



铝电解惰性阳极材料技术研究进展

周科朝, 何 勇, 李志友, 沈 廷, 张 雷

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 惰性阳极铝电解技术是未来铝工业持续低碳化发展并实现碳中和目标的关键技术, 近年来, 惰性阳极材料的研究取得了长足进展, 为其工业化应用的突破性进展创造了条件。本文通过综述铝电解惰性阳极材料近期研究进展, 重点关注合金阳极表面耐蚀层的生长机制、金属陶瓷组成与结构优化及阳极材料综合性能提升等研究方向, 系统对比了现有惰性阳极材料的导电性及耐蚀性能, 并对其未来发展趋势做出展望。

关键词: 惰性阳极; 铝电解; 金属阳极; 金属陶瓷

文章编号: 1004-0609(2021)-11-3010-14

中图分类号: TF111.52

文献标志码: A

引文格式: 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): 3010–3023. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42011

ZHOU Ke-chao, HE Yong, LI Zhi-you, et al. Research progress of inert anode materials and technology for aluminium electrolysis[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(11): 3010–3023. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42011

铝是第二大金属材料, 我国是世界上最大的铝产品生产国与消费国。2020 年我国原铝产量 3708 万 t, 占全球产量的 56.8%; 消费 3825 万 t, 约占全球消费量的 64%; 2020 年我国铝冶炼行业的碳排放总量约为 5 亿 t, 占有色金属行业总排放量的 76%, 占全国碳排放总量的 4.6 %。

目前, 国际通用的铝电解技术采用碳素阳极在高温熔盐中把氧化铝还原成原铝, 同时排放 CO_2 , 吨铝电耗约 1.3 万度, 消耗碳素材料约 0.4 t。惰性阳极铝电解技术生产原铝的过程中释放氧气, 没有 CO_2 、CO 等温室气体的排放; 如该技术实现全国推广应用, 按照 2020 年我国原铝产量规模折算, 每年可减少碳排放量约 6670 万 t, 节省优质炭素资源约 1480 万 t, 同时产生氧气 3320 万 t。因此, 惰性阳极铝电解技术是彻底变革铝电解行业的颠覆性技术, 是实现碳中和目标的核心战略性技术。

惰性阳极材料是惰性电极铝电解技术的核心

之一, 其材料类型主要涵盖陶瓷、合金及金属陶瓷三个体系, 近年来, 该领域的研究取得了长足的进步, 已逐步从实验室研究向工业应用研究拓展, 尽管还无法全面满足规模铝电解应用的需要, 但已有成果的积累将为该技术的工程应用突破不断提供有力的支撑。本文通过梳理 2010 年至 2020 年期间, 惰性阳极材料的研究进展情况, 对比评价各材料体系的导电性能和耐腐蚀性, 以期全面展示惰性阳极的研究现况和发展趋势。

1 惰性阳极材料的研究进展

1.1 合金体系

金属及合金类惰性阳极材料具有良好的综合力学性能、优异的导电性能和良好的抗热震能力, 且易于加工和导电连接, 而成为惰性阳极材料的研发重点, 但金属基合金材料在 700 °C 以上的耐熔盐

电解腐蚀性不足限制了其电解应用进程。因而,有关合金阳极材料的研究主要集中在 Cu-Al、Cu-Ni-Fe 及 Ni-Fe 等耐蚀体系上,其研究内容主要包括中低温环境中合金材料的氧化和腐蚀机理、表面耐蚀氧化层的形成机制、耐蚀结构的保持方法及电腐蚀行为等方面。

1.1.1 Cu-Al 合金

Cu-Al 合金可在冰晶石熔体中形成含 Al 氧化层,并与熔体中的 Al_2O_3 发生溶解和再生的反应而形成独特的氧化层修复效应,据此可有效延长阳极的使用寿命,这一特点使其成为业界的研究热点。研究发现,冰晶石熔体中的 Al_2O_3 浓度对主成分为 Cu_2O 和 CuAlO_2 的表面氧化层的溶解-再生平衡具有显著影响,增大 Al_2O_3 浓度有利于该类型氧化层的稳定保持和耐蚀性能的提高^[1-3]; PADAMATA 等^[4-5]研究含 Al_2O_3 颗粒的饱和电解质体系对 Cu-10Al 阳极的电解行为发现,阳极的极限电流密度、熔体与电极表面间的传质系数均会随着悬浊液中颗粒体积分数的增加而大幅降低,并指出 Cu-10Al 阳极在 $\text{CR}=1.4$, Al_2O_3 颗粒体积分数为 0.09 的悬浊体系中电解反应稳定,阳极电位在 2.5~3.2 V 之间,电流效率达 84.4%,并获得了纯度为 99.4% 的原铝。还有研究^[6]表明, Cu 的早期溶解是造成 Cu-Al 合金电极腐蚀的重要原因,因此通过合金元素优化来降低阳极腐蚀速率也是该类研究的重要方向,添加微量 Ni、Fe,可提升电极表面 CuAlO_2 氧化层的成膜速度; GLUCINA 等^[7]发现 90.25Cu-9.39Al-0.02Ni-0.10Fe 合金阳极经 970 °C、8 h 电解实验后,可在阳极表面获得厚度约为 500 μm 的稳定的富 Al 氧化层,且氧化层中 Cu 的含量较 Cu-10Al 阳极有所降低。

1.1.2 Cu-Ni-Fe 合金

Cu-Ni-Fe 合金的表面氧化层中含有 NiFe_2O_4 、NiO 等在冰晶石熔体中具有较强耐腐蚀性能的成分,使该类合金材料具有较好的抗氧化、抗氟化能力。研究发现,冰晶石熔体中 Cu-Ni-Fe 合金的氧化包含两个过程:一方面, O 向电极内扩散与 Ni、Fe 结合生成 NiFe_2O_4 ; 同时,电极内的 Cu 向外扩散形成 CuO 并向熔体中溶解,造成阳极的质量损失^[8]; 因此,以适当的方法促进 NiFe_2O_4 氧化层的形成和抑制 Cu 的向外扩散,均可起到提高阳极耐蚀性能的作用。

GALLINO 等^[9]通过均匀化热处理提高了 Cu-Ni-Fe 浇铸合金的成分均匀性,增大了 NiFe_2O_4 耐蚀层的成膜速率,从而使 Cu-Ni-Fe 合金阳极表面的熔体侵蚀区厚度较均匀化处理前降低了 1/3; JUCKEN 等^[10-11]对 65Cu-20Ni-15Fe 合金进行了预氧化处理,在合金表面获得了 NiFe_2O_4 预氧化层,该电极在 700 °C、0.5 A/cm^2 电流密度下持续电解 20 h 后,阳极的合金/氧化物界面上仅有少量 FeF_3 和 NiF_2 生成,熔体中的杂质含量大幅降低,原铝纯度达 99.6 %,阳极腐蚀率仅 0.4 cm/a ; LIU 等^[8]发现,掺杂 La 元素能够抑制 Cu 原子的向外迁移过程,从而促进 NiFe_2O_4 氧化层的生成,其中 La 掺杂量为 0.5%(质量分数)的 52Cu-30Ni-18Fe 惰性阳极在电解试验后其表面形成了超过 100 μm 厚的 NiFe_2O_4 耐蚀层(见图 1),经测试 850 °C 下阳极腐蚀率为 1.8~1.9 cm/a 。

1.1.3 Ni-Fe 合金

Ni-Fe 合金具有较强的抗高温氧化性,相较于 Cu 基合金也具有更好的熔体稳定性。研究认为, Fe-Ni 合金的电解腐蚀过程可分为几个阶段:首先, Fe 离子在电极表面聚集并达到临界浓度,形成初始

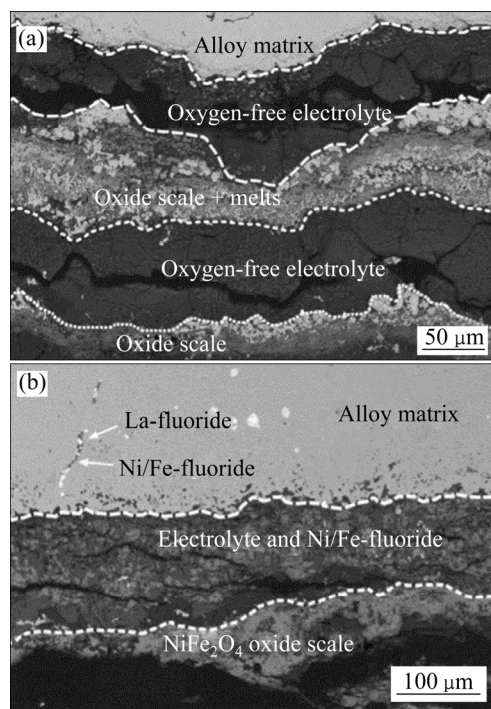


图 1 52Cu-30Ni-18Fe 合金阳极电解试验后腐蚀层的 SEM 像(850 °C, 0.75 A/cm^2 , 24 h)^[8]

Fig. 1 Cross-sectional SEM images of 52Cu-30Ni-18Fe anode after electrolysis (850 °C, 0.75 A/cm^2 , 24 h): (a) Without La; (b) With 0.5% La doped

的钝化膜;随后,熔盐界面处的FeO进一步被氧化形成 Fe_2O_3 层;最后,已形成的 Fe_2O_3 氧化膜在气泡的冲击下剥离,露出表面的部分金属相,阳极也在这一过程中不断被侵蚀^[12-13]。因此,Ni-Fe合金阳极材料的研究重点是从组份和结构上减少 Fe_2O_3 的生成、提高耐蚀层的结合强度和稳定性,以提高表面氧化膜的耐腐蚀性能。

研究发现,合适配比的Ni-Fe合金可以在表面获得含 Fe_2O_3 和 NiFe_2O_4 的复合氧化层结构,其比单纯的 Fe_2O_3 层更能抵御气泡的冲蚀,HUANG等^[14]和CHAPMAN等^[15]都对Fe-Ni合金阳极的氧化过程进行了研究,认为合金的氧化动力学遵循抛物线规律,镍含量在50%~60%之间的预氧化Ni-Fe合金阳极的氧化层中 NiFe_2O_4 的相对含量较高,使其具有更高的耐腐蚀能力。此外,添加Cu、Al等活泼金属,可在耐蚀层与合金间生成结合力强的过渡层,增加 NiFe_2O_4 氧化物的结合强度,进而提高材料的抗腐蚀性能^[16-17];另一方面,一些元素能抑制Fe离子向表面聚集,从而减少 Fe_2O_3 的产生,如CHAPMAN等^[18]发现Co含量为10%~30%的Ni-Fe-Co合金表面形成的氧化层中 Fe_2O_3 的含量很少;REZA等^[19]将预氧化处理后的Ni-11Fe-10Cu-15Cr-6Al合金阳极置于930℃的冰晶石熔体中进行了100 h的电解试验,发现氧化层中的主要成分为 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 以及NiO,其中的Cu、Fe总含量仅为0.68%(质量分数)。

1.2 氧化物陶瓷体系

SnO_2 和 NiFe_2O_4 类陶瓷在冰晶石熔体中溶解度小,电化学稳定性好,是备受关注的惰性阳极材料体系之一。然而,氧化物陶瓷的导电能力不足,限制了该类材料的应用, SnO_2 陶瓷在960℃下的电阻率为 $0.208\ \Omega\cdot\text{cm}$, NiFe_2O_4 在950℃下电导率仅有 $0.57\ \text{S/cm}$,而工业用预焙碳素阳极的电导率却可达 $200\ \text{S/cm}$ ^[20]。此外,陶瓷体系还存在抗热震性差、力学性能和焊接性能不佳的问题,使得氧化物陶瓷阳极的工业应用前景受限。

1.2.1 SnO_2 基陶瓷

SnO_2 在1035℃的 Na_3AlF_6 熔体中的溶解度只有0.08%(质量分数)^[21],而且,向 SnO_2 陶瓷中添加 Sb_2O_3 、CuO、ZnO、 Fe_2O_3 、 CeO_2 和 In_2O_3 等氧化物可改善 SnO_2 基陶瓷阳极的高温导电性能和材料

强度。ADLER^[22]向 SnO_2 中添加了1%(质量分数)的 Sb_2O_3 和2%(质量分数)的 Fe_2O_3 后,发现添加剂能够促进陶瓷材料的烧结过程,使陶瓷烧结坯密度提升了50%;添加了2% Sb_2O_3 和2%CuO(质量分数)的 SnO_2 基陶瓷材料的电导率可比纯 SnO_2 陶瓷高出4~6倍;VIRGIL^[23]使用 SnO_2 - Sb_2O_3 -CuO陶瓷阳极,在 $0.7\sim 0.8\ \text{A/cm}^2$ 的电流密度下进行了940~960℃的电解试验,发现使用 SnO_2 基陶瓷阳极时最小极间距可缩短至2~3 cm,从而使电流效率较相同测试条件下使用碳素阳极时提升了91.5%。尽管 SnO_2 的溶解度较低,但在电解过程中 Sn^{4+} 离子容易被还原成金属,导致原铝纯度控制困难。

1.2.2 NiFe_2O_4 基陶瓷

1990年,AUGUSTIN等^[24]证实了铁酸镍能有效抵抗高温氧化及冰晶石熔体的侵蚀,并指出 NiFe_2O_4 可作为耐腐蚀阳极材料。 NiFe_2O_4 的尖晶石型晶体结构具有离子键键能高、结构稳定且热膨胀系数小的特点,具有良好的抗冰晶石熔体腐蚀性能。MEYERA等^[25]对比了同为尖晶石晶体构型的 NiFe_2O_4 和 Fe_3O_4 在冰晶石熔体体系中的化学稳定性,发现熔体中的 Al^{3+} 更易向 Fe_3O_4 中扩散,取代 Fe^{3+} 离子并形成 FeAl_2O_4 ;而在 NiFe_2O_4 中,由于 Ni^{2+} 的存在占据了更大的空位体积,使 Al^{3+} 的扩散难度增大,因此在高温冰晶石熔盐中的化学稳定性更好。

当铝电解过程中产生的气泡无法及时排出并附着在电极表面时,会造成阳极表面局部电位增加,产生所谓的“阳极效应”,不仅破坏电解过程的稳定性,还会加速阳极的消耗。 NiFe_2O_4 阳极表面气泡的析出过程包括气泡成核、长大、合并、再次生长、迁移和逃逸几个阶段^[26],向 NiFe_2O_4 陶瓷中添加 V_2O_5 、 MnO_2 或 TiO_2 等氧化物助烧剂,能够提高烧结陶瓷的致密度和表面光洁度,使表面气泡析出速度更快,形成气泡尺寸更小,分布也更加均匀,从而有效降低阳极过电位和电极腐蚀速率;WANG等^[27]对 TiO_2 掺杂的 NiFe_2O_4 陶瓷基惰性阳极的电解行为进行了研究,并指出含有1.0% TiO_2 (质量分数)的 NiFe_2O_4 陶瓷惰性阳极在 $0.6\sim 1.2\ \text{A/cm}^2$ 的电流密度下电解时,电极过电位为 $0.17\sim 0.34\ \text{V}$,比碳素阳极低45%。

1.3 金属陶瓷体系

金属陶瓷阳极材料是一种由合金和氧化物陶

瓷构成的复合材料, 其中以镍铁尖晶石为陶瓷相的金属陶瓷阳极材料由 Alcoa 公司^[28-29]最先提出, 因其同时具备金属的导电能力和陶瓷的冰晶石熔体稳定性, 自诞生以来一直被认为是一种极具工程应用潜力的惰性阳极材料。

1.3.1 M/NiFe₂O₄ 金属陶瓷

M/NiFe₂O₄ 是目前发展较为成熟的金属陶瓷惰性阳极材料体系, 其中, 金属相以 Cu、Ni、Fe 及其二元或三元合金为主, 陶瓷相中则多采用 NiO 为添加剂。M/NiFe₂O₄ 金属陶瓷也具有形成表面致密耐蚀层的能力, 现有研究表明, 该耐蚀层是在金属相优先氧化、NiO 等添加剂的相转变以及熔体中 Al₂O₃ 在电极表面的沉积等现象的共同作用下形成的^[30]。因此, 通过合金相的组分设计、制备工艺的优化来提升金属陶瓷材料的耐蚀性能是近年来研究的重点方向。

Cu 主要用于提升金属陶瓷材料电导率, 但铜的初期氧化和溶解也是造成金属陶瓷腐蚀率增大的重要原因。为此, TAO 等^[31-32]制备了成分为 Cu-10Cu₂O/NiFe₂O₄-10NiO 的金属陶瓷, 发现掺杂 Cu₂O 与合金阳极的预氧化处理具有相似的机制, 能够在一定程度上降低 Cu 的早期侵蚀速率, 从而延长惰性阳极的使用寿命。通常, 采用合金作为金属相往往比使用纯 Cu 更能提高金属陶瓷阳极的耐腐蚀性能; 研究发现, 以 Cu-Ni 合金作为金属相时, 金属陶瓷表面形成多种具有尖晶石结构的致密氧化, 包括 FeAl₂O₄、NiAl₂O₄ 和 CuAl₂O₄ 等^[33-34]; 张啸等^[35]研究 (Cu-20Ni)/(NiFe₂O₄-10NiO) 金属陶瓷惰性阳极的电解腐蚀行为发现, 该材料在熔体中同时存在着化学腐蚀和电化学腐蚀两种机制, 当阳极电流密度逐渐增大时, 化学腐蚀速率逐渐降低而电化学腐蚀逐渐上升, 总的腐蚀速率则表现出先下降后上升的趋势, 其中电流密度为 0.8 A/cm² 时腐蚀率最小, 所得原铝中 Cu、Fe、Ni 的杂质总含量为 0.24%(质量分数)。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, MEYER 等^[36]指出, 在 (Cu-Ni-Fe)/(Ni_xFe_{3-x}O₄) 金属陶瓷的电解腐蚀行为中, Fe 有向陶瓷相中迁移的趋势, 当 Ni_xFe_{3-x}O₄ 尖晶石的成分趋于 $x=0.90$, 镍铁含量达到热力学的稳定平衡; 杨文杰^[37]认为, 14Fe-13Ni-13Cu/NiFe₂O₄ 金属陶瓷电解腐蚀过程所形成的表面氧化腐蚀结

构可分为三层(见图 2), 最外层为 10 μm 厚的电解质层, 向内为 50 μm 厚的电解质氧化物混合层, 再向内的 10 μm 厚度内, 金属相被 NiO 层包覆, NiO 包覆层可有效抵抗电解质的持续侵蚀, 该金属陶瓷阳极经 1000 h 电解后, 平均工作电压 4.05 V, 腐蚀率为 0.99 cm/a, 获得原铝杂质含量为 0.509%。

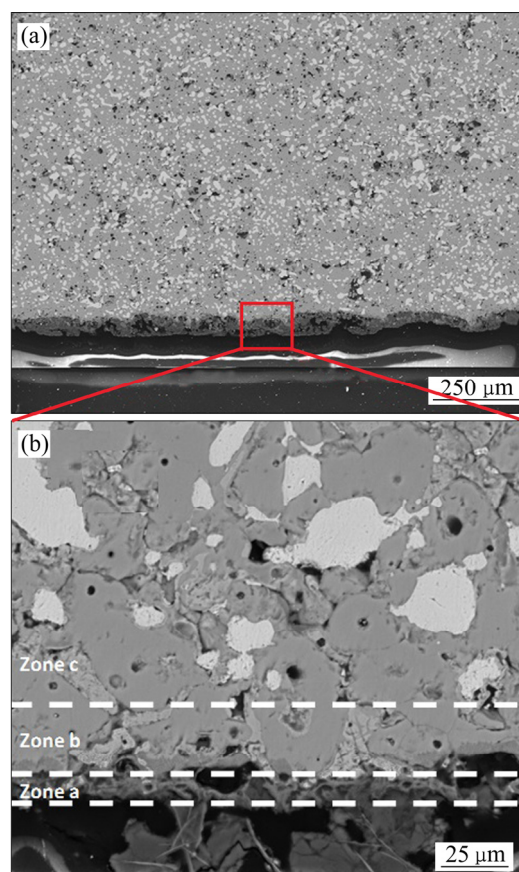


图 2 14Fe-13Ni-13Cu/NiFe₂O₄ 金属陶瓷阳极电解试验后腐蚀层的 SEM 像(820 °C, 0.5 A/cm², 1000 h)^[37]

Fig. 2 Cross-sectional SEM images of (14Fe-13Ni-13Cu)/NiFe₂O₄ anode after electrolytic (820 °C, 0.5 A/cm², 1000 h)^[37]: (a) Partly enlarged view; (b) Enlarged view of zone

1.3.2 Cu/Cu₂O 金属陶瓷

Cu/Cu₂O 金属陶瓷是一种半导体元件材料, 具有高温高电导率的优势, 且金属相只含有 Cu, 获得原铝中的杂质较为单一。冯立超等^[38-39]研究了 Cu/Cu₂O 的高温导电机理, 通过原位还原-热压烧结法制备出了孔隙率低于 3% 的 Cu/Cu₂O 金属陶瓷, 发现当 Cu 含量超过金属陶瓷的“导电渗流阈值”时, 体系的导电行为由半导体向良导体转变, 其中 Cu 含量为 20% 的金属陶瓷在 950 °C 时的电导率达到了 562 S/cm。FENG 等^[40]对 Cu/Cu₂O 金属陶瓷惰

性阳极在 960 °C 的 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔体中的高温腐蚀行为的研究发现, 阳极表面形成的腐蚀层的主要成分是 CuAlO_2 , 并指出腐蚀层是在电解早期快速形成的, 随着金属陶瓷中 Cu 含量的上升, 阳极腐蚀率显著提高, 其中 Cu 含量为 25%(质量分数)的金属陶瓷阳极的腐蚀率在 $1.5\sim 7.2 \text{ mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$ 之间, 获得的原铝中含有 6.3%(质量分数)的铜。尽管导电性能较好, 但 $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$ 金属陶瓷的特殊之处在于, 合金相中大量的 Cu 极易被熔体侵蚀, 原铝中的含 Cu 量较高, 目前, 采用 $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$ 金属陶瓷阳极只能进行含 Cu 铝合金的制备而难以获得纯度较高的原铝。

2 惰性阳极材料的性能差异

电解铝用阳极材料需要在 800~960 °C 的冰晶石熔体中稳定长期使用, 理想的惰性阳极材料应当满足以下要求^[41-43]: 1) 导电性能好, 阳极电流密度为 $0.6\sim 0.8 \text{ A}/\text{cm}^2$ 时, 工作电压稳定, 电极过电位不超过 0.5 V; 2) 具有高化学稳定性和耐蚀性, 能够抵抗高温电解质以及环境氧的腐蚀和电化学侵蚀, 有生成稳定耐蚀层的能力, 最大电流密度下电极腐蚀率应低于 10 mm/a ; 3) 综合力学性能好, 易加工,

易更换, 并需要具有良好的抗热冲击能力; 4) 易与导电杆进行连接; 5) 材料和制造成本低, 制造工艺环境友好。

当前, 惰性阳极材料尚无法全面满足上述要求, 其中导电性和耐蚀性是影响阳极使用寿命的重要因素, 一方面, 提高材料的导电性可降低槽电压, 降低能耗; 另一方面, 材料的耐腐蚀能力则直接决定了惰性阳极的消耗速度, 以及获得原铝的纯度。因此, 同时具有高电导率和低腐蚀率的特征是惰性阳极材料能够工程应用的前提。

通过综合近十年文献报道的部分惰性阳极的电解温度及其电导率数据, 形成了惰性阳极材料电导率对比分布图(见图 3), 该图在全面展示多种惰性阳极材料的电导率特性的同时, 可以发现合金阳极在导电性能方面优势显著, 合金类阳极材料 960 °C 时的电导率可达 $8000\sim 20000 \text{ S}/\text{cm}$, 而金属陶瓷的电导率处于 $10\sim 90 \text{ S}/\text{cm}$ 之间, 金属陶瓷材料电导率的最大值较纯 NiFe_2O_4 陶瓷提升了 224 倍。在金属陶瓷中, 尽管金属相的添加能够有效的提高金属陶瓷的电导率, 但基体陶瓷相的导电性能变化仍起决定作用。图 4 所示为惰性阳极材料的电导率随温度变化的趋势图。由图 4 可看出, 随着电解温度的提高, 金属的电导率下降明显, 说明合金类阳极更适

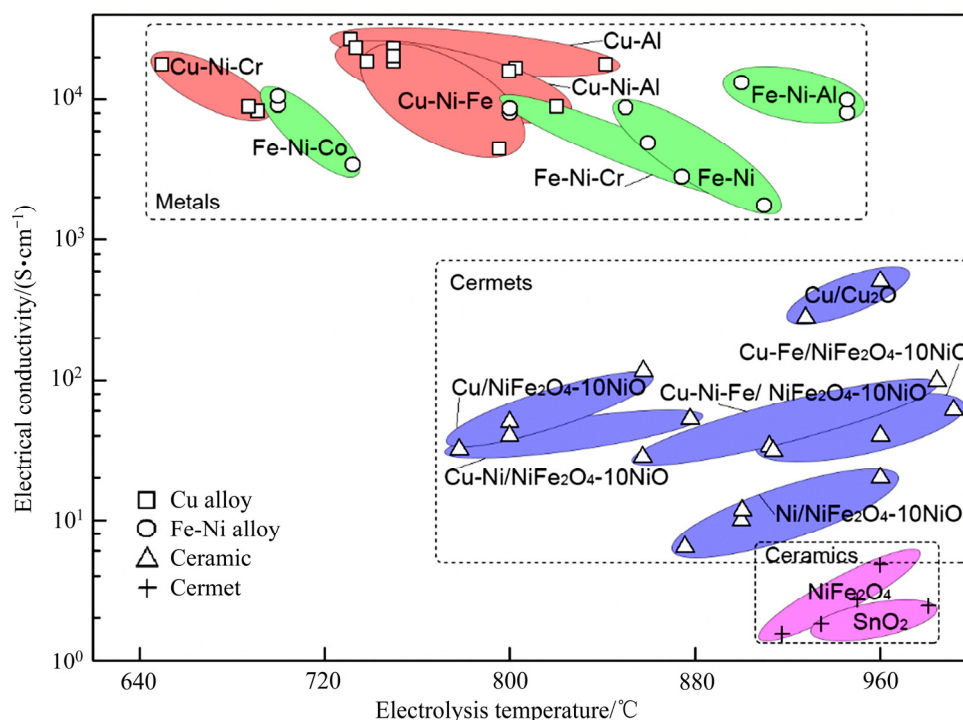


图3 惰性阳极材料电导率综合对比^[3, 5-9, 12, 15, 19-20, 23, 25, 27, 30, 32, 34, 36-38, 44-50]

Fig. 3 Comparison of electrical conductivity of different inert anode materials^[3, 5-9, 12, 15, 19-20, 23, 25, 27, 30, 32, 34, 36-38, 44-50]

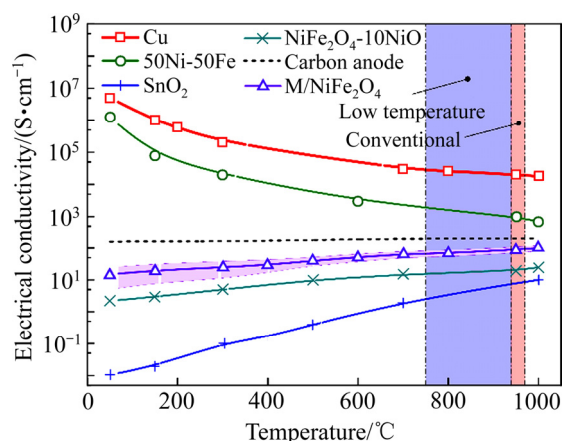


图 4 惰性阳极材料的电导率随温度的变化趋势^[20, 50]

Fig. 4 Variation trend of electrical conductivity of different materials with temperature^[20, 50]

于在低温条件下工作; SnO_2 和 NiFe_2O_4 陶瓷具有半导体材料的导电性质, $\text{M/NiFe}_2\text{O}_4$ 金属陶瓷整体上也呈现出这种负温度系数电阻效应, 因此, 金属陶瓷在传统铝电解工艺条件下的电导率高于低温电解时的数值, 这一特征使得金属陶瓷惰性阳极在直接替代传统 Hall 电解槽碳素阳极方面更具优势。

高温冰晶石熔体对阳极的侵蚀主要包括三个

方面: 一是高温环境下的新生氧的氧化; 二是阳极表面物质向熔体中的溶解和化学腐蚀; 三是电流作用下的电化学腐蚀。通过分析近十年文献报道中的部分惰性阳极的电解温度及其腐蚀率, 形成了各类惰性阳极材料腐蚀率对比分布图(见图 5)。分析图 5 数据发现, 合金阳极的腐蚀率远高于陶瓷及金属陶瓷阳极, 平均值是纯陶瓷的 200 多倍; 而金属陶瓷阳极很好的保留了陶瓷材料高耐蚀性的优点, 其中部分 $\text{Ni/NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO}$ 和 $\text{Cu-Ni-Fe/NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO}$ 金属陶瓷在 $800\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 下的腐蚀率可低于 20 mm/a 。合金阳极的腐蚀速率取决于 Cu 、 Fe 活性成分的氧化和侵蚀, 生成氧化膜的速率以及结合强度; 金属陶瓷在电解过程中的腐蚀速率, 主要由金属相的高温氧化和电腐蚀, 以及 NiFe_2O_4 基体陶瓷相的溶解两个过程决定, 其中金属相会优先发生氧化和侵蚀, 该过程在金属陶瓷的电腐蚀过程中起决定作用, 且随着电解温度的提高, 金属相的氧化及侵蚀速率提升。

综上所述可知, 金属陶瓷类材料的耐蚀性优势显著, 且性能调控手段方法丰富, 性能提升空间较大; 金属阳极的导电能力优异, 但其高温耐腐蚀性能不足, 很多合金体系仅在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以下电解时才具

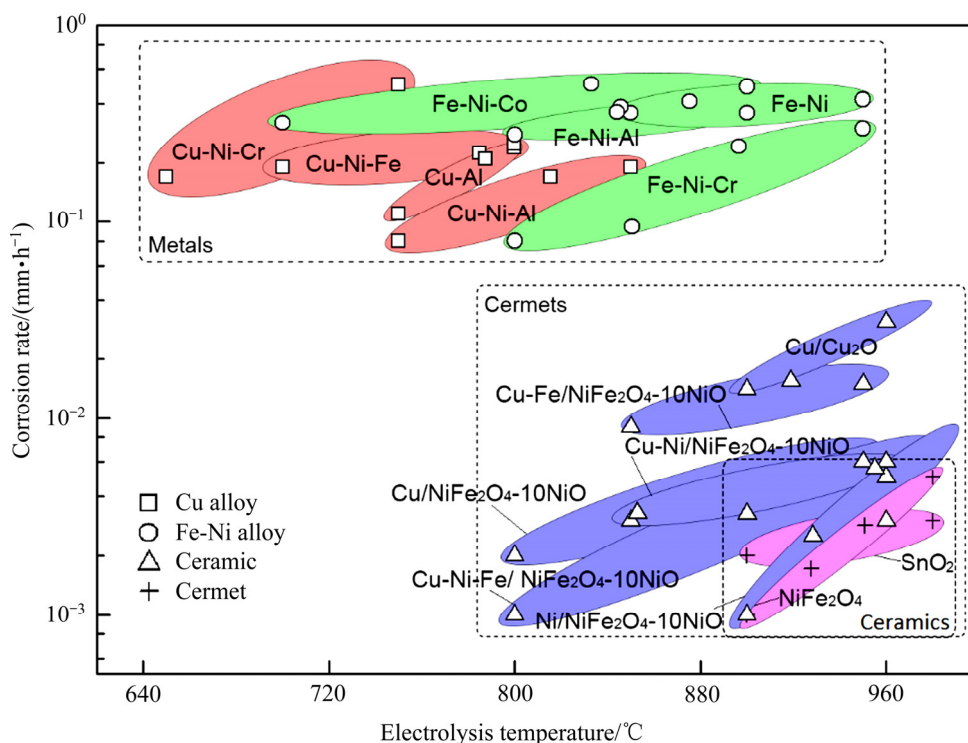


图 5 惰性阳极材料腐蚀率综合对比^[4-11, 15, 17-23, 26-27, 29-30, 32-37, 40, 48-51]

Fig. 5 Comparison of corrosion rate of different inert anode materials^[4-11, 15, 17-23, 26-27, 29-30, 32-37, 40, 48-51]

有低的腐蚀率。因而,金属陶瓷材料体系更具有应用推广前景,其研发需要以提高材料整体耐腐蚀性能为核心,从组分、结构、工艺等多角度出发,消除腐蚀率与电导率间的矛盾,逐步提升材料性能,以实现该材料体系的稳定电解应用。

3 惰性阳极技术应用研究进展

3.1 国外专利进展

2010年至2021年期间,Elysis、Alcoa、Rusal、Rio Tinto等企业公开的与惰性阳极铝电解技术相关的美国、俄国、欧洲及其他国家专利有40余项(CNKI检索),其中2015以后公开的专利数量占总发明量的71%,国别上欧洲专利的数量最多,占比为41.1%(见图6)。惰性阳极技术专利涉及阳极材料、电连接、电极排布、电解槽结构、电解槽热防护、喂料系统、气体回收等诸多领域,有超过1/5的专利与惰性阳极材料相关,且多为合金和金属陶瓷体系。其中,早年的合金阳极以Cu、Fe合金为主,通过添加Ni、Al等元素进行成分优化,并以铸造或粉末冶金工艺完成制备,如CA2075892A、US5006209A公开的Cu-Ni合金阳极,EP1244826A、CA2393429A等专利所述的预氧化Ni-Fe合金阳极,以及EP0783597A、US2007278107A、CA2524848A中的Fe-Cu-Ni合金阳极。金属陶瓷惰性阳极多采用 NiFe_2O_4 陶瓷为基体,通过粉末冶金工艺路线进行制备,如EP3161187B1、US20180073109A1及

US20170130351A1等专利中,均对尖晶石基金属陶瓷的成分和组成进行了详细的优选。此外,一些特殊复合结构的惰性阳极也被公开,如美国专利US5725744公开的一种将惰性阳极与可润湿阴极相结合的竖式双结构电极、US6562224A中的一种具有氧化物陶瓷外壳结构的Ni-Fe基合金阳极多层结构电极等。从发展趋势上来看,国外惰性阳极材料的专利数量在近些年来呈逐渐上升的趋势,说明上述企业正加快惰性阳极技术开发和研究的进程。

3.2 惰性阳极铝电解工业化应用研究现状

近三年来,随着全球降碳减排的呼声不断提高,发达国家迅速加大了惰性阳极技术的投入,称之为“无碳铝电解技术”的惰性阳极铝电解工业化研究取得了突破性进展^[52-57]。2018年5月,加拿大政府、美铝、力拓和苹果公司联合投资1.88亿加元成立了Elysis公司,开展金属陶瓷惰性阳极铝电解技术工业化研究,并声明将于2024年前建立起工业化级别的无碳铝生产路线;2019年12月,Elysis生产了第一批无碳铝,用于苹果手机外壳制备;2021年4月,Elysis公司宣布,将在加拿大魁北克Alma铝冶炼厂的450 kA电解槽末端安装工业惰性阳极电解槽原型,以证明该技术在工业运行环境中的有效性。与此同时,2021年4月,俄罗斯铝业集团宣布其140 kA新型惰性阳极电解槽实现了行业最低的碳排放,即每吨铝的二氧化碳当量低于0.01 t,该电解槽产能达1 t/d,铝纯度大于99%。上述进展显示,欧美国家在惰性阳极铝电解技术的工程化应用方面已取得突破性进展,并对惰性阳极铝电解核心技术、关键工艺和成套装备高度保密,构筑了系统的技术壁垒,其战略重要性可见一斑。

我国的惰性阳极研发起步于1990年代,基本与发达国家同步发展。迄今为止,包括中国铝业、中南大学、东北大学、郑州大学、贵州大学和昆明理工大学在内的诸多企业和高校均开展了惰性阳极技术的研究^[20, 35, 50-52]。如2011年,中南大学与中国铝业集团联合开展了金属陶瓷惰性阳极20 kA铝电解工程化试验^[20, 37, 50],这是国内首次中长期惰性阳极铝电解的可行性,获得了详实可靠的技术参数和丰富的操作经验。目前,我国惰性阳极技术仍

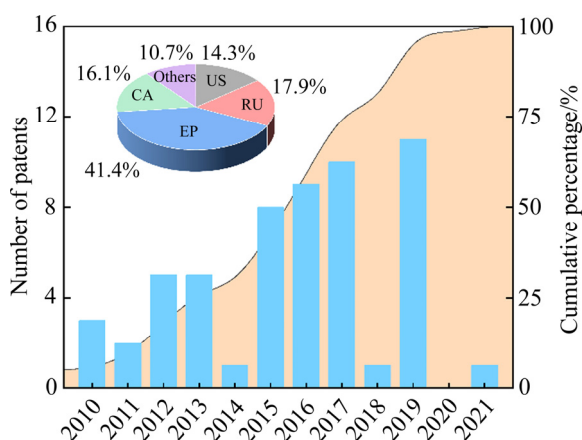


图6 2010~2021(6月)年惰性阳极技术海外专利数及国别比例

Fig. 6 Number and country ratio of overseas patents for inert anode technology, June in 2010–2021

表 1 近十年间公开的部分海外惰性阳极技术专利

Table 1 Some overseas patents on inert anode technology disclosed in last 10 years

Patent No.	Applicant	1st inventor	Publish date	Invention
EP3786314(A1)	ELYSIS LIMITED PARTNERSHIP	REED Susan M.	2021-03-03	Anode apparatus
EP3161187(B1)	ELYSIS LIMITED PARTNERSHIP	BARTHELEMY Christian	2019-09-11	Electrode material and use thereof for the manufacture of an inert anode
WO2019164920(A1)	LAM RESEARCH CORPORATION	HE Zhian	2019-08-29	Electroplating system with inert and active anodes
RU2691290(C2)	RIO TINTO ALCAN INTERNATIONAL LIMITED	BARTHELEMY Christian	2019-06-13	Electrode material and use thereof for inert anode production
EP2179077(B1)	GREEN METALS LTD	FRAY Derek J.	2019-06-12	Electrode materials
CA2960165(C)	ALCOA USA CORP.	REED Susan M.	2019-06-11	Anode apparatus
RU2683683(C2)	ALCOA USA CORP.	REED Susan M.	2019-04-03	Anode device
EP1588443(B1)	ALCOA USA CORP.	D'ASTOLFO Leroy E.	2019-01-09	Inert anode assembly
AU2015315688(B2)	ALCOA USA CORP.	REED Susan M.	2019-01-03	Anode apparatus
US2018202059(A1)	ALCOA USA CORP.	REED Susan M.	2018-07-19	Anode apparatus
US20180073109(A1)	RIO TINTO ALCAN	BARTHELEMY Christian	2018-05-15	Cermet electrode material
EP3191625(A4)	ALCOA USA CORP.	REED Susan M.	2018-04-11	Anode apparatus
EP2688130(B1)	ALCOA INC.	D'ASTOLFO Leroy E.	2017-07-26	Inert anode assembly
WO2017087253(A1)	APPLIED MATERIALS, INC.	PAUL R. McHugh	2017-05-26	Inert anode electroplating processor and replenisher with anionic membranes
US2017137959(A1)	APPLIED MATERIALS, INC.	PAUL R. McHugh	2017-05-18	Inert anode electroplating processor and replenisher with anionic membranes
US2017130351(A1)	RIO TINTO ALCAN INTERNATIONAL LIMITED	BARTHELEMY Christian	2017-05-11	Electrode material and use thereof for manufacture of an inert anode
EP3161187(A1)	RIO TINTO ALCAN INTERNATIONAL LIMITED	BARTHELEMY Christian	2017-05-03	Electrode material and use thereof for manufacture of an inert anode
KR101726671(B1)	KOREA ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE	KIM Si H.	2017-04-13	Inert anode module for electro winning process
US20170130351(A1)	RIO TINTO ALCAN INTERNATIONAL LIMITED	BARTHELEMY Christian	2017-03-11	Electrode material and use thereof for manufacture of an inert anode
WO2017014944(A1)	APPLIED MATERIALS, INC.	WILSON Gregory J.	2017-01-26	Inert anode electroplating processor and replenisher
US9551078(B2)	ALUMINUM CORPORATION OF CHINA LIMITED	YANG Jianhong	2017-01-24	Electrolytic cell for producing primary aluminum by using inert anode
US2017016137(A1)	APPLIED MATERIALS, INC.	GREGORY J. Wilson	2017-01-19	Inert anode electroplating processor and replenisher

(Continued)

Patent No.	Applicant	1st Inventor	Publish date	Invention
AU2015278874(A1)	RIO TINTO ALCAN INTERNATIONAL LIMITED	BARTHELEMY Christian	2016-12-22	Electrode material and use thereof for manufacture of an inert anode
EP1534879(B1)	ALCOA INC.	LACAMERA Alfred F.	2016-09-28	Methods and apparatus for reducing sulfur impurities and improving current efficiencies of inert anode aluminium production cells
FR3022917(B1)	RIO TINTO ALCAN INTERNATIONAL LIMITED	BARTHELEMY Christian	2016-06-24	Electrode material and its use in manufacture of inert anode
WO2015198128(A1)	RIO TINTO ALCAN INTERNATIONAL LIMITED	BARTHELEMY Christian	2015-12-30	Electrode material and use thereof for manufacture of an inert anode
EP2666887(B1)	SHENZHEN SUNXING LIGHT ALLOYS MATERIALS CO., LTD.	CHEN Xue-min	2015-02-18	Process for preparing inert anode material or inert cathode coating material for aluminium electrolysis
RU2537622(C1)	OOO "RUSAL ITTS"	KOVROV Vadim A.	2015-01-10	Composition of charge for manufacture of oxide-metal inert anode
CA2775096(C)	ALCOA INC.	D'ASTOLFO Leroy E.	2013-12-24	Inert anode assembly
WO2013174067(A1)	SHENZHEN SUNXING LIGHT ALLOYS MATERIALS CO., LTD.	CHEN Xue-min	2013-11-28	Process for preparing inert anode material or inert cathode coating material for aluminum electrolysis
EP2666887(A1)	SHENZHEN SUNXING LIGHT ALLOYS MATERIALS CO., LTD.	CHEN Xue-min	2013-11-27	Process for preparing inert anode material or inert cathode coating material for aluminium electrolysis
CA2753404(C)	ALCOA INC.	LACAMERA Alfred	2013-07-09	Protecting an inert anode from thermal shock
US2013115370(A1)	SHENZHEN SUNXING LIGHT ALLOYS MATERIALS CO., LTD.	CHEN Xue-min	2013-05-09	Process for preparing inert anode material or inert cathode coating material for aluminium electrolysis
WO2012174839(A1)	ALUMINUM CORPORATION OF CHINA LIMITED	BAO Sheng-zhong	2012-12-27	Refractory and anti-corrosion material of indefinite form for inert anode aluminum electrolytic tank and method for manufacturing same
US2012318667(A1)	ALUMINUM CORPORATION OF CHINA LIMITED	YANG Jianhong	2012-12-20	Electrolytic cell for producing primary aluminum by using inert anode
RU2457286(C1)	OOO "RUSAL ITTS"	KOVROV Vadim A.	2012-07-27	Electrolysis method of molten salts with oxygen-containing additives using inert anode
CA2506219(C)	ALCOA INC.	D'ASTOLFO Leroy E.	2012-07-03	Inert anode assembly
CA2542117(C)	ALUMINIUM PECHINEY	TAILHADES Philippe	2012-03-13	Inert anode for producing aluminium by igneous electrolyse and method for producing said anode
CA2458692(C)	ALCOA INC.	LACAMERA Alfred F.	2011-12-13	Protecting an inert anode from thermal shock

(Continued)

Patent No.	Applicant	1st Inventor	Publish date	Invention
CA2524848(C)	NORTHWEST ALUMINUM TECHNOLOGIES	BERGSMA Craig S.	2011-07-12	Cu-Ni-Fe anode for use in aluminum producing electrolytic cell
WO2011072545(A1)	ALUMINUM CORPORATION OF CHINA LIMITED	YANG Jianhong	2011-06-23	Alloy suitable for making inert anode used in molten electrolytic bath to produce metals
RU2418889(C2)	OOO "RUSAL ITTS"	GUSEV Aleksandr O.	2011-05-20	Electric contact unit of inert anode for obtaining aluminium in fused salt and method for its erection
RU2408743(C1)	OOO "RUSAL ITTS"	GUSEV Aleksandr O.	2011-01-10	Inert anode of electrolyser for production of aluminium
CA2495162(C)	ALCOA INC.	RAY Siba P.	2010-07-27	Methods and apparatus for reducing sulfur impurities and improving current efficiencies of inert anode aluminum production cells

处于工业化应用开发的起步阶段，与发达国家的差距逐渐拉大，需进一步加强研发力度和规模。

3.3 加快工业化研究进程的必要性及建议

国外惰性阳极技术的大规模应用，将迅速改变全球铝业的技术链和市场格局，对我国铝业的发展带来冲击和挑战。首先，欧美正在推动设立碳关税，建立新的贸易壁垒。2021 年 3 月，欧洲议会通过有关“碳边境调整机制(CBAM)”的决议，欧盟将于同年提出关于碳关税的具体方案，并按照该方案从 2023 年起对进口商品征收碳关税，铝将成为欧盟征收碳关税的首选品种。据海关总署数据，2020 年我国铝产品贸易总额达 272 亿元，其中出口贸易额 135 亿元，同比下降 13.6%；出口铝材 463 万 t，已同比下降 10%^[58]，照此趋势，如果中国电解铝和下游产业的碳足迹无法削减，出口时将被征收高额的碳关税。其次，发达国家掌握大宗商品定价权，正利用其先进的降碳减排技术优势，重构商品定价机制，如伦敦金属交易所 2021 年将推出“低碳”铝交易平台，推动低碳铝的溢价交易。再次，惰性阳极技术具有环保、智能的特点(惰性阳极能够长期稳定服役，无需换极操作，可实现自动化槽控)，是新一代铝电解生产技术，如果国内不抓紧攻关突破，可能出现核心技术受制于人的状况。在当前形势下，国内团队应加快推进我国无碳铝技术的工业化应用，

打破国外的技术封锁和碳交易壁垒，确保中国铝工业持续、健康、绿色、高质量发展。

当前惰性阳极技术的发展现状表明，我国在无碳铝电解技术的开发与应用方面的机遇与挑战并存：在惰性阳极材料体系的研究方面，我国与欧美国家的发展进度基本持平，近 40 年来均经历了从合金阳极逐步向金属陶瓷惰性阳极的过渡，金属陶瓷材料体系的开发趋于成熟；另一方面，相较于发达国家，我国开展的 5 kA 及以上规模的惰性阳极铝电解试验较少，致使该项技术的工业化应用开发进程滞后。因此，在未来相当长的一段时间内，我国需要将研究重点集中在惰性阳极的工程化制备及其铝电解工业应用技术研究上，加速中等规模(5~100 kA 级)惰性阳极铝电解试验研究，并在这一过程中深入探索阳极/电解质界面的交互作用机制、低温高氧化铝浓度电解质稳定工程应用基础、惰性阳极铝电解腐蚀抑制方法等问题，为惰性阳极技术的工业化应用提供系统支持。

4 结语

无碳铝电解技术是铝电解行业实现“碳达峰”、“碳中和”目标的颠覆性技术，未来逐步取代现行铝电解技术的趋势明显，中国作为世界上最大的铝工业国和消费市场，应加速推进惰性阳极铝电解工

业化应用的进程。

在现有的惰性阳极材料体系中,金属陶瓷惰性阳极更有望实现工业化应用突破。近期,该技术的研发重点应集中在其工程铝电解应用研究方面,具体包括以金属陶瓷材料的成分优化、结构设计提升材料的综合性能,以电极和电解槽结构设计、电解质研究等改善阳极的服役环境,从而使惰性阳极服役寿命达到工业规模应用的要求。与此同时,清洁能源、污染物治理、铝合金回收利用、能源综合利用等技术的进步也将为铝产业实现碳中和目标提供驱动力,相信在国外的激烈技术竞争和国内的政策激励下,惰性阳极铝电解技术将飞速进步并获得更多突破性进展。

REFERENCES

- [1] YASINSKIY A S, PADAMATA S K, POLYAKOV P V, et al. Electrochemical behaviour of Cu-Al oxygen-evolving anodes in low-temperature fluoride melts and suspensions[C]//TOMSETT A. Light Metals 2020. San Diego: TMS, 2020: 591–599.
- [2] YASINSKIY A S, PADAMATA S K, POLYAKOV P V, et al. Electrochemical characterization of the liquid aluminium bipolar electrode for extraction of noble metals from spent catalysts[J]. Non-ferrous Metals, 2019, 47(2): 23–30.
- [3] YASINSKIY A S, PADAMATA S K, POLYAKOV P V, et al. Anodic process on aluminium bronze in low-temperature cryolite-alumina melts and suspensions[J]. Tsvetnye Metally, 2019, 9(1): 42–49.
- [4] PADAMATA S K, YASINSKIY A S, POLYAKOV P V. Electrode processes in $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(13): 5152–5164.
- [5] PADAMATA S K, YASINSKIY A S, POLYAKOV P V. Anodic process on Cu-Al alloy in $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts and suspensions[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(5): 1419–1428.
- [6] HRYN J, TKACHEVA O, SPANGENBERGER J. Initial 1000 A aluminum electrolysis testing in potassium cryolite-based electrolyte[C]//PABEL T. Light Metals 2013, San Antonio: TMS, 2013: 1289–1294.
- [7] GLUCINA M, HYLAND M. Laboratory scale testing of aluminium bronze as an inert anode for aluminium electrolysis[C]//SCHNEIDER W. Light Metals 2005, San Francisco: TMS, 2005: 523–528.
- [8] LIU Y, ZHANG Y, WANG W, et al. The effect of La on the oxidation and corrosion resistance of $\text{Cu}_{52}\text{Ni}_{30}\text{Fe}_{18}$ alloy inert anode for aluminum electrolysis[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2018, 43(11): 6285–6295.
- [9] GALLINO I, KASSNER M E, BUSCH R. Oxidation and corrosion of highly alloyed Cu-Fe-Ni as inert anode material for aluminum electrowinning in as-cast and homogenized conditions[J]. Corrosion Science, 2012, 63: 293–303.
- [10] JUCKEN S, TOUGAS B, DAVIS B, et al. Study of Cu-Ni-Fe alloys as inert anodes for Al production in low-temperature KF-AlF_3 electrolyte[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2019, 50(6): 3103–3111.
- [11] 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.
- [12] CAO D, SHI Z, SHI D, 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.
- [13] CAO D, MA J, SHI Z, et al. Corrosion behavior of Fe-Ni alloys in molten $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ salts at 700 °C[J]. Corrosion Science, 2019, 156: 32–43.
- [14] HUANG Y, YANG Y, ZHU L, et al. Electrochemical behavior of Fe-Ni alloys as an inert anode for aluminum electrolysis[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2019, 14(1): 6325–6336.
- [15] CHAPMAN V, WELCH B J, SKYLLAS K M. Anodic behaviour of oxidized Ni-Fe alloys in cryolite-alumina melts[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(3): 1227–1238.
- [16] GUNNARSSON G, ÓNNARSSON G, FROSTASON S, et al. Aluminum electrolysis with multiple vertical non-consumable electrodes in a low temperature electrolyte[C]//CHESONIS C. Light Metals 2019. Pittsburgh: TMS, 2019: 803–810.
- [17] GUAN P P, LIU A, SHI Z N, et al. Corrosion behavior of Fe-Ni-Al alloy inert anode in cryolite melts[J]. Metals, 2019, 9(4): 399–405.
- [18] CHAPMAN V, WELCH B J, SKYLLAS-KAZACOS M. High temperature oxidation behaviour of Ni-Fe-Co anodes for aluminium electrolysis[J]. Corrosion Science, 2011, 53(9): 2585–2595.

- 2815–2825.
- [19] REZA, KUROSH. An investigation into dissolution behavior of pre-oxidized Ni-6Al-10Cu-11Fe-15Cr nickel base alloy in molten cryolite[J]. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2015, 62(1): 1–6.
- [20] 周科朝, 李志友, 张雷. 铝电解金属陶瓷惰性阳极[M]. 1版. 长沙: 中南大学出版社, 2012: 6–24.
- ZHOU Ke-chao, LI Zhi-you, ZHANG Lei. Cermet inert anode for aluminium electrolysis[M]. 1st ed. Changsha: Central South University Press, 2012: 6–24.
- [21] HAARBERG G M. The interaction between tin oxide and cryolite-alumina melts[J]. *ECS Proceedings Volumes*, 1994, 13(1): 568–577.
- [22] ALDER H. Electrolysis of a molten charge using in consumable electrodes: US 3960678US[P]. 1976–06–01.
- [23] VIRGIL C. Influence of the operating parameters over the current efficiency and corrosion rate in the Hall–Heroult aluminum cell with tin oxide anode substrate material[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, 23(4): 722–726.
- [24] AUGUSTIN C O, SEN U. Green anode for aluminium production[J]. *Bulletin of Electrochemistry*, 1990, 6(3): 296–297.
- [25] MEYERA P, GIBILAROA M, MASSOTA L, et al. Comparative study on the chemical stability of Fe_3O_4 and NiFe_2O_4 in molten salts[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2018, 228: 117–122.
- [26] DU J, WANG B, LIU Y, et al. Study on the bubble behaviour and anodic over voltage of NiFe_2O_4 ceramic based inert anode[C]//MARGARET H. *Light Metals 2015*. Pittsburgh: TMS, 2015: 1193–1197.
- [27] WANG B, DU J, LIU Y. Effect of TiO_2 addition on grain growth, anodic bubble evolution and anodic overvoltage of NiFe_2O_4 -based composite inert anodes[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2017, 26(11): 5610–5619.
- [28] RAY S P, RAPP R A. Composition suitable for use as inert electrode having good electrical conductivity and mechanical properties: US 4454015US[P]. 1984–06–12.
- [29] RAY S P, RAPP R A. Method of making composition suitable for use as inert electrode having good electrical conductivity and mechanical properties: US 4584172US[P]. 1986–04–22.
- [30] LIU J Y, LI Z Y, TAO Y Q, et al. Phase evolution of $17(\text{Cu}-10\text{Ni})-(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$ cermet inert anode during aluminium electrolysis[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(3): 566–572.
- [31] TAO Y Q, LI Z Y, ZHANG D, et al. Microstructural evolution of a nickel ferrite-copper alloy cermet during sintering and high-temperature oxidation[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95(10): 3031–3036.
- [32] TAO Y Q, LI Z Y, SHAO H P, et al. Oxidation and corrosion behavior of $(\text{Cu}-10\text{Cu}_2\text{O})-(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$ cermet inert anode with interpenetrating structure[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2020, 15: 7833–7847.
- [33] TIAN Z L, YANG S. Anodic corrosion behavior of NiFe_2O_4 -based cermet in $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ for aluminium electrolysis[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2015, 46(3): 1257–1261.
- [34] TIAN Z L, GUO W C, LAI Y Q, et al. Effect of sintering atmosphere on corrosion resistance of $\text{Ni}/(\text{NiFe}_2\text{O}_4-10\text{NiO})$ cermet inert anode for aluminum electrolysis[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(11): 2925–2929.
- [35] 张啸, 张志刚, 夏鹏程, 等. 阳极电流密度对 NiFe_2O_4 基惰性阳极电解腐蚀行为的影响[J]. *材料与冶金学报*, 2019, 18(2): 114–120.
- ZHANG Xiao, ZHANG Zhi-gang, XIA Peng-cheng, et al. Effect of anode current density on electrolysis corrosion behavior of NiFe_2O_4 -based inert anode[J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2019, 18(2): 114–120.
- [36] MEYER P, MASSOT L, GIBILARO M, et al. Electrochemical degradation mechanism of a cermet anode for aluminum production[J]. *Materials Sciences and Applications*, 2019, 10(9): 614–629.
- [37] 杨文杰. 基于工业化铝电解惰性阳极材料的制备与耐腐蚀性能优化[D]. 长沙: 中南大学, 2017.
- YANG Wen-jie. Inert anode material preparation a corrosion resistance optimization based on industrialization of aluminum electrolysis[D]. Changsha: Central South University, 2017.
- [38] 冯立超. $\text{Cu}_2\text{O-Cu}$ 金属陶瓷制备及组织性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- FENG Li-chao. Preparation and microstructure and properties of $\text{Cu}_2\text{O-Cu}$ cermets[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009.
- [39] FENG L C, SHAO W Z, ZHEN L. $\text{Cu}_2\text{O/Cu}$ cermet as a

- candidate inert anode for Al production[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2007, 4(5): 453–462.
- [40] FENG L C, XIE N, SHAO W Z, et al. Exploring Cu₂O/Cu cermet as a partially inert anode to produce aluminium in a sustainable way[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 610: 214–223.
- [41] DENORA V. How to find an inert anode for aluminium cells[C]//HAARBERG G M. Norway: Eleventh International Aluminium Symposium, 2001: 155–160.
- [42] PAWLEK R P. Inert anodes, an update[C]//SCHNEIDER W. *Light Metals* 2014. Warrendale: TMS, 2002: 449–456.
- [43] BENEDYK J C. Status report on inert anode technology for primary aluminium[J]. *Light Metal Age*, 2001, 59(1): 36–37.
- [44] YANG W J, WANG Y, ZHAI H F, et al. Effect of NiO addition on the high-temperature oxidation and corrosion behaviors of Fe-Ni alloy as inert anode material for aluminum electrolysis[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(9): 4065–4072.
- [45] CHEN J, HUANG Z H, REN Y J, et al. Air oxidation of porous Cu-35wt.%Ni-(5,10,15)wt.%Cr alloys at 650 °C[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 365/366: 987–990.
- [46] YASINSKIY A S, PADAMATA S K, POLYAKOV P V, et al. An update on inert anodes for aluminium electrolysis[J]. *Non-ferrous Metals*, 2020. DOI:10.17580/nfm.2020.01.03.
- [47] ZHANG Z G, ZU G Y, CAO Z K, et al. Fabrication and properties of U-shaped NiFe₂O₄ ceramic tube produced by slip casting and pressureless sintering[J]. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2021, 57(2): 459–467.
- [48] PADAMATA S K, YASINSKIY A S, POLYAKOV P V. Progress of inert anodes in aluminium industry: Review[J]. *Journal of Siberian Federal University Chemistry*, 2018, 11(1): 18–30.
- [49] GUPTA A, BASU B. Sustainable primary aluminium production: Technology status and future opportunities[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2019, 72(8): 2135–2150.
- [50] 田忠良, 赖延清. 金属陶瓷惰性阳极低温铝电解[M]. 1版. 长沙: 中南大学出版社, 2016: 5–22.
- TIAN Zhong-liang, LAI Yan-qing. Low temperature aluminum electrolysis of cermet inert anode[M]. 1st ed. Changsha: Central South University Press, 2016: 5–22.
- [51] 李国勋, 王传福, 层树岭, 等. 铝电解惰性阳极材料的制备及抗腐蚀研究[J]. *有色金属*, 1993(2): 53–57.
- LI Guo-xun, WANG Chuan-fu, CENG Shu-ling, et al. Studies on fabrication and corrosion of inert anode in fluoride melt for aluminum electrolysis[J]. *Nonferrous Metals*, 1993(2): 53–57.
- [52] 张竞赛, 侯 琴. 铝电解惰性阳极专利技术分析[J]. *江西化工*, 2020(2): 156–158.
- ZHANG Jing-sai, HOU Qin. Patent analysis of aluminum electrolytic inert anode[J]. *Jiangxi Chemical Industry*, 2020(2): 156–158.
- [53] ASBJØRN S. Inert anodes—The blind alley to environmental friendliness?[C]//MARTIN O. San Diego: *Light Metals* 2018. TMS, 2018: 1252–1260.
- [54] WU Xian-xi. Inert anodes for aluminum electrolysis[M]. Gewerbestrasse: Springer Nature Switzerland AG, 2021: 23–122.
- [55] YASINSKIY A, SUZDAL'TSEV A, PADAMATA S K. Electrolysis of low-temperature suspensions: An update[C]//TOMSETT A. *Light Metals* 2020. San Diego: TMS, 2020: 626–636.
- [56] POLYAKOV P V, KLYUCHANTSEV A B, YASINSKIY A S, et al. Conception of friendship cells in aluminium electrolysis[C]//WILLIAMS E. *Light Metals* 2016, Warrendale: TMS, 2016: 283–288.
- [57] BROUGH D, JOUHARA H. The aluminium industry: A review on state-of-the-art technologies, environmental impacts and possibilities for waste heat recovery[J]. *International Journal of Thermofluids*, 2020, 1/2: 100007. <https://doi.org/10.1016/j.ijft.2019.100007>.
- [58] 工业和信息化部原材料工业司. 2020 年铝行业运行情况[EB/OL]. https://www.miit.gov.cn/jgsj/ycls/ysjs/art/2021/art_ed796979fa4f441fa1bd77ce5da4bfde.html, 2020–02–05/2020–06–30.
- Department of Raw Materials Industry, Ministry of Industry and Information Technology. Aluminium industry operations in 2020[EB/OL]. https://www.miit.gov.cn/jgsj/ycls/ysjs/art/2021/art_ed796979fa4f441fa1bd77ce5da4bfde.html, 2020–02–05/2020–06–30.

Research progress of inert anode materials and technology for aluminium electrolysis

ZHOU Ke-chao, HE Yong, LI Zhi-you, SHEN Ting, ZHANG Lei

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The inert anode is the key technology for the future low-carbon development of aluminium electrolysis industry, which is also an important aspect of the carbon neutrality. In recent years, the significant advances in inert anode material research and engineering have provided new opportunities for the breakthrough in industrial applications. Therefore, this paper presents a comprehensive review of the research progress of inert anode materials in recent years. The following aspects were emphasized, including the formation of the protective film on the metallic anode surface, composition and structure optimization of cermet anode, the improvement of performance of anode materials, and so on. The comparison of the conductivity and corrosion resistance of inert anode materials was discussed, with the aim to provide the prospects of development trend.

Key words: inert anode; aluminium electrolysis; metallic anode; cermet

Received date: 2021-07-08; **Accepted date:** 2021-09-26

Corresponding author: ZHANG Lei; Tel: +86-13975801816; E-mail: zhanglei@csu.edu.cn

(编辑 李艳红)