

引用格式:修梦,刘建华. 铝电解惰性阳极在熔融电解质中腐蚀过程的研究进展[J]. 中国有色冶金,2024,53(1):34-46.

XIU Meng, LIU Jianhua. Research progress of corrosion process of inert anode in molten electrolyte for aluminum electrolysis[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024,53(1):34-46.

# 铝电解惰性阳极在熔融电解质中腐蚀过程的研究进展

修梦<sup>1</sup>, 刘建华<sup>1,2</sup>

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093)

[摘要] 惰性阳极是原铝生产保持低碳化的重要研究方向,近些年,惰性阳极材料的研究取得长足进展。通过对惰性阳极材料进行分类,综述了不同种类(合金阳极、氧化物陶瓷阳极和金属陶瓷阳极)的惰性阳极在熔盐电解质中可能发生的腐蚀反应,主要探究发生的化学腐蚀和电化学腐蚀,以及腐蚀后可能对阳极的影响。明晰增加阳极耐腐蚀性的方法,或者通过抑制腐蚀反应的进行,来降低惰性阳极在冰晶石熔盐中的腐蚀速率,从而促进惰性阳极在铝电解行业中的可行性发展。

[关键词] 惰性阳极; 铝电解; 抗腐蚀性; 腐蚀机理; 低碳; 熔盐电解质

[中图分类号] TF821; TF111.52+2 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)01-0034-13

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.01.005

2022 年中国原铝(电解铝)产量为 4 021.4 万 t, 同比 2021 年增长了 4.4%<sup>[1]</sup>。铝电解工业作为能源型产业,电解过程中造成大量碳排放<sup>[2-5]</sup>。惰性阳极在铝电解的生产过程中产生氧气,减少了 CO<sub>2</sub> 的排放量<sup>[6-7]</sup>。因此,研究惰性阳极对减少铝电解碳排放量至关重要。

为了取代碳素阳极,惰性阳极材料需满足以下几点要求<sup>[7-11]</sup>:①耐腐蚀能力强,在冰晶石-氧化铝熔盐中腐蚀速率低,溶解度小;②能够阻碍新生成的氧原子向阳极内部渗透;③具有良好的导电性;④机械强度高,抗热震性强,不易脆裂;⑤容易加工成型,易于与金属导体连接;⑥原料易于得到,且价格比较低廉。而在近些年的研究中,惰性阳极的耐腐蚀性一直是关注的重点。根据组成的材料不同,惰性阳

极分为合金阳极、氧化物陶瓷阳极和金属陶瓷阳极 3 种类型。不同种类惰性阳极在电解质中存在着不同的腐蚀效果,为更清晰了解惰性阳极在电解质中的腐蚀机理,本文对不同种类的惰性阳极在冰晶石-氧化铝熔盐中发生的腐蚀反应进行综述,按照反应原理的不同进行总结和分类,并对相应的抑制腐蚀方法进行描述,以期对未来惰性阳极的发展提供积极影响。

## 1 惰性阳极铝电解工业化应用国内外研究现状

近些年,随着全球降碳减排需求的不断提升,被称为“无碳铝电解技术”的惰性阳极得到广泛关注<sup>[12]</sup>。瑞典 Moltech 公司 2005 年将 Ni-Fe 合金阳极进行了 4 kA 和 25 kA 的铝电解试验;Moltech 公司分解后,部分研究人员进入俄铝公司,随后俄铝公司在 2015 年进行了 100 kA 的惰性阳极铝电解槽工业试验,试验中采用与 Moltech 公司相似的合金阳极,但试验结果不理想,也一直未有正式的公开试验数据<sup>[13]</sup>。2021 年,俄铝惰性阳极电解槽取得重大技术突破,在 Krasnoyarsk 铝冶炼厂生产出了世界上含碳量最低的铝,与全行业的平均量

[收稿日期] 2023-09-10

[第一作者] 修梦(1997—),女,山东海阳人,硕士研究生,主要从事微波冶金及功能电极材料研究。

[通信作者] 刘建华(1985—),男,江西吉安人,博士,副教授,主要从事微波冶金及功能电极材料研究。

[基金项目] 云南基础研究计划项目-面上项目(202101AT070093); 2017 年刘建华高层次人才平台建设项目(KKKP201763019)。

相比较,可以减少约 85% 的碳排放量;每生产 1 t 铝,排放的二氧化碳量小于 0.01 t,每日约产 1 t 铝<sup>[14]</sup>。从 2009 年开始,Alcoa 公司利用惰性阳极(未揭露成分)新技术生产了 700 t 阳极铝。2018 年 Alcoa、力拓联合苹果公司、魁北克省和加拿大政府联合注资 1.45 亿美元成立 Elysis,研究惰性阳极的新技术,在不产生二氧化碳和减少全氟碳生成的情况下,将氧化铝还原成铝,并且 Elysis 有望在 2024 年投入商业使用<sup>[15]</sup>。

美国 ELTECH 公司在 1992 年对  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-M}$  (M 为 Cu, Ni, Fe) 惰性阳极进行铝电解中试,把 6 件重 17 kg 的阳极放入电解槽电解 640 h。中试后发现所有惰性阳极发生径向开裂,并且中试后得到的原铝含有杂质<sup>[16]</sup>。中南大学在 2013 年对  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-M}$  进行铝电解中试,中试的样品尺寸较小 ( $\Phi 12 \times 16 \text{ cm}$ , 9 kg),电解 28 d 后发现生产的原铝中的 Fe、Si 含量超过国家标准,并且难于制出工业级大体积、大质量的惰性阳极<sup>[17]</sup>。2013—2014 年昆明理工

大学和尔兹环保材料公司对  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-M}$  阳极进行铝电解中试,此次中试解决了制作大尺寸阳极和径向开裂的问题,但生产出的铝杂质超标这个问题还未解决。

## 2 反应原理

### 2.1 碳素阳极

我国铝电解依然使用冰晶石-氧化铝熔盐电解法,利用碳素阳极在高温熔盐中,将氧化铝还原成原铝,反应式见式(1),反应原理图见图 1(a)<sup>[18]</sup>。



### 2.2 惰性阳极

惰性阳极是指在通用冰晶石-氧化铝熔盐电解中,不消耗或者微量消耗的阳极,发生的化学反应见式(2)。相较于碳素阳极,惰性阳极在生产原铝的过程中产生  $\text{O}_2$ ,不产生  $\text{CO}_2$ ,减小了环保压力,反应原理如图 1(b)<sup>[18]</sup>所示。

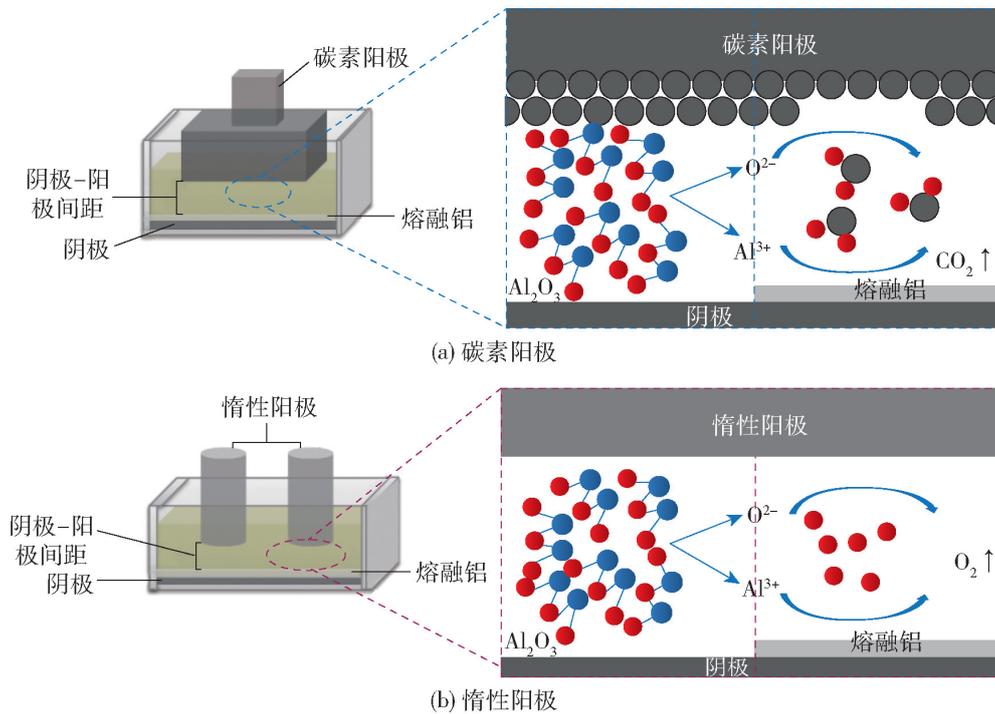
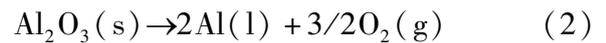


图 1 不同阳极在铝电解槽中反应原理<sup>[18]</sup>

Fig. 1 Reaction principle of different inert anodes in aluminum electrolytic cell<sup>[18]</sup>

## 3 合金阳极

合金阳极因具有优良的导电性、机械强度高、易加工以及易与导杆连接等优势,被作为铝电解的惰性阳极材料进行研究。通过研究发现合金阳极在熔盐电解质中发生的主要反应是氧化反应、氟化反应

和氧化膜的置换和分解反应。

### 3.1 氧化反应

合金阳极中主要含有 4 种金属元素: Al、Cu、Fe 和 Ni,其氧化反应的标准吉布斯自由能见表 1<sup>[19]</sup>。从表中可知,Al 的标准吉布斯自由能最小,而 Ni 和 Cu 的标准吉布斯自由能较大,且均为负。因此,Al、

Ni、Cu 和 Fe 可以被用作合金阳极的材料。

表 1 Al、Cu、Fe 和 Ni 氧化反应的吉布斯自由能

Table 1 Gibbs free energy formula of oxidation reaction of Al, Cu, Fe and Ni

氧化反应	标准吉布斯自由能
$4/3\text{Al} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2/3\text{Al}_2\text{O}_3$	$\Delta G_1^0 = -883\ 322.4\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CuO}$	$\Delta G_2^0 = -109\ 223.1\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$4\text{Cu} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O}$	$\Delta G_3^0 = -172\ 651.1\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{FeO}$	$\Delta G_4^0 = -378\ 712.7\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$4/3\text{Fe} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2/3\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\Delta G_5^0 = -349\ 353.1\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$3/2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 1/2\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\Delta G_6^0 = -369\ 850.5\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$2\text{Ni} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NiO}$	$\Delta G_7^0 = -287\ 662.2\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

为研究合金在熔盐电解质的氧化反应与腐蚀抑制关系,将合金分为四大类型(图 2)分别进行讨论。

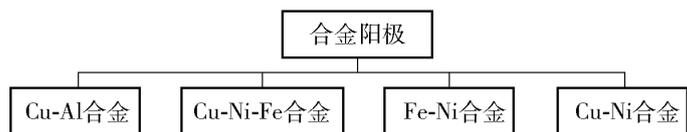


图 2 合金阳极主要类型

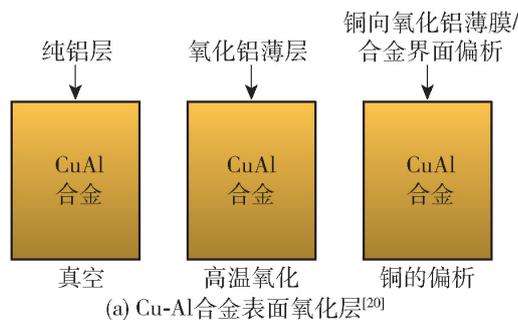
Fig.2 Main types of alloy anodes

### 3.1.1 Cu-Al 合金阳极

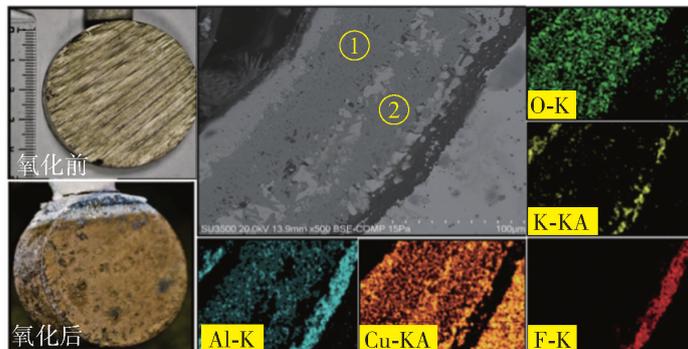
对在熔盐电解质中腐蚀的 Cu-Al 合金阳极表面进行分析,如图 3(a)所示。通过在真空和高温氧化气环境的对比,发现在真空中,Cu-Al 合金表面为纯铝;将阳极高温暴露在氧气后,表面会形成一层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜,阻止阳极进一步氧化<sup>[20]</sup>。在电解过程中,含铝的合金阳极表面发生氧化反应生成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜,能够缓解电解质对基体的腐蚀。S. Krishna 等<sup>[21-22]</sup>将 90Cu-10Al 阳极放入 KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电解质中电解 18 h,对腐蚀表面进行表征,见图 3(b),结果表明阳极表面形成氧化层,但形状几乎没有发生变化。从图 3(b)的①和②区域可知,最外层是被电解质包围的 CuO 层,内层由 CuO、Cu<sub>2</sub>O 和 CuAlO<sub>2</sub> 组成,这是由于 O<sup>2-</sup> 从内向外扩散导致的,并且在氧化层和合金之间形成类似的金属氟化物。同时为了提高阳极耐腐蚀性能,可以将合金阳极放入悬浮液中进行极化或者进行预氧化处理,通过快速形成稳定的氧化层(主要由 Cu<sub>2</sub>O 和 CuAlO<sub>2</sub> 组成)来降低腐蚀速率,提高耐腐蚀性<sup>[23-24]</sup>。

### 3.1.2 Cu-Ni-Fe 合金阳极

E. Gavrilovaa 等<sup>[25-26]</sup>研究 Cu-Ni-Fe 合金在



(a) Cu-Al 合金表面氧化层<sup>[20]</sup>



(b) 在饱和 KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电解 18h 的 90Cu-10Al 阳极表面表征<sup>[21]</sup>

图 3 Cu-Al 合金氧化过程

Fig.3 Oxidation process of Cu-Al alloy

电解质中的腐蚀,发现 Cu 具有较高的迁移率,会先移动到阳极的外表面与氧气反应,生成氧化层,阻碍氧气与大块合金接触。同时,缺少铜的区域能够促进 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的生成,进一步阻碍 Cu 向外扩散和氧气的侵入,因此 Cu 的含量保持在适当的范围,在阳极中有着至关重要的作用。不同含量 Cu 阳极电解 20 h 后的 EDX 图如图 4 所示,能够看出随着铜含量逐渐减少,腐蚀层的厚度也在逐渐减小。S. Helle 等<sup>[27]</sup>对富含 Cu 的 Cu<sub>65</sub>Ni<sub>20</sub>Fe<sub>15</sub> 阳极的电解过程进行探究,认为电解氧化过程中主要形成 2 个区域: Cu<sub>2</sub>O 的外层;分散在 Cu<sub>2</sub>O 内侧的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 内层,该区域的形成使得氧化层-合金界面没有电解质渗透和剥落,并且氧化层与合金基体之间黏结性能良好。Cu<sub>14</sub>Ni<sub>71</sub>Fe<sub>15</sub>、Cu<sub>52</sub>Ni<sub>33</sub>Fe<sub>15</sub> 和 Cu<sub>65</sub>Ni<sub>20</sub>Fe<sub>15</sub> 阳极电解 20 h 后表面氧化层组成如图 5 所示,能够清晰看出随着 Cu 含量的变化,氧化层的厚度逐渐增加,氧化层构成也不相同。G. Goupil 等<sup>[28]</sup>对 (Cu<sub>65</sub>Ni<sub>20</sub>Fe<sub>15</sub>)<sub>98.6</sub>O<sub>1.4</sub> 阳极和 Cu<sub>65</sub>Ni<sub>20</sub>Fe<sub>15</sub> 阳极进行电解试验,发现 Cu 的含量不同生成 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 氧化层厚度不同,但氧化层并没有完全阻碍 Cu 向外扩散形成 CuO<sub>x</sub>,造成氧化物-合金界面形成了多孔的 Cu 破损区。如图 6 所示,能够清晰看出 Cu<sub>65</sub>Ni<sub>20</sub>Fe<sub>15</sub> 和 (Cu<sub>65</sub>Ni<sub>20</sub>Fe<sub>15</sub>)<sub>98.6</sub>O<sub>1.4</sub> 在电解后形成氧化层的构成。Liu 等<sup>[29-30]</sup>研究发现 Cu-Ni-Fe 合金的氧化过程

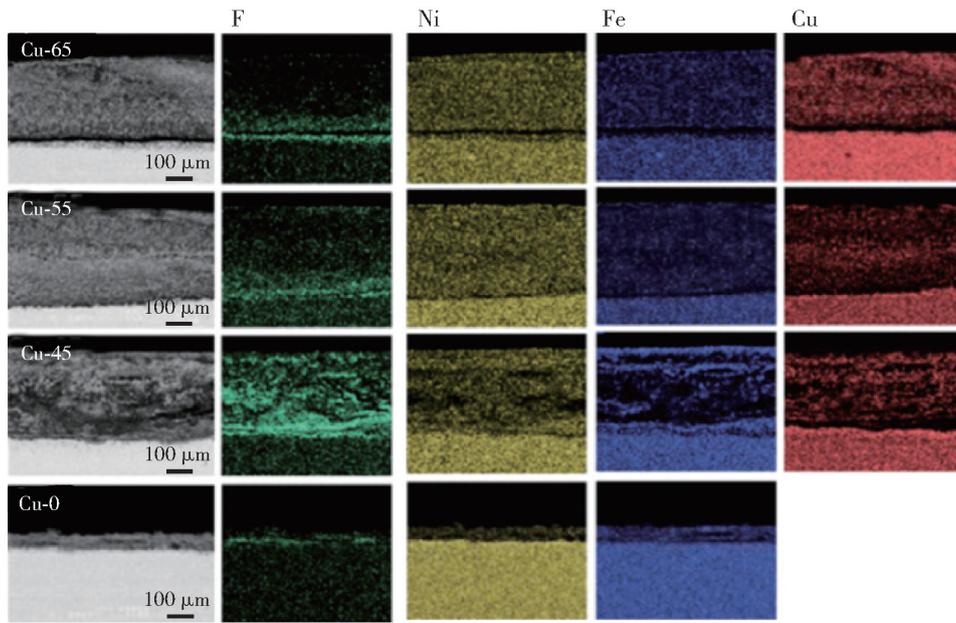


图4 不同含量Cu阳极电解20 h后的EDX图<sup>[26]</sup>

Fig. 4 EDX diagram of different content of Cu anode after electrolysis for 20 h<sup>[26]</sup>

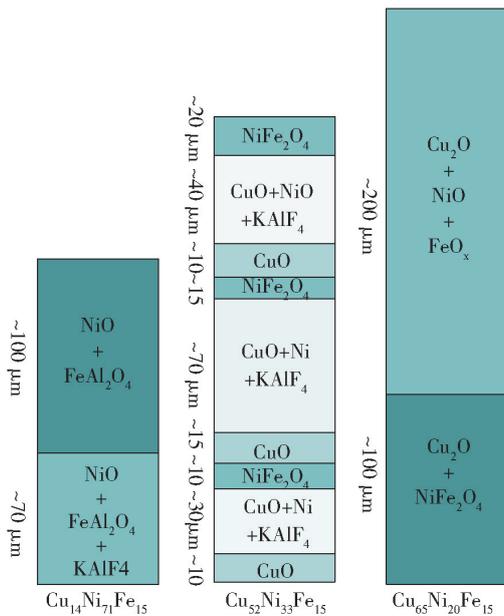


图5 电解20 h后的 $\text{Cu}_{14}\text{Ni}_{71}\text{Fe}_{15}$ 、 $\text{Cu}_{52}\text{Ni}_{33}\text{Fe}_{15}$ 和 $\text{Cu}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$ 电极表面形成的氧化层组成示意图<sup>[27]</sup>

Fig. 5 Oxide layer composition diagram of  $\text{Cu}_{14}\text{Ni}_{71}\text{Fe}_{15}$ ,  $\text{Cu}_{52}\text{Ni}_{33}\text{Fe}_{15}$  and  $\text{Cu}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$  electrode surface after electrolysis for 20h<sup>[27]</sup>

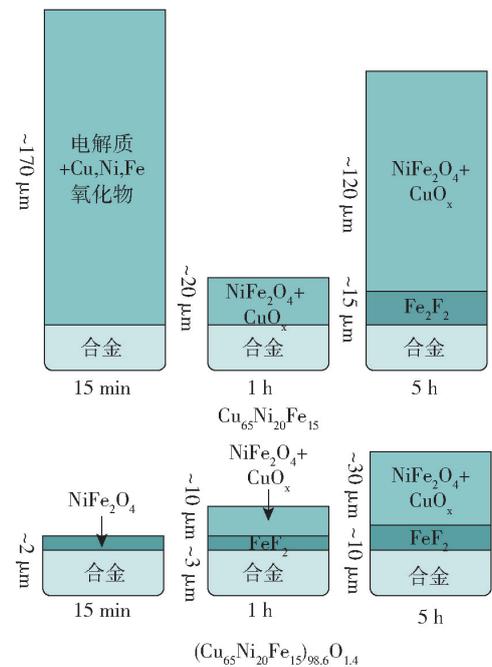


图6  $\text{Cu}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$ 和 $(\text{Cu}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15})_{98.6}\text{O}_{1.4}$ 在相同环境下电解的后形成刻度示意图<sup>[28]</sup>

Fig. 6 Scale diagram of  $\text{Cu}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15}$  and  $(\text{Cu}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{15})_{98.6}\text{O}_{1.4}$  formed after electrolysis in the same environment<sup>[28]</sup>

为2个相反的过程：①阳极的内部金属Cu向外扩散形成CuO，溶解到熔体中，导致阳极破损；②熔体中的氧原子同时向阳极表面扩散，与Fe、Ni发生反应，逐渐生成 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 。并且发现对阳极进行均质化处理，能够抑制Cu向外扩散，从而促进 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 的形成，提高耐腐蚀性能，均匀化处理截面如图7所示。

同时还可以通过添加(Co, Ni)O涂层，有效阻碍Cu和Fe在氧化过程中从基体扩散到(Co, Ni)O涂层外，来提高阳极的耐腐蚀性能<sup>[31]</sup>。A. P. Khramov等<sup>[32]</sup>通过添加Al金属，发现虽然无法避免合金氧化，但腐蚀后尺寸较为稳定，适合应用于长期大型机械强度高的试验。

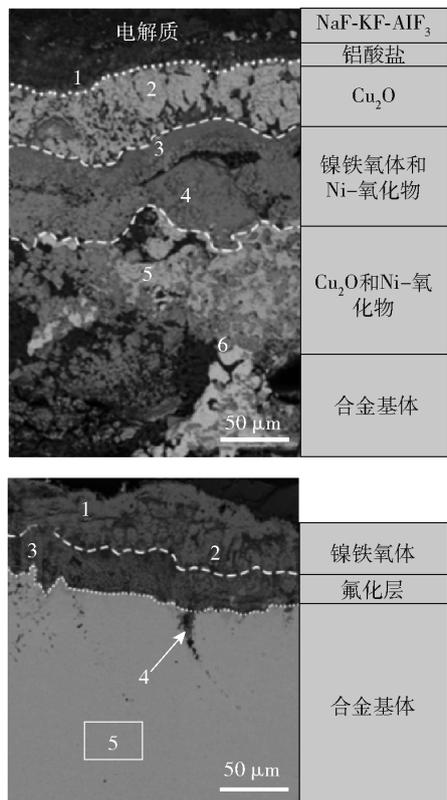


图7 未处理(上)和均匀化处理(下)52Cu-30Ni-18Fe 电解 24 h 后的截面<sup>[30]</sup>

Fig. 7 Cross section of untreated (upper) and homogenized (lower) 52Cu-30Ni-18Fe after electrolysis for 24 h<sup>[30]</sup>

### 3.1.3 Fe-Ni 合金阳极

Cao 等<sup>[33]</sup> 研究了 57Fe-43Ni、50Fe-50Ni 和 43Fe-57Ni 3 种合金阳极在 2 种不同熔盐中的腐蚀行为。在 45KF-50AlF<sub>3</sub>-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 熔盐中,3 种合金阳极经析氧反应后形成由 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 FeO 组成的钝化膜。在 43Fe-57Ni 合金中由于 Ni 向外扩散,形成了 NiO 层,与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生固相反应形成 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,增加阳极的耐腐蚀性能。3 种 Fe-Ni 合金阳极腐蚀后的 SEM 图如图 8 所示,可以清晰看出钝化后产生的金属氧化层能够阻碍电解质腐蚀,钝化原理如图 9 所示。Fe-Ni 合金在 48.2NaF-43.8AlF<sub>3</sub>-8.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 熔盐电解,初始钝化后形成 FeO,通过氧化反应生成 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜附着在 FeO 上,由于化学溶解使得合金表面不断形成氧化物来抵抗溶解,从而起到保护合金基体的作用。合金阳极 57Fe-43Ni 和 43Fe-57Ni 在熔盐电解质腐蚀后的 SEM 图和形成氧化膜的机理示意如图 10 和图 11 所示<sup>[34]</sup>。Cao 等<sup>[35]</sup> 还发现通过对 Fe-Ni 合金预氧化处理或者添加一定量的金属元素,可以通过生成氧化层来提高阳极在电

质中耐腐蚀性。如图 12 所示,不同含量 Fe-Ni 合金阳极经过预氧化处理后,在 SEM 图中可以清晰看出氧化层将电解质和基体分隔开。同时,Guan 等<sup>[36]</sup> 利用真空熔炼法向 Fe-Ni 合金中添加不同含量的 Al,生成致密氧化物来抵抗电解质的腐蚀,添加不同含量 Al 的合金阳极腐蚀 5 h 后的 SEM 图如图 13(a)所示,添加不同含量 Al 使基体的抗腐蚀能力有所不同。添加一定量的 Cr 合金也可以促进 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层生长,提高 Fe-Ni 合金的抗氧化性。如图 13(b)和图 13(c)所示,添加 Cr 的合金阳极在 800 °C 和 900 °C 电解质腐蚀后,生成的氧化物层能够减缓电解质对基体的腐蚀<sup>[37]</sup>。

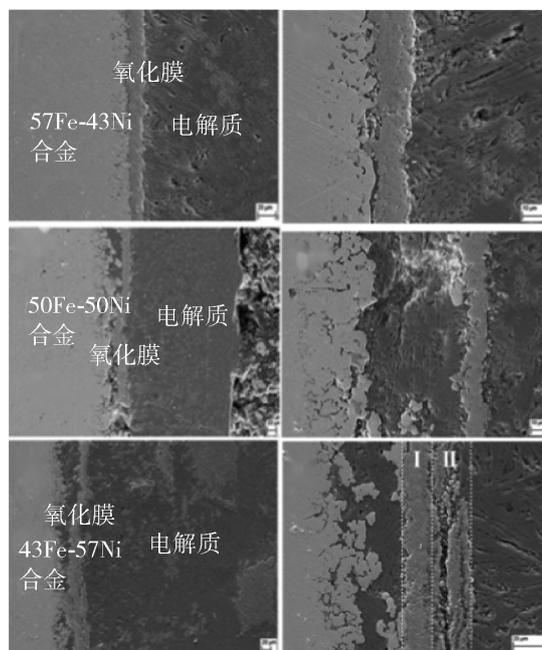


图8 Fe-Ni 合金在 5KF-50AlF<sub>3</sub>-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (wt. %) 腐蚀后的 SEM 图

Fig. 8 SEM image of Fe-Ni alloy after corrosion in 5KF-50AlF<sub>3</sub>-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (wt. %)

### 3.1.4 Cu-Ni 合金阳极

研究 (Cu<sub>3.25</sub>Ni)<sub>100-x</sub>Fe<sub>x</sub> 合金的氧化过程,发现首先 Cu 向阳极表面扩散,形成外部 CuO<sub>x</sub> 氧化层,随后 Fe 和 Ni 发生内部的氧化,形成 NiO + FeO<sub>x</sub> 内部氧化层,共同反应形成 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。此外,研究发现 Fe 的存在能够有效限制 Ni 的氟化反应,提高阳极的耐腐蚀性能<sup>[38]</sup>。Cu-Ni 合金阳极中添加不同含量 Fe,在电解质电解 20 h 后的表面层组成示意如图 14 所示,从示意图中可以看出随着 Fe 含量的增加,氧化层结构存在差异,相同时间下,添加 Fe 能够减缓电解质对阳极的腐蚀。

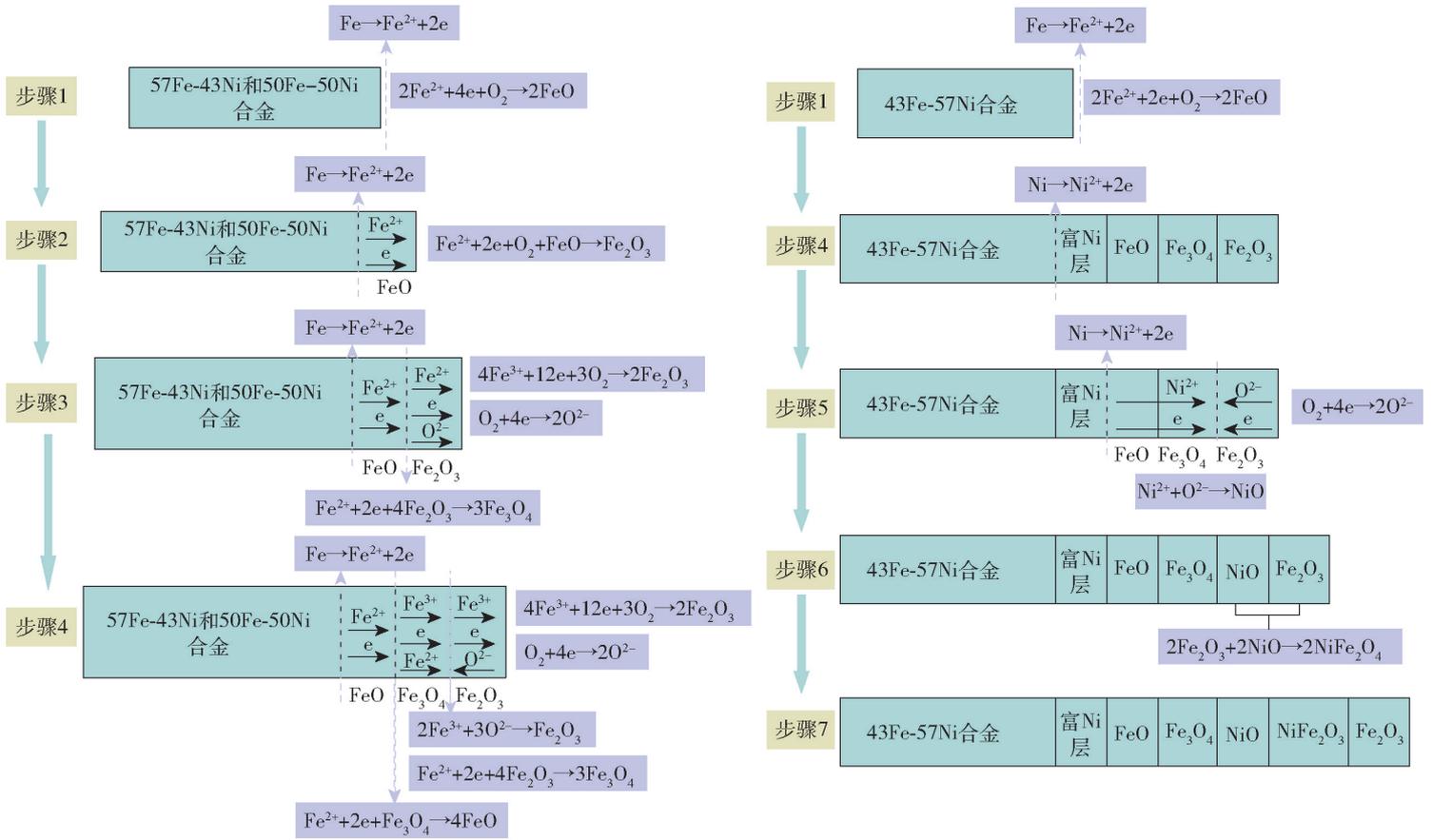


图9 钝化原理图<sup>[33]</sup>  
Fig.9 Passivation mechanism diagram<sup>[33]</sup>

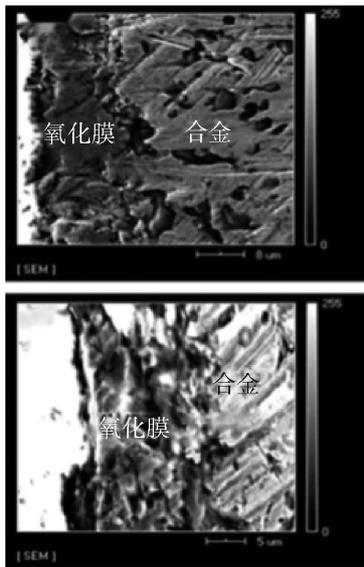


图10 在 48.2NaF-43.8AlF<sub>3</sub>-8.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电解质腐蚀后的 SEM 图  
Fig.10 SEM image of Fe-Ni alloy after corrosion in 48.2NaF-43.8AlF<sub>3</sub>-8.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrolyte

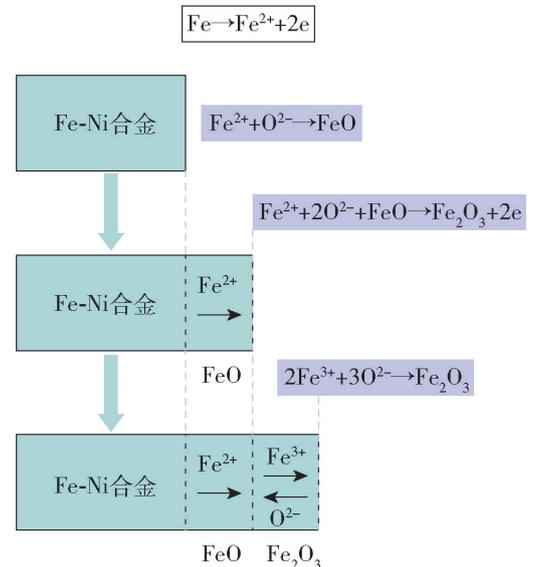


图11 形成氧化膜的机理示意图<sup>[34]</sup>  
Fig.11 Mechanism diagram of oxide film formation<sup>[34]</sup>

3.2 氟化反应

刘丹等<sup>[39]</sup>研究发现 Cu-Fe-Ni-Al 阳极在 8NaF-KF-AlF<sub>3</sub>-7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电解质电解后,电解质中的

氟元素在电解过程中发生氟化反应渗透到阳极氧化膜的最里层,形成金属氟化物,不利于电解的进行。虽然 Cu-Ni-Fe 合金阳极能够在电解过程中生成 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 保护层,但同时可能发生氟化反应,破坏阳极的耐腐蚀性能,从而导致阳极过早降解。为防止

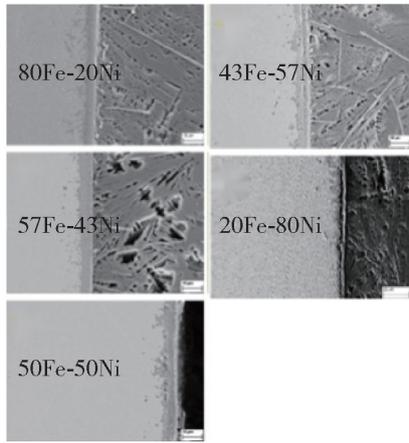


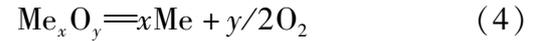
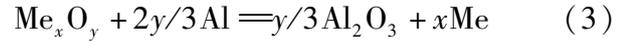
图 12 预氧化处理的 Fe-Ni 合金的 SEM 图<sup>[35]</sup>

Fig. 12 SEM image of pre-oxidized Fe-Ni alloy<sup>[35]</sup>

氟化反应,可通过在阳极表面施加难以渗透的涂层来保护合金阳极,以提高耐腐蚀性能。如(Co,Ni)O涂层可以作为保护层来减缓电解质的渗透,提高Cu-Ni-Fe合金阳极的耐腐蚀性<sup>[40]</sup>。合金阳极表面氧化反应后生成的氧化层能够减缓氟化物对基体的侵蚀,但氟化物的腐蚀性较强,长时间腐蚀对基体的影响也不可忽视。

### 3.3 氧化膜的置换反应和氧化膜的分解

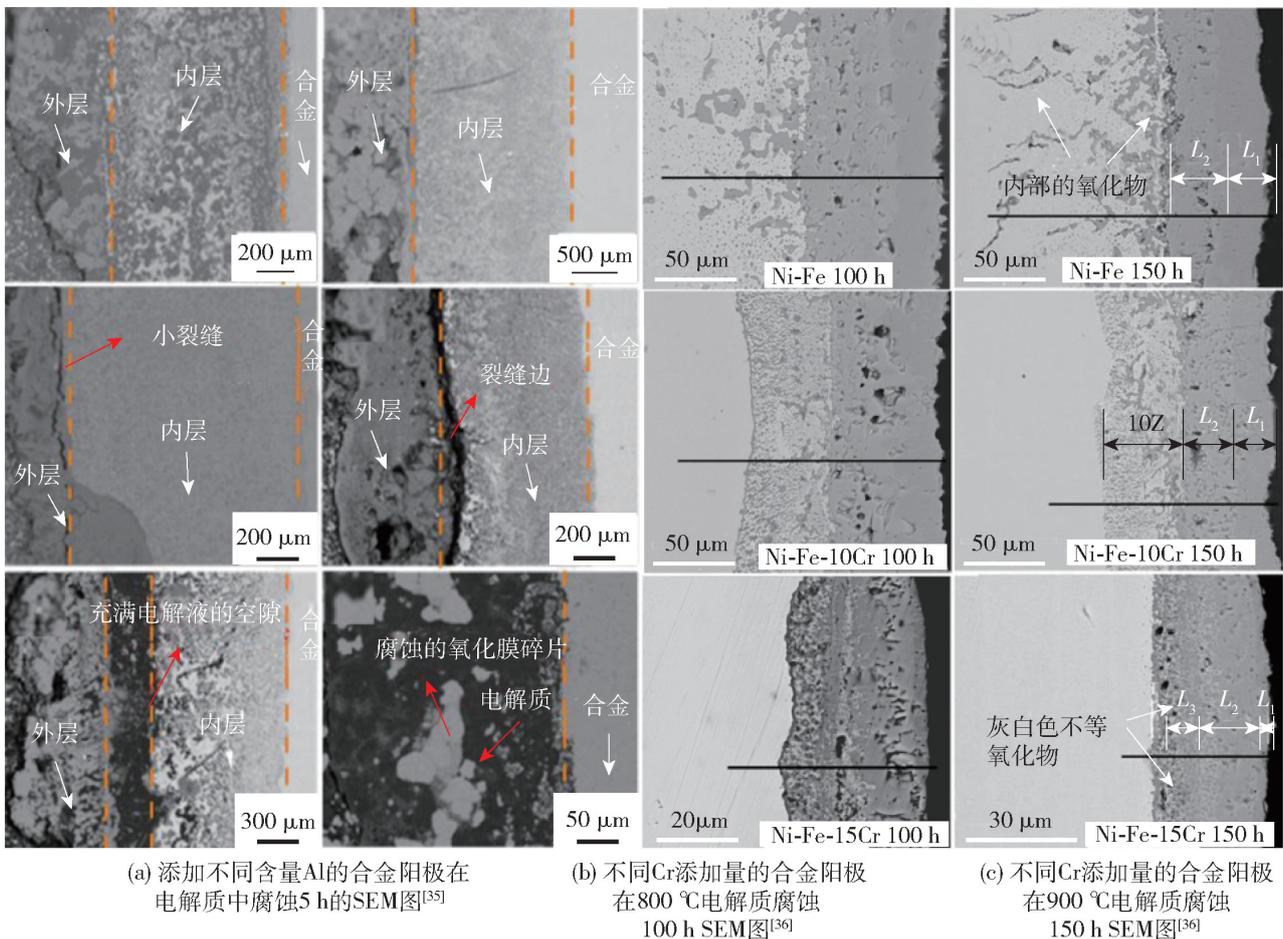
合金阳极表面虽然有能够保护阳极内部的致密氧化膜,由于氧化膜与溶解铝的置换反应(式(3))和氧化膜的分解反应(或析出放电)(式(4))的存在,导致氧化膜对阳极内部保护能力减弱,并且2种反应中产生的金属Me会沉积到阴极铝液中,从而影响着铝电解产品质量下降<sup>[19]</sup>。



因此,在选择合金阳极材料时,需要选择在高温冰晶石熔盐中溶解度低且生成氧化膜溶解度小的材料。虽然可以添加合金元素来提高阳极耐腐蚀性能,但不同金属对氧化膜致密化影响不同<sup>[19]</sup>。同时还需对氧化膜是否多孔进行判断,通过计算氧化膜的体积与被氧化的金属体积之比(PB),当PB值在1.2~2.2之间的金属氧化膜较好。

## 4 氧化物陶瓷阳极

氧化物陶瓷阳极因具有良好的抗氧化、抗腐蚀性能被作为惰性阳极的材料。研究发现发生该阳极



(a) 添加不同含量Al的合金阳极在电解质中腐蚀5 h的SEM图<sup>[35]</sup>

(b) 不同Cr添加量的合金阳极在800 °C电解质腐蚀100 h SEM图<sup>[36]</sup>

(c) 不同Cr添加量的合金阳极在900 °C电解质腐蚀150 h SEM图<sup>[36]</sup>

图 13 添加不同金属对 Fe-Ni 合金阳极抗腐蚀性的影响

Fig. 13 Effects of adding different metals on corrosion resistance of Fe-Ni alloy anode

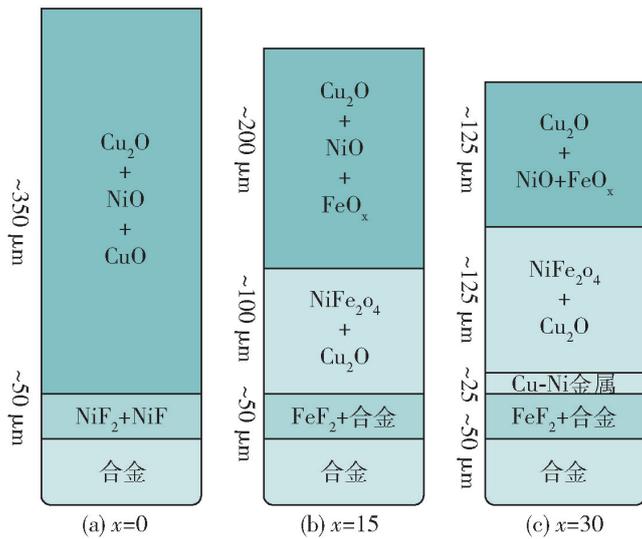


图 14  $(\text{Cu}_{3.25}\text{Ni})_{100-x}\text{Fe}_x$  电解 20 h 后表面层组成

Fig. 14  $(\text{Cu}_{3.25}\text{Ni})_{100-x}\text{Fe}_x$  surface layer composition after 20 h electrolysis

发生的主要腐蚀反应是化学溶解、铝热反应和陶瓷相的溶解。氧化物陶瓷阳极分类如图 15 所示。

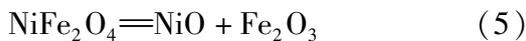


图 15 氧化物陶瓷阳极分类

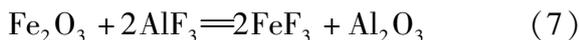
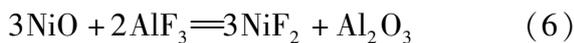
Fig. 15 Classification of oxide ceramic anodes

#### 4.1 化学溶解

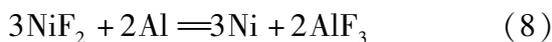
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷在电解过程中存在着一定程度的微弱电解,见式(5)。



随着电解产生的  $\text{NiO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与熔体中的  $\text{AlF}_3$  可能发生化学反应,生成相应的氟化物<sup>[41]</sup>,反应见式(6)~(7)。



而上述生成的  $\text{NiF}_2$  和  $\text{FeF}_3$  可能会与熔体中溶解的  $\text{Al}$  反应,反应见式(8)~(9)。



若式(6)和式(7)所维持的平衡遭到破坏,会加快  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷的化学溶解过程,导致式(8)和式(9)反应生成的  $\text{AlF}_3$  沉积在阳极空隙中,减小阳极的抗腐蚀能力,加快阳极腐蚀的速率。王兆文等<sup>[42]</sup>研究发现电解质对氧化物陶瓷阳极的腐蚀主

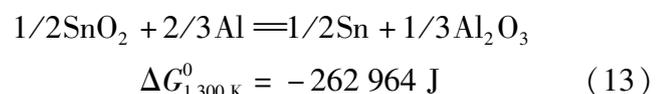
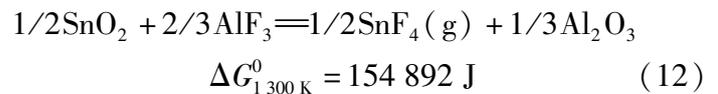
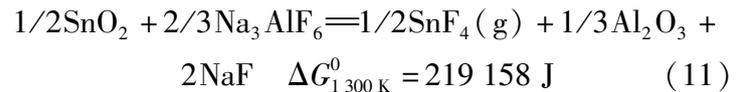
要有 2 个过程:①  $\text{Al}_x\text{O}_y\text{F}_z^{(2y+z-3x)-}$  离子在阳极放电,生成的氧和阳极中的金属发生氧化反应,产生的金属氧化物溶解在电解质熔盐中;② 阳极反应生成的  $\text{AlF}_3$  沉积在空隙中,减少阳极耐腐蚀性能。为了提高阳极的抗腐蚀性能, Xi 等<sup>[43]</sup>发现可以添加烧结助剂来提高  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷的抗腐蚀性。例如,添加  $\text{V}_2\text{O}_5$  可以促进晶粒的发育,稳定陶瓷内部结构,减少化学溶解,从而提高  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  陶瓷的抗腐蚀性<sup>[44]</sup>。 $\text{SnO}_2$  在 1 000 °C 的冰晶石-氧化铝熔液中的溶解度仅为 0.01%,在此不作分析<sup>[45]</sup>。

#### 4.2 铝热还原

在铝电解过程中,阳极通常与阴极保持一定的距离,因此阳极并不会直接与铝液接触,然而阳极氧化物仍然会被溶解在电解质中的铝还原,反应通式见式(10)。



蔡棋夙等<sup>[46]</sup>研究  $\text{SnO}_2$  阳极在  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$  熔体中腐蚀行为,发现在不通电的情况下,槽底有铝时的腐蚀速率比无铝时约高 10 倍。由热力学式(11)和式(12)的标准吉布斯自由能大于 0 可知,氟化物熔体的侵蚀作用不大,而式(13)的标准吉布斯自由能小于 0,表明阳极受到强烈腐蚀。由此表明铝热还原对  $\text{SnO}_2$  基电极的腐蚀行为起着主要作用。

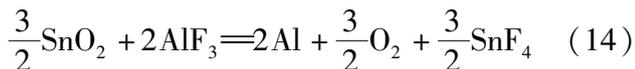


还可以在电解质中通入一定大小的电流,使电解质中产生氧气,从而把阳极周围的铝氧化,减少铝热反应的进行。

#### 4.3 陶瓷相阳极溶解

Xiao 等<sup>[47-48]</sup>研究发现  $\text{SnO}_2$  在  $\text{NaF} - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  熔体中具有一定的溶解度,溶解度与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浓度、 $\text{NaF}/\text{AlF}_3$  比例、还原气氛的组成和电解温度相关。为分析  $\text{SnO}_2$  阳极的腐蚀因素,王化章<sup>[49]</sup>将  $\text{SnO}_2$  阳极放入  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$  熔体中,通过改变  $\text{NaF}$  和  $\text{AlF}_3$  的含量来探究  $\text{NaF}$  和  $\text{AlF}_3$  对  $\text{SnO}_2$  阳极的腐蚀影响,发现过量的  $\text{NaF}$  和  $\text{AlF}_3$  对阳极的腐蚀都有不

利的影响,NaF的影响更为严重;该研究还证实熔体中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的浓度对 $\text{SnO}_2$ 阳极的腐蚀速率有显著的影响,当 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 浓度接近饱和时,腐蚀速率较低。为了提高 $\text{SnO}_2$ 阳极的致密度和抗腐蚀性能,张晓顺等<sup>[50]</sup>进行了在 $\text{SnO}_2$ 阳极中增加Cu、ZnO和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 添加剂的试验,发现 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 能够促进 $\text{SnO}_2$ 阳极的烧结,提高阳极的致密性,增加阳极的抗腐蚀能力。 $\text{SnO}_2$ 基阳极有可能发生电化学溶解腐蚀,反应见式(14)。



## 5 金属陶瓷阳极

金属陶瓷阳极是一种由合金和氧化物陶瓷构成的复合材料,同时具有金属的导电性和陶瓷在冰晶石熔体中的稳定性,以镍铁尖晶石为陶瓷相的复合材料是目前最具潜力的惰性阳极材料<sup>[51]</sup>。研究发现腐蚀反应主要是金属相的溶解、陶瓷相的溶解、晶界腐蚀和电解液浸渗。金属陶瓷阳极主要类型如图16所示。

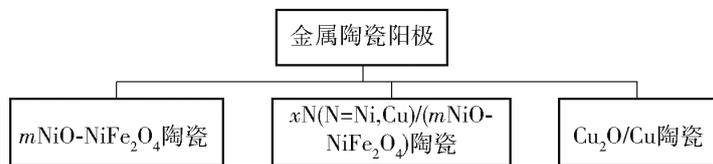
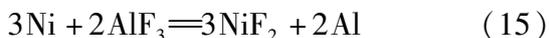


图16 金属陶瓷阳极主要分类

Fig.16 Main classification of cermet anodes

### 5.1 金属相的溶解和陶瓷相的溶解

金属陶瓷阳极的金属相是为改善基体的电导率而加入的,但金属离子具有相对较强的电化学活性,在阳极极化条件下,可能会把熔体中含氧配合离子聚集在阳极上,通过放电释放出氧气;也有可能将含有金属相的阳极氧化,与熔体离子作用形成相应的配合离子进入熔体,从而引起阳极的消耗<sup>[52]</sup>。陶瓷相的溶解在氧化物陶瓷中进行了描述,再此不作赘述。以Ni为例,发生电化学溶解时,电解反应见式(15)。



$\text{NiFe}_2\text{O}_4 - 10\text{NiO}$ 阳极放入冰晶石-氧化铝电解液中进行腐蚀,通过测试发现阳极的金属优先被腐蚀,给阳极表面造成大量空洞。 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 相中的Fe优先溶解导致 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 晶粒的不均匀腐蚀,溶解在

电解液中的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与阳极中的NiO或FeO发生反应,在阳极表面生成较厚的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$ 保护层,该层阻碍了阳极表面金属相的溶解和陶瓷相溶解<sup>[53]</sup>。

$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 陶瓷在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 电解液中的腐蚀可以用2种机制来描述:陶瓷的溶解形成 $\text{CuAlO}_2$ 钝化层和Cu相在电解液中物理迁移。Feng等<sup>[54-55]</sup>研究发现 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 金属陶瓷中腐蚀速率随着Cu含量的增加而增加,证实Cu的含量对阳极抗腐蚀性能有影响。

对添加不同含量金属的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - 10\text{NiO}$ 阳极进行分析,发现 $17(\text{Cu} - 10\text{Ni})/(\text{NiFe}_2\text{O}_4 - 10\text{NiO})$ 阳极表面形成致密的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 层,且随着电解时间的延长, $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 层逐渐变厚。在新形成的致密陶瓷层中,NiO相被 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 相吞噬而消失,金属相在电解过程中被氧化,其中Cu元素的溶解速度高于Fe和Ni元素<sup>[56]</sup>。在 $17\text{Ni}/(\text{NiFe}_2\text{O}_4 - 10\text{NiO})$ 阳极表面存在大量孔洞或气孔的过渡层,但由于铝酸盐的某些反应,阳极表面会形成致密层。在不同浓度氧含量的烧结气氛中, $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - y - z$ 中NiO和Fe含量随氧含量的降低而增加,降低了材料的抗腐蚀性<sup>[57]</sup>。在 $x\text{Cu}/(10\text{NiO} - \text{NiFe}_2\text{O}_4)$ 阳极电解的过程中,金属Cu会发生大量腐蚀,阳极表面出现大量气孔,电解液渗入到阳极内部。黄有国等<sup>[58]</sup>发现 $5\text{Cu}/(\text{NiFe}_2\text{O}_4 - 10\text{NiO})$ 阳极表面虽然比较完好,但阳极内部金属相优先腐蚀,添加烧结助剂可以提高阳极的抗腐蚀性,He Hanbing等<sup>[59]</sup>研究发现在 $10\text{Cu}/(10\text{NiO} - \text{NiFe}_2\text{O}_4)$ 陶瓷和 $17\text{Cu}/(10\text{NiO} - \text{NiFe}_2\text{O}_4)$ 陶瓷中添加BaO有利于增加阳极表面的致密化,从而提高阳极的耐腐蚀性。

### 5.2 晶界腐蚀和电解质浸渗

晶界腐蚀是指材料在具有腐蚀性介质中沿着晶界发生的一种局部腐蚀。王化章<sup>[49]</sup>发现,当惰性阳极材料的致密度较低的时候,具有腐蚀性的电解质会进入阳极的内部孔隙中,甚至会到微观晶粒的间隙中,形成晶界腐蚀,导致电极的肿胀、脱落,到最后的瓦解。随着电解的进行,阳极表层金属相优先腐蚀后,陶瓷的颗粒逐渐被电解质分解,进入电解质中,从而导致阳极腐蚀的加速。

## 6 总结

本文综述了近些年惰性阳极在电解过程中可能

会发生的各类反应。根据材料不同对惰性阳极进行分类,分别讨论合金阳极、氧化物陶瓷阳极和金属陶瓷阳极在电解质中发生的反应,分析腐蚀的原因,总结减缓阳极腐蚀的方法。

1) 合金阳极在电解质中腐蚀发生的主要反应是氧化反应、氟化反应、氧化膜的置换反应和氧化膜的分解反应。合金阳极主要由 Al、Cu、Fe 和 Ni 这 4 种元素组成,通过计算标准吉布斯自由能,发现这些元素会发生氧化反应,在合金阳极表面生成氧化物薄膜,减缓阳极的损耗。但合金阳极与电解质直接接触,氟化物的腐蚀性较强,会损坏阳极基体和表面氧化膜。研究人员为了提高合金阳极的使用寿命,通过向阳极中添加其他金属来提高氧化膜的致密化,通过喷涂难以溶解的涂层来保护基体,也可以通过对基体均匀化处理来提高阳极的耐腐蚀性。合金阳极的导电性能良好,但是耐腐蚀性能与氧化物陶瓷和金属陶瓷相差较远,要发展合金阳极,可以从提高合金的耐腐蚀性和降低腐蚀电解质的温度等方面展开研究。

2) 氧化物陶瓷阳极在电解质中腐蚀发生的主要反应是化学溶解、铝热反应和陶瓷相的溶解。对近些年氧化物陶瓷阳极的研究进行总结,发现研究主要集中在  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  和  $\text{SnO}_2$  陶瓷。 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  会在电解过程中发生微量的化学溶解,但主要的问题是陶瓷相在电解质中的溶解。 $\text{SnO}_2$  主要是与生成的铝液发生铝热反应,在电解过程中通入电流,阳极产生氧气,将阳极周围的铝氧化,可以减少铝热反应。对氧化物陶瓷阳极,也可通过添加烧结助剂,控制熔盐中  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、NaF 和  $\text{AlF}_3$  的比例来减少化学溶解和陶瓷相的溶解。氧化物陶瓷自身耐腐蚀性能良好,但是导电率较低,如何增加氧化物陶瓷的导电率是研究的关键。

3) 金属陶瓷阳极在电解质中腐蚀发生的主要反应是金属相的溶解、陶瓷相的溶解、晶界腐蚀和电解质浸渗。金属陶瓷与氧化物陶瓷相比,导电率有所增加,但由于添加的金属在熔盐电解质中容易被腐蚀,对金属陶瓷的耐腐蚀性能产生影响。金属陶瓷阳极可以通过改变金属相的含量、添加烧结助剂等方式来降低金属相和陶瓷相的溶解、晶界腐蚀和电解质渗透。因此,如何在增加金属陶瓷阳极的导电率的同时,保护金属不被腐蚀是金属阳极的研究重点。

中国作为全球最大铝的消费市场和工业应用市场,加快推进惰性阳极在铝电解中的应用对国内的能源利用、环境保护和打破国外的技术封锁至关重要。在现有的惰性阳极中,金属陶瓷阳极有望实现工业化应用,目前,金属陶瓷阳极的发展关键在于金属陶瓷材料的结构优化,提高材料自身的性能。同时,通过加大惰性阳极电解规模、研究电解质与阳极界面的交互作用机制、降低惰性阳极腐蚀速率等方法,能够加快铝电解惰性阳极的推广进程,为早日实现工业化应用提供可能。

#### [参考文献]

- [1] 中华人民共和国 2022 年国民经济和社会发展统计公报 [EB/OL]. 2023.02.28.  
Statistical bulletin of the People's Republic of China on national economic and social development in 2022 [EB/OL]. 2023.02.28.
- [2] 李春焕,曹阿林. 铝电解工业碳排放核算方法[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(3): 47-52.  
LI Chunhuan, CAO Alin. Accounting method for carbon emissions from the aluminum electrolysis industry [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(3): 47-52.
- [3] 周科朝,何勇,李志友,等. 电解惰性阳极材料技术研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(11): 3010-3023.  
ZHOU Kechao, HE Yong, LI Zhiyou, et al. Research progress of electrolytic inert anode material technology [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(11): 3010-3023.
- [4] 穆洁尘,张旭东,张丽鹏. 铝电解节能研究进展[J]. 有色冶金节能, 2011, 27(6): 5-10.  
MU Jiechen, ZHANG Xudong, ZHANG Lipeng. Research progress on energy saving of aluminum electrolysis [J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2011, 27(6): 5-10.
- [5] 杨贵森,代强国. 铝电解烟气净化系统除渣装置研究[J]. 有色设备, 2023, 37(6): 24-28.  
YANG Guisen, DAI Qiangguo. Research on slag removal device for aluminum electrolytic flue gas purification system [J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2023, 37(6): 24-28.
- [6] 李松,石忠宁,赵志彬. 铝电解过程阳极气泡的析出行为[J]. 有色金属工程, 2020, 10(6): 53-57.  
LI Song, SHI Zhongning, ZHAO Zhibin. Precipitation behavior of anode bubbles during aluminum electrolysis [J]. Nonferrous Metal Engineering, 2020, 10(6): 53-57.
- [7] 张剑红,席锦会,刘宜汉,等. 尖晶石基铝电解惰性阳极的研究进展[J]. 有色矿冶, 2004, 20(1): 20-22, 38.  
ZHANG Jianhong, XI Jinhui, LIU Yihan, et al. Research progress of spinel-based inert anodes for aluminum electrolysis [J]. Nonferrous Mining and Metallurgy, 2004, 20(1): 20-22, 38.
- [8] 王淑霞,秦庆伟,赵恒勤,等. 铝电解惰性阳极研究现状[J]. 矿产保护与利用, 2001(6): 45-48.

- WANG Shuxia, QIN Qingwei, ZHAO Hengqin, et al. Research status of inert anodes for aluminum electrolysis [J]. *Mineral Protection and Utilization*, 2001(6): 45-48.
- [9] 秦庆伟. 铝电解惰性阳极及腐蚀率预测研究[D]. 长沙:中南大学, 2004: 4-8.
- QIN Qingwei. Study on inert anode and corrosion rate prediction of aluminum electrolysis [D]. Changsha: Central South University, 2004: 4-8.
- [10] 郭洪强. 铝电解惰性阳极材料选择的研究进展[J]. *四川化工*, 2012(1): 19-21.
- GUO Hongqiang. Progress in the selection of inert anode materials for aluminum electrolysis [J]. *Sichuan Chemical Industry*, 2012(1): 19-21.
- [11] 吴星琳, 秦庆伟, 徐艳玲, 等. 铝电解惰性阳极用纳米铁氧体的合成[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2016(11): 57-61.
- WU Xinglin, QIN Qingwei, XU Yanling, et al. Synthesis of nano-ferrite for aluminum electrolysis inert anode [J]. *Nonferrous Metals (Smelting Section)*, 2016(11): 57-61.
- [12] 郎诗桐. 2021年国外跨国铝业公司运营及生产情况简析[J]. *世界有色金属*, 2022(14): 158-160.
- LANG Shitong. Brief analysis of foreign multinational aluminum companies operation and production in 2021 [J]. *World Nonferrous Metals*, 2022(14): 158-160.
- [13] 廖贤安, 包生重, 孙毅. 无碳铝电解技术评述[J]. *轻金属*, 2019, 485(3): 1-4.
- LIAO Xianan, BAO Shengchong, SUN Yi. Review of carbon-free aluminum electrolysis technology [J]. *Light Metals*, 2019, 485(3): 1-4.
- [14] 俄铝惰性阳极电解槽取得重大技术突破[J]. *铝加工*, 2021, 259(2): 69.
- A major technological breakthrough in the inert anode electrolyzer of Rusal [J]. *Aluminum Processing*, 2021, 259(2): 69.
- [15] 梁学民. 美国铝业公司(Alcoa)铝电解技术的发展[J]. *轻金属*, 2020, 495(1): 1-10.
- LIANG Xuemin. Development of aluminum electrolysis technology at Alcoa (USA) [J]. *Light Metals*, 2020, 495(1): 1-10.
- [16] GREGG J S, FREDERICK M S, SHINGLER M J, et al. Pilot demonstration of cerium oxide coated anodes[J]. 1992.
- [17] 周科朝, 李志友, 张雷. 铝电解金属陶瓷惰性阳极材料[M]. 长沙:中南大学出版社, 2012.
- ZHOU Kezhao, LI Zhiyou, ZHANG Lei. Cermet inert anode for aluminium electrolysis [M]. Changsha: Zhongnan University Press, 2012.
- [18] HE Y, ZHOU K C, ZHANG Y, et al. Recent progress of inert anodes for carbon-free aluminium electrolysis: a review and outlook[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9: 25272-25285.
- [19] 石忠宁. 铝电解惰性金属阳极和金属-氧化铝阳极的研制与测试[D]. 沈阳:东北大学, 2004: 7-16.
- SHI Zhongning. Development and testing of inert metal anodes and metal-alumina anodes for aluminum electrolysis [D]. Shenyang: Northeastern University, 2004: 7-16.
- [20] J N Hryn, M J Pellin. A dynamic inert metal anode[J]. *Office of scientific & technical information technical reports*, 1998: 1-8.
- [21] PADAMATA S K, YASINSKIY A, POLYAKOV P V. Electrode processes in the  $KF-AlF_3-Al_2O_3$  melt [J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44: 5152-5164.
- [22] PADAMATA S K, YASINSKIY A, POLYAKOV P V. Anodic process on Cu-Al alloy in  $KF-AlF_3-Al_2O_3$  melts and suspensions [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(5): 1419-1428.
- [23] YASINSKIY A, PADAMATA S K, POLYAKOV P V, et al. Electrochemical behaviour of Cu-Al oxygen-evolving anodes in low-temperature fluoride melts and suspensions [C] // *Light Metals*. Warrendale, 2020: 591-599.
- [24] PADAMATA S K, YASINSKIY A, SHABANOV A, et al. Improving corrosion resistance of Cu-Al-based anodes in  $KF-AlF_3-Al_2O_3$  melts [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2022, 32(1): 354-363.
- [25] YASINSKIY A, PADAMATA S K, POLYAKOV P V, et al. An update on inert anodes for aluminium electrolysis [J]. *Nonferrous Metals*, 2020, 48(1): 15-23.
- [26] GAVRILOVA E, GOUPIL G, DAVIS B, et al. On the key role of Cu on the oxidation behavior of Cu-Ni-Fe based anodes for Al electrolysis [J]. *Corrosion Science*, 2015, 101(12): 105-113.
- [27] HELLE S, PEDRON M, AOSSULI B, et al. Structure and high-temperature oxidation behaviour of Cu-Ni-Fe alloys prepared by high-energy ball milling for application as inert anodes in aluminium electrolysis [J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(10): 3348-3355.
- [28] GOUPIL G, HELLE S, DAVIS B, et al. Anodic behavior of mechanically alloyed Cu-Ni-Fe and Cu-Ni-Fe-O electrodes for aluminum electrolysis in low-temperature  $KF-AlF_3$  electrolyte [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 112: 176-182.
- [29] LIU Y, ZHANG Y, WANG W, et al. The effect of La on the oxidation and corrosion resistance of  $Cu_{52}Ni_{30}Fe_{18}$  alloy inert anode for aluminum electrolysis [J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2018, 43(11): 6285-6295.
- [30] LIU Y, CHSI D, WANGW, et al. Influences of heat treatment on the oxidation and corrosion behavior of Cu-Ni-Fe inert anodes for aluminium electrolysis [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 832(8): 1-11.
- [31] JALOLVAND V, MOHAMMADKHANI S, ETTOUIL F B, et al. The effect of bond coat on the high-temperature behavior of HVOF-sprayed (Co,Ni)O coating on Cu-Ni-Fe anodes [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022: 128576.
- [32] KHRAMOV A P, KOVROV V A, ZAIKOV Y P, et al. Anodic

- behaviour of the  $\text{Cu}_{82}\text{Al}_8\text{Ni}_5\text{Fe}_5$  alloy in low-temperature aluminium electrolysis [J]. *Corrosion Science*, 2013, 70(5): 194–202.
- [33] D Cao, MA Y, SHI Z, et al. Corrosion behavior of Fe–Ni alloys in molten  $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  salts at 700 °C [J]. *Corrosion Science*, 2019, 156(8): 32–43.
- [34] Dao Cao, Zhongning SHI, Dong SHI, et al. Electrochemical oxidation of Fe–Ni alloys in cryolite-alumina molten salts at high temperature [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, 166(4): E87–E96.
- [35] CAO D, MA Y, SHI Z, et al. Performance of protective oxide films on Fe–Ni alloy anodes in molten  $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  salts at 700 °C [J]. *Electrochimica Acta*, 2020 :136275.
- [36] GUAN P, LIU A, SHI Z, et al. Corrosion Behavior of Fe–Ni–Al Alloy Inert Anode in Cryolite Melts [J]. *Metals-Open Access Metallurgy Journal*, 2019, 9(4): 1–13.
- [37] WEI W, GENG S, WANG F. Evaluation of Ni–Fe base alloys as inert anode for low-temperature aluminium electrolysis [J]. *材料科学技术(英文版)*, 2022, 107: 216–226.
- WEI W, GENG S, WANG F. Evaluation of Ni–Fe base alloys as inert anode for low-temperature aluminium electrolysis [J]. *Journal of Materials Science & Technology (English Edition)*, 2022, 107: 216–226.
- [38] HELLE S, BRODU B, DAVIS B, et al. Influence of the iron content in Cu–Ni based inert anodes on their corrosion resistance for aluminium electrolysis [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(10): 3248–3253.
- [39] 刘丹, 柴登鹏, 刘英, 等. NaF 含量对惰性阳极在低温电解质中电化学性质的影响 [J]. *轻金属*, 2019(11): 29–32.
- LIU Dan, CHAI Dengpeng, LIU Ying, et al. Effect of NaF content on the electrochemical properties of inert anodes in low temperature electrolytes [J]. *Light Metals*, 2019(11): 29–32.
- [40] MOHAMMADKHANI S, JALILVAND V, DAVIS B, et al. High-temperature behaviour of HVOF (Co, Ni)O coated Cu–Ni–Fe anodes [J]. *Corrosion Science*, 2021, 189:1–8.
- [41] 刘宝刚.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基陶瓷的导电和熔盐腐蚀行为研究 [D]. 长沙:中南大学, 2011:81–87.
- LIU Baogang. Conductivity and molten salt corrosion behavior of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -based ceramics [D]. Changsha: Central South University, 2011: 81–87.
- [42] 王兆文, 罗涛, 高炳亮, 等. 大型铁酸镍基金属陶瓷惰性电极电解腐蚀研究 [J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2004, 25(10): 991–993.
- WANG Zhaowen, LUO Tao, GAO Bingliang, et al. Research on electrolytic corrosion of large nickel ferrite-based cermet inert electrodes [J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science Edition*, 2004, 25(10): 991–993.
- [43] XI Jinhui, XIE Y J, YAO G C, et al. Effect of additive on corrosion resistance of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ceramics as inert anodes [J]. *中国有色金属学会会刊:英文版*, 2008, 18(2):356–360.
- XI Jinhui, XIE Y J, YAO G C, et al. Effect of additive on corrosion resistance of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ceramics as inert anodes [J]. *Journal of China Nonferrous Metals Society: English Edition*, 2008, 18(2): 356–360.
- [44] 杜金晶, 王斌, 姚广春, 等. 不同烧结条件下  $\text{V}_2\text{O}_5$  对  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基惰性阳极结构和性能的影响 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2016(6): 62–66,79.
- DU Jinjing, WANG Bin, YAO Guangchun, et al. Effects of  $\text{V}_2\text{O}_5$  on the structure and properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -based inert anodes under different sintering conditions [J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2016(6): 62–66,79.
- [45] 薛济来, 邱竹贤. 铝电解用  $\text{SnO}_2$  基惰性阳极的制备及其性能 [J]. *东北工学院学报*, 1984(2): 107–115, 162–163.
- Xue Jilai, Qiu Zhuxian. Preparation and properties of  $\text{SnO}_2$ -based inert anodes for aluminum electrolysis [J]. *Journal of Northeast University of Technology*, 1984(2): 107–115, 162–163.
- [46] 蔡祺夙, 刘业翔.  $\text{SnO}_2$  基惰性阳极在  $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$  熔液中腐蚀行为的研究 [C]. //全国第六届冶金过程物理化学学术年会. 北京:中国金属学会冶金过程物理化学学会, 1986: 100–108.
- CAI Qisu, LIU Yexiang. Study on the corrosion behavior of  $\text{SnO}_2$ -based inert anode in  $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$  melt [C]. // The 6th National Academic Annual Conference on Physical Chemistry of Metallurgical Processes. Beijing: Chinese Society for Metals Metallurgical Process Physics Chemical Society, 1986: 100–108.
- [47] XIAO H, THONSTAD J, ROLSRTH S, et al. The solubility of  $\text{SnO}_2$  in  $\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  melts [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1995, 49: 96–102.
- [48] YANG J H, THONSTAD J. On the behaviour of tin-containing species in cryolite-alumina melts [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1997, 27(4): 422–427.
- [49] 王化章, J THONSTAD. 二氧化锡基惰性阳极的耐腐蚀性研究 [J]. *有色金属*, 1990(3): 54–58.
- WANG Huazhang, J Thonstad. Study on corrosion resistance of tin dioxide-based inert anode [J]. *Nonferrous Metals*, 1990(3): 54–58.
- [50] 张晓顺, 邱竹贤, 翟秀静, 等.  $\text{SnO}_2$  基惰性阳极熔盐电解测试 [J]. *有色矿冶*, 2005, 21(6): 36–38.
- ZHANG Xiaoshun, QIU Zhuxian, ZHAI Xiujing, et al. Electrolysis test of  $\text{SnO}_2$ -based inert anode molten salt [J]. *Nonferrous Mining and Metallurgy*, 2005, 21(6): 36–38.
- [51] TIAN Z L, GUO W C, LAI Y Q, et al. Effect of sintering atmosphere on corrosion resistance of Ni/( $\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO}$ ) cermet inert anode for aluminum electrolysis [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(11): 2925–2929.
- [52] 陈端.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  基金属陶瓷在  $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{K}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3$  熔体中电解腐蚀及表面耐蚀层研究 [D]. 长沙:中南大学, 2012:

- 11 - 16.
- CHEN Duan. Study on the electrolytic corrosion and surface corrosion-resistant layer of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -based cermet in  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{K}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$  melt [D]. Changsha: Central South University, 2012: 11 - 16.
- [53] GRAY P T. Corrosion and passivation of cermet inert anodes in cryolite-type electrolytes [J]. Springer International Publishing, 2016: 1082 - 1093.
- [54] FENG L C, SHAO W Z, ZHEN L, et al.  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  cermet as a candidate inert anode for Al production [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2010, 4(5): 453 - 462.
- [55] FENG L C, XIE N, SHAO W Z, et al. Exploring  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  cermet as a partially inert anode to produce aluminum in a sustainable way [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 610: 214 - 223.
- [56] HE H B, XIAO H N, ZHOU K C. Effect of additive BaO on corrosion resistance of  $x\text{Cu}/(10\text{NiO} - \text{NiFe}_2\text{O}_4)$  cermet inert anodes for aluminum electrolysis [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals (English version), 2011, 21(1): 102 - 108.
- [57] LIU J Y, ZHI-YOU L I, TAO Y Q, et al. Phase evolution of 17 (Cu - 10Ni) - ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - 10\text{NiO}$ ) cermet inert anode during aluminum electrolysis [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(3): 566 - 572.
- [58] 黄有国, 李庆余, 王红强.  $5\text{Cu}/(\text{NiFe}_2\text{O}_4 - 10\text{NiO})$  金属陶瓷惰性阳极低温电解腐蚀研究 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2010(6): 46 - 49.
- HUANG Youguo, LI Qingyu, WANG Hongqiang. Research on low temperature electrolytic corrosion of  $5\text{Cu}/(\text{NiFe}_2\text{O}_4 - 10\text{NiO})$  cermet inert anode [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2010(6): 46 - 49.
- [59] HE H B, WANG Y, LONG J J, et al. Corrosion of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - 10\text{NiO}$ -based cermet inert anodes for aluminium electrolysis [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals (English version), 2013, 23(12): 3816 - 3821.

## Research progress of corrosion process of inert anode in molten electrolyte for aluminum electrolysis

XIU Meng<sup>1</sup>, LIU Jianhua<sup>1,2</sup>

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Inert anodes are an important research direction to keep primary aluminum production low-carbon, and in recent years, considerable progress has been made in the study of inert anode materials. By classifying inert anode materials, the possible corrosion reactions of different types (alloy anodes, oxide ceramic anodes and metal ceramic anodes) of inert anodes in molten salt electrolytes are reviewed, mainly exploring the chemical and electrochemical corrosion that occurs and the possible effects on the anode after corrosion. To clarify ways to increase the corrosion resistance of anodes or to reduce the corrosion rate of inert anodes in cryolite molten salt by inhibiting the corrosion reaction, the development of viable inert anodes in the aluminum electrolysis industry was promoted.

**Key words:** inert anode; aluminum electrolysis; corrosion resistance; corrosion mechanism; low carbon; molten salt electrolyte