

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum

21. August 2014 (21.08.2014)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2014/124970 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C25C 3/08 (2006.01)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/052731

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. Februar 2014 (12.02.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2013 202 437.1  
14. Februar 2013 (14.02.2013) DE

(71) Anmelder: SGL CARBON SE [DE/DE]; Söhnleinstr. 8,  
65201 Wiesbaden (DE).

(72) Erfinder: HILTMANN, Frank; Werner-von-Siemens-Str.  
18, 86405 Meitingen (DE). TOMALA, Janusz;  
Szczecinska 30, PL-47-400 Racibórz (PL). FROHS,  
Wilhelm; Werner-von-Siemens-Str. 18, 86405 Meitingen  
(DE). SCHMITT, Rainer; Werner-von-Siemens-Str. 18,  
86405 Meitingen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CATHODE BLOCK HAVING AN ABRASION-RESISTANT SURFACE THAT CAN BE WETTED

(54) Bezeichnung : KATHODENBLOCK MIT EINER BENETZBAREN UND ABRASIONSBESTÄNDIGEN OBERFLÄCHE

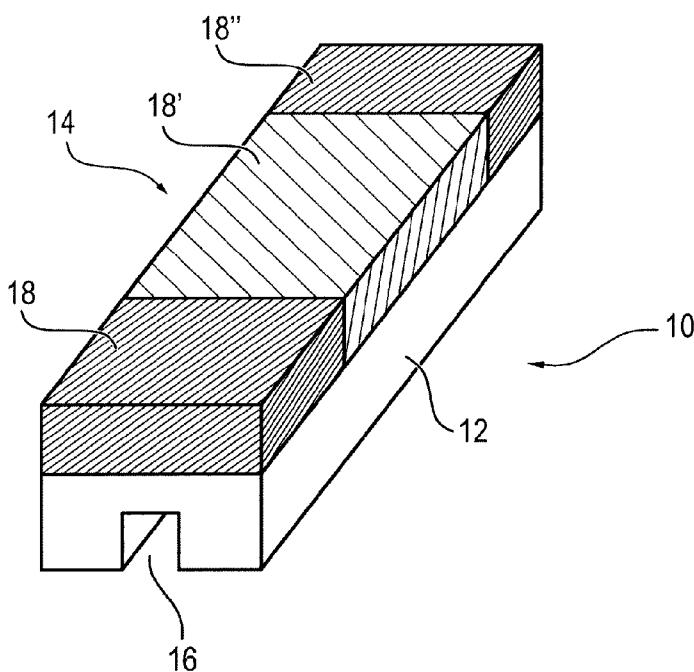


FIG. 2

(57) Abstract: The invention relates to a cathode block for an aluminum electrolytic cell composed, at least in some sections, of a material that can be obtained by burning a mixture, which mixture contains at least one material containing carbon having a degree of graphitization calculated in accordance with Maire and Mehring from the mean layer distance  $c/2$  after a heat treatment at  $2,800^{\circ}\text{C}$  of at most 0.50 and at least one nonoxide ceramic.

(57) Zusammenfassung: Ein Kathodenblock für eine Aluminium-Elektrolysezelle ist zumindest abschnittsweise aus einem Material zusammengesetzt, welches durch Brennen einer Mischung erhältlich ist, welche wenigstens ein Kohlenstoff enthaltendes Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei  $2.800^{\circ}\text{C}$  aus dem mittleren Schichtabstand  $c/2$  berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 sowie wenigstens eine nichtoxidische Keramik enthält.



**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

- *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)* — *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

**Kathodenblock mit einer benetzbaren und  
abrasionsbeständigen Oberfläche**

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Kathodenblock für eine Aluminium-Elektrolysezelle, ein Verfahren zu dessen Herstellung, dessen Verwendung sowie eine diesen umfassende Kathode.

Elektrolysezellen werden beispielsweise zur elektrolytischen Herstellung von Aluminium eingesetzt, welche industriell üblicherweise nach dem Hall-Héroult-Verfahren durchgeführt wird. Bei dem Hall-Héroult-Verfahren wird eine aus Aluminiumoxid und Kryolith zusammengesetzte Schmelze elektrolysiert. Dabei dient der Kryolith,  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ , dazu, den Schmelzpunkt von 2.045°C für reines Aluminiumoxid auf ca. 950°C für eine Kryolith, Aluminiumoxid und Zusatzstoffe, wie Aluminiumfluorid und Calciumfluorid, enthaltende Mischung zu senken.

Die bei diesem Verfahren eingesetzte Elektrolysezelle weist einen Kathodenboden auf, der aus einer Vielzahl von aneinander angrenzenden, die Kathode ausbildenden Kathodenblöcken zusammengesetzt sein kann. Um den bei dem Betrieb der Zelle herrschenden thermischen und chemischen Bedingungen standzuhalten, ist die Kathode üblicherweise aus einem kohlenstoffhaltigen Material zusammengesetzt. An den Unterseiten der Kathode sind üblicherweise jeweils Nuten vorgesehen, in denen jeweils wenigstens eine Stromschiene angeordnet ist, durch welche der über die Anoden zugeführte Strom abgeführt wird. Etwa 3 bis 5 cm oberhalb der auf der Kathodenoberseite befindlichen, üblicherweise 15 bis 50 cm hohen, Schicht aus flüssigem Aluminium ist eine, insbesondere aus einzelnen Anodenblöcken ausgebildete, Anode angeordnet, zwischen der und der Oberfläche des

Aluminiums sich der Elektrolyt, also die Aluminiumoxid und Kryolith enthaltende Schmelze, befindet. Während der bei etwa 1.000 °C durchgeföhrten Elektrolyse setzt sich das gebildete Aluminium aufgrund seiner im Vergleich zu der des Elektrolyten größeren Dichte unterhalb der Elektrolytschicht ab, also als Zwischenschicht zwischen der Oberseite der Kathode und der Elektrolytschicht. Bei der Elektrolyse wird das in der Schmelze gelöste Aluminiumoxid durch elektrischen Stromfluss zu Aluminium und Sauerstoff aufgespalten. Elektrochemisch gesehen handelt es sich bei der Schicht aus flüssigem Aluminium um die eigentliche Kathode, da an dessen Oberfläche Aluminiumionen zu elementarem Aluminium reduziert werden. Nichtsdestotrotz wird nachfolgend unter dem Begriff Kathode nicht die Kathode aus elektrochemischer Sicht, also die Schicht aus flüssigem Aluminium verstanden, sondern das den Elektrolysezellenboden ausbildende, beispielsweise aus einem oder mehreren Kathodenblöcken zusammengesetzte Bauteil.

Ein wesentlicher Nachteil des Hall-Héroult-Verfahren ist es, dass dieses sehr energieintensiv ist. Zur Erzeugung von 1 kg Aluminium werden etwa 12 bis 15 kWh elektrische Energie benötigt, was bis zu 40 % der Herstellungskosten ausmacht. Um die Herstellungskosten senken zu können, ist es daher wünschenswert, den spezifischen Energieverbrauch bei diesem Verfahren so weit wie möglich zu verringern.

Aus diesem Grund werden in jüngster Zeit vermehrt Graphit-Kathoden eingesetzt, also solche aus Kathodenblöcken, welche als Hauptbestandteil Graphit enthalten. Dabei unterscheidet man zwischen graphitischen Kathodenblöcken, zu deren Herstellung als Ausgangsmaterial Graphit eingesetzt wird, und graphitierten Kathodenblöcken, zu deren Herstellung als Ausgangsmaterial ein Kohlenstoff enthaltender Graphitvorläufer eingesetzt wird, welcher durch eine anschließende als

Graphitierung bezeichnete Wärmebehandlung bei 2.100 bis 3.000 °C zu Graphit umgewandelt wird. Graphit zeichnet sich im Vergleich zu amorphem Kohlenstoff durch einen beträchtlich niedrigeren spezifischen elektrischen Widerstand sowie durch eine signifikant höhere thermische Leitfähigkeit aus, weswegen durch den Einsatz von Graphit-Kathoden bei der Elektrolyse zum einen der spezifische Energieverbrauch der Elektrolyse verringert werden kann und zum anderen die Elektrolyse bei einer höheren Stromstärke durchgeführt werden kann, was eine Erhöhung der Aluminiumproduktion ermöglicht. Allerdings unterliegen Kathoden bzw. Kathodenblöcke aus Graphit, und insbesondere graphitierte Kathodenblöcke, während der Elektrolyse infolge von Oberflächenabtrag einem starken Verschleiß, welcher beträchtlich größer ist als der Verschleiß von Kathodenblöcken aus amorphem Kohlenstoff. Abgesehen davon weisen Kathoden bzw. Kathodenblöcke aus amorphem Kohlenstoff bzw. Graphit eine vergleichsweise schlechte Benetzbarkeit mit Aluminium auf.

Um die Benetzbarkeit von Kathodenblöcken und insbesondere von solchen aus Graphit mit Aluminium zu erhöhen und auch zur Erhöhung der Verschleißbeständigkeit von Kathodenblöcken aus Graphit ist es bereits vorgeschlagen worden, zumindest die bei dem Betrieb des Kathodenblocks dessen Oberseite ausbildende Seite des Kathodenblocks aus einem beispielsweise Titandiborid enthaltendem Graphitmaterial auszubilden. In der WO 2012/107400 A2 wird beispielsweise ein Kathodenblock für eine Aluminium-Elektrolysezelle offenbart, welcher eine Grundsicht und eine Decksicht umfasst, wobei die Grundsicht Graphit enthält und die Decksicht einen 1 bis weniger als 50 Gew.-% Hartstoff mit einem Schmelzpunkt von wenigstens 1.000 °C enthaltenden Graphitverbundwerkstoff enthält. Als Hartstoff kann dabei entweder ein Kohlenstoff enthaltendes Material, wie Koks, Anthrazit, Ruß oder glasartiger Kohlenstoff, oder alternativ dazu eine nichttoxische Keramik, wie bevorzugt Titandiborid, eingesetzt werden. Durch den Zusatz des Hartstoffs soll die Verschleißbeständigkeit des Kathodenblocks aus Graphit

erhöht werden, wohingegen die Verwendung von bevorzugt Titandiborid die Benetzbarkeit durch Aluminium verbessern soll.

Zwar hat es sich in Versuchen gezeigt, dass der Zusatz von beispielsweise Titan-diborid die Benetzbarkeit von Kathodenblöcken aus Graphit erhöht, wodurch die Dicke der Aluminiumschicht in der Elektrolysezelle und infolge dessen der Anoden-Kathoden-Abstand in der Elektrolysezelle reduziert werden kann, was zu einer Verringerung des spezifischen Energieverbrauchs der Elektrolysezelle führt, allerdings ist die Verschleißbeständigkeit dieser Kathodenblöcke verbesserungsbedürftig. Infolge der verbesserungsbedürftigen Verschleißbeständigkeit sind aus derartigen Kathodenblöcken zusammengesetzte Kathoden insbesondere für moderne Elektrolysezellen, welche bei hohen Stromstärken von bis zu 600 kA betrieben werden, wegen ihrer bei diesen Betriebsbedingungen geringen Lebensdauer nicht oder nur bedingt geeignet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen insbesondere zur Verwendung für eine Aluminium-Elektrolysezelle geeigneten Kathodenblock bereitzustellen, der nicht nur einen niedrigen spezifischen elektrischen Widerstand aufweist und der mit Aluminiumschmelze sehr gut benetzbar ist, sondern welcher sich insbesondere auch durch eine hohe Verschleißbeständigkeit gegenüber den bei dem Betrieb bei einer Schmelzflusselektrolyse herrschenden abrasiven, chemischen und thermischen Bedingungen auszeichnet, und zwar insbesondere auch bei hohen Stromstärken von beispielsweise 600 kA.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch einen Kathodenblock für eine Aluminium-Elektrolysezelle, welcher zumindest abschnittsweise aus einem Material zusammengesetzt ist, welches durch Brennen einer Mischung erhältlich ist, welche wenigstens ein Kohlenstoff enthaltendes Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren

Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 sowie wenigstens eine nichttoxische Keramik enthält.

Der erfindungsgemäße Kathodenblock ist bevorzugt aus einer Grundschicht und einer Deckschicht aufgebaut, wobei der mindestens eine Abschnitt, welcher die oben genannte Mischung enthält, Bestandteil der Deckschicht ist. Im Sinne der Erfindung kann sich dieser Abschnitt über die gesamte Deckschicht erstrecken oder der Abschnitt stellt nur einen Teil dieser Deckschicht dar.

Diese Lösung beruht auf der Erkenntnis, dass durch die kombinierte Zugabe von vergleichsweise schlecht oder gar nicht graphitierbarem Kohlenstoff enthaltendem Material, nämlich von Kohlenstoff enthaltendem Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50, sowie von nichttoxischer Keramik zu dem Material, aus dem zumindest ein Abschnitt des Kathodenblocks hergestellt wird, die Verschleißbeständigkeit des Kathodenblocks beträchtlich verbessert wird, und zwar bei gleichzeitig ausgezeichneter Benetzbarkeit des Kathodenblocks mit Aluminium und hervorragender elektrischer sowie thermischer Leitfähigkeit des Kathodenblocks. Während der Zusatz von nichttoxischer Keramik, wie Titandiborid, aufgrund ihrer katalytischen Aktivität für die Graphitierung die elektrische Leitfähigkeit sowie die thermische Leitfähigkeit des Kathodenblocks erhöht und zudem die Benetzbarkeit des Kathodenblocks mit Aluminium erhöht, steigert der Zusatz an vergleichsweise schlecht oder gar nicht graphitierbarem Kohlenstoff enthaltendem Material die Verschleißbeständigkeit des Kathodenblocks beträchtlich. Aufgrund dessen ist der erfindungsgemäße Kathodenblock insbesondere auch bei hohen Stromstärken von beispielsweise 600 kA einsetzbar und weist auch unter solchen Betriebsbedingungen eine lange Lebensdauer auf. Dabei ist die vergleichsweise schlechte Graphitierbarkeit des Kohlenstoff enthaltenden Materials auch deshalb vorteilhaft, weil dadurch eine zu hohe elektrische Leitfähigkeit, welche dem Kathodenblock durch den alleinigen

Zusatz der nichttoxische Keramik verliehen werden könnte, in einen akzeptablen Bereich eingestellt wird. Zwar ist eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit für einen Kathodenblock grundsätzlich wünschenswert, wobei jedoch eine zu hohe elektrische Leitfähigkeit unerwünscht ist, weil diese beispielsweise zu einer inhomogenen Stromverteilung in dem Kathodenblock führen kann, was sowohl zu einer elektrochemisch induzierten Korrosion durch Aluminiumcarbidbildung als auch zu einer Verringerung der Energieeffizienz durch erhöhte horizontale Ströme in flüssigem Aluminium und dadurch reduzierter Stabilität der Elektrolysezelle führen kann. Insgesamt weist der erfindungsgemäße Kathodenblock mithin aufgrund der kombinierten Zugabe von vergleichsweise schlecht oder gar nicht graphitierbarem Kohlenstoff enthaltendem Material, nämlich von Kohlenstoff enthaltendem Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800°C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50, sowie von nichttoxischer Keramik zu dem Material, aus dem zumindest ein Abschnitt des Kathodenblocks hergestellt wird, nicht nur einen niedrigen spezifischen elektrischen Widerstand sowie eine gute Benetzbarekeit mit Aluminiumschmelze auf, sondern zeichnet sich insbesondere auch durch eine hohe Verschleißbeständigkeit gegenüber den bei dem Betrieb bei einer Schmelzflusselektrolyse herrschenden abrasiven, chemischen und thermischen Bedingungen aus, und zwar insbesondere auch bei hohen Stromstärken von beispielsweise 600 kA.

Unter Kohlenstoffmaterial wird im Sinne der vorliegenden Erfindung insbesondere ein mehr als 60 Gew.-%, bevorzugt mehr als 70 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mehr als 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mehr als 90 Gew.-% Kohlenstoff enthaltendes Material verstanden, wie insbesondere Koks.

Aufgrund der vorstehenden Eigenschaften und Vorteile ist der erfindungsgemäße Kathodenblock vorzugsweise ein Kathodenblock auf Basis von Graphit, d.h. ein Kathodenblock, welcher durch Brennen und nachfolgendes Graphitieren des Ma-

terials, aus dem dieser hergestellt wird, erhältlich ist. Aufgrund der vergleichsweise schlechten oder gar vollständig fehlenden Graphitierbarkeit des erfindungsgemäß eingesetzten Kohlenstoff enthaltenden Materials mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 findet bei der Graphitierung nur eine sehr eingeschränkte Transformation zu einer Graphitstruktur statt und bei der nichtoxidischen Keramik überhaupt keine, so dass der Graphitanteil des Kathodenblocks bei dieser Ausführungsform nahezu ausschließlich von den anderen Bestandteilen des Materials, welche weiter unten im Detail erläutert werden, herührt.

Um die vorstehend in Bezug auf den Zusatz des vergleichsweise schlecht oder gar nicht graphitierbaren Kohlenstoff enthaltenden Materials beschriebenen Vorteile in hohem Ausmaß zu erreichen, wird es in Weiterbildung des Erfindungsgedankens vorgeschlagen, in dem Material, aus dem der Kathodenblock zumindest abschnittsweise zusammengesetzt ist, Kohlenstoff enthaltendes Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,40 und besonders bevorzugt von maximal 0,30 vorzusehen. Dies führt zu einer besonders guten Verschleißbeständigkeit des Kathodenblocks und zu einer besonders zuverlässigen Kontrollierbarkeit der elektrischen Leitfähigkeit. Dabei wird die Graphitierbarkeit im Rahmen der vorliegenden Erfindung nach Maire und Mehring bestimmt, wie dies von J. Maire und J. Mehring in "Graphitization of soft carbons" in Chemistry and Physics of Carbon, Bd. 6, Marcel Dekker, P.L. Walker Jr. (Hrsg.), New York, 1970, Seiten 125 bis 190 beschrieben worden ist. Kurz zusammengefasst wird dabei aus dem Beugungsspeak der (002)-Ebene der Gitterabstand bestimmt und daraus der Graphitierungsgrad berechnet, und zwar gemäß der Formel  $g = [0,3440 - d(002)]/0,0086$ , worin g der Graphitierungsgrad ist und d(002) der Gitterabstand aus dem Beugungsspeak der (002)-Ebene in nm ist.

Aus dem gleichen Grund ist es gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bevorzugt, dass das wenigstens eine Kohlenstoff enthaltende Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand  $c/2$  berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 Koks ist, und zwar besonders bevorzugt Koks mit einem durch Röntgenbeugungsinterferenz ermittelten mittleren Schichtabstand  $c/2$  von wenigstens 0,339 nm. Derartiger Koks weist eine geeignet geringe Graphitierbarkeit auf, wobei insbesondere sehr gute Ergebnisse mit Koks erhalten werden, welcher einen durch Röntgenbeugungsinterferenz ermittelten mittleren Schichtabstand  $c/2$  von 0,340 bis 0,344 nm aufweist.

Vorzugsweise wird partikuläres Kohlenstoffmaterial mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand  $c/2$  berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 eingesetzt, wobei die spezifische BET-Oberfläche der Partikel des Kohlenstoffmaterials vorzugsweise 10 bis 40 m<sup>2</sup>/g und besonders bevorzugt 20 bis 30 m<sup>2</sup>/g beträgt.

Ein bevorzugtes Beispiel für Koks mit einer vorstehend genannten niedrigen Graphitierbarkeit ist Koks, welcher bei der Herstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, insbesondere von Acetylen, als Nebenprodukt anfällt und nachfolgend, unabhängig von der Art des ungesättigten Kohlenwasserstoffs, bei deren Herstellung er anfällt, als Acetylenkoks bezeichnet wird. Als besonders geeignet für diesen Zweck hat sich Acetylenkoks erwiesen, welcher aus den Rohölfraktionen oder Steamcrackrückständen erhältlich ist, welche bei dem Quench von Reaktionsgas in der Synthese von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Acetylen, verwendet werden. Zur Herstellung dieses Kokses wird das Quenchöl bzw. Rußgemisch zu einem auf etwa 500 °C erhitzten Koker geführt wird. Im Koker verdampfen flüssige Bestandteile des Quenchöls, während sich der Koks auf dem Boden des Kokers sammelt. Ein entsprechendes Verfahren wird beispielsweise in der DE 29 47 005 A1 beschrieben. Auf diese Weise wird ein

feinkörniger, zwiebelschalenartiger Koks gewonnen, der bevorzugt einen Kohlenstoffgehalt von wenigstens 96 Gew.-% aufweist und einen Aschegehalt von maximal 0,05 Gew.-% und bevorzugt von maximal 0,01 Gew.-% aufweist.

Der Acetylenkoks weist bevorzugt einen durch Röntgenbeugungsinterferenz ermittelten mittleren Schichtabstand  $c/2$  von wenigstens 0,34 nm auf, wobei die Kristallitgröße in c-Richtung  $L_c$  vorzugsweise weniger als 20 nm beträgt und die Kristallitgröße in a-Richtung  $L_a$  vorzugsweise weniger als 50 nm und besonders bevorzugt weniger als 40 nm beträgt.

Zudem ist es bevorzugt, wenn der Acetylenkoks in Form von kugelförmigen Partikeln mit einer Körnung von größer als 0,2 mm und bevorzugt von größer als 0,5 mm vorliegt.

Gute Ergebnisse werden insbesondere erhalten, wenn der Acetylenkoks eine BET-Oberfläche von 20 bis 40  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweist.

Ein weiteres bevorzugtes Beispiel für Koks, welcher zusätzlich zu oder als Alternative zu Acetylenkoks eingesetzt werden kann, ist Koks, welcher in Wirbelschichtverfahren hergestellt wird. Mit diesem Verfahren wird Koks mit kugelförmiger bis ellipsoidförmiger Gestalt erhalten, welcher zwiebelschalenartig aufgebaut ist.

Ein noch weiteres bevorzugtes Beispiel für Koks, welcher zusätzlich zu oder als Alternative zu dem zuvor beschriebenen Acetylenkoks und/oder durch Flexicoking-Verfahren erhaltenen Koks eingesetzt werden kann, ist Schrotkoks bzw. "shot"-Koks, welcher durch verzögertes Koksbilden ("delayed coking") hergestellt wird. Die Partikel dieses Koks weisen eine sphärische Morphologie auf. Dabei ist

es bevorzugt, dass dieser Koks einen durch Röntgenbeugungsinterferenz ermittelten mittleren Schichtabstand  $c/2$  von wenigstens 0,339 nm aufweist und die Kristallitgröße in c-Richtung  $L_c$  weniger als 30 nm beträgt.

Gute Ergebnisse werden dabei insbesondere erhalten, wenn das wenigstens eine Kohlenstoff enthaltende Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand  $c/2$  berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 aus Partikeln besteht, welche eine Korngröße von 0,2 mm bis 3 mm und bevorzugt von 0,5 mm bis 2 mm aufweisen.

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird es vorgeschlagen, in der Mischung Kohlenstoff enthaltendes Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand  $c/2$  berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 vorzusehen, welches aus Partikeln mit einer sphärischen Morphologie, also kugelförmigen bis ellipsoidförmigen Gestalt, zusammengesetzt ist. Ein aus solchen Partikeln bestehendes Kohlenstoffmaterial führt aufgrund seiner hohen Fließfähigkeit zu einem Material mit einer höheren Rohdichte, was zu einer Erhöhung der Verschleißbeständigkeit beiträgt.

Vorzugsweise weisen die Partikel des Kohlenstoffmaterials ein Verhältnis von Länge zu Durchmesser von 1 bis 5, besonders bevorzugt von 1 bis 3 auf. Dies liegt darin begründet, dass die Fließfähigkeit des Kohlenstoffmaterials und damit die Rohdichte und Verschleißbeständigkeit des Kathodenblocks umso mehr zunimmt, desto mehr sich die Gestalt der Partikel an einen ideale Kugelform annähern.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die einzelnen Partikel des Kohlenstoff enthaltenden Materials mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand  $c/2$  berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 eine Zwiebelschalenstruktur auf, worunter im Sinne der vorliegenden Erfindung ein mehrschichtiger Aufbau verstanden wird, in dem eine Innenschicht aus Partikeln

mit kugelförmiger bis ellipsoidförmiger Gestalt vollständig oder zumindest teilweise von wenigstens einer Zwischenschicht und einer Außenschicht bedeckt ist.

Um die vorstehend in Bezug auf den Zusatz des vergleichsweise schlecht oder gar nicht graphitierbaren Kohlenstoff enthaltenden Materials beschriebenen Vorteile in besonders hohem Ausmaß zu erreichen, wird es in Weiterbildung des Erfindungsgedankens vorgeschlagen, in der Mischung, aus welcher das Material, aus dem der Kathodenblock zumindest abschnittsweise zusammengesetzt ist, durch Brennen, und bevorzugt Graphitieren, erhalten wird, Kohlenstoff enthaltendes Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand  $c/2$  berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 25 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 10 bis 20 Gew.-% vorzusehen. Dadurch wird eine besonders hohe Verschleißbeständigkeit des Kathodenblocks bei gleichzeitig exzellenter Benetzbarkeit mit Aluminium und bei gleichzeitig ausreichend hoher elektrischer sowie thermischer Leitfähigkeit erreicht.

Bei der nichttoxische Keramik handelt es sich gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung um eine nichttoxische Keramik, welche aus wenigstens einem Metall der 4. bis 6. Nebengruppe und wenigstens einem Element aus der 3. oder 4. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente zusammengesetzt ist.

Besonders bevorzugte Beispiele für solche Keramiken sind Titandiborid, Zirkoniumdiborid, Tantaldiborid, Titancarbid, Borcarbid, Titancarbonitrid, Siliciumcarbid, Wolframcarbid, Vanadiumcarbid, Titanitrid, Bornitrid, Siliciumnitrid und beliebige chemische Kombinationen und/oder Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen.

Ganz besonders gute Ergebnisse werden dabei erhalten, wenn die wenigstens eine nichttoxische Keramik Titandiborid und/oder Zirkoniumdiborid, insbesondere Titandiborid, ist.

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird es vorgeschlagen, dass die in dem Kathodenblock enthaltene wenigstens eine nichttoxische Keramik eine monomodale Partikelgrößenverteilung aufweist, wobei die durch statische Lichtstreuung gemäß dem Internationalen Standard ISO 13320-1 bestimmte mittlere volumengewichtete Partikelgröße ( $d_{3,50}$ ) 10 bis 20  $\mu\text{m}$  beträgt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde festgestellt, dass nichttoxische Keramik mit einer vorstehend definierten monomodalen Partikelgrößenverteilung nicht nur eine sehr gute Benetzbarkeit der Oberfläche des Kathodenblocks mit Aluminium bedingt, sondern durch Kombination mit dem wenigstens einen Kohlenstoff enthaltenden Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand  $c/2$  berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 insbesondere auch zu einem Kathodenblock mit einer hervorragenden Verschleißbeständigkeit führt. Zudem wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung überraschenderweise festgestellt, dass dieser Effekt insbesondere auch bei vergleichsweise geringen Mengen von zugesetzter nichttoxischer Keramik erreicht wird. Dadurch kann auf eine hohe Konzentration von nichttoxischer Keramik in dem Kathodenblock, welche zu einer spröden Kathodenblockoberfläche führt, verzichtet werden. Ferner zeichnet sich nichttoxische Keramik mit einer vorstehend definierten, monomodalen Partikelgrößenverteilung auch durch eine sehr gute Verarbeitbarkeit aus. Insbesondere ist die Staubneigung einer solchen nichttoxischen Keramik beispielsweise bei dem Einfüllen in einen Mischbehälter oder bei dem Transport von dieser Keramik enthaltendem Pulver ausreichend niedrig und tritt beispielsweise bei dem Mischen allenfalls eine geringe Agglomeratbildung auf. Außerdem weist ein solches dieser Keramik enthaltendes Pulver eine ausreichend hohe Fließfähigkeit und Rieselfähigkeit auf.

higkeit auf, so dass dieses beispielsweise mit einer herkömmlichen Fördervorrichtung zu einer Mischvorrichtung gefördert werden kann.

Vorzugsweise weist die in dem Kathodenblock vorgesehene wenigstens eine nichttoxische Keramik eine monomodale Partikelgrößenverteilung auf, wobei die wie vorstehend bestimmte mittlere volumengewichtete Partikelgröße ( $d_{3,50}$ ) 12 bis 18  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt 14 bis 16  $\mu\text{m}$  beträgt.

Alternativ zu der vorgenannten Ausführungsform kann die in dem Kathodenblock enthaltene nichttoxische Keramik eine monomodale Partikelgrößenverteilung aufweisen, wobei die durch statische Lichtstreuung gemäß dem Internationalen Standard ISO 13320-1 bestimmte mittlere volumengewichtete Partikelgröße ( $d_{3,50}$ ) 3 bis 10  $\mu\text{m}$  und bevorzugt 4 bis 6  $\mu\text{m}$  beträgt. Auch bei dieser Ausführungsform wird besonders bevorzugt eine nichttoxische Titankeramik und höchst bevorzugt Titandiborid mit einer vorstehend definierten monomodalen Partikelgrößenverteilung eingesetzt.

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird vorgeschlagen, dass die wenigstens eine nichttoxische Keramik eine wie vorstehend bestimmte, volumengewichtete  $d_{3,90}$ -Partikelgröße von 20 bis 40  $\mu\text{m}$  und bevorzugt von 25 bis 30  $\mu\text{m}$  aufweist. Vorzugsweise weist die nichttoxische Keramik einen solchen  $d_{3,90}$ -Wert in Kombination mit einem vorstehend definierten  $d_{3,50}$ -Wert auf. Auch bei dieser Ausführungsform ist die nichttoxische Titankeramik und besonders bevorzugt Titandiborid. Dadurch werden die für die vorstehende Ausführungsform genannten Vorteile und Effekte sogar in verstärktem Maße erreicht.

Alternativ zu der vorgenannten Ausführungsform kann die in dem Kathodenblock enthaltene nichttoxische Keramik eine wie vorstehend bestimmte, volumengewichtete  $d_{3,90}$ -Partikelgröße von 10 bis 20  $\mu\text{m}$  und bevorzugt von 12 bis 18  $\mu\text{m}$  aufweisen. Vorzugsweise weist die nichttoxische Keramik einen solchen  $d_{3,90}$ -

Wert in Kombination mit einem vorstehend definierten  $d_{3,50}$ -Wert auf. Auch bei dieser Ausführungsform wird besonders bevorzugt eine nichttoxische Titankeramik und höchst bevorzugt Titandiborid mit einer vorstehend definierten monomodalen Partikelgrößenverteilung eingesetzt.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die nichttoxische Keramik eine wie vorstehend bestimmte, volumengewichtete  $d_{3,10}$ -Partikelgröße von 2 bis 7  $\mu\text{m}$  und bevorzugt von 3 bis 5  $\mu\text{m}$  auf. Vorzugsweise weist die nichttoxische Keramik einen solchen  $d_{3,10}$ -Wert in Kombination mit einem vorstehend definierten  $d_{3,90}$ -Wert und/oder  $d_{3,50}$ -Wert auf. Auch bei dieser Ausführungsform ist die nichttoxische Keramik bevorzugt eine nichttoxische Titankeramik und besonders bevorzugt Titandiborid. Dadurch werden die für die vorstehenden Ausführungsformen genannten Vorteile und Effekte sogar in verstärktem Maße erreicht.

Alternativ zu der vorgenannten Ausführungsform kann die in dem Kathodenblock enthaltene nichttoxische Keramik eine wie vorstehend bestimmte, volumengewichtete  $d_{3,10}$ -Partikelgröße von 1 bis 3  $\mu\text{m}$  und bevorzugt von 1 bis 2  $\mu\text{m}$  aufweisen. Vorzugsweise weist die nichttoxische Keramik einen solchen  $d_{3,10}$ -Wert in Kombination mit einem vorstehend definierten  $d_{3,90}$ -Wert und/oder  $d_{3,50}$ -Wert auf. Auch bei dieser Ausführungsform wird besonders bevorzugt eine nichttoxische Titankeramik und höchst bevorzugt Titandiborid mit einer vorstehend definierten monomodalen Partikelgrößenverteilung eingesetzt.

Zudem ist es bevorzugt, wenn die nichttoxische Keramik, insbesondere eine nichttoxische Titankeramik und besonders bevorzugt Titandiborid, eine Partikelgrößenverteilung aufweist, welche durch einen gemäß der nachfolgenden Gleichung berechneten Span-Wert:

$$\text{Span} = (d_{3,90} - d_{3,10})/d_{3,50}$$

von 0,65 bis 3,80 und besonders bevorzugt von 1,00 bis 2,25 charakterisiert ist. Vorzugsweise weist die nichtoxidische Keramik einen solchen Span-Wert in Kombination mit einem vorstehend definierten  $d_{3,90}$ -Wert und/oder  $d_{3,50}$ -Wert und/oder  $d_{3,10}$ -Wert auf. Dadurch werden die für die vorstehenden Ausführungsformen genannten Vorteile und Effekte sogar in verstärktem Maße erreicht.

Um die vorstehend beschriebenen Vorteile, wie insbesondere ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit und Benetzbarkeit des Kathodenblocks mit Aluminium, in besonders hohem Ausmaß zu erreichen, wird es in Weiterbildung des Erfindungsgedankens vorgeschlagen, in der Mischung, aus welcher das Material, aus dem der Kathodenblock zumindest abschnittsweise zusammengesetzt ist, durch Brennen und bevorzugt Graphitieren erhalten wird, nichtoxidische Keramik in einer Menge von 1 bis 45 Gew.-% vorzusehen. Besonders gute Ergebnisse werden diesbezüglich erhalten, wenn die Menge an nichtoxidischer Keramik 10 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 15 bis 35 Gew.-% beträgt.

Vorzugsweise beträgt die Summe der Menge an Kohlenstoff enthaltendem Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand  $c/2$  berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 sowie der Menge an nichtoxidischer Keramik in der Mischung, aus welcher das Material, aus dem der Kathodenblock zumindest abschnittsweise zusammengesetzt ist, durch Brennen und bevorzugt Graphitieren erhalten wird, 2 bis 70 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 65 Gew.-% und besonders bevorzugt 25 bis 55 Gew.-%. Dadurch wird erreicht, dass der erfindungsgemäße Kathodenblock eine besonders gute Verschleißbeständigkeit gegenüber den bei dem Betrieb bei einer Schmelzflusselektrolyse herrschenden abrasiven, chemischen und thermischen Bedingungen aufweist, und zwar insbesondere auch bei hohen Stromstärken von beispielsweise 600 kA, bei gleichzeitig niedrigem spezifischem elektrischem Widerstand sowie einer guten Benetzbarkeit mit Aluminiumschmelze.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt der Anteil an nichttoxischer Keramik 20 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Summe an nichttoxischer Keramik und Kohlenstoff enthaltendem Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50.

Zusätzlich zu dem wenigstens einen Kohlenstoff enthaltenden Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 sowie zusätzlich zu der wenigstens einen nichttoxischen Keramik enthält die Mischung, aus welcher das Material, aus dem der Kathodenblock zumindest abschnittsweise zusammengesetzt ist, durch Brennen und bevorzugt Graphitieren erhalten wird, vorzugsweise wenigstens ein Kohlenstoff enthaltendes Material mit einer vergleichsweise guten Graphitierbarkeit, nämlich wenigstens ein Kohlenstoff mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von mehr als 0,50, bevorzugt von wenigstens 0,60, besonders bevorzugt von wenigstens 0,65 und ganz besonders bevorzugt von wenigstens 0,70. Dieser Kohlenstoff bildet bei der vorzugsweise nach dem Brennen durchgeführten Graphitierung eine Graphitstruktur aus, welcher dann zu der hervorragenden elektrischen und thermischen Leitfähigkeit des erfindungsgemäßen Kathodenblocks maßgeblich beiträgt.

Zusätzlich zu oder anstelle des wenigstens einem Kohlenstoff enthaltenden Materials mit einer vergleichsweise guten Graphitierbarkeit enthält die Mischung, aus welcher das Material, aus dem der Kathodenblock zumindest abschnittsweise zusammengesetzt ist, durch Brennen und bevorzugt Graphitieren erhalten wird, vorzugsweise wenigstens ein Bindemittel. Bei dem Bindemittel kann es sich beispielsweise um Pech, insbesondere Steinkohlenteerpech und/oder Petroleum-

pech, um Teer, um Bitumen, um Phenolharz oder um Furanharz handeln. Ein besonders bevorzugtes Bindemittel ist Pech.

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird es vorgeschlagen, dass das Material, aus dem der Kathodenblock zumindest abschnittsweise zusammengesetzt ist, durch Brennen und bevorzugt anschließendes Graphitieren einer Mischung erhältlich ist, welche enthält:

- 1 bis 25 Gew.-% wenigstens eines Kohlenstoff enthaltenden Materials mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand  $c/2$  berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50,
- 1 bis 45 Gew.-% wenigstens einer nichttoxischen Keramik,
- 10 bis 70 Gew.-% wenigstens eines Kohlenstoff enthaltenden Materials mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand  $c/2$  berechneten Graphitierungsgrad von mehr als 0,50, bevorzugt von wenigstens 0,60, besonders bevorzugt von wenigstens 0,65 und ganz besonders bevorzugt von wenigstens 0,70, und
- 10 bis 25 Gew.-% Bindemittel,

wobei die Summe der Menge an Kohlenstoff enthaltendem Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand  $c/2$  berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 sowie der Menge an nichttoxischer Keramik vorzugsweise 5 bis 70 Gew.-% und die Summe der einzelnen Bestandteile 100 Gew.-% beträgt.

Besonders bevorzugt ist das Material, aus dem der Kathodenblock zumindest abschnittsweise zusammengesetzt ist, durch Brennen und bevorzugt anschließendes Graphitieren einer Mischung erhältlich, welche enthält:

- 10 bis 25 Gew.-%, und bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, wenigstens eines Kohlenstoff enthaltenden Materials mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand

c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,40 und bevorzugt von maximal 0,30,

- 10 bis 40 Gew.-% und bevorzugt 15 bis 35 Gew.-% wenigstens einer nicht-oxidischen Keramik,
- 20 bis 40 Gew.-% und bevorzugt 25 bis 35 Gew.-% wenigstens eines Kohlenstoff enthaltenden Materials mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von wenigstens 0,60 und bevorzugt von wenigstens 0,70, und
- 10 bis 25 Gew.-% Bindemittel,

wobei die Summe der Menge an Kohlenstoff enthaltendem Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,40 sowie der Menge an nichtoxidischer Keramik, vorzugsweise 20 bis 65 Gew.-%, und besonders bevorzugt 25 bis 55 Gew.-%, sowie die Summe der einzelnen Bestandteile 100 Gew.-% beträgt.

Wie vorstehend dargelegt, ist es besonders bevorzugt, dass das Material, aus dem der Kathodenblock zumindest abschnittsweise zusammengesetzt ist, durch Brennen und anschließendes Graphitieren der vorstehend beschriebenen Mischung erhältlich ist. Dabei ist es bevorzugt, dass das Graphitieren der Mischung bei einer Temperatur von mehr als 1.800 bis 3.000 °C, bevorzugt von 2.000 bis 3.000 °C und besonders bevorzugt von 2.200 bis 2.700 °C erfolgt.

Wie schon an anderer Stelle erwähnt, umfasst der Kathodenblock bevorzugt eine Grundschicht und eine Deckschicht, wobei die Deckschicht zumindest abschnittsweise aus dem Material zusammengesetzt ist, welches durch Brennen und bevorzugt anschließendes Graphitieren der vorstehend beschriebenen Mischung erhältlich ist. Hier wird der Zusatz der nichtoxidischen Keramik und des Kohlenstoff enthaltenden Materials mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebe-

handlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 auf den zumindest einen Abschnitt der Deckschicht des Kathodenblocks beschränkt. Die Deckschicht ist die Schicht, welche bei Betrieb der Elektrolysezelle der Aluminiumschmelze ausgesetzt ist.

Hierbei ist es bevorzugt, dass die Dicke der Deckschicht 1 bis 50 %, bevorzugt 5 bis 40 %, besonders bevorzugt 10 bis 30 % und ganz besonders bevorzugt 15 bis 25 % der Gesamthöhe des Kathodenblocks beträgt.

Dabei ist ein Zusatz von nichttoxischer Keramik und des Kohlenstoff enthaltenden Materials mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 in die Grundsicht entbehrlich. Aus diesem Grund wird es gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vorgeschlagen, dass die Grundsicht zwecks Erreichen einer hohen elektrischen und thermischen Leitfähigkeit nur aus graphitierten, graphitischen und/oder graphitierbaren Materialien besteht. Vorzugsweise ist die Grundsicht aus wenigstens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu wenigstens 95 Gew.-%, ferner bevorzugt zu wenigstens 99 Gew.-% und höchst bevorzugt vollständig aus Graphit und Bindemittel, bzw. dessemm Carbonisierungs- und/oder Graphitierungsprodukt zusammengesetzt.

Die Deckschicht kann mehrere Abschnitte umfassen, wobei zwei oder mehr der Abschnitte aus jeweils verschiedenen Materialien zusammengesetzt sind. Auf diese Weise kann jeder Oberflächenbereich des Kathodenblocks im Hinblick auf die gewünschte Verschleißbeständigkeit, elektrische Leitfähigkeit, thermische Leitfähigkeit und Benetzbarkeit mit Aluminium maßgeschneidert werden. Bei dieser Ausführungsform kann insbesondere der Tatsache Rechnung getragen werden, dass einzelne Oberflächenabschnitte des Kathodenblocks bei der Schmelzflusselektrolyse einem höheren Verschleiß ausgesetzt sind als andere, so dass

gezielt diejenigen Oberflächenabschnitte, welche einem besonders hohen Verschleiß unterliegen, aus einem entsprechend viel Kohlenstoff enthaltendem Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 enthaltendem Material zusammengesetzt werden, wohingegen die anderen Oberflächenabschnitte, welche einem geringeren Verschleiß unterliegen, aus einem entsprechend weniger Kohlenstoff enthaltendem Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 enthaltendem Material zusammengesetzt werden.

Gemäß einer beispielhaften Variante der vorstehenden Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die wenigstens zwei Abschnitte aus verschiedenen Materialien zusammengesetzt, welche jeweils durch Brennen einer Mischung erhältlich sind, welche wenigstens ein Kohlenstoff enthaltendes Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 sowie wenigstens eine nichttoxische Keramik enthält. Alternativ dazu ist es jedoch auch möglich, dass nur einer oder mehr der wenigstens zwei Abschnitte aus verschiedenen Materialien zusammengesetzt sind, welche jeweils durch Brennen einer Mischung erhältlich sind, welche wenigstens ein Kohlenstoff enthaltendes Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 sowie wenigstens eine nichttoxische Keramik enthält, wohingegen wenigstens einer der wenigstens zwei Abschnitte aus einem Material zusammengesetzt ist, welches kein Kohlenstoff enthaltendes Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 und/oder keine nichttoxische Keramik enthält.

Grundsätzlich ist der erfindungsgemäße Kathodenblock bezüglich der Anzahl an verschiedenen Abschnitten in der Deckschicht nicht beschränkt. Allerdings werden gute Ergebnisse insbesondere erhalten, wenn die Deckschicht des erfindungsgemäßen Kathodenblock 3 bis 7, bevorzugt 3 bis 5, besonders bevorzugt 3 bis 4, und am höchsten bevorzugt 3 verschiedene Abschnitte umfasst, wobei vorzugsweise ein oder zwei der Abschnitte jeweils aus einem Material zusammengesetzt ist bzw. sind, welches durch Brennen einer Mischung erhältlich ist, welche wenigstens ein Kohlenstoff enthaltendes Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand  $c/2$  berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 sowie wenigstens eine nicht-oxidische Keramik enthält.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Herstellen eines Kathodenblocks nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche, welches die nachfolgenden Schritte umfasst:

- a) Herstellen einer Mischung, welche wenigstens ein Kohlenstoff enthaltendes Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand  $c/2$  berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 sowie wenigstens eine nichtoxidische Keramik enthält,
- b) Formen der Mischung zu mindestens einem Abschnitt eines Kathodenblocks und
- c) Brennen der Mischung bei einer Temperatur von 600 bis weniger als 1.500 °C.

Vorzugsweise wird in dem Verfahrensschritt a) eine Mischung hergestellt, welche enthält:

- 10 bis 25 Gew.-% wenigstens eines Kohlenstoff enthaltenden Materials mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C

aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50,

- 10 bis 40 Gew.-% wenigstens einer nichttoxischen Keramik,
- 20 bis 40 Gew.-% wenigstens eines Kohlenstoff enthaltenden Materials mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von wenigstens 0,60, und
- 10 bis 25 Gew.-% Bindemittel,

wobei die Summe der Menge an Kohlenstoff enthaltendem Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 sowie der Menge an nichttoxischer Keramik vorzugsweise 20 bis 65 Gew.-% und die Summe der einzelnen Bestandteile 100 Gew.-% beträgt.

Besonders bevorzugt wird in dem Verfahrensschritt a) eine Mischung hergestellt wird, welche enthält:

- 10 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Kohlenstoff enthaltenden Materials mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,40,
- 15 bis 35 Gew.-% wenigstens einer nichttoxischen Keramik,
- 25 bis 35 Gew.-% wenigstens eines Kohlenstoff enthaltenden Materials mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von wenigstens 0,70, und
- 10 bis 25 Gew.-% Bindemittel,

wobei die Summe der Menge an Kohlenstoff enthaltendem Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,40

sowie der Menge an nichttoxischer Keramik vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% und die Summe der einzelnen Bestandteile 100 Gew.-% beträgt.

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird es vorgeschlagen, dass die in dem Verfahrensschritt a) hergestellte Mischung durch ein Rüttelverfahren auf eine zweite Mischung aufgebracht wird, welche bevorzugt

- 40 bis 90 Gew.-% wenigstens eines Kohlenstoff enthaltenden Materials mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand  $c/2$  berechneten Graphitierungsgrad von mehr als 0,50, und
- 10 bis 25 Gew.-% Bindemittel,

wobei die Summe der einzelnen Bestandteile 100 Gew.-% beträgt, enthält, und die so hergestellte Gesamtmasse in dem Verfahrensschritt b) zu einem Kathodenblock geformt wird, wobei die zweite Mischung die Grundsicht und die andere Mischung die Decksicht des Kathodenblocks ausbildet, bevor der Kathodenblock in dem Verfahrensschritt c) gebrannt und anschließend bevorzugt graphitiert wird.

Vorzugsweise erfolgt das Brennen in dem Verfahrensschritt c) bei einer Temperatur von 600 bis weniger als 1.500 °C, bevorzugt von 800 bis 1.200 °C und besonders bevorzugt von 900 bis 1.100 °C.

In Weiterbildung des Erfindungsgedankens wird es vorgeschlagen, den gebrannten Kathodenblock nach dem Verfahrensschritt c) bei einer Temperatur von mehr als 1.800 bis 3.000 °C, bevorzugt von 2.000 bis 3.000 °C und besonders bevorzugt von 2.200 bis 2.700 °C zu graphitieren.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Kathode, welche wenigstens einen zuvor beschriebenen Kathodenblock enthält.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines zuvor beschriebenen Kathodenblocks oder einer zuvor beschriebenen Kathode zur Durchführung einer Schmelzflusselektrolyse zur Herstellung von Metall, bevorzugt zur Herstellung von Aluminium.

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung rein beispielhaft anhand vorteilhafter Ausführungsformen und unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen beschrieben.

Dabei zeigen:

Figur 1 eine schematische perspektivische Ansicht eines Kathodenblocks gemäß eines ersten Ausführungsbeispiels der vorliegenden Erfindung und

Figur 2 eine schematische perspektivische Ansicht eines Kathodenblocks gemäß eines zweiten Ausführungsbeispiels der vorliegenden Erfindung.

In der Fig. 1 ist eine schematische perspektivische Ansicht eines Kathodenblocks 10 gemäß eines ersten Ausführungsbeispiels der vorliegenden Erfindung gezeigt. Dabei besteht der Kathodenblock 10 aus einer unteren Grundsicht 12 und einer darüber angeordneten und damit fest verbundenen Decksicht 14. Die Grenzfläche zwischen der Grundsicht 12 sowie der Decksicht 14 ist planar. Während die Grundsicht 12 des Kathodenblocks 10 eine Graphit-Materialstruktur aufweist, ist die Decksicht 14 aus einem Acetylenkoks und Titandiborid enthalten-  
dem Graphit-Verbundwerkstoff zusammengesetzt. Der Kathodenblock 10 weist eine Länge von 3.100 mm, eine Breite von 420 mm und eine Höhe von 400 mm auf, wobei die Grundsicht 12 eine Höhe von 260 mm aufweist und die Deck-

schicht 14 eine Höhe von 140 mm aufweist. Schließlich umfasst der Kathodenblock 10 an seiner Unterseite eine Nut 16 mit einem rechtwinkligen, nämlich im Wesentlichen rechteckigen Querschnitt.

In der Praxis wird aus 12 bis 28 solcher Kathodenblöcke eine Kathode für eine Aluminium-Elektrolysezelle zusammengesetzt, wobei in jede der Nuten 16 eine Stromschiene (nicht dargestellt) aus Stahl mit einem ebenfalls rechtwinkligen bzw. im Wesentlichen rechteckigen Querschnitt eingesetzt wird. Der Zwischenraum zwischen den Stromschienen und den die Nut 16 begrenzenden Wänden wird mit Gusseisen (nicht dargestellt) ausgegossen, wodurch die Stromschiene mit den die Nut 16 begrenzenden Wänden verbunden wird.

Der in der Fig. 2 dargestellte Kathodenblock 10 gemäß eines zweiten Ausführungsbeispiels der vorliegenden Erfindung unterscheidet sich von dem in der Fig. 1 gezeigten darin, dass die Deckschicht 14 aus drei verschiedenen Abschnitten 18, 18', 18" besteht. Dabei sind die Abschnitte 18, 18" jeweils aus demselben Material zusammengesetzt, welches sich von dem Material, aus dem der Abschnitt 18' zusammengesetzt ist, sowie von dem Material, aus dem die Grundsicht 12 zusammengesetzt ist, unterscheidet. Während die Abschnitte 18, 18" aus einem 20 Gew.-% Acetylenkoks und 20 Gew.-% Titandiborid enthaltendem Graphit-Verbundwerkstoff zusammengesetzt sind, ist der Abschnitt 18' aus einem 10 Gew.-% Acetylenkoks und 30 Gew.-% Titandiborid enthaltendem Graphit-Verbundwerkstoff zusammengesetzt und weist die Grundsicht 12 eine Graphit-Materialstruktur auf. Auf diese Weise sind die einzelnen Oberflächenabschnitte der Deckschicht 14 so angepasst, dass die Abschnitte 18, 18', 18" des Kathodenblocks 10, welche bei der Schmelzflusselektrolyse einem höheren Verschleiß ausgesetzt sind als andere, eine entsprechend höhere Verschleißbeständigkeit aufweisen.

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung rein beispielhaft anhand eines die Erfindung nicht beschränkenden Beispiels beschrieben.

### **Beispiel**

Ein wie in der Fig. 1 dargestellter Kathodenblock 10 wurde hergestellt, indem eine die Grundschicht 12 ausbildende Mischung A und eine die Deckschicht 14 ausbildende Mischung B in eine entsprechend dimensionierte Rüttelform gefüllt wurden.

Dabei war die Mischung A wie folgt zusammengesetzt:

- 80 Gew.-% Petrolkoks mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800°C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von 0,7, und
- 20 Gew.-% Steinkohlenteerpech mit einem Erweichungspunkt von 90 °C nach Krämer-Sarnow als Bindemittel.

Ferner war die Mischung B wie folgt zusammengesetzt:

- 24 Gew.-% Titandiborid,
- 16 Gew.-% Acetylenkoks mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von 0,3,
- 40 Gew.-% Petrolkoks mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von 0,7, und
- 20 Gew.-% Steinkohlenteerpech mit einem Erweichungspunkt von 90 °C nach Krämer-Sarnow als Bindemittel.

**Bezugszeichenliste**

- |               |                            |
|---------------|----------------------------|
| 10            | Kathodenblock              |
| 12            | Grundschicht               |
| 14            | Deckschicht                |
| 16            | Nut                        |
| 18, 18', 18'' | Abschnitte der Deckschicht |

**Patentansprüche:**

1. Kathodenblock (10) für eine Aluminium-Elektrolysezelle, wobei der Kathodenblock (10) zumindest abschnittsweise aus einem Material zusammengesetzt ist, welches durch Brennen einer Mischung erhältlich ist, welche wenigstens ein Kohlenstoff enthaltendes Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 sowie wenigstens eine nichttoxische Keramik enthält.
2. Kathodenblock (10) nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
das wenigstens eine Kohlenstoff enthaltende Material einen nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,40 und bevorzugt von maximal 0,30 aufweist.
3. Kathodenblock (10) nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
das wenigstens eine Kohlenstoff enthaltende Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 in der Mischung in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 10 bis 20 Gew.-% enthalten ist.
4. Kathodenblock (10) nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, dass

die wenigstens eine nichttoxische Keramik aus der Gruppe ausgewählt ist, welche aus Titandiborid, Zirkoniumdiborid, Tantaldiborid, Titancarbid, Borcarbid, Titancarbonitrid, Siliciumcarbid, Wolframcarbid, Vanadiumcarbid, Titanitrid, Bornitrid, Siliciumnitrid und beliebigen chemischen Kombinationen und/oder Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen besteht.

5. Kathodenblock (10) nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine nichttoxische Keramik Titandiborid und/oder Zirkoniumdiborid und bevorzugt Titandiborid ist.
6. Kathodenblock (10) nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine nichttoxische Keramik in der Mischung in einer Menge von 1 bis 45 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt von 15 bis 35 Gew.-% enthalten ist.
7. Kathodenblock (10) nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Menge an Kohlenstoff enthaltendem Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 sowie der Menge an nichttoxischer Keramik in der Mischung 2 bis 70 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 65 Gew.-% und besonders bevorzugt von 25 bis 55 Gew.-% beträgt.
8. Kathodenblock (10) nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

das Material, aus dem der Kathodenblock (10) zumindest abschnittsweise zusammengesetzt ist, durch Brennen einer Mischung erhältlich ist, welche zusätzlich zu dem wenigstens einen Kohlenstoff enthaltenden Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 sowie zusätzlich zu der wenigstens einen nichttoxischen Keramik i) wenigstens ein Kohlenstoff enthaltendes Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von mehr als 0,50, bevorzugt von wenigstens 0,60, besonders bevorzugt von wenigstens 0,65 und ganz besonders bevorzugt von wenigstens 0,70 und/oder ii) wenigstens ein Bindemittel, welches vorzugsweise Pech ist, enthält.

9. Kathodenblock (10) nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
das Material, aus dem der Kathodenblock (10) zumindest abschnittsweise zusammengesetzt ist, durch Brennen einer Mischung erhältlich ist, welche enthält:
  - 10 bis 25 Gew.-% und bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Kohlenstoff enthaltenden Materials mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,40 und bevorzugt von maximal 0,30,
  - 10 bis 40 Gew.-% und bevorzugt 15 bis 35 Gew.-% wenigstens einer nichttoxischen Keramik,
  - 20 bis 40 Gew.-% und bevorzugt 25 bis 35 Gew.-% wenigstens eines Kohlenstoff enthaltenden Materials mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren

Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von wenigstens 0,60 und bevorzugt von wenigstens 0,70, und

- 10 bis 25 Gew.-% Bindemittel,

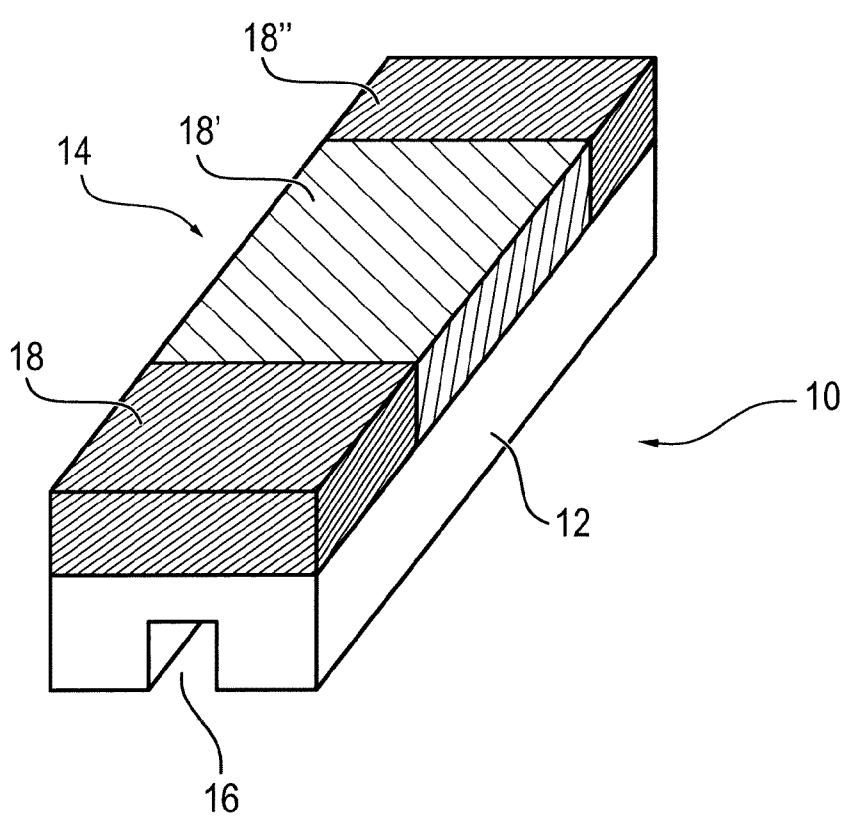
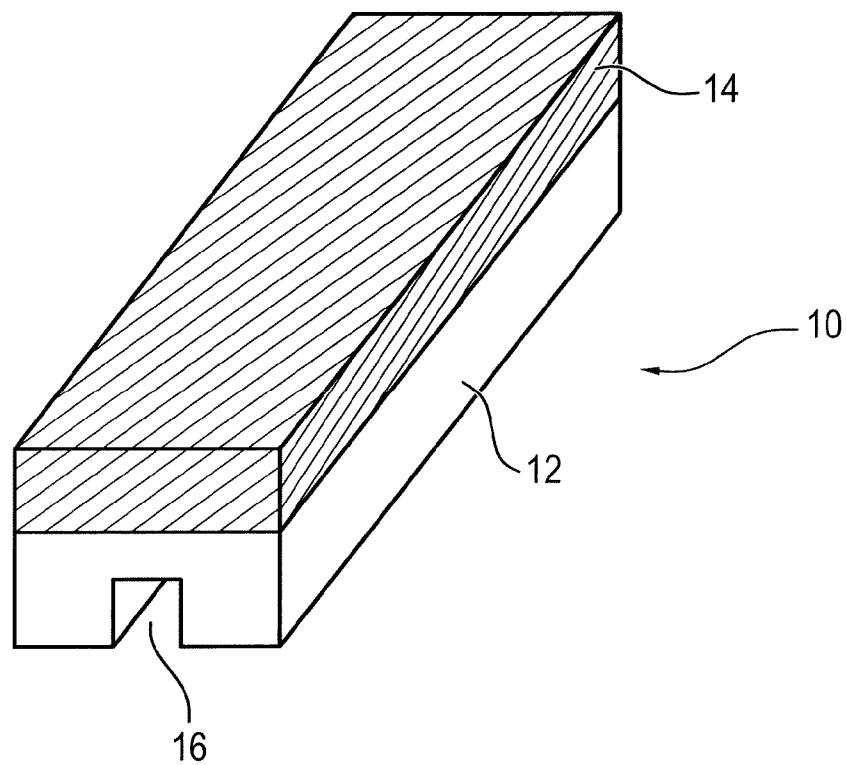
wobei die Summe der Menge an Kohlenstoff enthaltendem Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,40 sowie der Menge an nichttoxischer Keramik 20 bis 60 Gew.-% und bevorzugt 30 bis 50 Gew.-% sowie die Summe der einzelnen Bestandteile 100 Gew.-% beträgt.

10. Kathodenblock (10) nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dieser eine Grundschicht (12) und eine Deckschicht (14) umfasst, wobei die Deckschicht (14) aus dem Material zusammengesetzt ist, welches durch Brennen der Mischung erhältlich ist.
11. Kathodenblock (10) nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Deckschicht (14) 1 bis 50 %, bevorzugt 5 bis 40 %, besonders bevorzugt 10 bis 30 % und ganz besonders bevorzugt 15 bis 25 % der Gesamthöhe des Kathodenblocks (10) beträgt.
12. Kathodenblock (10) nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht (14) mehrere Abschnitte (18, 18', 18'') umfasst, wobei wenigstens zwei der Abschnitte (18, 18', 18'') aus verschiedenen Materialien zusammengesetzt sind, welche jeweils durch Brennen einer Mischung erhältlich sind, welche wenigstens ein Kohlenstoff enthaltendes Material mit

einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 sowie wenigstens eine nichttoxische Keramik enthält.

13. Verfahren zum Herstellen eines Kathodenblocks (10) nach zumindest einem der vorstehenden Ansprüche, welches die nachfolgenden Schritte umfasst:
  - a) Herstellen einer Mischung, welche wenigstens ein Kohlenstoff enthaltendes Material mit einem nach Maire und Mehring nach einer Wärmebehandlung bei 2.800 °C aus dem mittleren Schichtabstand c/2 berechneten Graphitierungsgrad von maximal 0,50 sowie wenigstens eine nichttoxische Keramik enthält,
  - b) Formen der Mischung zu mindestens einem Abschnitt eines Kathodenblocks (10) und
  - c) Brennen der Mischung bei einer Temperatur von 600 bis weniger als 1.500 °C.
14. Verfahren nach Anspruch 13,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
das Brennen in dem Verfahrensschritt c) bei einer Temperatur von 600 bis weniger als 1.500 °C, bevorzugt von 800 bis 1.200 °C und besonders bevorzugt von 900 bis 1.100 °C durchgeführt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die gebrannte Mischung nach dem Verfahrensschritt c) bei einer Temperatur von mehr als 1.800 bis 3.000 °C, bevorzugt von 2.000 bis 3.000 °C und besonders bevorzugt von 2.200 bis 2.700 °C graphitiert wird.

1/1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/052731

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C25C3/08  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C25C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/107400 A2 (SGL CARBON SE [DE]; ECKSTORFF FELIX [DE]; HILTMANN FRANK [DE]) 16 August 2012 (2012-08-16) cited in the application page 1, line 1 - line 2; claims 5, 11, 12, 24, 28 page 4, line 17 - page 12, line 2 page 14, line 19 - page 17, line 13 page 19, line 4 - line 16; figure 1 ----- -/-	1-11
Y		12-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 May 2014	21/05/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Cojuhovschi, Oana

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/052731

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/107396 A2 (SGL CARBON SE [DE]; ECKSTORFF FELIX [DE]; HILTMANN FRANK [DE]) 16 August 2012 (2012-08-16) page 9, line 8 - page 10, line 10; claims 5, 11, 12, 24, 38 page 12, line 19 - page 13, line 12 page 16, line 19 - page 19, line 2 page 24, line 14 - page 25, line 28; figure 1 -----	1-11
Y	DE 10 2010 029538 A1 (SGL CARBON SE [DE]) 1 December 2011 (2011-12-01) abstract; claims 3, 8, 9, 18 Seite 2, Absätze 0014 und 0018 page 3, paragraph 0031 - page 4, paragraph 0032 page 4, paragraph 0035 - paragraph 0038 -----	13-15
Y	US 4 333 813 A (KAPLAN HOWARD I ET AL) 8 June 1982 (1982-06-08) column 5, line 16 - column 14, line 59; figures 1-4, 8-12 -----	12
Y	JP 2002 266091 A (SEC CORP) 18 September 2002 (2002-09-18) the whole document -----	12
1		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2014/052731
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2012107400	A2	16-08-2012	CA 2826599 A1 CN 103443330 A DE 102011004013 A1 EP 2673396 A2 JP 2014505176 A WO 2012107400 A2	16-08-2012 11-12-2013 16-08-2012 18-12-2013 27-02-2014 16-08-2012
WO 2012107396	A2	16-08-2012	CA 2826597 A1 CN 103443332 A DE 102011004012 A1 EP 2673401 A2 WO 2012107396 A2	16-08-2012 11-12-2013 16-08-2012 18-12-2013 16-08-2012
DE 102010029538 A1	01-12-2011	CA 2800855 A1 CN 103003474 A DE 102010029538 A1 EP 2576870 A1 JP 2013533194 A WO 2011151302 A1	08-12-2011 27-03-2013 01-12-2011 10-04-2013 22-08-2013 08-12-2011	
US 4333813	A	08-06-1982	NONE	
JP 2002266091	A	18-09-2002	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/052731

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. C25C3/08  
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C25C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2012/107400 A2 (SGL CARBON SE [DE]; ECKSTORFF FELIX [DE]; HILTMANN FRANK [DE]) 16. August 2012 (2012-08-16) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 1 - Zeile 2; Ansprüche 5, 11, 12, 24, 28 Seite 4, Zeile 17 - Seite 12, Zeile 2 Seite 14, Zeile 19 - Seite 17, Zeile 13 Seite 19, Zeile 4 - Zeile 16; Abbildung 1 ----- -/-	1-11
Y	-----	12-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12. Mai 2014

21/05/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cojuhovschi, Oana

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/052731

**C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2012/107396 A2 (SGL CARBON SE [DE]; ECKSTORFF FELIX [DE]; HILTMANN FRANK [DE]) 16. August 2012 (2012-08-16) Seite 9, Zeile 8 - Seite 10, Zeile 10; Ansprüche 5, 11, 12, 24, 38 Seite 12, Zeile 19 - Seite 13, Zeile 12 Seite 16, Zeile 19 - Seite 19, Zeile 2 Seite 24, Zeile 14 - Seite 25, Zeile 28; Abbildung 1 -----	1-11
Y	DE 10 2010 029538 A1 (SGL CARBON SE [DE]) 1. Dezember 2011 (2011-12-01) Zusammenfassung; Ansprüche 3, 8, 9, 18 Seite 2, Absätze 0014 und 0018 Seite 3, Absatz 0031 - Seite 4, Absatz 0032 Seite 4, Absatz 0035 - Absatz 0038 -----	13-15
Y	US 4 333 813 A (KAPLAN HOWARD I ET AL) 8. Juni 1982 (1982-06-08) Spalte 5, Zeile 16 - Spalte 14, Zeile 59; Abbildungen 1-4, 8-12 -----	12
Y	JP 2002 266091 A (SEC CORP) 18. September 2002 (2002-09-18) das ganze Dokument -----	12
1		

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/052731

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2012107400 A2	16-08-2012	CA 2826599 A1 CN 103443330 A DE 102011004013 A1 EP 2673396 A2 JP 2014505176 A WO 2012107400 A2	16-08-2012 11-12-2013 16-08-2012 18-12-2013 27-02-2014 16-08-2012
WO 2012107396 A2	16-08-2012	CA 2826597 A1 CN 103443332 A DE 102011004012 A1 EP 2673401 A2 WO 2012107396 A2	16-08-2012 11-12-2013 16-08-2012 18-12-2013 16-08-2012
DE 102010029538 A1	01-12-2011	CA 2800855 A1 CN 103003474 A DE 102010029538 A1 EP 2576870 A1 JP 2013533194 A WO 2011151302 A1	08-12-2011 27-03-2013 01-12-2011 10-04-2013 22-08-2013 08-12-2011
US 4333813 A	08-06-1982	KEINE	
JP 2002266091 A	18-09-2002	KEINE	