

析氧阳极固体电解质在冰晶石中的腐蚀行为

刘常青, 唐芳, 陈启元, 尹周澜, 张平民

(中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 对作为析氧阳极的氧化锆固体电解质在带电和不带电条件下, 于冰晶石熔盐中的腐蚀行为进行定性研究。采用高倍扫描电镜及能谱分析等手段, 对氧化锆固体电解质在电解前后的表面及截面形貌进行观察及分析, 探讨固体电解质在冰晶石熔盐中的腐蚀情况及腐蚀机理。研究表明: 在不带电条件下, 与普通的惰性阳极一样, 氧化锆固体电解质在冰晶石熔盐中遭到严重腐蚀, 而在通电条件下, 氧化锆固体电解质由于在冰晶石熔盐中存在一定程度的化学溶解动力学阻碍而呈现出良好的耐腐蚀性能。

关键词: 固体电解质; 冰晶石熔盐; 腐蚀

中图分类号: TF821

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2007)04-0701-05

Corrosion behavior of solid electrolyte used for evolution of oxygen in molten cryolite salt

LIU Chang-qing, TANG Fang, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, ZHANG Ping-min

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The corrosion behavior of solid electrolyte used for the evolution of oxygen in molten cryolite salt was studied. The morphologies of the ZrO_2 -solid electrolyte were measured by scanning electron microscopy and EDS analysis. The results show that the solid electrolyte is eroded badly in the molten cryolite salt. However, the solid electrolyte has good corrosion-resistive ability to molten cryolite salt during the process of electrolysis. The solid electrolyte exhibits embarrassment of dissolution during the process of electrolysis.

Key words: solid electrolyte; cryolite molten salt; corrosion

目前, 电解铝工业都是采用碳阳极, 在电解过程中产生大量的温室效应气体 CO_2 及致癌性碳氟化合物(CF_n), 对环境造成污染。因此, 探求高效率、低能耗、低成本、无严重污染的新型铝电解工艺^[1]是现代电解铝工业的追求目标。多年来, 世界各国都在进行能够取代消耗式碳阳极材料的研究。自20世纪50年代以来, 人们曾广泛地研究氧化物陶瓷、金属陶瓷和合金阳极等各类惰性阳极材料, 但都难以达到工业生产的要

求^[2-10], K.Billehaug等^[11]甚至提出不可能找到“完全惰性”阳极的观点。

氧化锆固体电解质是一种高温氧离子导体, 其理论和应用技术日趋成熟, 已在许多领域得到应用, 如固体电解质氧传感器, 高温燃料电池, 气体的净化 and 分离等^[12-14]。若能将这种固体电解质作为析氧阳极, 用于氧化铝熔盐电解, 使阳极导电材料不与冰晶石熔盐直接接触而完成电解, 则既可以解决阳极导电

收稿日期: 2006-12-31

基金项目: 国家重大基础研究发展规划项目(ZY2005CBAE13-B06)

作者简介: 刘常青(1960-), 女, 辽宁辽阳人, 教授, 从事熔盐电化学及溶液结晶过程化学反应动力学研究

通讯作者: 刘常青, 女, 教授; 电话: 0731-8877364-315; E-mail: greenlcq@163.com

材料的耐冰晶石熔盐腐蚀的问题, 又可以避免电解过程放出 CO_2 和致癌性的碳氟化合物。

因氧化锆固体电解质实质上是一种氧化物导电陶瓷, 要将其制作成析氧阳极, 应用于氧化铝熔盐电解, 必先要解决氧化物固体电解质耐冰晶石熔盐腐蚀的问题。目前, 人们对氧化物陶瓷在冰晶石熔盐中的腐蚀问题进行了研究^[15-16], 但是, 有关氧化锆固体电解质在冰晶石熔盐中电解腐蚀的研究尚未见报道。为此, 本文作者对氧化锆固体电解质在冰晶石熔盐中的腐蚀性进行研究, 以便为固体电解质应用于氧化铝熔盐电解提供基本实验结果。同时, 通过比较带电和不带电条件下氧化锆固体电解质的腐蚀结果, 对氧化锆固体电解质在冰晶石熔盐中是否存在一定的腐蚀动力学阻碍进行验证。

1 实验

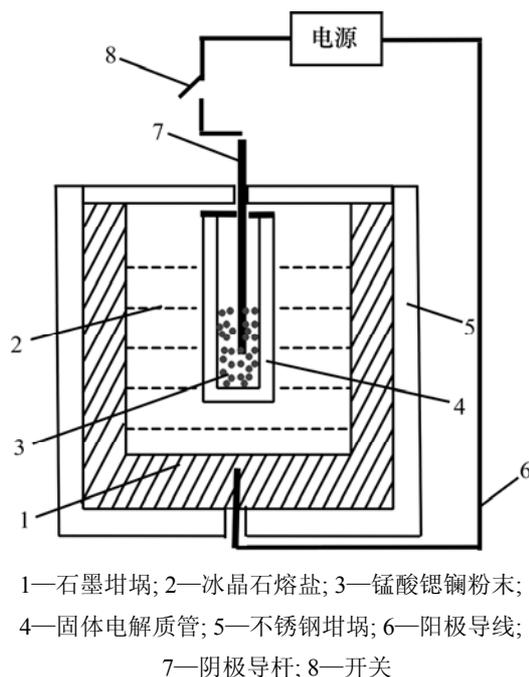
1.1 实验材料

实验所用固体电解质为氧化钇稳定的氧化锆材料, 将此材料做成小试管状的固体电解质管器件。为将固体电解质与阳极导电材料(金属)方便地连接起来, 采用 2 种连接方式, 一种是将铂丝(或网)紧压在固体电解质管的内表面上; 另一种是在固体电解质管中填充锰酸锶钨粉末。实验所用冰晶石熔盐体系是将分析纯的 Na_3AlF_6 , AlF_3 , CaF_2 和 Al_2O_3 根据工业电解质成分(80% Na_3AlF_6 , 15% AlF_3 , 5% CaF_2 和 5% Al_2O_3 , 含量均为质量分数)经干燥后混合配制而成。

1.2 实验装置

腐蚀实验分带电腐蚀和不带电腐蚀 2 种方式进行。带电腐蚀就是在电解条件下考察冰晶石熔盐对固体电解质管的腐蚀状况, 不带电腐蚀就是在不通电的条件下考察冰晶石熔盐对固体电解质管的腐蚀状况。图 1 所示为实验装置示意图。连通开关(8)可以进行带电腐蚀实验, 断开开关(8)就是进行不带电腐蚀实验, 阴极导线直接接到石墨坩埚底部, 以保证其电场分布均匀。

确定每次实验的冰晶石熔盐组成、氧化铝浓度及温度(980 $^{\circ}\text{C}$)。带电腐蚀实验的电解槽电压控制在 5 V 左右。经过一定时间的实验后, 将固体电解质管从熔盐中取出, 用日本进口的 JSM-6360LV 扫描电镜对固体电解质管的外表面形貌进行分析。



1—石墨坩埚; 2—冰晶石熔盐; 3—锰酸锶钨粉末;
4—固体电解质管; 5—不锈钢坩埚; 6—阳极导线;
7—阴极导杆; 8—开关

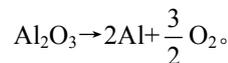
图 1 电解实验装置示意图

Fig.1 Sketch of electrolysis experiment device

2 结果与讨论

2.1 固体电解质阳极的析氧原理

用于氧化铝电解析氧电极(阳极)的固体电解质由阴极、阳极和两极之间的电解质构成。析氧阳极由固体电解质和阳极导电材料构成。这种析氧阳极的析氧过程与一般阳极析氧过程有所不同, 类似于固体电解质在氧泵中的逆过程。假设称固体电解质管与熔盐间的界面为固体电解质管的外表面, 固体电解质管与阳极导电材料间的界面为固体电解质管的内表面。析氧阳极的析氧过程是在电场的作用下, O^{2-} 将从熔盐相进入固体电解质管外表面相, 通过固体电解质达到固体电解质管的内表面, 并在该界面处完成 O^{2-} 的氧化反应 $\text{O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}$, 析出氧气。固体电解质在氧化铝电解中的析氧原理及总电化学反应过程如图 2 所示。总反应方程式为:



2.2 结果与讨论

图 3 所示为氧化锆固体电解质管外表面的扫描电镜(SEM)照片。可见, 在未进行腐蚀实验之前, 固体

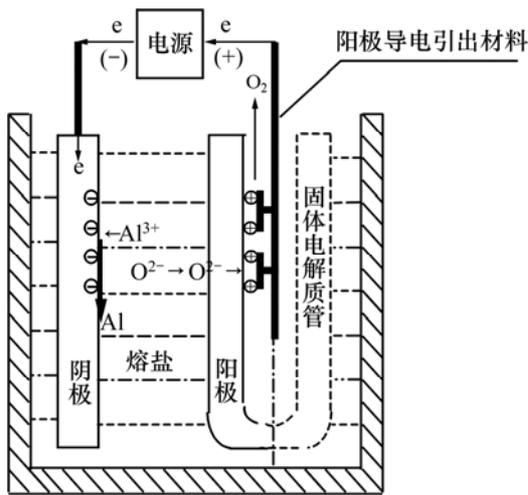
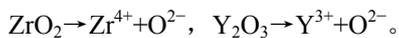


图 2 固体电解质用于氧化铝电解的
电化学反应过程示意图

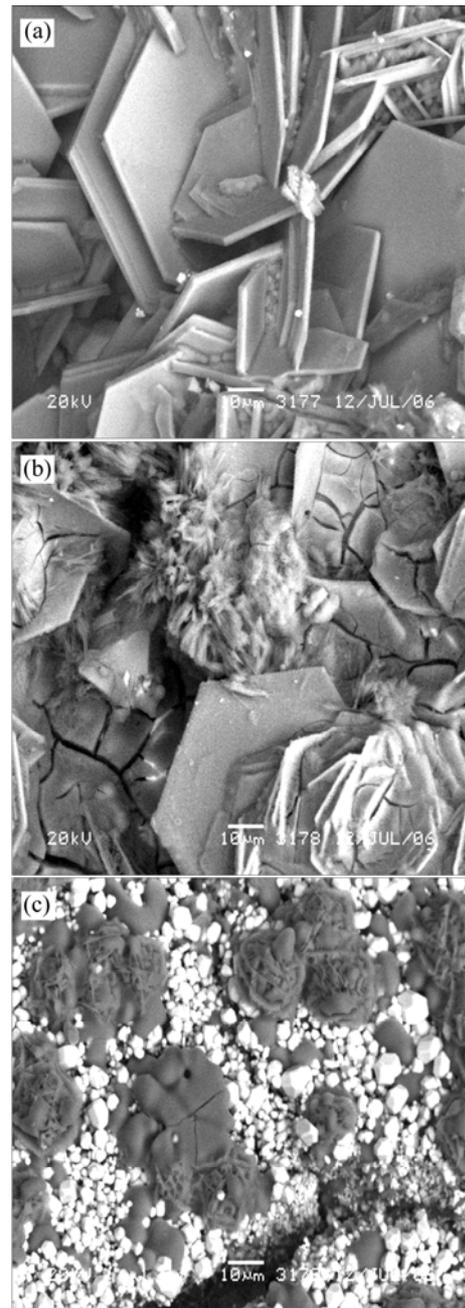
Fig.2 Sketch of electrochemical reaction process when
solid electrolyte is used in alumina electrolysis

电解质管的外表面晶型结构完整(见图 3(a))。在不带电条件下, 经过 11 h 的不带电腐蚀实验后, 固体电解质管的外表面晶型结构基本被破坏, 受到了电解液的严重腐蚀(见图 3(c)); 在电解条件下, 经过 26.5 h 的带电腐蚀实验后, 固体电解质管的外表面晶型结构基本完整(见图 3(b)), 受电解质的腐蚀并不严重。

众所周知, 所有的氧化物陶瓷在冰晶石熔盐中都有一定的化学溶解作用^[17], 氧化锆固体电解质在不带电条件下, 受到了较严重的腐蚀。其腐蚀主要源自固体电解质氧化物陶瓷在熔盐电解液中的化学溶解。不带电时, 在固体电解质中 Zr^{4+} 和 Y^{3+} 的浓度比在熔盐电解质中的高, 即 Zr^{4+} 和 Y^{3+} 在固体电解质中的化学势高, 使得固体电解质中的 Zr^{4+} 和 Y^{3+} 脱离固体金属氧化物而进入熔盐电解液, 发生如下腐蚀反应:



而固体电解质在带电的条件下却具有很好的耐冰晶石熔盐腐蚀性, 其原因主要是固体电解质进行通电电解时, 在电场作用下, O^{2-} 向阳极方向迁移, 即熔盐(液态电解质)中的 O^{2-} 扩散到固体电解质管外表面。固体电解质管的外表面电势低, 内表面电势高, 有利于 O^{2-} 在固体电解质中从外表面向内表面的定向电迁移。同时, 在固体电解质的内、外表面还存在 O^{2-} 的化学势差, 外表面 O^{2-} 的浓度大, 其化学势高, 内表面 O^{2-} 的浓度小, 其化学势低, 也有利于 O^{2-} 由外表面进入固体电解质, 穿过固体电解质到达内表面, 在此界面,



(a) 腐蚀前的表面形貌; (b) 带电腐蚀后的表面形貌;
(c) 不带电腐蚀后的表面形貌

图 3 固体电解质腐蚀前后的表面 SEM 照片

Fig.3 SEM images of solid electrolyte surface
before/after corrosion

O^{2-} 失去电子而氧化为氧气, 完成阳极析氧过程。显然, 电势差和化学势差作用所引起的 O^{2-} 的运动方向恰好与固体电解质在冰晶石熔盐中的化学腐蚀所致的 O^{2-} 的运动方向相反, 即电势差和化学势差的作用使得氧化锆固体电解质在冰晶石熔盐中的化学腐蚀存在阻

碍, 可以使氧化锆固体电解质在冰晶石熔盐中缓腐蚀或不腐蚀, 这是氧化锆固体电解质可以耐冰晶石熔盐腐蚀的科学依据之一。

另外, 固体电解质用于氧化铝电解析氧电极(阳极)的阳极反应过程与传统氧化铝电解的阳极反应过程有很大的区别。传统氧化铝电解的阳极反应是 O^{2-} 在阳极导体与熔盐电解液的固-液界面(单一界面)进行 O^{2-} 的传质过程和氧化反应。而固体电解质用于氧化铝熔盐电解时, 在固体电解质管的外表面(固-液界面)只发生 O^{2-} 的传递, 并无电化学反应; O^{2-} 的氧化反应是发生在固体电解质管的内表面(固-固界面)。这种“双界面”进行的机理, 也使得氧化锆固体电解质具有较好的耐冰晶石熔盐腐蚀性。

对氧化锆固体电解质电解腐蚀后的截面进行 SEM 和能谱分析, 其结果如图 4 和图 5 所示。

对电解腐蚀后的固体电解质管壁断面由外表面向内不同距离处的管壁成分进行 EDS 能谱分析, 结果见

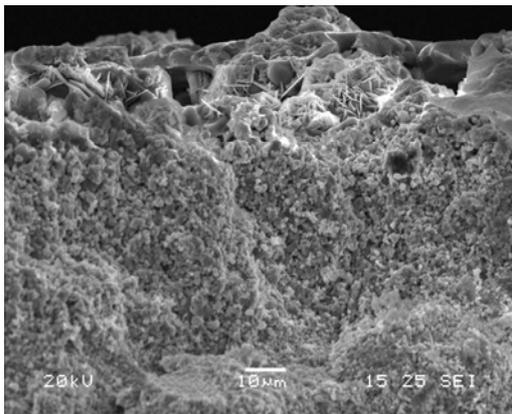


图 4 固体电解质电解腐蚀后的截面 SEM 照片

Fig4 SEM section image of solid electrolyte after electriferous corrosion

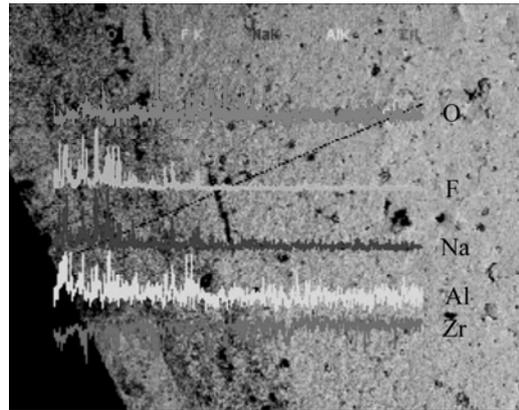


图 5 固体电解质带电腐蚀后的能谱分析

Fig5 EDS analysis of solid electrolyte after electriferous corrosion

表 1。

由图 4 可知, 截面的表面形貌由外到内明显不同, 靠外壁的结构比较松散, 里面的结构比较致密。据表面形貌观察, 外面的松散层很有可能是粘附的冰晶石熔盐所致。由图 5 及表 1 可知, 氧化锆固体电解质管壁中熔盐电解质的成分随距固体电解质管外表面的距离增加而减少。在固体电解质管外表面, 所含元素以熔盐电解质的成分为主, 而在距固体电解质管外表面 $70 \mu\text{m}$ 的固体电解质管壁处, 所含元素只有氧、钇和锆 3 种, 这是组成氧化锆固体电解质的 3 种元素。由此可见, 在电解条件下, 氧化锆固体电解质管浸在冰晶石熔盐中 26.5 h 后, 在距固体电解质管外表面 $70 \mu\text{m}$ 左右就没有熔盐电解质的成分, 因而证明了冰晶石熔盐在电解条件下对氧化锆固体电解质的浸蚀很不明显, 氧化锆固体电解质在冰晶石熔盐中的腐蚀机理主要以化学溶解为主。

表 1 固体电解质管壁截面中不同深度的 EDS 分析结果

Table 1 EDS results of solid electrolyte at different depth

距外表面的距离/ μm	w/%									x/%								
	F	Na	Al	K	Ca	O	Y	Zr	Cl	F	Na	Al	K	Ca	O	Y	Zr	Cl
0	42.76	35.53	17.87	3.09	0.76	—	—	—	—	49.40	33.92	14.53	1.73	0.42	—	—	—	—
15~19	18.74	12.84	30.97	2.88	1.88	20.53	0.65	10.27	1.24	23.20	13.14	27.00	1.73	1.10	30.19	0.17	2.65	0.82
64~68	9.49	—	1.47	—	—	16.39	5.44	67.21	—	21.01	—	2.29	—	—	43.11	2.25	31.01	—
70	—	—	—	—	—	16.33	5.64	78.03	—	—	—	—	—	—	52.63	3.27	44.10	—

注: w 为质量分数; x 为原子数分数。

3 结 论

a. 氧化锆固体电解质在不带电条件下经过 11 h 的不带电腐蚀实验后,其表面晶型结构几乎完全被破坏,受到了冰晶石熔盐的严重腐蚀。

b. 氧化锆固体电解质经过 26.5 h 的电解腐蚀实验后,其表面晶型结构很完整,并且电极内部没有出现冰晶石熔盐电解质的浸蚀,呈现出良好的耐冰晶石腐蚀性能。

c. 氧化锆固体电解质在冰晶石熔盐中发生腐蚀的原因主要是氧化锆陶瓷的化学溶解,而在带电的条件下,由于电势差和化学势差的作用使得氧化锆固体电解质在冰晶石熔盐中的化学腐蚀存在阻碍,使得氧化锆固体电解质在冰晶石熔盐中缓腐蚀或不腐蚀。

参考文献:

- [1] Glucina M, Hyland M. Laboratory-scale performance of a binary Cu-Al alloy as an anode for aluminium electrowinning[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(9): 2457-2469.
- [2] Pawlek R P. Inert anodes: research, development, and potential[C]//*Light Metal*. Warrendale: TMS, 2002: 50-55.
- [3] Moskalyk R R, Alfantazi A, Tombalakian A S, et al. Anode effects in electrowinning[J]. *Minerals Engineering*, 1999, 12(1): 65-73.
- [4] Yang J H, Liu Y X, Wang H Z, et al. The behavior and improvement of SnO₂-based anodes in aluminum electrolysis[C]//Das S K. *Light Metals*. Warrendale: TMS, 1993: 493-495.
- [5] 杨宝刚, 于佩志. 电解铝生产用的惰性电极材料[J]. *轻金属*, 2000, 5: 32-35.
YANG Bao-gang, YU Pei-zhi. The material of inert electrode for aluminium electrolysis[J]. *Light Metal*, 2000, 5: 32-35.
- [6] Yu X J, Zhang G L, Qiu Z X, et al. Electrical conductivity and corrosion resistance of ZnFe₂O₄-based materials used as inert anode for aluminum electrolysis[J]. *Journal of Shanghai University*, 1999, 3(3): 251-254.
- [7] Yu X J, Qiu Z X. Corrosion of zinc ferrite in NaF-AlF₃-Al₂O₃ molten salts[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2000, 20(5): 275-280.
- [8] Hryn J N, Pellin M J. A dynamic inert metals anode[C]//Eckert C E. *Light Metals*. Warrendale: TMS, 1999: 377-381.
- [9] Hryn J N, Sadoway D R. Cell testing of alloy anode for aluminum eletrolysis[C]//Das S K. *Light Metals*. Warrendale: TMS, 1993: 475-483.
- [10] 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: 东北大学材料与冶金学院, 2003: 4-6.
SHI Zhong-ning. Preparation and investigation of metals and metal-Al₂O₃ inert anodes for aluminum production[D]. Shenyang: School of Metallurgical Science and Engineering, Northeastern University, 2003: 4-6.
- [11] Billehaug K, Φye H A. Inert anodes for aluminum electrolysis in Hall-Heroult cell[J]. *Aluminum*, 1981, 57(2): 146-150.
- [12] Doshi R, Shen Y, Alcock C B. Oxygen pumping characteristics of oxide ion electrolytes at low temperatures[J]. *Solid State Ionics*, 1994, 68: 133-137.
- [13] 魏秋明, 朱时珍. 高温固体氧化物燃料电池[J]. *中国稀土学报*, 1994, 12(2): 171-176.
WEI Qiu-ming, ZHU Shi-zhen. High temperature of solid oxide fuel cell[J]. *Journal of Rare Earths*, 1994, 12(2): 171-176.
- [14] 胡晓军, 肖 莉. 一种无污染脱氧方法[J]. *金属学报*, 1999, 35(3): 316-318.
HU Xiao-jun, XIAO Li. Laboratory on solid electrolytes and metallurgical testing techniques[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, 35(3): 316-318.
- [15] De Young D H. Solubilities of oxides for inert anodes in cryolite-based metls[C]//Miller R E. *Light Metals*. Warrendale: TMS, 1986: 299-307.
- [16] 赖延清, 秦庆伟, 段华南, 等. NiFe₂O₄ 基金属陶瓷材料的制备及其耐腐蚀性能[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2004, 35(6): 885-890.
LAI Yan-qing, QIN Qing-wei, DUAN Hua-nan, et al. Materials fabrication and corrosion behavior of NiFe₂O₄ cermet inert anodes[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2004, 35(6): 885-890.
- [17] Windsch C F. Materials characterization of cermet anodes tested in a pilot cell[C]//*Light Metals*. Warrendale: TMS, 1993: 445-453.