

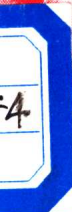
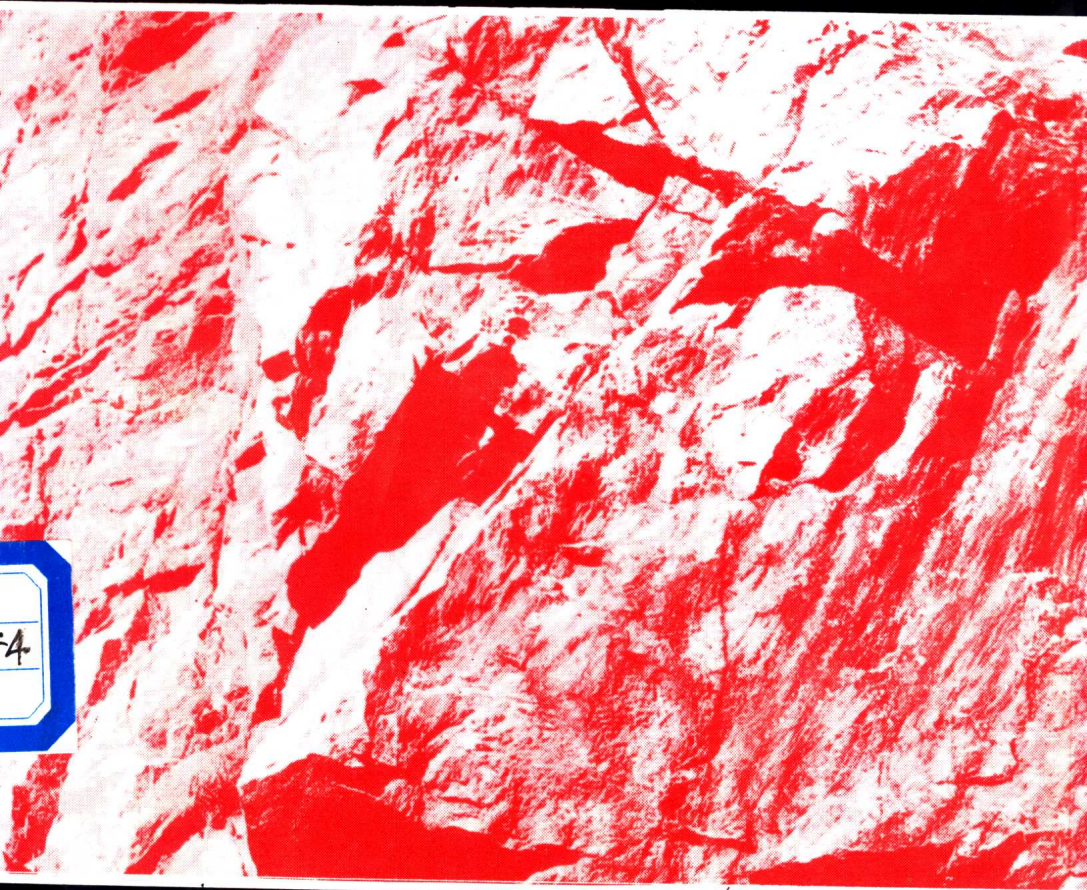


功能电极材料 及其应用

刘业翔 编著

● 国家“九五”规划重点图书 ●

● 中南工业大学出版社 ●



功能电极材料及其应用

刘业翔 编著

中南工业大学出版社

内容简介

本书属材料科学与电化学科学的交叉学科领域。第1—7章阐述了具有多种功能,特别是电催化功能的各种电极材料——碳素、金属、非金属、金属氧化物、熔盐电解中的惰性阳极和惰性阴极、化学修饰(改性)电极以及它们的基本结构、物理化学性质、电化学行为、研究现状和应用范围。第8—12章介绍了若干功能电极材料在氯碱工业、金属电积、熔盐电解、水电解制 H_2 以及有机电化合成中的应用。

本书可供电化学工业(如氯碱、氯酸盐、制 H_2 、电镀、有机电解合成)和电化学冶金(如熔盐电解炼铝、镁和水溶液电积金属)方面从事科研、教学和生产的科技工作者以及高年级大学生与研究生阅读参考。

功能电极材料及其应用

刘业翔 编著

责任编辑:李宗柏

*

中南工业大学出版社出版发行

中南工业大学出版社印刷厂印装

湖南省新华书店经销

*

开本:850×1168 1/32 印张:9.25 字数:232千字 插页:2

1996年11月第1版 1996年11月第1次印刷

印数:0001—1000

*

ISBN 7-81020-920-5/TF·036

定价:18.00元

本书如有印装质量问题,请直接与生产厂家联系解决

厂址:湖南长沙 邮编:410083

前 言

电化学工业和电化学冶金在近 20 年来获得了巨大的发展,然而在其前进中受到了严峻的挑战,如改善产品品质和增加产品品种,提高生产的经济效益以及加强环境保护等。其中,节能增产是一个重要方面。所幸的是,近 20 年来,电化学科学与技术和材料科学与工程这两大学科也获得了长足的进步。它们的交叉结合和发展为解决上述问题提供了新的机会。应用于电化学工业和电化学冶金中的功能电极材料应运而生,一些实用电极,特别是电催化功能电极已在世界范围内取得了节能增产的显著成效。

在多年从事电化学科学的研究中,作者深感需要有一本这方面的专著,既能贡献出自己的经验和积累,也能把近年散见各处的有关功能电极材料的资料加以整理和总结,以供科研和生产第一线的同志们参考。为此,不揣冒昧,不畏浅薄,编著了这本专著以为尝试。本书如能对有关各界有所裨益,则深感荣幸。

但是还需要说明三点:一是,由于电化学科学与技术和材料科学与工程,以及其交叉学科的迅速发展,在书成之时一些数据资料可能已经落后,所以望读者注意,并及时补充阅读新资料;二是,本书内容力求全面反映当代功能电极材料的面貌,并注意其新颖性和成熟性。但主要按作者的研究涉猎所及,而不是包罗万象。作者着重从节能增产的实际功用出发,兼及有关基础;三是燃料电池所用功能电极材料是一个内容十分广泛,且在日新月异发展中的专门领域,本书未辟专章介绍讨论。

本书第一、二章介绍基本概念和有关理论基础，着重于电催化功能；第三、四、五、六各章为各类电极材料的性能与制备；第七章为电极的改性，既对原有电极予以加工改造，赋予新的功能；第八至十二章为若干主要应用领域，即氯碱、金属电沉积、熔盐电解、制氢及有机电解合成，简介了生产的历史、现状，所用电极的性能、制备、应用效果、存在问题及发展展望等。

目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 概述	(1)
1.2 功能电极材料的重要性质	(2)
1.3 电极材料对生产过程的影响	(7)
第2章 电催化	(11)
2.1 概述.....	(11)
2.2 电催化作用机理.....	(18)
2.3 选用催化剂及增大电极活性的基本方法.....	(21)
2.4 阳极反应.....	(22)
2.5 阴极反应.....	(26)
第3章 碳素材料及碳素电极	(31)
3.1 概述.....	(31)
3.2 碳素材料的物理化学性质.....	(32)
3.3 碳素电极上的电化学反应.....	(41)
3.4 熔盐电解中的碳素电极材料.....	(54)
第4章 金属及金属氧化物电极	(64)
4.1 概述.....	(64)
4.2 金属电极.....	(65)
4.3 导电金属氧化物电极.....	(68)

第 5 章 非金属电极材料	(105)
5.1 概述	(105)
5.2 重要非金属电极材料的性质	(106)
5.3 水溶液中非金属电极材料的电化学研究	(111)
5.4 若干重要碳化物的电化学研究	(131)
 第 6 章 熔盐电解中的惰性阳极和惰性阴极	(137)
6.1 概述	(137)
6.2 氧化物陶瓷阳极	(139)
6.3 熔盐电解中的惰性阴极	(166)
 第 7 章 化学改性(修饰)电极	(182)
7.1 概述	(182)
7.2 单分子(或亚单分子)层化学改性电极	(184)
7.3 无机物薄膜改性电极	(187)
7.4 聚合物薄膜化学改性电极	(189)
7.5 LB 膜修饰电极.....	(199)
 第 8 章 用于氯碱工业的形稳阳极(DSA)和节能阴极	(209)
8.1 概述	(209)
8.2 氯碱电解槽用的阳极	(212)
8.3 氯碱电解槽用的阴极	(217)
 第 9 章 湿法冶金中电积金属用的节能阳极	(221)
9.1 概述	(221)
9.2 用于氯化物水溶液电积 Ni 和 Co 的 DSA	(225)
9.3 用于硫酸溶液电积 Ni 的节能 DSA	(227)
9.4 用于硫酸溶液电积 Zn 的节能 DSA	(233)

9.5	用于 Zn 电积的节能 H ₂ 阳极	(238)	
9.6	铅银阳极的功能改进	(242)	
 第 10 章 用于高温熔盐电解(以铝电解为例)的电催化碳阳极			
		(247)	
10.1	概述	(247)	
10.2	掺杂碳阳极的电催化功能	(248)	
10.3	锂盐阳极糊	(258)	
10.4	掺杂碳阳极在铝电解中的其它行为	(266)	
 第 11 章 水电解制取氢和氧的电催化电极			(264)
11.1	概述	(264)	
11.2	工业水电解槽	(266)	
11.3	电极材料	(271)	
 第 12 章 有机电解合成用的电极材料			(277)
12.1	概述	(277)	
12.2	电解合成反应所用的电极材料	(279)	
12.3	有机电解合成工业用的电极	(285)	

第1章 绪论

1.1 概述

本世纪 80 年代以来,世界重要的电化学与电化学工业产品的产量达到了空前高的水平。电化学产业,特别是电化学工业和电化学冶金产业获得了日新月异的发展。与此同时,伴随其发展不断地对新材料和新型电化学反应器提出了更高的要求,以求得有关产业实现高效、优质、低能耗和物耗、无污染、低成本和设备的长寿命。

在电化学反应器中,电极处于“心脏”地位。电极是电化学反应中接受或供给电子的场所,而且其电极电位的变化还制约着电子转移反应的方向和限度,电极反应的产物也随电极材料的不同而不同。因此,电极材料是影响和实现电化学反应的关键因素。

随着科学技术的迅猛发展,各学科之间的相互交叉进一步加强,为适应电化学工业生产的挑战,近年来各种性能更优异的电极材料应运而生,出现了功能电极材料。

所谓功能电极材料,就是根据电极的工况需要,通过人工设计、制备和剪裁,赋予电极以多种特殊功能,并在使用中能实现多种功能的电极材料。以上表述有三层意思:

(1) 根据电极的工作环境和条件,例如,腐蚀、高温、高电位、氧化或还原性介质、析出气体等,电极能适合其工作环境,耐受恶劣条件,为此,电极应具备多种特殊功能,如,电化学稳定

性、电催化活性、选择性、耐腐蚀性、导电性、高温稳定性等；

(2) 根据以上需要，进行设计、选材、制备和剪裁，获得最优结构构型和性能的电极材料；

(3) 电极在使用中能在较长时间内实现和保持这些特殊功能。

由功能电极材料制备的电催化电极，可以应用于以下三个方面：

(1) 具有电催化活性电极的工业电解槽。用于生产氢、氧、氟、氯、溴；次氯酸(盐)；氯酸(盐)；高氯酸(盐)；硫代硫酸(盐)； $\text{Na}_4\text{Ba}_2\text{O}_6$ ；有机物制品； MnO_2 。

用于生产金属，如熔盐电解：铝、镁；水溶液电积：Zn, Ni, Mn, Cr, Cd, Co等。

(2) 具有电催化活性电极的溶液电化学处理槽。用于电凝聚，电浮选，电渗析，电氧化，电还原，电消毒，电化学循环回收(废弃物)和综合电化学反应器等。

(3) 具有电催化电极的化学电源。包括：低温燃料电池，高温燃料电池，空气-锌一次电池，非水溶液一次电池，空气-金属原电池，氢-氧原电池，卤素-锌原电池及氧化-还原原电池等。

1.2 功能电极材料的重要性质

1.2.1 一般考虑

电极的工作行为十分复杂，且现今我们又缺乏对其深刻细致的了解，因而还不能从理论上对给定过程选用最优的电极作出指导，而只能用经验方法予以判断。起初对电极的选用主要以生产经验为准，而后又反复地试用和改进。事实上，在实际生产条件下，若不作进一步的研究，对电极材料是否获得成功或确定其使

使用寿命是很难作出预测的。不过, 仍然有若干原则可帮助人们去选择电极材料。这些原则如下:

(1) 物理稳定性 电极材料应有适当的强度、抗热震性, 能抵抗由电解质、反应物或产物引起的剥蚀。

(2) 化学稳定性 电极材料应能抵抗化学腐蚀, 不溶解于电解液、反应物或产品中, 不与它们生成氧化物或氢化物, 不生成有机物膜, 在所有的条件下(电位和温度下)不发生阳极溶解。

(3) 导电性 电极及其导电系统要有足够高的导电率, 整个电极表面应浸没于电解液中, 这样才能保证得到均匀的电流分布和电位分布。

(4) 适当的形状 电极材料应易于加工成所需要的形状, 易于实现电的联接, 易于安装和更换, 易于使产物分离(包括气体和固体物的移去)。

(5) 具有高反应速率和良好的选择性 电极材料应对所需要的反应有利, 具有电催化性质, 能促进并加快主要反应速率(即在低的超电压下具有高的反应速率), 同时又能抑制不期望的反应。

(6) 投资/寿命比值合理, 即初始的投资费用低, 且使用寿命长。

1.2.2 物理性质

正确地选择具有良好物理性质的电极材料对于加工制作电极及其在电化学反应器中良好工作来说是十分重要的。

电极材料的物理性质, 主要应考虑其熔点、密度、电阻率、线膨胀系数和热膨胀系数等。

电极很少用纯金属制造, 为了改善电极的机械性能和化学性质, 电极材料常使用金属的合金, 或金属、合金的镀层, 或金属氧化物陶瓷, 或不同氧化物陶瓷的混合体镀层等, 而以某种导电

材料(如 Ti, 石墨, 导电聚合物等)作为电极的基体。基体材料还应具备一定的化学惰性, 并易于加工成所需要的形状。以钛为例, 尽管钛的电阻率较高, 但常用它作电极基体, 不仅用于贵金属电极, 也多用于贵金属氧化物涂层阳极(例如 $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ 型 DSA 阳极, $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$ 型 METCOTE 型阳极等)。钛具有一些特性, 例如, 当涂层发生破损, 即使在阳极电位很高的情况下, 钛基体遭受的腐蚀破坏也很小, 因为它能很快地钝化, 产生的钝化膜可保护其下层基体不受损害。然而钛本身作为电极材料则不妥, 因在一定的阳极电位下, 钛的表面将生成几乎绝缘的钝化膜, 而且在有氢析出的情况下, 易生成钛的氢化物, 使电极很难使用。

不言而喻, 电极材料的导电率是十分重要的物理性质之一, 它不仅关系到电能的经济有效利用, 而且也关系到生产费用问题。各种电极材料的电阻率范围示于图 1-1。

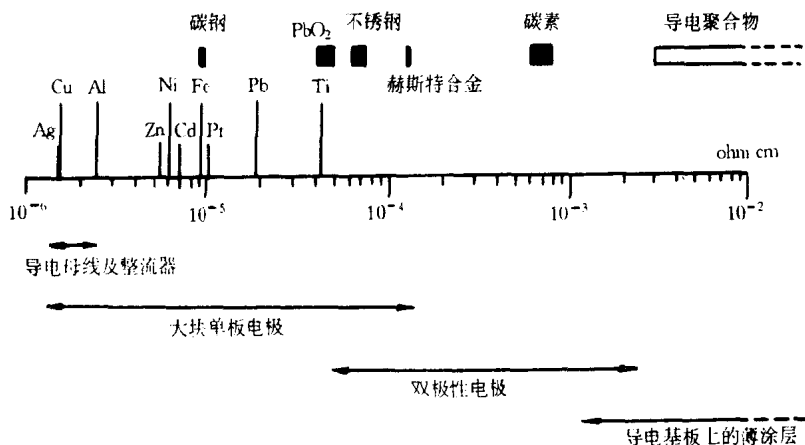


图 1-1 有关电极材料的典型电阻率值及各类电极适用的范围

制备和装配电极时,线膨胀系数变得很重要,例如进行涂层的涂敷,表面铆接、紧固等,如果材料间的这些性质差异甚大,则当电极经受热循环时(启动、停槽等)将引起电极的应力不均而使其遭致破损。

同样,材料的表面化学性质也是确定电极性能好坏的重要因素。在电解质溶液中,在电极上施加一定电位时会引起表面氧化物、氢化物、吸附的氢或吸附的氢氧基团、阴离子或阳离子对电极的嵌入等。所有这些表面化学作用,有时会引起灾难性的后果。有时,在特殊情况下加以利用,又会收益匪浅。有关的事例,在以后的适当章节中予以介绍。

1.2.3 稳定性

对电极材料,除强调其机械强度、物理稳定性和化学稳定性的重要性外,还必须认识电极材料在使用的全过程中保持其稳定性的重要意义。这包括电解槽在正常作业条件(例如电流密度、温度等)和非正常条件下的应用。举例来说,为了追求高产量,电解槽可能处于很高的电流密度下作超负荷工作;也可能停槽检修,使电极处于零电流状况下。有的生产过程在断电停槽后还会瞬时出现电流短路或反向电流冲击。此外,电解槽的启动、停槽及作业条件急剧改变等都可能对电极产生不利,在所有这些条件下均需保持电极的稳定性。通常电极材料要经过试验后才加以选择确定。

1.2.4 表面化学和吸附

许多电极反应的速率和选择性取决于反应物、产物、中间化合物,甚至取决于不包括在化学变化中的若干物质(例如溶剂、离子或添加剂)。引起吸附的力及作用是多种多样的,在下面的有关章节中会加以详细讨论。这里,值得指出的是电极吸附物质

的能力应成为电极行为的中心因素，因为它也是决定电极行为的主要因素。虽然，吸附系由电解质溶液的组成确定，但电极材料的性质仍然是确定电极重要性的先决条件。

1.2.5 电催化

电催化是电极设计中的一项核心课题，即使电极对所期望的反应具有高的反应速率（即高的电流密度）而其超电压又甚低。同样重要的是，电极材料应具有能抑制其它竞争反应的能力。例如，在氯碱工业中，电催化电极的目标是催化析氯反应而抑制析氧反应，虽然后者在热力学上更为有利。对电催化剂的一般要求是：

(1) 高催化活性和选择性；

(2) 高稳定性和长寿命。

设计有效的电催化剂的任务就在于对电极材料进行加工、剪裁，使所期望的反应具有高的交换电流密度值，而对欲抑制的反应具有低的交换电流密度值。

通常，电催化剂是以高表面积的涂层形式被采用。这类涂层可通过多种方法制备，如电积、喷镀、喷涂，将涂层溶液热分解等。涂层要能经受腐蚀而且能长期使用。薄层涂层的电阻率一般都很大，因此要求电极的基体材料其电阻率应较小。

有关电催化的详细讨论请见第二章内容。

1.2.6 经济因素

选择电极材料理所当然要受经济条件的制约。在选定某种电极材料或电极涂层时，如果该电极使用寿命长，电能消耗少或选择性有所改善，尽管初始投资较高也是有益的，总的经济效益也是好的。

1.3 电极材料对生产过程的影响

本节主要讨论电极材料的选定对电化学反应器(如电解槽)的设计和电解过程行为的影响。

1.3.1 能量消耗

为了使生产的能源成本最低,必须使单位能耗(即单位质量产品的能耗)最小。通常总能耗中除电解能耗之外,还包括为生产过程服务的能耗,例如,向电解槽和电解车间供电母线的分摊,整流设备的效率,电解质溶液及电极的装加等。电极和电解槽的设计和制造,有一条重要原则,就是使各部分的组件最少及电流通道上的各项电阻最低。

欲使电解过程能耗最低,可以采取以下措施:

- (1) 使电解电流效率接近于1;
- (2) 大力降低槽电压;

为此,应选择好电极材料和作业条件以保持高的电流效率。

槽电压由以下各项确定:

- (1) 理论分解电压(槽的可逆平衡电势);
- (2) 阳极和阴极上的超电压;
- (3) 电解质、电极、导线及隔板等的欧姆电压降。电解槽的

电压分布如图1-2所示。

图1-2中 $E_{\text{槽}}$ 为总槽电压

$$E_{\text{槽}} = E_e^C - E_e^A - |\eta_C| - |\eta_A| - IR_{\text{导}}^C - IR_{\text{导}}^A - IR_{\text{阴液}} - IR_{\text{阳液}} - IR_{\text{隔}}$$

式中 E_e^C , E_e^A ——分别表示阴极平衡电势和阳极平衡电势;

η_C , η_A ——分别为阴极超电压和阳极超电压;

I ——槽电流强度;

$R_{\text{导}}^C$, $R_{\text{导}}^A$ ——分别表示阴极及其导电装置的电阻和阳极及

其导电装置的电阻；

$R_{\text{阴液}}$, $R_{\text{阳液}}$ ——分别表示阴极液和阳极液的电阻；

$R_{\text{隔}}$ ——隔板(膜)电阻。

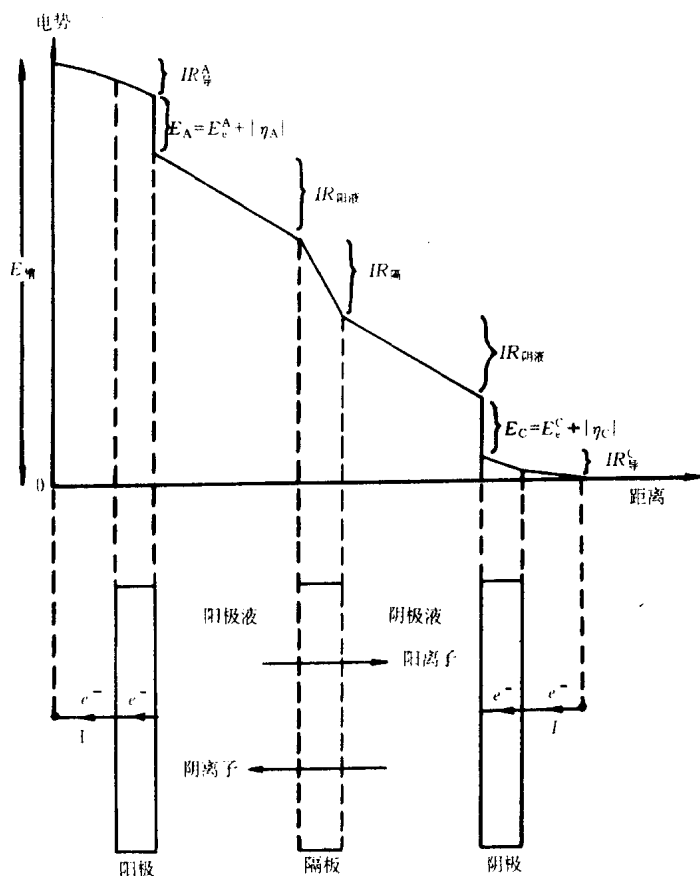


图 1-2 单个电解槽内各项电压降分量、电势-电极间距离的关系图

前已指出,欲保持低的槽电压,需同时从电极材料和电解槽设计上加以改进。可用以下一些措施来降低槽电压:

(1) 选择主产品电极反应的可逆平衡电位为最小。这也要求采用一种适宜的稳定的电极材料;

(2) 采用电催化剂使两极上的超电压为最低;

(3) 用高导电率的导电材料制作电极、导电装置和电气联接装置,以降低线路上的欧姆电压降;

(4) 排布于电解质中的电极应有小的 IR 压降,例如,能有效地排除气体,有利于建立极间的通道;为此可采用筛网状、波纹沟状及有气体导流板的电极;

(5) 在电极和电解槽设计时应力求做到极间距离小或电极-隔膜距离小。在某些情况下,电极和隔膜接触实现零极距,或如同固体聚合物电解质的电解槽中那样,极间缝隙为零。

(6) 尽量避免采用隔板(膜),必须采用时,则应用薄层的导电隔膜。

1.3.2 电流效率

电流效率的另一种表示方法,是指通过的总电流中用于给定产品的那部分电流。由此可见,电流效率与电极材料有密切的关系。例如,电极材料不同而有析氢速率的差异。又如,存在与主反应相竞争的反应,会引起电极材料的腐蚀或剥蚀,甚至改变了原有电极性质(例如,在电极表面上生成了氢氧化物或氧化物,或沉积了其它金属)。

1.3.3 物料的收得率

指初始物料转变为指定产品的份额。这在许多情况下也取决于电极材料,此值小于1表明过程中有副产品出现,因此或许要增加一个提纯工序,这样就不可避免地增加了整个生产的复杂