

融盐电解中的阳极电流效率^①

邱竹贤 李庆峰 张中林

(东北大学有色金属冶金系, 沈阳 110006)

摘 要

报道了 NaCl-AlCl₃ 融盐电池和三层液精铝电解中的阳极电流效率研究结果。指出, 在低电流密度下铝阳极的电流效率超过 100% (按生成 Al³⁺ 离子计算)。这种事实表明铝的阳极溶解反应中可能生成了一部分低价铝离子。讨论了冰晶石-氧化铝融盐电解中碳阳极上电化学生成 CO 气体以及有关的阳极电流效率问题。

关键词: 融盐电解 阳极电流效率 三层液精铝电解

在一般融盐电解中, 人们通常看重阴极电流效率。这是因为阴极上沉积出了金属, 而阳极上得到气体, 例如铝、镁、钙的电解。前者是人们希望得到的, 而后者是废气或副产品, 其质量如何或产量多少往往不象阴极产品那样受到重视。但是, 无论是从理论上或实用上来看, 阳极的电流效率是应该加以研究的, 因为它涉及阳极能量和物料消耗以及阳极电化学反应机理等问题。

在多种电解质体系中, 例如水溶液、有机溶液以及氯化铝-有机化合物混合熔液电解中已发现铝的阳极溶解电流效率高于 100% 的情况。近年来, 在三层液精铝电解和 NaCl-AlCl₃ 融盐电池的开发研究中, 都发现了铝阳极电流效率在不同的电流密度下有很大差异, 特别是在低电流密度下超过 100%。在冰晶石-氧化铝融盐电解的文献中还没有报道过阳极电流效率的详细研究资料, 但是从已有的资料还能做些理论分析, 并且提出若干疑问。

本文对 NaCl-AlCl₃ 融盐电解 (NaCl-AlCl₃ 融盐电解是在研制融盐铝电池即二次电池中涉及的)、三层液精铝电解和冰晶石-氧化铝融盐电解中的阳极电流效率以及有关的电化学反应作综合讨论, 企图寻求其共同的规律。

1 NaCl-AlCl₃ 融盐电池

李庆峰^[1]研究了 NaCl-AlCl₃ 融盐电池中的阳极和阴极电流效率。电解池用硼硅玻璃管制成 (图 1)。图中实验电极为纯度 99.99% 的铝制作, 其工作面积各为 2.16 cm²。电极引线为钨丝, 封在狄氟隆管内, 经联接器引出电解池外。装入混合均匀的固体电解质后, 从狄氟隆阀门抽真空然后在顶盖上用橡胶圈密封。电解池用循环热空气加热, 控制温度 175±1℃。电解质为饱和着 NaCl 的 NaAlCl₄ 熔液。

实验时通入 35C 的电量, 相当于沉积和溶解 10.07mg 的铝。按铝电极重量的变化计算阳极和阴极电流效率。实验结果见图 2, 图中每个实验点是两次测量结果的平均值。阳极电流效率通常大于 100%。当电流密度为 0.47 mA/cm² 时, 电流效率达到 122% (以生成 Al³⁺ 计算)。此时铝阳极溶解反应似为联合生成 Al³⁺ 和 Al⁺ 离子。当阳极电流密度为 4~9 mA/cm² 时, 电流效率靠近 100%。此时, 铝的溶解反应为生成 Al³⁺ 离子: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}$ 。

阴极电流效率在电流密度 2 mA/cm² 时接

^① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1993 年 12 月 9 日; 修回日期: 1994 年 3 月 31 日

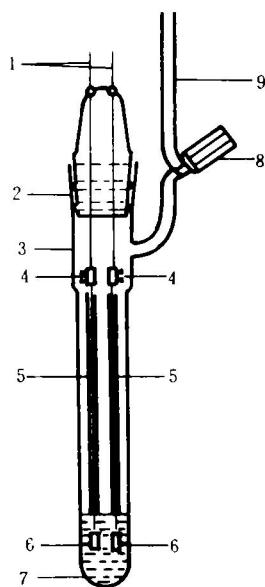


图1 测定 NaCl-AlCl_3 融盐电解池电流效率的实验装置

- 1—钨丝导线；2—接口；3—硼硅硬质玻璃；4—连接器；
5—狄氟隆保护管；6—铝电极；7—电解质溶液；
8—狄氟隆阀；9—通往真空阀装置

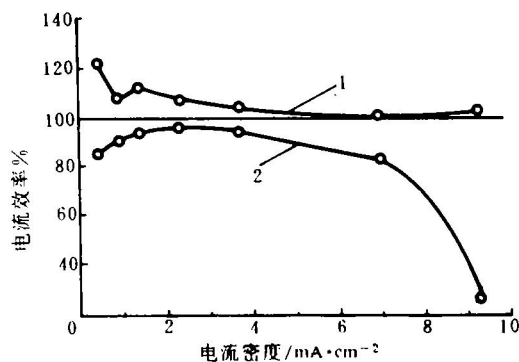


图2 NaCl-AlCl_3 融盐电解中的阳极和阴极电流效率
1—阳极电流效率；2—阴极电流效率

近100%。当电流密度减小时，容易生成海绵状沉积物；当超过 6 mA/cm^2 时，阴极上生成钝化膜。此时电流效率均降低。

正如文献[2, 3]所证实的，在铝电极上钝化膜的生成与熔液的组成有关。在氯化铝含量高的酸性熔液中，易发生阳极钝化；而在 NaCl 含量高的碱性熔液中，易发生阴极钝化。本研究中采用饱和着 NaCl 的 NaAlCl_4 ，熔液呈碱

性，故容易导致阴极钝化。当铝电极上生成一层固体盐时，沉积的铝将以分散状态存在于固体盐层之中，因此而固体盐层呈深灰色，同时电流效率急剧降低。Holleck 和 Giner^[3]认为，阳极极化和阴极极化过程中出现的钝化现象是由于浓差极化引起的，以致在电极表面上生成一层固体盐。Gillbert^[2]在计时电位测量中证实了阳极钝化现象，并认为是由于在电极表面上沉积 Al_2Cl_6 所致。

2 三层液精铝电解

冰晶石-氧化铝融盐电解法生产的铝称为原铝，其纯度一般为 99.5%~99.8%。为制取纯度更高的铝以满足工业技术上的需要，采用三层液电解精炼法。在此法中，用原铝(配合35%的铜作加重剂)作阳极，电解质为(25%~30%) NaF +(30%~35%) AlF_3 +(30%~35%) BaF_2 熔液，电解析出的精炼铝就浮在电解质的上面，作为阴极。当直流电流进入此 Al-Cu 合金液层时，铝被优先氧化，生成铝离子，进入电解液中。此铝离子在阴极上优先还原，生成铝。而阳极合金中各种比铝不活泼的元素残留下来，电解液中比铝的析出电位更负的元素依然保留不动。因此，只有铝从阳极上溶解并在阴极上析出，得到纯度为 99.99%的铝。

在三层液电解精炼中，阴极上生成铝的电流效率达到 98%。但是，阳极上生成铝离子的电流效率，文献上报道甚少。

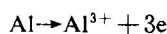
张中林和邱竹贤^[4]研究了精铝电解的阳极电流效率。所用的实验装置如图3所示。

在此装置内有两只小刚玉杯，盛置 Al-Cu 合金液(Al 浓度为70%)。其中分别插入石墨电极，构成阳极室和阴极室。两只小刚玉杯放在一只大刚玉杯内，其中盛置 $\text{NaF-AlF}_3\text{-BaCl}_2$ 融盐电解，它同 Al-Cu 合金液直接接触。实验温度为 780°C 。先测定出无电流通过时阳极室内 Cu-Al 合金在此电解液中的溶解损失量 ΔW_0 。然后测定出在通入电流时的阳极室内 Al-Cu 合金的溶解损失量 ΔW_1 。 $\Delta W_1 - \Delta W_0$ 便是 Al

的阳极溶解损失量 $W_{\text{电解}}$ 。然后从通入的电量按法拉第定律计算电流效率。从实验测得两条曲线：曲线 I 为电流密度—阳极电流效率关系，曲线 II 为电流—电压关系(图 4)。曲线 II 上有三个区段：

(1) OA 区段：当电流密度小于 0.16 A/cm^2 时，阳极电流效率是很高的，达到 110%

~220% 之间。这样高的电流效率是按照生成三价铝离子计算的，显然是不现实的。如果认为在小的阳极电流密度下，除了生成 Al^{3+} 之外，还生成了 Al^+ ，则也许是可能的。此 220% 的电流效率也许可以被解释为生成一价和三价铝离子的联合反应，其摩尔份数的比率约为 5 : 3。其电化学反应分别是：



(2) AB 区段：电流密度 $0.16 \sim 1.2 \text{ A/cm}^2$ 范围内，阳极电流效率是在 110%~100% 之间。按三价铝离子放电来计算，这是合理的。在工业三层液电解中，电解质的导电率因添加 BaCl_2 而降低，而且为防止阳极合金与产品精铝混淆，不得不采用很大的极距(8~12 cm)，所以阳极和阴极电流密度都用得比较小，只 0.4 A/cm^2 ，因而可获得很高的电流效率和金属纯度。其电化学反应是： $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}$ 。

(3) BC 区段：在更高的电流密度 $1.2 \sim 1.8 \text{ A/cm}^2$ 下，电流效率 100%~130%，这可能是由于 Cu 同 Al 一起析出所致。这当然会影响精铝质量。所以电流密度过大也是不适宜的。

3 冰晶石-氧化铝融盐电解

在铝的融盐电解中，工业上通用碳阳极(活性阳极)和铝阴极。在温度 $960 \sim 980^\circ\text{C}$ 的电解过程中，碳阳极将会消耗，生成二氧化碳和一氧化碳气体，视电流密度大小而异。

Gingsberg 和 Wrigge^[5]从实验上测得铝电解中碳阳极的气体组成。所用的实验装置包括一只氧化锆坩埚，其中放置碳阳极和冰晶石-氧化铝融液。 ZrO_2 坩埚放在一只盛置银液的大刚玉杯内，其中插着阴极导线，并通入氧气。电解出来的阳极气体不致于同阴极产物发生逆反应。不同电流密度下的阳极气体组成见附表。

在电流密度 $0.30 \sim 0.86 \text{ A/cm}^2$ 范围内，阳极气体中的 CO_2 浓度接近 100%；而在 0.066 A/cm^2 以下，CO 浓度渐渐升高；在 0.005 A/cm^2

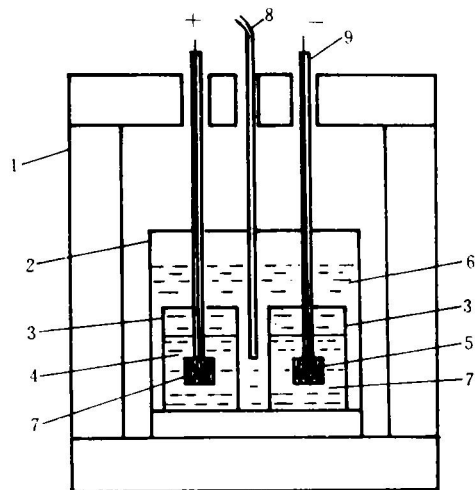


图 3 精铝电解中测定阳极电流效率的实验装置

- 1—加热炉；2—刚玉杯；3—小刚玉杯；4—阳极(碳)；
5—阴极(碳)；6—电解质熔液(氯-氟化物)；
7—Al-Cu 合金阳极液；8—热电极；
9—刚玉管，其中有电极引线

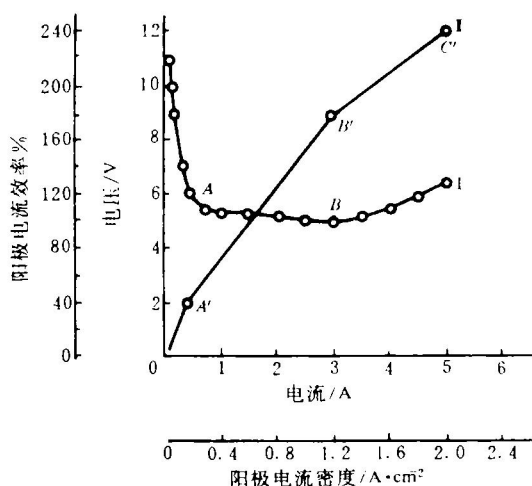


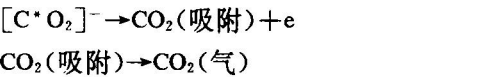
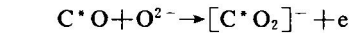
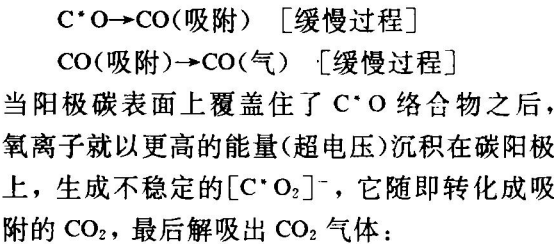
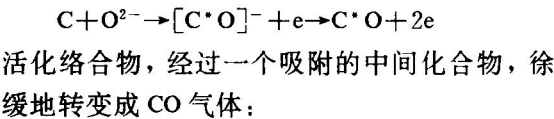
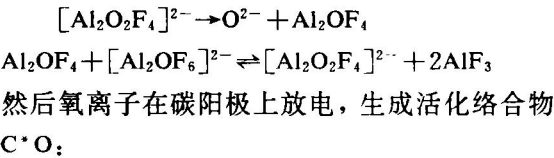
图 4 780℃下精铝电解中的电流密度—阳极电流效率关系(曲线 I)和电流—电压关系(曲线 II)

附表 铝电解的阳极气体组成(温度 985 ℃)

试验号	阳极电流密度 /A·cm ⁻²	CO 含量 %	CO ₂ 含量 %	C(C ⁴⁺) 的电流 效率%
1	0.86	0.3	99.7	
2	0.66	1.3	98.7	
3	0.40	1.2	98.8	
4	0.30	0.2	99.8	
5	0.30	—	100.0	100
6	0.066	1.0	99.9	
7	0.025	2.5	97.5	
8	0.005	32.1	67.5	>100(推测)

cm² 时, CO 浓度达到 32.1%。在低电流密度下, CO 的出现, 是一个耐人寻味的问题。这有两种可能: CO 是由布达反应产生的, 或者是由电化学反应产生的。在上述研究中, 已经排除了 CO₂ 与 Al 发生逆反应的可能性, 因为阴阳两极已被隔离。而且碳阳极上发生布达反应的程度是相当轻微的, 因此, CO 基本上是电化学反应的产物。

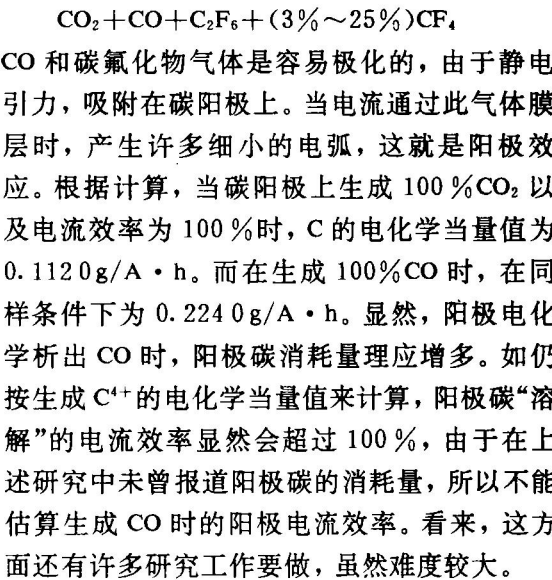
Frank 等^[6]讨论了铝电解中的阳极反应机理。认为, 冰晶石-氧化铝熔液中的铝氧氟离子在阳极双电层中先解离出氧离子:



他们因此解释了阳极超电压的起因, 以及阳极反应中产生 CO₂ 和 CO 气体的原因。

减小阳极电流密度时, 有助于 CO 生成。此时, 碳阳极上 C*O 覆盖度减小, 一部分氧离子可以在裸露的碳阳极表面或其孔洞中放电, 生成 CO 气体。同时, 阳极超电压有所减小。

当电解质中 Al₂O₃ 浓度降低到 1%~1.5% 左右时, 阳极过电压迅速增大, 氟离子开始放电, 生成碳氟化物。同时 CO 大量生成。阳极气体的组成变为:



参考文献

1 李庆峰. 博士学位论文, 东北大学, 1990.
2 Gilbert G B *et al.* J Electrochem Soc, 1974; 121, 963.
3 Holleck G B, Giner J. J Electrochem Soc, 1972; 119, 1161.
4 Qiu Z X, Zhang Z L. Light Metals, 1993; 379—386.
5 Ginsberg H, Wrigge H. Metall, 1972, 10; 997—1007.
6 Frank W B *et al.* Aluminium, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1985, 459—480.