

# 单质硼及其应用

DANZHIPENG JIQI YINGYONG

倪 坤 刘述平 尹嘉琦 郑学家 编著

A large, 3D, green letter 'B' is centered on the cover. It has a slight shadow and is set against a background of blue and orange curved stripes. The letter is rendered in a bold, sans-serif font.

冶金工业出版社  
[www.cnmp.com.cn](http://www.cnmp.com.cn)

# 单质硼及其应用

倪坤 刘述平 尹嘉琦 郑学家 编著



北京  
冶金工业出版社  
2017

## 内 容 提 要

本书主要介绍了元素硼及其同位素的发现发展历史及合成工艺,特别是对元素硼在高新技术领域及工业生产、国民经济各部门的应用进行了较详细的介绍。

本书可供从事硼材料研发、生产和使用的科研人员、生产技术人员阅读,也可供大专院校有关专业师生参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

单质硼及其应用 / 倪坤等编著. —北京: 冶金工业出版社, 2017. 3

ISBN 978-7-5024-7456-0

I. ①单… II. ①倪… III. ①硼—基本知识  
IV. ①O613. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 045212 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 [www.cnmp.com.cn](http://www.cnmp.com.cn) 电子信箱 [yjcb@cnmp.com.cn](mailto:yjcb@cnmp.com.cn)

责任编辑 李培禄 美术编辑 彭子赫 版式设计 彭子赫

责任校对 郑 娟 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7456-0

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 固安华明印业有限公司印刷

2017 年 3 月第 1 版, 2017 年 3 月第 1 次印刷

169mm × 239mm; 8 印张; 155 千字; 119 页

**56.00 元**

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 [tougao@cnmp.com.cn](mailto:tougao@cnmp.com.cn)

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 [yjgycbs.tmall.com](http://yjgycbs.tmall.com)

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

# 前 言

单质硼及其同位素具有特殊的物化性质，故显示出无与伦比的特性，比较其他任何一种硼，更具有广泛的实际应用。

硼元素自 1808 年由大卫和盖吕萨克等用金属钾还原法发现后，到 1893 年法国人麻斯山又用镁还原法制造出了元素硼，而到 1909 年 Mein Tranb 又以氢还原  $\text{BCl}_3$  制得 99% ~ 99.9% 的高纯硼，但直到 20 世纪 60 年代其应用仅停留在实验验证之中，而到 60 年代后，美国利用单质硼做为固定火箭推进剂燃料，才使单质硼真正实现了工业化生产而得到重大发展，使其在许多工业领域和高新技术中得到更加广泛的应用。

我国在 80 年代中期在 30 多个硼化物品种表中出现了单质硼及其同位素，而且在工艺上我们经历了几年和几种工艺的演变，在单质硼产品纯度上由最初的 90% 达到了 99.999%。到目前，国内如辽宁省丹东市化工研究所有限责任公司、天津大学、河北威豪镁业公司、河北保定中普瑞拓公司、中科院长春应用化学研究所、辽宁省化工研究院、辽宁营口精细化工厂以及黑龙江鸡西远大磨料磨具制造有限公司等，都是我国单质硼开发和产业化单位。

多年来，在单质硼研究开发和产业化过程中我们有目的地收集积累这方面信息并结合我们已经取得的研究成果，酝酿编写一本关于单质硼及其同位素的专著。这次，我们得到冶金工业出版社的认可与合作，使之付梓出版，这是一件荣幸之事。回顾单质硼应用的历史，我们在本书中引入了西北工业大学王英红教授和她的团队以及湖北航天航空集团郑剑所长和他的同事肖金武研究员等在这个领域中所取得的

成果，同时引入了天津大学张卫江教授和他的团队对熔盐电解法所取得的试验成果。在编写过程中，大连理工大学仲剑初博士以及北京化工研究院关于同位素分离工艺的论著和丹东市化工研究所宋明志高级工程师为我们提供了宝贵的资料，在此表示感谢！

本书由倪坤、刘述平、尹嘉琦、郑学家编著，参编人员还有于金芝、崔绍波、戚红艳、于德江。

本书由原全国无机盐信息站硼化物协作理事长教授级高级工程师张吉昌担任审稿人。

在“十三五”已经来临的今天，我们把这本书奉献给硼工业同行以及关心和应用硼化物的人们，从中也使编写者受到鼓舞，如能获得一点有用的信息，这就是我们的宗旨。

本书的编写我们付出了很大的努力，但仍可能存在许多不足，敬请批评指正。

**郑学家**

于大连市小平岛旅游度假区

2016年10月

# 目 录

1 单质硼的发现及生产与应用发展简史 .....	1
2 单质硼的形态分类及结构物化性质 .....	4
2.1 形态分类 .....	4
2.2 单质硼的结构 .....	4
2.2.1 硼的化学结构 .....	4
2.2.2 硼的电子结构 .....	5
2.3 几种单质硼的物化性质 .....	6
2.3.1 几种单质硼的物理性质 .....	8
2.3.2 硼同位素 .....	10
2.3.3 电子工业、合金用及防中子材料——单质硼、硼同位素 .....	10
3 几种单质硼的制造工艺 .....	12
3.1 总论 .....	12
3.2 燃烧合成工艺 .....	14
3.2.1 燃烧合成的原理 .....	14
3.2.2 燃烧合成工艺特点 .....	15
3.2.3 燃烧合成技术在硼化物生产中的应用 .....	17
3.2.4 燃烧合成技术发展展望 .....	17
3.3 晶体硼的制造工艺 .....	28
3.3.1 高纯晶体硼的制造 .....	28
3.3.2 高纯度元素硼的制造 .....	30
3.4 元素硼的稳定同位素分离提取工艺及产品规格 .....	32
3.4.1 硼的稳定性同位素硼-10的富集 .....	32
3.4.2 蒸馏法富集硼-10 .....	33
3.4.3 化学交换法富集硼-10 .....	36
4 硼在冶金工业中的作用——硼钢和含硼合金 .....	39
4.1 硼对钢和合金性能的影响 .....	39

## · IV · 目 录

4.1.1	硼对不锈耐酸钢性能的影响	39
4.1.2	硼对钢断裂韧性和缺口拉伸强度的影响	39
4.1.3	硼对钢和合金性能的影响	40
4.1.4	硼对耐热钢和耐热合金性能的影响	41
4.2	常用硼钢和含硼合金组成	43
4.3	硼钢	44
5	航天航空用单质硼纤维	46
5.1	硼对硼纤维性能的影响	46
5.2	硼纤维制造工艺	50
6	超导新型材料——二硼化镁	53
6.1	总论	53
6.2	二硼化镁的性质	53
6.2.1	特性与用途	53
6.2.2	二硼化镁超导体的特性	54
6.3	二硼化镁的合成工艺方法	55
6.4	二硼化镁的应用及发展	55
7	单质硼的应用	57
7.1	总论	57
7.2	汽车安全气囊上的应用	58
7.3	单质硼纤维及复合材料在航空器上的应用	63
7.4	含硼富燃料在火箭推进剂上的应用	66
7.4.1	对含硼富燃料推进剂配方的初步优化	69
7.4.2	对高能含硼 HTPB 富燃料推进剂工艺性能的研究	72
7.4.3	对含 AP 包覆硼富燃推进剂燃烧机理的研究	76
7.4.4	其他研究成果	81
7.5	机械工业中固体渗硼剂的应用	82
7.6	硼-10 及其化合物的应用	85
8	单质硼的产业化市场发展前景展望	88
8.1	燃烧合成技术制取硼粉产业化	88
8.1.1	燃烧合成技术产业化制取硼粉工艺技术研究	89
8.1.2	燃烧合成技术产业化硼粉产品应用报告	91

8.1.3	燃烧合成技术产业化制取硼粉经济效益分析 .....	92
8.1.4	燃烧合成技术制取硼粉所用原料规格 .....	93
8.1.5	燃烧合成技术制备硼粉三废及处理方案 .....	94
8.2	单质硼的发展前景展望 .....	95
9	单质硼的分析测定 .....	98
9.1	无定形元素硼的分析测定 .....	98
9.2	产品粒度的测定 .....	100
9.3	硼-10 同位素的分析测定 .....	101
9.3.1	中子活化分析原理及操作 .....	102
9.3.2	中子活化分析的应用 .....	103
10	单质硼的工业卫生和安全生产及防护 .....	104
附录	.....	106
附录 1	单质硼的物理化学数据 .....	106
附录 2	国外单质硼技术标准和参考规格 .....	111
附录 3	蒸馏法制取络合物——硼-10 同位素 .....	114
附录 4	高纯度元素硼的制取 .....	116
参考文献	.....	118



# 1 单质硼的发现及生产与应用发展简史

1810年 Davy 由电解硼酸制得元素硼。而同年盖·吕萨克和 L. I. 任纳德用金属钾还原法制得元素硼。

到 1909 年, Weiranb 用弧光熔麻斯山 (Miossan) 硼制得高纯度硼, 同时也以氢还原  $\text{BCl}_3$  制得 99.99% 高纯度硼。

无定形硼于 1807 年由 Humphry Davy 爵士发现并命名, 是通过电解硼酸首次被制备出来的。1808 年, 通过用钾还原硼酸制备元素硼。最初通过该反应只能得到纯度小于 50% 的硼。1892 年采用镁还原氧化硼生产出了纯度大于 90% 的硼。电解还原、化学还原及热降解现在还是实验室中常用的制取硼的方法。高纯度的硼 (纯度大于 99%) 是使用硼氢化物如乙硼烷直接热降解得到的。由其他方式制得的纯度较低的硼可通过区域熔炼或逐步重结晶法精制。

元素硼自 19 世纪制备成功后, 在 1960 年前一直未找到它的工业用途, 只在实验室中供研究使用。在 20 世纪 60 年代, 美国将单质硼粉作为固体火箭的推进剂使用, 这才使硼粉的工业化进程得到了重大发展。硼粉具有高能量密度及清洁燃烧的特性, 成为首选的能量添加剂, 使其在固体火箭推进剂中得以广泛应用。除了这一应用以外, 硼粉在军事工业中还作为炸药引信中延期药的重要组成部分被广泛使用, 陆续在硼钢、含硼合金、汽车安全气囊、电子工业等方面得到广泛应用。

硼粉, 又称无定形元素硼, 是无味、无嗅的黑褐色粉末, 无定形硼粉性质活泼, 在常温下空气中稳定, 加热到  $300^\circ\text{C}$  被氧化,  $700^\circ\text{C}$  着火, 相对密度 1.73。硼在工业上有多种用途, 硼在燃烧时会发出鲜艳绿色的光, 在烟火工业中作为绿色的发色剂使用。

目前, 国内采用诸如低温快速反应、自蔓延、燃烧合成等技术可制备出超细高纯 (纯度 98% 以上) 适合美国军队标准 MIL-B-51092 的无定形单质硼粉。硼除了在核工业、航空航天工业中的应用外, 还用于火箭固体燃料、原子反应堆控制棒、炸药催化剂、汽车安全气囊引发剂、含硼超导体、优质特种钢等国防工业领域。

关于单质硼纤维及复合材料, 据悉美国硼纤维制造厂 (AVCO 和 CTT) 生产的硼纤维强度高、熔点高、大模量、质量轻、热稳定性好。其强度是钢的 3 倍, 模量  $E$  与钢几乎相等, 而质量仅是钢的  $1/40$ , 主要用于 F-14、F-16 战斗机机尾

水平稳定器部位。若用金属钛材料其质量是 950lb (1lb = 0.45359237kg)，而用硼纤维仅为 776lb，减轻约 170lb，飞机更加轻便灵活。B-1 型轰炸机也采用硼纤维做载重主梁和水平稳定器的增强材料。波音 707 飞机试用硼纤维制造机翼。据称，硼纤维取代碳纤维和铅钛合金材料用于航空器的时代即将到来。目前，国外硼纤维价格为 441 美元/kg，美国硼纤维在 20 世纪 80 年代期间产量已达 45t/a。

日本报道了一种硼纤维材料，其坚牢度为碳纤维的 140%，强度比钢高，相对密度比铝轻。

硼对于钢铁有重要意义。钢中含有微量的硼 (0.0005% ~ 0.005%)，可提高钢的淬透性 (指钢在高温奥氏体化后，经淬火转变为马氏体的能力)。又能在不损害塑性和韧性的前提下，大幅度提高钢的强度。如铸钢中加入 0.0025% ~ 0.005% 的硼，可提高其塑性；不锈钢中加入 0.0006% ~ 0.0007% 的硼，可改善奥氏体钢热状态下的可塑性和对酸的耐腐蚀性；耐热钢中加入 0.012% ~ 0.030% 的硼，可提高其高温持久强度和抗蠕变性能 (高达 40%)；弹簧钢中加入 0.003% 的硼，可提高其弹性和松弛性；耐热合金中加入硼，可提高耐热强度并提高合金塑性。

硼钢的强度高，塑性和韧性良好。汽车工业的传动齿轮和轴都是用硼钢制造的。拖拉机、机床、矿山机械的各种部件也离不开硼钢；应用硼钢可代替铬、镍、钼等贵重资源。

一般采用硼铁合金 (硼化铁 FeB) 或氧化硼和其他硼酸盐作为加硼化物生产硼钢。传统冶炼硼钢法是在炼钢后期加入硼铁合金等方法来生产硼钢。但此法存在着贵重硼铁合金收率及硼元素在钢中均匀分散问题。利用含硼生铁直接冶炼硼钢可以解决上述问题。

Si 2.0% ~ 2.5% 含硼生铁可直接用于生产硼钢或应用在制作含硼耐磨铸造铁和硼系铸钢制品等方面。如含硼铸铁可制成矿山球磨机、耐磨铸铁球等。铸钢制品，如气缸套、活塞环、磨球、衬板、水泵叶轮等，可代替价格昂贵的硼铁合金和钒、钛、铬、钼等贵重金属合金。

硼化铁 (FeB 或硼铁合金) 是传统冶炼硼钢的原料。

硼化铁用途主要是生产硼钢、含硼铸钢和含硼铸铁，进而用于制成钢件和磨球等制品。另外，FeB 因电损失小、可节电，能用于代替硅钢片用作大型变压器材料，也是提取钽铁硼永磁材料的原料。还可用硼铁、硅丝、工业纯铁等原料按一定比例在电炉里熔炼成非晶态合金 Fe-Si-B。这种 Fe-Si-B 非晶态合金应用在变压器上可大大降低电能的消耗。由于硼铁广泛的用途，近年国内外对 FeB 生产需求迅猛增长，引发对硼酸需求急增。英国的 Elkem、美国的 Niagara、日本的 Denko 都是高质量 FeB 生产供应厂商，FeB 销价 6 美元/kg 以上。

硼钢也是高附加值的产品。国外美、俄、日、欧硼钢品种达数十种之多。据

不完全统计, 2005 年美国的硼精细化学器 (以  $B_2O_3$  计) 消费量为 35 万吨、西欧为 42 万吨、日本为 8.5 万吨, 主要用于硼铁合金、陶瓷、玻璃纤维阻燃剂清洁剂等。2006 年美国硼酸盐 (以  $B_2O_3$  计) 市场需求 69 万吨。按 1988 年美国冶金工业用于金属和合金加工消费的硼酸盐占总消费量 5.69% 计算, 美国 2006 年硼钢合金需消耗硼酸盐约 3.8 万吨。

我国早在 21 世纪 50 年代中期, 在工艺上采用络合蒸馏分离硼 -10 同位素。

原子能委员会 (AEO) 的胡克 (Hookery) 公司分馏挥发性的有机硼化合物得到含硼 -10 同位素的浓缩物, 转化其成为每磅价格 1500 美元的硼 -10 同位素。

硼 -10 同位素作为良好的中子吸收剂, 被用在原子能反应堆中, 作为反应堆控制棒中的材料等。

过去我国需要的硼 -10 都是从当时的苏联进口的, 辽宁化工研究院从 1960 年 3 月开始采用三氟化硼乙醚络合物化学交换法分离同位素硼 -10。开始用玻璃柱, 后改用不锈钢分离柱。1962 年开始向首都军工等单位提供硼 -10 的三氟化硼乙醚络合物样品, 并形成了丰度 93% 以上硼 -10 产品的生产能力, 向首都有关的军工使用单位提供产品, 填补了我国硼同位素生产的空白, 解决了国防和原子能工业的急需。产品丰度采用中子活化法分析。此后进行双塔级联扩大试验, 实现单塔连续生产, 达到年产 8kg (以硼 -10 络合物计), 供给全国各用户使用。

## 2 单质硼的形态分类及结构物化性质

### 2.1 形态分类

元素硼可分为如下四类：

(1) 无定形元素硼。无定形元素硼为无味、无臭的棕色粉末，性能活泼，常温下在空气中稳定，加热到 300℃ 被氧化，700℃ 着火。它在一定温度下不受水、溴、氯的影响。新制备而未经强烈灼烧者微溶于水，能溶于硫酸、硝酸和熔融的金属（铜、铁、铝、钙等）中。

(2) 晶体元素硼。俗名晶体硼，结晶硼呈微黑灰色，有时呈乌黑色到银亮色或亮红色。晶体硼是一种特别硬而脆的固体，电导率随温度的升高而增大。主要有低温菱形晶（ $\alpha$  型）、高温菱形晶（ $\beta$  型）以及四方晶。

(3) 高纯元素硼。俗名高纯硼，其性质类似于无定形硼和晶体元素硼。

(4) 硼 - 10 同位素。俗名硼 - 10，分子式<sup>10</sup>B，在自然界中的天然丰度为 19.4%。

### 2.2 单质硼的结构

#### 2.2.1 硼的化学结构

元素硼（B）在周期表中是第Ⅲ族主族元素，原子序数 5，稳定同位素 10 和 11，相对原子质量 10.811，分无定形硼和结晶硼。硼原子的外层具有 3 个电子，因而显现正三价的特性。其金属性比第Ⅳ族主族元素（碳、硅、锗、锡、铅）金属性要强得多。但由于硼原子半径特别小，它显示出非金属性。在硼与负电性极大的卤素或氧化合物中硼虽然也能呈正三价的离子存在，但是由于硼离子的半径小而电荷多，因此显示出强烈的极性，使得这些化合物性质接近于共价键化合物的性质。

在结晶硼中主要有低温菱形晶（ $\alpha$  型）、高温菱形晶（ $\beta$  型）以及四方晶。结晶硼的形态与温度关系如表 2-1 所示。

晶体硼中的基本构型体是一个 12 原子的二十面体，在化合物中硼原子有一种很强的趋向，即结合到一起成为簇体。它们的组合结构，就好像是一个大的单

表 2-1 结晶硼的形态与温度关系

温度/°C	晶形结构	单晶胞原子数	密度/g·cm <sup>-3</sup>
>1300	高温菱形晶(β型)	103	2.35
1000~1300	四方晶型	50	2.31
800~1000	低温菱形晶(α型)	12	2.48

原子。在这种结构中,硼原子构成很强的网络,二十面体的坚实结构以三维立体的形式结合在一起,形成较大面积的空隙“洞”,具有抑制外界原子的作用。

在α-三角晶系硼中,晶体硼结构如图2-1所示,此种硼是在低于1100°C时生成的,二十面体轻微变形的方形紧密阵集中,其排列是比较简单的。它们以一般的形式部分地连接在一起,或者以三个中心或α键的方式部分地连接在一起。结合力较弱,因为它们的键比一般情况下要长。这些弱点就是这种多晶型物体在高温条件下化学稳定性差的原因所在。而这种多晶型高温(1500°C)时便转变成稳定的β-三角晶型。β型的单元组织也是相当复杂的。它含有108个硼原子,但是并不是9个二十面体。四方晶硼是第三个重要的多晶型物体,每四个B<sub>12</sub>的二十面体,只含有两个未成型的硼原子,是一个含有50个原子的组织,此种结构是在单晶硼中发现的,同α-AlB<sub>12</sub>的结构特别类似。

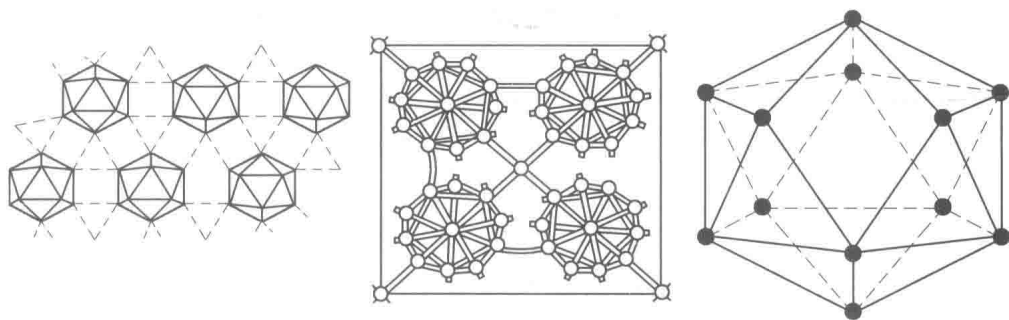


图 2-1 晶体硼结构图

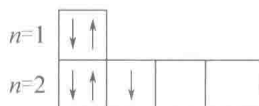
### 2.2.2 硼的电子结构

硼是周期表中第Ⅲ族的元素,它的原子序数为5,原子量为10.811,自然界存在的硼是<sup>10</sup>B和<sup>11</sup>B两种同位素的混合物,其分布见表2-2。

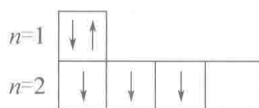
表 2-2 自然界同位素分布

同位素	丰度/%	同位素量	核自旋(I)
<sup>10</sup> B	18.45~18.98	10.01611	3
<sup>11</sup> B	81.02~81.55	11.012709	3/2

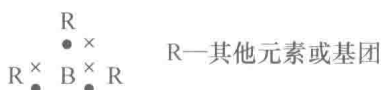
硼的电子结构为  $1s^2 2s^2 2p^1$ ，即：



其中  $2s$  电子容易被激发到  $2p$  轨道上去而成为下列激发态：



即  $1s^2 2s^1 2p^2$ ，形成了三个未成对电子，因此硼的共价成键轨道（在无机及有机硼化合物中最常见的都是这种键合）是  $sp^2$ ，结果形成六隅体的电子三价化合物，其平面结构为：



三价硼化合物

硼原子中还有一个空  $P$  电子轨道（从以上结构和图示中均可清楚看出），所以硼具有显著的缺电子性。由于它的这种六隅体结构，所以它的化合物容易与分子中含有未共用电子对元素的化合物（例如胺类）生成稳定的配位化合物，并且在硼氢化合物中形成多中心键。硼对电正性较大的元素有较大的亲和力，在第三族元素中只有它能与金属生成金属硼化物如  $Mg_3B_2$ ，这类化合物大致是离子型的，里面硼以  $B^{3-}$  的形式存在。

### 2.3 几种单质硼的物化性质

硼（B）是元素周期表中一个非金属元素，相对于第三族主族的非金属来说，它在性质上与硅有许多相似之处。硼的结晶形态与温度的关系如表 2-3 所示。

表 2-3 硼的结晶形态与温度的关系

温度范围/℃	结晶形态	密度/ $g \cdot cm^{-3}$
> 1300	$\beta$ -菱形结晶	2.35
1100 ~ 1300	四方晶型	2.31
800 ~ 1100	$\alpha$ -菱形结晶	2.45 ~ 2.46
< 800	无定形结晶	< 2.3

硼的化学性质是复杂多变的，主要受三种情况的影响。首先，硼有较高的离子化能，对第一、二、三个外层电子离子化能分别为 8.29eV、23.98eV 和 37.7eV；其次是硼的原子半径较小；第三是硼、碳和氢的电负性很相似，在三者之间形成了广泛的共价化合物。

硼的电子结构为  $1s^2 2s^2 2p^1$ ，能形成 3 个共价键。由于其很高的离子化能，像第Ⅲ主族的其他元素一样，不能形成单价化合物。硼能形成平面三元共价化合物  $BX_3$ ，X 可以是卤素或烷基等。3 个共价键的夹角理论上为  $120^\circ$ 。空的 P 轨道使这些化合物成为电子对受体或路易斯酸。铝的烷基或卤素化合物二聚体补充了其所缺失的电子，但硼由于原子半径太小而不能如此配位。

相对于碳，硼是个缺电子元素，当少量的硼替代了金刚石晶格中的碳后，导致了电子空洞。当电子转移到这些晶格缺陷时，红外光被吸收就呈现出像钻石或其他蓝钻所表现出来的蓝色。

结晶硼是惰性的。低纯度、高温、结晶性的改变或缺失都会增加它的反应活性。通常用热浓 2:1 的硫酸-硝酸溶解硼粉来进行化学分析，但硼会溶于煮沸的氢氟酸或盐酸中。硼与浓氢氧化钠在加热到  $500^\circ\text{C}$  时才反应。在室温下，硼可与  $F_2$  反应，但氧气只能侵蚀其浅层表面。

随硼粉纯度及结晶形式的不同其物理性质有差异。无定形硼是棕色粉末，结晶硼一般呈灰黑色。硼是电的不良导体，但它的电导率和比热容都随温度升高而增加。除了无定形以外，它还有 4 种结晶形态： $\alpha$ -菱形体、 $\beta$ -菱形体、 $\alpha$ -四方晶系、 $\beta$ -四方晶系。 $\alpha$ -菱形体晶形熔点  $2180^\circ\text{C}$ ，在约  $3650^\circ\text{C}$  升华，其密度为  $2.45 \sim 2.46\text{g}/\text{cm}^3$ 。而无定形硼的熔点只有  $2300^\circ\text{C}$ ，在约  $2550^\circ\text{C}$  升华，它的密度只有  $2.35\text{g}/\text{cm}^3$ 。

硼是极硬的难熔固体，莫氏硬度为 9.3，室温下电导率极低，只有  $1.5 \times 10^{-6}/(\Omega \cdot \text{cm})$ ，所以硼一般被认为是非金属或半导体。这些数据都是针对  $\alpha$ -菱形体晶体硼测得的。

硼的缺电子特性也重叠了它的同素异形体。高的离子化能和小的原子半径使硼不能采用金属键来补偿其所缺少的电子，晶体硼以共价键形成了主要结构单元为  $B_{12}$  二十面体的结构。

$\alpha$ -菱形体晶体硼具有最简单的晶体结构，为轻微变形的立方紧密堆积。在  $1200^\circ\text{C}$ ，它的晶形开始转变，至  $1500^\circ\text{C}$ ，转换成热力学较稳定的晶体形式  $\beta$ -菱形体。每个晶胞有 104 个硼原子，中心是  $B_{12}$  二十面体，与 12 个由硼原子组成的五角锥形相连，再与 20 个其他的硼原子完成了复杂的配位。

$\alpha$ -四方晶体硼晶胞单元为  $B_{50}C_2$  或  $B_{50}N_2$ ，它总是在晶格中存在碳原子或氮原子。将晶胞居中，则有一个单独的 B 原子同 4 个二十面体配位 ( $4B_{12} + 2B$ )。 $\alpha$ -四方晶体硼被认为是由 192 个硼原子组成的晶胞。

### 2.3.1 几种单质硼的物理性质

几种单质硼的物理性质如下：

密度 $\rho$ - 无定形 (室温)	(2.350 ± 0.005) g/cm <sup>3</sup>
$\beta$ - 菱形 (25℃)	2.35 g/cm <sup>3</sup>
$\alpha$ - 菱形 (22.6℃)	2.45 ~ 2.46 g/cm <sup>3</sup>
高压型	2.46 ~ 2.52 g/cm <sup>3</sup>
液态 (熔点以上 50℃)	2.08 g/cm <sup>3</sup>
熔点	(2450 ± 20) K
沸点	2823.15 K (升华)
摩尔热容 $c_p$ 晶型 ( $\beta$ - 菱形) 298.15K	11.08 J/(℃ · mol)
无定形 298.15K	11.95 J/(℃ · mol)
熔融热 $\Delta H_{\text{熔融}}$	55.53 kJ/mol
升华热 $\Delta H_{\text{升华}}$ 0℃	539 kJ/mol
25℃	555.1 kJ/mol
汽化热 $\Delta H_{\text{汽}}$	507 kJ/mol
生成热 $\Delta H_{\text{生成}}$ 气态, 25℃	406 J/mol
无定形, 25℃	1.67 J/mol
转化热 $\Delta H_{\text{转}}$ 无定形 → 晶形	5 kJ/mol
燃烧热 $\Delta H_{\text{燃烧}}$ 粉末状 → 无定形, 4040 kPa	1273.4 kJ/mol
电阻率 $\alpha$ - 四方晶系, 25℃	10 <sup>6</sup> Ω · cm
$\beta$ - 菱形, -180℃	7 × 10 <sup>12</sup> ~ 4 × 10 <sup>13</sup> Ω · cm
$\beta$ - 菱形, 室温	(1.5 ~ 6.6) × 10 <sup>6</sup> Ω · cm

由于元素硼特殊的物理性质，应当指出：硼的电负性为 2.0，因此它能与周期表中大多数电正性较大的元素形成二元化合物，即金属硼化物，这类化合物的类型较多，见表 2-4。

表 2-4 金属硼化物的组成

I 族	II 族	III 族	IV 族	V 族	VI 族	VII 族	VIII 族
Cu <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	Mg <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	AlB <sub>2</sub>	SiB <sub>3</sub>	VB	CrB	MnB	Fe <sub>2</sub> B
	CaB <sub>6</sub>	AlB <sub>12</sub>	SiB <sub>6</sub>	VB <sub>2</sub>	CrB <sub>2</sub>	MnB <sub>2</sub>	FeB
	SrB <sub>6</sub>	VB	TiB	NbB	Cr <sub>3</sub> B <sub>2</sub>		Co <sub>2</sub> B
	BaB <sub>6</sub>	LaB <sub>6</sub>	TiB <sub>2</sub>	TaB <sub>2</sub>	MoB <sub>2</sub>		CoB
		CeB <sub>4</sub>	ZrB		Mo <sub>3</sub> B <sub>4</sub>		CoB <sub>2</sub>
		CeB <sub>6</sub>	ZrB <sub>2</sub>		WB		Ni <sub>2</sub> B
		PrB <sub>6</sub>	Zr <sub>3</sub> B <sub>4</sub>		WB <sub>2</sub>		Ni <sub>3</sub> B
		NdB <sub>6</sub>	HfB		UB <sub>2</sub>		NiB



续表 2-4

I 族	II 族	III 族	IV 族	V 族	VI 族	VII 族	VIII 族
		SmB <sub>6</sub>	ThB <sub>2</sub>		UB <sub>4</sub>		NiB <sub>2</sub>
		GdB <sub>6</sub>	ThB <sub>4</sub>		UB <sub>12</sub>		Pt <sub>2</sub> B
		ErB <sub>6</sub>	ThB <sub>6</sub>				
		YB <sub>6</sub>					

从表 2-4 中可以看出, 这类化合物许多是与过渡金属组成的化合物, 而且以 MB<sub>2</sub> 和 MB<sub>6</sub> 类型为多, 更特别的是它们绝大多数组成似乎不按正常的原子价结合, 一般认为是金属原子填在以硼原子组成的格架之中。

### 2.3.1.1 制法

(1) 用金属使氧化硼还原, 例如:



(2) 将硼和金属氧化物的混合物用碳还原, 例如:



(3) 电解熔融的硼酸盐, 此法所得产物纯净, 是最好的制取方法, 反应是:

(-) 电极:



(+) 电极:



### 2.3.1.2 物化性质

(1) 金属硼化物是由共价键的格架构成的, 所以有与金刚石相仿的高硬度; 它们的熔点都很高, 如 ZnB 熔点为 2990℃, HfB 熔点为 3060℃, 高温时在空气中稳定。

(2) 与非氧化酸不起作用 (Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>、MnB 例外)。

(3) 强氧化剂 (如 F<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub> 等) 使金属硼化物分解。

表 2-4 中的金属硼化物由于硬度高、熔点高和高温时在空气中稳定, 所以可用作火箭、导弹和人造卫星上的耐高温材料。最近发现镍硼化合物可以代替铂在氢氧燃料电池中用作催化剂促进氢和氧的化合, 它的成本只有铂的十五分之一, 这种燃料电池将化学能直接变成低压电池的电能, 有希望成为人造卫星、轻轨机器和自动测候站的动力来源。

最后简单提一下, 非金属的硼化物中, 磷化硼 (BP) 是有希望的高温半导体之一, 它可以在高温下 (大于 1200℃) 用下列方法制得: