

钛电极工学

(第2版)



张招贤 编著

冶金工业出版社

钛 电 极 工 学

(第 2 版)

张招贤 编著

北 京

冶金工业出版社

2003

内 容 提 要

本书详细介绍了水溶液电解用各种电极材料,包括石墨、铅基合金、铂、钛镀铂、钛基二氧化锰、钛基二氧化铅及涂层钛电极,其中重点讲述了近年来一直活跃在电解工业中的涂层钛电极。主要介绍它们的性能、制造工艺、应用范围、研究方法,以及与之相关的电极学、钛的化学、金属氧化物和电催化活性方面的知识。与第1版相比,第2版增加了析氧用涂层钛阳极的研究、开发、应用,钛钽涂层钛阳极的研究和应用,纳米级金属氧化物涂层的研究,钛电极在多个领域中的应用等内容。同时简要介绍了国内制造钛阳极的厂家,对电极学的基本理论与原理的阐述也适当作了增补。本书可供从事电解工业的工程技术人员使用,也可作为大专院校相关专业师生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

钛电极工学(第2版)/张招贤编著. —2版. —北京:冶金工业出版社,2003.6

ISBN 7-5024-3223-X

I. 钛… II. 张… III. 钛—金属电极—电化学反应
IV. 0646.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 010683 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷39号,邮编100009)

责任编辑 谭学余 美术编辑 王耀忠 责任校对 卿文春 责任印制 牛晓波

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2000年10月第1版,2003年6月第2版,2003年6月第2次印刷

850mm×1168mm 1/32;15.75印张;253千字;490页;1001~4000册

39.00元

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(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

第2版 前言

钛电极事业蓬勃发展,方兴未艾,制造钛阳极的厂家遍布全国各地,金属阳极在许多领域的使用势头不断上升,广大工程技术人员迫切需要了解掌握钛电极的知识。正是在这种情况下,拙作《钛电极工学》一书于2000年底出版了。

承蒙广大读者错爱,普遍反映《钛电极工学》内容丰富,实用性强。有读者根据自身已进行的研究课题,登门来访,共同探讨;有单位在使用进口的钛电极,来电咨询使用国产的钛阳极的可能性;有企业要开展新课题,正需要涂层钛阳极,解决了实际问题;有读者把书放在案头上,作为参考书用。《钛电极工学》一书的出版,使广大读者加深了对涂层钛阳极的认识,有效地推动了国内涂层钛阳极的研制开发与应用。

近些年来,钛电极技术又有了长足的进步,特别是析氧用涂层钛阳极的研发和应用,铌钽涂层钛阳极的研究和应用,纳米级金属氧化物涂层的研究,钛电极在有机电合成、铜箔生产、铝箔电化成、水处理领域及其他行业中的应用等,都取得了令人瞩目的成就。

根据读者建议,同时也为较全面反映近年来在钛电极基础理论研究和应用技术方面的最新成果,在第2版中主要进行了以下几方面的工作:

- (1)对第1章电极学内容进行了进一步的补充和完善。
- (2)新增第9章,在该章中集中介绍有关涂层钛阳极技术进步内容。
- (3)新增第10章,简要介绍国内制造钛阳极的厂家,目的是为

读者搭起联系的桥梁。

(4)对第1版中的错误进行了更正。

作者由于水平所限,书中错漏之处难免,敬请读者批评指正。作者(手机号码 13610302597)非常希望能有机会与同行共同探讨钛电极方面的问题。

《钛电极工学》(第2版)的出版,得到了宝丽华公司董事长梁国柱、泰金工业电化学技术公司总经理鞠鹤的支持与帮助,在此表示衷心的感谢。

本书如能被广大从事钛电极研究、生产、应用工程技术人员喜爱,如能在电极学,钛电极事业发展中起到推波助澜的作用,也就了却作者一个心愿。

张招贤

2002年12月10日

目 录

第 1 章 电极学	(1)
1.1 电极学基础	(1)
1.1.1 电化学和电极学	(1)
1.1.2 电极和电极反应	(4)
1.1.3 电动势	(12)
1.1.4 电极电位	(15)
1.2 电极反应热力学	(37)
1.2.1 金属电极反应热力学	(37)
1.2.2 电化学反应热力学	(40)
1.3 电极过程动力学	(45)
1.3.1 电极过程及过程速度控制步骤	(45)
1.3.2 电极的极化	(48)
1.3.3 极化曲线	(52)
1.4 电极反应工程学	(84)
1.4.1 电极在电极反应中的作用	(85)
1.4.2 电极反应工程生产中主要技术经济指标	(93)
1.4.3 电解工程对电极材料的要求	(99)
1.4.4 气泡效应	(105)
参考文献	(107)
第 2 章 钛的化学	(109)
2.1 钛的发现	(110)
2.2 钛的性质	(110)

2.2.1	物理性质	(110)
2.2.2	化学性质	(113)
2.2.3	机械加工性能	(115)
2.2.4	耐腐蚀性能	(120)
2.3	钛的化合物	(136)
2.3.1	钛的氧化物	(136)
2.3.2	钛的氯化物	(141)
2.3.3	其他化合物	(143)
2.4	钛的生产	(144)
	参考文献	(150)
第3章	金属氧化物的电催化活性	(151)
3.1	单个铂族金属氧化物的电催化活性	(151)
3.2	二元及多元铂族金属氧化物的电催化活性	(156)
3.2.1	二元铂族金属氧化物的电催化活性	(156)
3.2.2	多元铂族金属氧化物的电催化活性	(169)
	参考文献	(170)
第4章	电极材料	(171)
4.1	电极发展史	(171)
4.2	电极材料	(174)
4.2.1	石墨电极	(174)
4.2.2	铅基合金电极	(178)
4.2.3	钛基涂层电极	(182)
	参考文献	(182)
第5章	钛基涂层电极	(184)
5.1	钛基二氧化锰电极(Ti/MnO_2)	(184)
5.1.1	钛基二氧化锰涂层的制备方法	(184)
5.1.2	二氧化锰涂层的特性	(186)

5.1.3	Ti/MnO ₂ 电极的研究	(190)
5.1.4	Ti/MnO ₂ 电极的应用	(198)
5.2	钛基二氧化铅电极(Ti/PbO ₂)	(200)
5.2.1	二氧化铅电极的发展	(201)
5.2.2	二氧化铅电极早期的改进	(202)
5.2.3	新型钛基二氧化铅电极	(206)
5.2.4	新型钛基二氧化铅电极的制备	(214)
5.2.5	新型钛基二氧化铅电极的特性	(217)
5.2.6	二氧化铅电极的优越性	(220)
5.2.7	使用二氧化铅电极的注意事项	(222)
5.2.8	二氧化铅电极的应用	(222)
5.3	钛基复合铂族金属电极(Ti/Pt)	(227)
5.3.1	铂电极(Pt)	(227)
5.3.2	钛镀铂电极(Ti/Pt)	(233)
5.4	金属氧化物涂层钛电极	(245)
	参考文献	(245)

第 6 章	金属氧化物涂层钛电极	(247)
6.1	钌系涂层钛电极	(247)
6.1.1	钌的化合物	(247)
6.1.2	钌钛涂层钛阳极的工作原理	(250)
6.1.3	钌钛涂层钛阳极的失效原因	(251)
6.1.4	钌钛涂层的改进	(260)
6.1.5	电极性能的测试	(265)
6.2	非钌系涂层钛电极	(267)
6.2.1	锡铈氧化物涂层	(268)
6.2.2	钴尖晶石涂层	(273)
6.2.3	钨氧化物涂层	(275)
6.3	铈系涂层钛电极	(278)
6.3.1	铈的化合物	(279)

6.3.2 各种钛系涂层	(281)
参考文献	(301)
第7章 涂层钛阳极的应用	(303)
7.1 涂层钛电极的优点及其制造工艺	(303)
7.1.1 涂层钛电极的优点	(303)
7.1.2 钛阳极制造工艺过程	(305)
7.2 涂层钛阳极的应用	(315)
7.2.1 氯碱工业	(317)
7.2.2 氯酸盐生产	(325)
7.2.3 次氯酸盐生产	(328)
7.2.4 高氯酸盐生产	(333)
7.2.5 过硫酸盐电解	(334)
7.2.6 电解有机合成	(335)
7.2.7 电解提取有色金属	(338)
7.2.8 电解银催化剂的生产	(342)
7.2.9 电解制造铜箔	(343)
7.2.10 水电解	(344)
7.2.11 二氧化氯的制取	(344)
7.2.12 医院污水处理	(346)
7.2.13 电镀工厂含氟废水的处理	(347)
7.2.14 生活用水和食品用具的消毒	(348)
7.2.15 发电厂冷却循环水的处理	(349)
7.2.16 毛纺染整废水的处理	(350)
7.2.17 工业用水的处理	(350)
7.2.18 电解法制取离子水(碱性离子水、 酸性离子水)	(352)
7.2.19 钢板镀锌	(354)
7.2.20 镀铬	(354)
7.2.21 镀铈	(356)

7.2.22	镀钼·····	(357)
7.2.23	镀金·····	(358)
7.2.24	镀锌·····	(361)
7.2.25	电渗析法淡化海水·····	(361)
7.2.26	电渗析法制取四甲基氢氧化铵·····	(362)
7.2.27	电渗析法从硫酸盐法云杉浆黑液中回收碱·····	(363)
7.2.28	熔融盐电解·····	(363)
7.2.29	电池生产·····	(364)
7.2.30	阴极防护·····	(364)
7.2.31	生产负极箔·····	(365)
7.2.32	铝箔的阳极氧化·····	(365)
7.2.33	钛基金属氧化物涂层 pH 值电极·····	(366)
	参考文献·····	(367)

第 8 章 废旧钛电极的修复····· (369)

8.1	涂层钛阳极工作寿命的预测·····	(369)
8.1.1	借鉴别人的试验数据进行运算·····	(369)
8.1.2	通过试验进行预算·····	(369)
8.1.3	通过经验公式进行计算·····	(370)
8.2	废旧钛电极的修复·····	(374)
8.2.1	熔盐法·····	(376)
8.2.2	硫酸电解法·····	(377)
8.2.3	化学浸渍法·····	(378)
8.2.4	次氯酸钠电解法·····	(379)
8.2.5	盐酸煮沸法·····	(379)
8.2.6	硫酸煮沸法·····	(379)
8.2.7	机械法·····	(379)
	参考文献·····	(380)

第 9 章 涂层钛阳极的技术进步·····	(381)
9.1 $\text{IrO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ 涂层的研究和应用 ·····	(381)
9.1.1 IrTa 涂层钛电极的制备 ·····	(383)
9.1.2 IrTa 涂层钛电极性能的研究 ·····	(389)
9.1.3 IrTa 涂层阳极的应用 ·····	(407)
9.2 铱钽锡涂层 ·····	(414)
9.3 铱钽锰涂层 ·····	(419)
9.4 铱铌涂层 ·····	(421)
9.5 RuIrTiSnCo 涂层 ·····	(423)
9.6 经典 RuTi 涂层的改良 ·····	(425)
9.7 纳米级金属氧化物涂层 ·····	(427)
9.7.1 一元、二元纳米级金属氧化物涂层·····	(428)
9.7.2 三元纳米级金属氧化物涂层 ·····	(433)
9.8 涂层钛阳极的应用(补充) ·····	(435)
9.8.1 氯碱工业(补充) ·····	(435)
9.8.2 氯酸盐生产(补充) ·····	(437)
9.8.3 电解有机合成(补充) ·····	(438)
9.8.4 电解提取有色金属(补充) ·····	(444)
9.8.5 二氧化氯的制取(补充) ·····	(446)
9.8.6 臭氧发生器 ·····	(446)
9.8.7 水处理 ·····	(447)
9.8.8 高层建筑水箱水处理 ·····	(447)
9.8.9 电解杀菌处理水 ·····	(448)
9.8.10 工业用水的处理(补充)·····	(449)
9.8.11 发电厂化工厂冷却循环水的处理(补充)·····	(449)
9.8.12 硫化黑染料废水的脱色处理·····	(450)
9.8.13 铜氨废水的处理·····	(452)
9.8.14 有机废水的降解处理·····	(455)
9.8.15 废水的反硝化脱氮处理·····	(460)
9.8.16 含油废水的处理·····	(461)

9.8.17	电解法制取离子水(碱性离子水,酸性离子水)(补充)	(461)
9.8.18	电渗析法处理化纤厂去酸水	(463)
9.8.19	三价铬电镀	(463)
9.8.20	镀钼(补充)	(468)
9.8.21	镀钨(补充)	(468)
9.8.22	镀铌和铪	(469)
9.8.23	印刷业用 PS 版生产	(470)
9.8.24	二氧化锰的生产	(470)
9.8.25	废旧电池回收处理	(471)
9.8.26	镍包钢滚镀生产	(471)
9.8.27	蓄电池生产	(472)
9.9	梯度法涂敷涂层	(472)
9.10	析氧钛阳极快速寿命与电流密度、电解温度、硫酸溶液浓度的关系	(473)
9.10.1	电化学特性	(474)
9.10.2	电极寿命	(475)
9.10.3	快速寿命试验时电解条件与 DSA 寿命的关系	(476)
9.10.4	使用 DSA 注意事项	(478)
9.11	钛基二氧化铅电极(Ti/PbO ₂)(补充)	(478)
9.12	钛镀铂电极(Ti/Pt)(补充)	(480)
9.13	电解有机合成用其他电极材料	(482)
9.13.1	碳和石墨电极	(482)
9.13.2	铂电极	(482)
9.13.3	钛镀铂电极	(483)
9.13.4	二氧化铅电极	(483)
	参考文献	(484)

第 10 章	国内制造钛阳极的厂家	(488)
--------	------------------	-------

第 1 章 电 极 学

电极学主要讲述电极学基础、电极反应热力学、电极过程动力学、电极反应工程学。

1.1 电极学基础

电极、电极反应和电极电位是电极学的基础知识。

1.1.1 电化学和电极学^[1~3]

电化学是研究电能和化学能相互转化,以及和这个过程有关的定律和规则的一门科学。也有学者认为,电化学是研究化学载流子(在化学体系中的载流子:电子、空穴、离子)运动规律的一门科学。

发生在第一类导体(电子导体)和第二类导体(离子导体)界面上的有电子得失的反应称为电化学反应。而研究电化学反应的科学称为电化学。

电化学是物理化学的一个分支,以水溶液电化学为基础,现在已有熔盐电化学、半导体电化学、腐蚀电化学、催化电化学、生物电化学、胶体电化学、光电化学、气体电化学、有机导体电化学。

水溶液电化学可以分为两个领域:

- (1)溶液中的离子和电导-离子学;
- (2)电化学反应产生电及其逆过程,即施加电力而引起电化学反应,就是电解质反应或电解作用,研究这两种电化学过程的学科称为电极学。

以图 1-1 来说明发生电化学过程的体系。

电化学过程体系由下面几个部分组成:

- (1)反应物和离子化物质或有助于离子化作用的物质,它们提供了电流的通路。体系的这一部分是电的离子导体(第二类导

体),称为电解质。

(2)与电解质相接触的两块金属板,它们和反应物产生电子交换。并把电子转移到外电路(见图 1-1),或从外电路转移电子进来,这些金属板称为电极。

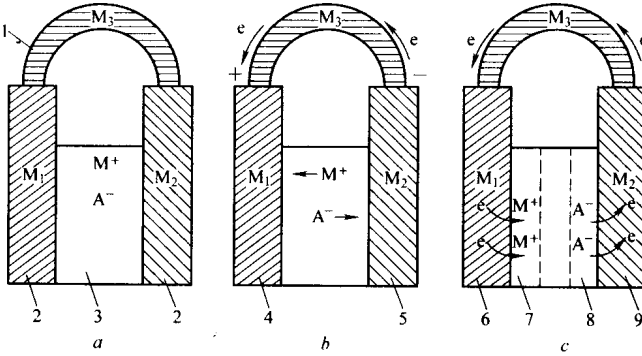


图 1-1 电化学体系

a—平衡电化学体系; b—化学电源; c—电解池

1—外电路; 2—电极; 3—电解质; 4—正极; 5—负极;

6—阴极; 7—阴极电解液; 8—阳极电解液; 9—阳极

(3)联结电极并保证电流在两极间通过的金属导体(第一类导体),叫做外电路。

当电解质是一种或多种物质在水或其他溶剂中的导电溶液时,所讨论的就是水溶液或非水溶液电化学;当熔融盐,或熔融盐的混合物,或熔融氧化物的混合物作电解质时,即为熔盐电化学;当电极间的空间充满气体时,即为气体电化学。

一个电化学体系可能处于平衡态(图 1-1a)或非平衡态(图 1-1b 和图 1-1c)。

由于化学变化而产生电能的体系称为化学电源或伽伐尼(Galvanic)电池(图 1-1b)。在这种情形下,给出电子到外电路的电极叫做负电极或电池的负极;从外电路接受电子的电极叫做正

电极或电池的正极。

由外电能引起电化学反应的电化学体系叫做电解槽或电解池(图 1-1c)。在这里,从反应物那里接受电子的电极叫做阳极,把电子给予反应物的电极叫做阴极。直接靠近阳极的那部分电解液是阳极电解液,同样,阴极周围的电解液叫阴极电解液。

能够导电的物体称为导体。电极学研究对象中离不开导体。

在导体中,电流的流动是靠自由电子的定向移动来实现的,而且电流的方向与电子的流动方向相反。这类凭借物质中自由电子的定向运动来完成导电过程的导体,叫做第一类导体。属于第一类导体的物质,包括所有的金属、合金、以及少数非金属物质,如石墨、二氧化铅等。

在电解液中,电流从阳极流到阴极,是靠电解液内正、负离子的定向迁移来实现的。这类凭借正、负离子的运动来完成导电过程的导体,叫做第二类导体。电解质水溶液是第二类导体。

电流在第一类导体中的流动,是靠电子的定向移动。而在第二类导体的流动,是靠离子的定向移动。同时,这两类导体是以阴、阳两极为分界的,在溶液内是离子导电的第二类导电体,在溶液以外(包括电极本身)则是电子导电的第一类导体。

表 1-1 列出一些常用的第一类导体和电解液的电导率。

表 1-1 各种物质电导率的比较
(A)第一类导体、超导体、绝缘体的电导率(25℃)

物 质			物 质		
$\kappa / \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$			$\kappa / \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$		
金属	Cu	5.6×10^5	超导		10^{20}
	Al	3.5×10^5	石墨		2.5×10^2
	Pt	1.0×10^5	半导体(Si)		0.01
	Pb	4.5×10^4	绝缘体	水	10^{-7}
	Ti	1.8×10^4		玻璃	$\sim 10^{-14}$
	Hg	1.0×10^4		云母	10^{-16}

(B) 电解质水溶液(25℃)的电导率($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

物 质	浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		
	0.1	1.0	10
NaCl	0.011	0.086	0.247
KOH	0.025	0.223	0.447
H ₂ SO ₄	0.048	0.246	0.604
CH ₃ COOH	0.0004	0.0013	0.0005

1.1.2 电极和电极反应^[4,5]

电极,一般情况下,仅指电子导体或电子导体材料,如铂电极、石墨电极。

有时候,说到某种电极时,指的是电极反应或整个电极系统(包括离子导体),而不只是指电子导体材料,如参比电极。

若按电位高低区分电极,则电位较高的电极称为正极,电位较低的电极则称为负极。若按电极上发生的反应区分电极,则发生氧化反应的电极称为阳极,发生还原反应的电极称为阴极。在电解槽中,正极即阳极,负极即阴极。在化学电源中,在工作状态下(放电时)负极是阳极,正极则是阴极;而在充电时,正极成为阳极,负极则为阴极。为了避免混淆,化学电源的电极,宜分别称为正极和负极。

电极的名称有下列几种。

1.1.2.1 可逆电极

图 1-2 是一种可逆的锌铜电池。

这种电池的锌电极由金属锌插在 ZnSO_4 水溶液中组成,铜电极由金属铜插在 CuSO_4 水溶液中组成。和 ZnSO_4 两个溶液之间采用一种只透过负离子的半透膜(M)隔开,以免相互混合。这个电

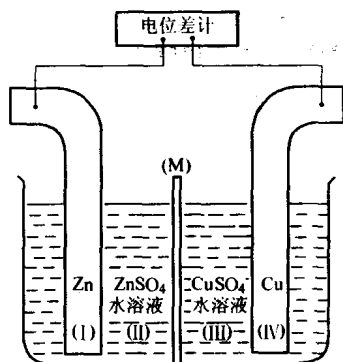
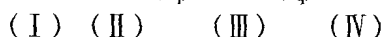
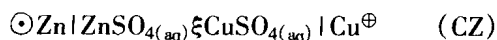


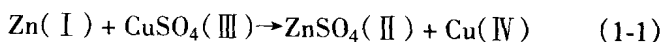
图 1-2 可逆锌-铜电池示意图

池可以用以下的表达式来表示:



式中每一间隔表示一个相的分界面(曲折线表示隔膜)。

在把上述(CZ)电池用电位差计测量时,不会一开始就找到合适的对消位置,所以电池中会通过微量的电流。假设开始时电流在电池内部是从左到右,也即电池中流过的是(+)向电流,电池(+)向反应:



此时, I / II 相界面上发生的是氧化反应,锌电极为阳极, III / IV 相界面上发生的是还原反应,铜电极为阴极。在半透膜(M)的 II / III 相界面发生了 SO_4^{2-} 的迁移过程,没有价的变化。整个电池反应式(1-1)刚与自发倾向一致,故电池向外界输出电能,是个“自发电池”,或“化学电源”。

随后,在继续进行平衡电势的测量过程中,可能电池内通过了微量的(-)向电流(电流在电池内部从右到左)。电池反应成为(-)向的式(1-1)反应,锌电极成为阴极,铜电极成为阳极,在 II / III 相界面上, SO_4^{2-} 将从相(II)进入相(III)。此时的过程与自发倾向相反,是由于外界输入能量才引起的,因此电池又成为“电解电池”。

在经过以上的反复寻找,最后终于逐渐接近于对消位置。此时外界对电池所加的电压与电池端电压正相等,电池中应没有电流通过,电池的各个相界面都达到了平衡状态。在以上测量过程中,微量电流在电池内部(-)向通过时所产生的(-)向电池反应和微量电流在电池内部(+)向通过时所产生的(+)向电池反应完全一样,只是方向相反。因此电池可以完全恢复原状,不留下任何痕迹,这就满足了热力学对于可逆过程的要求,因此上述锌铜电池是一个可逆电池。

既然一个可逆电池要求它的各个相界面上发生的化学反应都是可逆的,电池有两个电极,则电极的金属/溶液界面上的电极反