

文章编号:1006-9941(2023)07-0654-08

静电喷雾法制备纳米 B/F₂₆₀₂ 复合微球

董晨¹,王毅¹,宋小兰²,程志鹏³,安崇伟²

(1. 中北大学 材料科学与工程学院,山西 太原 030051; 2. 中北大学 环境与安全工程学院,山西 太原 030051; 3. 淮阴师范学院,化学化工学院,江苏 淮安 223300)

摘要: 为了克服纳米硼粉易团聚、易氧化、燃烧性能差等问题,以氟橡胶(F₂₆₀₂)为黏结剂,采用静电喷雾法制备多种不同工艺参数的纳米硼/F₂₆₀₂复合微球,通过正交实验优化复合微球的制备工艺,寻找能使微球粒径均匀、形貌圆整的最佳制备工艺条件。采用扫描电子显微镜、X射线衍射仪、红外光谱、热重分析等表征了复合微球的形貌、结构以及热性能。结果表明最佳制备工艺条件为溶液浓度7%,F₂₆₀₂与硼粉质量比3.5%,工作电压18 kV,工作速率1 mL·h⁻¹;制备的纳米硼/F₂₆₀₂复合微球间分散性好,改善了纳米硼粉的严重团聚现象;原料纳米硼粉上出现的硼酸峰并未出现在复合微球上,说明静电喷雾法制备的复合微球能有效防止纳米硼粉表面被氧化;与原料纳米硼粉相比,复合微球的氧化增重提高了22.98%,与氧气的反应程度更深,硼能量释放更彻底。

关键词: 静电喷雾法;纳米 B/F₂₆₀₂;正交实验;复合微球

中图分类号: Tj55;TQ128

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023061

0 引言

硼(B)粉作为一种高能金属燃料,相较于其它常见的金属粉如镁、铝以及单分子炸药如六硝基六杂异伍兹烷(CL-20)、三硝基甲苯(TNT)等具有更高的体积热值和质量热值^[1-2],是固体推进剂,尤其是固体火箭冲压发动机富燃料推进剂的理想金属燃烧剂^[3]。然而由于纳米硼粉表面能高、在存储过程中容易氧化并吸收空气中的水分在表面形成一层致密的氧化层,导致其在实际加工和使用过程中存在极易团聚、点火温度高、燃烧效率低等问题^[4-7],极大地限制了纳米硼粉在富燃推进剂中的应用。

研究表明,将含氟聚合物应用到纳米硼粉的改性是一条有效的途径^[8]。含氟聚合物中含有大量强电负性的氟,能够与硼粉表面以及燃烧过程中产生的氧化

层发生反应从而促进氧化层的脱落,使得内部的硼颗粒与空气接触难度降低^[9],从而改善纳米硼粉的燃烧性能。杨洪涛等^[10]通过溶剂挥发法制备了多种硼/含氟高聚物复合薄膜,研究发现其中聚偏氟乙烯(PVDF)及氟橡胶(Viton)能有效改善硼粉的活性而聚四氟乙烯(PTFE)由于和硼粉混合效果不佳并导致了硼粉的团聚反而降低了活性。Venu等^[11]利用PVDF以及Viton对硼粉进行包覆处理,结果表明2种含氟聚合物都能不同程度上改善硼粉的氧化燃烧特性。Liu等^[12]利用相分离法制备了VitonA包覆硼颗粒,由于VitonA包覆层的存在,硼粉的点火燃烧和工艺性能均得到了提高。这些研究都表明含氟高聚物的应用可以有效改善纳米硼粉的性能,但传统的溶剂挥发法及相分离法制备的复合颗粒粒径均匀度有限,形貌不规整,甚至还会加剧纳米硼粉的团聚。

静电喷雾法是一种利用高压电场将前驱体溶液雾化的方法^[13-14],由于在整个制备过程中液滴都受到库伦斥力的作用而不容易发生凝聚,所以制备出的微球粒径均匀,分散性好^[15-16]。不仅如此,微球的形貌、功能、结构等还可通过改变实验过程中的工艺参数而实现差异化调控^[17-18]。但是目前,国内外对于利用静电喷雾法改性纳米硼粉的报道很少,尤其是利用正交实

收稿日期:2023-03-27;修回日期:2023-05-20

网络出版日期:2023-06-09

基金项目:武器装备预研基金(No. 6140656020201),江苏省自然科学基金(BK20211369)

作者简介:董晨(1998-),女,硕士研究生,从事含能材料改性研究。e-mail:dc19980322@163.com

通信联系人:王毅(1980-),男,副教授,从事火炸药微纳化研究。e-mail:wangyi528528@nuc.edu.cn

引用本文:董晨,王毅,宋小兰,等.静电喷雾法制备纳米B/F₂₆₀₂复合微球[J].含能材料,2023,31(7):654-661.DONG Chen, WANG Yi, SONG Xiao-lan, et al. Preparation of Nano-B/F₂₆₀₂ Composite Microsphere by Electrostatic Spraying Technology[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(7):654-661.

验优化改性纳米硼粉制备工艺的报道。

因此,本研究以F₂₆₀₂为黏结剂,利用静电喷雾法制备纳米硼/F₂₆₀₂复合微球,通过正交表科学地设计不同工艺参数的静电喷雾实验方案,选取粒径均匀度、球形度为衡量实验结果的特征量,统计实验结果并通过正交实验极差分析法分析计算能使微球粒径均匀,形貌圆整的最佳制备工艺参数,并对纳米硼/F₂₆₀₂复合微球与原料纳米硼粉进行表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

原料与试剂:无定型纳米硼粉, $d_{50}=50$ nm,阿拉丁有限公司;3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550), $>80\%$,麦克林有限公司;乙醇,分析纯,麦克林有限公司;丙酮,分析纯,麦克林有限公司;氟橡胶,分析纯,东莞市宝聚莱塑胶原料有限公司氟材料部。

仪器:TYD01-01型注射泵,保定雷弗流体科技有限公司;DW-P303型高压电源,天津东文电源有限公司;TESCAN MIRA3型扫描电子显微镜;Perkin Elmer STA-8000型热重分析仪,珀金埃尔默仪器(上海)有限公司;Empyrean型X射线衍射仪,荷兰帕纳科公司; Nicolet Nexus 470型傅里叶红外光谱仪,美国热电公司;BT-1600型图像粒度分析系统,丹东百特科技有限公司。

1.2 纳米硼粉的改性

由于静电喷雾法制备纳米硼/F₂₆₀₂复合微球的首要条件是纳米硼粉在前驱体溶液中能稳定悬浮,但纳米硼粉由于密度大、比表面积大很容易团聚并沉降,很难均匀分散在丙酮溶液中^[19]。因此本研究利用KH-550对硼粉表面进行改性。首先将0.5 g KH-550添加到20 mL乙醇与水的混合溶液中,超声30 min再在常温中静置6 h。然后加入1 g纳米硼粉,磁力搅拌12 h。最后将溶液放入50℃的水浴烘箱中,待乙醇与水完全挥发后制得KH-550改性过的硼粉。为检验改性效果,将等量的原料纳米硼粉与KH-550改性的纳米硼粉加入到10 mL含F₂₆₀₂的丙酮溶液中,结果如图1所示。原料纳米硼粉在1~2 min内发生沉降(图1a),而改性的纳米硼粉可以长时间均匀分散在含F₂₆₀₂的丙酮溶液中(图1b)。

1.3 前驱体溶液及样品的制备

静电喷雾法制备纳米硼/F₂₆₀₂复合微球的形貌及粒径受众多因素的影响。其中包括前驱体溶液浓度、黏结剂含量、电导率等内在因素以及外加电压、推进速

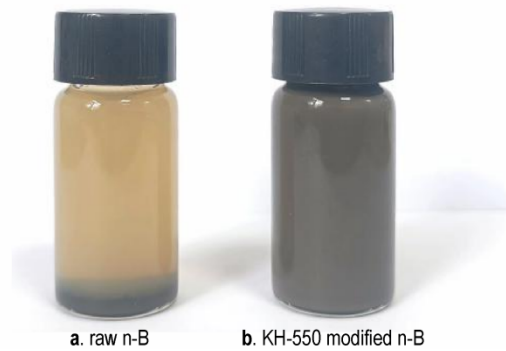


图1 纳米硼粉在前驱体溶液中的分散性照片

Fig.1 Dispersion photos of n-B powder in precursor solution

率、针头内径、针头与接收板间距离、环境温度等外在因素。为利用正交实验优化静电喷雾法制备纳米硼/F₂₆₀₂复合微球的工艺参数,优先选取溶液浓度、F₂₆₀₂含量、工作电压以及推进速率这4个对复合微球形貌及粒径影响较大的因素作为研究对象,每种因素选取3种水平,如表1所示。

根据因素数和水平数选择合适的正交表并根据正交表设计9组不同的实验方案,如表2所示。按表2所示配比将适量F₂₆₀₂溶解在丙酮溶液中,待确保F₂₆₀₂完全溶解后,再加入相应含量的改性纳米硼粉,超声3 h并磁力搅拌6 h再静置12 h备用。用针管抽取1 mL制备的前驱体溶液,固定在静电喷雾推进装置上。针头与接收板间的距离固定为13 cm,设置好相应的工

表1 正交因素水平表

Table 1 Orthogonal factor level table

horizontal	A/%	B/%	C/kV	D/mL·h ⁻¹
1	5	2	14	1
2	7	3.5	18	3
3	9	5	20	5

Note: A is solution concentration, B is mass ratio of F₂₆₀₂ to n-B powder, C is working voltage, D is propulsion rate.

表2 正交实验表

Table 2 Orthogonal experiment table

samples	A	B	C	D	test plan
1 [#]	1	1	1	1	A ₁ B ₁ C ₁ D ₁
2 [#]	1	2	2	2	A ₁ B ₂ C ₂ D ₂
3 [#]	1	3	3	3	A ₁ B ₃ C ₃ D ₃
4 [#]	2	1	2	3	A ₂ B ₁ C ₂ D ₃
5 [#]	2	2	3	1	A ₂ B ₂ C ₃ D ₁
6 [#]	2	3	1	2	A ₂ B ₃ C ₁ D ₂
7 [#]	3	1	3	2	A ₃ B ₁ C ₃ D ₂
8 [#]	3	2	1	3	A ₃ B ₂ C ₁ D ₃
9 [#]	3	3	2	1	A ₃ B ₃ C ₂ D ₁

作电压和推进速率,接通电源,按照正交实验方案依次制备出1[#]~9[#]共9组纳米硼/F₂₆₀₂复合微球。静电喷雾装置示意图如图2所示。

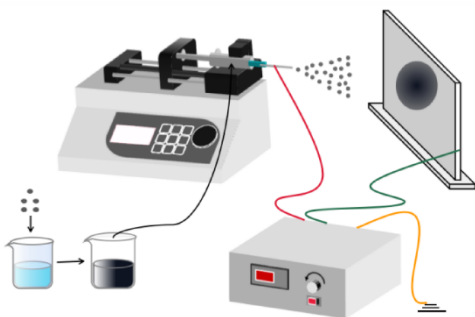


图2 静电喷雾装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of electrostatic spraying device

1.4 纳米硼/F₂₆₀₂复合微球的表征

采用扫描电子显微镜(SEM)及BT-1600图像粒度分析系统对最佳制备工艺样品(5[#])的形貌及球形度进行分析;采用X射线粉末衍射仪(XRD)以及红外光谱仪(IR)对5[#]样品的组成与结构进行分析,其中XRD设定扫描角度范围为0°~60°,扫描速度为5°·min⁻¹;采用热重分析仪(TG)对5[#]样品的热分解性能进行分析,升温速率设定为10 K·min⁻¹。

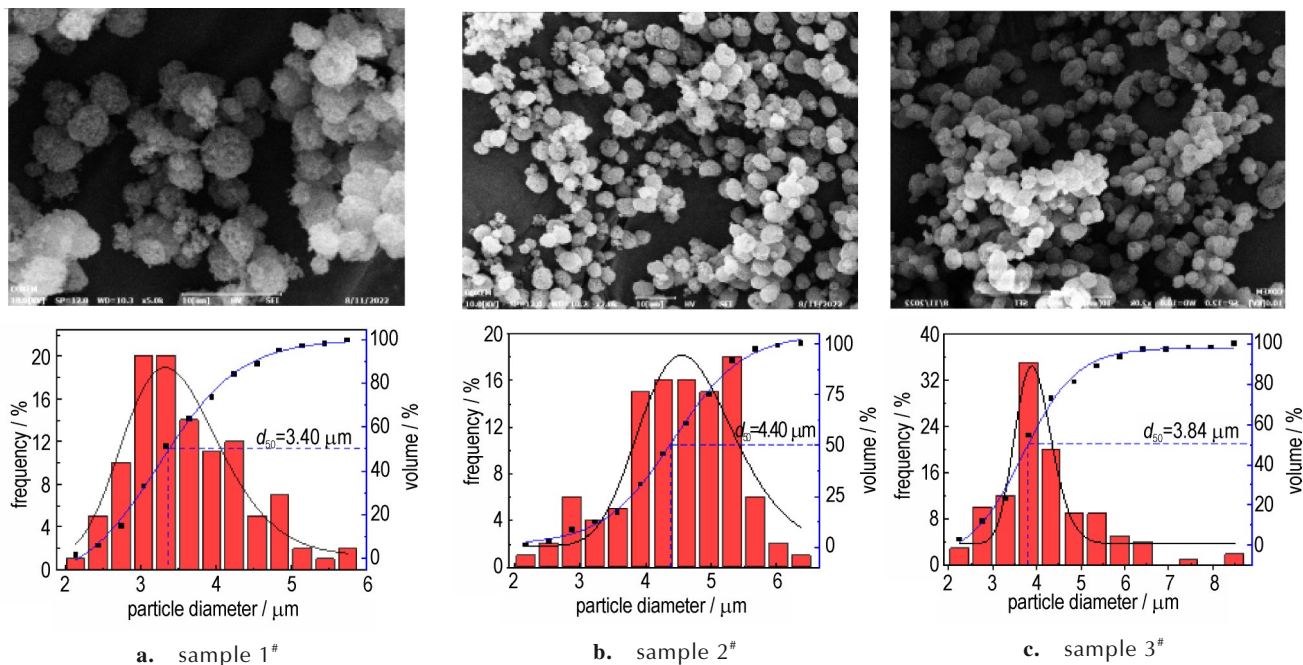
2 结果与讨论

2.1 纳米硼/F₂₆₀₂复合微球的形貌与粒径分析

利用扫描电子显微镜对1[#]~9[#]样品的形貌进行分析,并统计了微球粒径分布,结果如图3所示。

由图3a,3f,3g可以看出,样品1[#],6[#]和7[#]的形貌存有重大缺陷。样品1[#]虽有部分微球,但大多数不规整且互相粘连,团聚现象较严重(图3a)。分析认为这是由于前驱体溶液浓度太低(5%),导致静电喷雾过程中微小液滴到达接收板时丙酮未完全挥发,未完全挥发的丙酮将少数微球重新溶解而发生粘连^[18]。而样品6[#]大多数产物中心凹陷,内部结构坍塌,呈碗状结构(图3f),分析认为这是最高的F₂₆₀₂含量(与硼质量比为5%)、最小的工作电压(14kV)以及较快的推进速率(3 mL·h⁻¹)综合影响的效果,这三种参数都有利于形成大粒径产物。图3f中粒径分布图显示产物粒径分布在2~11 μm,中位粒径为5.42 μm也证实了这一点。产物粒径变大后,液滴内部的丙酮溶剂相对表面难以挥发,导致液滴内外形成浓度梯度^[20],纳米硼颗粒就会朝着外部迁移,致使产物中心凹陷,结构坍塌。7[#]样品的形貌不规整,粒径差异过大(图3g)。图3g中的粒径分布图显示产物最小粒径仅有0.87 μm,最大粒径则达到11.77 μm。这些小微球分布在大微球四周,被称为“卫星微球”^[20],这是由于射流过程中液滴的无规则鞭动造成。

图3c,3h中可以看出,样品3[#]和8[#]大多数产物呈现为椭球形且存有少数大尺寸微粒。其中图3c中粒径分布图显示3[#]样品的产物粒径分布在2 μm~9 μm之间,粒径分布较宽。3h中粒径分布图显示8[#]样品少数产物粒径大于10 μm。分析认为不管是3[#]样品高的F₂₆₀₂含量(与硼粉质量比为5%),还是8[#]样品高的溶液



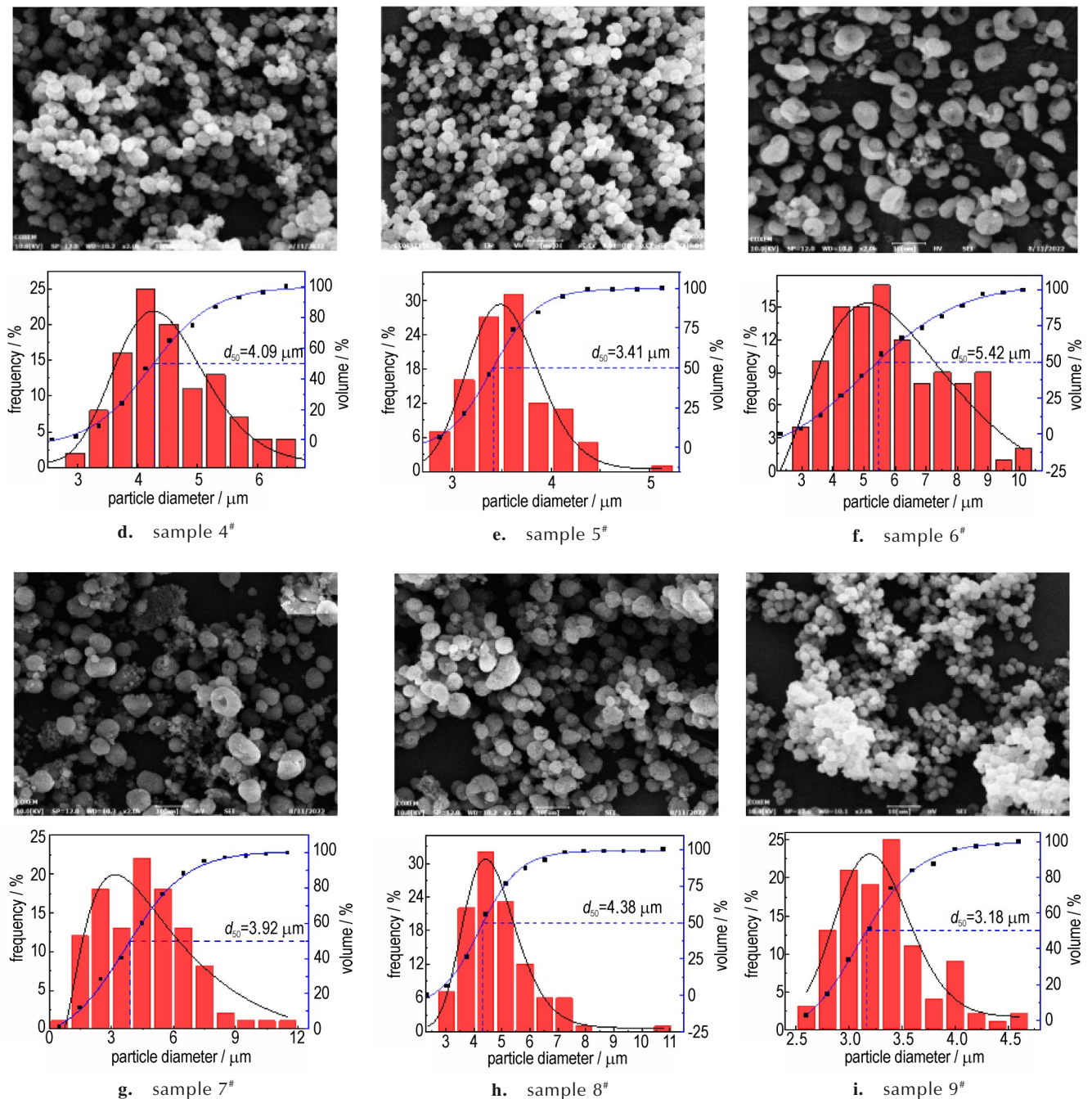


图3 不同纳米硼/F₂₆₀₂复合微球的SEM图及粒径分布图

Fig.3 SEM and particle size distribution of 1[#]-9[#] samples

浓度(9%),都导致了聚合物分子链能黏结的硼粉数量增多,黏结概率增大,产物尺寸变大。

图3b中可以看出,2[#]样品大部分产物呈球状,但仍有部分纳米硼粉颗粒碎片散落,类似于1[#]样品,这是由于前驱体溶液浓度过低(5%)导致聚合物溶液分子链缠结程度不够,微球容易破裂为碎片。

由图3d,3e,3i可以看出,样品4[#],5[#],9[#]的形貌规整,球形度较高,菱角较少,几乎没有缺陷。其中5[#]样

品的分散性最好,4[#]和9[#]样品分散性较差。对比图3d,3e,3i的粒径分布图可发现4[#]样品粒径分布最宽,5[#]和9[#]样品都相对较窄。

2.2 正交试验极差分析

复合微球的粒径分布是否均匀,形貌是否规整对其氧化、点火、燃烧特性以及均匀装药都有较大影响^[21]。形貌尺寸可控、粒径分布均一是复合微球制备的首要条件^[22]。不均一的粒径分布很容易导致燃烧

的不均匀现象^[23],进而影响推进剂的可控燃烧。复合微球的形状对推进剂药浆流变性影响较大。球形微球的比表面积小、运动阻力小、抗结块能力好^[24],应用到推进剂中可以提高推进剂的装填密度同时减小推进剂药浆的粘度,极大地改善工艺性能。另一方面,球形度差,即微球间粘连、纳米硼粉碎片较多的复合微球的燃烧性能较原料纳米硼粉改善不大^[23]。球形度好的复合微球能够依靠自身结构的优势在内部积聚化学能,减小热量的损耗来实现自持燃烧。

所以以粒径均匀度、球形度为衡量实验结果的特征量,通过正交实验极差分析计算复合微球形态圆整,分布均匀的最佳制备工艺条件^[25]。粒径分布均匀程度选用 $D_{50} \pm 0.6 \mu\text{m}$ 的微球数量比总微球数量来表示,球形度通过 BT-1600 图像粒度分析系统得出,结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,5#样品球形度最高、粒径最均匀,6#和 7#样品球形度最差。与扫描电镜图片分析结果基本保持一致。

由表 4 可以得出 $D_1C_2B_2A_2$ 条件下制得的样品粒径分布最均匀,由表 5 可以得出 $C_2D_1B_2A_3$ 条件下制得的样品球形度最高。可以发现在不同指标下,只有溶液

表 3 粒径均匀度及球形度数据

Table 3 Particle size uniformity and sphericity data

samples	particle size uniformity	sphericity
1#	0.564	0.781
2#	0.546	0.846
3#	0.509	0.753
4#	0.536	0.874
5#	0.882	0.913
6#	0.255	0.709
7#	0.218	0.794
8#	0.473	0.832
9#	0.846	0.908

表 4 以粒径分布均匀度为指标的极差分析表

Table 4 Range analysis table based on particle size distribution uniformity

	K_1	K_2	K_3	k_1	k_2	k_3	R
A	1.619	1.673	1.537	0.540	0.558	0.512	0.046
B	1.318	1.901	1.610	0.440	0.634	0.573	0.194
C	1.292	1.928	1.609	0.431	0.643	0.536	0.212
D	2.292	1.019	1.518	0.764	0.340	0.506	0.424
primary and secondary relationship	DCBA						
optimal combination	$D_1C_2B_2A_2$						

表 5 以球形度为指标的极差分析表

Table 5 Range analysis table based on sphericity

	K_1	K_2	K_3	k_1	k_2	k_3	R
A	2.380	2.496	2.534	0.793	0.832	0.845	0.052
B	2.449	2.591	2.370	0.816	0.864	0.790	0.074
C	2.322	2.628	2.460	0.774	0.876	0.820	0.102
D	2.602	2.349	2.459	0.867	0.783	0.820	0.084
primary and secondary relationship	CDBA						
optimal combination	$C_2D_1B_2A_3$						

浓度有区别,但极差分析结果显示溶液浓度是处于末位的次要因素,对实验结果的影响很小。考虑到溶液浓度过高时针头更容易出现堵塞的情况,所以选取最佳制备工艺为 $D_1C_2B_2A_2$ (溶液浓度 7%, F_{2602} 与硼粉质量比 3.5%,工作电压 18 kV,工作速率 $1 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$)。恰巧为 5#样品的工艺条件,这表明 5#样品即为最佳制备工艺条件下制得的纳米硼/ F_{2602} 复合微球。

2.3 纳米硼/ F_{2602} 复合微球结构与性能分析

利用扫描电子显微镜观察最佳制备工艺条件的纳米硼/ F_{2602} 复合微球(5#样品)和原料纳米硼粉的形貌,结果如图 4 所示。从图 4a 可以看出原料纳米硼粉形貌不规整,粒径不均匀,微粒间团聚现象严重。从图 4b 可以看出经静电喷雾法制备的 5#样品形貌圆整,粒径均匀,单个微球由许多纳米硼颗粒通过 F_{2602} 黏结剂紧密结合形成。微球为多孔结构且微球间分散性好,明显改善了纳米硼粉的严重团聚现象。

利用 X 射线衍射仪对原料纳米硼粉和 5#样品进行分析表征,结果如图 5 所示。与标准卡片 JPCDS: 80-0322 相对比可以发现,原料纳米硼上出现两个标准卡上没有的强峰,这两组强峰均来自于 $B(\text{OH})_3$ 。这表明原料纳米硼粉表面被氧化,存在氧化层。5#样品的主要成分仍是纳米硼粉,静电喷雾过程中并没有发生化学反应,纳米硼粉间仅为物理黏结。由于 F_{2602} 和 KH-550 的包裹导致纳米硼粉的特征衍射峰强度变弱。同时可以发现原料硼粉上的强 $B(\text{OH})_3$ 峰并没有出现在 5#样品上,5#样品表面没有氧化层存在,这表明利用静电喷雾法制备的样品可以有效避免纳米硼粉被氧化。

为探究静电喷雾前后样品的组分,采用红外光谱表征了 5#样品和原料纳米硼粉,结果如图 6 所示。原料纳米硼粉在波长 3206, 1440, 1193 cm^{-1} 处均存在吸收峰,与标准图谱对比发现,这三处吸收峰均来自硼酸^[26]。这表明原料纳米硼粉表面被氧化。5#样品在波长 3418, 2921, 1621, 1386, 1335, 1041, 848 cm^{-1} 处

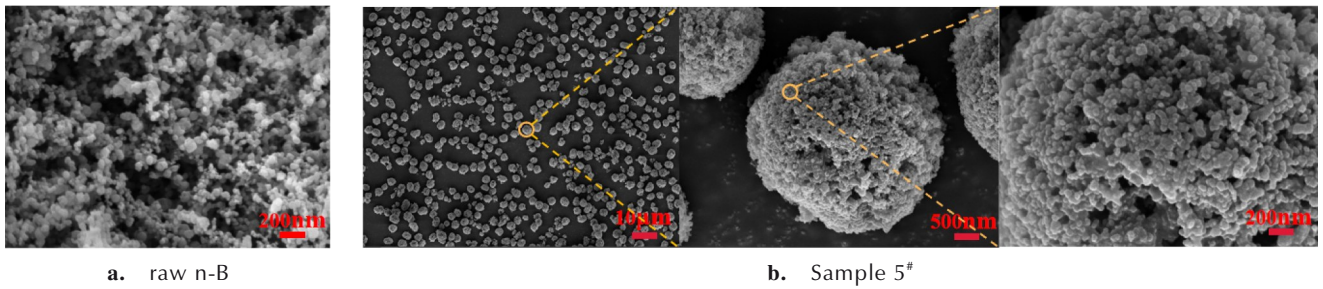


图4 原料纳米硼粉及5#样品的SEM图

Fig.4 SEM images of raw n-B and sample 5#

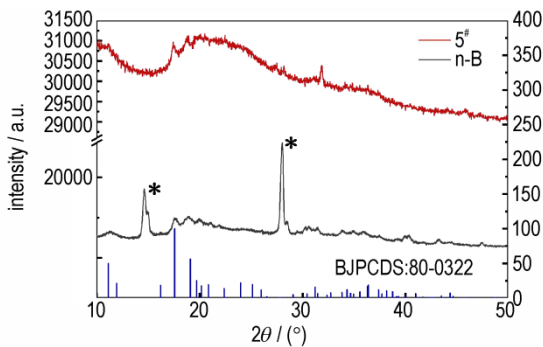


图5 原料纳米硼粉及5#样品的XRD衍射图谱

Fig.5 XRD diffraction patterns of sample 5# and raw n-B

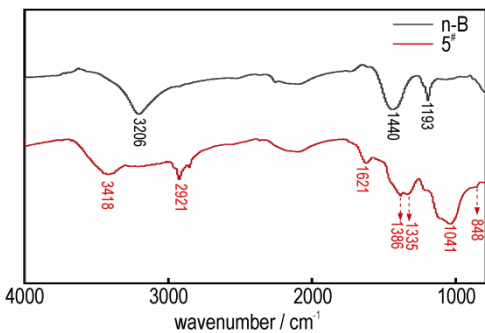


图6 原料纳米硼粉及5#样品的IR图谱

Fig.6 IR spectra of raw n-B and sample 5#

出现吸收峰。其中波长 1335 cm^{-1} 处对应 $-\text{CF}_2$ 的吸收峰, $1386, 848\text{ cm}^{-1}$ 处对应 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 的吸收峰^[18], 这三处吸收峰证明了静电喷雾后5#样品中存在 F_{2602} 。 3418 cm^{-1} 处对应 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动, 2921 cm^{-1} 处对应 $\text{C}-\text{H}$ 的反对称伸缩振动, 1621 cm^{-1} 处对应 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动, 1041 cm^{-1} 处对应 $\text{Si}-\text{O}$ 的振动, 四处吸收峰证明了5#样品中存在 $\text{KH}-550$ 。此外, 原料纳米硼中的硼酸吸收峰并没有显示在5#样品中, 这表明5#样品表面没有氧化层, 静电喷雾后的5#样品能有效防止纳米硼粉被氧化, 与XRD图谱得出的结论一致。

对原料纳米硼粉和5#样品进行热重分析, 结果如图7所示。从图7a可以看出原料纳米硼粉在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 开

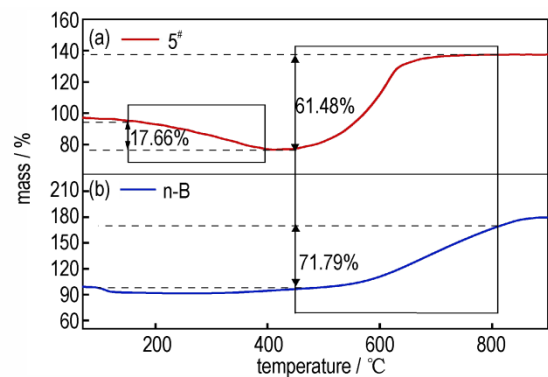


图7 原料纳米硼粉及5#样品的热重曲线

Fig.7 Thermogravimetric curves of raw n-B and 5# sample

始有一个微小的失重区间, 这可能是由于原料纳米硼粉表面吸附的杂质与水分挥发所致。从图7b中可以看出5#样品在 $178\text{ }^\circ\text{C}$ 开始缓慢失重, 到 $414\text{ }^\circ\text{C}$ 时失重结束。此过程归因于复合微球中 F_{2602} 及 $\text{KH}-550$ 在氧气气氛中被氧化分解, 也表明 F_{2602} 及 $\text{KH}-550$ 不参与后续硼粉与氧气的反应。图7显示持续升温至 $466\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 原料纳米硼粉及5#样品均因硼粉与氧气反应生成硼化物而出现明显增重现象。到 $814\text{ }^\circ\text{C}$ 时明显增重结束。此时原料纳米硼粉仍出现很小范围的缓慢增重, 而5#样品曲线完全平缓。这表明5#样品相较于原料纳米硼粉来说反应速度更快、效率更高^[27]。在这个过程中原料纳米硼粉增重 71.79% , 而5#样品增重 61.48% , 显然复合微球的增重量低于原料纳米硼粉, 这是由于复合微球样品中硼含量降低所致。将复合微球中的硼质量归一化处理, 用实际增重量除以复合微球中硼质量分数 64.87% , 得出5#样品增重 94.77% , 比原料纳米硼粉增重高出 22.98% 。这表明将纳米硼粉团聚为复合微球后与氧气的反应程度更深, 硼能量释放更彻底。一方面这归因于静电喷雾法制备的微球为多孔结构, 外部氧气进入微球内部变得更加容易, 独特的结构也有利于保持热量来加热自身而不是耗损在外部空气中^[23]。另一方面 F_{2602} 在燃烧过程中释放的

HF会与后续硼粉反应过程中产生的氧化层反应,同样利于外部氧气的进入。最终共同促进了复合微球热性能的提升。

3 结论

(1)采用静电喷雾法制备纳米硼/ F_{2602} 复合微球。以粒径均匀度、球形度为指标计算出溶液浓度7%, F_{2602} 与硼粉质量比3.5%,工作电压18 kV,工作速率 $1\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 时制备的微球形貌规整度最高、粒径分布最均匀。

(2)静电喷雾法制备的复合微球为多孔结构,微球间分散性好,有效改善了原料纳米硼粉的严重团聚现象。复合微球表面没有氧化层存在,KH-550以及 F_{2602} 的加入有效阻止了复合微球中的纳米硼粉被氧化。

(3)纳米硼/ F_{2602} 复合微球与氧气反应的增重量相较于原料纳米硼粉高出22.98%,纳米硼粉团聚为微球后与空气的反应程度更深,效率更高,更有利于硼能量的彻底释放。

参考文献:

- [1] 陈超,王英红,潘匡志,等.硼粉热特性研究[J].固体火箭技术,2009,32(6):663-666.
CHEN Chao, WANG Ying-hong, PAN Kuang-zhi, et al. Thermal-characteristic research of boron [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2009, 32(6): 663-666.
- [2] HUANG Z J, WU Q Y, LI X, et al. Synthesis and characterization of nano-sized boron powder prepared by plasmatorch [J]. *Plasma Science and Technology*, 2010, 12(5): 577-580.
- [3] 杨洪涛,李艳春,成一. B/ Fe_2O_3 /NC复合物的制备及其对HTPB/AP推进剂性能的影响[J].火炸药学报,2017,40(2):88-93.
YANG Hong-tao, LI Yan-chun, CHENG Yi. Preparation of B/ Fe_2O_3 /NC composite and its effect on properties of HTPB/AP propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(2): 88-93.
- [4] 庞维强.硼基复合含能燃料的研究新进展[J].火炸药学报,2023,46(2):85-88.
PANG Wei-qiang. New research progress of boron-based composite energetic fuel [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2023, 46(2): 85-88.
- [5] WANG S J, WANG D, LIU P, et al. Enhanced combustion behavior of Tbx-50/Al/NC composites via electrospray [J]. *Social Science Electronic Publishing*, 2022.
- [6] KERRI L C, MIRKO S, EDWARD L D, et al. Combustion of boron and boron-iron composite particles in different oxidizers [J]. *Combustion & Flame*, 2018, 192(2018): 44-58.
- [7] HANEOL L, DESHMUKH P R, IONG H K, et al. Spray drying formation of metal oxide (TiO_2 or SnO_2) nanoparticle coated boron particles in the form of microspheres and their physico-chemical properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 810(2019): 151923.
- [8] 温旭,王建华,刘玉存,等.氟化物材料改善硼粒子燃烧效率在含能材料领域中的研究进展[J].化工新型材料,2022,50(5):58-61.
WEN Xu, WANG Jian-hua, LIU Yu-chun, et al. Progress on fluoride material improving the disadvantage of boron particle combustion in the field of energetic material [J]. *New Chemical Materials*, 2022, 50(5): 58-61.
- [9] 陈涛,张先瑞,王园园,等. LiF包覆对硼粉热氧化特性的影响[J].含能材料,2013,21(1):57-60.
CHEN Tao, ZHANG Xian-rui, WANG Yuan-yuan, et al. Effect of LiF coating on the thermal oxidation characteristics for boron powder [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(1): 57-60.
- [10] 杨洪涛.高活性硼粉复合物的制备与性能研究[D].南京:南京理工大学,2017.
YANG Hong-tao. Preparation and reactivity of highly active boron composites [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2017.
- [11] KEERTHI V, NIE H, PISHARATH S, et al. Combustion characteristics of fluoropolymer coated boron powders [J]. *Combustion Science and Technology*, 2020, 18(4): 1-16.
- [12] LIU T K, LUH S P, PERNG H C. Effect of boron particle surface coating on combustion of solid propellants for ducted rockets [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1996, 12(1): 26-33.
- [13] 柯香,张伟强,张大鹏,等. Al/PVDF含能微球的制备及其性能分析[J].火炸药学报,2021,44(6):865-872.
KE Xiang, ZHANG Wei-qiang, ZHANG Da-peng, et al. Preparation and properties analysis of Al/PVDF energetic microspheres [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(6): 865-872.
- [14] 黄荣慧,闫石,王现锋,等.静电喷雾法制备超细CL-20基复合含能微球及其性能研究[J].火炸药学报,2017,40(6):49-54.
HUANG Rong-hui, YAN Shi, WANG Xian-feng, et al. Fabrication of ultrafine CL-20-based composite energetic microspheres by electrostatic spray method and study on the performance [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(6): 49-54.
- [15] YU Z H, SONG X L, KOU Y, et al. Characterization and testing for lowest eutectic mixture of TNBA/DNTF [J]. *Propellants Explosive Pyrotechnics*, 2023, 48(2): 1-13.
- [16] 于志宏,饶文军,宋小兰,等. TNBA/TNAZ最低共熔物的制备及性能[J].含能材料,2023,31(2):130-141.
YU Zhi-hong, RAO Wen-jun, SONG Xiao-lan, et al. Preparation and properties of TNBA/TNAZ lowest eutectic mixture [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(2): 130-141.
- [17] WANG J, YANG H T, CHENG L, et al. Ignition and combustion characteristics of B/NC/CuO thermite microparticles [J]. *Metals*, 2022, 12(9): 1419.
- [18] 郭凯歌,宋小兰,高小慧,等. F_{2602} /GAP/CL-20复合纤维的静电纺丝制备及性能[J].含能材料,2021,29(4):300-307.
GUO Kai-ge, SONG Xiao-lan, GAO Xiao-hui, et al. Preparation and properties of F_{2602} /GAP/CL-20 composite fiber through electrospinning process [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(4): 300-307.
- [19] 陈冰虹. Al/JP-10纳米流体型燃料制备与两相耦合燃烧机理研究

- [D]. 浙江: 浙江大学, 2020.
- CHEN Bing-hong. Study on preparation and two-phase coupling combustion mechanism of Al/JP-10 nanofluid fuel [D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2020.
- [20] 黄荣慧. NC基复合含能微球的静电喷雾法制备[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
- HUANG Rong-hui. Fabrication of NC-based energetic microspheres by electro spray method [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.
- [21] 孙文钊, 李亚宁, 李维康, 等. 静电喷雾法制备 n-Al@PVDF 复合粒子及其燃烧性能研究[J]. 火炸药学报, 2021, 44(6): 856-864.
- SUN Wen-zhou, LI Ya-ning, LI Wei-kang, et al. Preparation and properties of n-Al@PVDF composites by electro spray method [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(6): 856-864.
- [22] WEN D. Nanofuel as a potential secondary energy carrier[J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(5): 591.
- [23] 王海洋. 纳米含能材料的静电喷雾法制备与燃烧特性表征[D]. 南京: 南京理工大学, 2015.
- WANG Hai-yang. Electro spray formation of nano energetic materials and characterization of the combustion properties [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2015.
- [24] 庞维强. 硼团聚技术及其在富燃推进剂中的应用研究[D]. 陕西: 西北工业大学, 2006.
- PANG Wei-qiang. The technology of aggregated boron and its application in the fuel-rich solid propellant [D]. Shaanxi: Northwestern Polytechnical University, 2006.
- [25] 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): 64-66+74.
- FAN Xue-zhong, PANG Wei-qiang, XU Hui-xiang, et al. Optimization of preparation process for spherical agglomerated boron particles [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(1): 64-66+74.
- [26] 杜美洁. 纳米硼粉的表面修饰及其在碳氢燃料中的分散性研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2017.
- DU Mei-jie. Surface functionalization of boron nanoparticles and their dispersibility in liquid hydrocarbon fuels [D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2017.
- [27] 洪颖. 硼/硝化棉复合纤维的制备及其性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
- HONG Yin. The preparation and properties of boron/nitrocellulose composite fibers [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2016.

Preparation of Nano-B/F₂₆₀₂ Composite Microsphere by Electrostatic Spraying Technology

DONG Chen¹, WANG Yi¹, SONG Xiao-lan², CHENG Zhi-peng³, AN Chong-wei²

(1. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 3. Jiangsu Key Laboratory for Chemistry of Low-Dimensional Materials, School of Chemistry & Chemical Engineering, Huaiyin Normal University, Huaian 223300, China)

Abstract: In order to overcome the problems of easy agglomeration, easy oxidation and poor combustion performance of nano-boron powder, fluorine rubber (F₂₆₀₂) was used as binder. Nano-boron/F₂₆₀₂ composite microspheres with different process parameters were prepared by electrostatic spray method. The preparation technology of composite microspheres were optimized by orthogonal experiment, and the best preparation conditions for uniform particle size and rounded morphology of microspheres were been found. The morphology, structure and thermal properties of the composite microspheres were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, and thermogravimetry. The results show that the optimum preparation conditions were as follows: solution concentration 7%, the content of F₂₆₀₂ to boron power 3.5%, the injection rate 1 mL·h⁻¹ and the injection voltage 18 kV. The prepared nano-boron /F₂₆₀₂ composite microspheres have good dispersion, and the serious agglomeration of nano-boron powder is improved. The boric acid peak on the surface of boron nanoparticles did not appear on the composite microspheres, indicating that the composite microspheres prepared by electrostatic spraying can effectively prevent the surface oxidation of boron nanoparticles. Compared with the raw boron powder, the weight gain of the composite microspheres increased by 22.98%, and the reaction degree with oxygen was deeper, and the boron energy release was more complete.

Key words: electrostatic-spray method; nano-B/F₂₆₀₂; orthogonal experiment; composite microsphere

CLC number: TJ55; TQ128

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023061

Grant support: Weaponry Pre-research Fund (No. 6140656020201), Jiangsu Natural Science Foundation (No. BK20211369)

(责编: 高毅)