

# 涂层钛电极

TUCENG TAI DIANJI

张招贤 黄东 编著



冶金工业出版社  
Metallurgical Industry Press

# 涂层钛电极

张招贤 黄东 编著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2014

## 内 容 简 介

本书内容主要包括:钛电极发展历史;钛电极制造工艺;钛电极的分类;钛电极测试方法;废旧钛电极的修复;钛电极在化工、电冶金、金属箔材生产、电镀、废水处理、电解水及水处理、阴极保护、电渗析以及蓄电池生产、印刷业用PS版、电磁推进器等领域的应用。在展望钛电极发展动向时,还谈及用铝、不锈钢、塑料板基替代钛基以及富氢水电解装置用钛涂铂电极等内容。

本书适合从事钛电极研究、生产和使用的工程技术人员阅读,也可供高等学校师生使用或参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

涂层钛电极/张招贤,黄东编著. —北京:冶金工业出版社, 2014. 5

ISBN 978-7-5024-6181-2

I. ①涂… II. ①张… ②黄… III. ①钛—金属电极—电化学反应 IV. ①O646. 2

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第070824号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷39号,邮编100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcb@cnmip.com.cn

责任编辑 程志宏 徐银河 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-6181-2

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;北京百善印刷厂印刷

2014年5月第1版,2014年5月第1次印刷

850mm×1168mm 1/32;15印张;462千字;460页

60.00元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿信箱:tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

# 前 言

钛电极诞生整整 50 年了。

涂层钛电极一般称为 DSA、MMOA，它是以金属钛作为基体，并在其表面涂敷铂族元素氧化物为主要组分的电催化活性涂层的一种新型高效节能电极材料。

钛电极是荷兰人 H. B. Beer 1965 年发明的。Beer 的突出贡献是，创立了热分解涂敷方法，将混有铂族元素盐类的溶液涂敷在金属基体上，保持氧化气氛，进行热分解就能获得铂族金属氧化物涂层。涂敷法的成功促进了在不使用电镀法的情况下，金属电极从钛镀铂电极开始，发展成为今天的钛基涂层电极。

钛阳极最早用于氯碱生产中，经过各国工程技术人员的努力，现已广泛用于化工、环保、水电解、水处理、电冶金、电镀、金属箔生产、有机电合成、电渗析、阴极保护中。只要是水溶液电解都有可能使用钛电极。

钛阳极在经济发展中发挥了巨大的作用，极大地推进了食盐电解生产的发展，被誉为氯碱工业的一大技术革命。现代电解工业中规模最大的部门之一氯碱工业生产，隔膜槽电解的阳极材料最初采用的是石墨，工作电流密度为  $900\text{A}/\text{m}^2$ ，槽电压为  $4.4\text{V}$ ；现普遍使用离子膜

槽，阳极为涂层钛电极，工作电流密度提高到  $4000\text{A}/\text{m}^2$ ，而槽电压只有  $3.75\text{V}$ 。离子膜槽可使电流密度提高4倍，而槽电压反而降低了，电能消耗大幅度降低，大大优化了氯碱生产，提高了氯碱生产效率。DSA 的发明是20世纪电化学工业最重要的发明之一，是对电化学领域划时代的贡献。

对钛电极的深入研究和普及应用，推动了电极反应热力学、电极过程动力学等学科的发展，并促进了电催化科学、应用电极学、电极反应工程学等理论学科的创立。可以说水溶液电解领域已进入到钛电极时代。

本书适用从事钛电极研究、生产和使用的工程技术人员阅读，也可以供高等院校师生教学使用或参考。

仅以此书纪念钛电极问世50周年。

由于作者水平所限，书中疏漏之处，敬请读者批评指正。

作 者  
2013年10月

# 目 录

第 1 章 钛电极发展历史	1
1.1 金属电极的发展史	2
1.2 钛阳极的 40 年	5
参考文献	7
第 2 章 钛电极制造工艺	9
2.1 涂层钛电极的优点	9
2.2 钛电极制造工艺过程	10
2.2.1 基体金属的选用	11
2.2.2 阳极几何结构形状的合理设计	13
2.2.3 阳极基体的焊接加工	13
2.2.4 去油污	13
2.2.5 酸蚀刻	14
2.2.6 涂液的配制	17
2.2.7 涂敷涂层	17
参考文献	18
第 3 章 钛电极的分类	19
3.1 厚涂层钛电极	19
3.1.1 钛基二氧化锰电极 (Ti/MnO <sub>2</sub> )	19
3.1.2 钛基二氧化铅电极 (Ti/PbO <sub>2</sub> )	29
3.2 薄涂层钛电极	45
3.2.1 钒系涂层钛电极 (析氯电极)	45
3.2.2 铌系涂层钛电极 (析氧电极)	57

3.2.3 钛涂铂、铂铱合金电极	62
参考文献	71
<b>第4章 钛电极测试方法</b>	<b>74</b>
4.1 物理测试法	74
4.1.1 电极涂层表面形貌表征	74
4.1.2 电极涂层组分分析	74
4.1.3 活性涂层剖面分析	75
4.1.4 活性涂层纳米晶体分析	75
4.1.5 X射线衍射结构分析 (XRD)	75
4.1.6 光电子能谱分析 (XPS)	76
4.1.7 Raman 散射光谱分析	76
4.1.8 X射线荧光分析 (XRF)	76
4.1.9 热重分析 (TG)	76
4.1.10 涂层中钕含量的测定	77
4.2 强化寿命试验法	77
4.2.1 强化寿命试验条件	78
4.2.2 电解因素对强化寿命的影响	78
4.2.3 累计通电量和标准强化寿命	81
4.2.4 强化寿命试验电解因素选择的建议	82
4.3 钛电极电化学研究方法	82
4.3.1 极化曲线	82
4.3.2 循环伏安法	85
4.3.3 交流阻抗法	87
参考文献	88
<b>第5章 废旧钛电极的修复</b>	<b>89</b>
5.1 熔盐法	90
5.2 硫酸电解法	92
5.3 化学浸渍法	93

5.4	次氯酸钠电解法	94
5.5	盐酸煮沸法	94
5.6	硫酸煮沸法	94
5.7	机械法	94
	参考文献	95
<b>第6章</b>	<b>钛电极在化工领域的应用</b>	<b>96</b>
6.1	氯碱工业	96
6.1.1	隔膜电解法	97
6.1.2	离子膜电解法	99
6.1.3	水银电解法	103
6.2	氯酸盐生产	106
6.3	次氯酸盐生产	111
6.3.1	制取次氯酸钠工艺	112
6.3.2	次氯酸钠发生器用极材料	113
6.3.3	次氯酸钠发生器的应用	114
6.4	高氯酸盐生产	115
6.5	过硫酸盐电解	116
6.6	重铬酸制备	118
6.6.1	电极的制备	119
6.6.2	$\text{Cr}^{3+}$ 电化学氧化生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的机理	119
6.6.3	不同阳极下的极化曲线	120
6.6.4	$\text{Ti}/\text{SnO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ 和 $\text{PbO}_2$ 阳极的 抗腐蚀性	121
6.6.5	超声对 $\text{Cr}^{3+}$ 电化学氧化过程瞬时 电流效率的影响	121
6.7	电合成重铬酸钠	122
6.8	电解法制备过氧化氢	124
6.8.1	电解法制过氧化氢的基本原理	124
6.8.2	生产过氧化氢工艺	125



6.9 二氧化氯的制取 .....	126
6.10 有机电合成 .....	128
6.10.1 L-半胱氨酸盐酸盐合成 .....	129
6.10.2 烯烃电氧化环合反应 .....	132
6.10.3 芳香族化合物 .....	133
6.10.4 芳香醛工业化生产 .....	135
6.10.5 葡萄糖酸钙和山梨糖醇的成对电合成 .....	136
6.10.6 N-苯基硫脲的间接电氧化 .....	138
6.10.7 间接电氧化合成 L-磺基丙氨酸 .....	138
6.10.8 成对电解合成甘露醇、山梨醇和 葡萄糖酸盐 .....	138
6.10.9 成对合成 1,2-二醇类化合物 .....	139
6.10.10 电解合成含氮有机物 .....	139
6.10.11 葡萄糖的间接电解氧化 .....	139
6.10.12 电化学法合成乙醛酸 .....	139
6.10.13 电化学氧化甲醛 .....	140
参考文献 .....	140
<b>第 7 章 钛电极在电冶金领域的应用 .....</b>	<b>142</b>
7.1 电解提取有色金属 .....	142
7.1.1 氯化物溶液电解提取金属 .....	142
7.1.2 硫酸盐溶液电解提取金属 .....	143
7.1.3 氯化物硫酸盐混合溶液电解提取金属 .....	149
7.2 氨络合物体系电积镍 .....	150
7.2.1 电解液 .....	151
7.2.2 阳极固体产物 .....	151
7.2.3 阳极气体产物 .....	151
7.3 电催化浸出硫化锌精矿新工艺 .....	152
7.4 电解银催化剂的生产 .....	153
7.5 人造金刚石生产中镍、钴、锰回收 .....	154

7.5.1	人造金刚石生产概述 .....	154
7.5.2	从人造金刚石触媒酸洗废液中回收 镍、钴、锰 .....	156
7.5.3	膜电解法回收人造金刚石废水中的镍 .....	158
7.5.4	人造金刚石生产废水的回收处理 .....	160
7.6	电溶解法回收废残 WC-Co 硬质合金 .....	163
7.7	二氧化锰生产 .....	165
7.7.1	石墨阳极 .....	166
7.7.2	纯钛阳极 .....	166
7.7.3	钛合金阳极 .....	167
7.7.4	涂层钛阳极 .....	167
7.7.5	钛系列阳极在 EMD 生产中各项指标对比 .....	168
7.8	废旧电池回收处理 .....	170
7.9	印刷线路板含铜蚀刻废液的回用处理 .....	170
7.9.1	印刷线路板生产工艺 .....	171
7.9.2	PCB 蚀刻液 .....	172
7.9.3	印刷线路板铜蚀刻废液的回用处理 .....	180
7.9.4	印制电路板铜蚀刻废液回用处理所用 电极材料 .....	186
7.9.5	电解法再生回用酸性氯化铜蚀刻废液的 最佳钛电极及最佳工艺条件 .....	188
7.10	电解法处理线路板含铜废水 .....	193
7.11	电解去除电镀污泥中铜和镍 .....	194
7.12	从含金废液中电沉积金 .....	195
	参考文献 .....	196
<b>第 8 章</b>	<b>钛电极在金属箔生产领域的应用 .....</b>	<b>198</b>
8.1	电解制造铜箔 .....	198
8.1.1	电解铜箔分类 .....	198
8.1.2	铜箔产业发展史 .....	198

8.1.3 我国铜箔行业现状 .....	199
8.1.4 印刷电路板行业与铜箔产业的关系 .....	202
8.1.5 电解铜箔发展趋势 .....	204
8.1.6 电解铜箔生产工艺 .....	206
8.1.7 电解铜箔生产用钛阳极 .....	213
8.2 铝箔电化成 .....	220
8.3 生产负极箔 .....	222
参考文献 .....	222
<b>第9章 钛电极在电镀领域的应用 .....</b>	<b>224</b>
9.1 钢板镀锌 .....	224
9.1.1 铅阳极 .....	225
9.1.2 钛阳极 .....	228
9.2 钢板镀锡 .....	232
9.3 三价铬电镀 .....	237
9.3.1 电镀三价铬的环保意义 .....	237
9.3.2 镀铬历史 .....	238
9.3.3 三价铬镀铬特点 .....	239
9.3.4 氯化物体系电镀三价铬 .....	242
9.3.5 硫酸盐体系电镀三价铬 .....	244
9.3.6 电极材料的研究 .....	257
9.3.7 硫酸盐体系三价铬电镀黑铬 .....	261
9.4 镀铬 .....	262
9.5 镀铜 .....	264
9.5.1 $\text{IrO}_2 \cdot \text{SnO}_2 \cdot \text{Pd}$ 涂层电极的阳极特性 .....	266
9.5.2 $\text{IrO}_2 \cdot \text{SnO}_2 \cdot \text{Pd}$ 涂层电极在酸性 $\text{CuSO}_4$ 溶液中的工业化应用 .....	267
9.6 镍包钢滚镀生产 .....	269
9.7 镀金 .....	269
9.7.1 亚硫酸盐镀金 .....	270

9.7.2	低氰化物镀金 .....	270
9.7.3	氰化物镀金 .....	271
9.8	镀锌 .....	272
9.9	镀钡 .....	273
9.10	镀锌 .....	274
9.11	镀铍和铍铂 .....	276
9.12	铝轮毂电镀用辅助阳极 .....	277
	参考文献 .....	278
<b>第 10 章</b>	<b>钛电极在处理废水 (环境保护) 领域的应用 .....</b>	<b>280</b>
10.1	电化学法处理废水原理 .....	281
10.1.1	直接电解 .....	282
10.1.2	间接电解 .....	287
10.2	电极材料对电解法处理废水的作用 .....	292
10.2.1	电极材料不同, 降解反应机理不同 .....	292
10.2.2	电极材料不同, 降解反应效果不同 .....	293
10.3	有机废水的降解处理 .....	294
10.4	电化学法处理苯酚废水 .....	298
10.4.1	含酚工业废水降解原理 .....	298
10.4.2	电化学氧化法去除苯酚 .....	300
10.4.3	二氧化锡多孔钛阳极对苯酚的催化氧化 .....	300
10.5	电解法处理萘酚废液 .....	302
10.6	Ti/IrO <sub>2</sub> · Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -石墨电芬顿降解硝基酚 .....	303
10.7	电催化降解硝基苯 .....	304
10.8	电催化氧化降解苯胺 .....	305
10.8.1	Ti/RuO <sub>x</sub> · PdO 电极电解氧化降解苯胺 .....	306
10.8.2	Ti/SnO <sub>2</sub> 电极电化学氧化苯胺 .....	307
10.9	电催化降解 1,4-苯醌 .....	308
10.10	电解处理含醇废水 .....	310
10.11	印染废水处理 .....	310

10.11.1	偶氮染料废水的处理 .....	311
10.11.2	Ti/IrO <sub>2</sub> ·Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SnO <sub>2</sub> 电极电解处理 印染废水 .....	312
10.11.3	Ti/RuO <sub>2</sub> 电极电催化去除罗丹明 B 色度 .....	315
10.11.4	电化学法处理高含盐活性艳蓝 KN-R 废水 ..	317
10.11.5	毛纺染整废水的处理 .....	317
10.11.6	Ti/Sn <sub>(1-x)</sub> Ir <sub>x</sub> O <sub>2</sub> 电极对皮革工业废水的 电化学氧化 .....	318
10.12	电催化氧化法处理垃圾渗滤液 .....	319
10.12.1	电化学氧化与厌氧技术联用处理 垃圾渗滤液 .....	320
10.12.2	电解氧化法处理垃圾渗滤液 .....	322
10.12.3	催化电解法处理垃圾渗滤液 .....	323
10.12.4	垃圾填埋物渗出液的电解氧化处理 .....	324
10.13	粪便污水的处理 .....	325
10.13.1	粪便污水的处理 .....	325
10.13.2	公共洗手间小便池尿垢的处理 .....	325
10.14	含油废水的处理 .....	326
10.14.1	含油废水的处理 .....	326
10.14.2	油田废水电解杀菌 .....	326
10.14.3	海洋油田废水的处理 .....	327
10.15	工厂矿山含氟废水的处理 .....	328
10.15.1	电镀工厂含氟废水的处理 .....	328
10.15.2	开采金矿含氟废水的处理 .....	328
10.16	动物制药废水的电解降解 .....	329
10.17	电催化氧化法处理化肥厂外排废水 .....	330
10.18	电解法处理酵母废水 .....	332
10.19	废水的脱氮处理 .....	332
10.19.1	废水的反硝化脱氮处理 .....	332
10.19.2	对核废水中的 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 进行电解脱氮 .....	333

10.20	选矿药剂生产废水的处理 .....	333
10.21	墨水生产的污水处理 .....	334
10.22	医院污水处理 .....	334
10.23	餐饮废水的处理 .....	334
10.24	电极-生物滤池法处理城市污水 .....	335
10.25	电解法处理回用水 .....	336
10.25.1	电化学法处理回用水 .....	336
10.25.2	回收水的电解处理 .....	337
10.26	电化学法降解棉浆黑液 .....	338
	参考文献 .....	339
<b>第 11 章</b>	<b>钛电极在水处理领域的应用 .....</b>	<b>342</b>
11.1	水电解 .....	342
11.2	电解海水制氢 .....	345
11.3	电解功能水 .....	345
11.3.1	电位-pH 图和活性化学物质的关系 .....	346
11.3.2	电极材料的选择 .....	348
11.3.3	电解功能水 .....	349
11.4	电解杀菌处理水 .....	351
11.4.1	间接杀菌 .....	351
11.4.2	直接杀菌 .....	351
11.5	臭氧的制取 .....	356
11.5.1	电生臭氧用阳极材料 .....	357
11.5.2	支持电解质对臭氧生成的影响 .....	359
11.5.3	臭氧生成与高分子固体电解质 .....	359
11.5.4	电生臭氧在水处理中的应用 .....	359
11.6	电解法制取离子水(碱性离子水、酸性离子水) .....	360
11.7	水处理 .....	365
11.7.1	生活用水和食品用具的消毒 .....	365
11.7.2	高层建筑水箱水处理 .....	366

11.8 工业用水的处理	367
11.8.1 电子水处理器	367
11.8.2 发电厂冷却循环水的处理	368
11.8.3 化工厂冷却循环水的处理	369
参考文献	370
<b>第12章 钛电极在阴极保护领域的应用</b>	<b>371</b>
12.1 阴极保护原理	371
12.2 地下金属结构物阴极保护	374
12.2.1 对阳极性能要求	374
12.2.2 地下金属结构物阴极保护用 金属氧化物阳极	375
12.3 船舶阴极保护	377
12.4 海水钢结构物阴极保护	380
12.5 海水电解抗 $Mn^{2+}$ 离子污染	381
12.6 电化学法除掉海水中附着的海洋生物	382
12.6.1 Ti/Pt/IrTa 涂层电极的制备	383
12.6.2 实验室试验	383
12.6.3 现场试验	384
12.6.4 电化学法产生低浓度氯气除去海洋生物	384
12.7 建筑物钢筋混凝土的阴极保护	384
12.8 土壤阴极保护	387
12.9 沙漠地区长输管道阴极保护	389
12.10 阴极保护应用辅助电极实例	392
12.10.1 华能大连电厂的阴极保护	392
12.10.2 海水管道外加电流阴极保护	392
12.10.3 钛阳极在阴极保护中的应用	392
参考文献	397
<b>第13章 钛电极在电渗析领域的应用</b>	<b>399</b>
13.1 电渗析法淡化海水	399

13.2	电渗析法制取四甲基氢氧化铵	400
13.3	电渗析电解法回收镀镍废水中的镍	400
13.4	电渗析法处理废水	401
13.4.1	电渗析法处理造纸黑液	401
13.4.2	电渗析法处理化纤厂去酸水	403
13.4.3	电渗析法处理溴化钠废水	403
13.4.4	电渗析法处理铝制品漂洗废水	404
	参考文献	406
<b>第 14 章</b>	<b>钛电极在其他领域的应用</b>	<b>407</b>
14.1	蓄电池生产	407
14.2	钛基金属氧化物涂层 pH 值电极	408
14.3	印刷业用 PS 版生产	410
14.4	电磁推进船	410
	参考文献	411
<b>第 15 章</b>	<b>钛电极研究发展新动向</b>	<b>412</b>
15.1	铝基、不锈钢基、塑料板基替代钛基	412
15.1.1	铝基	412
15.1.2	不锈钢基	419
15.1.3	塑料板基	421
15.2	铅电极的改进	424
15.2.1	合金化阳极	424
15.2.2	复合电镀技术	426
15.3	钛基二氧化铅电极的研究和改进	427
15.3.1	二氧化铅电极的研究	427
15.3.2	钛基二氧化铅电极的改进	432
15.4	涂层钛电极的研究	434
15.4.1	钛基金属氧化物阳极失效原因	434
15.4.2	铋钽涂层钛电极	435



15.4.3	锡铈涂层钛电极	439
15.4.4	其他涂层钛电极	441
15.5	钛电极在废水处理中的应用研究	444
15.5.1	光电催化氧化法降解杀菌剂废水	445
15.5.2	三维电极电化学反应器	446
15.5.3	掺硼金刚石膜电极 (BDD)	449
15.5.4	农药污染水的处理	451
15.5.5	电化学法处理实验室废水	451
15.5.6	电催化氧化去除源分离尿液中的氮	453
15.5.7	电化学氧化法处理垃圾渗滤液	454
15.6	富氢水电解装置用钛涂铂电极	455
15.6.1	活性氧对人体健康的影响	455
15.6.2	氢水对人体健康的良好作用	456
	参考文献	458