

应 用 电 化 学

〔前苏联〕 H.T.库特利雅夫采夫 等著

陈国亮 柴华丽

译

祝大昌 郁祖湛

郁祖湛 校

复旦大学出版社

(沪)新登字 202 号

Прикладная Электрохимия

**Р.И.Агладзе, Т.А.Ваграмян, Н. Т. ГоФман, Н.Т.Кудрявцев,
А.П.Томилов, К.М. Тютина, М.Я.Фиошин, Ю.П.Хранилов.**

Москва «ХИМИЯ» 1984

应 用 电 化 学

【前苏联】 Н.Т. 库特利雅夫采夫 等著

**陈国亮 柴华丽 译
祝大昌 郁祖湛**

郁祖湛 校

复旦大学出版社出版

(上海国权路 579 号)

新华书店上海发行所发行 启东市印刷三厂印刷

开本 850×1188 1/32 印张 15.875 字数 471,000

1992 年 8 月第 1 版 1992 年 8 月第 1 次印刷

印数 1—2000

ISBN 7-309-00794-8/O·103

定价: 11.00 元

目 录

序 言	[柴华丽译] 1
引 言	[柴华丽译] 1
引-1 电化学系统的基本单元	3
电极	3
隔膜	9
电解质	14
溶剂	16
引-2 电压平衡和电能消耗	18
引-3 降低槽电压和电能消耗的途径	21
引-4 经济电流密度	26
引-5 工业电解	27
电极接入方式	27
电解槽的结构	28
电解车间的总的配置	29
第一章 化学电源	[柴华丽译] 31
1.1 概述	31
主要术语和定义	31
电极、活性物质、活性物料	32
电解质	36
隔离层	38
化学电源的特性	38
蓄电池的电学特性	44
化学电源的比较特性	44
化学电源中电极过程的某些特点	45
化学电源结构的共同问题	48

1.2	一次化学电源	51
	锌-锰电池及电池组	51
	锌-空气和锌-空气-锰电池及电池组	62
	锌-汞电池	65
	贮备化学电源	66
	非水电解液的一次化学电源	72
1.3	蓄电池	75
	铅(酸)蓄电池	75
	镍-铁和镍-镉蓄电池	89
	锌-银蓄电池	100
	其它具有水电解液的蓄电池	103
	非水电解液蓄电池	105
1.4	燃料电池	107
1.5	各种化学电源体系的比较	111
1.6	安全技术和自然环境的保护	113
	参考文献	114

第二章 化学产品的电化学生产方法.....[陈国亮译]115

2.1	水的电解	115
	电解水过程的理论基础	115
	加压下水的电解	117
	电解槽结构	119
	氢生产的工艺流程	124
	重水的电化学生产方法	125
	电化学方法制氢的强化	128
2.2	氯、碱和氢的电化学生产	130
	原料	131
	电解氯化物溶液的理论基础	131
	采用固体阴极和滤过性隔膜的电解	136
	汞阴极电解	150
	采用离子交换膜的电解	160
	电化学方法从废盐酸回收氯	165

氯碱工业的发展前景	166
2.3 无机物质的电化学合成	167
次氯酸钠的电合成	167
氯酸盐的电合成	169
高氯酸盐的电合成	175
高氯酸的电合成	178
过二硫酸和过氧化氢的电合成	179
过二硫酸盐的电合成	181
过硼酸钠的电合成	185
高锰酸钾的电合成	186
二氧化锰的电合成	192
2.4 有机物的电化学合成	193
己二腈的电合成	198
癸二酸的电合成	203
四乙基铅的电合成	207
苯二酚的电合成	210
电化学氟化	212
电化学合成有机物的强化途径	214
2.5 安全技术和环境保护	216
参考文献	218

第三章 电镀技术 [郁祖湛、陈国亮译] 219

3.1 概论	219
电极过程	220
金属电结晶的机理	222
电解液成分对金属覆盖层的结构和性质的影响	227
电解条件对镀层性质和结构的影响	236
不同金属离子共同放电的基本规律	238
金属在阴极表面上的分布	243
影响获得光亮电镀层的因素	254
复合镀层和组合镀层	255
3.2 电解镀覆金属和合金	257

金属制品电镀前的表面处理	257
电解镀锌和镀镉	263
电解镀锡	272
电解镀铅	278
电解镀铜	280
电解镀覆铁系金属	287
电解镀铬	294
电解镀覆贵金属	302
电解镀覆合金	307
铝合金和锌合金以及非金属材料上的电镀层	312
无外电流的化学法金属化	314
电镀层质量的检测方法	316
3.3 电解复制金属制品(电铸)	318
3.4 金属的阳极处理和化学处理	320
氧化处理	320
电化学和化学抛光	323
电化学尺寸加工	324
3.5 电镀车间的装备	325
3.6 安全技术和环境保护	327
参考文献	329

第四章 湿法电冶金[陈国亮译]330

4.1 概述	330
电解液的准备	333
4.2 从溶液中提取金属的电化学方法	342
采用固体电极的电解	348
采用液体电极的电解[汞齐化冶金]	358
4.3 湿法电冶金中的电化学过程	358
锌和镉的电解冶炼	358
锰的电解冶炼	371
铬的电解冶炼	377

铁系金属的电解冶炼	378
铅和锡的电解冶炼	391
铜的电解冶炼	394
贵金属的电解冶炼	407
4.4 湿法电冶金过程中的劳动保护和环境保护	410
4.5 湿法电冶金过程的发展前途	411
参考文献	414

第五章 熔体电解[祝大昌译] 417

5.1 概述	417
熔融盐的结构	419
熔融盐的导电性	420
熔体中的电极平衡	421
熔体电解时的电流效率和单位能耗	423
电解质的物理化学性质对电解过程的影响	424
熔融盐电解时的一些特殊现象	426
5.2 铝的生产	427
纯净原材料的获得	429
冰晶石-矾土熔体的电解	439
电解槽的结构和运转	446
铝的精炼	451
氧化铝的电解	455
5.3 镁的生产	456
原材料制备	458
电解质的特性	463
电解和电解槽结构	466
粗镁的精炼	469
5.4 其它金属和氟的生产	470
钠的生产	470
其它金属的制备	476
硼的生产	489
氟的生产	490

5.5 安全技术和环境保护	493
---------------------	-----

参考文献	494
------------	-----

一般参考文献	496
--------------	-----

引 言

19 世纪初发现了化学能与电能互相转换的可能性。由意大利物理学家伏打于 1800 年描述的被称作“伏打电堆”的是第一个著名的电能的化学源。1802 年俄罗斯院士 B.B. 彼得罗夫在他自己制造的大功率的伽伐尼电池组帮助下完成了一系列有关汞、铅和锡的氧化物、水和有机化合物电解的重要研究。1837 年俄罗斯科学院成员 B.C. 雅可比院士发布了关于由他制定的电铸方法的消息——用电解方法获得浮雕制件的金属复制品。1847 年 B.C. 雅可比的发现在铜的精炼中得到了实际应用。在 1807~1808 年英国研究者格.戴维用电解方法得到了早先未知的金属钠和钾。晚些时候电解用来制取镁和铝。

首批研究的结果已很清楚，电解方法可以得到在某些条件用一般化学方法很难生产的物质。不过仅在 1870 年发电机发明后电解才获得实际应用。

精制钢的首批电化学工厂建立在上世纪的 70 年代。电解法制备铝和氯酸盐的工厂出现在 1886~1888 年。在 1890 年用电解法制备氯气和碱的工厂开始生产，同时也生产金属钠，以后又出现电解水，精制镍的工厂等等。

现在，盐类水溶液的电解，熔融盐的电解，蓄电池和原电池组的生产已成为大工业部门之一——电化学工业。电化学工业的任务是各种各样的，其中最重要的有：

- 有色和贵金属的精制
- 从矿物制取有色金属
- 制取碱、碱土及其它轻金属
- 制取氯和碱
- 电解水
- 电解合成无机和有机化合物

金属的装饰和防腐镀层

蓄电池、原电池及其它化学电源的生产。

在很短时间内许多化学方法已被电化学方法所取代，电化学方法成为生产氯，某些过氧化物，氧化剂，钴，镁，钠等的唯一方法。目前，几乎全部氯气，绝大部分的苛性钠，以及与航空事业密切相关的。如镁，铝等金属都由电化学方法生产。电化学过程在铜、锌、镉、镍、锡、钠、铍、锆、铟的冶炼中和一系列贵金属（尤其是金）的生产中起着重要的作用。

化学电源的意义重大，只须指出，总量超过 3 亿辆汽车就是用不需要驾驶员花体力就可发动内燃机的蓄电池装备的。微型电池组可以保证供给电子钟，半导体收音机及其它电子装备以电源。

一次电池的总产量为 100 亿个/年（其中 90% 为锌锰电池及其电池组）。

根据目前预测，电化学将在未来的动力工程中起重要作用。掌握了热核反应后就产生如何合理使用获得的能量问题。由此氢的动力工程具有很大意义。热核电站的能量主要消耗在水的分解上。用这种途径获得的氢可以用作生态上纯净的热载体为城市供暖，发动电动汽车，后者是由工作时安全可靠的氢氧燃料电池装备的。

在解决综合利用矿物的问题中，电化学工业是很有前途的。由于富矿的矿藏逐渐贫竭，目前已开始开采较贫的矿藏。这些矿藏含有一些相当数量的有价值的金属。湿法冶金的最新成就证明，近期内可以期待从同一种矿物中提取几种金属的技术路线投入运行。

现在电化学方法已开始成功地用来净化废水，而且在电化学净化过程中不仅可将有害的有机杂质破坏，同时有可能析出稀有和缺少的金属如银，金，铜，锌等。

目前电化学正在寻找新的应用领域，如在金属加工厂的生产中已运用了能进行硬质合金尺寸加工和制备复杂结构零件的机床，而这些零件有时用一般的切割工具是不能加工的。

电渗析过程在淡化含盐水和海水，将盐分解为游离酸和碱的工作中得到了足够广泛的应用。

可惜由于《应用电化学》教程篇幅的限制，电解方法的上述应用和为国民经济必需的其它新的应用在教科书中不能都作应有的阐明，对这些问题感兴趣的大学生们只好参阅有关专门文献了。

引-1 电化学系统的基本单元

所有电化学装置至少有浸在电解质溶液中的两个电极。在大多数情况下有必要采用将阴极区与阳极区隔开的半透隔板——隔膜。

电 极

电极——与电解质溶液接触的电子导体。借助电极从电化学装置实现电能的输入(或输出)。随进行的过程不同电极可以有各种不同的效用。化学电源中电极材料照例参加成流反应，本身溶解或者改变化学组分。当制备化学产品时大多数情况下电极不参加反应，仅仅是将电量传递至进行电化学反应的电极-溶液界面。在电镀和湿法冶金中在带负电的电极——阴极上析出金属。在这些过程中照例采用可溶性阳极，这种阳极材料使溶液富集在阴极上析出金属的离子。当需要使用不溶性电极时，电极除在该介质中具有化学稳定性外，还应具有其它特性，如能高选择性地进行主要电化学反应的催化活性；足够的机械强度等。制备电极的材料应是廉价的和易得的。电极表面状态随时间的稳定性也具有不小的意义。

对电极的结构有一定的要求：它们应该保证安全可靠地传导电流和电流在电极的所有表面均匀分布；同时也应保证起始物质顺利地到达和电解产物的排除。

目前电化学中最复杂的问题是制备在长时间内能保持自己特性的不溶性阳极。

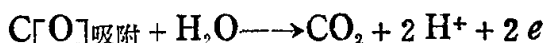
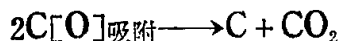
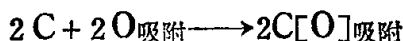
不溶性阳极。 直至最近在电化学工业中应用得最为广泛的不溶性阳极为含炭的材料——人造石墨。它取代了在电化学生产发展第一阶段一系列过程中使用过的炭阳极。

炭电极不具备足以保证它们在电化学工业生产中长时间可靠运用

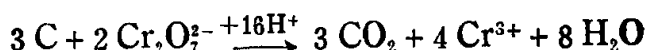
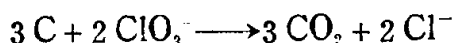
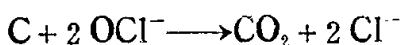
的化学性能和机械性能,首先是在氯的生产中,因而很快就被人造石墨阳极所取代。

由现行制备石墨阳极的工艺可以得到粗大晶体结构的材料。石墨阳极能很好地承受机械加工。

在运转过程中石墨阳极将损耗。分化学损耗和机械损耗。化学损耗可能是由于碳和电解过程中析出氧作用而引起的:



化学损耗也可能是碳和溶液中存在的氧化剂,如和次氯酸盐、氯酸盐,重铬酸盐作用的结果:



机械损耗是由于在阳极孔隙中发生碳的氧化过程所引起的。此氧化过程因析氧的分部电流增加而加强。这一分部电流是由于为补充孔隙中起始物质减少而从本体溶液向电极的扩散缓慢,从而导致阳极电流密度降低而增大。由图 1 可知,当阳极电流密度低时,氯化钠溶液中位于孔隙内的电位接近氧平衡电位的阳极部位上可能优先生成氧。

可以根据下列数据判别表观电流密度(以电极几何表面计算)与以单位真实阳极面积的电流强度表征的真实电流密度的差别:

电流密度, kA/m^2

表观的	0.3	1.0	3.0	10.0
真实的	0.009	0.09	0.7	3.0

消耗于石墨阳极孔隙中析氧分部电流的增加促使孔隙中碳的氧化,从而破坏石墨颗粒之间的键合,并使电极脱落而生成残渣。

为减少孔隙率,尤其降低机械损耗,石墨阳极用亚麻油溶液或塔罗油的四氯化碳溶液处理。由于细小的孔道和孔隙被部分覆盖,石墨阳极的体积孔隙率降低 30% 以上。

当使用处理过的石墨阳极时,如在氯的生产中,化学损耗的速度与使用未处理的阳极相比降低十分之二至十分之三,而机械损耗的速度降低十分之四至十分之六。化学损耗对机械损耗的比例由 1.2 增大至 1.8~2.0。

在一系列电化学氧化反应中,采用多孔的石墨阳极(体积孔隙度为 40~60%),同时也采用玻璃态石墨阳极,它的孔隙率接近于零。

在有些电解过程中采用以镍及其氧化物为基体的不溶性阳极。在碱性溶液中发生阳极极化时,镍被氧化膜覆盖,此时金属的溶解电位就移向比在此电极上发生氧化反应时的电位更正区域。

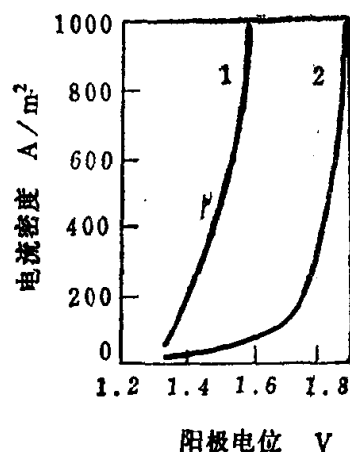
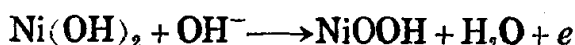
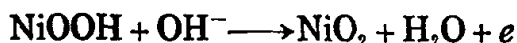


图1 石墨阳极上析出氯(1)和氧(2)的伏安曲线

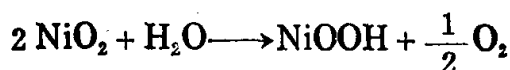
在镍上形成氧化层是由于在电位 0.1 V 时吸附溶于电解液中的氧和 OH^- 离子所引起。在电位 0.2 V 时镍的表面被 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 层所覆盖, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 层一直积累至电位达到 0.9V。阳极极化至更正的电位时,在阳极表面将出现 NiOOH 化合物,后者是由于发生下列反应而生成的:



氢氧化镍失去质子与晶格参数的变化无关,因此由 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 转化为 NiOOH 是连续的。随着 NiOOH 表面层的富集形成二氧化镍固溶体:



二氧化镍不稳定,在极化中止时分解并析出氧:



制备氧化镍电极的专门方法是使用为生产无极板盒式蓄电池正极板所制定的工艺。

二氧化铅属于半导体类,具有与金属相近的导电性。二氧化铅阳

极具有高稳定性,因而有可能用于在很正电位下进行的电化学氧化反应。这类阳极是通过电解含铅盐的酸性或碱性溶液的电沉积方法得到。酸性溶液电解时的二价阳离子或在碱性溶液电解时含二价铅的阴离子,在阳极氧化时生成 PbO_2 。钛用作二氧化铅电沉积的基体非常成功。为了改善对覆盖层的结合力,钛的表面通过机械加工(例如铣加工)刻上沟槽或凸起的网络。

为防止由于在阳极工作过程中钛基板表面上氧化膜增厚而使钛-二氧化铅交界处的接触电阻增高,建议在二氧化铅电沉积前,在钛上覆盖贵金属或其氧化物,石墨,碳化物或硼化钛,锡或铈氧化物的混合物的薄层。在适当的条件下可以获得平滑光亮的,几毫米厚的二氧化铅沉积层。

氧化铁阳极,这类阳极中磁铁矿阳极最为普及。磁铁矿 Fe_3O_4 为具有反向尖晶石结构的铁的混合氧化物 $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$ 。磁铁矿属于半导体,具有电子导电性。磁铁矿的导电性很低而且与 $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$ 的比例有很大关系。组成与 Fe_3O_4 近似, $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+} = 2$ 的氧化物具有最大的导电性。

有许多获得磁铁矿阳极的方法。其中最老的方法是在 1600°C 时在电炉中熔融黄铁矿灰渣。在坩埚中加入相应的氧化铁可以得到组成为 Fe_3O_4 的熔融体。

为提高磁铁矿阳极的导电性和改善在阳极表面的电流分布,将其做成空心的,用电化学方法在其腔的内表面镀上铜层。可以制备这样的阳极:将磁铁矿的熔融层涂覆在钛基板的表面上或者在钛基板上镀上铁层并将它在 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 下在水蒸气或二氧化碳气氛中氧化。

氧化钌阳极在氯气生产中得到最广泛的应用。这类电极是涂在钛基板上氧化钛和氧化钌的复合体。它们的商品牌号为 OPTA(钌-钛氧化物电极)。

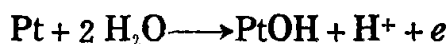
复合体中的氧化钛具有金属导电性和足够高的电化学活性。钌-钛氧化物电极在氯化物溶液中具有很高的耐腐蚀性。从电化学和电物理性能看 $\text{RuO}_2 : \text{TiO}_2 = 30 : 70$ (以摩尔百分数计)比例最为合适。钌-钛氧化物电极可将涂在钛基体上的钌和钛的硝酸盐混合物进行热处理制

得。此操作反复进行直至达到必要的覆盖层厚度。

进行氯化物水溶液电解时,钌-钛氧化物电极的极限电位为1.45~1.50 V,超过此电位 RuO_2 将被氧化至 RuO_4 ,并伴随复合膜破坏。钛基体表面上厚度为几个毫米的复合体涂层保证钌-钛氧化物在电解氯化物溶液时能使用 4~6 年。钛基体也可能重复用来涂覆 RuO_2 和 TiO_2 的复合物。

以铂及其合金为基体的阳极。铂是属于当阳极极化至很高正电位时最稳定的金属。铂的稳定性是由它表面上形成的氧化物特性所决定的。

当电位为 0.7~0.9 V(相对于标准氢电极)时,在铂电极表面发生以含氧粒子(OH^- , OH , H_2O)形式的氧的化学吸附,后者并伴随着氧化物的形成:



相应于低价氧化物 PtO 的化学吸附,氧单分子层的形成在电位为 1.4~1.5 V 时完成。当电位更正时生成含有不稳定氧的高价氧化物:



当电位为 2.0~2.1 V 时,氧覆盖层的厚度为 2~3 单层。铂阳极极化至电位 2.7~2.8 V 时,伴随着生成氧化物 PtO_3 。

通过在铂中添加某些合金组分如铱,可以显著提高铂阳极的耐蚀性。

铂阳极在电位正于 2.0 V 时进行的电化学氧化反应中得到非常广泛的应用。由于氧的过电位很高,铂阳极有可能极化至很正的电位,并可保持其钝化状态,这可使进行的电化学氧化有很高的选择性。

铂阳极的缺点是价格很高。为节约贵金属曾建议使用复合阳极,在这类阳极中铂以薄层镀在基体上,由于基体的表面上存在着紧密的氧化膜而可以保持钝化状态。作为这种基体钛用得最广泛。

有各种不同的将铂镀覆到钛表面上的方法,其中具有实际意义的为电沉积法和铂箔焊接法。第一种方法可以得到厚度 5~7 μm 并与基体粘着很好的铂覆盖层。第二种方法是将厚度为 30~50 μm 的铂箔或单

独的扁平铂片焊在钛基体上。

铂电极的损耗主要与电位值有关：随着阳极电位增大，损耗也激烈增大。随着覆盖层厚度增厚，损耗也增大，不过阳极的寿命也延长。

可溶性阳极 可溶性阳极广泛应用于电镀和湿法冶金中，同时也应用于生成组分中含有阳极材料的产品生产过程中。采用可溶性阳极电解可以制备某些无机氧化剂和金属有机化合物。如果在不溶性阳极要求在电化学氧化反应的电位范围内保持钝化状态，对可溶性阳极则相反，它不应是钝化的，选择电解条件时应考虑使阳极处于活化状态。

阳极钝化的消除与阳极含有的杂质有关，也和进行电解的溶液组成，阳极电位及温度有关。

电合成锰和铬的无机化合物使用由锰铁合金和铬铁合金制成的阳极。可溶性铅阳极在电合成铅的四烷基化合物中得到工业上的应用。

阴极材料 被阴极极化的金属，一般说来不发生电化学腐蚀，因此用于制备阴极的材料就非常广泛。

阴极材料最重要的特性为析氢过电位。根据过电位大小阴极材料可以分为三组：具有高过电位的（汞，铅，锌，锡，镉）；中等过电位的（银，铁，铜，镍）；低过电位的（铂，钯，金）。

当阴极过程是用来析氢时，例如电解水时，制备氯气及含氯氧化剂时，最好采用低过电位的阴极，在这种情况下电解过程中电能的消耗将最大限度地降低，因为氢的过电位是电解槽槽电压的组成部分。然而最低氢过电位是在贵金属上，因此在工业性电解中一般采用钢阴极。采用在钢上沉积微量贵金属以降低氢在钢上过电位的建议很多。这是将贵金属的盐溶液引入阴极电解液中而获得。不过加入添加剂的有效时间不长，因而在实际中没有得到应用。

如果在阴极上进行着某种电化学合成，则除氢过电位外，电极表面的催化活性起着重要的作用。在进行难还原的有机化合物的电化学合成时，采用氢过电位高的电极。在实验室中经常采用汞作为阴极，而在工业电解中多半采用铅或更硬的铅铋合金作阴极，使用镉电极时得到

很好的结果。有许多有机化合物在催化电极——阮内镍或镀铂黑的铂电极能很好地被还原。在这些电极上还原过程经过在阴极表面上生成化学吸附原子氢的阶段。

虽然阴极材料不发生电化学腐蚀，阴极的使用期还是有限的。在工作过程中，尤其在电流密度很高时，电极表面的金属将成粉末状（阴极碎裂），结果电极被一层海绵状金属层所覆盖。这样，电化学的活性物质到达电极就很困难。当有有机化合物存在时，照例碎裂过程进行得更激烈。有些电极材料（铁，镍，铬）作为阴极工作时吸收氢而具有脆性。由于上述过程的发生，阴极应周期性的检查和清洁。阴极的一般使用期可达几年。

隔 膜

隔膜在许多电化学过程中都有使用，是电解槽必要的结构单元，通过它将电极之间空间分为阳极区和阴极区。同时可分开在电极上或本体溶液中生成的液态和气态的电解产物，阻止电解的起始，中间和最终产物参加符号相反电极上的反应，也可阻止电解产物参加在电极之间靠近符号相反电极区域中的化学反应。

任何隔膜对传导电流通过电解液的离子都应该可以透过的，而起始物质和电解产物则不能透过隔膜。

使用的隔膜可以分为两类——多孔膜和离子交换膜。在多孔膜中离子输运是通过被电解液充满的孔来实现的；在离子交换膜中离子迁移则是组成隔膜的聚合物组分中离解的官能团之间的接力传递。

多孔膜 以下列参数表征。孔隙率可以用下列方程式确定：

$$b = \pi r^2 l S n \beta / l S = \pi r^2 n \beta$$

式中 b —总孔隙率，小于 1； r —孔的平均有效半径，cm； l —膜的厚度，cm； S —膜的面积， dm^2 ； β —孔的弯曲系数，等于 $l_{\text{有}}/l$ ； $l_{\text{有}}$ —孔的有效长度，cm； n —孔的有效数目。

膜的孔隙率可以不同，而且与膜的材料和用途有关，一般在 0.35 至 0.6 的范围内波动。孔的弯曲系数为 1.15 至 1.5。多孔膜的厚度在很宽的范围内变化——从 0.3 至 3.0 mm。