

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2018.06.001

活化硼粉的方法研究与进展^{*}

杨洪涛 谢五喜 赵 昱 刘运飞
西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 硼具有较高的质量热值和体积热值,在含能材料领域具有非常好的应用价值;但是硼粉存在易团聚、点火温度高、燃烧效率低等问题,制约了硼的进一步应用。介绍了高能球磨法、溶剂提纯、包覆、添加易燃金属粉、团聚处理和硼化合物取代单质硼 6 种活化硼粉的方法,并对不同方法所取得的效果做了分析。提出了改性硼粉未来的研究重点,即活化硼粉新方法研究、多种方法相结合改善硼粉的性能以及硼粉的复合等。

[关键词] 硼;团聚;活化硼粉;硼化合物

[分类号] TK421

Research and Development of Activation Methods of Boron Powder

YANG Hongtao, XIE Wuxi, ZHAO Yu, LIU Yunfei
Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] Boron is a significant component of energetic materials application due to its high energy release on both a mass and volumetric basis. However, Boron has the disadvantages of easily agglomeration, high ignition temperature and low combustion efficiency, which limit its application. Ball milling, solvent purifying, particle coating, flammable metals addition, agglomeration, and boron substitution by boride were introduced in this article, and the consequence was analyzed for each activation methods. The future research focus on modification of boron powder is highlighted in the aspects of novel activation methods, performance improvement by combined preparation methods, and composition of boron powder.

[KEYWORDS] boron; agglomerated boron; activation methods; boride

引言

硼具有较高的质量热值和体积热值,其质量热值高达 59 mJ/kg,是镁的 2.3 倍、铝的 1.9 倍;体积热值高达 140 kJ/cm³,是镁的 3.09 倍、铝的 1.66 倍^[1]。就能量特性而言,硼是较好的金属燃料。目前,硼在延期药^[2]、点火药^[3]、烟火药^[4-6]等领域已经有了非常广泛的应用,尤其是在贫氧推进剂领域,含硼贫氧推进剂是唯一能使固体冲压发动机的比冲达到 10 kN/(s·kg) 以上的推进能源。

但是,硼粉存在着易团聚、点火温度高、燃烧效率低、与推进剂中常用的组分端羟基聚丁二烯(HT-PB)不相容等问题,制约了硼的进一步应用。研究表明,对硼粉进行活化处理,一定程度上可以改善硼的活性,提高其化学反应性能。目前,活化硼粉的方法

主要有高能球磨法、溶剂提纯、包覆、添加易燃金属粉、团聚处理和硼化合物取代单质硼等,这些方法的成功应用对硼性能的改善起到了非常重要的作用。

笔者综述了近年来国内外在硼粉活化处理方法方面所取得的成果,分析了当前所存在的问题,并对今后的研究工作进行了展望。

1 高能球磨法

高能球磨(又称机械力化学)的概念第一次是 Peter 在 20 世纪 60 年代初提出的,定义为:物质受机械力的作用而发生化学变化或者物理化学变化的现象。从能量转换的观点,可以理解为机械力的能量转换为化学能。由于该方法设备简单,可满足工业化生产,在冶金、合金、无机材料、化工等领域已经

^{*} 收稿日期:2018-03-28
作者简介:杨洪涛(1987-),男,博士,助理研究员,主要从事富燃料固体推进剂的研究。E-mail:yht540@163.com
通信作者:谢五喜(1980-),男,副研究员,主要从事高能钝感固体推进剂的研究。E-mail:xiewuxi@163.com

有了非常广泛的应用。国内在这一领域的报道较多的是粉体物料的微细化方面;因此,该领域的研究还有待深入。

通过高能球磨,应力、应变、缺陷和大量纳米晶界、相界产生,使系统储能很高,粉末活性大大提高,甚至诱发多相化学反应。目前,已在很多系统中实现了低温化学反应,成功地合成出新物质,并且已经用球磨法研制出了超饱和固溶体、金属间化合物、非晶态合金等各种功能材料和结构材料,也已经应用在许多高活性陶瓷粉体、纳米陶瓷基复合材料等的研究中。

高能球磨法工艺简单,可在室温下操作,磨球在运动过程中的相互碰撞会破坏硼粉表面的氧化层,提高其反应活性,该方法能够在工业上对硼粉进行大规模的活化处理^[7]。但是,硼粉在球磨过程中团聚现象加剧。

Zhang 等^[8]采用湿法球磨来活化长期储存的微米硼粉,并使用该方法包覆硼粉。TG(热重分析)-DSC(差示扫描量热法)结果表明,湿法球磨使硼粉的氧化增重由 43% 降为 40%;但是,对于镁粉包覆的硼粉,氧化增重比原样硼粉提高 7%,氧化放热量提高 129%,主反应峰的峰温提前 66.8 °C;对于铝粉包覆的硼粉,当铝粉的粒度为 200 nm,质量分数为 15%,溶剂为乙醇时,氧化增重比原样硼粉提高 121%,氧化放热量提高 444%,但是主反应峰的峰温无明显变化;对于镁、铝包覆的硼粉,镁、铝总质量分数为 15%,溶剂为乙醇时,主反应峰的峰温较原样硼粉提前 39.2 °C,氧化增重提高 60%,放热量增加 30%。将球磨之后的硼粉及其复合物加入到硼/BaCrO₄ 延期药中,测试其对延期药燃烧性能的影响。燃速结果表明,球磨之后延期药的燃速均有提高,其中球磨后硼铝延期药的最大燃速比原样硼粉延期药高 411%。

杨君龙^[7]采用湿法球磨制备了不同配比的硼/镁复合物,以及不同粒度铝粉(80 nm、200 nm、1~4 μm)的硼/铝复合物。使用 TG-DSC 法研究复合物的热性能,并将复合物加入到硼/BaCrO₄ 延期药中,测试其燃速。结果表明,硼/镁、硼/铝复合物的氧化增重相比于原样硼粉最大可提高 31.06% 和 41.86%,氧化放热量最大可提高 30.99% 和 31.84%,延期药的燃速最大可提高 2.0 倍和 2.3 倍。但是,球磨过程加剧了硼粉的团聚。

研究还发现,湿法球磨过程中使用乙醇和 NaOH 做混合液,可以明显提高纳米硼粉的反应活性,使其起始氧化温度和峰温降低 20 °C 左右^[9]。

2 溶剂提纯

硼不溶于水、盐酸、乙醇和乙醚等溶剂,而硼粉表面的 B₂O₃ 可溶于酸、乙醇、乙醚和热水等溶剂, H₃BO₃ 能溶于乙醇、水、乙醚以及甘油等有机溶剂。因此,将硼粉在合适的溶剂中浸泡清洗,可以有效去除硼粉表面的氧化层及其水合物而不损失硼。

溶剂提纯法可有效去除硼粉表面的氧化层,提高硼粉的反应活性;但是,处理之后的硼粉暴露在空气中易被氧化失活,还会结块,加剧团聚。因此,溶剂提纯法不宜单独作为活化硼粉的方法使用,常与包覆等方法结合以发挥其更大的优势。

为改善无定形硼和 HTPB 黏合剂体系的流变性能,胥会祥等^[10]用乙醇、蒸馏水对无定形硼粉进行提纯处理,通过 X 射线荧光光谱仪、酸度计、HAAKE 流变仪、X 射线电子能谱仪分别表征了提纯处理后硼粉的表面性能。结果表明,提纯处理使硼元素含量小幅度增加,硼粉表面酸性降低,硼/HTPB 混合物的屈服值和表观黏度增长减缓。对提纯残留物的分析说明,两种溶剂提纯均有利于去除硼粉表面的 H₃BO₃ 杂质;同时,蒸馏水能提纯少量的 B₂O₃ 杂质。这就说明用乙醇、蒸馏水提纯硼粉,可以改善硼粉的活性,提高其化学反应性能。同样,闫石^[9]也使用无水乙醇和去离子水处理老化的硼粉,并使用热分析手段研究了硼粉的热性能。结果表明,处理之后,硼粉的有效硼含量增加,化学反应活性得到明显提高。

胡秀丽等^[11]使用 XRD、酸度测试、SEM 等手段研究了溶剂提纯对硼粉表面性能的影响。结果表明,储存 315 d 后,原料硼中酸性杂质增多,XRD 曲线中 B₂O₃ 的衍射峰显著增强,水悬浮液的 pH 值略有降低,颗粒团聚加剧,比表面积由 13.4 m²/g 减至 10.3 m²/g,氧化增重降低约 7%;乙醇提纯后的硼粉比表面积增至 16.2 m²/g,分散性提高;长期储存的硼粉经溶剂提纯后在 XRD 曲线中未观察到 B₂O₃ 衍射峰,氧化增重提高约 12.0%~18.5%,说明经溶剂提纯后,硼粉的纯度得到一定程度的提高。

胥会祥等^[12]用无水乙醇和去离子水浸泡无定形硼粉,可以显著改善硼粉的活性。

3 包覆

硼粉的表面易氧化形成一层氧化层,氧化层的

存在降低了硼粉的纯度,也使硼粉的点火能量提高,点火延迟时间变长。对硼粉进行包覆处理一方面可以降低硼粉的氧化,另一方面包覆物在反应过程中会首先发生反应,释放出大量的热,该部分热量对去除硼粉表面的氧化层也有一定的促进作用;此外,适当的包覆处理还可以改善硼粉的分散性,减小其团聚。针对硼粉的包覆,国内外学者主要从包覆方法、包覆材料两个方面展开了大量的研究工作。

静电纺丝法作为一种新兴的制备复合含能材料的方法,已逐步应用于金属燃料的改性,并且效果显著。使用该方法^[13]制备的硼/NC(硝化棉)纳米纤维中,纳米硼粉可以很好地被包覆在纤维内部,并且在纤维中分散均匀,其活性明显提高,氧化放热峰的峰温比原样硼粉提前了 71.9℃,氧化增重比原样硼粉增加了 74.3%,硼粉的氧化反应更完全。

长期储存的硼粉在其表面容易形成一层酸性杂质,该酸性杂质中的—OH 可以与酯基发生反应,利用这一反应,可以将含有酯基的高聚物包覆在硼粉表面。Yuan 等^[14]使用苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物(SMA)包覆硼粉,反应式如图 1 所示。结果发现,包覆之后硼粉的分散性得到改善,但是粒径增加。

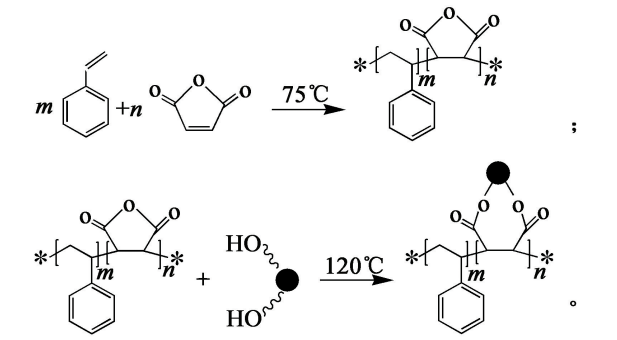


图 1 硼粉与苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物的反应原理

Fig. 1 Reaction principle of boron powder and styrene maleic anhydride copolymer

席剑飞等^[15]采用重结晶法用高氯酸铵(AP)、三羟甲基丙烷(TMP)包覆硼粉,使用中和沉淀法用 LiF 包覆硼粉,并使用 TG 和激光点火实验研究了 3 种包覆材料对硼点火性能和燃烧性能的影响。结果表明, LiF 和 TMP 可以降低硼的点火温度和促进硼的放热,但是却使硼粉的点火延迟时间延长,燃烧强度下降。AP 会使硼粉的点火温度升高,放热减少,但是却使硼粉的点火延迟时间缩短,燃烧强度增强。

Liu 等^[16]用 LiF、氟橡胶 Viton A、硅烷包覆硼粒子,并研究了包覆后的硼粉对推进剂燃烧性能的影响。结果表明,含包覆硼粒子的推进剂在低压下的

燃速降低,高压下的燃速增加,其中含 Viton A 包覆硼粒子的推进剂燃速降低最明显,含 LiF 包覆硼粒子的推进剂燃烧最剧烈。激光点火实验还发现,含 LiF 包覆硼粉的推进剂点火延迟时间最短,含 Viton A 包覆硼粉的推进剂点火延迟时间最长。

张教强等^[17]以 LiOH、HF 为主要原料,采用中和沉淀法对超细硼粉进行表面包覆。结果表明,使用该方法包覆硼粉可以有效降低 HTPB 体系的黏度,推进剂的点火延迟时间也明显缩短。推进剂的燃烧残渣中硼与 B₂O₃ 的摩尔比由包覆前的 37.5 : 1.0 变为 3.1 : 1.0,推进剂中硼粉的燃烧效率明显增加。张教强等^[18]还使用表面直接反应法和物理包覆法制备了 HTPB 包覆的硼粉。研究发现,表面直接反应法包覆的效果较好,包覆后硼颗粒表面较规整。

范红杰等^[19]使用丙酮做溶剂,采用沉积法用缩水甘油醚(GAP)包覆硼粉。结果表明,GAP 包覆硼粉可改善含硼推进剂的点火性能,提高其燃烧残渣的分散性,进而提高了含硼推进剂的燃烧效率和喷射效率。

Trowbridge 等^[20]于 1989 年获得了 B₄C 包覆硼颗粒的美国专利。该专利中采用低分子量的烷烃或烯烃(碳原子数一般小于 5)对硼颗粒进行包覆。包覆过程是将气态烃和硼粉置于密闭容器中加热,当温度达到气态烃的热分解温度后,气态烃的分解产物会与硼反应,从而在硼颗粒表面形成一层 B₄C,该包覆层可以抑制硼粉在储存过程中发生氧化、结团,并改善硼粉的燃烧性能。

4 添加易燃金属粉

单质硼的熔点和沸点较高,熔化和气化较难,但 B₂O₃ 的熔点仅为 450℃,因此,硼粒子发生燃烧后, B₂O₃ 会以黏稠的液态形式包裹在硼粉表面,抑制硼与氧之间的进一步反应,而 B₂O₃ 的沸点高达 1 860℃,低于这一温度时, B₂O₃ 蒸发速率缓慢,从而使硼粒子的点火和燃烧难度增加^[21]。在硼粉中添加少量的易燃金属粉,其在反应过程中会释放出大量的热,该部分热量可以加热硼粉表面的氧化层,促进氧化层的脱离,进而改善硼粉的燃烧性能。该方法可以降低硼粉的反应温度,改善其燃烧性能,但是并不能解决硼粉易团聚、表面易氧化、反应活性低的问题。在硼粉中添加镁粉可以加剧硼粉的燃烧,减小点火延迟时间,提高燃烧效率,并且镁粉的加入还可

以促进硼粉的氧化,使其起始氧化温度降低^[22]。

庞维强等^[23]制备了硼镁复合粉,并研究了复合粉对推进剂性能的影响。结果显示,硼镁复合粉的密度比无定形硼粉的密度小,与水形成悬浊液的 pH 值显中性,与 HTPB 黏合剂形成悬浮液的屈服值和表观黏度较小,并且随剪切速率的增加,悬浮液体系的表观黏度最终趋于平缓。在 0.5 ~ 3.0 MPa 的环境下,含硼镁复合粉贫氧推进剂的燃速压强指数比含硼贫氧推进剂高 0.05,燃烧热也增加 2.81%。

Pace 等^[24]研究了镁粉对含硼推进剂燃烧性能的影响。结果显示,当压力低于 0.55 MPa 时,镁粉的氧化所放出的热量一部分用于加热硼粉,使硼粉的点火温度和点火延迟时间有所改善,推进剂的燃速增加;当压力高于 0.55 MPa 时,推进剂表面反应产生的热量减少,燃速降低。

Mitani 等^[25]证实铝粉可以改善硼粉的燃烧性能。但是 Ishihara 等^[26]的研究结果显示,镁粉可以提高含硼推进剂的燃速,并且镁粉对推进剂燃速的改善效果要优于铝粉对推进剂燃速的改善效果。

吴婉娥等^[27]研究了镁铝金属粉对含硼贫氧推进剂燃烧性能和对硼氧化效率的影响。结果表明,当镁铝复合金属粉中镁含量较高时,推进剂的燃速较高,压强指数也较高,但是燃烧残渣中 B_2O_3 的含量较低,并且随着压力的增加,燃烧残渣中 B_2O_3 的含量不断降低。镁粉含量低时,燃烧残渣中 B_2O_3 的含量较高,硼粉的氧化更充分。

5 团聚处理

硼本身与 HTPB 是相容的,但是硼粉表面的氧化层以及酸性杂质与 HTPB 中的羟基可以发生缩合反应,使得 HTPB 缩聚成分子量更大的高聚物,增大了药浆的黏度。目前,有关硼粉表面的酸性杂质与 HTPB 不相容造成推进剂加工工艺恶化的观点主要包括:

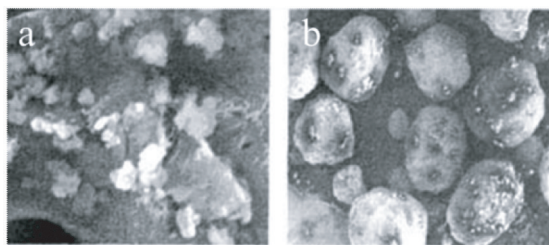
1) 硼粉表面的 B_2O_3 与 HTPB 的碳碳双键形成三中心二电子键,产生较强的吸附作用而导致体系的黏度变大,影响推进剂的加工工艺;

2) 硼粉表面的酸性杂质与 HTPB 发生缩合反应,产生大分子物质,使体系的黏度变大。

如果能去除硼粉表面的酸性杂质,在制备推进剂的过程中药浆的黏度就不会发生变化。此外,硼粉中所存在的杂质如镁、 $MgCl_2$ 、 MgO 、 BO_6 等,有的易吸湿,导致硼粉表面吸附着大量的水分,从而造成硼粉与 HTPB 不相容。目前的研究结果表明,对硼

粉进行团聚处理在一定程度上可以降低药浆的黏度,改善含硼推进剂的工艺性能,提高硼粉的分散性和化学反应性能^[28]。但是该方法研究的报道较少,团聚硼粉的方法也较单一。

庞维强等^[29]以 HTPB 为原料,乙酸乙酯为溶剂,使用机械搅拌的方法对硼粉进行团聚处理,并研究了不同工艺条件对团聚硼粉的影响。还采用干法硼团聚工艺^[30]制备了球形度良好的团聚硼粒子,并使用靶线法研究了含硼贫氧推进剂的燃烧性能。结果表明,减小 AP 的粒径和团聚硼的粒径,增加超细 AP 的含量和固体组分含量,可大大改善含硼贫氧推进剂的燃烧性能。樊学忠等^[31]通过正交试验,优化了溶剂蒸发法制备团聚硼的工艺参数,所制备团聚硼粉的形貌如图 2 所示。



(a) 无定形硼粉

(b) 团聚硼颗粒

图 2 硼粉形貌

Fig. 2 Morphology of boron powder

邵红琴^[32]研究了干法和湿法两种硼团聚工艺。结果发现:湿法团聚技术制得的团聚硼粉球形度高,粒径较小,且分布均匀;干法团聚简单,但是制得的团聚硼颗粒较大。湿法团聚技术制得的团聚硼粉加入推进剂后,可改善推进剂的制备工艺,提高推进剂的燃速,改善推进剂燃烧残渣的分散性,提高硼的一次燃烧喷射效率。

Liu 等^[33]将氟化石墨和硼粉用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)团聚在一起,热分解过程中氟化石墨会产生活性氟,在团聚硼颗粒中氟化石墨直接与硼粉接触,有利于活性氟与硼粉表面氧化层的反应,从而促进硼颗粒的点火。该团聚硼粉还可以提高推进剂的燃速和压强指数,并且在一定范围内随着团聚颗粒粒径的变大,燃速加快。

美国大西洋研究公司^[34-35]制备了团聚硼颗粒,并研究了团聚硼颗粒对贫氧推进剂性能的影响。结果显示,如果在团聚硼颗粒中添加氧化物,可显著提高推进剂的燃速压强指数,添加铝、镁、锆等易燃金属,可改善推进剂中硼的点火性能,并提高硼的燃烧效率。

德国 MBB 公司及其子公司 Bayer-Chemie 固体

化学推进剂公司^[36]详细研究了含硼贫氧推进剂在燃烧过程中所存在的问题。结果表明,将硼粉团聚处理是提高推进剂燃速和压强指数的有效手段。在一定范围内,团聚硼颗粒的粒径越大,推进剂的燃速越快。当团聚硼颗粒的粒径小于 360 μm 时,随其粒径的增大,含硼贫氧推进剂的一次喷射效率不断提高,超过此值时,一次喷射效率则降低。

6 硼化合物取代单质硼

上述几种方法在一定程度上可以改善硼粉的性能,但是并没有从根本上改变硼颗粒的燃烧特性,很难阻止硼颗粒燃烧过程中表面氧化层的聚集。研究发现,利用硼化合物取代单质硼作为贫氧推进剂的燃料,可促进硼的燃烧,提高硼粉的燃烧效率。但是硼化合物的合成所需周期长,成本高,其理论热值低于硼粉的热值,新合成出的硼化合物引入到推进剂中会产生相容性、工艺性能等问题,对其应用也带来了新的挑战。

Hsia^[37]通过烧结工艺制备了镁-硼、锂-硼、铝-硼等硼化合物,并研究了它们的点火和燃烧特性。结果表明,与纯硼相比,硼化合物的点火延迟时间和燃烧时间都会缩短,硼化合物的燃烧性能较好,燃烧效率较高。

Guo 等^[38]同样采用烧结的方法制备了 MgB₂ 化合物,并与无定形硼的燃烧热和燃烧效率做了对比。结果显示,MgB₂ 比硼粉具有更好的燃烧特性和更高的燃烧效率。

Sims 等^[39]用 ZrB₂、TiB₂、AlB₁₂、B₄C 等硼化合物代替含硼推进剂中的硼。结果显示,硼化合物作为硼粉的替代物具有很好的应用前景。

Mota 等^[40]通过热冲击的方法,采用压制-烧结-球磨循环的方式制备了铝-硼化合物和 B₄C,并研究了其对 HTPB 推进剂燃烧性能的影响。结果表明,与含纯硼推进剂相比,含铝-硼化合物和 B₄C 推进剂的燃速提高 40%,燃烧残渣减少 20%,燃烧效率也有所提高。

7 结论

硼粉具有较高的质量热值和体积热值,就能量特性而言,是一种具有较好应用前景的燃料,但是硼粉表面存在一层氧化层,反应过程中会以熔融态的形式黏附在硼粉的表面,降低了硼粉的反应活性,高

能球磨法、溶剂提纯、包覆、添加易燃金属粉和团聚处理这几种方法均是对硼粉表面的氧化层进行处理,相关的研究也取得了较大成果,改性之后硼粉的反应活性得到较大改善。但是其点火温度高、燃烧效率低、易团聚等仍是需要解决的问题。今后的研究重点是:

1)改进提高硼粉活性的方法,特别是开展改善硼粉活性的新方法研究,比如高压静电喷雾法、磁控溅射等方法,以达到更大幅度提高硼粉反应活性的目的。

2)克服单一方法的局限性,采用多种方法相结合,发挥各方法的优势,最大限度提高硼粉的反应性能。比如:采用合适的方法对硼粉的表面进行活化处理,将活化处理的硼粉进行表面包覆,以保持其活性;同时采用合适的工艺条件改善其分散性,包覆过程中还可加入适量的高活性金属粉。

3)将与 B₂O₃ 反应并且生成物易挥发的材料(如含氟高聚物、含氟化合物等),采用合适的方法与硼粉复合,达到改善硼粉的反应活性,提高其应用价值。

参 考 文 献

[1] COHEN N S. Combustion considerations in fuel-rich propellant systems[J]. AIAA Journal, 1969, 7(7):1345-1352.

[2] WANG S Y, REN H, JIAO Q J, et al. CNTs mixed into W and B by ball-milling method and their application in delay composition[J]. Advanced Materials Research, 2014, 924:343-348.

[3] 潘功配, 杨硕. 烟火学[M]. 北京:北京理工大学出版社, 1997.

[4] PAN G P, YANG S. Chemistry of pyrotechnics[M]. Beijing:Beijing Institute of Technology Press, 1997.

[5] KRISHNAN K R R, AMMAL R A, HARIHARANATH B, et al. Addition of RDX/HMX on the ignition behaviour of boron-potassium nitrate pyrotechnic charge[J]. Defence Science Journal, 2006, 56(3):329-338.

[6] SEZAKI T, DATE S, SATOH J. Study on the effects of addition of boron particles to RDX-based PBX regarding prevention of Neumann effect[J]. Materials Science Forum, 2004, 465/466:195-200.

[7] PEPEKIN V I, MAKHOV M N, APIN A Ya. The reactions of boron in the presence of an explosion[J]. Combustion, Explosion and Shock Waves, 1972, 8(1):109-111.

[7] 杨君龙. 硼/铝、硼/镁复合材料的制备及性能研究

- [D]. 南京:南京理工大学, 2014.
- YANG J L. The preparation and properties of boron/aluminum and boron/magnesium compound material [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014.
- [8] ZHANG B Y, HUANG C, YAN S, et al. Enhanced reactivity of boron, through adding nano-aluminum and wet ball milling [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 286 (1):91-98.
- [9] 闫石. 微纳铝、硼可燃剂的改性及其在含能材料中的应用[D]. 南京:南京理工大学, 2013.
- YAN S. Treatment of micron-nano aluminum/boron and their application in energetic materials as fuels[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.
- [10] 胥会祥, 赵凤起. 高纯硼粉的特性及其在富燃料推进剂中的应用研究[J]. *固体火箭技术*, 2008, 31 (4):368-373.
- XU H X, ZHAO F Q. Characteristics of high purity boron powder and its application in boron-based fuel rich propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008, 31(4):368-373.
- [11] 胡秀丽, 周伟良, 肖乐勤, 等. 溶剂提纯对硼粉表面性能影响的研究[J]. *爆破器材*, 2014, 43 (2):48-52.
- HU X L, ZHOU W L, XIAO L Q, et al. Research on the surface properties of solvent purified boron[J]. *Explosive Materials*, 2014, 43(2):48-52.
- [12] 胥会祥, 赵凤起, 李晓宇. 无定形硼粉的溶剂法提纯[J]. *火炸药学报*, 2007, 30(2):8-12.
- XU H X, ZHAO F Q, LI X Y. Purification of amorphous boron powder with solvents[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2007, 30(2):8-12.
- [13] 洪颖, 李艳春, 成一. 纳米硼粉的改性及其对硼/硝化棉纳米纤维的影响[J]. *火炸药学报*, 2016, 39 (2):27-31.
- HONG Y, LI Y C, CHENG Y. Modification of boron nanoparticles and its effect on boron/nitrocellulose nanofibers [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2016, 39(2):27-31.
- [14] YUAN G F, SU S P. Preparation and characterization of poly(styrene-co-maleic anhydride)-modified boron particles[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2010, 31:327-331.
- [15] 席剑飞, 刘建忠, 汪洋, 等. 不同包覆剂对硼颗粒点火燃烧的影响[J]. *固体火箭技术*, 2013, 36 (5):654-659.
- XI J F, LIU J Z, WANG Y, et al. Effects of coating agents on the ignition and combustion of boron particles [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2013, 36 (5):654-659.
- [16] LIU T K, SONG P L, PERNG H C. Effect of boron particles surface coating on combustion of solid propellants rockets [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1991, 16:156-166.
- [17] 张教强, 张琼方, 国际英, 等. 超细硼粉的氟化锂包覆[J]. *火炸药学报*, 2005, 28(3):8-11.
- ZHANG J Q, ZHANG Q F, GUO J Y, et al. Surface coating of superfine boron particles with lithium fluoride [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2005, 28(3):8-11.
- [18] 张教强, 庞维强, 苏力宏, 等. 超细硼粉的 HTPB 包覆[J]. *化工进展*, 2007, 26(11):1641-1644.
- ZHANG J Q, PANG W Q, SU L H, et al. Research on the coating of superfine boron particles with HTPB [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2007, 26 (11):1641-1644.
- [19] 范红杰, 王宁飞, 关大林. GAP 包覆硼对硼固体推进剂燃烧特性的影响[J]. *推进技术*, 2002, 2(3):262-264.
- FAN H J, WANG N F, GUAN D L. Effect of GAP coating on the ignition performance and combustion residues for boron-based propellants [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2002, 2(3):262-264.
- [20] TROWBRIDGES J C, BREAZEALE J D. Coating of boron particles:USP 4877649 [P]. 1989-10-31.
- [21] SHIN W G, CALDER S, UGURLU O, et al. Production and characterization of boron nanoparticles synthesized with a thermal plasma system [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13(12):7187-7191.
- [22] LIU J Z, XI J F, YANG W J, et al. Effect of magnesium on the burning characteristics of boron particles [J]. *Acta Astronautica*, 2014, 96:89-96.
- [23] 庞维强, 樊学忠, 胥会祥. 硼镁复合粉的特性及对富燃料推进剂燃速特性影响研究[J]. *固体火箭技术*, 2012, 35:62-66.
- PANG W Q, FAN X Z, XU H X. Characteristics of B/Mg compounds and the effect on the burning rate properties for fuel-rich propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2012, 35:62-66.
- [24] PACE K K, JARYMOWYCZ T A, YANG VIGOR. Effect of magnesium-coated boron particles on burning characteristics of solid fuels in high-speed cross flows [J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 1993, 2:332-347.
- [25] MITANI T, IZUMIKAWA M. Combustion efficiencies of aluminum and boron in solid propellants [J]. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 1991, 28:79-84.

[26] ISHIHARA A,BREWSTER M Q. Combustion studies of boron, magnesium, and aluminum composite propellants [J]. Combustion Science and Technology, 1992, 87: 275-290.

[27] 吴婉娥, 毛根旺, 鲁军, 等. 镁铝金属粉对含硼富燃推进剂燃烧性能及硼氧化效率的影响[J]. 含能材料, 2008, 16(4):458-461.

WU W E, MAO G W, LU J, et al. Effect of Mg and Al powders on combustion performance of boron-based fuel-rich propellant and oxidation efficiency of boron[J]. Chinese Journal of Energetic materials, 2008, 16(4): 458-461.

[28] 庞维强. 硼团聚技术及其在富燃推进剂中的应用研究[D]. 西安:西北工业大学, 2006.

PANG W Q. The technology of aggregated boron and its application in the fuel-rich solid propellant[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2006.

[29] 庞维强, 樊学忠, 胥会祥, 等. 球形团聚硼颗粒的强度研究[J]. 含能材料, 2009, 17(5):510-513.

PANG W Q, FAN X Z, XU H X, et al. Intensity of spherical agglomerated boron particles [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(5):510-513.

[30] 庞维强, 张教强, 胡松启, 等. 团聚硼对富燃料推进剂燃速的影响[J]. 火炸药学报, 2006, 29(3):20-22.

PANG W Q, ZHANG J Q, HU S Q, et al. Intensity of spherical agglomerated boron particles [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006, 29(3): 20-22.

[31] 樊学忠, 庞维强, 胥会祥, 等. 球形团聚硼颗粒制备工艺的优化[J]. 火炸药学报, 2010, 33(1):64-67.

FAN X Z, PANG W Q, XU H X, et al. Optimization of preparation process for spherical agglomerated boron particles [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2010, 33(1):64-67.

[32] 邵红琴. 高含硼、高燃速固体推进剂研究[D]. 西安:西北工业大学, 2004.

TAI H Q. Researches on high boron content and high combustion-rate boron-based fuel-rich solid propellants [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2004.

[33] LIU T K, SHYU I M, HSIA Y S. Effect of fluorinated graphite on combustion of boron and boron-based fuel-rich propellants [J]. Journal of Propulsion and Power, 1996, 12(1):26-33.

[34] MACRI B J. Process for making spheroidal agglomerates;USP 3646174[P]. 1972-02-29.

[35] MACRI B J. Boron fuel-rich propellant compositions; USP 3986909[P]. 1976-10-19.

[36] BESSER H L, STRECKER R. Overview of boron ducted rocket development during the last two decades [C]// Combustion of Boron-based Solid Propellants and Solid Fuels. Boca Raton: Begell House Publishing Co. and CRC Press, 1993.

[37] HSIA H T S. Air-augmented combustion of boron and boron-metal alloys;AFRPL-TR-71-80[R]. 1971.

[38] GUO Y, ZHANG W, ZHOU X, et al. Magnesium boride sintered as high-energy fuel[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 113:787-791.

[39] SIM J R, LEE B Y S, GONZALES J. Solid boron propellants for air augmented propulsion;TP 4438[R]. Naval Weapons Center,1968.

[40] MOTA J M, MARTINEZ M A, VELÁSICO F J, et al. A method of making boride and vitreous compound by power metallurgy [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 143(3):764-768.



消 息

近日,南京理工大学化工学院陆明教授团队在《化学学会评论》(Chemical Society Reviews)期刊上发表《全氮五唑阴离子及其衍生物的合成和性能近期进展》(Recent advances in the syntheses and properties of polynitrogen pentazolate anion *cyclo-N5⁻* and its derivatives)的综述文章(Chem. Soc. Rev., 2018, 47: 7522 – 7538. DOI:10.1039/c8cs00372f)。

《Chemical Society Reviews》由英国皇家化学学会出版,2018 年影响因子为 40.182,是世界化学化工以及材料学科领域公认的最具影响力和权威性的三大综述性学术期刊之一。

王鹏程副研究员、博士生许元刚共同为文章的第一作者;林秋汉副研究员、陆明教授为通信作者。该论文的发表标志着南京理工大学陆明教授团队在全氮阴离子 N5⁻研究领域的相关前沿性研究工作成果,受到了国际同行的广泛关注和认可。这也是南理工科研人员继 2017 年在《自然》、《科学》发表 N5⁻离子的氧化切断制备方法和系列水合五唑金属盐含能化合物的研究成果后,在超高能含能材料基础科学研究领域一次较完整的总结深化与提高。

(作者:王鹏程)