

有色综述

引文格式:陈开斌,包生重,滕媛,等. 铝电解用惰性阳极材料及电解技术研究进展[J]. 中国有色金属,2024,53(6):59-68.

CHEN Kaibin, BAO Shengzhong, TENG Yuan, et al. Research progress on inert anode materials for aluminum electrolysis [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(6): 59-68.

铝电解用惰性阳极材料及电解技术研究进展

陈开斌^{1,2}, 包生重², 滕媛², 李劼¹, 李静², 石序², 马军义², 石梦寒²

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 湖南 长沙 410013; 2. 中铝郑州有色金属研究院有限公司, 河南 郑州 450041)

[摘要] 惰性阳极铝电解技术是未来铝工业持续低碳发展并实现碳中和目标的一项重要技术,惰性阳极材料是实现惰性阳极铝电解技术的核心之一。近年来,国内外学者对铝电解用惰性阳极材料进行了广泛研究,并取得了长足进展,本文着重整理分析了金属合金、NiFe₂O₄基金属陶瓷惰性阳极以及惰性阳极铝电解技术的最新研究进展,重点从烧结制备工艺优化、陶瓷相优化、金属相优化三个方面讨论了NiFe₂O₄基金属陶瓷惰性阳极材料性能提升的方法和研究现状,并阐明了NiFe₂O₄基金属陶瓷惰性阳极的导电机理和腐蚀机理。最后,归纳了当前惰性阳极材料研究中可以明确的重要结论,并认为采用竖式电极结构、金属陶瓷惰性阳极的铝电解技术是未来工业化的主要方向,研发需要解决的主要问题是提高惰性阳极的耐腐蚀性能,同时兼顾平衡力学性能(抗热震)和导电性能,陶瓷相优化将成为提高金属陶瓷耐腐蚀性和导电性的重点,金属相的优化目标是提高金属陶瓷抗热震性能以及配合陶瓷相在电解过程中形成动态致密的耐腐蚀膜层。

[关键词] 铝电解; 惰性阳极; 合金阳极; NiFe₂O₄基金属陶瓷; 耐腐蚀性能; 导电性能; 力学性能; 陶瓷相; 金属相

[中图分类号] TF812; TF803.2+7 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)06-0059-10
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.06.007

惰性阳极铝电解技术对促进铝电解行业绿色低碳高质量发展和实现碳中和战略目标有重要意义,目前已成为国际铝行业的研究热点。惰性阳极铝电解过程中,阳极产生气体为氧气,每生产1 t铝可产生0.89 t氧气。虽然惰性阳极条件下Al₂O₃的分解电压比炭阳极升高了约1 V,理论上吨铝将多消耗约3 000 kWh电^[1],但当采用竖式多室结构电解槽,

并使用水电等清洁能源电力时,将实现零碳排放,且有潜力实现能耗不高于炭阳极铝电解^[1-2]。

近年来,惰性阳极材料的研究取得了长足进展,已从实验室研究向工业应用研究拓展^[3-4],尽管惰性阳极铝电解技术暂时还没有成功商业化案例,但已有成果的积累将为惰性阳极铝电解技术的工业化提供有力支撑。本文着重总结了金属合金阳极、金属陶瓷阳极以及惰性阳极铝电解技术的最新研究进展,讨论NiFe₂O₄基金属陶瓷惰性阳极材料的优化方法和研究现状,并对未来惰性阳极材料的研究及应用进行展望。

1 惰性阳极材料研究进展

“惰性阳极”概念在Hall-Héroult工艺发明之初

[收稿日期] 2024-07-11

[第一作者] 陈开斌(1974—),男,甘肃武威人,博士研究生(在读),正高级工程师,研究方向为有色金属冶炼。

[通信作者] 包生重(1981—),男,硕士,高级工程师,研究方向为有色金属冶炼。

[基金项目] 中国铝业股份有限公司重大科技项目(中铝股份科发字[2022]455号)

便已被提出,但在近四十年才有了较快的发展。自20世纪80年代初以来,国内外各大铝业公司、研发机构及高校等均相继投入大量的资金和人力开展惰性阳极研究。惰性阳极材料的研究主要围绕金属合金阳极、金属氧化物陶瓷阳极以及金属陶瓷阳极这三大类开展^[5-6]。其中,金属氧化物陶瓷阳极由于其较低的导电性、高脆性、难与金属导杆连接等问题逐渐被放弃。

1.1 金属或合金阳极

金属或合金类惰性阳极由于具有较高的韧性和强度、良好的抗热震性和导电性、易于加工、与导杆连接方便等优点,曾经是重点研究方向之一^[7-8],但该类阳极在700℃以上熔盐中耐腐蚀性能差,膜层易脱落,导致电解运行不稳定,铝水杂质含量高。发展合金阳极的主要难题是降低阳极的腐蚀速率,研究工作集中在选择具有优良耐蚀性能的材料体系和开发适宜的低温电解工艺。合金阳极的研究主要集中在Cu-Al、Cu-Ni-Fe、Ni-Fe这三个体系上^[6-11]。

1.1.1 Cu-Al合金阳极

Cu-Al合金可在冰晶石熔体中形成含Al的氧化层,并与熔体中的 Al_2O_3 发生溶解和再生反应而形成独特的氧化层修复效应,这一特点一度使其成为业界的研究热点^[12-13]。该类合金阳极的核心问题是如何提高膜层稳定性及耐熔盐腐蚀的能力。有研究表明,提高电解质中 Al_2O_3 浓度或采用含有 Al_2O_3 颗粒的饱和电解质可降低Cu-Al阳极的腐蚀速率^[6,12-13];Cu的早期溶解是Cu-Al合金阳极腐蚀的主要原因,添加微量的Ni、Fe可提升 $CuAlO_2$ 氧化层的成膜速度^[6]。通过调控Cu-Al合金的微观结构、配合KF- AlF_3 低温电解质,在700℃左右开展电解试验,可以在一定程度提升合金的耐腐蚀性,但不能解决Cu-Al合金氧化膜层不稳定、腐蚀速率大、铝水中杂质元素超标的问题^[7,14]。此外,工业氧化铝在700℃左右的KF- AlF_3 熔盐中溶解性差,易沉淀,电流效率也难以提高。John Hryn等^[15]采用Cu-Al合金阳极和KF- AlF_3 熔盐在750℃、1000A、4V左右条件下电解24h,电流效率仅70%,且铝水杂质含量2.8%。此外,该熔盐渗透性较强^[16],对电解槽阴极及防渗保温材料破坏较大。

1.1.2 Cu-Ni-Fe合金阳极

Cu-Ni-Fe合金的氧化过程可以描述为:具有

较高迁移率的Cu优先扩散到阳极表面与氧气反应形成CuO氧化层,同时氧气向内扩散在贫Cu区与Ni和Fe反应,形成镍尖晶石 $NiFe_2O_4$ 氧化层^[17]。获得均匀结构的Cu-Ni-Fe合金并以适当的方法促进 $NiFe_2O_4$ 氧化层的形成和抑制Cu向外扩散是提高该类阳极耐腐蚀性能的关键^[11,18-19],通过均匀化热处理、成分优化、预氧化处理等手段均可以显著提高Cu-Ni-Fe合金的耐腐蚀性能。Liu等^[18]采用均质化热处理52%Cu-30%Ni-18%Fe合金阳极进行20A电解试验,相比同组分的铸态合金阳极,铝水总杂质含量从1.093%降低至0.672%,腐蚀速率从1.88cm/a降低至1.68cm/a。JUCKEN等^[19]对65%Cu-20%Ni-15%Fe合金进行了预氧化处理,在700℃、0.5A/cm²电流密度下持续电解20h后,原铝纯度达99.6%,阳极腐蚀率仅0.4cm/a。此外,有专利^[20-22]也报道了通过优化合金成分和采用表面处理方法(如等离子熔覆、等离子喷涂、电镀等),在合金表面构建一层氧化膜来提高合金材料的抗高温氧化和耐熔盐腐蚀性能。

1.1.3 Ni-Fe基合金阳极

由于Ni、Fe氧化物在冰晶石熔体中的溶解度较低,Ni-Fe基合金表现出相对较强的耐腐蚀性。研究表明,不同质量比的Ni-Fe合金表现出不同的氧化行为^[9,23]:对于富Fe合金,会形成由内到外的 $FeO/Fe_3O_4/Fe_2O_3$ 复合氧化层;对于富Ni合金,除具有同样三层复合氧化层外,氧化层中还有 $NiFe_2O_4$ 形成,可以大幅提高Ni-Fe合金的耐蚀性。FeO和 Fe_2O_3 氧化层本身具有较高的孔隙率、容易剥落,这导致Ni-Fe基合金阳极会不断被电解质和氧气侵蚀。因此,进一步抑制 Fe_2O_3 的形成和提高氧化层的稳定性以及相互间的结合强度是提高Ni-Fe合金耐腐蚀性的重要途径。

有研究者通过改变Ni与Fe的比例^[24-25]、引入Co^[25]、引入Al^[26]和引入稀土Y^[27]等方法来影响元素的扩散行为以调节氧化层的微观结构和成分,降低氧化层中 Fe_2O_3 的含量,促进致密尖晶石结构氧化层的形成,从而提高Ni-Fe基合金阳极的耐腐蚀性和抗氧化性。Simakov等^[24]发现当Ni-Fe合金阳极中的Ni含量>60%,在低分子比CR、低氧化铝浓度条件下电解,易呈现钝化现象。

Ni-Fe基合金阳极中尤为引人关注的是瑞士默泰克(Moltech)公司的德·诺拉(de Nora)合金阳

极^[8, 28],先后进行过4 kA和25 kA铝电解试验。据报道该25 kA试验槽电压为6.2 V,电流效率大于90%,外推阳极寿命大于1年^[28]。俄铝(UC Rusal)^[29]采用在真空炉中预氧化处理得Ni-Fe合金惰性阳极,拟开展惰性阳极铝电解槽的工业试验,但之后没有详细报道。

1.2 金属陶瓷阳极

美铝(Alcoa)在1980—1986年系统研究了以NiFe₂O₄基金属陶瓷为主的惰性阳极,公布了17% Cu-42.91% NiO-40.09% Fe₂O₃的惰性阳极(简称5324-17Cu)具有较好的导电性能和耐腐蚀性能^[30]。自此,因M/NiFe₂O₄在高温熔体中表现出优异的耐腐蚀性能,被认为是最有潜力的惰性阳极材料,其中陶瓷相一般为NiFe₂O₄+10NiO,金属相M为Cu、Ni、Fe为主的二元或三元合金。美国和中国的企业及科研单位也相继开展了M/NiFe₂O₄惰性阳极的相关试验研究,主要集中在烧结制备工艺优化、陶瓷相优化、金属相优化和导电、腐蚀机理等方面。

1.2.1 烧结制备工艺优化

M/NiFe₂O₄金属陶瓷惰性阳极的制备均采用粉末冶金技术。金属陶瓷惰性阳极制备以Alcoa的技术路线为代表^[30],如图1所示。

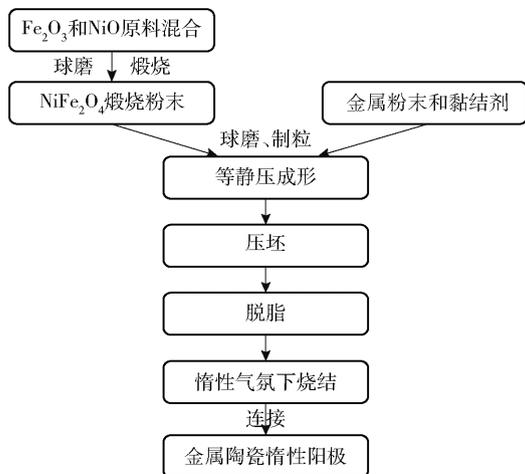


图1 金属陶瓷惰性阳极的代表性制备流程示意^[30]

Fig. 1 Typical preparation process of cermet inert anode^[30]

Alcoa研究了NiFe₂O₄基金属陶瓷的烧结温度、烧结气氛等制备工艺条件,探索了热压法制备工艺,认为烧结温度1 200~1 400℃、保温时间4~8 h、氧

分压10~20 Pa的惰性气氛有利于材料的烧结致密化,热压过程中石墨模具会还原阳极表面的陶瓷相,最终以冷压烧结为主。

高致密度和均匀微观结构能够有效提高金属陶瓷惰性阳极抗电解质熔体侵蚀的性能,因此通过优化烧结制备工艺,在不降低阳极导电性和抗热震性的基础上提高阳极的致密度、降低腐蚀速率是研究的重点方向。张啸等^[31]研究了烧结温度对14.11% Cu-2.89% Ni-12.45% NiO-70.55% NiFe₂O₄金属陶瓷材料性能的影响,在1 200℃时抗弯强度取得最大值。张刚^[32]研究了烧结气氛和烧结温度对NiFe₂O₄基金属陶瓷的金属相烧结溢出的影响,结果表明在弱氧化烧结气氛下可以解决烧结过程中金属相被氧化和陶瓷相离解的问题,同时适当提高烧结温度有利于金属陶瓷惰性阳极材料获得更高的致密度和导电率。陶玉强^[33]、马骏飞^[34]研究了Cu镀层和Ni镀层NiFe₂O₄颗粒构建金属网状结构NiFe₂O₄基惰性阳极的性能,结果抗热震性、韧性、常温导电性均大幅提高,但抗腐蚀性降低。

1.2.2 陶瓷相优化

M/NiFe₂O₄金属陶瓷的陶瓷相优化,主要是通过引入第二陶瓷相或氧化物掺杂,研究其对材料烧结致密化、显微结构、材料强度、导电性能、抗热震性能与耐蚀性能等方面的影响,从而获得最优的第二陶瓷相或掺杂氧化物的种类与含量。

众多研究表明,NiO是一种较好的第二陶瓷相,能够起到致密化烧结、提高耐腐蚀性的作用,且最佳添加比例为10%^[30, 35-36]。近年来,由于TiN低密度(约5.43 g/cm³)、高熔点(2 950℃)和优异的导电性(室温电阻率约10⁻⁵ Ω·cm)被作为第二陶瓷相引入NiFe₂O₄中,来增强其机械性能和导电性能^[37-38]。此外,专利^[39-40]称将抗高温熔盐腐蚀性、导电性较好的ZrB₂,分别部分或全部取代NiFe₂O₄可以改善金属相与陶瓷相的润湿性,在保证金属陶瓷导电性的基础上减缓腐蚀速率。

在NiFe₂O₄基金属陶瓷中掺杂的稀土氧化物主要有Yb₂O₃、Y₂O₃、CeO₂、Nd₂O₃等^[41-43]。适当少量的稀土元素可起到晶界净化、固溶强化、细晶强化、自增韧补强等作用。稀土氧化物一般易聚集在晶界处,当掺杂过量时,反而会阻碍材料的烧结致密化,以及导电、强度和耐蚀等综合性能。除稀土氧化物之外,BaO、CoO、CaO、MnO、TiO₂、V₂O₅、ZrO₂等^[44-50]

氧化物掺杂对材料显微结构与性能的影响与稀土氧化物类似。

1.2.3 金属相优化

金属相能改善金属陶瓷的力学性能和导电性,但过多的金属相会降低其耐腐蚀性。 $M/NiFe_2O_4$ 阳极的金属相优化,主要是研究金属相的组成、含量及加入形态对材料烧结致密化、力学、导电和熔盐腐蚀性能的影响。

金属 Cu、Ni、Fe、Ag 及其二元或三元合金均曾被作为金属相进行广泛研究^[51-54],由于 Ag 价格昂贵,目前金属相主流为 Cu、Ni、Fe 及其二元或三元合金。适量金属粉末的加入有利于 $NiFe_2O_4$ 基金属陶瓷烧结的原因主要有两方面:①烧结过程中金属相的轻微氧化降低了气氛中氧分压,加剧了 $NiFe_2O_4$ 相的失氧程度,加速陶瓷基体烧结过程中的扩散传质,特别是在材料内部;②陶瓷基体可能通过金属熔体来进行较快速的扩散传质。

往 Cu 中添加金属元素 Ni 可以改善 Cu 与陶瓷相的润湿性,提高金属相的熔点,通过该方法可以获得更高的致密度,该结论已被研究者广泛采用^[52]。采用适当成分的 Cu-Ni-Fe 三元合金作为金属相时,金属相的氧化产物会与陶瓷相作用构成动态膜层结构^[54]。杨文杰^[55]以 14% Fe-13% Ni-13% Cu 三元合金为金属相制备 $NiFe_2O_4$ 基金属陶瓷惰性阳极,开展了 1 000 h 的电解试验,平均工作电压 4.05 V,腐蚀速率为 0.99 cm/a,原铝杂质含量为 0.509%。

减少金属相的添加量可以获得腐蚀速率较低的金属陶瓷阳极,但金属陶瓷表面的金属相仍然会优先发生腐蚀。为了解决金属相优先腐蚀的问题,一些专利通过结构设计,将阳极设计成内部为金属相、外壳为陶瓷相的“夹心结构”^[56-57]或是从外到内陶瓷相含量逐渐降低、金属相含量逐渐升高的“梯度结构”^[58],能够充分发挥陶瓷相和金属相各自的优势,但是还需进一步工业试验的验证。

1.2.4 金属陶瓷阳极的导电机理

金属陶瓷的导电性能与其孔隙度、金属相分布以及陶瓷相的导电性能相关^[32,59]。对于 $NiFe_2O_4$ 基金属陶瓷,低孔隙度有利于提高其耐蚀性能,绝大多数 $NiFe_2O_4$ 基金属陶瓷的孔隙度 < 5%,此时影响金属陶瓷导电性能的因素主要有金属相的分布和陶瓷相的导电性能。

在金属相未形成网状结构以前,金属陶瓷的导电性能主要与陶瓷相的导电性能和金属相的分布有关,而金属相本身的导电性几乎没有影响^[60]。金属陶瓷中金属相的分布与金属相含量、粒度以及金属相与陶瓷相间的润湿性等因素相关。

对于陶瓷相, $NiFe_2O_4$ 是一个具有非化学计量体系和尖晶石结构的半导体材料,主要依靠局域化的电子在八面体位置的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 间跳跃而实现导电,材料导电性能的强弱受八面体位置 Fe^{2+} 浓度的影响, Fe^{2+} 浓度越高,材料的导电性能就越好。 Fe^{2+} 浓度主要受烧结气氛氧分压及固溶到 $NiFe_2O_4$ 中的其他价态离子的影响^[60-61]。保留 $NiFe_2O_4$ 尖晶石结构并且具有高的氧空位浓度是获得优异耐腐蚀性和导电性的关键,合理的氧分压以及烧结助剂,有利于促进材料的烧结致密化和陶瓷导电性能的提高^[62]。

1.2.5 金属陶瓷阳极的腐蚀机理

一般认为金属陶瓷材料中陶瓷相以化学腐蚀为主,其中化学腐蚀包含化学溶解、铝热还原等。金属相以电化学腐蚀为主,但在发生电化学腐蚀的同时,也有可能先被氧化后再化学溶解。金属相的优先腐蚀将使得阳极表层变得疏松,电解质易渗透到阳极内部引起阳极肿胀剥落而加快陶瓷相的化学腐蚀。关于金属陶瓷阳极腐蚀机理已有以下明确的研究结论。

1) 随金属相含量的升高,金属陶瓷耐腐蚀性能降低。如果金属相形成连通网络,金属相易发生持续的电化学腐蚀,从而降低金属陶瓷的耐腐蚀性能^[5]。

2) 高烧结密度可抑制金属相的优先腐蚀;电解初期金属相的优先腐蚀不可避免,阳极表面金属相的钝化处理有利于缓和金属相的优先腐蚀;当电流密度较大时,金属相优先腐蚀的速度与深度加大^[5]。

3) 陶瓷相的腐蚀速率随 Al_2O_3 浓度的降低而升高,随 AlF_3 浓度的升高而上升,随电解温度的降低而降低^[5,63-64]。

4) $NiFe_2O_4$ 基金属陶瓷中金属元素因腐蚀溶解进入铝水中的比例与其在阳极材料中的化学计量数不一致^[36,64]。

5) 电解过程中,金属陶瓷组元与电解质熔体的物质交换和反应、与新生氧的反应,可以改变金属陶

瓷表层的物质组成、阻塞金属相腐蚀溶解通道,抑制甚至阻止金属相的进一步腐蚀溶解^[5]。

2 惰性阳极铝电解技术进展

1992年Alcoa与雷诺兹(Reynolds)公司采用5324-17Cu惰性阳极,在6kA电解槽上进行扩大化试验,持续电解25d。该扩大化试验暴露的问题主要包括大尺寸阳极的抗热震性差、预热转移过程中电极开裂、导电杆损坏严重等,而且出现阳极电流分布不均匀、氧化铝沉积槽底、阴极电压增高等现象^[65]。后来,Reynolds公司在基于5324-17Cu组成的金属陶瓷阳极表面涂上CeO₂,阳极导电性增强,腐蚀速率进一步降低^[66],主要问题是阳极易开裂、腐蚀,高温氧化现象仍然突出、铝水中Fe等杂质元素超标等。

自20世纪90年代以来,国内也对NiFe₂O₄基金属陶瓷惰性阳极材料和电解技术进行了大量研究^[33-34,67]。2001—2013年期间,中铝郑州有色金属研究院联合中南大学与东北大学,进行了惰性阳极的研制并开展了4kA级和20kA级扩大化铝电解试验,主要问题在于阳极易出现开裂、铝水中杂质元素超标。昆明理工大学也开展了NiFe₂O₄基金属陶瓷惰性阳极研究以及电解试验^[68]。2013—2014年开展的电解试验中单个阳极尺寸为Φ34mm×21cm,重达102kg^[66],电解电流3000~3600A,连续开展500h,阳极未开裂和破碎,主要问题是铝水中Fe、Si含量超标。

2008—2015年中铝郑州有色金属研究院曾独立开展过惰性阳极铝电解技术的系统研究。期间,分别对Cu-Al、Cu-Ni-X、Ni-Fe金属合金阳极以及M/NiFe₂O₄金属陶瓷阳极进行了研究,并开展了20A、200A、20kA、40kA级电解试验检验,研究表明,在同等条件下(电解质体系、电解温度范围、200A级电解试验),金属合金阳极的电解性能差于M/NiFe₂O₄金属陶瓷阳极。主要研究结论如下所述。

1) Cu-Al合金阳极的主要问题是膜层不稳定、易剥落、铝水杂质含量高、运行电压波动大,当电解温度升高至800℃以上后易出现灾难性腐蚀。

2) Cu-Ni-X合金阳极(X主要为Fe、Al以及少量的稀土元素)在电解过程运行电压比Cu-Al合金阳极平稳,但仍然存在膜层不致密、易开裂、剥落、铝

水杂质含量高、易出现局部腐蚀等问题。

3) Ni-Fe基合金与Cu-Ni-X基合金相比,大幅降低了Cu含量,适当增加了Fe、Co、La等金属元素含量。Ni-Fe基合金阳极耐腐蚀性好于Cu-Al和Cu-Ni-X合金阳极,在电解试验初期运行电压平稳,但在几十个小时或一百多小时后易出现钝化现象,即电压会快速升高至10V以上。Ni-Fe合金阳极的主要问题是膜层较厚、易开裂、铝水中Fe、Ni杂质含量高,阳极基体也会出现不同程度的坑蚀。

4) 期间针对金属合金阳极也开展过预氧化、NiFe₂O₄等离子喷涂等研究,耐腐蚀性会得到略微改善,但没能彻底解决问题。个别金属合金阳极试样,在20A级电解试验中(小于24h)可以获得90%以上电流效率,铝水杂质含量可以低于0.5%,但在200A级长时间(大于24h)电解试验中很难重现结果,都会出现明显腐蚀,铝水总杂质通常会在2%以上,甚至更高。

5) 相比金属合金阳极,M/NiFe₂O₄金属陶瓷阳极在电解试验中运行更加平稳、重现性好、运行寿命也大幅增长。在2014—2015年开展的40kA试验中^[69],M/NiFe₂O₄金属陶瓷阳极(竖式电极结构)平均寿命达到了3个月,平均腐蚀速率约20mm/a,阳极表面仍然光滑,如图2所示。该试验中M/NiFe₂O₄金属陶瓷阳极的主要问题是阳极开裂,铝水总杂质含量最低值仍在0.5%以上。提高M/NiFe₂O₄金属陶瓷阳极的耐腐蚀性、抗热震性能是下一步研究的重点。



图2 40kA电解试验中M/NiFe₂O₄金属陶瓷阳极运行3个月后的形貌

Fig. 2 Morphology of M/NiFe₂O₄ cermet anode after 3 months operation in 40 kA electrolysis test

2018年5月,加拿大政府、Alcoa、力拓和苹果公

司联合投资 1.88 亿加元成立了 Elysis(伊利希思)合资公司,开展无碳铝电解技术的研究,拟在 450 kA 电解槽上开展工业试验,并声称将于 2024 年实现商业化。Elysis 公司报道的无碳铝电解技术采用竖式电极结构,但并没有对阳极和阴极等细节进行披露,推测其采用金属陶瓷惰性阳极^[1]。最新报道显示,2024 年 7 月,Elysis 合资公司在加拿大魁北克省的阿维达(Arvida)铝冶炼厂,采用金属陶瓷惰性阳极和多室槽结构进行 100 kA 试验,计划安装 10 台,并计划 2030 年在 450 kA 槽上实现商业化^[70]。2020 年 6 月,UCRusal 宣布其在 140 kA 惰性阳极铝电解槽上实现巨大技术突破(铝水纯度 99%,电流效率 90%),并计划于 2021 年实现商业化;2024 年 9 月 UC Rusal 宣布其惰性阳极铝电解技术计划 2026 年实现工业化和规模化,并于 11 月 28 日宣布首次成功完成了使用惰性阳极参与的铝电解槽的预热和启动。2022—2023 年,浙江睿曦绿业先后在山西兆丰和江苏宿迁筹建 240 kA 和 200 kA 级惰性阳极铝电解工业试验,拟采用金属陶瓷惰性阳极和竖式电极结构;2024 年 12 月 3 日,睿曦绿业公司报道其成功启动 1 台 200 kA 惰性阳极铝电解槽,称已打通无碳铝电解技术工业化所有流程,目前该试验槽是国内成功启动的最大惰性阳极铝电工业试验槽。

3 结论及展望

3.1 结论

本文对惰性阳极材料以及惰性阳极铝电解技术研究现状进行了整理分析,基本可以明确以下几个结论。

1) 相比合金材料惰性阳极, NiFe₂O₄ 基金属陶瓷材料的耐蚀性优势显著,性能提升空间也较大。

2) NiFe₂O₄ 基金属陶瓷惰性阳极材料主流的成形工艺仍是模压或冷等静压,烧结则以常压烧结为主(包含液相烧结和活化烧结),烧结气氛多数采用弱氧化惰性气氛;金属相添加方式主要以金属粉混合添加为主,金属网状结构不利于抗腐蚀性能的提升。

3) NiO 可作为 NiFe₂O₄-M 金属陶瓷的第二陶瓷相,10% 的添加比例较佳;TiN 和 ZrB₂ 也可以作为第二陶瓷相适当加入;金属氧化物或稀土氧化物掺杂,一方面考虑其助烧结的作用,另一方面还要综合其对材料电导、力学、耐蚀性能的影响,添加量较小且

存在最佳值。

4) 采用适当成分的 Cu-Ni-Fe 三元合金作为金属相时,在电解过程金属相的氧化产物会与陶瓷相作用构成动态膜层结构,有利于提升 NiFe₂O₄-M 金属陶瓷的耐腐蚀性。

5) 在金属相未形成网状结构以前,金属陶瓷的导电性能主要由陶瓷相的导电性能和金属相的分布决定;保留 NiFe₂O₄ 尖晶石结构并且具有高的氧空位浓度是获得优异耐腐蚀性和导电性的关键。

6) M/NiFe₂O₄ 金属陶瓷阳极,在电解过程初期金属相的优先腐蚀不可避免,但降低金属相含量、提高烧结致密度、阳极表面预氧化、低电流密度、低温高氧化铝浓度,均有利于阻止金属相的优先腐蚀。

3.2 展望

尽管惰性阳极材料仍然存在较多问题,惰性阳极铝电解技术仍在向工业化迈进。惰性阳极工业化和惰性阳极材料的优化完善将并行推进。预计在 2030 年前后,国内外均会出现相对成功的惰性阳极铝电解工业化技术。竖式电极结构槽可以把电极面积增加 1 倍以上,能够弥补惰性阳极理论分解电压高的缺陷,在未来工业化应用中会更有优势。

根据当前惰性阳极材料以及惰性阳极铝电解技术的研究现状及主要结论,预计采用金属陶瓷惰性阳极的铝电解仍然是未来研发的重点。对于金属陶瓷惰性阳极材料来说,作者结合自身研究工作的主要成果,认为其未来的主要研究方向主要有以下几点。

1) 以提高耐腐蚀性能为中心,平衡力学性能(抗热震)和导电性能,使其能够生产出杂质达标的铝(纯度 ≥ 99.7%)或低杂质含量的铝,并且寿命长、不易开裂。

2) 陶瓷相优化将成为提高金属陶瓷耐蚀性和导电性的重点。

3) 金属相的主要作用以及金属相的优化目标不再是用来提高导电性,而是提高金属陶瓷抗热震性能以及配合陶瓷相在电解过程中形成动态致密的耐腐蚀膜层。

[参考文献]

- [1] 廖贤安,包生重,孙毅. 无碳铝电解技术评述[J]. 轻金属, 2019(3): 1-4.
LIAO Xianan, BAO Shegzhong, SUN Yi. Review on current major carbon-free aluminum reduction technology [J]. Light Metals, 2019(3): 1-4.

- [2] HE Y, ZHOU K C, ZHANG Y, et al. Recent progress of inert anodes for carbon-free aluminum electrolysis: a review and outlook [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(45):25272.
- [3] YASINSKIY A, SUZDALTSEV A, PADAMATA S K. Electrolysis of low-temperature suspensions: An update [C] // TMS-Light Metals 2020. San Diego, CA, 2020: 626–636.
- [4] PADAMATA S K, SINGH K, HAARBERG G M, et al. Review-primary production of aluminium with oxygen evolving anodes[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2023, 170(7): 073501.
- [5] 周科朝, 陶玉强. 铁酸镍基金属陶瓷惰性阳极材料的研究进展 [J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(10): 2418–2429.
- ZHOU Kechao, TAO Yuqiang. Research development of nickel ferrite based cermet inert anode materials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(10): 2418–2429.
- [6] 周科朝, 何勇, 李志友, 等. 铝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): 3010–3024.
- ZHOU Kechao, HE Yong, LI Zhiyou, et al. Research progress of inert anode materials and technology for aluminium electrolysis [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(11): 3010–3024.
- [7] YANG J H, HRYN J N, KRUMDICK G K. Aluminum electrolysis tests with inert anodes in $\text{KF}-\text{AlF}_3$ -based electrolytes [C] // TMS-Light Metals 2006. San Antonio, TX, 2006: 421–424.
- [8] KAENEL R, NORA D V. Technical and economical evaluation of the de Nora inert metallic anode in aluminum reduction cells [C] // TMS-Light Metals 2006. San Antonio, TX, 2006: 397–402.
- [9] CHAPMAN V, WELCH B J, SKYLLAS-KAZACOS M. Anodic behavior of oxidized Ni-Fe alloys in cryolite-alumina melts [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(3): 1227–1238.
- [10] HELLE S, BRODU B, DAVIS B, et al. Influence of the iron content in Cu-Ni based inert anodes on the corrosion resistance for aluminum electrolysis [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(10): 3248–3253.
- [11] SINGH K, GUNNARSSON G, MAGNUSSON J H, et al. Performance evaluation of low-temperature $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3$ electrolytes for aluminum electrolysis using vertical inert Cu-Ni-Fe alloy anodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2023, 170(11): 113507.
- [12] YASINSKIY A S, PADAMATA S K, POLYAKOV P V, et al. Electrochemical behavior of Cu-Al oxygen-evolving anodes in low-temperature fluoride melts and suspensions [C] // TMS-Light Metals 2020. San Diego, CA, 2020: 591–599.
- [13] PADAMATA S K, YASINSKIY A S, POLYAKOV P V. Anodic process on Cu-Al alloy in $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ melts and suspensions [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(5): 1419–1428.
- [14] 丁海洋, 卢世刚, 阚素荣, 等. 低温体系中铝电解用 Cu-Al 合金惰性阳极的研究 [J]. *功能材料*, 2009, 40(zk): 547–549.
- DING Haiyang, LU Shigang, QUE Surong, et al. Research on Cu-Al alloy inert anode for aluminium electrolysis in low-temperature system [J]. *Journal of Functional Materials*, 2009, 40(supplement): 547–549.
- [15] HRYN J, TKACHEV A O, SPANGENBERGER J. Initial 1 000 A aluminum electrolysis testing in potassium cryolite-based electrolyte [C] // TMS-Light Metals 2013. San Antonio, TX, 2013: 1289–1294.
- [16] BAO S Z, CHAI D P, LI X X, et al. Research on the penetration of a potassium-based electrolyte into dry barrier materials [C] // TMS-Light Metals 2018. Phoenix, AZ, 2018: 1353–1361.
- [17] 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: 105–113.
- [18] LIU Y, CHAI D P, WANG W, 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: 154848.
- [19] JUCKEN S, SCHAAL E, TOUGAS B, et al. Impact of a post-casting homogenization treatment on the high-temperature oxidation resistance of a Cu-Ni-Fe alloy [J]. *Corrosion Science*, 2019, 147(1): 321–329.
- [20] 耿树江, 伟伟, 高兴业. 一种镍铁基抗氧化及耐腐蚀合金惰性阳极材料: CN106906491A [P]. 2017-06-30 [2024-03-05].
- GENG Shuijiang, WEI Wei, GAO Xingye. A nickel iron based antioxidant and corrosion-resistant alloy inert anode material: CN106906491A [P]. 2017-06-30 [2024-03-05].
- [21] 杨建红, 刘英, 彭伟平, 等. 一种 Cu-Ni-Fe 基金属惰性阳极材料及其热处理方法: CN104073704B [P]. 2014-10-01 [2024-03-05].
- YANG Jianhong, LIU Ying, PENG Weiping, et al. A Cu-Ni-Fe based alloy inert anode material and its heat treatment method: CN104073704B [P]. 2014-10-01 [2024-03-05].
- [22] 汪的华, 汤迪勇, 尹华意. 一种多层膜结构高温熔盐电解惰性阳极及其制备与应用: CN103397345B [P]. 2013-11-20 [2024-03-05].
- WANG Dehua, TANG Diyong, YIN Huayi. A multi-layer film structure high-temperature molten salt electrolysis inert anode and its preparation and application: CN103397345B [P]. 2013-11-20 [2024-03-05].
- [23] CAO D, MA Y F, SHI Z N, 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: 32–43.
- [24] SIMAKOV D A, ANTIPOV E V, BORZENKO M I, et al. Nickel and nickel alloys electrochemistry in cryolite-alumina melts [C] // TMS-Light Metals 2007. Orlando, FL, 2007: 489–493.
- [25] CHAPMAN V, WELCH B J, SKYLLAS-KAZACOS M. High temperature oxidation behavior of Ni-Fe-Co anodes for

- aluminum electrolysis[J]. Corrosion Science, 2011, 53(9): 2815-2825.
- [26] KIM M, KANG J, KIM J, et al. Corrosion protection oxide scale formed on surface of Fe-Ni-M (M = Al, Cr, Cu) inert anode for molten salt electrolysis[J]. Materials, 2022, 15(3): 719.
- [27] 刘英, 张永安, 王卫, 等. 稀土 Y 对 Ni-Fe-Co-Cu 合金微观组织和高温氧化性能的影响[J]. 稀有金属, 2020, 44(1): 9-17.
- LIU Ying, ZHANG Yong'an, WANG Wei, et al. Influence of rare earth Y on microstructure and high temperature oxidation behavior of Ni-Fe-Co-Cu alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2020, 44(1): 9-17.
- [28] WELCH B J. Inert anodes-The status of the materials science, the opportunities they present and the challenges that need resolving before commercial implementation[C]//TMS-Light Metals 2009. San Francisco, CA, 2009: 971-978.
- [29] SIMAKOV D A, FROLOV A V, GUSEV A O. Development of inert anodes for electrolysis [C] // Proceedings of the second international congress non-ferrous Metal. Krasnoyarsk, 2010: 354-360.
- [30] WEYAND J D. Manufacturing processes used for the production of inert anodes[J]. Journal of Metals, 1985, 37(11): A38.
- [31] 张啸, 张志刚, 罗洪杰, 等. 烧结温度对 Cu-Ni-NiO-NiFe₂O₄ 金属陶瓷性能的影响[J]. 有色矿冶, 2019, 35(5): 25-29.
- ZHANG Xiao, ZHANG Zhigang, LUO Hongjie, et al. Effect of sintering temperature on properties of Cu-Ni-NiO-NiFe₂O₄ cermet[J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2019, 35(5): 25-29.
- [32] 张刚. Cu-Ni-NiFe₂O₄ 金属陶瓷的制备与性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004.
- ZHANG Gang. Preparation and properties of Cu-Ni-NiFe₂O₄ cermet[D]. Changsha: Central South University, 2004.
- [33] 陶玉强. 互穿网络结构铜合金-铁酸镍金属陶瓷的制备与性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- TAO Yuqiang. Preparation and properties of copper alloy-nickel ferrite cermets with interpenetrating structure[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [34] 马骏飞. 金属网状结构 NiFe₂O₄ 基惰性阳极的制备及性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2019.
- MA Junfei. Study on the preparation and characterization about NiFe₂O₄-based inert anode with metal network distribution[D]. Shenyang: Northeastern University, 2019.
- [35] LI J, LAI Y Q, ZHOU K C, et al. Preparation and preliminary testing of cermet inert anode for aluminum electrolysis [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2003, 13(3): 663-670.
- [36] 刘宝刚. NiFe₂O₄ 基陶瓷的导电和熔盐腐蚀行为研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- LIU Baogang. A study on conductivity and molten salt corrosion behavior of NiFe₂O₄ based ceramics [D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [37] WANG B, DU J J, GAO S K, et al. Sintering behavior and fracture morphology of NiFe₂O₄/nano-TiN ceramics synthesized under argon atmosphere[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2020, 29(12): 7971-7980.
- [38] ZHANG Z G, XU J R. Sintering kinetics and properties of NiFe₂O₄-based ceramics inert anodes doped with TiN nanoparticles [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2023, 20(1): 329-340.
- [39] 李志友, 张雷, 周科朝, 等. 一种铝电解用高耐蚀金属陶瓷惰性阳极材料及其制备方法: CN113186569B [P]. 2021-07-30 [2024-03-05].
- LI Zhiyou, ZHANG Lei, ZHOU Kechao, et al. A highly corrosion-resistant metal ceramic inert anode material for aluminum electrolysis and its preparation method: CN113186569B [P]. 2021-07-30 [2024-03-05].
- [40] 何汉兵, 曾婧. 一种 ZrB₂ 基金属陶瓷惰性阳极及其制备方法和应用: CN115947602B [P]. 2023-04-11 [2024-03-05].
- HE H B, ZENG J. A ZrB₂ based metal ceramic inert anode and its preparation method and application: CN115947602B [P]. 2023-04-11 [2024-03-05].
- [41] 陶玉强, 刘建元, 李志友, 等. Yb₂O₃ 或 Y₂O₃ 掺杂 Cu-(NiFe₂O₄-10NiO) 惰性阳极的导电性和耐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5): 1137-1144.
- TAO Yuqiang, LIU Jianyuan, LI Zhiyou, et al. Conductivity and corrosion resistance of 10Cu-(NiFe₂O₄-10NiO) inert anode doped Yb₂O₃ or Y₂O₃ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(5): 1137-1144.
- [42] 谭占秋. NiFe₂O₄ 基金属陶瓷材料的稀土掺杂研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- TAN Zhanqiu. Research on rare earth oxides doped NiFe₂O₄-based cermets[D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [43] 王昊, 周科朝, 李志友, 等. NiFe₂O₄-NiO 复合陶瓷的熔盐腐蚀行为[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2012, 17(2): 263-269.
- WANG Hao, ZHOU Kechao, LI Zhiyou, et al. Molten salt corrosion behavior of NiFe₂O₄-NiO composite ceramics [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2012, 17(2): 263-269.
- [44] HE H B, XIAO H N, ZHOU K C. Effect of additive BaO on corrosion resistance of xCu/(10NiO-NiFe₂O₄) cermet inert anodes for aluminum electrolysis[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(1): 102-108.
- [45] 吴海明, 李志友, 甘雪萍, 等. CoO 掺杂对 15(20Ni-Cu)/(NiO-NiFe₂O₄) 金属陶瓷导电性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2011, 16(2): 206-211.
- WU Haiming, LI Zhiyou, GAN Xueping, et al. Effect of CoO doping on electrical conductivity of 15(20Ni-Cu)/(NiO-NiFe₂O₄) based cermets [J]. Materials Science and Engineering of

- Powder Metallurgy, 2011, 16(2): 206–211.
- [46] LI J, ZHANG G, LAI Y Q, et al. Densification and sintering dynamics of 10NiO–NiFe₂O₄ composites doped with CaO[J]. Journal of Central South University of Technology, 2007, 14(5): 629–632.
- [47] XI J H, YAO G C, LIU Y H. Effect of additive V₂O₅ on sintering and corrosion rate of cermet inert anodes in aluminum electrolysis [C] // TMS-Light Metals 2006. Warrendale, PA, 2006: 479–483.
- [48] 席锦会, 姚广春, 刘宜宣, 等. 复合添加剂对金属陶瓷惰性阳极导电性的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2006, 27(3): 296–299.
- XI Jinhui, YAO Guangchun, LIU Yihan, et al. Effect of complex additive on conductivity of cermet inert anodes [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2006, 27(3): 296–299.
- [49] 华中胜, 姚广春, 龙秀丽, 等. ZrO_{2(f)}-NiFe₂O₄ 惰性阳极在冰晶石熔盐中的腐蚀行为[J]. 过程工程学报, 2012, 12(1): 166–171.
- HUA Zhongsheng, YAO Guangchun, LONG Xiuli, et al. Corrosion behavior of ZrO_{2(f)}-NiFe₂O₄ inert anode in cryolite molten salt [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2012, 12(1): 166–171.
- [50] 杨文杰, 贺柳青, 李静, 等. MnO 添加剂对 40(50Cu–Ni)–(NiFe₂O₄–10NiO) 金属陶瓷惰性阳极的影响[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(1): 178–182.
- YANG Wenjie, HE Liuqing, LI Jing, et al. Effect of MnO addition on 40(50Cu–Ni)–(NiFe₂O₄–10NiO) cermet inert anodes [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2017, 46(1): 178–182.
- [51] 赖延清, 张刚, 李劫, 等. 金属含量对 Cu–Ni–NiFe₂O₄ 金属陶瓷导电性能的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2004, 35(6): 880–884.
- LAI Yanqing, ZHANG Gang, LI Jie, et al. Effect of adding Cu–Ni on mechanical capacity and electrical conductivity of NiFe₂O₄-based cermets [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2004, 35(6): 880–884.
- [52] LAI Y Q, LI X Z, LI J, et al. Effect of metallic phase species on the corrosion resistance of 17M/(10NiO–NiFe₂O₄) cermet inert anode of aluminum electrolysis [J]. Journal of Central South University of Technology, 2006, 13(3): 214–218.
- [53] 席锦会, 姚广春, 刘宜宣, 等. Ag 含量对 NiFe₂O₄ 基金属陶瓷惰性阳极性能的影响[J]. 功能材料, 2006, 37(6): 880–882.
- XI Jinhui, YAO Guangchun, LIU Yihan, et al. Effect of content of Ag on properties of inert anodes of NiFe₂O₄-based cermet [J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(6): 880–882.
- [54] MEYER P, MASSOT L, GIBLARO M, et al. Electrochemical degradation mechanism of a cermet anode for aluminum production [J]. Materials Sciences and Applications, 2019, 10(9): 614–629.
- [55] 杨文杰. 基于工业化铝电解惰性阳极材料的制备与耐蚀性能优化[D]. 长沙: 中南大学, 2017.
- YANG Wenjie. Preparation and optimization of corrosion resistance of inert anode materials based on industrial aluminum electrolysis [D]. Changsha: Central South University, 2017.
- [56] C·巴赛尔埃米, S·布韦, A·加百利, 等. 用于制备惰性阳极的电极材料及其用途: CN106488998B [P]. 2017–03–08 [2024–03–05].
- BARTHELEMY C, BOUVET S, GABRIEL A, et al. Electrode materials and use thereof for the manufacture of an inert anodes: CN106488998B [P]. 2017–03–08 [2024–03–05].
- [57] 张刚, 杨建红, 李冬生, 等. 一种陶瓷外壳与合金内芯的铝电解惰性阳极的制备方法: CN104047030B [P]. 2014–09–17 [2024–03–05].
- ZHANG Gang, YANG Jianhong, LI Dongsheng, et al. Preparation method of aluminum electrolytic inert anode with ceramic shell and alloy core: CN104047030B [P]. 2014–09–17 [2024–03–05].
- [58] 周科朝, 张雷, 李志友, 等. 一种铝电解用梯度金属陶瓷惰性阳极材料: CN113186568B [P]. 2021–07–30 [2024–03–05].
- ZHOU Kechao, ZHANG Lei, LI Zhiyou, et al. A gradient metal ceramic inert anode material for aluminum electrolysis: CN113186568B [P]. 2021–07–30 [2024–03–05].
- [59] 田忠良, 赖延清, 李劫, 等. NiFe₂O₄ 基金属陶瓷的电导率 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2005, 10(2): 110–115.
- TIAN Zhongliang, LAI Yanqing, LI Jie, et al. Electrical conductivities of NiFe₂O₄ based cermets [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2005, 10(2): 110–115.
- [60] 周涛, 周科朝, 李志友. NiFe₂O₄/NiFeCuAlSn 金属陶瓷的导电性能 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2006, 11(3): 168–171.
- ZHOU Tao, ZHOU Kechao, LI Zhiyou. Conductivity of NiFe₂O₄/NiFeCuAlSn cermets [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2006, 11(3): 168–171.
- [61] LIU B G, ZHAN G L, ZHOU K C, et al. Electrical conductivity and molten salt corrosion behavior of spinel nickel ferrite [J]. Solid State Sciences, 2011, 13(8): 1483–1487.
- [62] CONDOLF C, GABRIEL A, PISCH A, et al. Thermodynamic sintering and microstructure of nickel ferrite based material [J]. Advances in Science and Technology, 2006, 45: 45–54.
- [63] THONSTAD J, OLSEN E. Cell operation and metal purity challenges for the use of inert anodes [J]. JOM-Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 2001, 53(5): 36–38.
- [64] 何汉兵. NiFe₂O₄–10NiO 基陶瓷的致密化、导电和腐蚀性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- HE Hanbing. Study on densification, conductivity and corrosion properties of NiFe₂O₄–10NiO based ceramics [D]. Changsha:

Central South University, 2009.

[65] ALCORN T R, TABEREAUX A T, RICHARDS N E, et al. Operational results of pilot cell test with cermet inert anodes [C] // TMS-Light Metals 1993. Denver, CO, 1992: 433 - 445.

[66] 王飏, 梁风, 戴永年, 等. 铝电解惰性阳极的研究现状和未来发展预测 [J]. 轻金属, 2018, (12): 30 - 34.

WANG Biao, LIANG Feng, DAI Yongnian, et al. The progress and development forecast of inert anode for aluminum electrolysis [J]. Light Metals, 2018, (12): 30 - 34.

[67] TIAN Z L, LAI Y Q, LI Z Y, et al. Cup-shaped functionally gradient NiFe₂O₄-based cermet inert anodes for aluminum reduction [J]. JOM, 2009, 61(5): 34 - 38.

[68] WANG B, LIANG F, WANG Y, et al. Pilottest of aluminum

electrolysis by the NiFe₂O₄ - M inert anode [M]. Berlin: Springer International Publishing, 2016: 429 - 431.

[69] 马军义, 李昌林, 侯光辉, 等. 新材料在大型铝电解槽节能降碳技术中的应用与展望 [J]. 绿色矿冶, 2024, 40(2): 41 - 45, 72.

MA Junyi, LI Changlin, HOU Guanghui, et al. Application and prospect of new materials in energy saving-carbon reducing technology of large aluminum electrolysis cell [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(2): 41 - 45, 72.

[70] SAMUEL S, MONA H, ASBJØRN S, et al. Sustainability of different aluminium production technologies [C] // TMS-Light Metals 2024. Windermere, FA, 2024: 696 - 702.

Research progress on inert anode materials for aluminum electrolysis

CHEN Kaibin^{1,2}, BAO Shengzhong², TENG Yuan², LI Jie¹, LI Jing², SHI Xu², MA Junyi², SHI Menghan²

(1. College of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410013, China;

2. Zhengzhou Non-ferrous Metals Research Institute Co., Ltd., CHINALCO, Zhengzhou 450041, China)

Abstract: Aluminum electrolysis technology with inert anode is an important technology for the sustainable low-carbon development of the future aluminum industry and for achieving the strategic goal of carbon neutrality. Inert anode material is one of the core for achieving inert anode aluminum electrolysis technology. In recent years, domestic and foreign scholars have conducted extensive research on inert anode materials for aluminum electrolysis and made significant progress. The latest research progress of metal alloy, NiFe₂O₄ based cermet anodes, and inert anode aluminum electrolysis technology were focused on in this article. The optimization methods and research status of NiFe₂O₄ based cermet materials were discussed from three aspects: sintering and preparation process optimization, ceramic phase optimization, and metal phase optimization. The conductive and corrosion mechanisms of NiFe₂O₄ based cermet anodes were also elucidated. Finally, important conclusions that can be clarified from the current research were summarized, and it was believed that aluminum electrolysis technology using vertical electrode structures and metal ceramic inert anodes is the main direction for future industrialization. The main problem that needs to be solved in research and development is to improve the corrosion resistance of inert anodes while balancing mechanical properties (thermal shock resistance) and conductivity. Ceramic phase optimization will focus on enhancing the corrosion resistance and conductivity of metal ceramics. The optimization goal of metal phases is to improve the thermal shock resistance of metal ceramics and form a dynamic and dense corrosion-resistant film layer during the electrolysis process in conjunction with ceramic phases.

Key words: aluminum electrolysis; inert anode; alloy anode; NiFe₂O₄ based cermet anode; corrosion resistance; conductivity; mechanical properties; ceramic phase; metal phase