

刘业翔文选

Selected Works
of Lju
Yexlang

刘业翔文选

Selected Works
of Lju
Yexlang

 中南大学出版社
www.csupress.com.cn

图书在版编目(CIP)数据

刘业翔文选/刘业翔著. —长沙:中南大学出版社,2009.10

ISBN 978-7-81105-978-6

I. 刘... II. 刘 III. 冶金工业—文集 IV. TF-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 172072 号

刘业翔文选

☐责任编辑 刘 辉 刘颖维

☐责任印制 文桂武

☐出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-88876770

传真:0731-88710482

☐印 装 长沙市宏发印刷厂

☐开 本 787×1092 1/16 ☐印张 54.25 ☐字数 940 千字 ☐彩插 2

☐版 次 2009 年 9 月第 1 版 ☐2009 年 9 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 978-7-81105-978-6

☐定 价 198.00 元

序

非常感谢同事和学生们的关爱,为庆祝本人 80 岁生日选编出版了这本《刘业翔文选》(以下简称《文选》)。

《文选》是从本人与同事及学生们发表的 300 余篇学术论文中精选汇编而成的。《文选》的时间跨度从 1981 年到 2009 年,按研究工作内容分为九个部分:(一)铝电解惰性阳极、惰性可润湿阴极及电解新工艺;(二)铝电解工艺优化、自动控制与计算机仿真;(三)高温熔盐电解过程电催化;(四)湿法冶金电解过程电催化;(五)锂离子电池;(六)超级电容器;(七)太阳电池;(八)学术报告与科技评述;(九)其他(氧化铝、TiAl 合金、自蔓延高温合成、传感器、光催化剂、燃料电池电催化、泡沫材料、超细粉体)。

“铝电解理论与工艺”是本人自大学毕业后一直从事的教学与科研工作领域,研究内容涉及铝电解基本理论、电解质熔盐化学、铝电解惰性电极与电解新工艺、熔盐电解过程电催化以及铝电解过程控制、仿真与优化技术等。《文选》第一、第二和第三篇收录了本人及团队在铝电解领域上述各方面的代表性论文。

“基于惰性电极(包括惰性阳极与惰性可润湿阴极)的铝电解新工艺”可望革命性地变革铝电解工业,是铝电解科技工作者几十年以来一直力求攻克科技难题,我们对此潜心研究已久,最早的论文发表于 1977 年。当时研究条件艰苦,研究经费短缺,我们在两次国家自然科学基金资助下,开展了该课题的研究。很荣幸,在铝业界著名专家及机构对此课题进展的评述中,我们的工作曾被列在美国麻省理工学院(MIT)之前。其后,由于经费所限,研究工作出现过低潮,但我们一直坚持,从未中断。目前,在国家 973 计划、863 计划、自然科学基金和中国铝业公司的大力支持下,此项工作进展顺利,取得了独具特色的阶段性成果。

“先进的铝电解工艺及自动控制技术”是保障铝电解槽高效、低耗、低污

染运行的关键技术,而“多物理场计算机仿真与优化技术”是铝电解槽优化设计、工程分析及新型电解槽设计开发的基础。我国从“七五”开始就将大型预焙铝电解槽工艺优化、自动控制与计算机仿真技术的开发列为重点科技攻关项目。本人及团队成员有幸承担了此领域中的一系列重大科技任务,实现了从消化吸收到自主创新的转变,为我国现代大型预焙铝电解槽技术的开发做出了贡献,获得了一系列专利技术及国家科技进步二等奖等荣誉。目前,正将不断完善的计算机仿真技术用于更大容量预焙铝电解槽和惰性电极铝电解槽的开发,同时开发新一代网络型智能控制系统,进行铝电解节能技术集成创新,以满足铝电解工业现代化改造与提升的需要。

较高阳极过电位是铝电解过程高能耗的主要原因之一。针对此问题,本人于1980年在国际上率先开展了近1000℃下的高温熔盐电解过程电催化研究,首次发现 SnO_2 基电极中电催化掺杂剂可使阳极过电位明显降低。在此启发下,对铝电解炭素阳极开展了电催化理论和应用研究,开发出一系列适用于铝电解炭素阳极的电催化剂,并在铝电解工业中应用后取得了显著的节能效果,由此获得了1992年国家科技进步一等奖。与此同时,也开展了氯化物熔盐镁电解和湿法冶金电解过程电催化研究(相关论文分别收录在第三篇和第四篇),开发了一系列功能电极材料,有望在不久的将来应用于工业实践,为有色金属冶金工业节能做出贡献。

能源转换与储存材料是新能源领域的前沿课题,是解决石油资源日渐枯竭及环境污染日趋严重等问题的重要途径。自1990年起,本人及团队在重点开展电化学冶金过程节能的同时,开始关注新能源材料领域的若干课题,2000年以后陆续开展了锂离子电池、超级电容器和太阳电池等方面的研究,代表性论文分别收录在《文选》的第五、第六和第七篇。在“锂离子电池”和“超级电容器”方面,我们是国内最早开展研究的单位之一,经“产—学—研”实践,许多成果已获产业化应用,在此基础上发展起来的新能源企业已是业内的知名企业。在新能源领域最为活跃的太阳电池方面,我们与时俱进地开展了太阳级多晶硅熔盐电解制备和 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_{2-y}\text{Se}_y$ 系薄膜太阳电池方面的研究,独具特色的研究工作已在行业内初具影响。

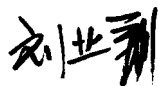
作为中国工程院院士和中国有色金属学会轻金属学术委员会主任委员,在行业和工程院的咨询活动中,做了大量学术报告和科技评述。因篇幅限

制，仅选录部分内容列入文选第八篇。

此外，所指导的研究生们从国家需求、纵向及横向科研任务出发，还针对氧化铝、TiAl 合金、自蔓延高温合成、传感器、光催化剂、燃料电池电催化、泡沫材料、超细粉体等做了大量工作，其中一部分选录在文献第九篇中。

回顾我的学术研究道路，虽然艰难，贡献不多，但有深刻体会，借此机会与大家共勉：(1)科学研究是“学习—实践—再学习—再实践”这一艰难过程的反复与循环，选好专业和专题后，热爱它，钻研它，学而时念之，以最终有所创新，有所成就；(2)工程科技的研究一定要与现场实际相结合，其目标就是要有实际贡献，为此，要特别重视深入实际，并重视相关基础学科的支撑作用；(3)学习和实践都要与时俱进，引入新知识、新观点、新理论和新技术，使传统学科优势与新兴学科的新知识相结合，以获得更广阔的发展空间。

仅此为序。



2009 年 9 月 9 日

目 录

第一篇 铝电解惰性阳极、惰性可润湿阴极及电解新工艺

铝电解用 SnO_2 基惰性阳极的研究	(3)
Some Important Performances of TiB_2 Coated Cathode Carbon Block	(10)
铝电解用 $\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4$ 基金属陶瓷的制备和性能研究	(18)
Laboratory Study on TiB_2 -based Ceramic Cathode for Aluminium Reduction Cell	(25)
Ambient Temperature Cured TiB_2 Cathode Coating for Aluminum Electrolysis	(34)
Preparation and Preliminary Testing of Cermet Inert Anode for Aluminum Electrolysis	(42)
Temperature of Primary Crystallization in Part of System $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$	(59)
Research Progress in TiB_2 Wettable Cathode for Aluminum Reduction	(74)
NiFe_2O_4 -based Cermet Inert Anodes for Aluminum Electrolysis	(89)
Cup-shaped Functionally Gradient NiFe_2O_4 -based Cermet Inert Anodes for Aluminum Reduction	(100)

第二篇 铝电解工艺优化、自动控制与计算机仿真

Effect of An Alumina Layer at the Electrolyte/Aluminum Interface; A Laboratory Study	(113)
Inhibition of Anode Effect in Aluminum Electrolysis Process by Anode Dopants: A Laboratory Study	(126)
160 kA 预焙铝电解槽区域电流效率	(135)
铝电解过程控制信号的滤波与噪声解析模型的研究	(142)
点式下料铝电解槽氧化铝浓度新型估计模型	(152)

Bath Temperature Model for Point-feeding Aluminium Reduction Cells	(159)
Development of Fuzzy Expert Control Technique for Aluminum Electrolysis	(170)
Heat Balance Simulation of A Drained Aluminum Reduction Cell	(180)
Thermal Stresses Relaxation Design of Ni/NiFe ₂ O ₄ System Functionally Graded Cermet Inert Anode	(190)
Coupled Simulation of 3D Electro-Magneto-Flow Field in Hall-Heroult Cells Using Finite Element Method	(200)
A Improved Finite Element Model for Electro-magnetic Analysis in Aluminum Cells	(219)

第三篇 高温熔盐电解过程电催化

Oxygen Overvoltage on SnO ₂ -based Anodes in NaF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃ Melts. Electro-catalytic Effects of Doping Agents	(231)
Progress in Studies of Electrocatalysts and Doped Carbon Anodes in Aluminium Electrolysis Cells	(240)
New Type Electrocatalysis for Energy Saving in Aluminum Electrolysis	(246)
Electrocatalysis of Doped Carbon Anodes in Aluminum Electrolysis	(254)
Measurement of Anodic Overvoltage by A Modified Current Interruption Method in Cryolite-Alumina Melts	(268)
高温氯化物熔体氯电极过程的电催化作用	(280)
Electrocatalytic Behaviors of CER on Some Metal Oxides in Chloride Melt at 700°C	(287)
高温析氯电催化剂用稀土氧化物的性能	(296)
Electrocatalysis of the Carbon Anode in Aluminium Electrolysis	(302)

第四篇 湿法冶金电解过程电催化

锌电解节能惰性阳极的研究——惰性阳极上的析氧超电压	(321)
用于 Ni 和 Zn 电积的节能形稳阳极(DSA)——实验室研究	(327)
Effect of Rare Earth Eu on Anti-passivation of Metal Oxide Anode Coating	(335)
SnSb 导电膜对钛基金属阳极涂层性能提高的深入研究	(341)
锌电积用 Pb-Ag-Ca-Sr 四元合金阳极的阳极极化行为研究	(348)
Effect of Doping Bi on the Oxygen Evolution Potential and Corrosion Behavior of Lead-based Anode in Zinc Electrowinning	(356)
A Novel Porous Pb-Ag Anode for Energy-saving in Zinc Electrowinning Part I: Preparation and Property Tests in Laboratory	(369)
A Novel Porous Pb-Ag Anode for Energy-saving in Zinc Electrowinning Part II: Preparation and Pilot Plant Tests of Large Size Anodes	(383)
A Novel Porous Pb-Ag Anode for Energy-saving in Zinc Electrowinning Part III: Clarifying Porous Anode with Flat Plate Anode	(399)

第五篇 锂离子电池

Electrochemical Behaviors of New Lithium Salt $\text{LiBC}_2\text{O}_4\text{F}_2$ in EC + DMC Solvents	(417)
石墨负极在 $\text{Et}_4\text{NBF}_4 + \text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{PC} + \text{DMC}$ 电解液中的电化学行为	(431)
A Novel Modification Approach for Natural Graphite Anode of Li-ion Batteries	(440)
天然石墨中嵌/脱锂离子过程的研究	(450)
Electrochemical Characterization of Surface-modified LiMn_2O_4 Cathode Materials for Li-ion Batteries	(460)
不同原料对 Li-Ni-Mn-O 5V 正极材料的结构和性能的影响	(469)
Effect of Cooling Modes on Microstructure and Electrochemical Performance of LiFePO_4	(478)

Coating of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ Cathode Materials with Alumina by Solid State Reaction at Room Temperature	(487)
--	-------

第六篇 超级电容器

Preparation and Electrochemical Characterization of Mn/Pb Composite Oxides for Supercapacitors	(501)
Effect of Ni-doping on Electrochemical Capacitance of MnO_2 Electrode Materials	(508)
活性炭的制备及其在有机超级电容器的应用	(519)
聚苯胺纳米纤维的界面聚合法合成及电化学电容行为	(530)
Preparation and Properties of Pitch Carbon Based Supercapacitor	(538)
中间相沥青粒径对活性炭材料及其电化学性能的影响	(550)
Preparation and Electrochemical Characterization of Activated Carbons by Chemical-physical Activation	(558)
Preparation of Activated Carbons from Mesophase Pitch and Their Electrochemical Properties	(569)

第七篇 太阳电池

Cyclic Voltammetry Study of Electrodeposition $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ Thin Films	(583)
Electrodeposition Based Preparation of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$ Thin Films	(602)
Calculation of Surface Free Energy of Fcc Copper Nanoparticles	(608)
CuInSe_2 薄膜的电化学沉积及其形成机理	(626)
Characterization of CuInS_2 Thin Films Prepared by One-step DC Reactive Sputtering	(638)
电沉积法制备 CuInSe_2 薄膜的组成与形貌研究	(647)
Pulse-plating Electrodeposition and Annealing Treatment of CuInSe_2 Films	(660)
电沉积 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 预置层硫化退火制备 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$ 薄膜 及表征	(671)
电解精炼制备太阳级硅杂质行为研究	(680)

第八篇 学术报告与科技评述

我国铝电解技术今后的研究与开发课题	(695)
论我国铝企业的产品结构调整	(704)
加强有色冶金基础研究的建议	(710)
论铝电解的节能潜力	(718)
电化学新材料的若干发展前沿	(724)
能源新材料的若干发展前沿	(740)
战略金属铍材料的可持续发展	(758)

第九篇 其 他

强化烧结法生产氧化铝新工艺的研究与实践	(775)
氢氧化铝晶粒强度的应力状态分析	(784)
A New Heat Treatment Processing for TiAl Based Alloy	(794)
自蔓延高温合成过程中绝热温度的编程计算	(805)
Study on CuO-BaTiO ₃ Semiconductor CO ₂ Sensor	(812)
纳米 TiO ₂ 光催化剂的电化学法制备及其表征	(824)
改性钛阳极对甲醇的电催化作用	(832)
Preparation of Precursor for Stainless Steel Foam	(839)
低温热处理以及高能球磨对制备超细氧化铝的影响	(849)

第一篇

铝电解惰性阳极、 惰性可润湿阴极 及电解新工艺

铝电解用 SnO_2 基惰性阳极的研究*

摘 要: 所研制的电极在电解温度下的电阻率为 $(0.6 \sim 1.4) \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 比碳素阳极低得多, 腐蚀速率为 $(0.5 \sim 3) \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{h}$ 。在 $0.6 \sim 1.0 \text{ A/cm}^2$ 的范围内析氧超电压为 $0.1 \sim 0.2 \text{ V}$, 小型电解实验的电流效率为 $86\% \sim 88\%$ 。本文还讨论了 SnO_2 基惰性阳极在工业上应用的前景及经济性问题。

近年来, 关于铝电解用惰性阳极的研究尽管取得了很大进展和许多有意义的成果^[1-5], 但是还没有达到工业实用的水平, 到目前为止也未看到工业应用的实例。究其原因, 仅从技术角度看, 惰性阳极目前存在的主要问题是耐腐蚀性还不够强, 使用寿命还不够长, 其次是制造适合工业上应用的大型电极有一定困难, Fe-Ni 基惰性阳极的导电性较差, 也存在电极大型化的问题, 其耐腐蚀性也未见得达到令人满意的程度。

本文的目的是介绍我们关于 SnO_2 基惰性阳极实验室研究的结果, 并对若干技术经济问题进行讨论。

1 SnO_2 基惰性阳极的实验室研究结果

1.1 材料的选择和电极制备工艺

在众多的可以作为惰性阳极的材料中, 我们认为 SnO_2 基材料更有希望, 据 K. Grjotheim^[6] 的资料, SnO_2 在冰晶石 - 氧化铝熔体中的溶解度约为 0.01% , 有适当的添加剂的 SnO_2 基电极在电解温度下的电阻率和碳素电极接近, 在冰晶石 - 氧化铝熔体中的析氧超电压也很低, 其热膨胀率大约在 $(4 \sim 5) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 之间, 相当于刚玉的一半, 属于低膨胀陶瓷一类。 SnO_2 材料的导热率也比较大, 约为 $29.3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 属于高导热性陶瓷, 因此, SnO_2 烧结体抗热震性良好。相对来说 SnO_2 有充足的来源, 所以我们把它作为主要

* 本文合作者: 王化章、肖海明. 原发表于《中南矿业学院学报》, 1988, 19(6): 636 - 642

的研究对象。

SnO_2 基电极的制备工艺如下：将添加有 Sb_2O_3 ， CuO ， MnO_2 ， ZnO ， Cr_2O_3 ， Fe_2O_3 等添加剂的 SnO_2 粉料磨细、混匀，在98~196MPa的压力下冷压成型，然后进行烧结。在500℃以下发生粘结剂的挥发，到1200℃~1400℃便发生一系列物理化学变化，使体积收缩、表观密度、导电率和机械强度同时增加。 SnO_2 电极烧结时的失重曲线和烧结温度制度如图1、图2所示，其外形如图3所示。

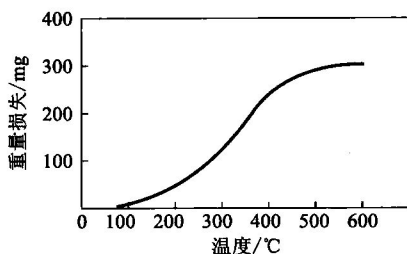


图1 SnO_2 基电极烧结时失重曲线

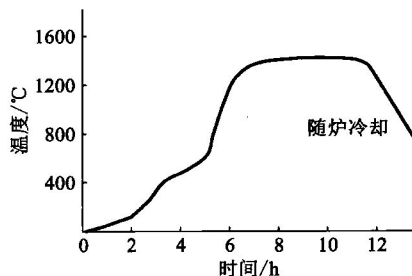


图2 SnO_2 基电极烧结温度曲线

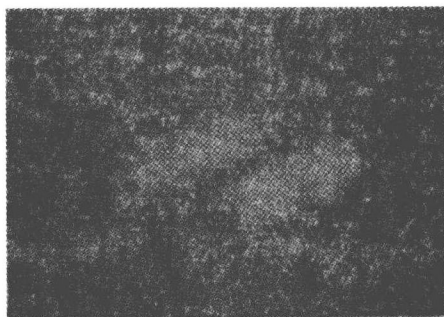


图3 SnO_2 基电极外形图

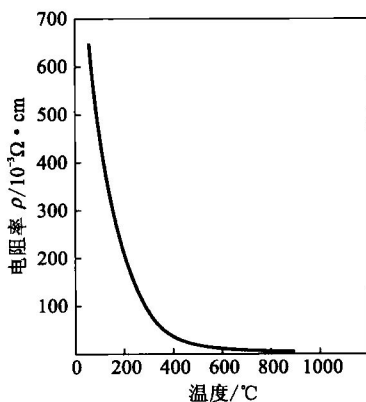


图4 SnO_2 基电极的电阻率-温度特性

1.2 各种添加剂对电极物理性质的影响

纯 SnO_2 不仅成型困难而且电阻率很大，因此研究各种添加剂对电极性质的影响，以期获得性能最佳的电极组成便是十分重要的了。在前人^[1-8]研究的基础上，我们挑选了6种添加剂 Sb_2O_3 ， CuO ， MnO_2 ， ZnO ， Cr_2O_3 ， Fe_2O_3 用正交试验设计，配制了27种不同配方的电极，对其室温电阻率、高温电阻

率、表观密度、真密度、气孔率、抗压强度等物理性质进行了系统的测定,通过方差分析判明了各种添加剂对电极的各种性质的影响,择优选出了数种综合性能较好的配方,结果表明:使电阻率降低的有效成份是 Sb_2O_3 。而 ZnO 只对降低低温电阻率有效, Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 对降低电阻率特别不利,当它们的含量超过0.1%时,就使电阻率急剧升高, CuO 和 MnO_2 虽然对降低电阻率没有直接的贡献,但它们能促进烧结,显著降低试样的显气孔率,提高表观密度,间接地对降低电阻率有利,所以它们对电阻率的影响呈现一个凸形的曲线,有一个极大值存在,同时显气孔率的降低和表观密度的提高,对提高抗腐蚀性也是有利的。 ZnO 和 Fe_2O_3 对降低显气孔率,提高抗压强度有显著的影响,它们的含量和显气孔率的关系存在着一个极小值,和抗压强度的关系存在着一个极大值,因此加很少量的 Fe_2O_3 也许是很有利的。

实验测定的电阻率-温度特性曲线如图4所示,和理论曲线的特点是一致的,其室温和高温的伏安特性分别示于图5(a)和图5(b)。

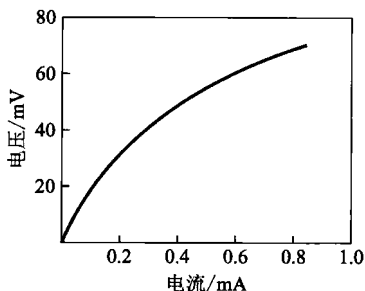


图 5(a) 室温下(9℃)的伏安特性

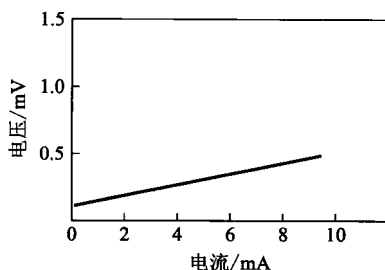


图 5(b) 950℃ 下的伏安特性

1.3 SnO_2 基电极的耐腐蚀性

惰性阳极的耐腐蚀性不仅关系到阳极的使用寿命,还关系到所生产铝的纯度,尽管 SnO_2 在冰晶石熔体中的溶解度很小,但是当有铝存在时,腐蚀速率则大大加剧。实验首先研究了鉴定电极被腐蚀程度的方法,传统的称重法固然简便,但渗入电极的电解质往往不易清洗干净造成误差,而精确的体积法则可避免这种误差。前期研究结果^[8]表明,影响电极耐腐蚀性的因素主要是电极本身的组成和使用条件。根据我们所优选的电极组成,在不通电的情况下,且坩埚中无铝时腐蚀率为 $1.53 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{h}$,有铝时的腐蚀速率为 $9.815 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{h}$,在通电的情况下电极的腐蚀速率和阳极电流密度有关,实验结果如表1所示。

当电流密度接近 1 A/cm^2 时腐蚀速率最小约为 $0.6 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{h}$ 。

根据已有的实验资料, 可以认为 SnO_2 基被腐蚀的原因, 除了机械破损之外在正常情况下主要由于下面的反应:

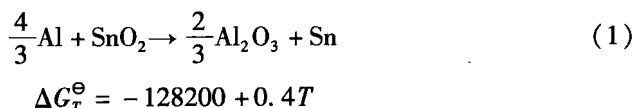


表1 阳极电流密度和腐蚀速率关系

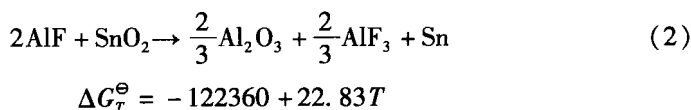
(电解质组成: $2.5\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3 + 3\% \text{CaF}_2 + 4\% \text{MgF}_2 + 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$;

电解温度: $945^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$; 实验时间 12h; 极距 4~5cm)

阳极电流密度 ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0	0.53	0.8	0.97	1.53	2.05
腐蚀速率 ($10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	13	3.85	2.04	0.6	10.3	16.8

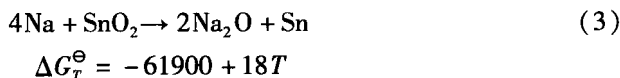
当 $T = 1273 \text{ K}$ 时, $\Delta G_{1273}^\ominus = -534258.3 \text{ J}$

平衡常数 $K = 8.39 \times 10^{21}$



当 $T = 1273 \text{ K}$ 时, $\Delta G_{1273}^\ominus = -3903568.36 \text{ J}$

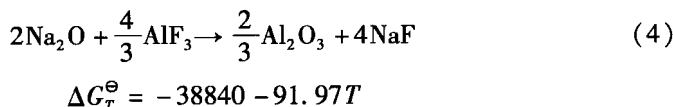
平衡常数 $K = 1.04 \times 10^{16}$



当 $T = 1273 \text{ K}$ 时, $\Delta G_{1273}^\ominus = -163117.4 \text{ J}$

平衡常数 $K = 4.94 \times 10^6$

由式(3)所生成的 Na_2O 和电解质中的 AlF_3 会发生交互反应。



当 $T = 298 \text{ K}$ 时, $\Delta G_{298}^\ominus = 47831.48 \text{ J}$

当 $T = 1273 \text{ K}$ 时, $\Delta G_{1273}^\ominus = -327362.98 \text{ J}$

平衡常数 $K = 2.71 \times 10^{13}$

反应(3)和(4)可以综合写为