

文章编号: 1004-0609(2003)03-0769-05

铝电解惰性阳极用 Ni-Zn 铁氧体的固态合成^①

秦庆伟¹, 赖延清¹, 张刚¹, 田忠良¹, 周新林¹, 李 强¹, 刘业翔¹, 贺跃辉²

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用固态合成法分别在惰性气氛和空气下, 制备不同成分的 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体尖晶石。对反应产物的物相、粒度和形貌的检测表明: 在 Ar 气保护下煅烧主要发生氧化物的离解反应, 反应物无法得到目标物相; 采用反应烧结法制备铝电解金属陶瓷惰性阳极时, 须保持一定的氧分压, 以避免金属氧化物的离解和金属相的氧化; 在空气中, 通过固态反应可制备出理想的铝电解惰性阳极用 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 尖晶石, 其粒度细, 且符合标准正态分布, 烧结温度低, 在 1 150 ℃ 下保温 6 h 即实现完全反应。

关键词: $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$; 固态反应; 惰性阳极; 铝电解

中图分类号: O 643.13; TF 111.52

文献标识码: A

铝是产量最大的有色金属, 全球 2001 年产铝量已达 2 500 万 t (我国达 350 万 t 以上)。现代铝电解技术已取得了巨大的进步, 但还存在下列问题: 电能消耗高(每吨铝耗 14 000~15 000 kW·h)、优质炭消耗大(每吨铝耗 500~600 kg)、环境污染严重(每吨铝耗排放 1.71 t 的温室效应气体 CO_2 及大量致癌性碳氟化合物 CF_n 等), 成本高, 生产不稳定等。惰性阳极及其电解新工艺因能解决现行电解工艺的上述问题, 使铝锭生产成本降低近 30%, 因而成为国际铝业界和材料界的关注焦点和研究热点^[1-3]。

自 50 年代以来, 人们曾广泛地研究了包括氧化物陶瓷、金属陶瓷和合金阳极等各类惰性阳极材料, 但都未能成功, 其中的关键问题就是电极材料的耐腐蚀性能达不到要求。惰性阳极在达到一定的导电性和抗热震性的基础上, 其最基本的要求就是能经受铝电解条件下近 1 000 ℃ 熔融氟化盐的侵蚀和新生态氧[O]的渗蚀, 否则电极材料的腐蚀产物将进入电解质熔体并在阴极还原, 导致铝液杂质含量超标^[4-6]。研究表明, 复合氧化物, 尤其是尖晶石型复合氧化物, 在冰晶石-氧化铝熔体中的溶解度比单一氧化物的溶解度低得多, 在高温熔体中表现出较强的抗蚀能力, 同时具备良好的热稳定性和化学稳定性, 其中 NiFe_2O_4 和 ZnFe_2O_4 尖晶石倍受重视, 是制备金属陶瓷惰性阳极的主要基体材料^[7-9]。本文作者采用固态反应在不同工艺条件下, 制备了不同成分的 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体尖晶石粉体, 并对其

物相、粒度和形貌进行了检测与表征。

1 实验

实验用 Fe_2O_3 , Ni_2O_3 和 ZnO 等均为国产分析纯试剂, 惰性气体为 Ar (>99.998%)。铁氧体粉体制备工艺: 将 Fe_2O_3 , Ni_2O_3 和 ZnO 分别用玛瑙球在聚四氟乙烯球磨罐中磨细, 过标准筛(<74 μm), 而后在 150~200 ℃ 下加热数小时以便彻底干燥, 冷却, 根据 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 尖晶石的化学计量数确定各种氧化物的质量比配料后, 用三维混料机混合均匀, 装入刚玉坩埚, 在不同气氛下按不同温度制度煅烧, 冷却后进行相关检测。

物相、粒度和形貌检测: 从制备的粉末中取样, 在日本理学 Rigaku 3014 型 X 射线衍射仪上进行相分析, 所用射线为 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.154\,056\text{ nm}$), 内部标准物质为单晶硅 ($a_0=0.357\,081\text{ nm}$); 在 JSM-5600LV 型 SEM/EDX 上进行形貌分析; 在 CILAS 1064 型粒度仪上进行粒度分析; 热分析在 DuPont 9900 热分析仪上进行。

2 结果与讨论

2.1 在 Ar 保护下的固态合成

文献[10]报导, 可采用反应烧结法制备铝电解金属陶瓷惰性阳极, 将陶瓷相原料和金属相原料按目标物相配比配料、混合、成形后, 在氩气保护下

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2001AA335013)

收稿日期: 2002-08-21; 修订日期: 2002-11-18

作者简介: 秦庆伟(1974-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 秦庆伟, 中南大学 冶金科学与工程学院; 电话: 0731-8830474; E-mail: qingweiqin@yahoo.com.cn

烧结(以避免金属相的氧化),直接得到所需的金属陶瓷材料,无须预先合成金属陶瓷电极的陶瓷相基料。为考察反应烧结法制备 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 基金属陶瓷电极的可靠性和合理性,本文作者首先探索了 NiFe_2O_4 尖晶石陶瓷在 Ar 气保护下的固态合成。

将 Fe_2O_3 和 Ni_2O_3 按所需 NiFe_2O_4 的化学计量配料后,在氩气气氛、1 150 °C 下煅烧 6 h,炉内冷却后得到合成物料。图 1 所示为合成产物的 X 射线粉末衍射图。从图 1 可见,产物为 Ni_3Fe 、 Fe_3O_4 和 FeO ,并没有生成目标物相 NiFe_2O_4 尖晶石。

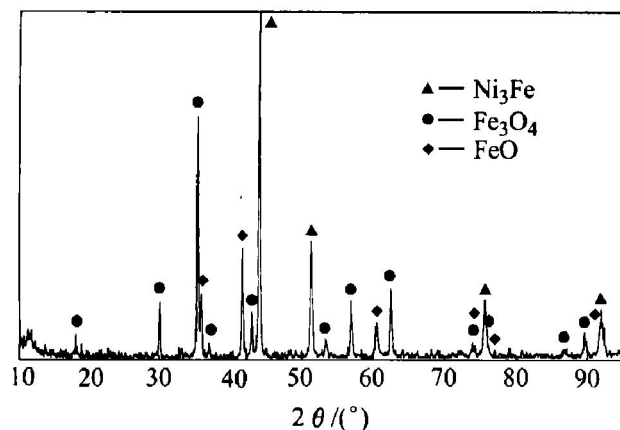


图 1 在 1 150 °C 下合成产物的 X 射线粉末衍射图

Fig. 1 XRD pattern of product synthesized by calcining at 1 150 °C in Ar atmosphere

原料 Fe_2O_3 和 Ni_2O_3 在氩气保护下于 1 150 °C 煅烧时,可能发生表 1 中所示的一些反应。

由表 1 中的热力学数据,可以计算出相关反应在 1 150 °C (1 423 K) 下吉布斯自由能和氧化物的离解压,分别如表 2 所示。

表 1 Fe_2O_3 和 Ni_2O_3 煅烧时的
相关反应及其吉布斯自由能变化^[11]

Table 1 Relevant reactions and free energies
of Fe_2O_3 and Ni_2O_3

No.	Reaction	$\Delta G / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	Temperature/ °C
(1)	$2\text{Ni}_2\text{O}_3 = 4\text{NiO} + \text{O}_2$		600
(2)	$\text{NiO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{NiFe}_2\text{O}_4$	$-19\,900 - 3.77\,T$	582~1 427
(3)	$2\text{NiO} = 2\text{Ni} + \text{O}_2$	$464\,900 - 167.18\,T$	25~1 453
(4)	$6\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$	$587\,350 - 340.57\,T$	570~1 452
(5)	$2\text{Fe}_3\text{O}_4 = 6\text{FeO} + \text{O}_2$	$636\,888 - 255.9\,T$	570~1 424
(6)	$2\text{FeO} = 2\text{Fe} + \text{O}_2$	$526\,599 - 133.55\,T$	570~1 377
(7)	$\text{Fe}_3\text{O}_4 = 3\text{Fe} + 2\text{O}_2$	$1\,103\,120 - 307.38\,T$	25~570
(8)	$\text{Fe} + \text{NiO} = \text{Ni} + \text{FeO}$	$-30\,849.5 - 16.815\,T$	570~1 377

表 2 相关反应在 1 150 °C 下煅烧时的
吉布斯自由能变化和离解压

Table 2 Theoretical decomposed oxygen
pressure of related oxides calcined at 1 150 °C

No.	$\Delta G / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	Decomposed oxygen pressure/ Pa
(3)	227 002	$4.706\,8 \times 10^{-4}$
(4)	102 718	17.180 5
(5)	272 742	$9.855\,8 \times 10^{-6}$
(6)	336 557	$4.478\,4 \times 10^{-8}$

从表 2 所示结果可看出,在氩气保护时,主要发生相关氧化物的离解反应,而不发生 NiFe_2O_4 尖晶石的合成反应,无法得到目标物相 NiFe_2O_4 。图 1 中 Ni_3Fe 相的存在可能是由于 Fe 与 NiO 发生置换反应所致。因此,反应烧结法制备金属陶瓷惰性阳极时,为得到具有理想物相组成的电极试样,烧结过程采用惰性气氛以保证金属相不被氧化的同时,还必须保持一定的氧分压,以防止金属氧化物原料和产物的离解。

2.2 在空气中的固态合成

为得到理想的物相组成,一般预先合成陶瓷相基料和金属相合金或金属粉体,按配比混合后用粉末烧结法(冷压-烧结)或热压法来制备铝电解金属陶瓷电极^[12, 13]。考虑到铝电解金属陶瓷惰性阳极材料的实际生产工艺、工作环境和大批量生产的需要,重点探索了几种 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体尖晶石在空气中的固态合成。产物的物相分析结果见图 2~4,形貌分析结果见图 5 和 6,粒度分析结果见表 3。

图 2~4 表明,在空气中固态合成的几种铁氧体的 X 射线衍射峰的位置和强度等都和标准多晶

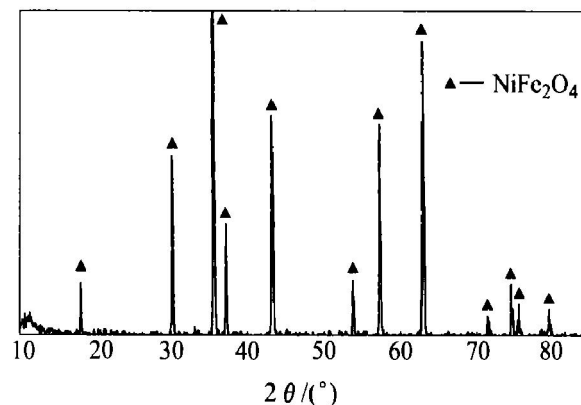


图 2 空气中固态合成 NiFe_2O_4
尖晶石的 X 射线粉末衍射图

Fig. 2 XRD pattern of NiFe_2O_4 spinel
prepared by solid state reaction in air

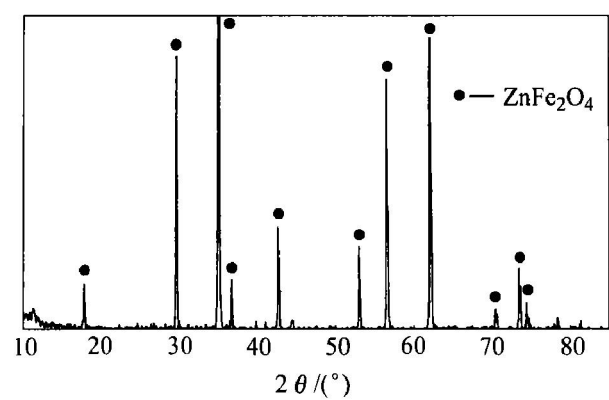


图 3 空气中固态合成 ZnFe_2O_4 尖晶石的 X 射线粉末衍射图

Fig. 3 XRD pattern of ZnFe_2O_4 spinel prepared by solid state reaction in air

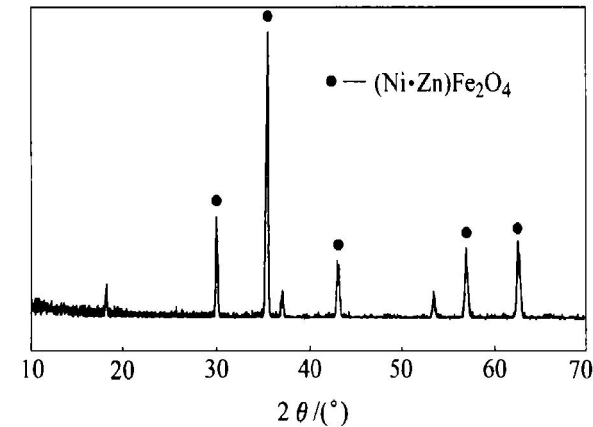


图 4 空气中固态合成 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 尖晶石的 X 射线粉末衍射图

Fig. 4 XRD pattern of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel prepared by solid state reaction in air

表 3 空气中固态合成 NiFe_2O_4 和 ZnFe_2O_4 尖晶石粉末的粒度分布

Table 3 Particle size distribution of NiFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 spinels prepared by solid state reaction in air

Sample	Diameter/ μm			Mean diameter/ μm
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	
NiFe_2O_4	7.19	39.53	60.66	38.26
ZnFe_2O_4	0.99	34.95	68.28	34.31

衍射数据重合, 无杂质相衍射峰, 产物具有较高纯度, 其物相组成满足金属陶瓷惰性阳极的要求。图 5 和 6 表明, 用此方法合成的 NiFe_2O_4 尖晶石粉末和 ZnFe_2O_4 尖晶石粉末均呈等轴形, 这有利于以此为原料的金属陶瓷试样的成形与烧结。表 3 表明, 所得粉末的粒度符合正态分布, NiFe_2O_4 尖晶石粉末

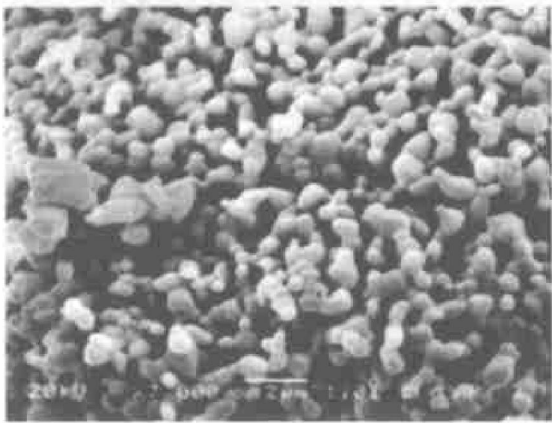


图 5 空气中固态合成 NiFe_2O_4 尖晶石粉末的 SEM 照片

Fig. 5 SEM image of NiFe_2O_4 spinel powder prepared by solid state reaction in air

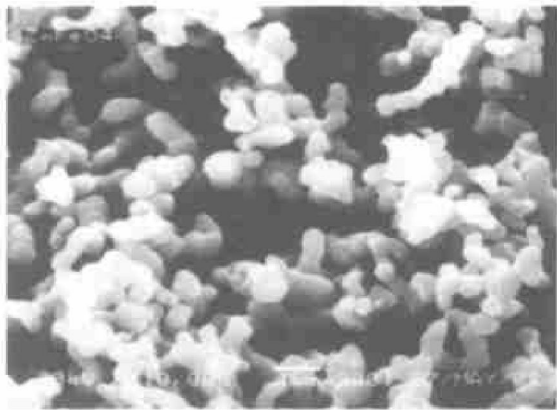


图 6 空气中固态合成的 ZnFe_2O_4 尖晶石粉末的 SEM 照片

Fig. 6 SEM image of ZnFe_2O_4 spinel powder prepared by solid state reaction in air

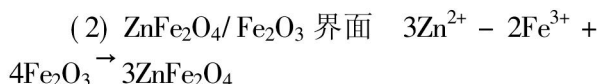
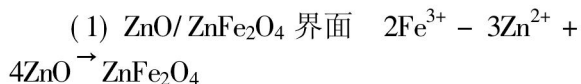
的平均粒径为 $38.26\ \mu\text{m}$, ZnFe_2O_4 尖晶石粉末均平均粒径为 $34.31\ \mu\text{m}$, 可用作金属陶瓷惰性阳极的原料。

几种铁氧体尖晶石的合成涉及 3 种氧化物原料, 故有必要讨论 Fe_2O_3 , Ni_2O_3 和 ZnO 在烧结过程中的热力学稳定性。 Ni_2O_3 是不稳定的氧化物, 烧结时首先分解为 NiO 并放出 O_2 。尖晶石 NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 和反应物 NiO , ZnO , Fe_2O_3 的晶体结构有其相似性和相异性, 在 NiO 结构中, 氧离子为立方密堆积(即面心立方)排列, ZnO 具有纤锌矿结构, 是六方密堆积, 类似于立方密堆积的立方 ZnS 和岩盐结构, 而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有刚玉(Al_2O_3)结构, 属三方晶系, 氧离子为六方密堆积排列。成核相(尖晶石)正是利用其本身结构与反应混合物已有的一个物相结构的匹配性或部分匹配性, 导致成核过程容易进行。

对固相反应而言,反应进行的关键是在高温下进行,这是热力学和动力学所要求的^[14]。以 ZnFe_2O_4 的合成为例, Fe_2O_3 和 ZnO 发生固相反应的方程式为



在高温下, Fe_2O_3 和 ZnO 借助离子扩散在接触面上形成尖晶石相 ZnFe_2O_4 ,反应中生成了 $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的连续层。由于氧离子半径大于金属离子半径,可以看作 Zn^{2+} 和 Fe^{2+} 的相互扩散使 ZnFe_2O_4 相区不断扩大,晶格缺陷逐渐消失,这符合Wagner机理。在理想情况下,在两个界面上进行的反应可以写成如下形式:



鉴于 ZnO 在1300℃时挥发,因此必须确定合理的温度。泰曼(Tammn)温度^[15]与其熔点之间的关系是 $0.57T_m$,若取 $T_m = 2243\text{ K}$ 的 ZnO 为参照(NiO 的 $T_m = 2257\text{ K}$), Zn -铁氧体的开始合成温度应在1279 K左右。因此,实验所选择的合成温度1150℃(1423 K)是合适的。

3 结论

1) 在空气中,采用固态反应,以 $< 74\text{ }\mu\text{m}$ 的 Fe_2O_3 , Ni_2O_3 和 ZnO 为原料,在1150℃下保温6 h即可合成 NiFe_2O_4 和 ZnFe_2O_4 铁氧体尖晶石,其粒度较细,且符合标准正态分布,满足制备铝电解金属陶瓷惰性阳极的要求。

2) 当用Ar气保护时,在上述温度制度下,发生相关氧化物的离解反应,无法得到所需尖晶石粉体。

3) 尖晶石 NiFe_2O_4 和 ZnFe_2O_4 相与反应物 NiO , ZnO , Fe_2O_3 的晶体结构有其相似性和相异性,利用其本身结构与反应混合物已有的一个物相结构的匹配性或部分匹配性,导致固态反应容易进行。

REFERENCES

- [1] 邱竹贤. 铝工业应用新型电极材料的研究[J]. 轻金属, 2001(9): 30-34.
QIU Zhuxian. Research and development of inert cathode and anode in aluminium electrolysis [J]. Light Metals, 2001 (9): 30-34.
- [2] 刘业翔. 铝电解惰性阳极与可湿润性阴极的研究与开发进展[J]. 轻金属, 2001(5): 26-29.
LIU Yexiang. Progress in research and development of inert anode and cathode for aluminium electrolysis [J]. Light Metals, 2001(5): 26-29.
- [3] Les E, Halvor K. Inert anodes and other technology changes in the aluminium industry—the benefits, challenges, and impact on present technology [J]. J of Metals, 2001, 53 (5): 28.
- [4] The Aluminium Assoc Inc (In Conjunction with The US Department of Energy). Inert Anode Roadmap [Z]. The Aluminium Assoc, Feb 1998.
- [5] Thonstad J, Fellner P, Haarberg G M, et al. Aluminium Electrolysis, 3rd edition [M]. Dusseldorf: Aluminium Verlag, 2001. 328-338.
- [6] Office of Industrial Technologies. Report of the american society of mechanical engineer's technical working group on inert anode technologies [R]. Under contract # DE-FC07-98ID13652. The US Department of Energy, July 1999.
- [7] 刘业翔. 功能电极材料及其应用[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996. 137-141.
LIU Yexiang. Functional Electrode Materials and Applications [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996. 137-141.
- [8] Pawlek R P. Inert anode: an update [A]. Wolfgang S. Light Metals, 2002[C]. Warrendale, Pa, TMS: 449-456.
- [9] 于先进, 邱竹贤, 金松哲. ZnFe_2O_4 基材料在 $\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 熔盐中的腐蚀[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(5): 275-280.
YU Xianjin, QIU Zhuxian, JIN Songzhe. The corrosion behavior of zinc ferrite in molten $\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2000, 20(5): 275-280.
- [10] Weyand J D. Manufacturing processes used for the production of inert anodes [A]. Miller R E. Light Metals, 1986 [C]. Warrendale, Pa: 287-298.
- [11] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993. 449-479.
LIANG Yingjiao, CHE Yinchang. Handbook of the Thermodynamic Data for Inorganic Substances [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993. 449-479.
- [12] 王零森. 特种陶瓷[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2000. 491-493.
WANG Ling-sen. Special Ceramics [M]. Changsha: Central South University Press, 2000. 491-493.
- [13] 刘祖武. 现代无机合成[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 218-220.

- LIU Zi-wu. Modern Inorganic Synthesize [M]. Beijing: Chemical Engineering Press, 1999. 218 - 220.
- [14] Anthony R W. 固体化学及其应用[M]. 苏勉曾, 谢高阳, 申泮文等译. 上海: 复旦大学出版社, 1989. 3 - 13.
- Anthony R W. Solid State Chemistry and Its Applications [M]. SU Mian-zeng Transl. Shanghai: Fudan University Press, 1989. 3 - 13.
- [15] 刘光华. 现代材料化学[M]. 上海: 上海科技出版社, 2000. 227 - 237.
- LIU Guang-hua. Modern Materials Chemistry [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2000. 227 - 237.

Solid state reaction synthesis of $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel used as matrix of inert anodes in aluminium electrolysis

QIN Qing-wei¹, LAI Yan-qing¹, ZHANG Gang¹, TIAN Zhong-liang¹,
ZHOU Xin-lin¹, LI Jie¹, LIU Ye-xiang¹, HE Yue-hui²

(1. School of Metallurgical Science and Engineering,
Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory for Powder Metallurgy,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Spinel structure oxides seem to be the most promising gradient non-consumable anode matrix materials due to their high stabilization energy. With the purpose of studying the preparation of $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel, several (Ni, Zn) Fe_2O_4 spinels were synthesized by solid state reaction in air and argon atmosphere. An inert cover gas is necessary during sintering, for the protecting calcined cermet compositions containing free Ni or Cu from oxidation. In argon, NiFe_2O_4 spinel will be reduced to Ni_3Fe , Fe_3O_4 and FeO during densification. The partial pressure of oxygen is of interest for the preparation of inert anodes. When the spinels are synthesized in air and at 1 150 °C, no other minerals or residual oxides were found by powder X-ray diffraction. Particle sizes of spinels are fine and consistent with normal distribution.

Key words: (Ni, Zn) Fe_2O_4 ; solid state reaction; inert anode; aluminium electrolysis

(编辑 吴家泉)