



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I453306 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：098106124

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 26 日

(51)Int. Cl. : C25D17/12 (2006.01)

C25B11/04 (2006.01)

C25B11/10 (2006.01)

C23C28/04 (2006.01)

(30)優先權：2008/03/31 日本

2008-089250

(71)申請人：培爾梅烈克電極股份有限公司 (日本) PERMELEC ELECTRODE LTD. (JP)  
日本

(72)發明人：曹翊 CAO, YI (JP) ; 細沼正志 HOSONUMA, MASASHI (JP)

(74)代理人：吳江山

(56)參考文獻：

CN 1449589A

JP 2007-154237A

審查人員：張展璋

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：1 共 0 頁

(54)名稱

電解用電極的製造方法

MANUFACTURING PROCESS OF ELECTRODES FOR ELECTROLYSIS

(57)摘要

本發明係關於一種電解用電極的製造方法，其特徵在於包含藉由電弧離子噴鍍方法，於包含閥金屬或閥金屬合金之電極基層表面上，形成一層包含其含有結晶形鈮組成與結晶形鈦組成之閥金屬或閥金屬合金的電弧離子噴鍍底塗層之方法，藉由將該電極基層熱燒結而使該包含含有結晶形鈮組成與結晶形鈦組成之閥金屬或閥金屬合金的電弧離子噴鍍底塗層中僅有鈮組成被轉變成非晶形物質的熱燒結方法，及在該包含含有經轉變成非晶形物質之鈮組成與結晶形鈦組成之閥金屬或閥金屬合金的電弧離子噴鍍底塗層上形成電極觸媒層之方法。

The present invention relates to a manufacturing process of the electrodes for electrolysis, characterized by the process to form an arc ion plating undercoating layer comprising valve metal or valve metal alloy containing crystalline tantalum component and crystalline titanium component on the surface of the electrode substrate comprising valve metal or valve metal alloy by the arc ion plating method, the heat sintering process by heat sintering the said electrode substrate to transform tantalum component only of the arc ion plating undercoating layer comprising valve metal or valve metal alloy containing crystalline tantalum component and crystalline titanium component into amorphous substance, and the process to form electrode catalyst layer on the surface of said the arc ion plating undercoating layer comprising valve metal or valve metal alloy containing tantalum component transformed to amorphous substance and crystalline titanium component.

- 1 . . . 電極基層
- 2 . . . AIP 底塗層
- 3 . . . 電極觸媒層

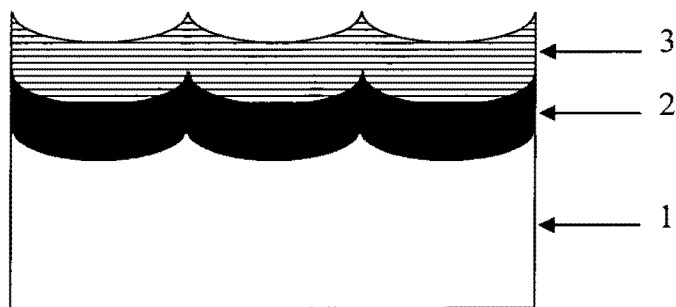


圖 1

## 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：98106124 C25D 1/2 (2006.01)  
 ※申請日：98. 2. 26 ※IPC 分類：C25B 1/04 (2006.01)  
 一、發明名稱：(中文/英文) C25B 1/0 (2006.01)  
 電解用電極的製造方法 C23C 27/4 (2006.01)  
 Manufacturing process of electrodes for electrolysis

## 二、中文發明摘要：

本發明係關於一種電解用電極的製造方法，其特徵在於包含藉由電弧離子噴鍍方法，於包含閻金屬或閻金屬合金之電極基層表面上，形成一層包含其含有結晶形鈹組成與結晶形鈦組成之閻金屬或閻金屬合金的電弧離子噴鍍底塗層之方法，藉由將該電極基層熱燒結而使該包含含有結晶形鈹組成與結晶形鈦組成之閻金屬或閻金屬合金的電弧離子噴鍍底塗層中僅有鈹組成被轉變成非晶形物質的熱燒結方法，及在該包含含有經轉變成非晶形物質之鈹組成與結晶形鈦組成之閻金屬或閻金屬合金的電弧離子噴鍍底塗層上形成電極觸媒層之方法。

本告公

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a manufacturing process of the electrodes for electrolysis, characterized by the process to form an arc ion plating undercoating layer comprising valve metal or valve metal alloy containing crystalline tantalum component and crystalline titanium component on the surface of the electrode substrate comprising valve metal or valve metal alloy by the arc ion plating method, the heat sintering process by heat sintering the said electrode substrate to transform tantalum component only of the arc ion plating undercoating layer comprising valve metal or valve metal alloy containing crystalline tantalum component and crystalline titanium component into amorphous substance, and the process to form electrode catalyst layer on the surface of said the arc ion plating undercoating layer comprising valve metal or valve metal alloy containing tantalum component transformed to amorphous substance and crystalline titanium component.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖( 1 )。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 電極基層
- 2 AIP 底塗層
- 3 電極觸媒層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於被應用於各種類型用於工業目的之電解作用的電解用電極之製造方法，特別係關於在用於工業目的之包括電解銅箔製造、藉由液態粉末進料之鋁電解電容器製造及連續鍍鋅鐵板製造（其與陽極端之氧產生關連）等電解過程中，具有高度耐久性的電解用電極之製造方法。

### 【先前技術】

由塗覆以二氧化銻之金屬鈦基層所製成之陽極，由於其對於氧氣產生具有高抗性，而被廣泛應用於目前用於工業目的之電解作用過程中，包括電解銅箔製造、藉由液態粉末進料之鋁電解電容器製造以及涉及在其陽極端產生氧氣的連續鍍鋅鐵板製造。然而，於此類型涉及在其陽極端產生氧氣的用於工業目的之電解作用中，為了要穩定產物遂添加有機物質或雜質元素，其會引起各種不同的電化學及化學反應。此等反應由於與氧產生關連之氫離子濃度增加（pH 值降低），而可能導致電極觸媒之消耗量更高。

由於二氧化銻所組成之電解觸媒被廣泛應用於氧氣產生之情況，電極消耗被認為係開始於消耗其本身，且伴隨發生電極基層因同樣原因產生的腐蝕，結果造成電極觸媒部份及內部之消耗與分離，電流強烈地流向該電極觸媒剩餘的部份上，而因此以加快的速度持續進行觸媒消耗。

習知上，為壓制電極基層之腐蝕性溶解及有效電極觸媒持續從電極基層分離，遂應用各種代表性的例如，在鈦基層與電極觸媒層之間安插一夾層之方法。此類夾層係選擇具有較電極觸媒層低的電極活性及電子傳導性者，經設計成可藉由使電極基層與造成腐蝕性電解質及 pH 值降低之氧氣產生區域隔離，而具有可減緩基層損傷的重要性。

於專利文獻 1 中，係揭示一種以鈿與/或鈮氧化物提供，其厚度介於 0.001 g/m<sup>2</sup> 及 1 g/m<sup>2</sup> 呈金屬之夾層，且其具有導電性跨越二氧化鈦塗層形成於基層的表面上。

於專利文獻 2 中，係揭示一種將鈿與/或鈮之氧化物添加至鈦與/或錫之氧化物的價數-控制之半導體。於專利文獻 1 及專利文獻 2 中所描述之方法已經廣泛應用在工業上。

於專利文獻 3 中，係揭示一種於藉由真空噴鍍而在基層表面製備得之，包含無晶粒間界之非晶形層的底塗層上所形成之金屬氧化物夾層。

然而，最近反映出對於高經濟效益之要求，操作條件已趨向更嚴苛且需要高耐久性的電極。於此等情況下，用於製備如專利文獻 1-3 中所描述之夾層的方法，已無法達到所希望之足夠效能。

為解決與製備專利文獻 1-3 中之夾層相關的問題，於專利文獻 4 中描述一種形成包含單層二氧化鈦之夾層的方法，其中鈦電極基層本身被電解氧化，以使位於該電極基層上之表面鈦被轉變成二氧化鈦。

於專利文獻 4 中所述之電極，藉由電解氧化作用所形成之夾層相當薄，而無法提供足夠的抗腐蝕性；因此在該經由電解氧化作用所製備得之第一夾層表面上，再藉由熱-分解方法形成第二層厚的二氧化鈦單層，而於其上架構電極觸媒層。

但是，專利文獻 4 中所描述之方法其可操作性差，較不經濟，且因為其在製備夾層時需要兩種操作製程而並不實用；更特別地，電解氧化與熱-分解需要兩種完全不同的裝備及機械。

於專利文獻 5 中，係揭示一種能夠與電極基層緊密結合之高抗腐蝕性、高密集夾層，其包含藉由將介於電極基層與電極觸媒層間的電極基層進行高溫氧化處理，而製備得之高溫氧化物塗層。

根據專利文獻 5，藉由將電極基層高溫氧化而製備得之氧化物塗層具有高抗腐蝕性與密度，且與電極基層緊密結合，而因此可保護電極基層，並能夠經由氧化物-氧化物鍵結，充分支撐主要包含氧化物之電極觸媒。

於專利文獻 6 中，係揭示一種具有雙層結構，以進一步強化專利文獻 5 中之方法的功效之夾層，其包含金屬氧化物與藉由高溫氧化作用而衍生自基層之高溫氧化物。

然而，由專利文獻 5 及專利文獻 6 所揭示之方法並不能充分形成，能夠與介於電極底層與電極觸媒間的電極基層緊密結合之高抗腐蝕性、高密集夾層，且無法獲得具有增加密度、電極抗腐蝕性及導電特性之電解用電極。

【專利文獻 1】日本特公昭 60-21232 號公報



【專利文獻 2】日本特公昭 60-22074 號公報

【專利文獻 3】日本專利第 2761751 號公報

【專利文獻 4】日本特開平 7-90665 號公報

【專利文獻 5】日本特開 2004-360067 號公報

【專利文獻 6】日本特開 2007-154237 號公報

### 【發明內容】

本發明目的在於解決習知技藝之如前述所提及的問題，及提供具有較高密度、更高電極抗腐蝕性及增強導電特性之電解用電極，以及彼等之製造方法用於各種類型供工業目的之電解作用。

為達到該等目的，本發明（做為用以解決該等問題之第一種方式）係提供一種電解用電極的製造方法，其特徵在於：

藉由電弧離子噴鍍方法（以下稱為 AIP 方法），於包含閥金屬或閥金屬合金之電極基層表面上，形成一層包含其含有結晶形鈹組成與結晶形鈦組成之閥金屬或閥金屬合金的電弧離子噴鍍底塗層（以下稱為 AIP 底塗層）之方法，

藉由將該電極基層進行熱燒結，而使該包含含有結晶形鈹組成與結晶形鈦組成之閥金屬或閥金屬合金的 AIP 底塗層中僅有鈹組成轉變成非晶形物質的熱燒結方法，及

在該包含含有經轉變成非晶形物質之鈹組成與結晶形鈦組成之閥金屬或閥金屬合金的 AIP 底塗層上形成電極觸媒層之方法。

本發明（做為用以解決該等問題之第二種方式）係提供一種

電解用電極的製造方法，其特徵為於該熱燒結方法中，熱燒結方法之燒結溫度為 550 °C 或以上，且該熱燒結之燒結時間為 60 分鐘或以上；僅有該 AIP 底塗層中之鈹組成被轉變成非晶形物質；及於同時閥金屬組成部份被氧化。

本發明（做為用以解決該等問題之第三種方式）係提供一種電解用電極的製造方法，其特徵為在形成該電極觸媒層時，係藉由熱分解方法形成該電極觸媒層。

本發明（做為用以解決該等問題之第四種方式）係提供一種電解用電極的製造方法，其特徵為包含該閥金屬或閥金屬合金之電極基層係鈦或鈦基合金。

本發明（做為用以解決該等問題之第五種方式）係提供電解用電極的製造方法，其特徵為形成該 AIP 底塗層之閥金屬或閥金屬合金，係由至少一種選自鈮、鋳及鉛之金屬與鈹及鈦所組成。

### 【實施方式】

以下將詳細說明本發明。

圖 1 為一種本發明電解電極之概念圖實例。

於本發明，係將包含閥金屬或閥金屬合金之電極基層 1 清洗，以去除殘留在基層上的雜質，例如油與潤滑脂、切割碎片及鹽類。可利用之清洗方法包括水洗、鹼洗淨、超音波洗滌、蒸汽沖洗及擦洗。藉由進一步的表面噴砂或蝕刻處理使其粗糙及增大表面積，電極基層 1 可增加其結合強度，並實質上降低電解電流密度。

蝕刻處理可較單純表面清洗更加強表面清潔效果。蝕刻係使用非-氧化酸類例如鹽酸、硫酸及草酸或彼等之混合酸類，於或接近沸點溫度下，或使用硝酸氫氟酸在接近室溫下進行。之後，以純水清洗隨後再充分乾燥而完成。於以純水清洗之前，可希望地先以大量自來水洗滌。

於本案說明書中，閥金屬係指鈦、鈮、鈮、鋳、鉛、釩、鉬及鎢。將鈦或鈦底合金應用做為，用於包含閥金屬或閥金屬合金之電極的基層用代表性材料。應用鈦或鈦底合金之優點包括（除了其高抗腐蝕性及經濟效益之外），比強度（強度/比重）大及相對上較容易進行加工操作，例如壓延與切割（由於最近加工技術的發展）。

本發明之電極可呈簡單的桿狀或平板狀，或經由機械加工而呈複雜之形狀。表面可為平滑或多孔的。於本文中“電極之表面”意指其在浸潤時可與電解質接觸的任何部份。

在該等操作後，藉由 AIP 方法於該包含閥金屬或閥金屬合金之電極基層 1 之表面上，形成包含其含有結晶形鈮組成與鈦組成之閥金屬或閥金屬合金的 AIP 底塗層 2。

應用於形成包含其含有結晶形鈮物質與鈦組成之閥金屬或閥金屬合金的 AIP 底塗層，之可希望金屬組合包括鈮與鈦，或鈮與鈦加上至少一種選自鈮、鋳及鉛三種元素之金屬。當 AIP 底塗層 2 係藉由 AIP 方法，使用此等金屬形成於電極基層 1 之表面上時，則存在 AIP 底塗層 2 中的金屬將全部為結晶形物質。

AIP 方法是一種用於形成強健且緊密的塗層之方法，其中係使用金屬標靶（蒸發源）做為用以在真空中引起弧放電的陰極；所產生之電能瞬間將標靶金屬蒸發及放電至真空中；偏壓（負壓）加載於塗層物體上而加速金屬離子，達到緊密黏合，與反應氣體粒子一起至塗層物體之表面上。當應用 AIP 方法時，可使用非常強的弧放電能量來製備超硬塗層。

而且，真空弧放電之特性使標靶材料產生高離子化速率，能夠容易地在高速下製造緊密且高黏附性之塗層。

乾燥塗覆技術包括，PVD（物理蒸汽沈積）與 CVD（化學蒸汽沈積）。AIP 方法（為 PVD 之一種代表性離子噴鍍方法）係利用真空弧放電之特殊離子噴鍍製程。

因此，AIP 方法容易產生高蒸發速率。又，其能夠使具有高熔點之金屬蒸發，或使藉由具有不同蒸汽壓之物質所製備得之合金標靶材料，大約在合金組成流份下蒸發，其通常由其他類型離子噴鍍方法認為具有困難。AIP 方法為形成本發明底塗層之必要方法。

於該專利文獻 3 之第 2 頁右欄第 20-30 行中曾揭示，“應用藉由真空濺鍍(vacuum sputtering)進行之薄塗層製備方法，做為用以在金屬性基層上形成此類材料非晶形層的方法。若使用真空濺鍍方法，則容易得到呈非晶形狀態且無晶粒間界之薄塗層。關於真空濺鍍，可應用各種方法例如 DC 濺鍍、高頻波濺鍍、離子噴鍍及簇離子束，其中可視需要地控制諸如真空度、基層溫度標靶

平板之組成或純度、沈積速率（輸入功率）等參數，以獲得具有所希望特性之薄塗層。”且於專利文獻 3 之實施例 1 與 2（第 3 頁右欄及之後）中，係使用高頻波濺鍍方法。然而，不像 AIP 方法，此高頻波濺鍍方法具有下列弱點：標靶金屬之蒸發速率低，且當合金標靶材料係藉由將具有不同融合點或蒸汽壓之物質，例如鈿與鈦組合而製備得時，所形成的合金比例並不恆定。

於專利文獻 3 之實施例 1 與 2（第 3 頁右欄及之後）中，係使用高頻波濺鍍方法。然而，當利用鈿與鈦做為用於此高頻波濺鍍方法之標靶金屬時，該二種金屬皆產生非晶形薄塗層。而在本發明之 AIP 方法中，所有金屬皆變成結晶形薄塗層。反之，藉由真空濺鍍法例如 DC 濺鍍、高頻波濺鍍、離子噴鍍及簇離子束（如專利文獻 3 中所述），結果與藉由高頻波濺鍍所得者相同，即無法產生如藉由 AIP 方法所得之緊密且強健的塗層。

包含其含有結晶形鈿與鈦組成之閥金屬或閥金屬合金的 AIP 底塗層 2 之可允許厚度通常為 0.1-10  $\mu\text{m}$ ，其視需要地係從諸如抗腐蝕性及產量等實用性觀點來選擇。

然後藉由將電極基層 1 進行熱燒結，而使包含其含有結晶形鈿與鈦組成之閥金屬或閥金屬合金的 AIP 底塗層 2 中僅有鈿組成被轉變成非晶形物質。做為於此點之熱燒結條件，當燒結溫度為 550  $^{\circ}\text{C}$  或以上，且於該熱燒結中之燒結時間達 60 分鐘或以上時，該 AIP 底塗層 2 中之鈿組成被轉變成非晶形物質，同時 AIP 底塗層 2 之一部份含有鈿組成與鈦組成之閥金屬或閥金屬合金被氧

化，而因此增強與形成於 AIP 底塗層 2 之表面上的電極觸媒層之黏合能力。

換言之，在熱分解方法中經由 550 °C 或以上，而於 AIP 底塗層 2 之表面上所形成之高溫氧化塗層，係與一部份所包含呈廣泛分散於 AIP 底塗層 2 中之狀態的氧化物結合，並藉由錨定效應 (anchor effect) 而與該 AIP 底塗層 2 強力砌合。

以 AIP 底塗層 2 之熱燒結過程而成特徵之高溫氧化作用，與呈一般所使用的平板或棒狀態之整體金屬及合金的很不一樣。

當具有藉由本發明實施例 1~3 所形成之 AIP 底塗層的鈦基層，及不具有此類 AIP 底塗層之鈦基層，在相同溫度及相同時間下藉由高溫進行氧化時，於具有 AIP 底塗層之鈦基層的個案中，在 3 小時內由 525 °C 及 550 °C 所增加之氧化物重量分別為 2.09 g/m<sup>2</sup> 與 2.52 g/m<sup>2</sup>，而於不具有 AIP 底塗層之鈦基層的個案，分別為 0.45 g/m<sup>2</sup> 與 0.65 g/m<sup>2</sup>，且參考純 Ta 基層之個案，在 3 小時內由 525 °C 及 550 °C 所增加之氧化物重量分別為 14.58 g/m<sup>2</sup> 與 62.92 g/m<sup>2</sup>。亦即，AIP 底塗層所增加之氧化物重量較鈦基層大，但是因為本發明之 AIP 底塗層含有大量鉭組成，故 AIP 底塗層所增加之氧化物重量較純的鉭基層少許多，而因此據了解本發明之 AIP 底塗層具有高溫氧化抗性。

而且，當以 EPMA 之特徵 X 射線圖譜（一種橫切面的表面分析）分析前述之橫切面時，於 AIP 底塗層中觀察到，伴隨高溫氧化作用之氧分佈幾乎呈一整體，而隨著溫度之增加，氧的分佈仍

然均勻且氧強度更為增大，但是，氧分佈並非集中在相當於高溫氧化塗層之極外表面層中。當 AIP 底塗層以 550 °C 或以上進行燒結時，經由 X 射線繞射分析偵測到有許多閻金屬氧化物之分佈，其被認為係落在此氧的分佈上。相反地，於不具有此類 AIP 底塗層之鈦基層中的金屬鈦內部未發現有氧分佈，且在相當於高溫氧化塗層之極外表面層中，經由 525 °C 及 3 小時熱燒結，氧強烈集中在 0.1  $\mu\text{m}$  之厚度中，而經由 600 °C 及 3 小時熱燒結，氧強烈集中在 0.2  $\mu\text{m}$  之厚度中。換言之，藉由 AIP 底塗層之熱燒結方法所形成的高溫氧化塗層相當薄，且幾乎所有氧被認為是侵入 AIP 底塗層中。此時，AIP 底塗層之鈮組成被轉變成非晶形物質。

另一方面，甚至若將與此相同溫度的加熱過程施予 AIP 底塗層，結晶狀態通常亦不被轉變成非晶形物質。如比較實施例 1 中所示，當未將熱燒結法施予 AIP 底塗層時，即使將藉由 535 °C 及 15 分鐘（熱分解塗層）之熱燒結重複 12 次，並提供包含氧化鈮與氧化鈮之電極觸媒，雖然經相當於淨 525 °C 及 3 小時之處理，藉由 X 射線繞射分析仍不確認呈非晶形物質之鈮組成，但是偵測到與熱分解塗層相同的結晶形金屬鈮。而且，當將此橫切面以 EPMA 之特徵 X 射線圖譜進行分析時，氧的侵入程度較已藉由熱燒結處理施予高溫氧化之 AIP 底塗層的淺，且其氧強度亦較小。

亦即，當在 AIP 底塗層之熱燒結法中，及於未經熱燒結程序之 AIP 底塗層表面上形成電極觸媒層之方法中，給予相同溫度的加熱過程與熱負載量時，在前者鈮組成之結晶形物質被轉變成非

晶形物質，但是在後者仍保留鈹之結晶形物質。此事實被認為，氧的擴散較可受到其厚度達到該高溫氧化層之數倍至數十倍的電極觸媒層控制。而且，因為電極觸媒層重複許多次，故每當電極觸媒層之塗覆時間增加時，氧的擴散速度便減小。

雖然非晶形金屬或合金通常會被高於特定結晶溫度之溫度結晶化，本發明所使用之 AIP 底塗層的結晶形鈹組成卻顯示，具有可藉由根據熱燒結處理之高溫逆轉變成非晶形。雖然尚未明白轉變成非晶形之機制，但認為很少形成高溫氧化塗層，而許多其餘的氧快速擴散入 AIP 底塗層中，並集中在組成 AIP 底塗層之金屬或合金的晶格內。

對抗熱氧化之抗-熱分解功效（由藉由該熱燒結方法製備得之呈非晶形相的 AIP 底塗層所提供），為（在表面）含有緊密、相當薄的高溫氧化塗層之含氧層，由高溫氧化塗層產生之緻密化效應，以及由高溫氧化塗層產生之錨定效應，不僅減輕所描述電極活化物質之塗覆程序中的熱效應，亦緩和電極在使用時之熱化學氧化及腐蝕作用，其預期係造成電極耐久性之主因。

接著，將具有貴金屬或貴金屬氧化物之電極觸媒層 3，安裝於以該方法形成的 AIP 底塗層上。所利用之電極觸媒係適宜地選自鉑、氧化鈦、氧化鈷、氧化鋁、氧化鈣等，視電解作用之類型而單獨或組合使用。氧化鈷係最適合做為用於氧氣產生之電極，其中需要高耐久性對抗諸如，所產生的氧、低 pH 值及有機雜質等因素。為了增強與基層之黏合力或電解作用中之耐久性，可希望將



諸如氧化鈦、氧化鈮、氧化鈳與氧化錫等物質混合。

此電極觸媒層之可應用塗覆方法包括，熱分解法、溶膠-凝膠法、漿塗法、電泳法、CVD 法及 PVD 法。尤其，以如經詳細描述於日本特公昭 48-3954 號公報與日本特公昭 46-21884 號公報中之熱分解法非常適合，其中係將含有構成該塗層主要物質之元素的化學化合物溶液塗佈在基質上，隨後進行乾燥及熱燒結方法，以透過熱分解與熱合成反應形成目標氧化物。

做為電極觸媒層元件之金屬化合物，此類所列物質係例如溶解於有機溶液之金屬醇化物、主要溶解於強酸水溶液之硝酸鹽、及溶解於潤滑油中之樹脂酸鹽。對於該等物質，係添加鹽酸、硝酸、草酸做為安定劑，且視需要地添加水楊酸、己酸 2-乙酯、乙醯丙酮、EDTA、乙醇胺、檸檬酸、乙二醇做為用於製備塗層溶液之絡合劑，使用已知的塗覆工具與方法包括塗刷、滾筒、噴霧、旋轉套筒、印刷及靜電塗層，將其塗佈於該氧化物中間層之表面上。待乾燥後，在氧化性大氣例如於空氣中之熔爐中進行熱燒結方法。

以下列述關於本發明之電解用電極及其製造的具體實施例與比較實施例，然而，其並非必然用於限制本發明。

### 實施例 1

將 JIS 第 1 級鈦薄板之表面，以藉由鑄鐵柵網（尺寸 G120）進行之乾式噴砂處理，隨後於經煮沸濃縮之鹽酸水溶液中酸洗 10 分鐘，做為電極基層的清洗程序。將經清洗之電極基層安裝於具

有 Ti-Ta 合金標靶做為蒸發源之電弧離子噴鍍單元中，並將 Ti-Ta 合金塗層塗佈於基層的表面上成為底塗層。塗覆條件如表 1 中所示。

【表 1】

標靶 (蒸發源) :	合金圓盤包含 Ta : Ti = 60 wt% : 40 wt% (背面經水冷卻)
達到真空之時間 :	$1.5 \times 10^{-2}$ Pa 或以下
基層溫度 :	500 °C 或更低
塗層壓力 :	$3.0 \times 10^{-1} \sim 4.0 \times 10^{-1}$ Pa
蒸發源輸入功率 :	20 ~ 30V、140 ~ 160A
塗覆時間 :	15 ~ 20 min.
塗層厚度 :	2 微米 (重量同等)

從做為與該電極基層平行之監察目的所安裝之不鏽鋼板的螢光 X-射線分析得知，該合金層之組成與標靶物相同。

然而，在塗覆上 AIP 底塗層後所進行之 X-射線繞射顯示，於基層整體本身觀察到清楚的結晶高峰，且是屬於 AIP 底塗層，證明該底塗層包含呈六方密集堆積(hcp)之鈦，與體心立方(bcc)之鈹具有少量單斜晶系的結晶形物質。

然後，將該塗佈有 AIP 底塗層之基層於 530 °C 下，於空氣循環型電熱爐中進行熱燒結 180 分鐘。X-射線繞射分析說明寬型之鈹相屬於 AIP 底塗層，證明該底塗層之鈹相經由熱燒結而從結晶

形物質被轉變成非晶形。此外，亦觀察到屬於鈦基層與 AIP 底塗層之清楚鈦相高峰。

接著，將藉由將四氯化鈮與五氯化鈮溶解於濃鹽酸中而製備得之塗層溶液塗佈在該 AIP 底塗層之表面上，隨後加以乾燥並於 535 °C 下，於空氣循環型電熱爐中進行熱分解 15 分鐘，而形成包含氧化鈮與氧化鈮之混合氧化物的電極觸媒層。該塗層溶液之塗佈量，係依可使每次處理的塗層厚度大約為 1.0 g/m<sup>2</sup> (以鈮金屬同等量計)來決定。重複塗覆與燒結之程序十二次，而獲得 12 g/m<sup>2</sup> (以鈮金屬同等量計)之電極觸媒層。

針對此樣本進行之 X-射線繞射分析說明，氧化鈮之清楚高峰是屬於電極觸媒層，而鈦相之清楚高峰係屬於鈦基層與 AIP 底塗層。而且觀察到屬於 AIP 底塗層之鈮相的寬型，證明甚至在進行熱燒結以獲得電極觸媒層之後，AIP 底塗層之鈮相仍保持非晶形狀態。

針對藉由該方法製備得之電解用電極，進行電解壽命之評估。

電流強度：500 A/dm<sup>2</sup>

電解溫度：60 °C

電解質：150 g/l 硫酸水溶液

相對電極：Zr 板

電池電壓從初始電池電壓增加 1.0 V 時之點，即認為是電解壽命終點。

表 2 列示 Ti-Ta 合金 AIP 底塗層經熱燒結之熱處理條件，所

獲得之 AIP 底塗層組成相轉變的 X-射線繞射分析結果，以及此電極之電解壽命。顯然，相較於後述之比較實施例，此電極之耐久性可因經由熱燒結而使 AIP 底塗層的組成從結晶物質變為非晶形之相轉變效應，而獲得明顯改善。

### 實施例 2

以與實施例 1 相同之方法製備電解用電極，惟空氣中之熱燒結作用係於 560 °C 下進行 120 分鐘，並於相同程序完成電解壽命之評估。

在熱燒結後，進行 X-射線繞射分析，從其結果顯示屬於該 AIP 底塗層之鈹相的寬型與氧化鈹之高峰出現於所有電極上，而該底塗層之鈹相已經由熱燒結過程，從結晶物質被轉變成非晶形，且一部份鈹係被轉化成氧化物。

如由表 2 中之結果得知，經由該合金底塗層之熱分解，鈹相從結晶物質被轉變成非晶形以及形成氧化鈹，藉此確認電極壽命被進一步延長。

### 實施例 3

以與實施例 1 相同之方法製備電解用電極，惟空氣中之熱燒結作用係於 575 °C 下進行 80 分鐘，並於相同程序完成電解壽命之評估。

在熱燒結後，進行 X-射線繞射分析，從其結果顯示屬於該 AIP 底塗層之鈹相的寬型及氧化鈹與氧化鈦之高峰出現於所有電極上，而該底塗層之鈹相已經由熱燒結過程，從結晶物質被轉變成

非晶形，且一部份鈮係被轉化成氧化物。

如由表 2 中之結果得知，經由該 AIP 底塗層之熱燒結，鈮相從結晶物質被轉變成非晶形，以及形成兩種氧化鈮與氧化鈦之氧化物相，其確認電極壽命被進一步延長。

### 比較實施例 1

以與實施例 1 相同之方法製備電解用電極，惟並無進行 AIP 底塗層之熱燒結，並於相同程序完成電解壽命之評估。此比較實施例 1 之電極壽命只有 985 小時。由此結果得知，顯然僅藉由將根據本發明之基層的 AIP 底塗層進行熱燒結，即可顯著改善電極之耐久性。

針對此樣本進行之 X-射線繞射分析說明，氧化鈮之清楚高峰屬於電極觸媒層，而鈦相之清楚高峰屬於鈦基層與 AIP 底塗層。而且，觀察到屬於 AIP 底塗層之鈮相的清楚高峰，證明甚至在進行熱分解以獲得電極觸媒層之後，AIP 底塗層之鈮相並未被轉變成非晶形狀態，而仍保持結晶狀態。

### 比較實施例 2

以與實施例 1 相同之方法處理電極基層，惟 AIP 底塗層於空氣中之熱燒結過程，係於 470 °C 下進行 180 分鐘。於 AIP 底塗層之熱燒結程序後進行的 X-射線繞射分析顯示，出現屬於基層整體與 AIP 底塗層之尖銳的結晶高峰，且經由熱燒結過程，該 AIP 底塗層尚未從結晶物質被轉變成非晶形。

然後，以與實施例 1 相同之方法製備電極觸媒層，並於相同

程序完成電解壽命之評估。由此比較實施例 2 之電極壽命與比較實施例 1 的幾乎相同。從此結果得知，顯然電極之耐久性明顯受到，經由熱處理而使 AIP 底塗層的組成從結晶物質變為非晶形之相轉變效應，以及經由熱燒結過程之氧化物形成影響。

【表 2】

	AIP底塗層之熱燒結	AIP底塗層之組成的相轉變	電極壽命
實施例 1	530 °C， 180分鐘	Ta相：結晶→ 非晶形 Ti相：保持結晶物質	1260小時
實施例 2	560 °C， 120分鐘	Ta相：結晶→ 非晶形 ，Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Ti相：保持結晶物質， TiO	1380小時
實施例 3	575 °C， 80分鐘	Ta相：結晶→ 非晶形 ，Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Ti相：保持結晶物質， TiO	1590小時
比較實施例 1		Ta相：結晶形 Ti相：結晶形	985小時
比較實施例 2	470 °C， 180分鐘	Ta相：結晶形 Ti相：結晶形	1020小時

如上所述，根據本發明，包含其含有結晶形鈮組成與結晶形鈦組成之閻金屬或閻金屬合金的 AIP 底塗層，係藉由 AIP 方法形成於包含閻金屬或閻金屬合金之電極基層表面上，然後進行熱燒結方法將 AIP 底塗層之鈮組成轉變為非晶形狀態，接著再進行熱分解以於該 AIP 底塗層之表面上形成電極觸媒。

換言之，於 AIP 底塗層之鈮組成的非晶形狀態中，實質上並不存在結晶形平面，而不發生移動及位錯增生，故因此不會由於

用以形成電極觸媒層之熱燒結過程造成晶粒生長，亦不會發生因位錯移動之熱分解。熱分解僅會對於呈結晶相之鈦組成發生，可減輕對於整個 AIP 底塗層之熱分解。

AIP 底塗層之熱分解係以表面形狀或結構改變之形式呈現，留下在 AIP 底塗層與藉由熱燒結方法所堆層之電極觸媒層間形成空隙的危險。將 AIP 底塗層轉變為非晶形，將可減低該潛在的危險。

又，關於 AIP 底塗層中結晶相之鈦組成，AIP 底塗層之熱燒結過程導致內部應力變少（在未來是造成變形的原因），故其作用係做為退火，而因此由用以形成電極觸媒層之熱燒結過程造成的熱變形被減少許多，因為在電極基層之 AIP 處理後不久之 AIP 底塗層中，仍保留大量內部應力，就如同其他物理或化學蒸汽沈積與噴度法一樣。

再者，當電極在整個用以形成電極觸媒層之熱分解過程中經加熱與冷卻時，之後會發生於來自 AIP 底塗層與電極觸媒層間之熱膨脹係數差異的邊界中之共享應力，且其導致未來造成電極觸媒層整片剝落的原因。然而，如本發明之發明人的專利文獻 6 中之詳述，形成於閥金屬或閥金屬合金之表面上，且處於其中電極觸媒組成之貴金屬或貴金屬氧化物並不存在之狀態下的高溫氧化塗層，係很微小且堅固的。而另一方面，形成於閥金屬或閥金屬合金之表面上，且處於其中存在有電極觸媒組成之貴金屬或貴金屬氧化物之狀態下的高溫氧化塗層，則是厚且脆弱的。於是，藉

由在電極觸媒之熱分解作用前，所進行的熱燒結方法形成於 AIP 底塗層表面上之高溫氧化塗層，係很微小且堅固的，且可強化對抗發生於 AIP 底塗層與電極觸媒層間之共享應力的抗性。

因此，可壓制於電解期間在基層上，可能因為電解質已經達到介於基層與 AIP 底塗層間之邊界所發展出的腐蝕作用，因為 AIP 底塗層與電極觸媒層間之邊界已強力結合。於是，AIP 底塗層與電極觸媒層，具有較先前簡單的高溫氧化塗層與電極觸媒層更長的壽命。

另一方面，當形成 AIP 底塗層而無進行熱燒結方法，且電極觸媒層係藉由熱分解作用形成於 AIP 底塗層表面上時，AIP 底塗層之鈦組成的結晶狀態不被轉變成非晶形狀態。

而且，根據本發明，於熱燒結方法中，若將燒結溫度設定於 550 °C 或以上，及燒結時間達 60 分鐘或以上，則 AIP 底塗層之鈦組成被轉變成非晶形；且閥金屬組成被部份氧化，AIP 底塗層變成含有氧化物之層，而於 AIP 底塗層表面上產生的高溫氧化塗層與一部份所含有而呈廣泛分散於 AIP 底塗層之氧化物結合，藉由錨定效應而達到與該 AIP 底塗層更強力黏合，並更進一步強化 AIP 底塗層與電極觸媒層間之結合。

本申請案主張日本專利申請案 2008-89250 號（申請日為 2008 年 3 月 31 日）之優先權，其教示內容係以其完整性以引用方式納入本文。



**【圖式簡單說明】**

圖 1 為列示本發明電解用電極之一種實例的概念圖。

**【主要元件符號說明】**

- 1 電極基層
- 2 AIP 底塗層
- 3 電極觸媒層

七、申請專利範圍：

102年12月27日修正劃線頁(本) p.24 → 26

1. 一種電解用電極的製造方法，其特徵在於包含：

藉由電弧離子噴鍍方法（以下稱為 AIP 方法），於包含閥金屬或閥金屬合金之電極基層表面上，形成一層包含其含有結晶形鈹組成與結晶形鈦組成之閥金屬或閥金屬合金的電弧離子噴鍍底塗層（以下稱為 AIP 底塗層）之步驟，

藉由將該電極基層進行 530 °C 以上熱燒結處理，而使該包含含有結晶形鈹組成與結晶形鈦組成之閥金屬或閥金屬合金的 AIP 底塗層中僅有鈹組成轉變成非晶形物質的熱燒結步驟，及

在該包含含有經轉變成非晶形物質之鈹組成與結晶形鈦組成之閥金屬或閥金屬合金的 AIP 底塗層表面上，形成鉑、氧化鈦、氧化鋱、氧化銻、氧化鈹中至少一種做為主要觸媒之電極觸媒層之步驟，

該閥金屬係鈦、鈹加至少一種選自鈳、銻、鉛、釩、鉬及鎢，該閥金屬合金係以該閥金屬為主要成分之合金。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之電解用電極的製造方法，於該熱燒結步驟，其中該熱燒結步驟之燒結溫度為 550 °C 或以上，且於該熱燒結之燒結時間為 60 分鐘或以上；僅有該 AIP 底塗層中之鈹組成被轉變成非晶形物質；以及於同時該 AIP 底塗層中之閥金屬或閥金屬合金組成被部份氧化。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之電解用電極的製造方法，於該熱燒結步驟，其中在形成該電極觸媒層時，該電極觸媒層係藉由熱分

解方法形成該電極觸媒層。

- 4.如申請專利範圍第 1 項所述之電解用電極的製造方法，該包含該閥金屬或閥金屬合金之電極基層係鈦或鈦基合金。
- 5.如申請專利範圍第 1 項所述之電解用電極的製造方法，其中該形成該 AIP 底塗層之閥金屬或閥金屬合金係由至少一種選自鈮、鋳及鉛之金屬與鉭及鈦所組成。

八、圖式：

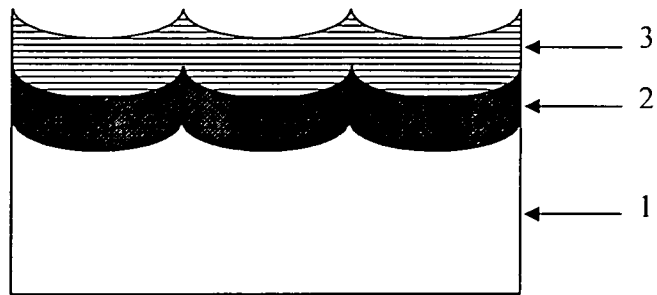


圖 1