

【0106】 將藉此得到的電極識別為 CE2 樣品。

比較例 3

【0107】 根據本領域已知的程序，將尺寸為 100 公釐×100 公釐×0.89 公釐的鎳網進行用剛玉噴砂、在 HCl 中浸酸的過程。

【0108】 製備含有鉑及鐳前驅物的溶液，其組成以重量百分比表示等於 60% 的 Pt 及 40% 的 Ce。

【0109】 將溶液藉由刷塗 6 層以塗覆到鎳網上。以 40 至 80°C 進行乾燥約 10 分鐘，隨後以 500°C 進行熱處理。在施加下一塗層之前將網進行風冷。

【0110】 重複該程序，直到貴金屬總負載達到 5.5 公克/平方公尺。

【0111】 將藉此得到的電極識別為 CE3 樣品。

比較例 4

【0112】 根據本領域已知的程序，將尺寸為 100 公釐×100 公釐×0.89 公釐的鎳網進行用剛玉噴砂、在 HCl 中浸酸的過程。

【0113】 製備含有鉑前驅物的溶液。

【0114】 此外，製備含有鈦及鐳前驅物的第二溶液，其組成以重量百分比表示等於 75%的 Ru 及 25%的 Pr。

【0115】 一方面，將第一溶液藉由刷塗以塗覆在鎳網上。以 40 至 80°C 進行乾燥約 10 分鐘，隨後以 500°C 進行熱處理。在施加下一塗層之前將網進行風冷。

【0116】 後續，藉由刷塗 7 層來施加第二溶液。每次刷塗一層後，以 40 至 80°C 進行乾燥約 10 分鐘，隨後以 500°C 進行熱處理。每次在施加下一塗層之前皆將網進行風冷。

【0117】 重複該程序，直到貴金屬總負載達到 9 公克/平方公尺。

【0118】 將藉此得到的電極識別為 CE4 樣品。

【0119】 在 90°C 的溫度下，在裝有 32%的氫氧化鈉(NaOH)的實驗室電池中，在釋放氫的情況下，對上述實施例的樣品進行功能測試，此外，後續在-1 至+0.5 伏特/NHE 的電位範圍內，對一些樣品進行循環伏安測試。

【0120】 表一提供以 9 千安培/平方公尺的電流密度所測得初始陰極電位(未校正以用於歐姆降值)的記錄；記錄的值指出，具有根據本發明催化塗層的電極具有可與本領域已知催化塗層匹敵的(或甚至改進的)陰極過電壓。

| 樣品 | 毫伏特 vs NHE |
|-----|------------|
| E1 | 968 |
| E2 | 972 |
| E3 | 968 |
| CE1 | 991 |
| CE2 | 975 |
| CE3 | 998 |
| CE4 | 980 |

表一

【0121】 在表二中顯示電極對電流反轉的抗力。

【0122】 報告中顯示，相對於初始陰極電位(以 9 千培/平方公尺的電流密度所測得)，在連續電流反轉後所記錄的陰極電位差。記錄的值指出具有根據本發明催化塗層的電極具有絕佳的抗電流反轉性。

| 樣品 | 毫伏特 vs NHE |
|-----|------------|
| E1 | 157 |
| E2 | 144 |
| E3 | 166 |
| CE2 | 213 |
| CE3 | 214 |
| CE4 | 205 |

表二

【0123】 前面的說明不希望用以限制本發明，不背離本發明的目的，可根據不同實施例來使用本發明，並且本發明的範圍是由後附申請專利範圍獨一地定義。

【0124】 在本申請案的說明書及申請專利範圍中，“包括”及“包含”等詞以及其變化如“包括有”及“含有”並不希望用以排除其他元素、組分或附加方法步驟的存在。

【0125】 將專利文獻、記錄、材料、設備、物品等的討論包括在本文中，唯一目的是為本發明提供上下文；然而，不應理解為在本申請案所附的每一申請專利範圍的優先權日之前，此事項或其一部分構成與本發明相關領域中的常識。

【符號說明】

申請專利範圍

1. 一種在電化學製程中釋放氣體所用之電極，包括具有催化塗層之金屬基材，該催化塗層包括與該基材直接接觸之第一保護層，該第一保護層包括鉑，以金屬或其氧化物形式，及施加在該第一保護層上之第二層，該第二層包括鉑、鈮及選自稀土族之元素，以金屬或其氧化物之形式，其中以金屬重量百分比表示，該第二層包括 15 至 40% 之鉑、10 至 30% 之鈮，及 40 至 75% 選自稀土族金屬之元素。

2. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其中該第一保護層係由鉑或鉑與鈮之混合物組成，其中鈮以金屬重量百分比表示高達 40%。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項中任一項之電極，其中選自稀土族之元素係鐳、鈾或釷。

4. 如先前申請專利範圍中任一項之電極，其中催化塗層具有在 2.5 至 7 公克/平方公尺間之貴金屬總負載。

5. 一種製備如先前申請專利範圍中任一項所定義電極之方法，包括以下步驟：

(a) 將第一溶液施至金屬基材上，該第一溶液含有該第一保護層之組分之前驅物；

(b) 視情況可在 30 至 100°C 下乾燥 2 至 60 分鐘；

(c) 藉由以 450 至 600°C 進行熱處理以分解該第一溶液；

(d) 視情況可重複步驟 a 至 c 一或多次，直到達到所要負載；

(e) 施加第二溶液，其含有該第二層之組分之前驅物；

(f) 視情況可在 30 至 100°C 下乾燥 2 至 60 分鐘；

(g) 藉由以 450 至 600°C 進行熱處理以分解該第二溶液；及

(h) 視情況可重複階段 e 至 g 一或多次，直到達到所要負載。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該第一溶液包含鉑前驅物，及該第二溶液包含鉑、鈮及鐳前驅物。

7. 一種用於電解過程之電池，包括由離子交換膜或隔膜隔開之陽極室及陰極室，其中陰極室配備有如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之電極。

8. 一種包括有電池模組化安排之電解槽，其中每一電池係配備如申請專利範圍第 7 項。

9. 一種如申請專利範圍第 7 項之電池之用途，用以藉由水之電解以製造氫氣或藉由鹼性鹽水之電解以製造氯氣及鹼。

10. 一種如申請專利範圍第 8 項之電解槽之用途，用以藉由水之電解製造氫氣或藉由鹼性鹽水之電解製造氯氣及鹼。