



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109023414 B

(45)授权公告日 2019.07.16

(21)申请号 201811135532.0

C25B 11/12(2006.01)

(22)申请日 2018.09.27

审查员 刘燕

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109023414 A

(43)申请公布日 2018.12.18

(73)专利权人 四川大学

地址 610065 四川省成都市武侯区一环路  
南一段24号

(72)发明人 王焯 张雨露 杨林 凌浩瀚

钟艳君 王辛龙

(74)专利代理机构 成都希盛知识产权代理有限

公司 51226

代理人 柯海军 武森涛

(51)Int.Cl.

C25B 1/24(2006.01)

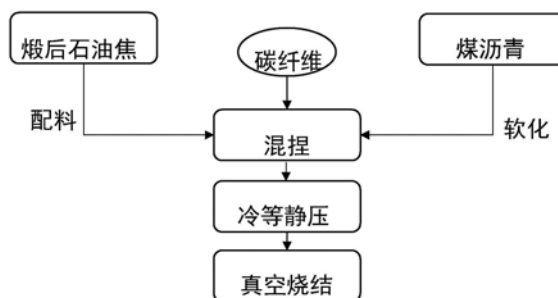
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

改善制氟阳极性能的方法

(57)摘要

本发明涉及一种改善制氟阳极性能的方法，属于制氟阳极材料技术领域。本发明的改善制氟阳极性能的方法包括：a.将煅后石油焦、煤沥青和碳纤维混合后预热或者分别预热的混合，得混合物料；b.将所述混合物料加热混捏，得到糊料；c.将所述糊料成型得到生胚；d.将所述生胚进行冷等静压，得炭胚；冷等静压的压力为20~100MPa，时间为5~15mins；e.将炭胚进行热处理与时效处理即得制氟阳极。本发明的方法将冷等静压技术与添加碳纤维耦合法相结合，制备得到的低电阻率制氟阳极的硬度高，电阻率低，综合性能很好，有助于提高其使用寿命及电解效率。



1. 改善制氟阳极性能的方法, 其特征在于, 所述方法包括如下步骤:
  - a. 将煅后石油焦、煤沥青和碳纤维混合后预热或者分别预热后混合, 得混合物料;
  - b. 将所述混合物料加热混捏, 得到糊料;
  - c. 将所述糊料成型得到生胚;
  - d. 将所述生胚进行冷等静压, 得炭胚; 冷等静压的压力为20~100MPa, 时间为5~15mins;
  - e. 将炭胚进行热处理即得制氟阳极;
- a步骤所述煅后石油焦与煤沥青的质量配比为10:1~5:1;
- a步骤所述煅后石油焦为粉末状, 所述粉末包括直径15~5mm大颗粒、5~0.075mm中颗粒和<0.075mm小颗粒, 所述大颗粒10~30重量份, 中颗粒30~50重量份, 小颗粒30~50重量份。
2. 根据权利要求1所述的改善制氟阳极性能的方法, 其特征在于, a步骤所述大颗粒直径10mm。
3. 根据权利要求1或2所述的改善制氟阳极性能的方法, 其特征在于, 石油焦和碳纤维质量配比为:50~1:1。
4. 根据权利要求1或2所述的改善制氟阳极性能的方法, 其特征在于, a步骤所述预热的温度为100℃~150℃。
5. 根据权利要求3所述的改善制氟阳极性能的方法, 其特征在于, a步骤所述预热的温度为100℃~150℃。
6. 根据权利要求1或2所述的改善制氟阳极性能的方法, 其特征在于, a步骤所述预热的时间为10~30mins。
7. 根据权利要求1或2所述的改善制氟阳极性能的方法, 其特征在于, b步骤所述混捏温度为150℃~250℃, 时间为10~30mins。
8. 根据权利要求3所述的改善制氟阳极性能的方法, 其特征在于, b步骤所述混捏温度为150℃~250℃, 时间为10~30mins。
9. 根据权利要求1或2所述的改善制氟阳极性能的方法, 其特征在于, c步骤所述成型为将糊料趁热放入模具中成型。
10. 根据权利要求3所述的改善制氟阳极性能的方法, 其特征在于, c步骤所述成型为将糊料趁热放入模具中成型。
11. 根据权利要求9所述的改善制氟阳极性能的方法, 其特征在于, 所述模具的材料为不锈钢。
12. 根据权利要求1或2所述的改善制氟阳极性能的方法, 其特征在于, e步骤所述热处理温度为500~1200℃, 保温2~20h。
13. 根据权利要求3所述的改善制氟阳极性能的方法, 其特征在于, e步骤所述热处理温度为500~1200℃, 保温2~20h。
14. 根据权利要求1或2所述的改善制氟阳极性能的方法, 其特征在于, 所述热处理在电阻炉中进行。
15. 根据权利要求3所述的改善制氟阳极性能的方法, 其特征在于, 所述热处理在电阻炉中进行。

16. 根据权利要求14所述的改善制氟阳极性能的方法,其特征在于,所述电阻炉为真空烧结炉。

17. 低电阻率制氟阳极,其特征在于,所述低电阻率制氟阳极由权利要求1~16任一项所述的改善制氟阳极性能的方法制备得到;所述低电阻率制氟阳极的电阻率 $40\mu\Omega\cdot\text{m}$ 以下,密度 $1.75\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.80\text{g}/\text{cm}^3$ 。

18. 根据权利要求17所述的低电阻率制氟阳极,其特征在于,所述电阻率 $36\mu\Omega\cdot\text{m}$ 以下。

19. 根据权利要求17所述的低电阻率制氟阳极,其特征在于,所述低电阻率制氟阳极的抗压强度 $124\sim 136\text{MPa}$ ,抗折强度 $39\sim 42\text{MPa}$ ,硬度 $86\sim 95\text{HRC}$ 。

## 改善制氟阳极性能的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种改善制氟阳极性能的方法,属于制氟阳极材料技术领域。

### 背景技术

[0002] 电化学制备行业具有良好的发展前景,但同时,电化学制备行业中至关重要的炭阳极却极易发生阳极极化、阳极掉块、阳极“长包”等问题,这个问题不仅仅关系着炭阳极的使用寿命,同时对电解效率以及整个电化学制备工艺的能源消耗也有重大影响。在电解制氟产业中,采用KF-2HF熔融盐作为电解液,阳极最早是采用石墨炭质材料或金属镍,但是由于石墨炭质材料易与F<sub>2</sub>反应产生CF膜严重影响电解的正常进行;而镍的腐蚀速率和溶解速率较快、电流效率较低,约为炭质材料的70%,并产生大量的氟化物淤渣等缺陷,现在基本改用无定型炭材料作为阳极。相较于石墨电极和镍电极,无定型炭阳极具有高强度、低石墨化度、抗腐蚀尤其是抗氟气腐蚀等优点,但电阻率较大,对电解效率有一定影响,而且在制氟过程中,易发生阳极效应及阳极极化。所以,如何制备高致密度、低电阻率、高热稳定性及高抗腐蚀能力的无定型炭阳极材料对电化学行业的发展具有重要意义。

[0003] 在炭阳极材料制备过程中,可以通过一定添加剂提高炭阳极的密度、增加其热稳定性和抗腐蚀能力,降低电阻率。在美国专利Brown oliver R,Wilmott Martyn J. Carbon electrodes including transition metal dispersed therein:US,4915809[P].1990.中提到,在制作电极的材料中加入过渡金属镍、钴、钒等不仅可以提高电荷的传递速率,同时在电解过程中生成的金属氟化物还可以提高电极表面润湿性,使氟离子更易吸附,生成的气体更易脱附,可减少学极化与反向传质极化。

[0004] 在炭阳极材料制备过程优化方面,东城哲朗提出一种由炭质材料、氟化锂和具有在炭质材料烧结温度以上熔点的金属氟化物构成的氟气体发生用炭电极,该方法的缺点是步骤繁琐,成本较高。

[0005] 张福勤等使用粉末状针状焦和导电炭黑制备非石墨化导电炭阳极材料。所用针状焦和导电炭黑的平均粒径分别为220 $\mu$ m和8 $\mu$ m,其中:针状焦为骨料,用以给炭阳极材料提供必要的力学性能;导电炭黑作为填料,均匀分散于炭阳极材料中,在不提高炭阳极材料组元石墨化度的同时,有效的提高炭阳极材料的导电性能。

[0006] 在炭阳极表面改性方面,Bauer Gerald Lee,Childs William Ves Kolpin, Charles Frederick, et al. Anodic electrode for electrochemical fluorine cell: US,6063255[p].2000公开在电极浸入溶液的部分钻出一些前后贯通的小洞的方法来扩大电极的比表面积、强化电解质的传递过程。其孔径在8-12mm,孔的面积总和占整个炭阳极有效面积的10%左右。但钻孔太多,将导致炭阳极的强度降低,使用中易碎裂。

### 发明内容

[0007] 本发明要解决的第一个技术问题是提供一种改善制氟阳极性能的方法,该方法制备得到的制氟阳极电阻率低。

- [0008] 为了解决本发明的第一个技术问题,本发明的改善制氟阳极性能的方法包括:
- [0009] a.将煅后石油焦、煤沥青和碳纤维混合后预热或者分别预热后混合,得混合物料;
- [0010] b.将所述混合物料加热混捏,得到糊料;
- [0011] c.将所述糊料成型得到生胚;
- [0012] d.将所述生胚进行冷等静压,得炭胚;冷等静压的压力为20~100MPa,时间为5~15mins;冷等静压的压力不能过小,否则密度不高,也不能过大,否则容易压裂;
- [0013] e.将炭胚进行热处理与时效处理即得制氟阳极。
- [0014] 优选的,a步骤所述煅后石油焦为粉末状,所述粉末包括直径15~5mm大颗粒、5~0.075mm中颗粒和<0.075mm小颗粒,优选所述大颗粒10~30重量份,中颗粒30~50重量份,小颗粒30~50重量份,更优选的所述大颗粒直径10mm。
- [0015] 15~5mm大颗粒在坯体结构中起骨架作用,适当增加大颗粒的尺寸和使用比例,可以提高产品的抗氧化性能和抗热震性能,但会提高产品的气孔率,降低制品密度和机械强度,将不同粒度的煅后焦配合使用,10mm大颗粒用作骨料,5~0.075mm中颗粒、<0.075mm小颗粒用作填充物,可有效提升制品致密度。
- [0016] 优选的,a步骤所述煅后石油焦与煤沥青的质量配比为10:1~5:1,石油焦和碳纤维质量配比优选为:50~1:1。
- [0017] 优选的,a步骤所述预热的温度为100℃~150℃,预热的时间优选为10~30mins。
- [0018] 优选的,b步骤所述混捏温度为150℃~250℃,时间为10~30mins。
- [0019] 优选的,c步骤所述成型为将糊料趁热放入模具中成型,所述模具的材料更优选为不锈钢。
- [0020] 优选的,e步骤所述热处理温度为500~1200℃,保温2~20h。
- [0021] 优选的,所述热处理与时效处理在电阻炉中进行,所述电阻炉优选为真空烧结炉。
- [0022] 本发明要解决的第二个技术问题是提供一种低电阻率制氟阳极,所述低电阻率制氟阳极由上述的改善制氟阳极性能的方法制备得到。
- [0023] 优选的,所述低电阻率制氟阳极电阻率 $40\mu\Omega\cdot m$ 以下,密度 $1.75g/cm^3\sim 1.80g/cm^3$ ,更优选电阻率 $36\mu\Omega\cdot m$ 以下;优选抗压强度124~136Mpa,抗折强度39~42MPa,硬度86~95HRC。
- [0024] 有益效果:
- [0025] 本发明利用冷等静压技术与添加碳纤维耦合法相结合,制备高密度、高强度、低电阻率的炭/炭电解板,是制氟用阳极板非常理想的材料,给电解制氟电解板提供新的发展方向。
- [0026] 目前制氟炭电极的行业标准为:密度 $1.70g/cm^3$ ,抗压强度125Mpa,抗折强度35MPa,硬度80HRC,电阻率 $40\mu\Omega\cdot m$ 。而本发明的低电阻率制氟阳极电阻率 $40\mu\Omega\cdot m$ 以下,密度 $1.75g/cm^3\sim 1.80g/cm^3$ ,抗压强度124~136Mpa,抗折强度39~42MPa,硬度86~95HRC,硬度高,电阻率低,综合性能很好,有助于提高其使用寿命及电解效率。

## 附图说明

- [0027] 图1为改善制氟阳极方法示意图。

## 具体实施方式

[0028] 为解决本发明的第一个技术问题,本发明的改善制氟阳极性能的方法包括:

[0029] a.将煅后石油焦、煤沥青和碳纤维混合后预热或者分别预热后混合,得混合物料;

[0030] b.将所述混合物料加热混捏,得到糊料;

[0031] c.将所述糊料成型得到生胚;

[0032] d.将所述生胚进行冷等静压,得炭胚;冷等静压的压力为20~100MPa,时间为5~15mins;

[0033] e.将炭胚进行热处理与时效处理即得制氟阳极。

[0034] 优选的,a步骤所述煅后石油焦为粉末状,所述粉末包括直径15~5mm大颗粒、5~0.075mm中颗粒和<0.075mm小颗粒,优选所述大颗粒10~30重量份,中颗粒30~50重量份,小颗粒30~50重量份,更优选的所述大颗粒直径10mm。

[0035] 优选的,a步骤所述煅后石油焦与煤沥青的质量配比为10:1~5:1,石油焦和碳纤维质量配比优选为:50~1:1。

[0036] 优选的,a步骤所述预热的温度为100℃~150℃,预热的时间优选为10~30mins。

[0037] 优选的,b步骤所述混捏温度为150℃~250℃,时间为10~30mins。

[0038] 优选的,c步骤所述成型为将糊料趁热放入模具中成型,所述模具的材料更优选为不锈钢。

[0039] 优选的,e步骤所述热处理温度为500~1200℃,保温2~20h。

[0040] 优选的,所述热处理与时效处理在电阻炉中进行,所述电阻炉优选为真空烧结炉。

[0041] 本发明要解决的第二个技术问题是提供一种低电阻率制氟阳极,所述低电阻率制氟阳极由上述的改善制氟阳极性能的方法制备得到。

[0042] 优选的,所述低电阻率制氟阳极电阻率 $40\mu\Omega\cdot\text{m}$ 以下,密度 $1.75\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.80\text{g}/\text{cm}^3$ ,更优选电阻率 $36\mu\Omega\cdot\text{m}$ 以下;优选抗压强度124~136Mpa,抗折强度39~42MPa,硬度86~95HRC。

[0043] 下面结合实施例对本发明的具体实施方式做进一步的描述,并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。

[0044] 本发明测量炭阳极密度采用阿基米德法;抗折强度采用万能试验机;电导率采用四探针;灰分采用灰分测定仪;石墨化度采用XRD;微观结构采用SEM。

[0045] 本发明实施例及对比例采用的煅后石油焦为:称取煅后石油焦18wt%的直径在15~5mm大颗粒、40wt%的直径在5~0.075mm中颗粒,42wt%的直径<0.075mm的小颗粒混合得到。

[0046] 实施例1

[0047] (1)称取100g煅后石油焦与20g煤沥青混合,加入10g碳纤维,放入刚玉研钵充分混合;

[0048] (2)120℃预热20mins后放入捏合机中,200度下捏合时间10分钟,使液体沥青均匀的填充于煅后焦空隙中,迅速取出放入不锈钢模具定型得到生胚;

[0049] (3)将生胚放入冷等静压机50MPa,保持10mins;

[0050] (4)然后放入真空电阻炉1000度保温10小时;

[0051] 最后测得样品密度 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ ,抗压强度124Mpa,抗折强度39MPa,硬度86HRC,电阻

率 $35\mu\Omega \cdot m$ 。

[0052] 实施例2

[0053] (1) 称取100g煨后石油焦与20g煤沥青混合,加入10g碳纤维,放入刚玉研钵充分混合;

[0054] (2) 120℃预热20mins后放入捏合机中,200度下捏合时间10分钟,使液体沥青均匀的填充于煨后焦空隙中,迅速取出放入模具定型得到生胚;

[0055] (3) 将生胚放入冷等静压机100MPa,保持10mins;

[0056] (4) 然后放入真空电阻炉1000度保温10小时;

[0057] 最后测得样品密度 $1.80g/cm^3$ ,抗压强度136Mpa,抗折强度42MPa,硬度95HRC,电阻率 $35\mu\Omega \cdot m$ 。

[0058] 实施例3

[0059] (1) 称取80g煨后石油焦与15g煤沥青混合,加入5g碳纤维,放入刚玉研钵充分混合;

[0060] (2) 150℃预热10mins后放入捏合机中,200℃下捏合时间10分钟,使液体沥青均匀的填充于煨后焦空隙中,迅速取出放入圆柱体不锈钢磨具中成生胚;

[0061] (3) 将生胚放入冷等静压机50MPa,保持10mins;

[0062] (4) 然后放入真空电阻炉1000度保温10小时;

[0063] 取出后,测量密度、电阻率、抗折强度、硬度等性能,最后测得样品密度 $1.78g/cm^3$ ,抗压强度130Mpa,抗折强度41MPa,硬度91HRC,电阻率 $36\mu\Omega \cdot m$

[0064] 对比例1

[0065] (1) 100g煨后石油焦与20g煤沥青混合,不加入碳纤维,放入刚玉研钵充分混合;

[0066] (2) 120℃预热后放入捏合机中,200度下捏合时间10分钟,迅速取出放入模具定型;

[0067] (3) 将炭胚放入冷等静压机50MPa,保持10mins;

[0068] (4) 然后放入真空电阻炉1000度保温10小时;

[0069] 最后测得样品密度 $1.75g/cm^3$ ,抗压强度125Mpa,抗折强度38MPa,硬度85HRC,电阻率 $40\mu\Omega \cdot m$ 。

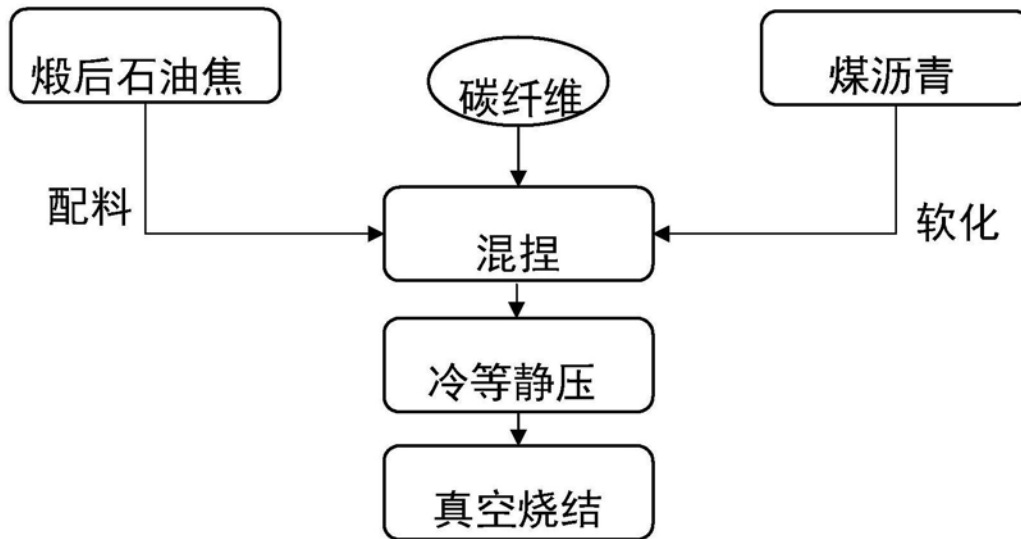


图1