

引文格式:李珊珊,李浩浩,张瀚文,等.改性沥青提高 TiB_2 -C 复合阴极物理性能工艺研究[J].中国有色冶金,2025,54(6): 115-121.

LI Shanshan, LI Haohao, ZHANG Hanwen, et al. Process of enhancing the physical properties of TiB_2 -C composite cathodes by modified pitch[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025,54(6):115-121.

改性沥青提高 TiB_2 -C 复合阴极物理性能工艺研究

李珊珊^{1,2}, 李浩浩¹, 张瀚文², 解 鹤¹, 武 林¹

(1. 宁夏理工学院, 宁夏 石嘴山 753000; 2. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

[摘 要] 铝电解行业的高能耗和高污染问题已成为国际铝业界关注的焦点,研究认为惰性阳极结合可润湿性阴极构成的新型电解系统有望从根本上改善现有的铝电解生产方法,实现节能环保的目标。本研究以提高铝电解用惰性可润湿性 TiB_2 -C 复合阴极的物理性能为目标,采用有机树脂对煤沥青粘结剂进行改性,探索不同改性沥青对 TiB_2 -C 复合阴极材料性能的影响。结果表明,树脂添加量从0%增加到4%、8%、12%、16%,呋喃和环氧树脂的加入对 TiB_2 -C 复合阴极材料的体积密度、开孔率、电阻率、抗压强度等性能明显改善,而酚醛树脂的加入作用不大;呋喃和环氧树脂添加量为12%时改善效果最佳,呋喃改性沥青制备的 TiB_2 -C 复合阴极材料对应的物理指标改善幅度分别为1.6%、2.7%、20.4%、42%,环氧改性沥青制备的 TiB_2 -C 复合阴极材料对应的指标改善幅度分别为0.8%、1%、14%、39.6%;SEM分析结果表明,改性沥青为粘结剂时,呋喃树脂改性沥青和环氧树脂改性沥青对 TiB_2 颗粒的粘结性比较好,且呋喃树脂改性沥青对 TiB_2 颗粒包裹最好。未改性沥青制备的 TiB_2 -C 复合阴极材料电解腐蚀速率为8.07 mm/a,添加呋喃和环氧对沥青进行改性所制备的 TiB_2 -C 复合阴极材料腐蚀速率有所降低,分别为4.42 mm/a、4.13 mm/a,说明改性沥青制备的 TiB_2 -C 复合阴极材料抗腐蚀性能有所提高。

[关键词] 铝电解; 惰性阳极; 可润湿性阴极; TiB_2 -C 复合阴极; 改性沥青; 渗透侵蚀; 绿色冶金

[中图分类号] TG14; TF821 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)06-0115-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.06.011

0 引言

铝电解行业所需的高能耗和带来的环境污染问题已成为国际铝业界关注的焦点,工业界和学术界一致认为,惰性阳极结合可润湿性阴极构成的新型电解系统可望从根本上改变现有的铝电解生产方法,实现节能和环保的目标^[1]。采用惰性阳极后的主要反应方程式为 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{bach}) \rightarrow 2\text{Al}(1\text{iq}) + 1.5\text{O}_2(\text{gas})$,由反应方程式可以看出,惰性阳极属于

不消耗性阳极,生产过程中完全不需要碳素阳极,也不需要碳阳极工厂;所以在生产过程中不需要周期性更换阳极,从而加强了生产的稳定性;也不产生阳极效应,阳极排出为氧气,不会排放出 CO_2 或碳氟化合物,从破坏环境转变为对环境友好,所需投资也大幅降低。但是惰性阳极必须与可湿润性阴极配合使用,才能达到节资降耗的目标。这是因为可湿润性阴极有与熔融铝液良好的润湿性和抗高温冰晶石熔盐腐蚀性,在进行电解生产时,不需要在阴极上保留20 cm的铝液,仅仅保存一层3~5 mm厚的铝液膜就可形成平整稳定的阴极,由此消除了磁场对电解生产的巨大干扰,并能显著降低两极间的距离,从而大幅节约电能。研究发现,可代替碳质材料作为铝电解槽的可润湿性阴极材料的有硼化物、碳化物、硅化物等难熔硬质材料(RHM)^[2]。其中 TiB_2 被认为是最适合作为铝电解槽的阴极材料。目前现有对

[收稿日期] 2025-06-16 [修订日期] 2025-07-25

[录用日期] 2025-07-28 [出版日期] 2025-12-01

[第一作者] 李珊珊(1991—),女,黑龙江伊春人,博士在读,讲师,主要从事有色金属冶炼、固体氧化物燃料电池连接体涂层制备、锂离子电池正极材料方面的研究。

[基金项目] 宁夏回族自治区教育厅高等学校科学研究项目资助(NYG2024234);宁夏回族自治区2023年度卓越工程师培养计划;应用化学卓越工程师培养班。

可润湿性阴极的研究主要集中在 TiB_2 及 TiB_2 基复合材料的开发和应用上^[3]。

铝电解用惰性可润湿性 TiB_2 阴极材料主要可分为 TiB_2 陶瓷板、 TiB_2 涂层和 TiB_2 复合材料等,后两类已成为当前研究与发展的主要方向。 TiB_2 -C 复合阴极材料是可润湿性阴极材料的一种,是将 TiB_2 与碳素材料制备成的 TiB_2 -C 复合阴极材料,通过添加碳素材料降低了 TiB_2 的使用量,从而大幅度地降低了 TiB_2 复合阴极材料的成本,并在抗热震性和机械强度上得到改善,其成型性好,易大型化,并且不影响阴极材料的导电性^[4]。从长远来看, TiB_2 -C 复合阴极材料是最具发展潜力的可润湿性复合阴极之一。1997 年美国委托国家能源部与全美铝业协会,组织 37 位铝业专家编制了“美国原铝工业未来技术研究发展计划”^[5]。提出远景目标是电耗降低到 $11\,000\text{ kW}\cdot\text{h/t-Al}$,铝电解生产成本降低 25.5%。这也是全球铝工业追求实现的目标。为实现这一目标,各国铝冶金工作者都在潜心研究,其中就包括铝电解槽使用 TiB_2 作为可湿润性阴极的电解炼铝技术的研究。1998 年底澳大利亚第六届国际铝电解技术讨论会爆出了一个令国际铝工业界非常瞩目的消息,美国 Comalco 铝业公司在 92 kA 的电解槽上进行泄流式 TiB_2 -C 复合阴极电解槽的试验^[6],当电解槽的阴极电流密度为 0.97 A/cm^2 时,150 天电耗为 $13\,300\text{ kW}\cdot\text{h/t-Al}$;当阴极电流密度为 0.99 A/cm^2 时,700 天电耗为 $12\,800\text{ kW}\cdot\text{h/t-Al}$ 。该公司还认为当电解槽的阴极电流密度提高到 1.2 A/cm^2 时,如果保持电解槽热平衡不变,电解槽的产量可增加 50.5%^[7]。这种结构的电解槽及其工业试验结果引起了国内外学术界和铝工业界的极大关注。

中南大学李庆余等^[8]研究了中低温烧结铝电解用 TiB_2 -C 复合阴极材料的制备方法,并检测了该材料的相关性能。研究指出,在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 以下能够烧结出适合于铝电解用的 TiB_2 -C 复合阴极材料;原料中粘结剂的含量对烧结后材料的宏观形变有较大的影响,原料中粘结剂的含量越大,材料的形变就越大,随着粘结剂的含量减少,材料的形变减小;当粘结剂的含量减少到 3.5% 时,烧结后的材料不见裂纹,形状也基本保持不变; TiB_2 -C 复合阴极材料中 TiB_2 含量越高,其电阻率越小。Jilai Xue 和 H. A. Oye^[9]在实验室进行了不同 TiB_2 含量(质量分

数为 0~50%)的 TiB_2 -C 复合阴极材料抗钠和电解质的渗透性研究。结果表明,随着 TiB_2 含量的增加, TiB_2 -C 复合阴极材料的抗钠和抗电解质渗透性增强。其还研究了 TiB_2 -C 复合阴极材料的对铝液的润湿性,发现材料中 TiB_2 质量含量为 10%~30% 时会加速铝液开始润湿的速率^[10]; TiB_2 质量含量为 40%~70% 时,材料与铝液有良好的润湿性; TiB_2 质量含量大于 70% 时^[11],材料与铝液完全润湿。

目前,通过提高阴极材料的抗钠和电解质渗透侵蚀能力,从而解决 TiB_2 -C 复合阴极材料的破损问题,成为实现其在工业上应用的最大难题。事实上,影响钠和电解质在 TiB_2 -C 复合阴极材料中渗透侵蚀的因素很多,但粘结剂是影响钠和电解质渗透侵蚀的关键环节之一。如 Zhao Fang 等^[12]研究表明,粘结剂种类会明显影响 TiB_2 -C 复合阴极材料的电解膨胀率。本研究在广泛调查国内外 TiB_2 阴极技术的基础上,针对 TiB_2 -C 复合阴极中粘结剂在炭化后残碳率低、孔隙率大,导致阴极材料的机械性能、导电性能下降等问题,拟定采用有机树脂(环氧树脂、酚醛树脂和呋喃树脂)对煤沥青进行改性,研究不同改性沥青作为 TiB_2 -C 复合阴极材料粘结剂对材料性能的影响,并测定了阴极试样的体积密度、开孔率、导电率以及抗压强度等性能,并采用 SEM 等手段 TiB_2 -C 复合材料的微观结构进行分析,建立材料微观结构和性能之间的关系,为制备出能服务于铝电解工业的惰性阴极材料提供参考。

1 试验原料及制备工艺

1.1 试验原料

制备 TiB_2 -C 复合阴极材料的原料包括: TiB_2 粉(平均粒度: $10\text{ }\mu\text{m}$)、石油焦颗粒($100\sim150\text{ }\mu\text{m}$)、粘接剂(沥青或改性沥青粉,不大于 $150\text{ }\mu\text{m}$)。

本试验所用粘接剂是对原始沥青进行改性得到的。原始煤沥青(P)的部分物理参数指标见表 1,实验用改性剂包括酚醛树脂、呋喃树脂、环氧树脂,其部分物理参数指标见表 2。

表 1 原始沥青部分技术指标

Table 1 Technical indicators of original asphalt

性质	粒度/ μm	软化点/ $^\circ\text{C}$	结焦值/%
指标	<150	108.4	59.50

表 2 改性剂的部分技术指标

Table 2 Partial technical indexes of modifiers			
改性剂名称	状态	粒度/ μm	结焦值/%
酚醛树脂	粉	< 150	66.46
呋喃树脂	粉	< 150	47.66
环氧树脂	黏稠液体		11.23

1.2 制备工艺

1.2.1 树脂改性煤沥青的制备

向煤沥青中添加不同量的树脂(包括呋喃树脂、环氧树脂及酚醛树脂)制备改性沥青。改性剂树脂的含量设计为 0%、4%、8%、12%、16%(相对于煤沥青的质量分数)。

1.2.2 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料的制备

本研究采用了两种基础混料工艺:沥青干混法与沥青湿混法,并在此基础上考察了树脂改性沥青的影响。

1) 沥青干混。将 TiB_2 、石墨及炭黑(质量比为 70:25:5)固体原料置于行星球磨机中,采用氧化锆球作为研磨介质,混合研磨 10 min,得到均匀的干粉混合物。随后,将粉末状的煤沥青(或树脂改性煤沥青)作为粘结剂与上述干粉混合物进行机械干法混合。

2) 沥青湿混。将 TiB_2 、石墨及炭黑(质量比为 70:25:5)固体原料按上述方法混合研磨 10 min。与干混法不同,本方法将块状煤沥青(或树脂改性煤沥青)溶解于适量的喹啉溶剂中,形成均匀的沥青溶液。随后,将该溶液与混合好的固体粉末在加热条件下进行搅拌、湿法混捏,以确保沥青充分包裹原料颗粒。最后,将湿混后的物料在 120 °C 的烘箱中干燥 4 h 以彻底去除溶剂。

3) 成型与焙烧。上述两种混料工艺,后续步骤均相同。将混合好的物料通过液压万能实验机(WE-300C)在 150 MPa 的压力下模压成型,成型试样规格为 $\Phi 20\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 。将成型试样置于程序控温气氛炉内,在惰性气体保护下进行焙烧,最终得到 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极试样。

2 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料的性能研究

2.1 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料的体积密度

分别测量了沥青干混(沥青 d,下同)、沥青湿混(沥青 h,下同)、添加不同种和不同量树脂的煤沥青

做粘结剂制备的 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料试样的体积密度的大小,并作“体积密度-树脂添加量”曲线如图 1 所示(图中,沥青 d 和沥青 h 不添加树脂及改性树脂,其性能指标采用与横坐标平行的方式表示,下同。)

由图 1 可以看出,沥青湿混制备的 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料的体积密度比沥青干混时的体积密度大,这可能是在湿混过程中各原料混合更均匀造成的;呋喃改性沥青制备的 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料的体积密度都要大于沥青湿混制备的体积密度;对于环氧改性沥青和酚醛改性沥青,当树脂添加量小于 8% 时制备的 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料的体积密度比沥青湿混的体积密度小或差别不大,当树脂添加量大于 8% 时制备的 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料的体积密度要大于沥青湿混时的体积密度,这是因为树脂添加量低于 8% 时,其效果还没有表现出来,当树脂添加量大于 12% 时,其优良效果表现的较好。

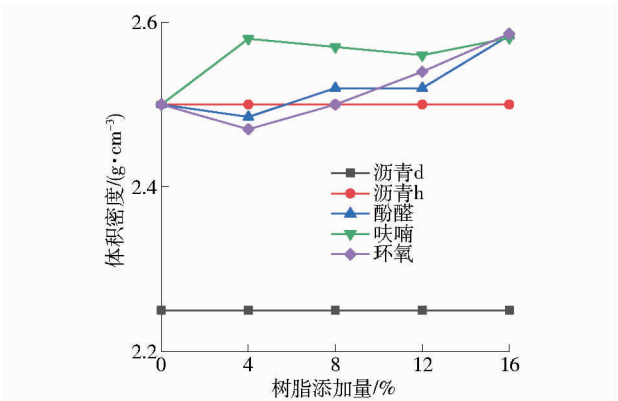


图 1 混料工艺及树脂改性对 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极体积密度的影响

Fig.1 Effect of mixing process and resin modification on the bulk density of $\text{TiB}_2\text{-C}$ composite cathodes

2.2 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料的开孔率

测量了不同含量改性剂为粘结剂制备的 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料的开孔率大小,且与沥青干混、湿混沥青为粘结剂制备的 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料的开孔率作对比,结果见图 2。由图 2 可知,沥青干混后制备的 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料的开孔率最大;改性沥青制备的 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料的开孔率与沥青湿混制备的 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料的开孔率远低于沥青干混后制备的 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料的开孔率。

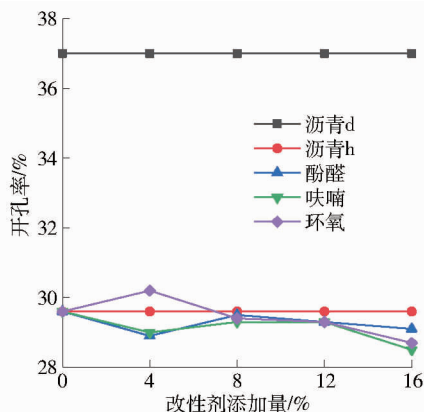


图2 不同种类、含量改性剂的改性沥青制备的复合阴极的开孔率

Fig.2 The porosity of composite cathode prepared from modified asphalt with different kinds and contents of modifiers

当树脂添加量小于8%时,环氧、酚醛和呋喃改性沥青制备的 TiB_2 -C复合阴极材料的开孔率与湿混时的相比变化不大;当树脂添加量大于8%时随树脂的增加 TiB_2 -C复合阴极材料的开孔率会降低。原因是当树脂添加量低于8%时,树脂的作用还没有发挥充分,材料的密度小,孔隙率高,导致复合阴极材料的开孔率高;随着树脂添加量的增加,复合阴极材料的成型效果逐渐变好,复合阴极材料变得致密,孔隙率低,从而材料的开孔率降低;另外,由于树脂炭化后多形成炭微孔结构,且炭化温度较低,沥青的炭化温度较高,高温下沥青有一定的流动性,就会流到树脂的炭微孔中,减少了煤沥青中轻质组分的挥发,残炭率增加,从而导致开孔率减小。

2.3 TiB_2 -C复合阴极材料的电阻率

测量不同条件下处理的沥青制备的 TiB_2 -C复合阴极材料的电阻率的大小,结果见图3。由图3可以看出,沥青湿混制备的 TiB_2 -C复合阴极材料的电阻率小于沥青干混制备的 TiB_2 -C复合阴极材料的电阻率;且沥青干混制备的 TiB_2 -C复合阴极材料的电阻率在所有 TiB_2 -C复合阴极材料中是最大的;添加改性沥青制备的 TiB_2 -C复合阴极材料的电阻率与沥青粘结剂的结焦值、粘结剂炭化后微观结构及粘结剂与骨料间结合情况有关。

添加环氧树脂和呋喃树脂的改性沥青制备的 TiB_2 -C复合阴极材料的电阻率随着树脂添加量的增加电阻率先减小后增大。环氧树脂和呋喃树脂添

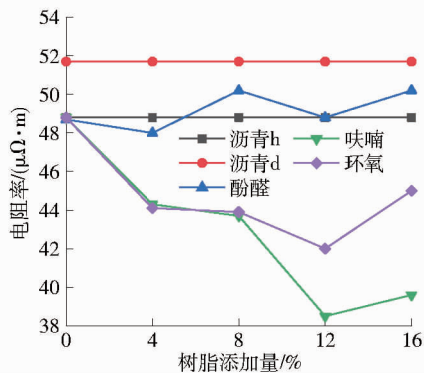


图3 不同种类、含量改性剂的改性沥青制备的复合阴极的电阻率

Fig.3 resistivity of composite cathode prepared from modified asphalt with different kinds and contents of modifiers

加量为0~8%时, TiB_2 -C复合阴极材料的电阻率有所降低,但幅度不大,这是因为树脂添加量低于8%时,改性沥青作为粘结剂的作用还没有发挥充分,材料的相对密度小,孔隙率大,导致复合阴极材料的电阻率较高。随着树脂添加量的增加,复合阴极材料的成型效果逐渐变好,焙烧后阴极内部粘结剂相与骨料相结合更加致密,呋喃及环氧树脂添加量为12%时,复合阴极材料的电阻率与改性前相比降低明显,分别降低了20.4%、14%,这是因为改性后煤沥青的炭化结构发生了变化,内聚力和柔韧性增加,粘结剂炭更加致密,孔隙较小,另外,复合阴极中 TiB_2 颗粒与粘结剂之间结合的也更紧密,孔隙率降低,从而降低了复合阴极材料的电阻率。当树脂添加量继续增加至12%以上时,由于改性沥青的结焦值随树脂添加量的增加而降低,复合阴极材料的孔隙率又会有所变高,从而复合材料的导电性能变差。

添加酚醛树脂的改性沥青制备的 TiB_2 -C复合阴极材料的电阻率随树脂添加量增加上下波动,且与湿混时的大小差别不大,可能与沥青改性后的结构有关。

2.4 TiB_2 -C复合阴极材料的抗压强度

测量不同情况下处理的沥青和不同改性沥青制备的 TiB_2 -C复合阴极材料的抗压强度大小,结果如图4所示。

由图4可以看出,沥青湿混制备的 TiB_2 -C复合阴极材料的抗压强度比沥青干混时的抗压强度要大;环氧、酚醛和呋喃树脂改性沥青制备的 TiB_2 -C

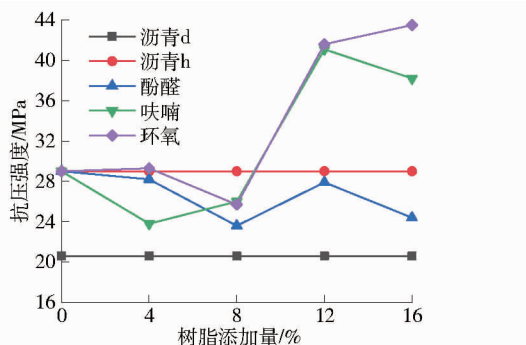


图4 不同种类、含量改性剂的改性沥青制备的复合阴极的抗压强度

Fig.4 Compressive strength of composite cathode prepared from modified asphalt with different kinds and contents of modifiers

复合阴极材料的抗压强度都要比沥青干混时的抗压强度要大;呋喃改性沥青制备的 TiB_2 -C 复合阴极材料的抗压强度有较大的改善,随树脂添加量的增加先增大后减小;酚醛改性沥青制备的 TiB_2 -C 复合阴极的抗压强度在沥青干混和沥青湿混时的抗压强度之间,且抗压强度的大小随树脂添加量的增加而上下波动;环氧改性沥青制备的 TiB_2 -C 复合阴极的抗压强度也有较大改善,随树脂添加量的增加一直增加,当大于 12% 时增加的速度减慢;这是因为沥青碳化后成乱层片状结构,片层之间容易滑动,能承受的压力较小,环氧树脂和呋喃树脂经碳化后形成微孔炭,表面有很多纳米孔,沥青在高温熔化后就会进入到纳米孔中,结焦值增加,使复合阴极更加致密,由半焦结构 SEM 分析可知,两者内聚力有所增加,柔韧性增强,从而使 TiB_2 -C 复合阴极的抗压强度增加;酚醛树脂经碳化后得到的碳为脆性碳,不能改善 TiB_2 -C 复合阴极的抗压强度。

环氧和呋喃树脂添加量小于 8% 时,树脂改性沥青作为粘结剂的作用还没有发挥充分,当树脂添加量大于 8% 时,树脂改性沥青作为粘结剂的作用得到了发挥,综合考虑取树脂添加量为 12% 时效果最佳。

由分析可知:添加环氧树脂和呋喃树脂的改性沥青制备的 TiB_2 -C 复合阴极材料的抗压强度得到了改善。

2.5 TiB_2 -C 复合阴极材料的微观组织分析

图 5 中是原始沥青、酚醛改性沥青、呋喃改性沥

青和环氧改性沥青制备的 TiB_2 -C 复合阴极材料的 SEM 照片,图中白色区域为 TiB_2 ,黑色区域为改性沥青粘结剂。

由图 5 可以看出,粘结剂在 TiB_2 -C 复合阴极中分布比较均匀, TiB_2 颗粒在 TiB_2 -C 复合阴极材料中分布也比较均匀,且 TiB_2 颗粒之间的结合较好,几乎没有分离和裂缝;材料内部孔隙的存在主要是由于在阴极烧结过程中,材料内部的沥青粘结剂发生热解反应,释放出小分子,从而产生材料内部孔隙。且图(a)(b)中孔隙比(c)(d)中孔隙要多,可见呋喃树脂改性沥青和环氧树脂改性沥青对 TiB_2 颗粒的粘结性比较好。

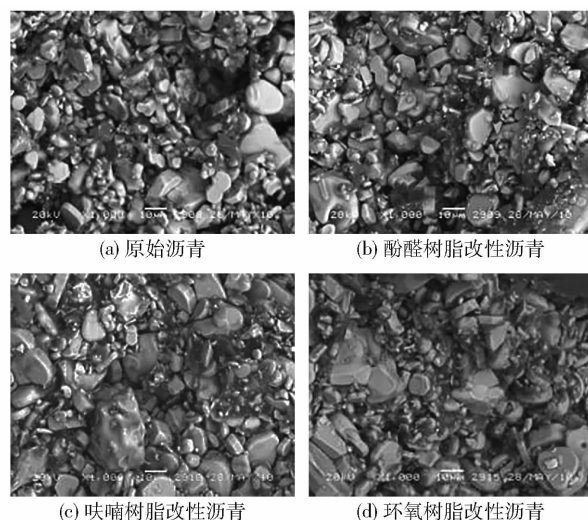


图5 不同 TiB_2 -C 复合阴极材料的 SEM(1 000 倍)照片

Fig.5 SEM(1 000 times) photos of different TiB_2 -C composite cathode materials

为进一步比较各种粘结剂对 TiB_2 -C 复合阴极材料的影响,将 TiB_2 -C 复合阴极材料的 SEM 照片进一步扩大,如图 6 所示。由图 6 可以看出,图(a)中 TiB_2 颗粒之间的空隙比较多,这说明原始沥青作为 TiB_2 -C 复合阴极材料的粘结剂的高温下流动性不好,不能把 TiB_2 颗粒包裹完全,使 TiB_2 颗粒之间有微小的空隙;图(b)(c)(d)中 TiB_2 颗粒周围基本上完全被粘结剂包裹,其中图(c)中 TiB_2 颗粒周围被粘结剂包裹的最好,这是因为呋喃树脂改性沥青在高温下对 TiB_2 颗粒的润湿性较好,液态的粘结剂能渗透到 TiB_2 颗粒各个角落,进而使 TiB_2 颗粒之间的结合性比较好。

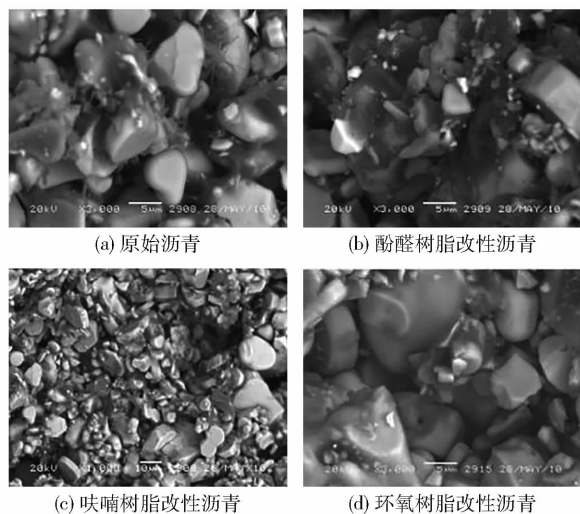


图6 不同 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料的 SEM(3 000 倍)照片

Fig. 6 SEM(3 000 times) photos of different $\text{TiB}_2\text{-C}$ composite cathode materials

2.6 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料的腐蚀速率

图7是原始沥青、酚醛改性沥青、呋喃改性沥青和环氧改性沥青制备的 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料电解后界面的 SEM 图片。由图(7)可以看出,电解之后,阴极材料表面出现孔洞,说明阴极材料的表层有程度不同的腐蚀,界面腐蚀层的厚度分别为 1.03 mm、0.97 mm、0.84 mm、0.8 mm,通过计算可得原始沥青、酚醛改性沥青、呋喃改性沥青和环氧改性沥青制备的 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料的腐蚀速率分别为 8.07 mm/a、6.03 mm/a、4.42 mm/a、4.13 mm/a。因此可知,利用环氧和呋喃改性之后的材料抗腐蚀性能较好,这与扫描电镜平面图分析材料内部结构的结果一致。

3 结论

针对铝电解高能耗问题,本文分别采用呋喃、环氧和酚醛等树脂改性沥青并应用于制备 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极,进而对复合阴极材料的物理性能及电解腐蚀速率进行分析,得到以下主要结论。

1) 粘结剂中树脂添加量从 0% 增加到 4%、8%、12%、16%,呋喃和环氧树脂的加入对阴极材料的体积密度、开孔率、电阻率、抗压强度等物理性能改善明显,酚醛树脂的加入作用不大。

2) 呋喃和环氧树脂添加量为 12% 左右时改善

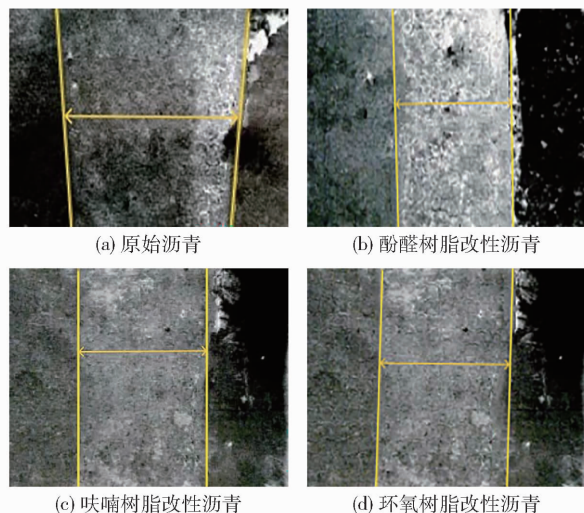


图7 不同 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料电解后界面的 SEM(3 000 倍)照片

Fig. 7 SEM (3 000 times) photos of the interface after electrolysis of different $\text{TiB}_2\text{-C}$ composite cathode materials

效果最佳,呋喃改性沥青制备的 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料的体积密度、开孔率、电阻率、抗压强度性能改善幅度分别为 1.6%、2.7%、20.4%、42%;环氧改性沥青制备的 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料的相应指标改善幅度分别为 0.8%、1%、14%、39.6%。

3) SEM 分析结果表明,改性沥青为粘结剂时,呋喃树脂改性沥青和环氧树脂改性沥青对 TiB_2 颗粒的粘结性比较好,且呋喃树脂改性沥青对 TiB_2 颗粒包裹最好。

4) 未改性沥青制备的 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料电解腐蚀速率为 8.07 mm/a,添加呋喃和环氧对沥青进行改性所制备的 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料腐蚀速率有所降低,分别为 4.42 mm/a、4.13 mm/a,说明改性沥青制备的 $\text{TiB}_2\text{-C}$ 复合阴极材料抗腐蚀性能有所提高。

[参考文献]

- [1] HUGLEN R, KVAND E. Global considerations of aluminum electrolysis on energy and environment[C]//DAS S K, ed. Light Metals 1994. Warrendale, PA, USA: TMS, 1994: 373-380.
- [2] 邱竹贤. 中国铝工业用新型电极材料的研究与展望[J]. 中国工程科学, 2001, 3(5): 50-54.
QIU Zhuxian. Research and prospect of new electrode materials for aluminum industry in China[J]. Engineering Science in China, 2001, 3(5): 50-54.
- [3] MCMINN C J. A review of RHM cathode development[C]//

- CUTSHALL E R, ed. *Light Metals* 1992. Warrendale, PA, USA: TMS, 1992: 419–425.
- [4] OYE H A, MASON N, PETERSON R D, et al. Aluminum; approaching the new millennium[J]. *JOM*, 1999, 51(2): 29–42.
- [5] PAWLEK R P. Aluminum wettable cathodes: an update[C] // PETERSON R D, ed. *Light Metals* 2000. Warrendale, PA, USA: TMS, 2000: 449–454.
- [6] ROBINSON J. DOE roadmap toward innovations in the aluminum industry[J]. *JOM*, 1998(5): 33–38.
- [7] 冯乃祥, 戚喜全, 彭建平, 等. TiB_2/C 复合材料阴极的膨胀性研究[C] // 第五届铝电解专业委员会 2005 年年会暨学术交流论文集, 2005: 238–242.
- FENG Naixiang, QI Xiquan, PENG Jianping, et al. Research on expansibility of TiB_2/C composite cathode [C] // Papers of the Fifth Annual Meeting and Academic Exchange Meeting of Aluminum Electrolysis Professional Committee in 2005, 2005: 238–242.
- [8] 李庆余, 赖延清, 李劼, 等. 中低温烧结铝电解用 TiB_2 -碳素复合阴极材料[J]. *中南工业大学学报*, 2003, 34(1): 24–27.
- LI Qingyu, LAI Yanqing, LI Jie, et al. TiB_2 -carbon composite cathode material for middle-low temperature sintering aluminum electrolysis[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2003, 34(1): 24–27.
- [9] XUE Jilai, OYE H A. Sodium and bath penetration into TiB_2 -carbon cathodes during laboratory aluminum electrolysis [C] // CUTSHALL E R, ed. *Light Metals* 1992. Warrendale, PA, USA: TMS, 1992: 773–778.
- [10] XUE Jilai, OYE H A. Wetting of graphite and carbon/ TiB_2 composites by liquid aluminum[C] // DAS S K, ed. *Light Metals* 1993. Warrendale, PA, USA: TMS, 1993: 631–637.
- [11] WATSON K D, TOGURI J M. The wetting of carbon/ TiB_2 composite materials by aluminum in cryolite melts [J]. *Metallurgical Transactions B*, 1991, 22B(3): 617–621.
- [12] ZHAO Fang, LI Jie, LÜ Xiaojun, et al. Electrolysis expansion performance of TiB_2 -C composite cathode in [$\text{K}_3\text{AlF}_6/\text{Na}_3\text{AlF}_6$]- AlF_3 - Al_2O_3 melts [C] // JOHNSON J A, ed. *Light Metals* 2010. Warrendale, PA, USA: TMS, 2010: 901–906.

Process of enhancing the physical properties of TiB_2 -C composite cathodes by modified pitch

LI Shanshan^{1,2}, LI Haohao¹, ZHANG Hanwen², XIE He¹, WU Lin¹

(1. Ningxia Institute of Technology, Shizuishan 753000, China;

2. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The issues of high energy consumption and high pollution in the aluminum electrolysis industry have become a major focus for the international aluminum community. Research suggests that a new electrolysis system, composed of inert anodes coupled with wettable cathodes, holds the potential to fundamentally improve the existing aluminum production process, thereby achieving the goals of energy saving and environmental protection. This study aims to enhance the physical properties of inert and wettable TiB_2 -C composite cathodes for aluminum electrolysis. By modifying coal tar pitch binder with organic resins, we investigated the effects of different modified pitches on the properties of TiB_2 -C composite cathode materials. The results indicated that as the resin addition amount increased from 0% to 4%, 8%, 12%, and 16%, the incorporation of furan and epoxy resins significantly improved the bulk density, open porosity, electrical resistivity, and compressive strength of the TiB_2 -C composites, whereas phenolic resin showed little effect. The optimal improvement was achieved at a 12% addition of both furan and epoxy resins. For the composite prepared with furan-modified pitch, the improvements in the aforementioned physical properties were 1.6%, 2.7%, 20.4%, and 42%, respectively. Corresponding improvements for the epoxy-modified pitch composite were 0.8%, 1%, 14%, and 39.6%, respectively. SEM analysis revealed that the furan- and epoxy-modified pitches exhibited better bonding with TiB_2 particles compared to the unmodified pitch, with the furan-modified pitch providing the most complete coating. The electrolytic corrosion rate of the composite prepared with unmodified pitch was 8.07 mm/a. In contrast, the composites prepared with furan- and epoxy-modified pitches showed lower corrosion rates of 4.42 mm/a and 4.13 mm/a, respectively, demonstrating that the modification process enhances the corrosion resistance of the TiB_2 -C composite cathode materials.

Key words: aluminum electrolysis; inert anode; wettable cathode; TiB_2 -C composite cathode; modified pitch; penetration and corrosion; green metallurgy