

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01R 3/08 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480008932.5

[43] 公开日 2006 年 5 月 3 日

[11] 公开号 CN 1768452A

[22] 申请日 2004.3.4

[21] 申请号 200480008932.5

[30] 优先权

[32] 2003.4.2 [33] US [31] 10/405,508

[86] 国际申请 PCT/US2004/006727 2004.3.4

[87] 国际公布 WO2004/095643 英 2004.11.4

[85] 进入国家阶段日期 2005.9.29

[71] 申请人 阿尔科公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 J·迪安·拉塔维蒂斯

罗纳德·M·敦莱普

肯尼思·巴黎尔

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 王永刚

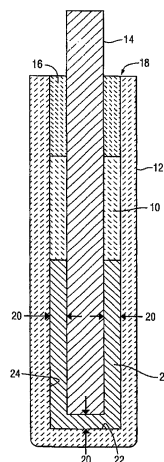
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 5 页

[54] 发明名称

用于惰性阳极的镍泡沫管脚连接

[57] 摘要

本发明公开了一种用于生产铝的电极组件，其包含含有由至少一层封层(16)围绕并固定就位的金属导体(14)的中空惰性电极(12)，以及大量金属泡沫(26)。



1. 一种电极组件，其包括中空惰性电极，所述惰性电极包含底表面基本上在中空惰性电极内由含有金属泡沫的材料围绕的金属导体。
5

2. 权利要求 1 的电极组件，其中所述惰性电极是选自由陶瓷、金属陶瓷、金属及其混合物组成的组中的材料，并且所述导体具有环形截面。

3. 权利要求 1 的电极组件，其中所述泡沫具有网状、开孔网络结构，被烧结在一起，具有可塑性，并且电导率从约 1000 s/cm 至约 26,000 s/cm。
10

4. 权利要求 1 的电极组件，其中所述金属导体通过金属泡沫与所述阳极壁分开，并且所述导体具有不同几何形状的底部和不连续的直径。

5. 权利要求 1 的电极组件，其中所述金属泡沫选自镍泡沫、镍合金泡沫和铜合金泡沫的组中。
15

6. 一种电极组件，其包括具有带有顶部和内底及侧壁的中空内部的惰性电极；具有底和侧表面，并且位于电极内部但不与电极内壁接触的金属管脚导体；以及在电极顶部围绕着金属管脚导体，在金属管脚导体和电极内部底和侧壁之间提供围绕着金属管脚导体底表面的间隙的密封层，其中密度从固体母体金属 5% 至 40% 的金属泡沫填充了所述间隙的底部。
20

7. 权利要求 6 的电极组件，其中所述导体具有圆形截面，并且具有不同几何形状的底部和不连续的直径。

8. 权利要求 6 的电极组件，其中所述泡沫具有网状、开孔网络结构，被烧结在一起，具有可塑性，并且电导率从约 1000 s/cm 至约 26,000 s/cm。
25

9. 权利要求 6 的电极组件，其中所述金属管脚导体选自镍和防腐的合金不锈钢至少之一并具有圆形截面，并且所述惰性电极是选自

由陶瓷和金属陶瓷组成的组中的材料。

10. 权利要求 6 的电极组件，其中所述金属泡沫的熔化温度在 1000℃以上并且是具有可塑性的，在金属管脚导体和电极内底和侧壁之间提供缓冲层。

5 11. 权利要求 6 的电极组件，其中所述金属泡沫选自镍泡沫、镍合金泡沫和铜合金泡沫组成的组中。

12. 一种生产电极组件的方法，其包括：

(1) 提供具有带有顶部和内底及侧壁的中空内部的惰性电极；

10 (2) 将具有底和侧表面以及金属泡沫的金属管脚导体插入电极的中空内部；以及

(3) 密封电极的顶部。

13. 权利要求 12 的方法，其中所述金属泡沫具有金属颗粒的网状、开孔网络结构，被烧结在一起，具有可塑性，其熔化温度在 1000℃以上。

15 14. 权利要求 12 的方法，其中所述惰性电极是选自由陶瓷和金属陶瓷及管脚导体组成的组中的生惰性阳极材料，并且金属泡沫被插入阳极的中空内部，然后在步骤(3)后加热所述组件，使金属陶瓷收缩，压缩金属泡沫并且固定管脚导体。

20 15. 权利要求 14 的方法，其中所述惰性电极是选自由陶瓷、金属陶瓷、金属及其混合物组成的组中的生惰性阳极材料，并且所述金属泡沫被插入阳极的中空内部，并且在步骤(3)后加热所述阳极和镍泡沫，使金属陶瓷收缩，并且压缩金属泡沫，然后在冷却后，通过接线或焊接将管脚导体插入所述金属泡沫中。

25 16. 权利要求 14 的方法，其中所述惰性电极是选自由陶瓷和金属陶瓷及管脚导体组成的组中的烧结惰性阳极材料，并且在更紧密配合下，将金属泡沫插入阳极的中空内部，引起金属泡沫的径向和纵向压缩，使泡沫致密化。

17. 权利要求 14 的方法，其中所述金属泡沫选自由镍泡沫和镍合金泡沫组成的组中，并且密度为固体母体金属的 5%至 40%。

用于惰性阳极的镍泡沫管脚连接

5 技术领域

本发明涉及在通过电解过程生产例如铝的金属中使用的在固体金属管脚(pin)导体和陶瓷或金属陶瓷惰性阳极内部之间的低电阻电连接。

10 背景技术

大量的金属，包括铝、铅、镁、锌、镉、钛和硅都可以通过电解过程来生产。这些电解过程每一种都在高度腐蚀的环境中使用电极。

用于金属生产的电解过程的一个实例是公知的生产铝的霍尔-赫劳尔特方法，其中在约 960°C-1000°C 的温度下电解溶解在熔融氟化物浴中的铝。作为现在的惯例，所述方法依靠碳作为阳极，将氧化铝还原成熔融的铝。碳电极被氧化，主要形成作为气体排出的 CO₂。尽管
15 在实践所述方法时常用碳作为电极材料，但是使用时有大量的缺点，因此，试图用例如由陶瓷或金属陶瓷(“cermet”)材料组成的惰性(不含碳)阳极电极来代替它们。

20 陶瓷或金属陶瓷电极在电池操作条件下是惰性的、非消耗的且尺寸稳定的。用惰性阳极替代碳阳极允许使用高生产率的电池设计，从而降低成本。因为惰性电极基本上不产生 CO₂ 或者氟碳化物或烃排放物，所以可以实现显著的环境利益。惰性阳极组合物的一些实例在美国专利说明书第 4,374,761、5,279,715 和 6,126,799 中公开，所有专利
25 均转让给 Alcoa 公司。

尽管陶瓷和金属陶瓷电极能够生产具有可接受的低杂质含量的铝，但是当受到在约 900°C-1000°C 量级的温度差时，它们在电池起动期间容易裂纹。另外，阳极支撑结构组件的陶瓷组分还容易受到电池起动期间的热冲击和电池操作期间的腐蚀的伤害。用于铝熔炼池的惰

性阳极组件的一个实例在美国专利申请 2001/0035344 A1 号(D'Astolfo Jr.等)的图 3 中表示,其中用保护性材料填充杯形阳极,减少在接头管脚和阳极内部之间界面处的腐蚀。然后,将阳极连接到绝缘盖或板上。

在陶瓷或陶瓷金属电极和金属导体之间制造低电阻连接总是一种挑战。必须维持连接在广泛的温度和操作条件下具有良好的整体性(低电阻)。已经使用铜焊、扩散焊接和机械连接做出了各种尝试,但成功有限。举例来说,烧结引线和电机械连接的实例在美国专利说明书第 4,626,333 和 6,264,810 B1(分别属于 Secrist 等和 Stol 等)中表示。另外,管脚和陶瓷或金属陶瓷之间、在该组件和工艺温度范围之外的不同的热生长会引起惰性材料裂纹和/或电连接电阻的增加,使该组件不适于连续使用。

所需要的是管脚到惰性材料的内部连接,其是简单的且非劳动密集的装配,并且提供了不随时间恶化或者引起阳极裂纹的低电阻连接。本发明的主要目标是提供管脚导体和惰性阳极电极的低电阻连接。另一个目标是减少组件成本并且提供简化的设计和方法。

发明内容

通过提供电极组件可以满足上述需求并实现上述目标,所述电极组件包括:中空惰性电极,其包含底表面基本上在中空惰性电极内由含有或基本上由金属泡沫组成的材料围绕的金属导体。金属泡沫优选是镍泡沫或镍合金泡沫。此处使用的术语“金属泡沫”意指元素金属,例如全是镍、至少两种金属的合金,以及在金属上的金属涂层,例如在铜泡沫上的镍涂层等。本发明还在于一种电极组件,其包括:具有带有顶部和内底及侧壁的中空内部的惰性电极;具有底和侧表面,并且位于电极内部但不与电极内壁接触的金属管脚导体;以及在电极顶部围绕着金属管脚导体,在金属管脚导体和电极内底和侧壁之间提供围绕着金属管脚导体底表面的间隙的密封层,其中密度从固体母体金属 5%至 40%(相对密度)的金属泡沫填充了间隙的底部。金属泡沫优选是镍、镍合金或铜合金泡沫,但是可以使用符合适当电导率开孔网

络和具有可塑性的(compliant)涂覆铜泡沫、铜镍泡沫或各种其它金属泡沫。金属泡沫,例如镍合金泡沫可以包含其它金属,例如铜、镍、银、钯或铱,或者用其涂覆。金属泡沫的电导率优选为从约 1,000 s/cm 至约 26,000 s/cm(每厘米西门子)。为了方便,下文所述泡沫将主要称作“镍泡沫”,但是这决不局限于此。另外,术语“合金”将意指金属体中至少两种金属的任何重量百分数范围。

惰性电极优选是陶瓷、金属陶瓷,或者含金属的惰性阳极,金属管脚导体是镍或者防腐的不锈钢合金,优选具有圆形截面,镍泡沫在管脚与内电极壁和管脚与内电极底部之间可以具有不同的密度,并且优选镍泡沫填充了阳极底部下面部分 100%的所得环形间隙。电极组件用于电解池。

本发明还在于一种生产电极组件的方法,其包括:(1)提供具有带有顶部和内底及侧壁的中空内部的惰性电极;(2)将具有底和侧表面以及金属泡沫的金属管脚导体插入电极的中空内部;以及(3)密封电极的顶部。

可以在环境温度下插入优选的镍泡沫,然后插入管脚,并且烧结且密封电极组件;或者可以在环境温度下插入镍泡沫,然后烧结电极和泡沫,并且借助线等插入管脚,并且密封电极组件;或者将镍泡沫和管脚在紧密配合下插入预先烧结的电极并且在环境温度下密封。

优选的镍泡沫连接设计由于不同的热生长减轻了裂纹的阳极;提供了不会随时间恶化的稳定电接头电阻;并且只在管脚和陶瓷或金属陶瓷之间需要泡沫。本发明降低材料和装配成本并且支持简化的自动装配。

附图说明

当结合附图阅读时,可以从上述和下面的说明书中获得本发明的全面理解,附图中:

图 1 是惰性阳极组件一个实施方案的剖视图,表示了导体周围具有可塑性的金属泡沫填料;

图2是用于更大直径电极的惰性阳极组件另一个实施方案的剖视图，表示了杯形放大底部导体周围具有可塑性的金属泡沫填料；

图3是惰性阳极另一个实施方案的剖视图，表示了基底部可以是固体或中空的放大底部导体周围具有可塑性的金属框填料；

5 图4是在阳极组件中使用的一种金属泡沫常用结构的放大的、理想的图；

图5是生产本发明惰性阳极组件的一种方法的方框图；

图6是生产本发明惰性阳极组件的第二种方法的方框图；及

图7是生产本发明惰性阳极组件的第三种方法的方框图。

10

具体实施方式

为了方便起见，参照通过电解过程生产铝的电极组件说明本发明。现在参照图1，表明电极组件的一个实施方案。没有显示电极组件连接的绝缘盖。惰性电极12通常是中空的，并且由选自陶瓷、金属陶瓷、金属及其混合物中的材料制造，优选中空惰性陶瓷阳极与所示部分位于中空电极12内并且在中空电极的顶部18用一层或多层密封层16密封的金属导体14一起表示。导体14可以如图所示是光滑的，在底部是更小或更大的，或者具有广泛的其它几何形状，举例来说如下面和图2中所述的杯形。因此，就金属导体14的底部而言，认为图1在任何方式下是非限制性的。即，金属导体14的底部可以具有不同的几何形状和不连续的直径。图2表示在基底上具有伸展的底面14'和在底部具有侧面的电极14的另一个实施方案。金属导体可以具有或不具有图2所示的放大基底14'。放大的基底14'降低了对于较大直径的电极用镍泡沫填充的环形间隙的体积。

25 此处使用的术语“惰性阳极”指基本上不消耗的在金属生产过程中具有满意的抗腐蚀性和尺寸稳定性的非碳阳极。惰性阳极可以是陶瓷、金属陶瓷(陶瓷/金属)，或者含金属的材料。

再回来参照图1，金属导体14通常是管脚/棒设计，并且可以具有如图1所示的圆形截面。导体棒14做得比中空电极中的孔要小。间

隙 20(如箭头间所示)用导电材料填充,在本发明中优选是金属泡沫 26,例如镍泡沫、镍合金泡沫、铜合金泡沫等,如前述所述及后面将要描述。由于其电导率和较低的成本,抗腐蚀性不锈钢合金是棒优选的材料,但是因为具有增强的抗腐蚀性可以使用 Ni。不锈钢合金可以具有 Ni、因钢(Inconel)、锆、陶瓷、金属陶瓷,或者其它抗腐蚀材料的表面涂层或者覆盖层。一种或多种可浇铸的陶瓷密封层 16,例如浇铸陶瓷以及附加的绝缘载体 10 通常用来在中空、杯形、惰性阳极 12 的顶部 18 和中央处围绕、绝缘、密封并连接金属管脚导体。阳极 12 具有底内壁 22 和侧内壁 24。可浇铸的材料 16 还机械支撑着电极顶部的电极 12 中的管脚 14。图 2 和 3 表示更大的电极设计,当导体棒 14 自身具有杯状底部 14' 时,在导体自身内具有环形间隙 20,电极自身内的间隙用所示密封材料 10 填充,并且由图 2 所示的金属泡沫 26 围绕。导体棒 14 具有放大的锥形或方形底部,后者如图 3 所示,即比导体的顶部要厚,实线所示的导体的底部还可以是中空的,从而节省重量和材料。

围绕金属管脚导体 14 下部和电极 12 的底部 22 的环形间隙必须用具有可塑性的缓冲材料填充。其可塑性必须足以承受陶瓷或陶瓷金属电极与金属管脚之间的不同的热生长,而不会在陶瓷或陶瓷金属中引起应力裂纹,使其间仍然保持可接受的电导。这些需求总是带来材料问题。

我们已经发现例如镍泡沫 26 的金属泡沫作为间隙 20 的缓冲层是一种优异的独一无二的具有可塑性的材料。这种材料在商业上不仅可以作为催化剂载体热交换材料,而且可以作为声音和能量吸收剂、灭火器或液体过滤底物来获得,并且在网站 www.porvairfuelcells.com "Metporet®"上描述。金属泡沫热交换元件已经在 Grove Symposium Poster 2001, "Compact Heat Exchangers Incorporating Reticulated Metal Foam", K. Butcher 等, 2001 年, 9 月 11-13 日, 及 "Novel Lightweight metal Foam heat Exchangers", D. P. Haack, K. R. Butcher 和 T. Kim Lu. 2001 ASME Congress Proceedings, New York, 2001 年

11 月中描述。陶瓷泡沫在美国专利说明书第 5,456,833 和 5,673,902 中描述。通常,金属泡沫可以通过用含有细金属颗粒,例如镍颗粒的金属含水浆料浸渍开孔柔性有机泡沫材料,例如聚氨酯来制备。压缩浸渍的有机泡沫,排出过量的浆料。然后,干燥材料并且烧去有机材料并且烧结金属/陶瓷涂层。如此形成的刚性泡沫具有大量的相互交联的空隙,基本上具有与原材料有机泡沫相同的结构。所述结构一般如图 4 所示,其中表示了一种这类泡沫 26 的理想剖视图,具有相互交联的空隙和弯曲的通道 27。所述材料具有低的密度,在固体母体金属的 5% 到 40% 之间,并且具有高的强度,已经发现适合作为惰性阳极结构的缓冲层。术语“具有可塑性的”或“可塑性”此处意指具有能适应装配期间的紧密配合和管脚导体与惰性阳极之间不同的热膨胀,而不会传递对惰性阳极导致伤害的力的弹性模量。所述材料具有网状三维网络结构,具有高的表面积和低的密度,以及 1000℃ 以上的高熔化温度(纯态,通常在约 1435℃ 至约 1455℃ 之间),从而烧结或是在高至 1000℃ 下操作的制造铝的电解过程中惰性阳极的操作中,举例来说如 LaCamera 等在美国专利说明书 5,27,715 中教导,镍泡沫可以压缩,在金属管脚外表面和内部电极壁表面之间提供良好的配合而不会脱离这些表面,或者熔化。这种由镍组成的结构还具有可接受的电阻率。所述镍泡沫优选仅在间隙中使用。

如图 5 至 7 所示,本发明的阳极组件的装配可以按不同的方式来实现,包括,图 5: 在环境温度(约 25℃)下装配金属管脚 14、镍泡沫缓冲层 26,以及生阳极(未烧结)30,轻微地接触配合。然后,通过陶瓷或陶瓷金属热循环烧结加热所述组件 32。在烧结期间,陶瓷或陶瓷金属收缩,压缩泡沫,并且固定/截获管脚。然后密封组件 34。没有产生应力裂纹,电导率随着泡沫致密化和界面压力的增加而提高。当组件被随后冷却,然后升温至 1000℃ 工艺温度时,不同的膨胀进一步压缩泡沫并且提高电导率,而不会使陶瓷金属开裂。如果陶瓷或陶瓷金属烧结温度太高而不允许预先装配管脚,那么,图 6: 仅将镍泡沫 26 插件插入 40 生电极中,并且烧结 42 成陶瓷或陶瓷金属。在冷却至环

境温度后，借助线或焊接将金属管脚与泡沫连接，步骤 44，并且随后在步骤 34 中密封。术语“生阳极”意指预先压缩或形成阳极形状，但没有烧结。如图 5 和 6 所示。

在另一种方法中，图 7：镍泡沫缓冲层 26 被压缩成烧结的阳极，
5 然后在环境温度下将管脚 14 压入镍泡沫中并与之紧密配合，步骤 50，
随后在步骤 34 中密封。因为紧密配合，泡沫的径向和纵向压缩使泡沫致密化，提高了电导率。当组件升温至 1000℃的工艺温度时，不同的热膨胀进一步压缩泡沫并且提高电导率；而不会使陶瓷金属开裂。可以在底部和侧面使用不同相对密度的泡沫来适应来自可实现的纵向和
10 径向配合的不同压缩。

实施例

在实验上生产使用 30 厘米长的中空惰性阳极的电极组件、金属导体和具有可塑性的网状镍泡沫，并且如下测试：将 Ni 泡沫插件放入阳极基座中，并且将镍导体管脚压入泡沫的孔内。所述装配方法在管
15 脚、泡沫和阳极孔之间产生紧密配合，产生电连接。在形成管脚后，管脚和阳极开孔之间残留的上部环形间隙用可浇铸的耐火材料填充。当硬化时，所述可浇铸材料变成稳定并密封阳极内管脚连接的机械结合，并且支撑所有机械负荷。为了测试镍泡沫管脚连接的性能，实施实验上的铝电解操作。所述操作的“电解池”是中等大小的不锈钢结构
20 且用热可浇铸的耐火材料衬里的炉子。240 伏电阻加热元件用作外部热源。多重绝缘层保护电解池的内部工作区域、加热元件，并且有助于热平衡控制。

为了开始所述过程，将 15 lbs 高纯度铝加入电解池内部。然后，将 79 lbs 冰晶石电解液加到铝的顶部，得到最终用于电解的导电通道。
25 接下来，将装配的阳极安装到可移动的夹具上，并且降低进入电解池内和其它材料上方。最后绝缘；向电解池施加 AC 电源；并且同时预热阳极并熔化冰晶石和初始的铝。材料和阳极在 72 小时期间内倾斜升温。

在 980℃的冰晶石熔化温度下，保持 2 小时，保证电解液和金属

完全熔化。然后，在通过阳极和熔融液体向电解池的底部/阴极施加 DC 电源时，降低阳极并且浸入冰晶石中，引发电解。然后，将阳极浸入熔融冰晶石 10 厘米深度处。操作电池并且维持恒流 90 amps，并且每小时监测条件。阳极成功地支持了铝的生产而没有裂纹。

- 5 应当理解本发明可以以其它形式实现，而不会背离本发明的精神或基本属性，因此应当指出附加的权利要求和前述说明书表明了本发明的范围。

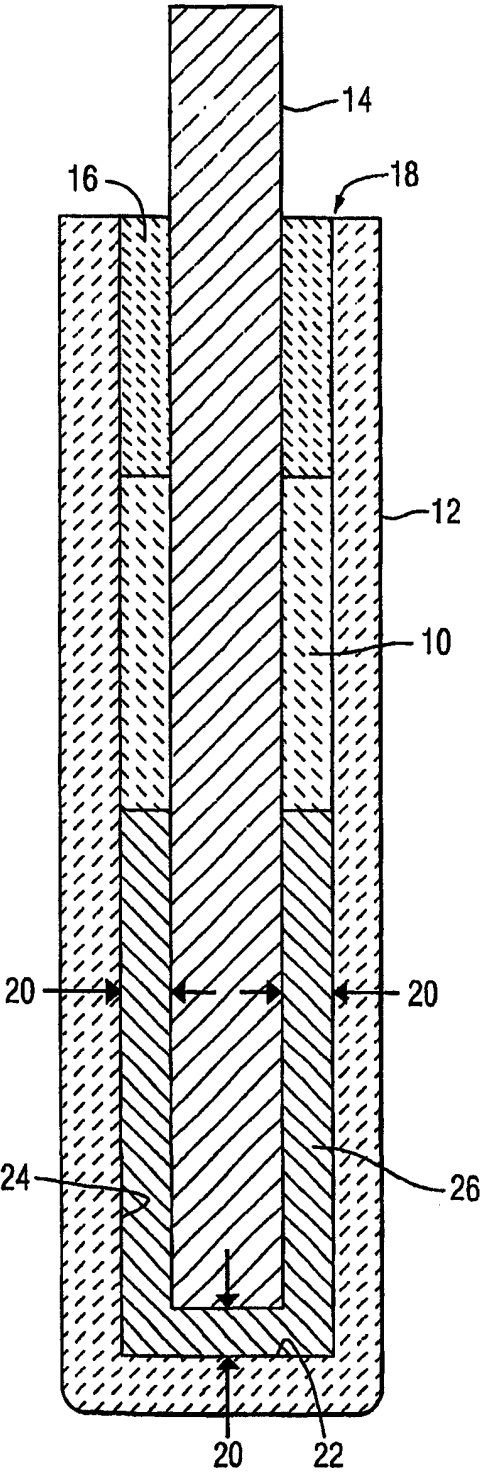


图 1

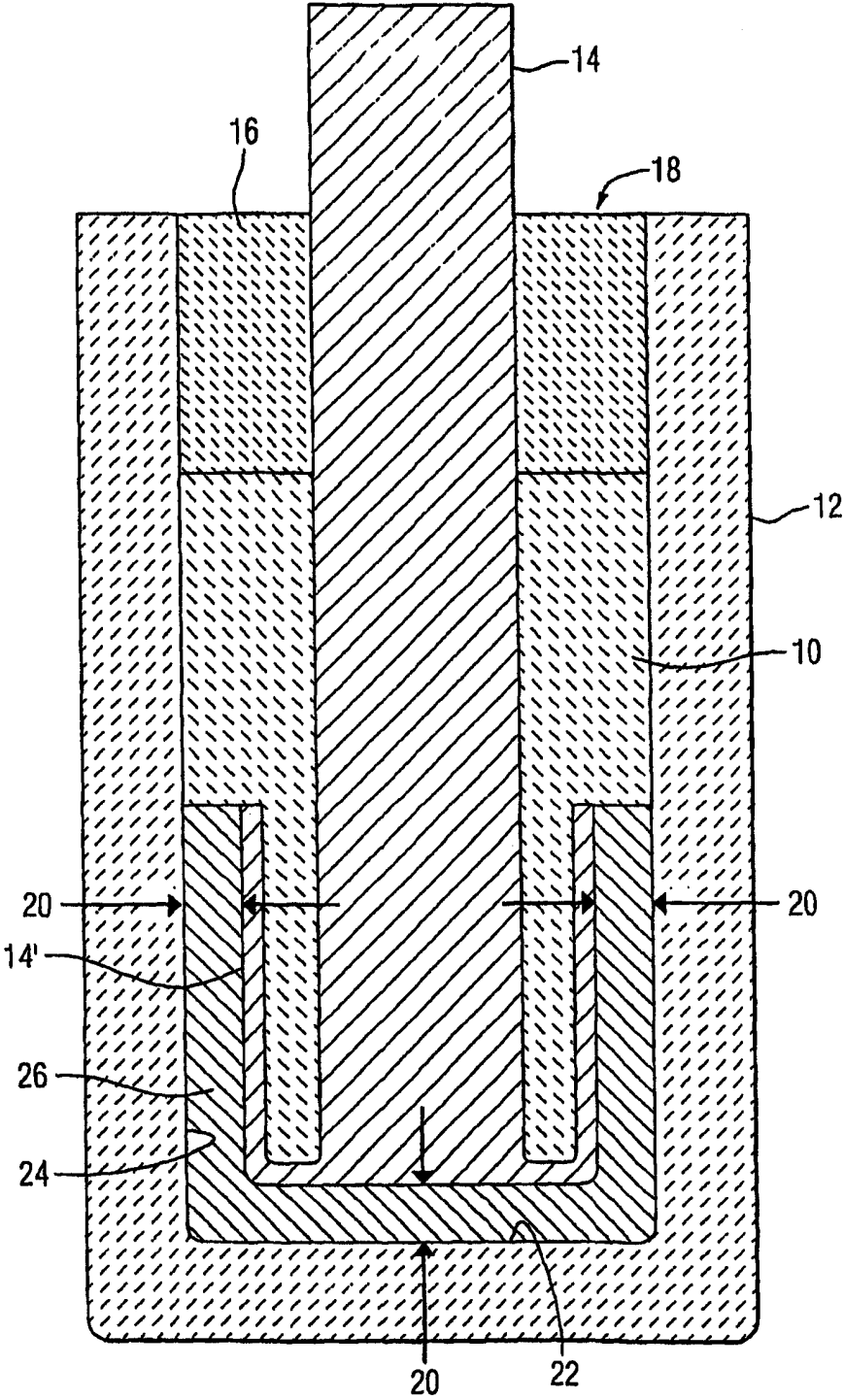


图 2

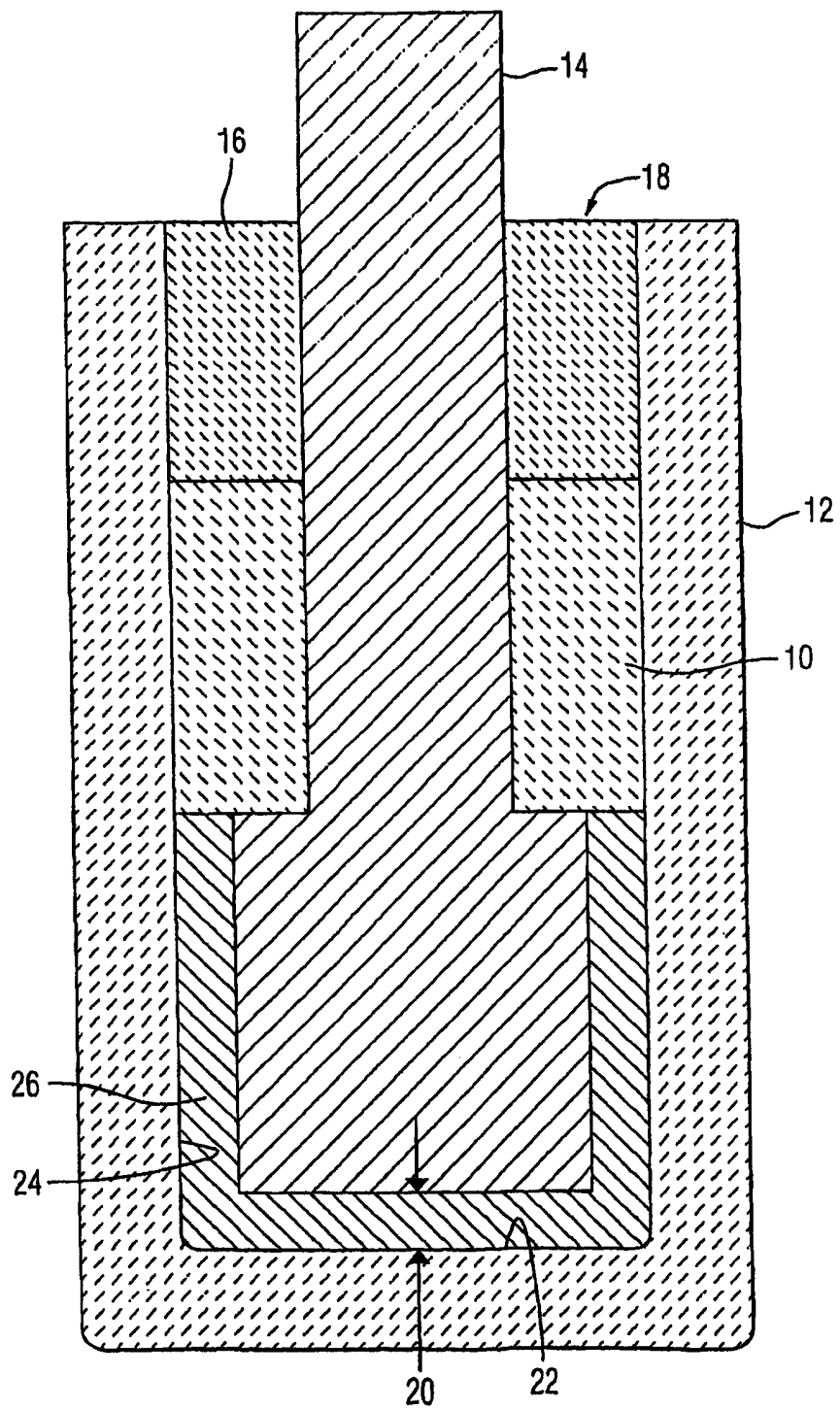


图 3

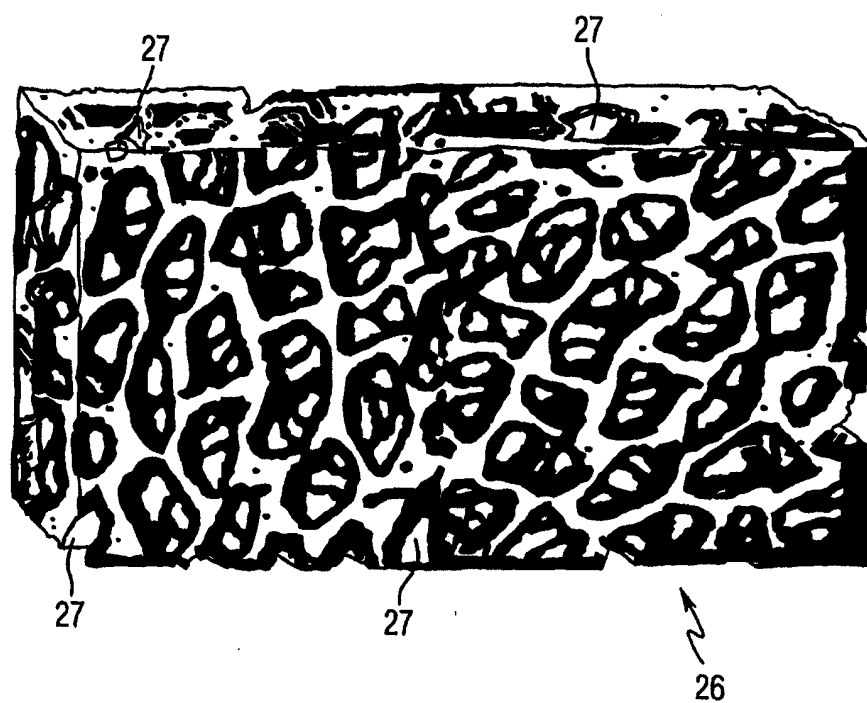


图 4

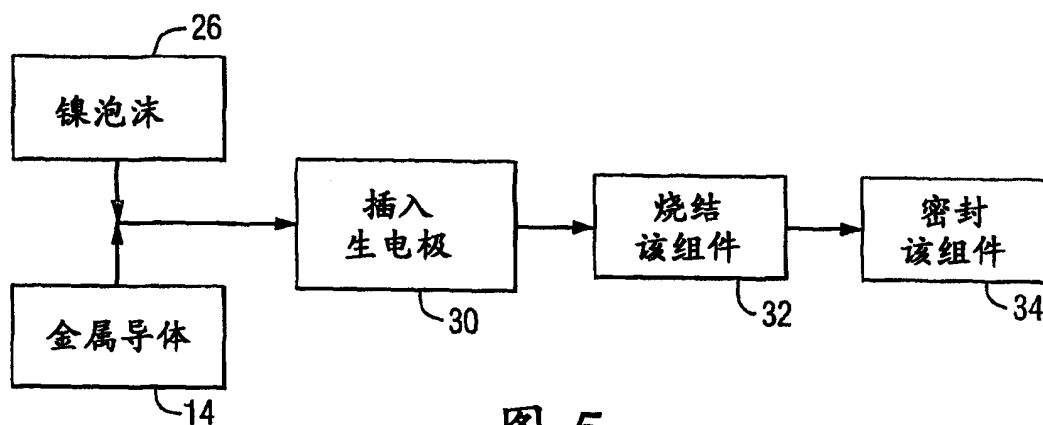


图 5

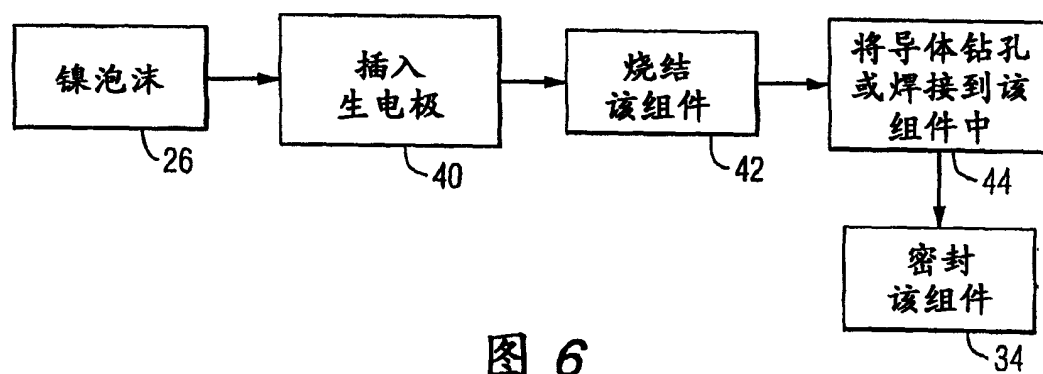


图 6

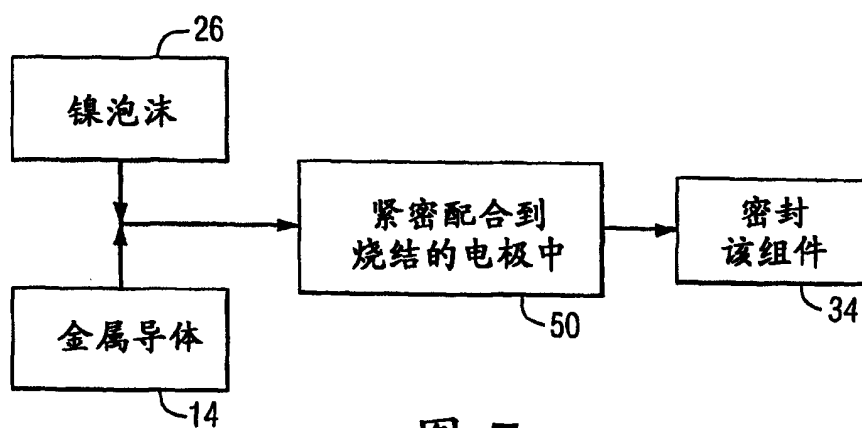


图 7