

高等学校“十三五”规划教材

现代电化学工程

王利霞 闫继 贾晓东 主编

XIANDAI DIANHUAXUE GONGCHENG



化学工业出版社

高等学校“十三五”规划教材

现代电化学工程

王利霞 闫继 贾晓东 主编



化学工业出版社

·北京·

《现代电化学工程》共分 10 章, 涵盖了化学电源、氯碱工业、无机电合成、有机电合成、电化学冶金、电化学加工、电化学法合成纳米材料以及复合电沉积等电化学技术的理论、实际应用和发展前沿。本书从实际应用的电化学工程的角度出发, 结合相关的电化学理论, 全面翔实地介绍了目前电化学工程包括的内容及应用。

《现代电化学工程》可作为化学化工类专业、材料类专业、能源类专业学生的教材, 也可作为相关行业人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

现代电化学工程/王利霞, 闫继, 贾晓东主编. —北京:
化学工业出版社, 2019. 8
高等学校“十三五”规划教材
ISBN 978-7-122-34710-7

I. ①现… II. ①王…②闫…③贾… III. ①电化学-化
学工程-高等学校-教材 IV. ①O646

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 121862 号

责任编辑: 李 琰

文字编辑: 向 东

责任校对: 王素芹

装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 12 字数 301 千字 2019 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888

售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

前言

电化学是研究化学能与电能相互转化以及转化过程中有关现象和规律的科学。随着现代科学技术的发展,电化学的基本理论不断完善和深化,其应用领域也日益广泛。目前电化学不仅涉及民用、工农医、国防和尖端科学技术,还渗透到生物学、环境科学、金属工业等领域,形成了许多交叉学科。

本书主要从应用出发,全面介绍了现代电化学工程所包含的基本内容。在编写中力争以教学需要组织全书,同时根据现代电化学技术的发展,扩展传统电化学工程内容,以便于学生阅读和工程技术人员参考。本书一方面介绍了氯碱工业、无机电合成、有机电合成、电化学冶金、电化学加工等电解工程技术;另一方面介绍了化学电源发展及关键技术进展、电化学合成纳米材料以及复合电沉积等现代电化学的最新应用。每一部分内容均结合有关电化学原理和基本概念,讨论实际工业生产应用的影响因素,同时兼顾了其发展和展望。

参加本书编写工作的有郑州轻工业大学的王利霞(第2章、第10章)、闫继(第4章和第8章的8.1~8.4节)、贾晓东(第3章和第6章)、王恒(第1章、第5章和第9章)、李臻(第7章和第8章的8.5节)。

由于编者水平有限,书中难免存在不妥之处,恳请读者提出宝贵意见和建议。

编者

2019年3月

第 1 章 绪论 / 1

| | |
|------------------------|---|
| 1.1 概述 | 1 |
| 1.1.1 电化学定义 | 1 |
| 1.1.2 电化学发展简史 | 1 |
| 1.1.3 电化学的特点 | 2 |
| 1.1.4 现代电化学的发展趋势 | 2 |
| 1.2 电化学工业应用领域简介 | 3 |

第 2 章 电化学工业体系 / 6

| | |
|-------------------------|----|
| 2.1 电化学工程基本单元 | 6 |
| 2.1.1 电极与电极材料 | 6 |
| 2.1.2 隔膜 | 8 |
| 2.1.3 电解质 | 10 |
| 2.2 电化学反应器及质量技术指标 | 11 |
| 2.2.1 电化学反应器 | 11 |
| 2.2.2 电解工艺的质量指标 | 12 |

第 3 章 化学电源发展与关键技术进展 / 15

| | |
|-----------------------|----|
| 3.1 化学电源发展概述 | 15 |
| 3.1.1 化学电源发展现状 | 15 |
| 3.1.2 化学电源的发展前景 | 16 |
| 3.2 锂离子电池关键技术进展 | 17 |
| 3.2.1 锂离子电池正极材料 | 17 |
| 3.2.2 锂离子电池负极材料 | 19 |

第 4 章 氯碱工业 / 23

| | |
|---------------------------|----|
| 4.1 概述 | 23 |
| 4.1.1 氯碱工业在国民经济中的地位 | 23 |
| 4.1.2 氯碱工业的发展 | 24 |
| 4.1.3 氯碱工业生产技术及其发展 | 25 |

| | | |
|-------|----------------------------|----|
| 4.2 | 氯化钠溶液电解的理论基础 | 27 |
| 4.2.1 | 阳极过程 | 27 |
| 4.2.2 | 阴极过程 | 28 |
| 4.2.3 | 理论分解电压和槽电压 | 28 |
| 4.2.4 | 氯碱工业中溶液的次级反应 | 30 |
| 4.3 | 金属阳极与选择性电催化现象 | 31 |
| 4.3.1 | 金属阳极 | 31 |
| 4.3.2 | DSA 电极的研制与发展 | 31 |
| 4.3.3 | DSA 电极的组成、结构、制备工艺与性能 | 32 |
| 4.3.4 | 阴极材料 | 33 |
| 4.4 | 氯碱工业电解方法 | 34 |
| 4.4.1 | 隔膜电解法 | 34 |
| 4.4.2 | 离子膜电解法 | 39 |
| 4.4.3 | 水银电解法 | 42 |

第 5 章 无机电合成 / 45

| | | |
|-------|--------------------|----|
| 5.1 | 概述 | 45 |
| 5.1.1 | 无机电合成电极过程 | 45 |
| 5.1.2 | 无机电合成特点 | 46 |
| 5.2 | 电解二氧化锰 | 47 |
| 5.2.1 | 电解二氧化锰的性质与用途 | 47 |
| 5.2.2 | 电解二氧化锰的制备方法 | 49 |
| 5.3 | 电解制备氯酸盐 | 50 |
| 5.3.1 | 电解法制备氯酸钠 | 50 |
| 5.3.2 | 电解制备次氯酸钠 | 53 |
| 5.4 | 氯化法处理含氰废水 | 55 |
| 5.4.1 | 有效氯的概念 | 55 |
| 5.4.2 | 碱性氯化法 | 56 |
| 5.4.3 | 电解法 | 57 |

第 6 章 有机电合成 / 59

| | | |
|-------|----------------------|----|
| 6.1 | 有机电合成的发展 | 59 |
| 6.1.1 | 概述 | 59 |
| 6.1.2 | 有机电合成的特点 | 60 |
| 6.1.3 | 有机电合成反应机理 | 61 |
| 6.1.4 | 有机电合成的若干发展方向 | 62 |
| 6.2 | 电化学催化 | 65 |
| 6.2.1 | 概述 | 65 |
| 6.2.2 | 影响电催化剂电催化性能的因素 | 66 |
| 6.2.3 | 评价电催化性能的方法 | 68 |

| | |
|-------------------------------|-----------|
| 6.2.4 电催化反应案例介绍 | 70 |
| 6.3 有机电合成的反应类型 | 74 |
| 6.3.1 电化学氧化 | 74 |
| 6.3.2 电化学还原 | 76 |
| 6.3.3 电化学氟化 | 78 |
| 6.4 有机电合成技术 | 79 |
| 6.4.1 恒电流电解法 | 79 |
| 6.4.2 恒电位法 | 79 |
| 6.4.3 恒电流法和恒电位法比较 | 80 |
| 6.4.4 影响有机电合成的因素 | 80 |
| 6.5 电化学有机合成工业化实例 | 81 |
| 6.5.1 己二腈的电合成 | 81 |
| 6.5.2 四乙基铅的电合成 | 83 |
| 6.5.3 有机氯化物的电合成 | 84 |
| 6.5.4 癸二酸的电合成 | 86 |

第 7 章 电化学冶金 / 87

| | |
|------------------------------|------------|
| 7.1 概述 | 87 |
| 7.1.1 金属的分类 | 87 |
| 7.1.2 金属的存在 | 87 |
| 7.1.3 金属的性质 | 88 |
| 7.2 金属材料的制备——冶金 | 90 |
| 7.2.1 冶金工艺概述 | 90 |
| 7.2.2 火法冶金 | 90 |
| 7.2.3 湿法冶金 | 93 |
| 7.2.4 电化学冶金 | 93 |
| 7.3 电解水溶液提取金属 | 94 |
| 7.3.1 电解水溶液提取金属的基本原理 | 94 |
| 7.3.2 锌的电解提取 | 95 |
| 7.4 电解熔融盐提取金属 | 99 |
| 7.4.1 熔融盐电解理论 | 100 |
| 7.4.2 铝的电解提取 | 103 |
| 7.5 金属的电解精炼 | 107 |
| 7.5.1 概述 | 107 |
| 7.5.2 铜的电解精炼 | 108 |
| 7.5.3 铝的电解精炼 | 109 |

第 8 章 电化学加工 / 110

| | |
|---------------------|------------|
| 8.1 概述 | 110 |
| 8.1.1 电化学加工分类 | 110 |

| | | |
|------------|-------------|-----|
| 8.1.2 | 电化学加工的特点 | 111 |
| 8.2 | 电解加工 | 111 |
| 8.2.1 | 概述 | 111 |
| 8.2.2 | 电解加工的电极电位 | 113 |
| 8.2.3 | 电解液 | 116 |
| 8.2.4 | 电解加工的基本工艺规律 | 118 |
| 8.2.5 | 电解加工的应用 | 120 |
| 8.3 | 电解磨削 | 123 |
| 8.3.1 | 电解磨削基本原理 | 123 |
| 8.3.2 | 电解磨削的特点 | 124 |
| 8.3.3 | 电解磨削的主要设备 | 124 |
| 8.3.4 | 电解磨削的应用 | 126 |
| 8.4 | 电铸 | 126 |
| 8.4.1 | 电铸原理 | 126 |
| 8.4.2 | 电铸特点 | 127 |
| 8.4.3 | 电铸加工的设备和工艺 | 127 |
| 8.4.4 | 电铸应用 | 128 |
| 8.5 | 电刷镀 | 128 |
| 8.5.1 | 电刷镀的原理 | 128 |
| 8.5.2 | 电刷镀特点 | 128 |
| 8.5.3 | 电刷镀设备及镀液 | 129 |
| 8.5.4 | 电刷镀的应用 | 129 |

第9章 电化学法合成纳米材料 / 131

| | | |
|------------|-----------------------|-----|
| 9.1 | 纳米材料概述 | 131 |
| 9.1.1 | 纳米材料概念 | 131 |
| 9.1.2 | 纳米材料组成 | 131 |
| 9.1.3 | 纳米材料特征 | 132 |
| 9.1.4 | 纳米材料的制备方法 | 134 |
| 9.2 | 纳米材料电化学合成 | 134 |
| 9.2.1 | 电化学方法制备纳米材料的优点 | 134 |
| 9.2.2 | 电化学方法的原理与制备方法 | 135 |
| 9.2.3 | 电化学方法合成纳米材料的影响因素 | 136 |
| 9.3 | 纳米材料电化学合成工艺及特性 | 137 |
| 9.3.1 | 电化学法制备纳米镍 | 137 |
| 9.3.2 | 电化学法制备纳米钴 | 140 |
| 9.3.3 | 电化学法制备纳米铜 | 142 |
| 9.3.4 | 电化学法制备纳米银 | 143 |
| 9.3.5 | 电化学法制备 Cu-Ni 合金 | 144 |
| 9.3.6 | 电化学法制备 Co-Ni 合金 | 145 |
| 9.4 | 模板电化学法制备纳米材料 | 147 |

第 10 章 复合电沉积 / 150

| | |
|-------------------------------|-----|
| 10.1 复合电沉积概述 | 150 |
| 10.1.1 复合电沉积基本概念 | 150 |
| 10.1.2 复合电沉积的特点 | 151 |
| 10.1.3 复合电沉积与普通电镀的区别 | 152 |
| 10.1.4 复合镀层的分类及应用 | 153 |
| 10.1.5 复合镀层及其中微粒含量的表示方法 | 154 |
| 10.1.6 复合电沉积的历史及发展趋势 | 155 |
| 10.2 复合电沉积工艺及机理 | 155 |
| 10.2.1 固体微粒的特性 | 155 |
| 10.2.2 镀液的搅拌方式 | 156 |
| 10.2.3 复合电沉积的影响因素 | 156 |
| 10.2.4 复合电沉积机理 | 160 |
| 10.3 镍基复合镀层 | 162 |
| 10.3.1 镍复合镀液组成及工艺条件 | 163 |
| 10.3.2 镍复合镀工艺参数的影响 | 163 |
| 10.3.3 镍复合镀镀层的性能 | 166 |
| 10.4 复合化学镀镀层 | 167 |
| 10.4.1 复合化学镀镀液的稳定性 | 168 |
| 10.4.2 复合化学镀机理 | 168 |
| 10.4.3 复合化学镀溶液组成 | 168 |
| 10.4.4 镀液中各成分的作用 | 168 |
| 10.4.5 化学复合镀层的影响因素 | 170 |
| 10.4.6 化学复合镀层的特性及应用 | 173 |
| 10.5 几种复合电沉积新工艺 | 174 |
| 10.5.1 纳米复合电沉积 | 174 |
| 10.5.2 梯度复合电沉积 | 178 |
| 10.5.3 脉冲复合电沉积 | 180 |
| 10.5.4 电刷复合镀 | 180 |
| 10.5.5 流镀复合镀 | 181 |

参考文献 / 182

第 1 章

绪 论

1.1 概 述

1.1.1 电化学定义

电化学是研究化学能与电能的相互转化以及转化过程中有关现象和规律的科学。现代电化学建立在科学实验和生产实践基础上，从化学学科派生出来，曾是物理化学的一个重要组成部分。随着电化学理论的逐步完善和科学技术的进步，目前电化学已逐步发展成为一门独立的学科。

1.1.2 电化学发展简史

电化学诞生于 18 世纪末。最早关于电化学实验的记载是 1791 年，意大利的解剖学家伽伐尼 (Luigi Galvani) 在解剖青蛙时发现蛙腿肌肉接触金属刀片时会发生痉挛。于是他提出在生物形态下存在“神经电流物质”，在化学反应与电流之间架起了一座桥梁。这个观点的提出标志着电化学和电生理学的诞生。随后，1799 年意大利物理学家伏打 (Alessandro Count Volta) 在伽伐尼研究的基础上，发明了第一个化学电源，即伏打 (Volta) 电堆。

1800 年英国化学家尼克尔森 (William Nicholson) 等成功将水电解为氢气和氧气。随后，德国化学家里特 (Johann Ritter) 发现了电镀现象，并观察到电沉积过程中产生的氧气与沉积的金属的量取决于电极之间的距离。1807 年英国化学家戴维 (Humphry Davy) 得出电解反应是化学能和电能之间的相互转化的结论，进而通过电解的方法发现并得到了一些金属单质，如钠、钾、铝等。物理学的发展加速了电化学的发展，在欧姆定律提出和发电机发明后，法拉第 (Michael Faraday) 于 1834 年提出了著名的法拉第定律，即电极界面上发生化学变化物质的质量与通入的电量成正比。法拉第电解定律的发现，奠定了电化学定量基础。19 世纪下半叶，经过赫姆霍兹 (Helmholtz) 和吉布斯 (Josiah Willard Gibbs) 的工作，赋予电池的“起电力” (今称“电动势”) 以明确的热力学含义；1889 年能斯特 (Walther Hermann Nernst) 用热力学导出了参与电极反应的物质浓度与电极电势的关系，

即著名的能斯特公式，逐步完善了电化学热力学理论。

1902年美国电化学学会成立。1905年塔菲尔（Julius Tafel）在研究氢电极过程时发现了电极的极化现象，提出了著名的塔菲尔（Tafel）公式，开创了电化学动力学研究的新局面。1923年德拜和休克尔提出了人们普遍接受的强电解质稀溶液静电理论，大大促进了电化学在理论探讨和实验方法方面的发展。

20世纪40年代以后，随着电化学暂态技术的应用和发展、电化学方法与光学和表面技术的联用，人们可以研究快速和复杂的电极反应，可提供电极界面上分子的信息。电化学的发展与催化、固体物理、生命科学等学科的发展相互促进、相互渗透。

1.1.3 电化学的特点

电化学反应总是发生在固相及液相的交界面处，即电化学反应是一个多相反应或非均相反应。

发生电化学反应时，在界面处不仅有物质的转移，而且有电子的转移。

电化学反应是共轭反应，即氧化反应和还原反应是同时发生、互相依存和影响的反应。

1.1.4 现代电化学的发展趋势

现代电化学发展还同时具有以下三个特点。

① 研究的体系从传统的汞、碳电极以及固体金属等扩展到诸多新材料，例如，氧化物、有机聚合物导体、半导体、生物材料、固相嵌入型材料等。研究介质从水溶液扩大到非水介质，例如，有机溶剂、熔融盐、固体电解质等。温度从常温常压扩大到高温高压以及超临界状态等极端条件。

② 实验技术水平迅速提高。高检测灵敏度、适应各种极端条件及各种新的数学处理，替代以电信号为激励和检测手段的传统电化学研究方法。与此同时，多种分子水平研究电化学体系的原位谱学电化学技术，在突破电极-溶液界面的特殊困难之后，迅速地创立和发展。非原位表面物理技术得以充分应用，并朝着力求如实地表征电化学体系的方向发展。计算机数字模拟技术和微机实时控制技术在电化学中的应用也正在迅速、广泛地开展。

③ 处理方法和理论模型开始深入到分子水平。

由于能源、信息、材料、生命、环境对电化学技术的要求，21世纪电化学新体系和新材料的研究将有较大的发展。目前可预见的应用领域有：

纳米材料的电化学合成；

电动汽车的化学电源和信息产业的配套电源；

氢能源的电解制备；

太阳能利用实用化中的固态光电化学电池和光催化合成；

消除环境污染的光催化技术和电化学技术；

纳米电子学中元器件、集成电路板、纳米电池、纳米光源的电化学制备；

微系统、芯片实验室的电化学加工以及界面电动现象在驱动微液流中的应用；

玻璃、陶瓷、织物等的自洁，杀菌技术中的光催化和光诱导表面能技术；

生物大分子、活性小分子、药物分子的电化学研究；

微型电化学传感器的研制。

1.2 电化学工业应用领域简介

现代电化内容非常广泛，随着电化学科学的不断发展和完善，电化学已广泛用于现代科学技术和工业领域的方方面面。

(1) 化学电源

能源是人类社会发展的重要物质基础，随着社会的发展、生产水平的提高，对能源的要求急剧增高。当前能源的主要来源如：煤炭、石油、天然气等属于一次能源，受到资源的限制，越来越少。因此，需要开发新的能源形式及再生性的新能源。化学电源是能源的重要组成部分，它是一种把化学能转变成低压直流电能的装置，即电池。与其他能源形式相比，化学电源具有以下独特的优点：便于携带、使用简单；工作参数可在相当大的范围内人为地改变；工作范围广、对环境适应性强；不仅可以释放能量，还可以储存能量并且能量转换效率高；工作时无噪声；环境污染小或无污染。这些特点使得化学电源成为其他能源形式所不能取代的能量来源和储存方式。目前化学电源在国民经济、科学技术及军事等方面获得广泛应用。

(2) 表面工程

表面是金属构件发生失效和破坏的第一道防线。据统计 70% 的机电产品失效和破坏是由腐蚀和磨损造成的，因而给国民经济造成了极大的损失。降低材料成本，节约贵金属及其合金，是机械工业和相关部门永恒的主题。表面技术也称为“表面工程”“表面处理”或“表面改性”，是应用物理、化学、机械等方法改变固体材料表面成分或组织结构，获得所需性能的表面，以提高产品的可靠性或延长其使用寿命的各种技术的总称。表面工程的目的如下所述。

① 提高材料抵御环境作用的能力。

② 赋予材料表面某种功能特性，包括光、电磁、热、声、吸附、分离等各种物理和化学性能。

③ 实施特定的表面加工来制造构件、零部件和元器件等。

(3) 氯碱工业

氯碱工业是以电解食盐水的方法制取氯气、烧碱 (NaOH)，并进一步制备其他含氯、含氢的化合物的工业。氯碱工业是电化学工业中规模最大的工业部门之一（另一个是铝电解工业），耗电量占总发电量的 2%，也是目前较大的化学工业部门。氯气、烧碱是基本化工原料，在国民经济中有重要地位。氢气又称为无污染的燃料，它是燃料电池的原料，在今后的能源发展中占有很重要的位置。

(4) 无机物的电化学合成

利用阳极过程的强氧化作用合成一些常规的化学方法无法制备的无机物，比如次氯酸钠、氯酸盐、高氯酸盐、过氧化氢、过二硫酸盐、高锰酸钾等本身就是强氧化剂的无机物。另外，采用电化学合成制备的 MnO_2 也称电解 MnO_2 ，主要用于一次电池中的碱锰电池。

(5) 有机电合成

已有 30 多种电化学合成方法、70 余种产品在有机化学工业中得到应用。一般有机合成需要高温、高压和特殊的催化剂，与传统的有机合成相比，电化学合成属于温和条件下的合成，常温、常压、设备简单，更有利于环境的治理和保护。

有机电合成的特点是规模较小，产量不大，产值较高，有机合成比较困难，而采用电化学方法合成则比较简单。

例如己二腈的电合成，是目前产量最大的电合成产品。由 1965 年美国孟山都公司（贝泽教授）首先实现了工业化，建成了年产 15000 吨的己二腈车间，1978 年该公司又在美国、英国建成了 10 万吨/年的生产工厂。

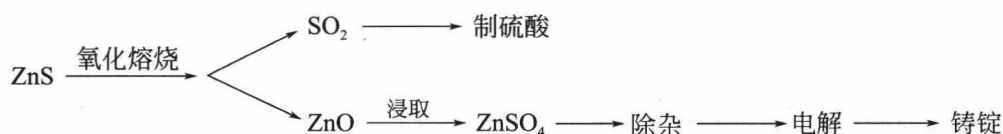
20 世纪 70 年代铬雾抑制剂 F53 由上海有机化学研究所研制成功，属全氟磺酸盐，将 H—C 替换成 F—C 键。其原理是：有机物溶于无水的氟化氢中形成导电溶液，在镍阳极上发生电解氟化，在镍表面形成镍的高价氟化物 NiF_3 、 NiF_4 ，它们可起氟化试剂的作用。全氟表面活性剂具有良好的热稳定性、化学稳定性和高的表面活性。

(6) 电化学冶金

电化学冶金，即采用电解的方法从矿物中分离、提取有价值的金属和进行金属的精炼方法。它是目前冶金工业中大规模提取金属的主要方式之一。电化学冶金的优点如下所述：

- ① 具有高的选择性，能综合回收金属；
- ② 可得到高纯度金属，可达 99.99%；
- ③ 适用于低品位、多金属共生矿；
- ④ 对环境污染小，易于治理。

元素周期表中几乎所有的元素都可以采用电化学方法制取。如电解提取 Zn、Cd、Cu、Mn、Co、Cr、Ni、Sb、Hg 等；电解精炼 Cu、Ag、Au、Ni、Pb、Sn、Co 等。以电解提取 Zn 为例，基本工艺为：



熔融盐电解可以改变电化学电位窗口，拓宽电解提取的范围。熔融盐电解可用于制备 Al、Mg、Li、Na、K 及 F。其中电解铝的产量仅次于钢铁，居世界金属产量第二位，铝电解工业与氯碱工业并称为电化学中的两个规模最大的生产部门。

(7) 电解加工

电解加工的基础是阳极溶解，发生在阳极和阴极的很小间隙中，而间隙中电流密度很大，电解液流速很高。

与机械加工相比，电解加工具有以下特点：

- ① 不受所加工金属材料硬度和强度的限制，适用于硬质合金、不锈钢等高强度、高韧性导电材料的加工；
- ② 以简单的进给运动，一次加工出形状复杂的型腔或型面，加工中无切削力和切削热，加工表面无残余应力等；
- ③ 生产效率高；
- ④ 专用电加工机床。

电化学加工应用范围广泛，例如，电化学去毛刺加工。

(8) 电铸

电铸是通过电解使金属沉积在铸模上制造或复制金属制品（能将铸模和金属沉积物分开）的过程。它是利用金属的电解沉积原理来精确复制某些复杂或特殊形状工件的特种加工方法，是电镀的特殊应用。

电铸具有以下特点：

① 能把机械加工较困难的零件内表面转化为母模材料（如石膏、蜡、树脂等），制造出特殊零件；

② 能准确地复制表面轮廓和微细纹路；

③ 能够得到尺寸精度高度一致的产品。

电铸主要用于精模具制作、装饰品复制、金属放电加工电极、录音录像记录盘、电子线路板、波纹管、箔带、网、各种复杂的滚子等的制作。

(9) 电渗析技术

利用膜的选择性透过特点，阳膜只允许阳离子通过，阴膜只允许阴离子通过，在外电场作用下，阴、阳离子分别向阳、阴极移动，到达交换膜时被选择性透过，从而达到分离的目的。

电渗析技术工业应用如下所述。

① 海水的淡化与浓缩制盐 可选用小型家庭用电渗析器、工厂大型电渗析器、中东特大型电渗析器，海水浓缩可达到 200g/L。

② 纯水制备 用于制备初级纯水（锅炉或洗涤用）、高级纯水（脱盐的同时脱氟化物）、注射用水等。

③ 废水处理 例如，用于处理含 Ni 废水，回收硫酸和金属 Ni，一年可收回投资；处理宣纸黑液，从阴极回收碱，从阳极回收木质素。

(10) 金属腐蚀与防护

金属或合金由于外部介质的化学或电化学作用产生的破坏称为腐蚀。金属腐蚀现象广泛存在，并且金属腐蚀问题遍及国民经济和国防建设各部门，造成重大的经济损失，全世界因腐蚀而损耗的金属约为年总产量的 30%。在各种腐蚀中最普遍的是电化学腐蚀。目前金属腐蚀与防护已发展成为一门独立的学科，其腐蚀原理和防护方法均与电化学有着必然的联系。

(11) 电化学分析技术与电化学测量

电化学分析技术是应用电化学的基本原理和实验技术，依据物质的电化学性质来测定物质组成及含量的分析方法。其特点是速度快、灵敏度高，而且可在小体积的溶液或熔体中进行。

电化学测量技术和各种电化学技术的应用日益受到人们的重视。例如，化学电源为人们提供了轻便、可移动的能源方式，在交通运输、通信工程和微电子技术方面获得广泛应用；电解工业可实现工业的无机电合成、有机电合成、金属的提取与精炼等。

第 2 章

电化学工业体系

2.1 电化学工程基本单元

工业电化学体系包括电极、隔膜、电解质和电解槽等基本单元。

2.1.1 电极与电极材料

2.1.1.1 阳极

对于阳极，要考虑的因素包括导电性能、电催化性能、选择性、机械强度、寿命、成本等。阳极可分为可溶性阳极和不溶性阳极。

(1) 可溶性阳极

可溶性阳极要求电极发生正常溶解，防止钝化。电镀、电解精炼、电铸等需要用到可溶性阳极，用于补充电解液中的金属离子。电解加工、电化学抛光、阳极氧化等需要将加工或处理的材料作为阳极，是可溶性阳极。另外电化学合成中也需要用到可溶性阳极，比如合成 Pb 的化合物时所用的阳极为 Pb，是可溶性阳极；电化学合成四乙基铅，用的是可溶性阳极；活性 Ni 阳极、碱锰 Zn 阳极等均属于可溶性阳极。

(2) 不溶性阳极

不溶性阳极，要求在电解液中稳定存在，不能发生溶解。常用的不溶性阳极如下所述。

① 碳阳极 碳是电化学工业中应用最广泛的非金属电极材料。它既可作为阳极材料及阴极材料，又可作为电催化剂载体、电极导电组分或骨架、集流体。

碳阳极在电化学中的应用，主要由于它具有以下优点：

- 导电及导热性能好；
- 具有较好的耐蚀性；
- 易加工为各种形态（板块、粉末、纤维）及不同形状；
- 价廉、易得。

而其缺点为机械强度较低、易磨损，可在一定条件下氧化损耗。

碳石墨阳极的生产工艺：煅烧（石墨的原料皆为石油焦、沥青焦、无烟煤等）、配料、混匀、压型、煅烧、石墨化、浸渍等工序。由于材料科学的发展，一些新的碳材料，如具有不同特点的碳纤维、玻璃碳、热解石墨及采用各种表面修饰方法处理的碳电极的相继问世，使碳材料在电化学中的应用更为广泛。如：干电池的石墨碳棒、电镀中的不溶性阳极、Al熔盐中的不溶阳极。

② Fe 阳极、Ni 阳极 主要适用于碱性水溶液及熔融碱性介质。它们在这些介质中稳定、耐蚀，而且价格较低。

③ Pb-PbO₂ 阳极（半导体） 广泛用于硫酸及硫酸盐介质、中性介质和铬酸盐介质，是不溶性阳极。例如湿法冶金中电解制取 Zn，所用的阳极为 Pb-PbO₂ 阳极。

④ Ti 阳极 用于电位很高时的电化学氧化反应，常以 Ti 为基体采用电沉积方式制备，用于有机电合成。Ti 可承受较高的电化学窗口，用于精确求解沉积量。

⑤ 氧化物 DSA（金属阳极、形态阳极）阳极 用于氯碱工业。在 Ti 基体上涂以 TiO₂、RuO₂ 复合体，具有较高的导电性能、耐腐蚀性能和析 Cl₂ 的电催化性能。

⑥ 贵金属阳极 Pt 阳极可极化至很高的电位仍保持钝态；Pt 合金阳极（铱）提高耐蚀性能。

2.1.1.2 阴极

金属阴极材料一般不发生电化学腐蚀，选材较宽，主要考虑催化活性及选择性能。

(1) 阴极材料与析氢过电位

析氢反应如电解水制 H₂、氯碱工业 H₂ 的阴极析出反应，应选过析氢电位低的材料，其他反应应选择析氢过电位高的材料。

(2) 低碳钢阴极

低碳钢阴极（有的文献称为软钢阴极或简称铁阴极）是碱性介质中使用最普遍的阴极材料。其优点是析氢过电位较低、价廉、加工性能好、较稳定且耐蚀。

(3) 活性氢阴极

所谓活性氢阴极，即对析氢反应的催化活性比铁阴极更高的一类新型阴极材料。从电催化理论可知，降低析氢过电位可从如下两方面努力。

① 增大电极的比表面，以减少电极的真实电流密度，降低析氢过电位。如：雷尼镍（Raney Ni）就是这一类活性阴极的代表，它是 Ni-Al（含 Ni 30%）或 Ni-Zn 合金。

② 提高电极的电催化活性，研制具有更大的交换电流密度的阴极材料。如：Pd-Ag 合金电极；Pt-Ru 合金电极；Ni-Co 合金电极；Ni-Mo 合金电极；Ni-Mo-Cd 三元合金电极；Ni-Zr 合金阴极；Ni-P-W 和 Co-P-W 电极等。

(4) 氧阴极

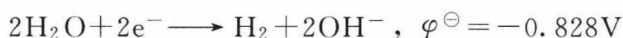
氧阴极又称耗氧阴极或者去极化氧阴极（oxygen depolarized cathode, ODC），氧阴极主要由催化层、防水层和导电骨架三部分组成。通常用的憎水材料为聚乙烯和聚四氟乙烯等，防水层能保持空气和电解液之间使气体透过的防水界限，为氧进入并扩散到催化层提供一条通路。防水层之所以能透气而不漏液，主要靠毛细管内部的水性，毛细孔与电解液接触形成了一个弯月面。氧阴极在结构上属于三相多孔电极（又称气体扩散电极），其电极反应发生在三相（气-液-固）界面上。多孔电极可提供很薄的扩散层，因而可获得很高的电流

密度。三相多孔电极有足够的“气孔”使反应气体容易传递到电极内部各处，又有大量覆盖在催化剂表面的薄液膜，这些薄液膜还必须通过“液孔”与电极外侧的溶液连通，以利于反应粒子（及产物）的迁移。

在工业电解中若以氧还原反应代替氢析出的还原反应，可使阴极电位变正、槽电压明显降低，因此可节约能耗，具有重要的技术价值和经济意义。例如，氯碱工业根据这一原理，研究了所谓“氧阴极”。

| 槽电压组成 | 氢阴极槽/V | 氧阴极槽/V |
|--------|-----------|-----------|
| 理论分解电压 | 2.25 | 1.08 |
| 槽电压 | 3.50~3.80 | 2.40~2.60 |

析氢：



氧阴极：



显然二者的标准电极电位相差较大，即：

$$0.401\text{V} - (-0.828\text{V}) = 1.229\text{V}$$

氧阴极技术与传统的隔膜法电解技术或一般的离子膜和隔膜食盐电解技术的理论分解电压相比大幅下降，大大降低了电耗，粗略计算比传统电解技术节电约 1/3。

2.1.2 隔膜

隔膜在电化学研究的大部分场合是电解槽必要的结构单元，其作用是分隔阳极和阴极区间，避免两极产物的混合，防止在电极表面或电解液中进行副反应和次级反应，以致影响产物收率、纯度和电流效率，甚至发生危及安全的事故，如某些气体混合引起的爆炸（含氯气中混合体积分数为 5% 以上的氢气时有爆炸危险）。

隔膜对于很多电化学反应器来说，是不可或缺的基本组成部分，它在一定程度上直接影响了电化学体系的反应进行情况和寿命，因此对隔膜有以下要求。

- ① 对电子是绝缘体，对离子导电电阻要小。即不允许电子透过，但离子通过的能力要强，并能防两极产物的透过。
- ② 具有稳定的化学性质，耐受电极上的氧化和还原反应，耐受电解质的化学腐蚀。
- ③ 具有一定的机械强度，可保持稳定的尺寸，能经受电化学体系中机械作用力。例如，铅酸电池在装配和使用（如板栅的变形），对隔膜有一定的作用力。
- ④ 易于安装、维护、更换。
- ⑤ 材料来源丰富，价格低廉。

根据隔膜对离子的选择透过性不同，可将其分为无选择透过性的多孔性隔膜和有选择透过性的离子交换膜。

2.1.2.1 多孔膜

用于工业电解的多孔性隔膜包括以下几种。

(1) 石棉

石棉包括石棉纸、石棉布、石棉纤维吸附膜。石棉是纤维状镁、铁、钙的硅酸盐矿物的