



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03118273.9

[43] 公开日 2004 年 10 月 20 日

[11] 公开号 CN 1537974A

[22] 申请日 2003.4.15 [21] 申请号 03118273.9

[71] 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市麓山南路 1 号

[72] 发明人 李 劼 李庆余 赖延清 丁凤其  
刘业翔

[74] 专利代理机构 中南大学专利中心

代理人 龚灿凡

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 一种常温固化铝电解用硼化钛阴极涂层

[57] 摘要

一种常温固化铝电解用硼化钛阴极涂层，本发明针对热固性呋喃树脂、环氧树脂的固化特性，采用平均分子量高的呋喃树脂、复合环氧树脂及固化剂为主要原料，实现  $TiB_2$  阴极涂层的常温固化。本发明实现了  $TiB_2$  阴极涂层的常温固化，免去了高温固化  $TiB_2$  阴极涂层所需的加热设备及人力物力，大大降低了应用成本，促进了  $TiB_2$  阴极涂层的推广应用；减缓了  $TiB_2$  阴极涂层在制备过程所受到的热震，减少了  $TiB_2$  阴极涂层开裂、分层及脱落的可能性，涂层具有良好的导电性能。

1. 一种常温固化铝电解用硼化钛阴极涂层，本发明针对热固性呋喃树脂、环氧树脂的固化特性，采用平均分子量高的呋喃树脂、复合环氧树脂及固化剂为主要原料，实现  $TiB_2$  阴极涂层的常温固化，其特征在于： $TiB_2$  阴极涂层糊料配方为：

名称	规格	重量百分含量 (%)
$TiB_2$ 粉末	3~10 $\mu m$	40~60
石墨粉	-149 $\mu m$	3~8
石油焦粉	-149 $\mu m$	5~10
	-250 $\mu m$	0~3
铝电解用阴极碎	-149 $\mu m$	1~5
碳纤维	单根直径 6~7 $\mu m$ 长度 3~5cm	0.5~1
碳纤维粉	-0.074	0.8~1.5
呋喃树脂	粘均分子量 6000~8000	6~12
环氧树脂	E-51	3~8
	E-44	2~5
	E-42	1~3
煤焦油		0.5~1.5
氧化沥青粉	-0.149	3~8
乙醇	化学纯	2~8
丙酮	化学纯	2~8
乙酸丁脂	化学纯	1~5
对甲苯磺酸	化学纯	0.5~2
硫酸乙脂	化学纯	0.3~0.6
磷酸乙脂	化学纯	0.3~0.6

### 一种常温固化铝电解用硼化钛阴极涂层

**[技术领域]** 本发明涉及一种铝电解槽阴极，特别是以  $TiB_2$  为功能材料的阴极涂层糊料。

**[背景技术]** 由于  $TiB_2$  能与铝液完全润湿，且具有优良的导电性，已成为制造铝电解用可润湿、惰性阴极的首选材料。目前，在铝电解生产中应用的可润湿阴极主要是树脂  $TiB_2$  阴极涂层。已经公开的树脂  $TiB_2$  阴极涂层糊料配方主要包括粉状  $TiB_2$ 、热固性树脂、固化剂及溶剂等。固化剂的成分主要是无机酸乙酯（磷酸乙酯、硫酸乙酯等）。混有  $TiB_2$  粉末的树脂在固化剂的作用下，高温固化。随着温度的升高，树脂交联、聚合成为不溶、不熔的固体，从而起到将  $TiB_2$  粘接在炭素阴极表面的作用。固化的最高温度为  $220^{\circ}C \sim 240^{\circ}C$ 。高温固化后， $TiB_2$  阴极涂层需要从高温冷却到室温，然后利用铝电解生产工艺的焙烧过程所产生的热量炭化  $TiB_2$  阴极涂层，才能使  $TiB_2$  阴极涂层阴极为铝电解槽所应用，产生积极的效果。整个固化、炭化过程， $TiB_2$  涂层阴极经历一次由室温升至高温，然后降到室温再升至高温的热循环过程， $TiB_2$  涂层阴极受到较强的热震，容易导致  $TiB_2$  涂层阴极炭化后开裂、分层或脱落。 $TiB_2$  阴极涂层高温固化不是铝电解生产的必须工艺过程，需要额外购置加热设备，增加新的工序，费时费力，加大应用成本，阻碍  $TiB_2$  阴极涂层的推广应用。

**[发明内容]** 为了解决上述问题，本发明提供了一种新的  $TiB_2$  阴极涂层配方，在常温下固化  $TiB_2$  阴极涂层，免去高温固化过程，免去高温固化所须的加热设备及人力物力，减少  $TiB_2$  阴极涂层开裂、脱落的可能性，降低  $TiB_2$  阴极涂层的应用成本，促进  $TiB_2$  阴极涂层的推广应用。

本发明针对热固性呋喃树脂、环氧树脂的固化特性，采用平均分子量高的呋喃树脂、复合环氧树脂及固化剂为主要原料，实现  $TiB_2$  阴极涂层的常温固化。 $TiB_2$  阴极涂层糊料配方见表 1。

表 1:  $TiB_2$  阴极涂层糊料配方

名称	规格	重量百分含量 (%)
$TiB_2$ 粉末	$3 \sim 10 \mu m$	40~60
石墨粉	$-149 \mu m$	3~8
石油焦粉	$-149 \mu m$	5~10

	-250 $\mu\text{m}$	0~3
铝电解用阴极碎	-149 $\mu\text{m}$	1~5
碳纤维	单根直径 6~7 $\mu\text{m}$ 长度 3~5cm	0.5~1
碳纤维粉	-0.074	0.8~1.5
呋喃树脂	粘均分子量 6000~8000	6~12
环氧树脂	E-51	3~8
	E-44	2~5
	E-42	1~3
煤焦油		0.5~1.5
氧化沥青粉	-0.149	3~8
乙醇	化学纯	2~8
丙酮	化学纯	2~8
乙酸丁脂	化学纯	1~5
对甲苯磺酸	化学纯	0.5~2
硫酸乙脂	化学纯	0.3~0.6
磷酸乙脂	化学纯	0.3~0.6

TiB<sub>2</sub> 阴极涂层糊料, 在室温固化后, 利用铝电解焙烧工艺过程产生的热量, 一次性升温炭化 TiB<sub>2</sub> 阴极涂层, 得到可用于铝电解生产的 TiB<sub>2</sub> 涂层阴极。

本发明实现了 TiB<sub>2</sub> 阴极涂层的常温固化, 免去了高温固化 TiB<sub>2</sub> 阴极涂层所需的加热设备及人力物力, 大大降低了应用成本, 促进了 TiB<sub>2</sub> 阴极涂层的推广应用; 减缓了 TiB<sub>2</sub> 阴极涂层在制备过程所受到的热震, 减少了 TiB<sub>2</sub> 阴极涂层开裂、分层及脱落的可能性, 涂层具有良好的导电性能。

[具体实施方式] 实例 1: TiB<sub>2</sub> 阴极涂层糊料配方见表 2。

表 2: 糊料配方

名称	规格	重量百分含量 (%)
TiB <sub>2</sub> 粉末	3~10 $\mu\text{m}$	58
石墨粉	-149 $\mu\text{m}$	4.3
石油焦粉	-149 $\mu\text{m}$	5.5
	-250 $\mu\text{m}$	1.0
铝电解用阴极碎	-149 $\mu\text{m}$	1.0

碳纤维	单根直径 6-7 $\mu\text{m}$ , 长度 3-5cm	0.5
碳纤维粉	-0.074	0.9
呋喃树脂	粘均分子量 6000~8000	6.3
环氧树脂	E-51	3.2
环氧树脂	E-44	2.2
环氧树脂	E-42	1.1
煤焦油		0.5
氧化沥青粉	-0.149	5.5
乙醇	化学纯	3.6
丙酮	化学纯	3.0
乙酸丁脂	化学纯	2.0
对甲苯磺酸	化学纯	0.5
硫酸乙脂	化学纯	0.5
磷酸乙脂	化学纯	0.4

将表 2 中的各物料混合成糊料, 涂抹于上阴极, 室温固化 24h 后, 利用铝电解焦粒焙烧工艺过程所产生的热量, 高温炭化, 得  $\text{TiB}_2$  阴极涂层。所得  $\text{TiB}_2$  阴极涂层无裂纹, 不脱落, 粘接强度大于铝电解用半石墨质阴极碳块的抗拉强度 ( $>3.0\text{Mpa}$ );  $25^\circ\text{C}$  的电导率为:  $26.3\mu\Omega\cdot\text{m}$ ; 与铝液润湿性良好。

将上述配方已在 75KA 预焙铝电解槽上应用, 常温固化, 节省了 11 万元左右的高温固化加热设备投资及高温固化所要耗费的劳动力。 $\text{TiB}_2$  阴极涂层平整, 无裂纹。电解槽启动后,  $\text{TiB}_2$  阴极涂层不脱落。

实例 2:  $\text{TiB}_2$  阴极涂层糊料配方见表 3。

表 3 : 糊料配方

名称	规格	重量百分含量 (%)
$\text{TiB}_2$ 粉末	3~10 $\mu\text{m}$	49
石墨粉	-149 $\mu\text{m}$	5.6
石油焦粉	-149 $\mu\text{m}$	6.2
	-250 $\mu\text{m}$	2.0
铝电解用阴极碎	-149 $\mu\text{m}$	3.0

碳纤维	单根直径 6-7 $\mu\text{m}$ , 长度 3-5cm	1.0
碳纤维粉	-0.074	0.9
呋喃树脂	粘均分子量 6000~8000	7.8
环氧树脂	E-51	3.4
环氧树脂	E-44	2.2
环氧树脂	E-42	1.1
煤焦油		0.8
氧化沥青粉	-0.149	7.0
乙醇	化学纯	3.6
丙酮	化学纯	3.0
乙酸丁脂	化学纯	2.0
对甲苯磺酸	化学纯	0.5
硫酸乙脂	化学纯	0.5
磷酸乙脂	化学纯	0.4

施工方法同实例 1。所得的  $\text{TiB}_2$  阴极涂层无裂纹，不脱落，粘接强度大于铝电解用半石墨质阴极碳块的抗拉强度 ( $>3.0\text{MPa}$ )； $25^\circ\text{C}$  的电导率为： $28.4 \mu\Omega\cdot\text{m}$ ；与铝液润湿性良好。

实例 3： $\text{TiB}_2$  阴极涂层糊料配方见表 4。

表 4：糊料配方

名称	规格	重量百分含量 (%)
$\text{TiB}_2$ 粉末	3~10 $\mu\text{m}$	42
石墨粉	-149 $\mu\text{m}$	6.3
石油焦粉	-149 $\mu\text{m}$	6.8
	-250 $\mu\text{m}$	2.3
铝电解用阴极碎	-149 $\mu\text{m}$	4.0
碳纤维	单根直径 6-7 $\mu\text{m}$ , 长度 3-5cm	1.2
碳纤维粉	-0.074	0.9
呋喃树脂	粘均分子量 6000~8000	8.2
环氧树脂	E-51	3.4

环氧树脂	E-44	2.2
环氧树脂	E-42	1.1
煤焦油		1.5
氧化沥青粉	-0.149	8.0
乙醇	化学纯	3.6
丙酮	化学纯	3.0
乙酸丁脂	化学纯	2.0
对甲苯磺酸	化学纯	0.5
硫酸乙脂	化学纯	0.5
磷酸乙脂	化学纯	0.4

施工方法同实例 1。所得 TiB<sub>2</sub> 阴极涂层无裂纹，不脱落，粘接强度大于铝电解用半石墨质阴极碳块的抗拉强度 (>3.0Mpa); 25℃ 的电导率为: 29.8 μΩ.m; 与铝液润湿性良好。