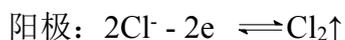
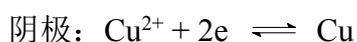


电解

电解是指电流通过电解质溶液或熔融态电解质，在阴阳两极上引起氧化还原反应的过程。以氯化铜(CuCl_2)水溶液的电解为例， CuCl_2 在水溶液中电离产生 Cu^{2+} 和 Cl^- 。通电前， Cu^{2+} 和 Cl^- 在水里无序运动。通电后，离子在电场作用下作定向移动。溶液中带正电的 Cu^{2+} 向阴极移动，在阴极得到电子被还原成铜单质覆盖在阴极上。带负电的 Cl^- 向阳极移动，在阳极失去电子被氧化成氯气分子，从阳极放出，其电极反应式可表示如下：



需要说明的是，在水溶液中进行电解时，除电解质电离出的正负离子可以在电极上发生氧化还原反应外，水电离出的 H^+ 和 OH^- 也可能在电极上发生氧化还原反应。以上述氯化铜电解的过程为例，电解时，移向阴极的离子有 Cu^{2+} 和 H^+ ，由于 Cu^{2+} 比 H^+ 更容易得到电子，所以最终 Cu^{2+} 在阴极上得到电子析出金属铜。移向阳极的离子有 OH^- 和 Cl^- ， Cl^- 比 OH^- 更容易失去电子，所以最终 Cl^- 在阳极上失去电子生成氯气。由此可见，在氯化铜的电解过程中水电离出的 H^+ 和 OH^- 没有参与电极反应。

一般情况下，在水溶液中进行的电解，究竟是电解质电离的正负离子在电极上发生氧化还原反应，还是水电离的 H^+ 和 OH^- 离子在电极上发生氧化还原反应，需视在该电解条件下的实际电解电压的高低而定。实际电解电压为理论电解电压与超电压之和。影响超电压的因素很多，有电极材料和电极间距、电解液温度、浓度、pH等。例如：在氯碱生产过程中，浓的食盐水溶液用碳电极电解时，阴极上放出氢气，同时产生氢氧化钠，阳极放出氯气。如果使用稀的食盐水溶液电解时，阴极放出氢气，同时产生氢氧化钠，阳极放出氧气，同时产生盐酸。

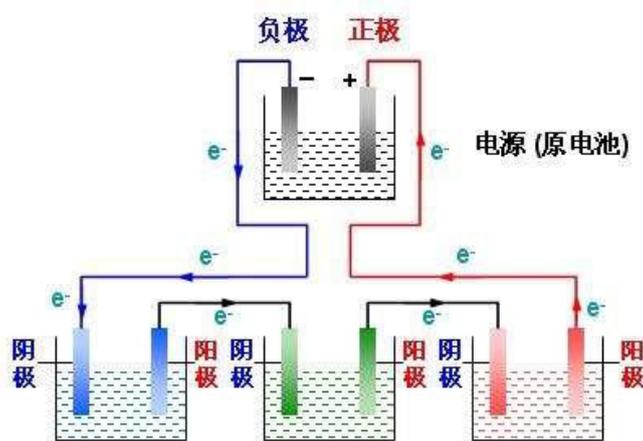


图 6.2 原电池与电解池的结合图

电解过程需要在电解池中进行。电解池由外加电源、电解质溶液和阴阳电极构成，如图 6.2 所示，可用原电池来代替外加电源。根据电解质状态的不同，可将电解分为水溶液电解和熔融盐电解两大类。水溶液电解主要有电解水制取氢气和氧气；电解氯化钠水溶液制氢氧化钠和氯气、氢气；电解氧化法制过氧化氢、氯酸盐、高氯酸盐、高锰酸盐、过硫酸盐等各种氧化剂；电解还原丙烯腈制己二腈；湿法电解制锌、镉、铬、锰、镍、钴等金属；湿法电解精制金属如铜、银、金、铂等。此外电镀、电抛光、阳极氧化等都是通过水溶液电解来实现的。熔融盐电解主要包括金属冶炼，如铝、镁、钙、钠、钾、锂、铍等；金属精制，如铝、钽等；此外，还有将熔融氟化钠电解制取元素氟等。

电解是电化学工业中规模最大的生产工艺。在电解工业中，最大限度的提高电解反应效率，降低单位产品电耗一直是人们努力的目标。单位产品电耗取决于电解过程的电流效率和电压效率。

电流效率是指单位产品的理论耗电量与实际耗电量之比，也可用电解时，在电极上实际沉积或溶解的物质的量与按理论计算出的析出或溶解量之比进行计算，通常用符号 η 表示。

$$\eta = \frac{m'}{m} \times 100\% = \frac{m'}{I \cdot t \cdot K} \times 100\% \quad (6.29)$$

其中 m' 为实际产物质量， m 为按法拉第定律获得的理论产物质量； I 为电流强度， t 为通电时间， K 为电化当量。

电流效率的影响因素很多，如电解液的温度和循环量、电解液中所要提取的金属、酸及杂质的含量、电流密度、析出周期和添加剂使用情况、极板表面状况、导电状况和是否漏电等。

电压效率则是指电解时电解质的理论电解电压与实际电解电压之比。电解的实际电压即电解槽的槽电压，它是理论电解电压、超电压和输电导体电压损失之和。槽电压通常远大于理论电解电压。提高电压效率的关键是降低超电压和输电导体的电压损失，具体措施包括改进电解槽结构和改善电极材料。阴、阳两极间距也是影响槽电压的重要因素之一。电极间距增大，槽内欧姆电压降增大，槽电压升高。尤其是在大电流工作时，这种电压损失更为严重。现代电解槽采用扩散阳极、改性隔膜制成零极距电解槽等各种措施以降低阴、阳两极间距，从而降低槽电压。在电极材料方面的研究集中于电极材质的选择，例如阳极材料逐渐由石墨电极发展为钛电极、钛铂铱电极、钛钌电极及其他非钌电极。此外，还开发了许多特殊用途的二氧化锰电极、二氧化铅电极等。在阴极材料方面，由铁阴极发展成多孔阴极。近年来，又发展了一种新型氧气电极过程，将燃料电池的原理应用于电解工业中。