(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101528602 B
(45)授权公告日 2011.11.23

(21)申请号 200780040201.2

(22)申请日 2007.10.31

(30)优先权数据
60/863,879 2006.11.01 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2009.04.28

(86)PCT申请的申请数据
PCT/CA2007/001951 2007.10.31

(87)PCT申请的公布数据
WO2008/052336 EN 2008.05.08

(73)专利权人 力拓加铝国际有限公司
地址 加拿大魁北克

(72)发明人 马丁·迪翁 让-保罗·于尼

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司 11240
代理人 吴贵明 张英

(51)Int.Cl.
C01B 35/04(2006.01)
C01G 23/047(2006.01)
C01B 35/10(2006.01)
C25C 3/08(2006.01)

(56)对比文件

EP 0115745 A1,1984.08.15, 说明书第14-15页实施例1.

CN 1061010 A,1992.05.13, 说明书第5页实例1.

EP 0115702 A2,1984.08.15, 说明书第2页第15行至第14页第14行.

EP 1141446 B1,2003.06.04, 说明书第[0028]-[0045]段.

CN 1055533 A,1991.10.23, 说明书第10-12页实施例1-4.

向新等.TiB2及其复合材料的研究进展.《陶瓷学报》.1999, 第20卷(第2期),112-117.

审查员 黄学光

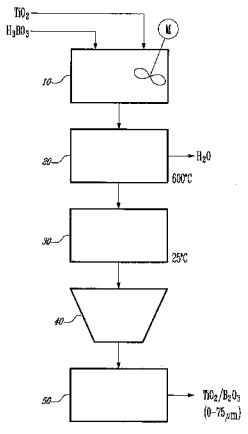
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 4 页

(54)发明名称

半固体 TiB_2 前体混合物

(57)摘要

本发明涉及一种金属硼化物前体混合物,其包含以产生密切连接的团簇的方式组合的金属氧化物和氧化硼,其中氧化硼在金属氧化物之中。此外,本发明公开了采用该金属硼化物前体混合物和含碳组分制成的碳复合材料。最后,本发明还教导了用于制备该金属硼化物前体混合物的方法,包括以下步骤:提供金属氧化物和氧化硼;将金属氧化物和硼化物在使氧化硼液化并且可以浸透金属氧化物的温度下进行机械混合,以生成金属氧化物和氧化硼密切连接的团簇。



CN 101528602 B

1. 一种金属硼化物前体混合物，包含：

金属氧化物，所述金属氧化物选自氧化钛、氧化锆、氧化铪、氧化钒、氧化铌、氧化钽、氧化铬、氧化钼或它们的组合，和

氧化硼 (B_2O_3)，

其中，所述金属氧化物和所述氧化硼物理连接成团簇，并且所述氧化硼由所述金属氧化物密切地支撑，

其中，所述金属氧化物包含带有孔隙的颗粒结构，并且所述氧化硼被发现在所述孔隙之中。

2. 根据权利要求 1 所述的混合物，其中，所述金属氧化物是 TiO_2。

3. 根据权利要求 2 所述的混合物，其中，TiO_2/B_2O_3 的重量百分比为 55-51wt％ TiO_2/45-49wt％ B_2O_3。

4. 根据权利要求 3 所述的混合物，其中，TiO_2/B_2O_3 的重量百分比为 53wt％ TiO_2/47wt％ B_2O_3。

5. 根据权利要求 1 ～ 4 中任一项所述的混合物，包括低于 150μm 的平均粒径分布。

6. 一种在铝电解槽中用作阴极和槽壁材料中的至少一种的碳复合材料，所述复合材料包括：

含碳组分，所述含碳组分是石墨与沥青的混合物或煅烧过的无烟煤与沥青的混合物，以及

金属硼化物前体混合物，其包含

金属氧化物，所述金属氧化物选自氧化钛、氧化锆、氧化铪、氧化钒、氧化铌、氧化钽、氧化铬、氧化钼或它们的组合，和

氧化硼，

其中，所述金属氧化物和所述氧化硼物理连接成团簇，并且所述氧化硼由所述金属氧化物密切地支撑。

其中所述金属氧化物包含带有孔隙的颗粒结构，并且所述氧化硼被发现在所述孔隙之中。

7. 根据权利要求 6 所述的复合材料，包含 10 ～ 40wt％的金属硼化物前体混合物的组成。

8. 根据权利要求 7 所述的复合材料，包含二硼化钛。

9. 一种利用权利要求 6 ～ 8 中任一项限定的碳复合材料制成的碳块元件。

10. 一种用于生产金属硼化物前体混合物的方法，包括以下步骤：

提供金属氧化物，所述金属氧化物选自氧化钛、氧化锆、氧化铪、氧化钒、氧化铌、氧化钽、氧化铬、氧化钼或它们的组合，其中所述金属氧化物具有颗粒表面；

提供硼组分，所述硼组分选自由原硼酸 (H_3BO_3)、偏硼酸 (HBO_2) 和氧化硼 (B_2O_3) 组成的组；

将所述金属氧化物和所述硼组分进行机械混合以制得颗粒混合物，以及

将所述颗粒混合物加热到一定温度，以使所述硼组分变成液化的氧化硼并浸透所述颗粒表面，从而生成金属氧化物和氧化硼物理连接的团簇，并且所述氧化硼由所述金属氧化物密切地支撑。

11. 根据权利要求 10 所述的方法，其中，所述硼组分是原硼酸（H_3BO_3）。

12. 根据权利要求 11 所述的方法，其中，所述原硼酸（H_3BO_3）经加热后分解成所述液化的氧化硼（B_2O_3）和水。

13. 根据权利要求 10 所述的方法，进一步包括固化所述团簇的所述氧化硼。

14. 根据权利要求 10 所述的方法，其中，所述加热是将所述颗粒混合物的温度逐渐增加到超过 450℃。

15. 根据权利要求 13 所述的方法，其中，所述温度没有超过 600℃。

半固体 TiB_2 前体混合物

技术领域

[0001] 本发明涉及金属硼化物前体混合物的制备，其中该前体混合物包含这样的组分，其在与含碳组分（碳质组分，carbonaceouscomponent）组合时，生成适用于铝电解槽中的阴极或电解槽内衬的碳复合材料

背景技术

[0002] 金属硼化物如 TiB_2 用于具有碳组分的掺合物中以形成用于电解槽的扎缝用糊(ramming paste)、电解槽内衬和阴极。已知金属硼化物能够改善其加入其中的电解槽元件的表面润湿性。尽管从优异性能上看二硼化钛是优选的，但是其具有相当大的缺点，那就是非常昂贵。

[0003] 二硼化钛一般通过混合等摩尔量的二氧化钛和氧化硼与还原剂而形成。例如，碳和铝都是已知的还原剂。也已知这种氧化物至二硼化钛的还原在铝生产电解槽启动时也可能发生，因此，可以原位产生 TiB_2。然而，人们已知从前体原位生成金属硼化物仅仅在反应物彼此完全混合时才能合适地进行，尤其是，对于生产金属硼化物，要求金属氧化物与硼化合物之间发生接触。

[0004] Khazai 等在美国专利 5,160,698 中教导了一种利用精细粉碎的反应混合物用于生产金属硼化物的方法。粒状反应物的混合物包括：金属化合物、碳和具有约 200μm 粒径的硼源，其通过加热能够将该混合物转变成平均粒径约 0.05～约 0.5μm 的金属硼化物。金属化合物是这样的，其通过与碳和硼源在受控条件下且在 1200℃至 2500℃的一个温度下进行反应而可以转化成相应的金属硼化物。

[0005] Mirtchi 等在欧洲专利 EP 1 141 446 B1 中教导了一种用于铝生产的可润湿且耐腐蚀/氧化的碳复合材料。Mirtchi 等提供的碳复合材料可以制成阴极（碳）块、扎缝用糊等，当用于电解槽时其是耐腐蚀/氧化的并是对熔化的铝可润湿的，同时相对廉价且易于生产。Mirtchi 等利用这样的前体混合物，其优选精细地细分成平均粒径足够细小而使该前体能够在电解槽启动期间发生有效反应而生成相应的金属硼化物。

[0006] 在制备含金属氧化物和硼化合物的碳复合混合物中，金属氧化物和硼化合物可能会发生离析，即使在颗粒被精细细分时也会发生。此外，氧化硼似乎对（碳）块 (block) 生产中使用的碳粘结剂都会产生有害作用。因此，混合和焙烧很困难，并且会导致较低质量的产品。本发明的目的就是克服现有技术中的至少一部分缺陷。

发明内容

[0007] 根据本发明的一方面，提供了一种金属硼化物前体混合物，包含：金属氧化物和氧化硼 (B_2O_3)，其中金属氧化物和氧化硼物理地连接成团簇 (cluster)，并且氧化硼由金属氧化物密切地支撑（亲密地负载，intimately supported）。

[0008] 根据本发明的另一方面，提供一种碳复合材料，用于在铝电解槽中用作阴极和槽壁材料中的至少一种，该复合材料包括：含碳组分，以及金属硼化物前体混合物，该金属硼

化物前体混合物包含金属氧化物和氧化硼，其中金属氧化物和氧化硼物理地连接成团簇，并且氧化硼由金属氧化物密切地支撑。

[0009] 根据本发明的又一方面，提供了一种用于生产金属硼化物前体混合物的方法，包括以下步骤：提供金属氧化物，其中该金属氧化物具有颗粒表面；提供硼组分；将金属氧化物和氧化硼机械混合以制得颗粒混合物；以及将该颗粒混合物加热到一定温度，以使其中的硼组分变成液化的氧化硼并浸透（浸渍，impregnate）所述颗粒表面，以生成金属氧化物和氧化硼物理连接的团簇，并且氧化硼由金属氧化物密切地支撑担载。

附图说明

[0010] 本发明的其他特征和优点根据以下结合附图的详细描述，将会变得明显，其中：

[0011] 图 1 是用于生产根据本发明一个优选实施方式的金属硼化物前体混合物的工艺示图；

[0012] 图 2a 是使用根据本发明一个优选实施方式的金属硼化物前体混合物制成的生料(green) 碳复合材料块（碳块 A）的显微照片，显示了小 TiO_2 颗粒和 B_2O_3 粘结剂状相；

[0013] 图 2b 是使用类似于 EP 1 141 446 B1 中的精细混合但独立的 TiO_2/B_2O_3 物料制成的生料碳复合砖块（碳块 B）的显微照片；

[0014] 图 3a 是包含根据本发明的 TiO_2/B_2O_3 前体混合物的碳块 A 的碳复合材料微结构的显微照片；

[0015] 图 3b)i) 是具有分散在粘结剂相中的氧化硼且附近没有 TiO_2 的碳块 B 在较低度放大下的碳复合材料微结构的显微照片；

[0016] 图 3b)ii) 是具有分散在材料中的 TiO_2 且附近没有氧化硼的碳块 B 在较低度放大下的碳复合材料微结构的显微照片；以及

[0017] 图 4 是在铝还原电解槽中电解几天后，变形的前体混合物颗粒的显微照片。

具体实施方式

[0018] 图 1 图示说明了根据用于生产本发明金属硼化物前体混合物的方法的一个实施方式的方框流程图。该前体混合物包含金属氧化物和氧化硼。

[0019] 本发明的金属氧化物可以选自但不必限于，氧化钛 (TiO_2)、氧化锆 (ZrO_2)、氧化铪 (HfO_2)、氧化钒 (V_2O_5 和 V_2O_3)、氧化铌、氧化钽、氧化铬和氧化钼，以及它们的组合。在本发明一个优选实施方式中，金属氧化物是 TiO_2 或 ZrO_2，而在一个特别优选的实施方式中是 TiO_2。

[0020] 在一个优选实施方式中，前体混合物的氧化硼由选自由原硼酸 (H_3BO_3) 和偏硼酸 (HBO_2) 组成的组中的硼组分产生。显然，氧化硼 (B_2O_3) 也可以用作硼组分或原料。

[0021] 在一个优选实施方式中，本发明的金属硼化物前体具有以在电解槽工作下化学计量地组合以形成金属硼化物所需的理论重量百分比的金属氧化物 / 氧化硼。因此，如果金属氧化物是 TiO_2，则经由反应 1 反应以生成 TiB_2 所需的 B_2O_3 的量 TiO_2/B_2O_3 分别为 53wt％/47wt％。尽管这些重量％是优选的，但根据这些重量比的小变化也是容许的。尤其是，硼化合物的少量过量可以补偿仍然会在一定限度内发生的挥发。

[0022] $3TiO_2+3B_2O_3+10Al \rightarrow 3TiB_2+5Al_2O_3$ 反应 1

[0023] 其中起始硼组分不是氧化硼，所以起始组分的重量比将会不同。例如，在 $TiO_2/$

H_3BO_3 的情况下，该比率为分别 40/60wt％ /wt％，这就会在金属硼化物前体内生成所需的 53wt％ /47wt％的 TiO_2/B_2O_3。

[0024] 在一个优选的实施方式中，金属氧化物和硼组分作为平均粒径低于 200μm 的颗粒材料提供。在该方法的第一步骤中，有一个颗粒混合步骤 10，其中两种起始原料进行机械混合而生成颗粒混合物。在一个优选的实施方式中，金属氧化物包括硼组分可以进入其中的高水平（大量）孔隙。

[0025] 该方法的第二步骤是加热 / 焙烧步骤 20，其中颗粒混合物被逐渐加热到高达 600℃。

[0026] 在生产本发明金属硼化物前体混合物的方法的一个实施方式中，温度可以按照以下的逐步模式逐渐升高：

[0027] a) 从 25℃到 120℃；其中 120℃的温度维持 15min- 在该温度下任何表面湿气都被蒸发；

[0028] b) 从 120℃到 400℃，其中 400℃的温度维持 15min。在该温度下，生成金属硼化物前体的反应就可以随着硼组分的分解和水蒸气的放出而开始；和

[0029] c) 从 400℃到 600℃，其中该温度维持超过 6h，或者在优选的实施方式下超过 20h。这些更长的时间周期有助于确保：反应进行完全；生成的 B_2O_3 处于液体形式；以及在任何分解反应中放出的水蒸气有时间扩散到金属硼化物前体混合物外。本领域技术人员将理解，前体混合物能够以许多方式进行加热而获得液化的氧化硼，并且可以高达其中氧化硼变成液体的至少约 450℃的温度。

[0030] 在加热 / 焙烧步骤 20 之后，通过将温度降到 25℃，前体混合物在模子中固化。在该固化步骤 30 中，在加热 / 焙烧步骤 20 中已液化的熔化 B_2O_3 将会固化，并密切地支撑在金属氧化物颗粒例如 TiO_2 晶体上。在其中 TiO_2 颗粒包括孔隙的情况下，B_2O_3 可以进入到这些孔隙中。因此，金属氧化物和氧化硼就产生了物理连接，并且在一个优选的实施方式中，发现氧化硼处于金属氧化物颗粒表面的孔隙之中。

[0031] 固化的前体混合物从模子中移出，即脱模。在这之后是压碎步骤 40 和粉碎步骤 50。在一个优选实施方式中，压碎步骤 40 是在颚式粉碎机中进行的。粉碎步骤 50，优选在棒磨机或任何具有低热生成以使温度不会超过氧化硼熔点的设备中进行。从粉碎步骤 50 的所需产品尺寸可以进行筛分；而在一个优选的实施方式中，金属硼化物前体混合物的平均粒径低于 150μm(-100 目)。

[0032] 在生成金属硼化物前体混合物的加热 / 焙烧步骤 20 中发生的反应，现在将参照其中金属氧化物是二氧化钛的优选实施方式进行更加详细地讨论。如果起始硼化合物是原硼酸 (H_3BO_3)，百分比为约 40％ TiO_2/60％ H_3BO_3（按重量计）或者更精确地为 39.3wt％ /60.7wt％，在金属硼化物前体中获得合适的重量％（即分别为 53wt％ /47wt％的 TiO_2/B_2O_3）。然而，为了补偿最终复合物中 B_2O_3 的挥发，正如以上所提及的，能够使用百分比为 35％～ 40％ TiO_2/60％～ 65％ H_3BO_3。混合之后的热处理按照以下近似的反应导致 H_3BO_3 的分解：

[0033] $$2H_3BO_3 \xrightarrow{170^{\circ}C} 2HBO_3 + 2H_2O \xrightarrow{300^{\circ}C} B_2O_3 + H_2O$$ 反应 2。

[0034] 因此，水蒸气在两个温度，大约为 170℃和 300℃下被放出。在焙烧金属氧化物和硼组分时，从室温到 600℃的总反应由以下表达式给出：

[0035] $H_3BO_3 \xrightarrow{600^{\circ}C} B_2O_3 + 2H_2O$ 反应 3。

[0036] 因此，如果使用 40/60wt％ /wt％比例的 TiO_2/H_3BO_3 作为起始原料，则在完成反应 3（如上）之后，在最终混合物中所得的 TiO_2/H_3BO_3 的比例将会分别为 53/47wt％ /wt％。该最终的 TiO_2/B_2O_3 重量百分比折算为从起始 TiO_2/H_3BO_3 混合物 26.5％的水损失。该最终的 TiO_2/B_2O_3 重量百分比对应于摩尔比 1 ： 1，这是从反应 1（前面进行了定义）中的 1mol 前体生成 1mol TiB_2 所要求的。

[0037] 在超过 450℃的温度下，B_2O_3 是液体 (B_2O_3 的熔点约为 450℃），并润湿 TiO_2 颗粒。应该提及的是，金属氧化物具有更高的熔点，在 TiO_2 的情况下，超过 1800℃，其将会仍保持固态晶体形式。

[0038] 在工艺件下，熔化的 B_2O_3 涂覆并浸透 TiO_2 颗粒。因此，B_2O_3 与金属氧化物密切混合并物理连接，并生成半固体。在其中 TiO_2 颗粒具有孔隙的一个实施方式中，这些孔隙容许 B_2O_3 更好地浸透到 TiO_2 中，而由此最大化 TiO_2/B_2O_3 之间的接触。认为 TiO_2/B_2O_3 之间的这种密切接触限制了 B_2O_3/ 含碳组分（粘结剂或沥青）的相互作用。

[0039] 已经进一步发现，部分硼组分可以是 $Na_2B_4O_7$。这种物质的熔点超过了 700℃，因此不能用作单独的硼源，但作为部分的硼组分，其与液体氧化硼混合并涂覆和浸透 TiO_2。由于这种化合物在较高温度下的挥发性低于 B_2O_3，所以硼损失能够得到更有效的控制。尽管不是优选的实施方式，但是如果采用更高的加工温度，硼组分也可以单独使用 $Na_2B_4O_7$。类似地，硼砂 (Borax)($Na_2B_4O_7$ 的水化物形式）能够用来代替 $Na_2B_4O_7$。

[0040] 为了最小化焙烧期间的硼损失，少部分的氧化硼可以用碳化硼 (B_4C) 代替，碳化硼在标准焙烧温度下不会挥发。以少量的量，碳化硼将与氧化钛和铝发生反应而形成 TiB_2。

[0041] 由此生成的粉状金属硼化物前体混合物现在可以制成适用于铝电解槽的碳复合材料。

[0042] 该前体与可以为石墨或煅烧过的无烟煤和沥青粘结剂的碳材料混合。优选使用按重量计 10 ～ 40％的前体混合物。更优选使用按重量计 20 ～ 35％的前体混合物。沥青与碳材料的比例通过本领域技术人员熟知的标准方法进行调节以有利于生产。

[0043] 在某些实施方式中，二硼化钛也可以加入到碳复合混合物中。当期望在复合物中期望特定颗粒粒径或形态组合时，而这在复合物暴露于其中不能单独通过前体混合物反应而实现的电解槽环境之后，可能是有利的。例如，可以采用按重量计 10 ～ 40％的前体混合物与按重量计 40 ～ 0％的二硼化钛的组合。

[0044] 在典型的复合材料中，将按重量计 30％的金属硼化物前体混合物加入到按重量计 51％的石墨中，并与按重量计约 19％的粘结剂 - 沥青组合。

[0045] 50wt％的金属硼化物前体混合物的粒径为 -100+200 目，而其余的 50wt％为 -200 目。

[0046] 生成的碳复合混合物就可以进一步通过传统的形成和焙烧操作进行加工处理而形成通常用作电解槽阴极的碳块。如此形成的组分一般在使用之前在约 1100 ～ 1200℃的温度下焙烧。这样的温度并不足以导致存在的碳将金属硼化物前体混合物还原成金属硼化物。碳复合物混合物也可以直接用于电解槽中（作为“捣固材料或捣打混合物 (ramming mixture)”以固定碳块周围和它们之间的缝隙，在这种情况下，焙烧在电解槽启动期间发

生）。

[0047] 实施例 1- 碳块的比较

[0048] 表 1 提供了采用两种不同金属硼化物前体材料制成的复合碳块之间的比较。碳块 A 采用本发明的前体混合物制备，而碳块 B 采用类似于 EP 1 141 446 B1 的精细混合但独立的 TiO_2/B_2O_3 材料（即在与含碳组分混合之前没有进行热处理和压碎）制备。

[0049] 表 1

[0050]

组分 / 参数	碳块 A 由本发明前体混合物的材料制成 的 C 复合物	碳块 B 由精细混合的独立氧化物材料制成的 C 复合物 （现有技术）
氧化物混合物		
TiO_2	15.9% -100 目 *	15.9% -100 目 *
H_3BO_3	14.1% -100 目	-
B_2O_3	-	7.05% -200 目 7.05% -100 至 200 目
氧化物处理	参见金属硼化物前体混合物制备	机械混合 5min
碳复合物		
石墨	51% wt	51% wt
粘结剂 - 沥青	19% wt	19% wt
氧化物	15% -100+200 目 15% -200 目	30%
混合温度	150 ～ 160℃	150 ～ 160℃
混合时间	30min	30min
形成方法	振动压实 (vibro-compacted)	振动压实
形成时间	2min	2min
热处理温度	1150℃	1150℃
热处理变温速度	约 25℃ /h	约 25℃ /h

热处理时间（包括加热和冷却）	7 天	7 天
在 1150℃的时间	40h	40h

[0051] * 该实验所用的 TiO_2 颗粒是松散聚集成小团簇的 1μm 细球体。

[0052] 在混合期间，在碳块 A 和碳块 B 中，观察到沥青硬化，但在碳块 B 中硬化程度更高。在碳块 B 中，粘结剂在混合步骤结束时已经失去了其大多数的流动性，并形成的非常坚硬的材料球体，其很难通过标准方法成形为碳块形式。碳块 A 和碳块 B 在其生料（焙烧前）状态时的外观分别提供在图 2a 和 2b 中。可以观察到，在图 2a 中的顶面碳块 A 的旁边，不存在重大瑕疵的迹象，而似乎在碳块 B 中观察到孔隙（图 2b）。

[0053] 不期望受限于任何理论，认为在混合期间，假定粘结剂沥青的硬化是由于在高温下的沥青 -B_2O_3 接触。事实上，B_2O_3 是一种酸性化合物，已知其能够催化有机反应 (Kirk-Othermer Encyclopedia ofChemical Technology, vol.4, 5th Edition, John Wiley and Sons, pg.249)。这就会产生介质长度含碳链快速聚合成流动性更低的更长碳链的结果，这可以在一些方面解释混合步骤中流动性发生损失。焙烧之后，检查两种碳复合材料。可以观察到，由精细混合的独立氧化物材料制成的碳块 B 包含许多大孔隙。

[0054] 表 2 提供了焙烧之后测得的碳块 A 和碳块 B 的一些性质（在表 2 中，S.D. 是平均值的标准偏差）。

[0055] 表 2- 焙烧后的碳块 A 和碳块 B 的性质（三个样品）

[0056]

材料	堆积密度（g/cm^3）		电阻率（μΩ m）		抗压强度 (MPa)	
	平均	S.D.	平均	S.D.	平均	S.D.
A	1.7	0.004	58.0	3.28	23.4	2.81
B	1.7	0.002	74.5	2.19	28.5	1.12

[0057] 碳块 A 和碳块 B 具有类似的堆积密度和相同的公称成分，这意味着两种碳块在焙烧之后都具有非常类似水平的孔隙率。碳块 B 的室温抗压强度稍微优于碳块 B。认为这是由于整个碳块中到处存在的可以改进室温强度的独立“玻璃态”B_2O_3 所产生的不同室温微结构所致。然而，应该注意，这也可以在更高的温度下产生更低的机械强度，因为 B_2O_3 随后就处于其液体状态。

[0058] 我们看到，碳块 B 表现出的电阻率比碳块 A 更高。电阻率是一种主要依赖于原材料和材料微结构的特性的性能。两种材料具有相同的公称成分并表现出类似的孔隙率，因此该差异主要是由于微结构所致。在碳块 B 中，认为导电粘结剂相中存在的大分数 B_2O_3 起到了绝缘体的作用，由此相当大地降低了后者导电的能力。因为电阻率是阴极碳块的重要性质，所以这就是采用干混氧化物的最重要的缺陷之一。

[0059] 图 3a、3b)i) 和 3b)ii) 提供了碳块 A（图 3a）和碳块 B（图 3b(i) 和 3b(ii)）的材料微结构的概观。在图 3b(i) 中，发现 B_2O_3 分散在沥青相中，并且而在其附近没有 TiO_2 颗

粒。在图 3b(ii) 中，TiO_2 分散在碳混合物中，并且我们看到，在 TiO_2 的附近没有氧化硼颗粒。

[0060] 另一方面，在碳块 A 中，TiO_2 颗粒的周围几乎总能找到 B_2O_3。正如在图 3a 中所见的，在碳块 A 中，氧化物并非遍布于基质之内，而主要是保持定位于团簇之中，而这认为能够形成连续的碳网络。这种碳网络最终为本发明的复合材料提供了更高的电导率。

[0061] 在碳复合材料中使用本发明的金属硼化物前体混合物，已证实在原位生产 TiB_2 中是有效的。图 4 是铝还原电解槽中在电解几天之后转化的前体混合物颗粒的显微照片。该显微照片显示了氧化铝基质中的 TiB_2 颗粒，其是转化反应的副产物。碳作为该材料的组分，也在 TiB_2 颗粒附近被发现。从实验室样品和工业规模的电解槽阴极的样品的观察结果都表明，TiB_2 可以通过与金属铝的反应快速地在该材料表面形成。然而，TiB_2 在还原电解槽中 200 天后，在碳块表面下很深之处也观察到。这或许是通过与溶解于电解槽中的铝的反应并通过阴极传送产生的。

[0062] 金属硼化物前体混合物、由该金属硼化物前体混合物生成的碳复合材料以及用于生产该金属硼化物前体混合物的方法，显然提供了大大降低材料的制造成本同时避免了当采用组分的简单机械混合物时遇到的问题的潜在优势。

[0063] 以上描述的本发明实施方式预想仅仅是示例性的。因此，本发明的范围仅由所附权利要求的范围进行限定。

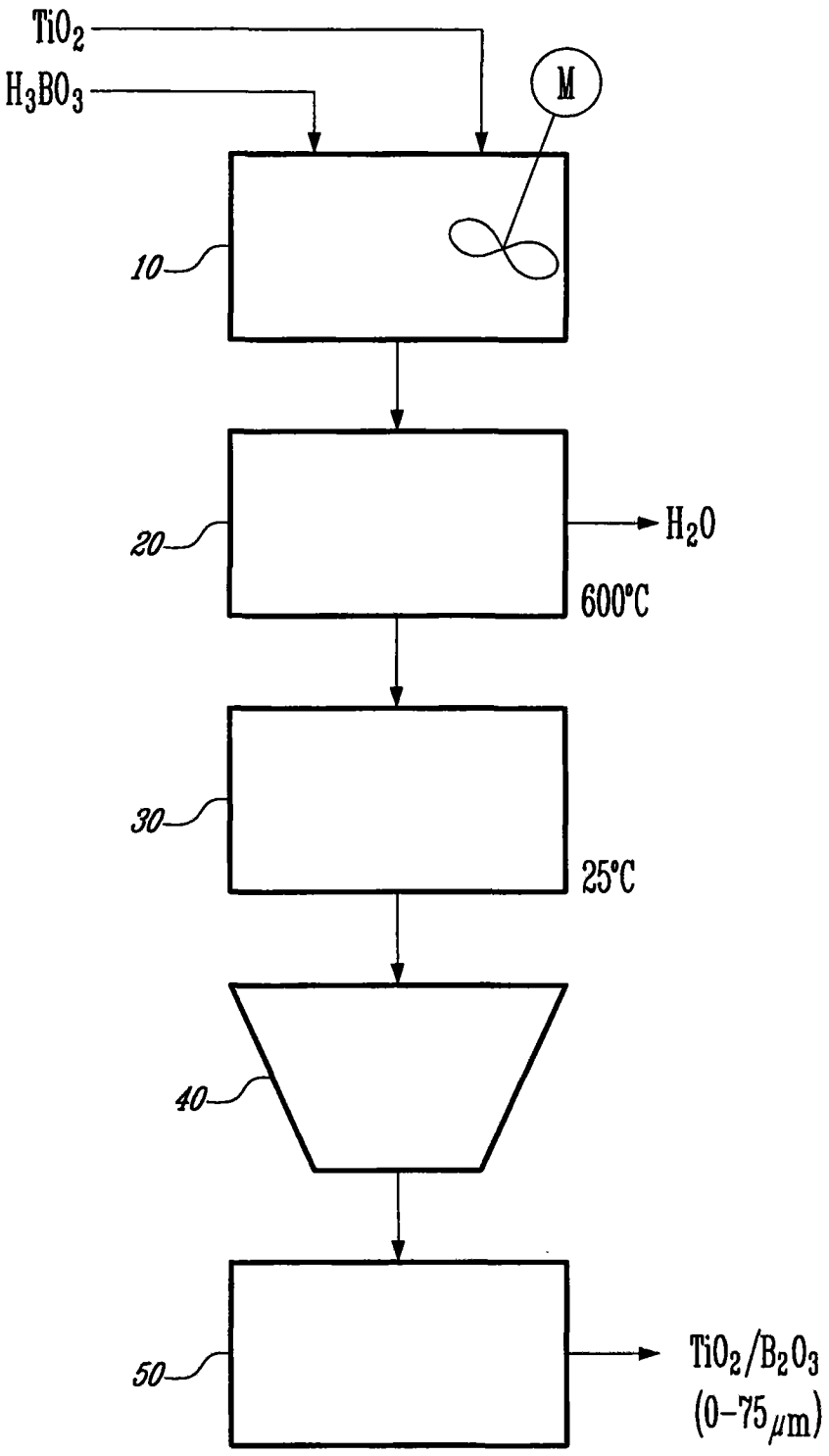


图 1

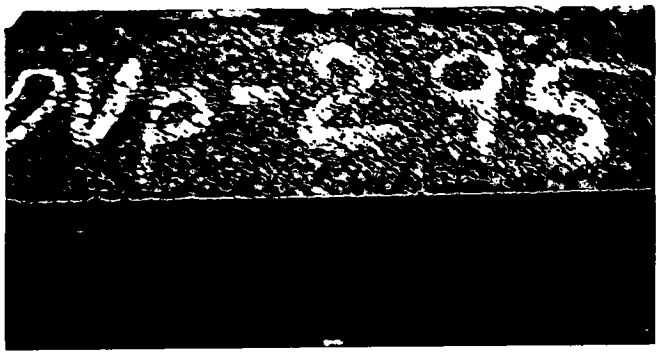


图 2a

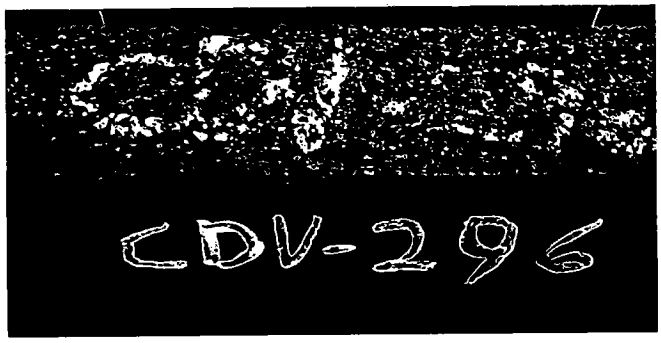


图 2b

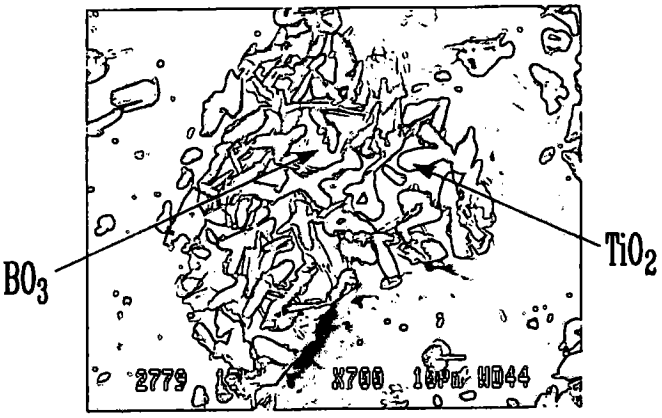


图 3a

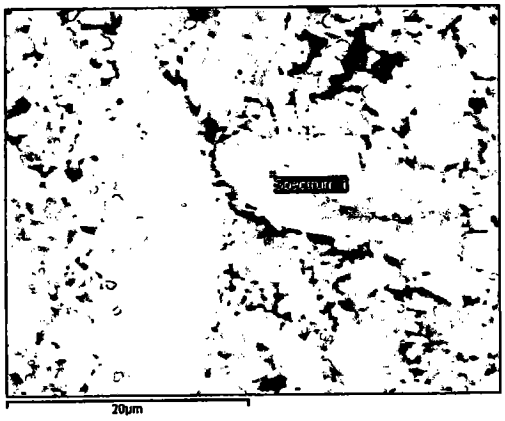


图 3b(i)



图 3b(ii)

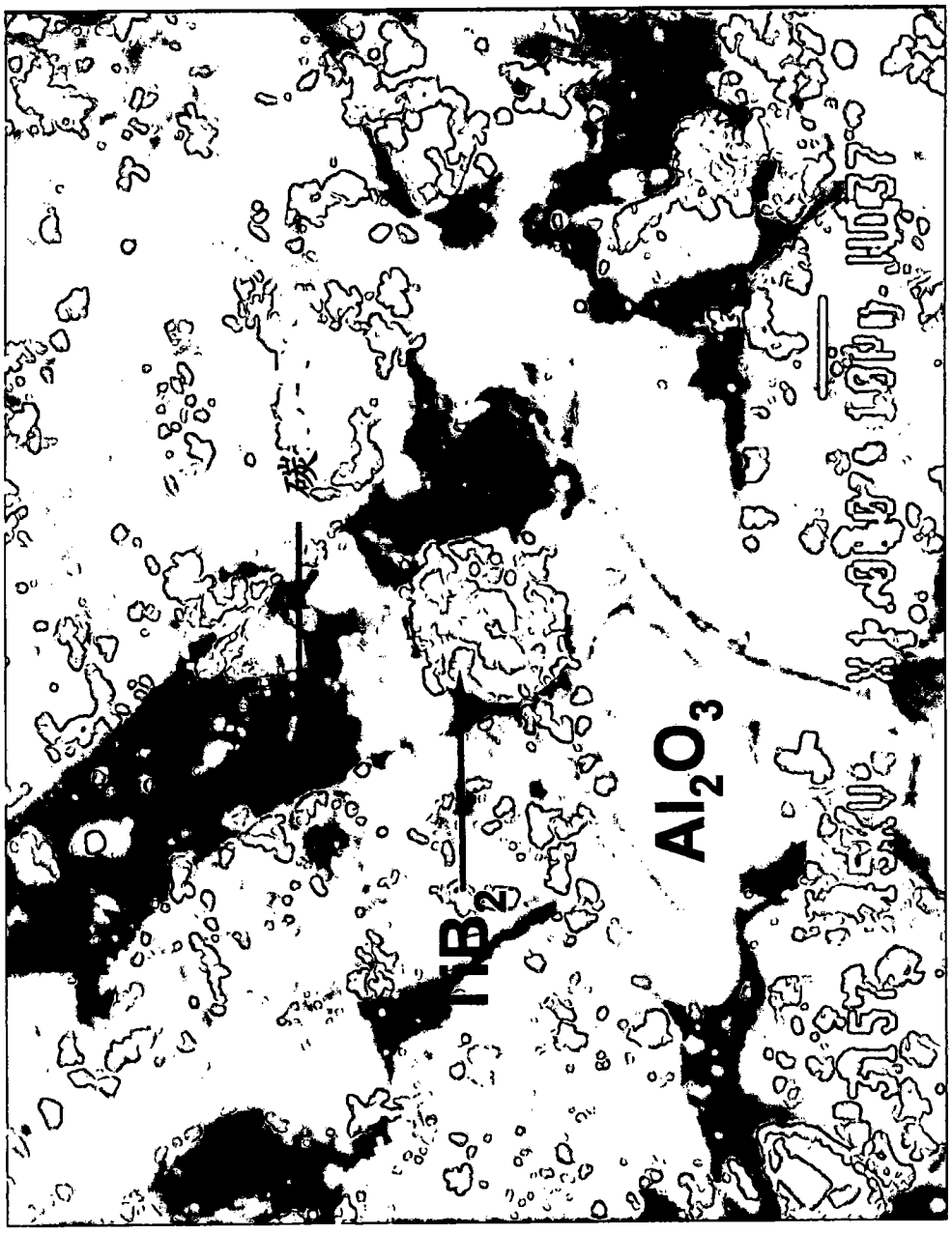


图 4