

电催化科学

DIANCUIHUA

KEXUE

张招贤 编著

广东省出版集团
广东科技出版社
(全国优秀出版社)

电催化科学

张招贤 编著

广东省出版集团
广东科技出版社
·广州·

图书在版编目 (CIP) 数据

电催化科学/张招贤编著. —广州: 广东科技出版社,
2007.3

ISBN 978 - 7 - 5359 - 4285 - 2

I. 电… II. 张… III. 电催化—研究
IV. O643.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 002126 号

出版发行: 广东科技出版社

(广州市环市东路水荫路 11 号 邮码: 510075)

E-mail: gdkjzbb@21cn.com

http: //www.gdstp.com.cn

经 销: 广东新华发行集团股份有限公司

排 版: 伟新电脑排版中心

印 刷: 广东省肇庆市科建印刷有限公司

(广东省肇庆市星湖大道 邮码: 526060)

规 格: 787mm×1092mm 1/32 印张 13.25 字数 330 千

版 次: 2007 年 3 月第 1 版

2007 年 3 月第 1 次印刷

印 数: 1~500 册

定 价: 28.00 元

如发现因印装质量问题影响阅读, 请与承印厂联系调换。

前 言

电催化，即通过电极材料的精心选择，以达到电化学工艺的最优化，这正是研究电极学的最终目的。

1963年，Bockris和Grubb在有关燃料电池的论文中最先提出电催化这个专业术语。但早在1928年，Bowden和Rideal已运用电催化方法，对同一电极反应，即析氢反应，应用不同电极材料进行实验，遗憾的是，他们没有比较各种电极的活性。

直流电源的问世，电极材料的诞生，电化学实验的进行，电解法生产各种商品，实际上电催化现象早已存在。

随着电化学的深入研究，电化学知识不断积累及日益丰富，电极学学科的建立，人们意识到：

电催化科学与电极密切相关。

采用不同的电极，可使电极反应速度发生很大变化。

电极影响反应机理。

通过改变与控制电极电位，可改变电极反应的方向、速度。

一种新型高效电极的诞生，能巨大地改变生产面貌，可誉为是一场技术革命。现代电解工业中规模最大的部门之一的氯碱工业，隔膜槽电解时，阳极材料原为石墨，工作电流密度 $900\text{A}/\text{m}^2$ ，槽电压为 4.4V ；目前普遍使用离子膜槽，阳极涂为涂层钛电极，工作电流密度提高到 $4000\text{A}/\text{m}^2$ ，而槽电压只有 3.75V 。离子膜槽可使电流密度提高4倍，而槽电压反而降低，这样便大幅度降低电能消耗，使氯碱生产达到最优化。然而在石墨电极时代，离子膜工艺是不可能实施的，只有进入钛电极时代，先进的离子膜技术才得以实现工业化。

第1章系统地讲述电催化、电催化剂、电催化作用、电催化类型、电催化性能、电催化原理、电催化过程、电催化反应、电催化方法、电催化活性等电催化知识。

第2章介绍将电催化原理应用到有机物废水降解中，这是应用电催化知识的一个重要领域，对环境保护有着重大意义。

第3章讲述电催化过程中常用的涂层钛电极的最新研究动向。

第4章介绍各种工业电解用电极。

由于作者水平有限，错漏之处在所难免，敬请各位读者给予指正。

张招贤

2007. 元 .30

目 录

| | |
|--|----|
| 第 1 章 电催化科学概论 | 1 |
| 1.1 电催化理论 | 1 |
| 1.1.1 电催化 | 1 |
| 1.1.2 电催化与化学催化 | 2 |
| 1.1.3 电催化剂 | 4 |
| 1.1.4 电催化作用 | 5 |
| 1.1.5 电催化类型 | 5 |
| 1.1.6 电催化性能影响因素 | 8 |
| 1.1.7 电催化性能评价方法 | 12 |
| 1.2 金属电极的电催化 | 24 |
| 1.2.1 金属电极的交换电流密度 i_0 | 24 |
| 1.2.2 电催化反应 | 27 |
| 1.3 涂层钛电极的电催化 | 32 |
| 1.3.1 钛电极发展史 | 32 |
| 1.3.2 涂层钛电极的优点及其制造工艺 | 46 |
| 1.3.3 单个铂族金属氧化物电极的电催化活性 | 56 |
| 1.3.4 二元铂族金属氧化物电极的电催化活性 | 62 |
| 1.3.5 多元铂族金属氧化物电极的电催化活性 | 71 |
| 1.3.6 $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层钛电极的电催化活性 | 82 |
| 1.4 化学修饰电极的电催化 | 92 |
| 1.4.1 化学修饰电极发展史 | 93 |
| 1.4.2 化学修饰电极的制备 | 95 |

| | | |
|-------------------------|-------------------------------|------------|
| 1.4.3 | 化学修饰电极电催化 | 103 |
| 1.4.4 | 化学修饰电极电催化过程机制 | 104 |
| 1.4.5 | 化学修饰电极电催化类型 | 106 |
| 1.4.6 | 化学修饰电极电催化原理及影响因素 | 107 |
| 1.4.7 | 化学修饰电极的研究 | 111 |
| 1.4.8 | 化学修饰电极在燃料电池的应用 | 117 |
| 1.5 | 有机电合成的电催化 | 123 |
| 1.5.1 | 有机电合成发展史 | 123 |
| 1.5.2 | 有机电合成的特征 | 126 |
| 1.5.3 | 有机电合成的电催化反应 | 129 |
| 1.5.4 | 电极材料对有机电合成反应的作用 | 131 |
| 1.5.5 | 有机电合成用涂层钛阳极 | 136 |
| 1.5.6 | 有机电合成用化学修饰电极 | 148 |
| 1.5.7 | 有机电合成用 Ti/PbO ₂ 电极 | 153 |
| 1.5.8 | 有机电合成用石墨电极 | 159 |
| 1.5.9 | 有机电合成用铅基合金电极 | 162 |
| 1.5.10 | 有机电合成用铂电极 | 166 |
| 第 2 章 电催化氧化法处理废水 | | 171 |
| 2.1 | 水的污染 | 171 |
| 2.2 | 电催化氧化法处理废水 | 177 |
| 2.3 | 电化学法处理废水原理 | 184 |
| 2.3.1 | 直接电解 | 184 |
| 2.3.2 | 间接电解 | 190 |
| 2.4 | 电极材料对电解法处理废水的作用 | 194 |
| 2.4.1 | 电极材料的选择 | 194 |

目 录

| | | |
|--------|--|-----|
| 2.4.2 | 提高电催化氧化降解速率的措施 | 197 |
| 2.4.3 | 不同催化能力的电极与有机污染物在电极上氧化历程的关系 | 198 |
| 2.5 | 电催化氧化法处理废水实例 | 205 |
| 2.5.1 | 有机废水的降解处理 | 205 |
| 2.5.2 | 氧化物电极电催化降解有机污染物 | 208 |
| 2.5.3 | 电催化法处理芳香化合物废水 | 214 |
| 2.5.4 | 电化学法处理苯酚废水 | 215 |
| 2.5.5 | 电解法处理萘酚废液 | 238 |
| 2.5.6 | Ti/IrO ₂ ·Ta ₂ O ₅ - 石墨电 Fenton 降解硝基酚 | 238 |
| 2.5.7 | 电催化降解硝基苯 | 239 |
| 2.5.8 | 电催化氧化降解苯胺 | 241 |
| 2.5.9 | 电催化降解 1, 4 - 苯醌 | 245 |
| 2.5.10 | 电解处理含醇废水 | 247 |
| 2.5.11 | 印染废水处理 | 247 |
| 2.5.12 | 电催化氧化法处理垃圾渗滤液 | 273 |
| 2.5.13 | 粪便污水的处理 | 285 |
| 2.5.14 | 含油废水的处理 | 285 |
| 2.5.15 | 工厂矿山含氰废水的处理 | 289 |
| 2.5.16 | 电解法从废水中回收有用金属 | 292 |
| 2.5.17 | 电渗析法处理废水 | 300 |
| 2.5.18 | 动物制药废水的电解降解 | 305 |
| 2.5.19 | 电催化氧化法处理化肥厂外排废水 | 306 |
| 2.5.20 | 电解法处理酵母废水 | 308 |
| 2.5.21 | 废水的脱氮处理 | 308 |
| 2.5.22 | 选矿药剂生产废水的处理 | 309 |

| | | |
|--------------------|------------------|------------|
| 2.5.23 | 墨水生产的污水处理 | 310 |
| 2.5.24 | 医院污水处理 | 310 |
| 2.5.25 | 餐饮废水的处理 | 310 |
| 2.5.26 | 电极—生物滤池法处理城市污水 | 311 |
| 2.5.27 | 电解法处理回用水 | 312 |
| 第3章 纳米涂层钛电极 | | 319 |
| 3.1 | 纳米科学技术 | 319 |
| 3.2 | 纳米材料制备方法 | 321 |
| 3.2.1 | 气相法制备纳米材料 | 321 |
| 3.2.2 | 液相法制备纳米材料 | 322 |
| 3.2.3 | 固相法制备纳米材料 | 330 |
| 3.3 | 金属氧化物纳米涂层钛电极的制备 | 332 |
| 3.3.1 | 一元纳米晶金属氧化物涂层 | 332 |
| 3.3.2 | 二元纳米晶金属氧化物涂层 | 344 |
| 3.3.3 | 三元纳米晶金属氧化物涂层 | 359 |
| 3.3.4 | 多元纳米晶金属氧化物涂层 | 362 |
| 第4章 工业电解用电极 | | 366 |
| 4.1 | 反应性金属电极 | 366 |
| 4.2 | SPE复合电极 | 372 |
| 4.3 | 金刚石膜电极 | 376 |
| 4.4 | 气体扩散电极 | 384 |
| 4.5 | 使用金属氧化物电极的电化学电容器 | 386 |
| 4.6 | 酶电极 | 387 |
| 4.7 | 分子修饰半导体电极 | 388 |

目 录

| | |
|---------------------|-----|
| 4.8 充填式电极 | 389 |
| 4.9 粒子床电极 | 392 |
| 4.10 旋转圆筒电极 | 394 |
| 4.11 三维电极 | 395 |
| 4.12 填充床电极 | 396 |
| 4.13 流动床电极 | 397 |
| 4.14 回流床电极 | 397 |
| 4.15 金属—碳复合电极 | 399 |
| 4.16 陶瓷电极 | 399 |
| | |
| 附录 专有名词缩写 | 402 |

第 1 章 电催化科学概论

电催化科学是一门研究电极材料对电极反应速率、电化学反应方向、电化学反应选择性及电极反应历程影响的学科。本章系统地讲述有关的电催化知识。

1.1 电催化理论

1.1.1 电催化^[1~3]

电催化可以表述为：在电场的作用下，存在于电极表面或溶液相中的修饰物（可以是电活性的和非电活性的物种），能促进或抑制在电极上发生的电子转移反应，而电极表面或溶液中的修饰物本身并不发生变化的一类化学作用。电催化作用的基底电极可以仅是一个电子导体，亦可以既作为电子导体又兼有催化功能。如基底电极仅是一个电子导体，则电极表面的修饰物除了一般的传递电子外，还能对反应物进行活化或促进电子的转移速率，或二者兼有。电催化的本质就是通过改变电极表面修饰物（有时为表面状态）或溶液相中的修饰物来大范围地改变反应的电势或反应速率，使电极除具有电子传递功能外，还能对电化学反应进行某种促进和选择。

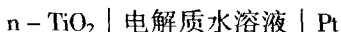
在电化学反应中电极可分为两种类型。一类电极，直接参加电极反应，并有所消耗（如阳极溶解）或生长（如阴极电沉积），它们大都属于金属电极过程；另一类电极，本身不直接参加电极反应，因而被称为“惰性电极”或“不溶性电极”，但对电化学反应的速度和反应机理却有重要影响，这一作用称为电催化。电极的电催化作用既可由电极材料本身引起，也可通过各种工艺使电极表面修饰和改性后获得。因此，电催化剂既可以是电极本体，也可以是构成电极的反应表面，这时电极仅作为电催化剂的

基体。

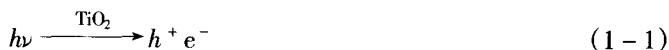
电催化是电化学研究中既有重要理论意义又与实际电解过程密切相关的领域，随着科学技术的发展和实践中不断提出新课题，使其研究领域已大为拓展，化学修饰电极和半导体电极的光电催化就是电催化新兴的领域。

化学修饰电极是指通过共价键合、吸附、聚合等手段有目的地将具有功能性（如催化、配合、电色、光电等）的物质引入电极表面，使电极赋予新的、特定功能。本书以后章节会予以详细介绍。

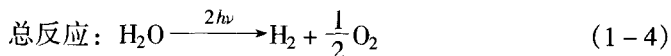
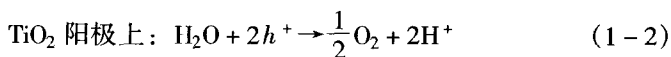
采用半导体电极进行光电化学催化反应由于引入光量子这一参数使其研究内容更为丰富，其中最著名的光助电解水的工作是由 Fujishima 完成的。当以 n 型 TiO_2 和铂组成下列电池



以适当波长的光照射 TiO_2 电极，使电极产生电子空穴对



并分别在电极上发生氧化和还原反应



在溶液中电解水理论分解电压为 1.23V，而用半导体电极加以光照后电解水，根据使用的电极材料和电解质的不同，仅需施加 0.3 ~ 1V 电压，也就是说借助了光电催化的办法，可以节省电能。

1.1.1.2 电催化与化学催化^[1,4~7]

许多化学反应尽管在热力学上是很有利的，但它们自身并不能以显著的速率发生。为了使这类反应具有使用价值，有必要寻

第 1 章 电催化科学概论

找均相的或复相的催化剂，以降低总反应的活化能，提高反应进行的速率，这种速率的提高有可能达到几个数量级。同样，在没有催化剂存在时的许多电极反应，总是在远离平衡态的高超电势下才有可能发生，原因是由于其不良的动力学特征，即这类电极反应交换电流密度较低。因此电催化的目的是寻求提供其他具有较低能量的活化途径，从而使这类电极反应在平衡电势附近以高电流密度发生。由于任何电解过程的能量效率部分是由阴极、阳极上不可少的超电势所决定的，因此，电催化几乎对所有实际电化学过程都是非常重要的。

电催化与异相化学催化有着明显不同。与一般化学催化不同，在电催化中由于界面电场而引起活化能改变，通过电极电位的改变来改变反应活化能，使电化学反应速度改变数十个数量级。这在一般催化中，通过改变温度是不能产生这样大的效果。电催化的活化能一般为 $20.9 \sim 147 \text{ kJ/mol}$ ，化学催化反应活化能一般为 $41.9 \sim 419 \text{ kJ/mol}$ 。因而使很多碳氢化合物在燃料电池中于 150°C 下工作，从而有高的能量转化效率。

电催化与化学催化的另一区别是，在电催化下，界面上往往存在一些非反应粒子，它们常影响反应速度。

电催化反应与电极电位有关，例如析氯反应 ($2\text{Cl}^- + 2e = \text{Cl}_2$)，它的平衡电极电位为 1.358 V ，只有当外界阳极电压超过此数值时，才有明显的反应速度。

电极与溶液界面间存在的不参加电极反应的离子和溶液分子常对电催化有明显的影响，常见的是降低电流效率，严重时直接影响到电极的催化活性，缩短电极工作寿命。

有些需要在较高温度（几百摄氏度）下进行的异相催化反应，例如饱和碳氢化合物氧化为 CO_2 和 H_2O ，可以借助电催化作用在 100°C 以下完成。

当同一电极反应在不同电极表面进行时，一般认为，在相同

电流密度下，过电位较低的电极材料具有较高的电催化活性。交换电流密度 (i_0) 越高，电化学反应的过电位则越低，因此常以 i_0 值作为电催化活性高低的表征。然而，不应忘记反映电极反应机理的另一动力学参数 b 值，即 Tafel 斜率的重要性。严格来说，只有在电极反应机理相同时，才能采用 i_0 表征电催化活性。因为反应机理不同时， i_0 值较小的电极材料，也可因其 b 值较低，在高电流密度区间，反而具有较高的电催化活性（图 1-1 电极材料 1）。

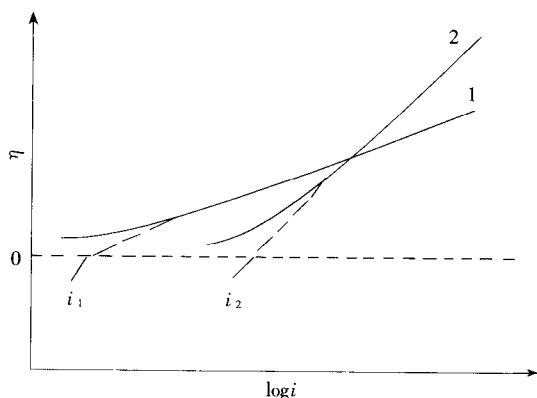


图 1-1 Tafel 斜率对电催化活性影响的示意

1.1.3 电催化剂^[2,4,6]

能够催化电极反应的物质叫做电催化剂。

电催化剂应满足下述要求：

①具有较高的电催化活性，能使目标电极反应速度加快，且电极电位较低，从而可降低槽电压和电能消耗。

②具有良好的电催化选择性，电化学反应发生时，工艺上需要进行的反应得以发扬，工艺上不希望进行的反应，即有害的副

第 1 章 电催化科学概论

反应得以抑制，这样可保证电解生产获得良好的经济指标。

③具有良好的电子导电性，可降低电极本身的电压降，使电极尽可能在高电流密度下工作。

④稳定、耐蚀，具有一定的机械强度，使用寿命长。

⑤易加工制备，成本较低。

1.1.4 电催化作用^[4~7]

将电极显著地影响某些电极反应的速度，而电极本身又无任何变化的作用称为电催化作用。

电催化作用主要表现在以下几个方面：

①电极与活化络合物间存在着相互作用。由它决定了过渡状态自由焓，因而也就决定了反应的活化自由焓。这里是通过不同电极引起的反应活化自由焓的变化来影响电极反应速度。

②电极与被吸附于其上的反应物或中间产物之间存在着相互作用。此作用确定了反应物或中间产物浓度，而且确定了能进行电极反应的有效表面积。此外，在不同催化剂材料上还可能形成不同形式的中间产物。因此，它不但对电极反应速度有影响，而且还会影响反应历程。

③在一定电位下，电极化剂可能影响溶液中不参加电极反应的溶剂与溶质组分在电极上的吸附能力，从而改变了界面双电层结构，引起电极反应速度的变化。

1.1.5 电催化类型

电催化类型，参考文献 [1] 认为，电极反应的催化作用根据电催化剂的性质可以分成氧化—还原电催化和非氧化—还原电催化两大类。

氧化—还原电催化是指在催化过程中，固定在电极表面或存在于电解液中的催化剂本身发生了氧化—还原反应，成为底物的电荷传递的媒介体，促进底物的电子传递，这类催化作用又称为媒介体电催化，其电极过程如图 1-2 (a) 所示。

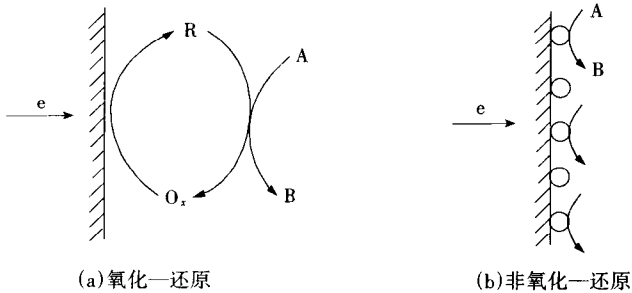


图 1-2 电催化过程示意

图中 A 和 B 分别为底物和产物， O_x 和 R 分别表示催化剂的氧化态和还原态。固定于电极表面或存在于溶液中的电催化剂氧化态形式 O_x 在外加电场作用下生成 R，R 与溶液中的底物 A 反应生成产物 B，并且再生了催化剂的氧化形式 O_x ，在外加电势作用下不断实现电催化的循环过程，其通式可表示如下



氧化—还原媒介体的电催化性能与媒介体的物理和化学性质以及氧化—还原式电位等有关，一般来说，优良电子传递媒介体应具有如下的主要性质：

- ①一般能稳定吸附或滞留在电极表面。
- ②氧化—还原的式电位与被催化反应发生的式电位相近，而且氧化—还原电势与溶液的 pH 值无关。
- ③呈现可逆电极反应的动力学特征，而且氧化态和还原态均能稳定存在。
- ④可与被催化的物质之间发生快速的电子传递。

⑤一般要求对氧气惰性或非反应活性。

对于氧化—还原电催化，电极反应的催化作用既可以通过附着在电极表面的修饰物，也可通过溶解在电解液中的氧化—还原物种而发生。前者的媒介体电催化是典型的多相催化，后者由于媒介体在电极表面发生异相的氧化—还原后又溶解于溶液中，然后溶解于溶液中的氧化态或还原态的媒介体又起催化作用，因此，可以看成是均相的电催化。

在电极表面上接了媒介体的异相电催化与氧化—还原均相催化相比较有明显的优点：①催化反应发生在氧化—还原媒介体的式电位附近，通常只涉及简单电子转移反应；②通过比均相催化中用量少得多的催化剂，可在反应层内提供高浓度的催化剂；③从理论上预测，对反应速度的提高要远超过均相催化剂；④不需要分离产物和催化剂。

非氧化—还原催化是指固定在电极表面的催化剂本身在催化过程中并不发生氧化—还原反应，当发生的总电化学反应中包括旧键的断裂和新键的形成时，发生在电子转移步骤的前、后或其中，而产生了某种化学加成物或某些其他的电活性中间体。总的活化能被“化学的”氧化—还原催化剂所降低，在这种情况下发生电催化反应的电势与媒介体的式电位会有所差别，其电极过程如图 1-2 (b) 所示。这种催化作用又称为外壳层催化。

参考文献 [2] 认为：通常把电催化分成两大类，即多相电催化和均相电催化。多相电催化是指电极材料对电化学反应的催化反应的催化作用，其研究目的主要是通过选择或修饰电极材料，去加速某一特定的电极反应。

例如，有一电极反应



假定这一反应要在过电位很高的情况下，才能以显著的速度进行反应，为了加速这一反应，选择合适的电极材料 S，则反应途径