

## 镁热还原法制备超微细无定形硼粉

伍继君<sup>1</sup>, 马文会<sup>1</sup>, 张广立<sup>2</sup>, 翟玉春<sup>2</sup>, 杨斌<sup>1</sup>, 戴永年<sup>1</sup>

(1. 昆明理工大学 真空冶金国家工程实验室, 材料与冶金工程学院, 昆明 650093;

2. 东北大学 材料冶金学院, 沈阳 110004)

**摘要:** 以  $B_2O_3$  为原料, Mg 粉为还原剂, 通过自蔓延镁热还原反应获得还原产物, 经过对还原产物的盐酸溶浸后, 制备出超微细无定形硼粉。研究镁热还原工艺对产物的影响, 利用激光粒度分析仪测定无定形硼粉的粒径, 用静态表面吸附仪测定 77.3 K 下硼粉的氮吸附等温曲线, 通过 XRD 和 SEM 分别对还原产物和无定形硼粉的物相及形貌进行分析。结果表明: 在  $B_2O_3$ -Mg 体系中, 影响硼粉纯度的杂质主要是反应过程中生成的酸不溶物  $MgB_x$ 、 $B_xO$ 、 $Mg_2SiO_4$ 、 $FeB_x$  及较难溶物  $xMgO \cdot B_2O_3$  等, 在镁热还原过程中应尽量抑制该类化合物的生成。通过优化制备工艺, 在  $w(B_2O_3)/w(Mg)$  为 3.0 的条件下, 制备出硼含量为 94.6%、比表面积  $8.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、等效粒径  $0.36 \mu\text{m}$  的形貌不规则的超微细硼粉。

**关键词:** 无定形硼粉; 超微细; 镁热还原法; 比表面积; 富燃料推进剂

中图分类号: TF 123.12

文献标识码: A

## Preparation of ultra-fine amorphous boron powder by magnesiothermic reduction

WU Ji-jun<sup>1</sup>, MA Wen-hui<sup>1</sup>, ZHANG Guang-li<sup>2</sup>, ZHAI Yu-chun<sup>2</sup>, YANG Bin<sup>1</sup>, DAI Yong-nian<sup>1</sup>

(1. Science and Technology State Key Laboratory of Vacuum Metallurgy, Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Technology, Kunming 650093, China;

2. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

**Abstract:**  $B_2O_3$  and Mg powders were used as raw materials and reductant respectively. The reductive products were prepared by the magnesiothermic reaction. The boron powders were obtained after the reductive products were leached by HCl. The effects of reductive techniques on products were systematically studied. The particle sizes of boron powders were measured by laser particle analyzer and static volumetric absorption analyzer at 77.3 K. The phases and morphology of the reductive products and boron powders were characterized by XRD and SEM. The results show that the main effects on the purity of boron powders are the insoluble matter  $MgB_x$ ,  $B_xO$ ,  $Mg_2SiO_4$ ,  $FeB_x$  and  $xMgO \cdot B_2O_3$ . So these compounds must be effectively restrained in the process of magnesiothermic reduction. The irregular ultra-fine amorphous boron powder with purity of 94.6%, specific surface area of  $8.2 \text{ m}^2/\text{g}$  and equivalent particle size of  $0.36 \mu\text{m}$  can be gotten when  $w(B_2O_3)/w(Mg)$  (ratio of mass fraction) is 3.0.

**Key words:** amorphous boron powder; ultra-fine; magnesiothermic reduction; specific surface area; fuel-rich propellant

Merzhanov 等<sup>[1]</sup>于 1972 年提出一种自蔓延高温合成(Self-propagating High-temperature Synthesis, SHS)技术, 利用金属镁对氧化硼的自蔓延高温还原反应

(镁热还原)可以制备出无定形硼粉。由于无定形硼粉比表面积较大, 燃烧热值高等优点而用途广泛, 主要用于冶金新材料合成及航空、航天军事领域的富硼

基金项目: 云南省教育厅基金资助项目(5Y0527D)

收稿日期: 2007-04-06; 修订日期: 2007-08-29

通讯作者: 马文会, 教授; 电话: 0871-5107208; E-mail: mwhui@kmust.edu.cn

燃料, 也用做安全气囊的引发剂<sup>[2-5]</sup>。近来国外研究者把无定形硼粉用在能源的储存及太阳能的利用上。Wang 等<sup>[6]</sup>利用 B-H 及 B-H-B 键进行氢能的储存, Abu-Hamed 等<sup>[7]</sup>利用 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg 体系进行太阳能的储存与转化。

采用熔盐电解、乙硼烷裂解、卤化硼氢还原和金属热还原等方法可制备出无定形硼粉<sup>[8-9]</sup>。宋明志等<sup>[10]</sup>使用氯化钾-氟硼酸钾-氧化硼熔盐体系得到了纯度大于 90% 的硼粉, 但是因受电流效率低、工作环境恶劣及非连续化生产的制约, 熔盐电解法没有得到进一步的发展。乙硼烷裂解、卤化硼氢还原虽然能获得高纯硼粉, 但苛刻的操作环境及严重的污染制约了该方法的应用。目前, 自蔓延冶金法可制备出硼含量达到 92.43% 的硼粉<sup>[11]</sup>, 但由于受技术工艺条件的限制, 制备出的硼粉在纯度上达不到美国 SB Boron 95 对硼粉的要求, SB Boron 95 要求硼含量达到 95.0%~97.0%, 平均粒径为 0.8~1.0 μm<sup>[12]</sup>。

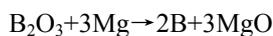
镁热还原反应初始条件对获得的产物纯度影响很大, 对产物相的凝聚状态以及生长影响也较大。本文作者在传统金属热还原基础上, 结合自蔓延冶金过程, 提出了制备无定形硼粉的新工艺, 通过控制反应初始条件获得纯度及粒径优良的超微细无定形硼粉, 研究并探明了硼粉中杂质相的形成机理, 对有效抑制还原过程中杂质的生成, 提高硼粉品位具有重要的指导作用。

## 1 实验

### 1.1 硼粉的制备

本实验采用金属镁热还原 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 方法以自蔓延方式获得还原产物, 通过盐酸浸出产物中的可溶物后得到硼粉。通过初始条件控制产物硼粉的纯度和粒度, 制备流程如图 1 所示。

首先将镁粉(质量分数)(≥98.8%, ≤90 μm, 北京元创镁业有限公司)和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉(≥99.0%, ≤150 μm, 西安优立化工有限公司)分别放于真空干燥箱中烘干后, 按一定化学计量比充分混合, 置于卧式炉中(惰性气氛)进行还原, 发生如下反应:



将得到的还原产物(或燃烧产物)进行多次盐酸浸出, 真空干燥后即可得到硼粉, 主要发生如下反应:

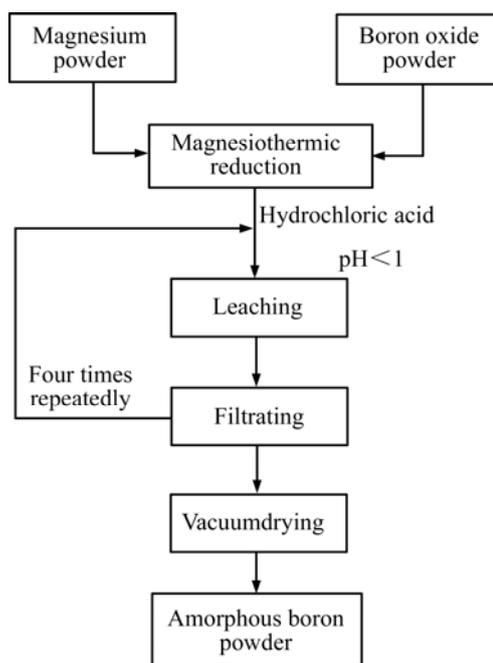
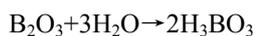
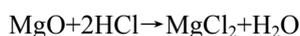


图1 制备无定形硼粉工艺流程图

Fig.1 Process flow of preparing amorphous boron powder

### 1.2 检测与表征

采用日本理学株式会社 D/MAX-rb 型 X 射线衍射仪分析还原产物的物相组成(2θ 范围为 20°~90°)。用欧美克公司 LS-800 激光粒度分析仪, 在超声波中用酒精分散硼粉后, 测定其粒径大小和分布。用美国 Micromeritics 公司 ASAP-2000 自动吸附仪, 以高纯氮(99.99%) 为吸附介质, 在 77.3 K 下进行氮吸附以测定硼粉的 BET 比表面积。用扫描电子显微镜(SSX-550) 观察还原产物及硼粉的微观结构及形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 还原过程对硼粉的影响

硼粉制备实际上包括两个过程, 即还原产物的获得和产物中可溶物的去除。在整个过程中, 还原过程是获得硼粉的最主要控制环节, 如果还原过程中生成大量酸不溶物(如  $x\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mg}_x\text{B}_y$ 、 $\text{B}_x\text{O}$ ), 必然会降低硼粉的纯度, 因此必须控制这些杂质的生成。镁热还原过程是一个放热量很大的自蔓延过程, 过高的温度不仅会增加杂质的生成, 还会引起炉温的失控。根据自蔓延体系绝热温度( $T_{ad}$ )的计算和起始反应温度的测定, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg 体系的起始反应温度高于 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和金属镁的熔点, 由此可知该反应为液-液反应机制<sup>[13]</sup>。为了有效控制和降低炉温, 应当适当增加 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的量并使

其处于过量状态,以降低体系的  $T_{ad}$  及减少不溶杂质的生成。图 2 所示为不同  $w(\text{B}_2\text{O}_3)/w(\text{Mg})$  化学计量配比(质量分数比)条件下得到的硼粉中硼与镁的含量。

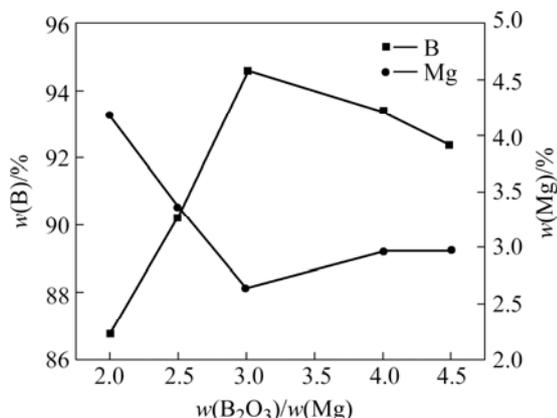


图 2  $w(\text{B}_2\text{O}_3)/w(\text{Mg})$  物料配比对硼粉中硼与镁含量的影响  
Fig.2 Effects of  $w(\text{B}_2\text{O}_3)/w(\text{Mg})$  ratio on B and Mg contents of boron powders

由图 2 可知,  $w(\text{B}_2\text{O}_3)/w(\text{Mg})$  配比对最终硼粉样品的纯度影响很大, 当  $w(\text{B}_2\text{O}_3)/w(\text{Mg})$  为 2.0 时, 硼粉中硼含量较低(86.8%), 镁含量很高(4.2%)。硼粉中硼含量随原料中  $\text{B}_2\text{O}_3$  量的增加而增大, 镁含量则相应降低。当  $w(\text{B}_2\text{O}_3)/w(\text{Mg})$  较小( $<2.5$ )时, 由于体系绝热温度过高( $>1700\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[13]</sup>, 生成的单质硼迅速与周围的金属镁发生反应, 其反应式可表示为

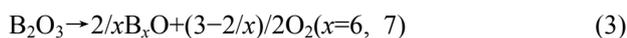


$$\Delta G^0 = -101\,000 + 20.17 T \quad (\text{J/mol})$$



$$\Delta G^0 = -116\,855 + 20.88 T \quad (\text{J/mol})$$

$\text{MgB}_x$  等酸不溶物的生成引起硼粉中硼含量的下降和镁含量的升高。此外, 过高的体系绝热温度使过量的  $\text{B}_2\text{O}_3$  发生分解, 生成低价态的酸不溶物  $\text{B}_x\text{O}$ <sup>[14-15]</sup>:



当  $w(\text{B}_2\text{O}_3)/w(\text{Mg})$  为 3.0 时, 体系绝热温度降低到  $1165\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[13]</sup>, 此时  $\text{MgB}_x$  等酸不溶物的生成大大减少, 因此制备的硼粉中硼含量升高, 达到 94.6%, 而镁含量则降低到 2.6%。当  $w(\text{B}_2\text{O}_3)/w(\text{Mg})$  超过 3.0 后, 硼含量又稍微降低, 镁含量相应升高, 这主要是由于  $w(\text{B}_2\text{O}_3)/w(\text{Mg})$  过大时, 虽然有效抑制了  $\text{MgB}_x$  的生成, 但大量过剩的  $\text{B}_2\text{O}_3$  与生成的  $\text{MgO}$  结合成  $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  和  $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  等酸较难溶物而降低了硼粉的硼含量, 增大了镁含量。由以上实验结果和分析

可知, 为了获得纯度较高的硼粉, 应适当降低体系  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Mg 的绝热温度, 使  $w(\text{B}_2\text{O}_3)/w(\text{Mg})$ (质量分数比)控制在 3.0。

## 2.2 还原产物的形貌及物相组成

不同  $w(\text{B}_2\text{O}_3)/w(\text{Mg})$  配比条件下得到的还原产物的 SEM 像如图 3 所示。

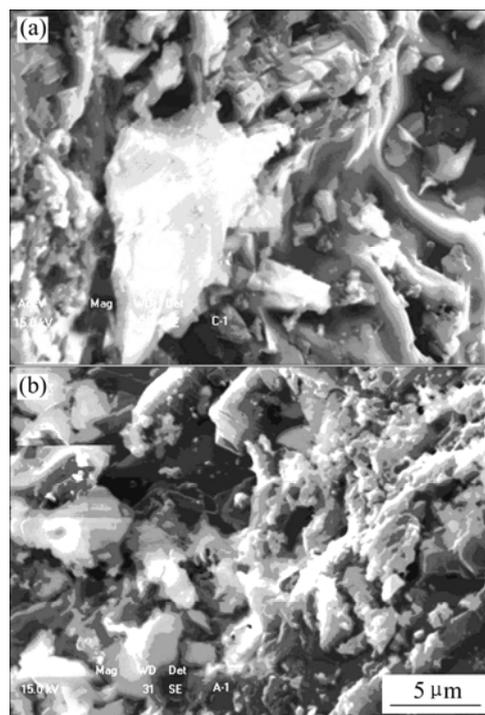


图 3 还原产物的 SEM 像  
Fig.3 SEM images of reductive products: (a)  $w(\text{B}_2\text{O}_3)/w(\text{Mg})=2.0$ ; (b)  $w(\text{B}_2\text{O}_3)/w(\text{Mg})=3.0$

可以看到, 当  $w(\text{B}_2\text{O}_3)/w(\text{Mg})$  较小时(图 3(a)), 由于体系的绝热温度很高( $>1700\text{ }^\circ\text{C}$ ), 反应非常剧烈, 还原产物出现了明显的分层现象, 可以看到蜂窝状的孔洞和孔隙。出现这些现象可以认为是以下原因所致: 1) 高温下剧烈的金属热还原反应使熔融体系产生易挥发的内生气源(如  $\text{B}_2\text{O}_3$  和 Mg 蒸汽), 引起冶金熔体的泡沫化, 最终形成空洞和孔隙; 2) 高温下熔融体系产生剧烈的湍流, 引起分层现象, 熔体中部分物质挥发后形成多孔状; 3) 高温下自蔓延反应是一个由物料外部向内部的传递过程, 这种空间的传递顺序也引起了燃烧反应后的分层现象; 4) 原料  $\text{B}_2\text{O}_3$  和镁以粉末状装入坩埚时存在的空隙在反应发生后也会呈现多孔状。

从图 3(b)可以看到, 当  $w(\text{B}_2\text{O}_3)/w(\text{Mg})$  增加到 3.0 时, 产物中看不到明显的分层、空洞和孔隙。这是由

于  $B_2O_3$  的大量过剩大大降低了体系的绝热温度及反应的剧烈程度, 减弱了熔体的泡沫化及湍流现象。

当  $w(B_2O_3)/w(Mg)$  为 3.0 时, 还原产物的 XRD 谱如图 4 所示。经过盐酸溶浸后, 还原产物的 XRD 谱如图 5 所示。

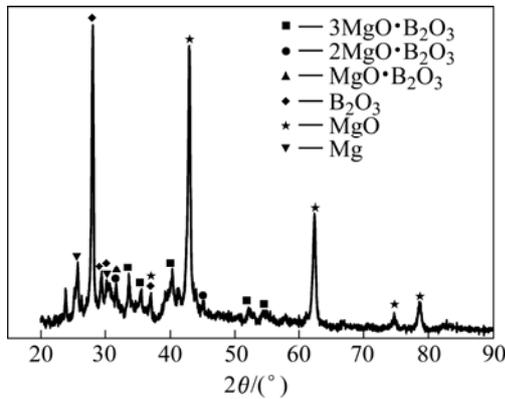


图 4 还原产物的 XRD 谱

Fig.4 XRD pattern of reductive products

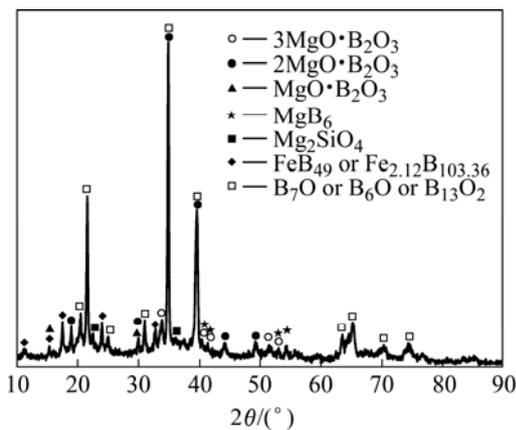


图 5 还原产物酸浸后的 XRD 谱

Fig.5 XRD pattern of reductive products after acid dissolution

从图 4 可见, 产物中的物相比较多, 存在过剩的  $B_2O_3$  相及少量还原产物  $MgO$ ; 部分剩余的  $B_2O_3$  与产物  $MgO$  结合成了  $3MgO \cdot B_2O_3$ 、 $2MgO \cdot B_2O_3$  和  $MgO \cdot B_2O_3$  等酸较难溶物。这对制备高纯度的硼粉是不利的, 应尽量避免  $B_2O_3$  与  $MgO$  进一步发生化合反应。还原产物中存在少量的金属镁。这说明即使  $B_2O_3$ - $Mg$  体系中  $B_2O_3$  过量, 仍有少量的金属镁不能完全反应。这是由于高温下  $B_2O_3$ - $Mg$  体系是一个高粘度的熔融体系, 部分金属镁被新生相  $MgO$  及单质硼包裹而不能与  $B_2O_3$  充分接触。

由图 5 可知, 盐酸溶浸后的产物中  $3MgO \cdot B_2O_3$ 、

$2MgO \cdot B_2O_3$  和  $MgO \cdot B_2O_3$  依然存在, 但比溶浸前大大减少。由此可知,  $xMgO \cdot B_2O_3$  为较难溶于盐酸的化合物。此外, 酸浸后的还原产物中出现了较多的  $B_7O(B_6O$  或  $B_{13}O_2)$  及少量的  $MgB_6$  杂相, 进一步证明了反应(3)和(4)在高温下的存在:



酸溶产物中出现的  $Mg_2SiO_4$  及  $FeB_{49}$  (或  $Fe_{2.12}B_{103.36}$ ) 则是原料带入的少量  $SiO_2$  和  $Fe_2O_3$  杂质所致, 杂质会发生下列反应:



通过以上分析可知, 为了获得纯度较高的硼粉, 镁热还原过程应同时严格控制原料中此类杂质的含量。

### 2.3 硼粉的粒度及形貌表征

本实验测定了硼粉的粒度大小、分布和形貌。由于不规则的硼粉比表面自由能大, 颗粒表面吸附性强, 易于发生团聚, 因此采用乙醇为分散剂在超声波中对硼粉进行分散, 然后利用激光粒度测试仪对硼含量为 94.6% 的硼粉样品进行粒径大小和分布的测定, 结果如图 6 所示。由图可知,  $d_{50}=2.38 \mu m$ 、 $d_{10}=0.80 \mu m$ 、 $d_{90}=4.00 \mu m$ , 制备的硼粉粒径比较大, 这可能是由于硼粉一次粒子之间结合成松软的团聚体, 激光粒度测试仪测定的是这些团聚体的等级粒径, 而不是硼粉一次粒子的实际粒径大小和分布。

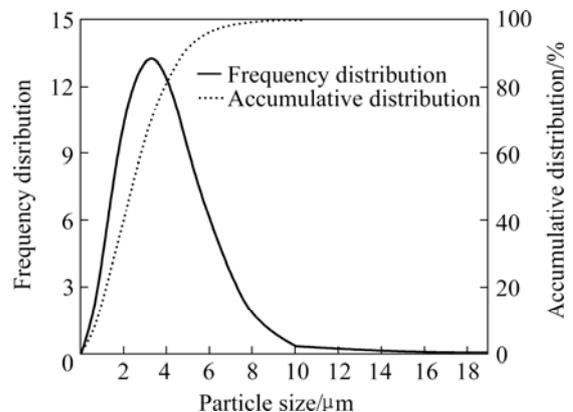


图 6 无定形硼粉的粒度分布

Fig.6 Particle size distribution of amorphous boron powders

为了更准确地测定硼粉粒径的大小, 对该样品的氮吸附等温曲线进行分析, 如图 7 所示。由图可知,

其氮吸附曲线走势与IV曲线相似<sup>[16]</sup>, 在  $p \cdot p_0^{-1} = 0.6$  时, 等温吸附曲线的斜率表现为吸附量随相对压力  $p \cdot p_0^{-1}$  的增加而增大。这是由于所制备的硼粉中存在少量孔隙, 在较高的压力下发生了毛细凝聚现象, 由 BET 法计算比表面积  $S_w = 8.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 。由于硼粉的有效密度为  $2.05 \text{ g/cm}^3$ <sup>[12]</sup>, 通过公式  $d = 6/(\rho \cdot S_w)$  可计算出硼粉的等效粒径  $d = 0.36 \text{ }\mu\text{m}$ 。比表面吸附仪测定的硼粉等效粒径值远小于激光粒度测试仪的测定值, 由此可知, 硼粉粒子发生了严重的团聚现象。

对分散后的硼粉进行扫描电镜(SEM)观察, 结果如图 8 所示。由图 8(a)可以看到, 由于各种相互作用

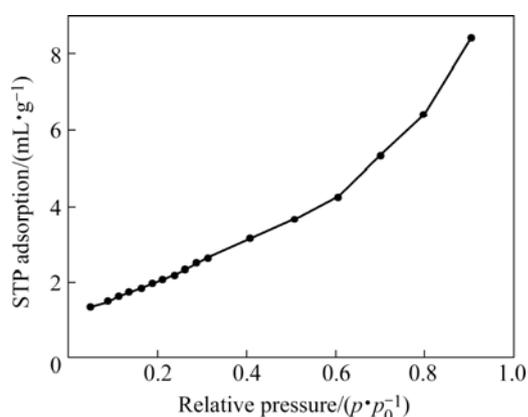


图 7 硼粉在 77.3 K 下的  $\text{N}_2$  吸附等温线

Fig.7 Adsorption isotherm of  $\text{N}_2$  on boron powders at 77.4 K

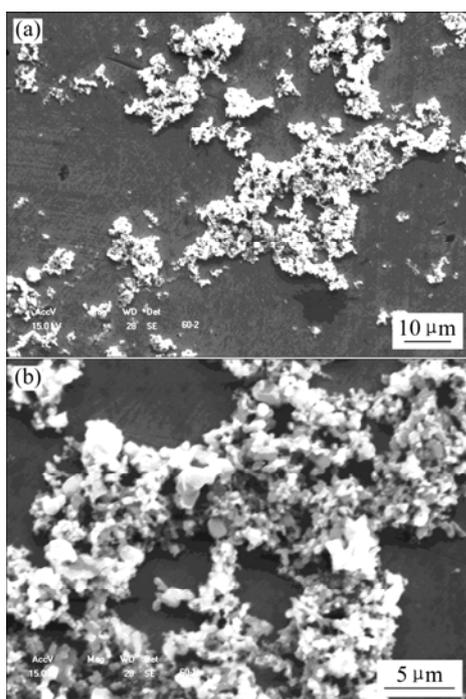


图 8 无定形硼粉的 SEM 像

Fig.8 SEM images of amorphous boron powders: (a) Dispersed boron powders; (b) Reunited boron powders

力的存在(主要表现为粒子间的长程作用力), 一次粒子间形成多孔、连续的蜂窝状并吸附在一起, 使硼粉粒子呈软团聚体形式存在。软团聚的出现是由于粒子间静电引力和范德华力的作用而使粒子聚集在一起, 这种软团聚是可逆的, 在超声波中团聚体会瓦解而解聚, 但是又会随着超声波的解除而重新产生团聚。可以看到由于大部分硼粉粒子经过超声波分散后又重新吸附在一起, 不能准确分辨出一次粒子的大小, 分散的大部分硼粉一次粒子直径很小 ( $< 1.0 \text{ }\mu\text{m}$ )。对扫描电镜像中的局部团聚态硼粉颗粒进行放大观察, 如图 8(b) 所示, 除团聚态的硼粉颗粒很难分辨外, 可以较清晰地观察到硼粉一次粒子的形貌和大小。硼粉一次粒子为不规则状。以上观察和分析结果表明, 本实验制备的硼粉为不规则的超微细粉体。

### 3 结论

1) 采用金属镁热还原  $\text{B}_2\text{O}_3$  法制备出了无定形硼粉, 为了得到纯度较高的粉体, 应当控制  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Mg 体系中原料配比  $w(\text{B}_2\text{O}_3)/w(\text{Mg})$  为 3.0, 此时制备的无定形硼粉硼含量可达到 94.6%。

2) 高温下金属镁热还原  $\text{B}_2\text{O}_3$  的还原产物中存在  $\text{B}_7\text{O}$  ( $\text{B}_6\text{O}$  或  $\text{B}_{13}\text{O}_2$ )、 $\text{MgB}_x$  等酸不溶杂质, 产物中生成的  $\text{MgO}$  与过量的  $\text{B}_2\text{O}_3$  结合成  $x\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  等酸较难溶物, 同时原料中的硅、铁最终与硼形成不溶物残留在无定形硼粉中并影响硼粉的纯度。

3) 由于无定形硼粉粒子间的作用力, 硼粉一次粒子间团聚现象严重。用静态表面吸附仪测定出硼粉一次粒子的比表面积为  $8.2 \text{ m}^2/\text{g}$ , 有效粒径为  $0.36 \text{ }\mu\text{m}$ 。经过扫描电镜观察和分析, 硼粉呈不规则状颗粒, 粒径小于  $1.0 \text{ }\mu\text{m}$ , 可视为超微细硼粉。

### REFERENCES

- [1] Yi H C. Review of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of powder-compacted materials[J]. J Mater Sci, 1990, 25: 1159-1168.
- [2] 蔡少华, 黄坤耀, 张玉容. 元素无机化学[M]. 广州: 中山大学出版社, 2000.  
CAI Shao-hua, HUANG Kun-yao, ZHANG Yu-rong. Inorganic chemistry of elements[M]. Guangzhou: Sun Yat-sen University Press, 2000.
- [3] 庞爱民, 郑剑, 肖金武. 硼粉在冲压发动机补燃室中可燃性研究[J]. 含能材料, 2004, 12(Z1): 379-383.  
PANG Ai-min, ZHENG Jian, XIAO Jin-wu. Investigation into the feasibility of boron powder burning in the second combustor

- of ducted rocket motor[J]. *Energetic Materials*, 2004, 12(Z1): 379-383.
- [4] 唐汉祥, 陈江, 吴倩, 李洪旭, 周明川. 硼粉改性对推进剂工艺性能的影响[J]. *含能材料*, 2005, 13(2): 69-73.  
TANG Han-xiang, CHEN Jiang, WU Qian, LI Hong-xu, ZHOU Ming-chuan. Effect of modified boron powder on propellant processing characteristics[J]. *Energetic Materials*, 2005, 13(2): 69-73.
- [5] 庞维强, 张教强, 张琼方, 胡松启, 国际英. 硼粉的包覆及含包覆硼推进剂燃烧残渣成分分析[J]. *固体火箭技术*, 2006, 29(3): 204-207.  
PANG Wei-qiang, ZHANG Jiao-qiang, ZHANG Qiong-fang, HU Song-qi, GUO Ji-ying. Coating of boron particles and combustion residue analysis of boron-based solid propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2006, 29(3): 204-207.
- [6] Wang P, Orimo S, Fujii H. Characterization of hydrogenated amorphous boron by a combination of infrared absorption spectroscopy and thermal analyses[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 359(1/2): L1-L3.
- [7] Abu-Hamed T, Karni J, Epstein M. The use of boron for thermochemical storage and distribution of solar energy[J]. *Solar Energy*, 2007, 81(1): 93-101.
- [8] 黄菊林. 金属镁热还原制备非晶硼粉的研究[J]. *矿冶*, 1996, 3(5): 67-71.  
HUANG Ju-lin. Study on preparation of amorphous boron powder by heating reduction with magnesium[J]. *Mining & Metallurgy*, 1996, 3(5): 67-71.
- [9] 冉启培, 姚 巍, 郑家学, 杨子怀. 硼化物的制造与应用[M]. 大连: 辽宁科学出版社, 1985.  
RAN Qi-pei, YAO Yue, ZHENG Jia-xue, YANG Zi-huai. Preparation and application of boride[M]. Dalian: Liaoning Science Press, 1985.
- [10] 宋明志, 安 慧, 赵 军. 熔盐电解法制备元素硼粉[J]. *辽宁化工*, 2004, 33(8): 469-470.  
SONG Ming-zhi, AN Hui, ZHAO Jun. Preparation of boron by molten-salt electrolysis[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2004, 33(8): 469-470.
- [11] 豆志河, 张延安, 王艳利. 自蔓延冶金法制备硼粉的基础研究[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2005, 26(1): 63-66.  
DOU Zhi-he, ZHANG Ting-an, WANG Yan-li. Primary research on preparation of boron powder by self-propagating high-temperature synthesis with a stage of metallurgy[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2005, 26(1): 63-66.
- [12] 伍继君. 超细无定形硼粉的制备与研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2004.  
WU Ji-jun. Preparation and study of ultra fine amorphous boron powder[D]. Shenyang: Northeastern University, 2004.
- [13] 伍继君, 张广立, 郭丽芬, 潘波涛. 镁热还原法制备无定形硼粉绝热温度的计算与动力学研究[J]. *材料与冶金学报*, 2004, 3(1): 46-50.  
WU Ji-jun, ZHANG Guang-li, Guo Li-fen, PAN Bo-tao. Calculation of adiabatic temperature and study on kinetics of preparation of amorphous boron powder by heating reduction with magnesium[J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2004, 3(1): 46-50.
- [14] Wang Y Q, Duan X F, Cao L M, Li G, Wang W K. Application of energy-filtering transmission electron microscopy to characterize amorphous boron nanowires[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 244: 123-128.
- [15] Shalamberidze S O, Kalandadze G I, Khulelidze D E, Tsursumia B D. Production of  $\alpha$ -rhombohedral boron by amorphous boron crystallization[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, 154(1): 199-203.
- [16] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, Moscou L, Pierotti R A, Rouquerol J, Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. *Pure Appl Chem*, 1985, 57(4): 603-619.

(编辑 何学锋)