# 氧弹法测量硼粉燃烧热值的方法学研究\*

杜歆旖1. 厉 刚1,2

(1. 浙江大学 化学系,浙江杭州 310027;2. 浙江大学 化学前瞻技术研究中心,浙江杭州 310027)

摘 要: 硼是一种高能固体燃料,其燃烧热值的准确测定十分重要。用甲醇-水混合溶剂洗脱去除 硼粉表面的氧化物,然后用氢氧化钠溶液滴定洗脱液中硼酸含量,计算得到500nm原始硼粉表面氧化层 平均厚度为1.8~5.5nm,40nm原始硼粉表面氧化层平均厚度0.5~1.6nm,采用氧弹法测定了500nm和 40nm原始硼粉及其去除氧化物后的燃烧热值,通过滴定法分析燃烧产物中硼酸含量,换算得到实际燃 烧的单质硼质量,从而计算出单质硼燃烧热值。实验结果表明,500nm原始硼粉及其去除氧化物后燃烧得 到的单质硼平均燃烧热值分别为55.2±0.8kJ·g<sup>-1</sup>和55.4±1.2kJ·g<sup>-1</sup>,两者非常接近,且落在文献值范围内; 40nm原始硼粉及其去除氧化物后燃烧得到的单质硼平均燃烧热值分别为53.3±0.9kJ·g<sup>-1</sup>和51.6±0.9kJ·g<sup>-1</sup>, 略低于文献值。为了准确测量单质硼的燃烧热值,宜选择颗粒尺寸较大(如500nm)的硼粉样品。在上 述厚度范围内,氧化层对500nm原始硼粉或40nm原始硼粉的燃烧效率均无影响。当硼颗粒的尺寸为40~ 500nm时,燃烧效率也与硼颗粒的粒径大小无关。

关键词: 硼粉; 燃烧热; 酸碱滴定; 硼酸层; 氧弹法

中图分类号: TJ55; 064 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055 (2023) 03-210687-08 **DOI**: 10.13675/j.cnki. tjjs. 210687

## Methodology of Measuring Heat of Combustion of Boron Powder by Oxygen Bomb Calorimetry

DU Xin-yi<sup>1</sup>, LI Gang<sup>1,2</sup>

(1. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;2. Center of Chemistry for Frontier Technologies, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract**: Boron is a well-known solid high energy fuel. It is important to measure accurately the heat of combustion of boron. The oxides or boric acid on the surface of boron powder was eluted with a methanol-water mixed solvent, and the amount of boric acid in the eluent was analyzed by titration of sodium hydroxide solution. The average thickness of the surface oxide layer on the as-received boron powder was  $1.8 \sim 5.5$ nm for 500nm powder and  $0.5 \sim 1.6$ nm for 40nm powder. The heat of combustion of as-received boron powder with sizes of 500nm and 40nm as well as the oxide-free ones were measured by oxygen bomb calorimetry. The amount of boric acid in the combustion product was analyzed by titration method, which was used to calculate the actual mass of boron burned and thus the heat of combustion of boron. Results show that the average heat of combustion of boron is  $55.2\pm 0.8$ kJ·g<sup>-1</sup> obtained from as-received 500nm boron powder and  $55.4\pm 1.2$ kJ·g<sup>-1</sup> obtained from the washed

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2021-09-27;修订日期: 2021-10-28。

基金项目: 航天科技创新基金 (CASC201603)。

作者简介:杜歆旖,硕士生,研究领域为高能燃料。

通讯作者: 厉 刚,博士,副教授,研究领域为高能燃料及催化。E-mail: gli@zju.edu.cn

引用格式:杜歆旖, 厉 刚. 氧弹法测量硼粉燃烧热值的方法学研究[J]. 推进技术, 2023, 44(3):210687. (DU Xin-yi, LI Gang. Methodology of Measuring Heat of Combustion of Boron Powder by Oxygen Bomb Calorimetry [J]. Journal of Propulsion Technology, 2023, 44(3):210687.)

one. These values fall in the range of reported values in the literature. The average heat of combustion of boron is  $53.3\pm0.9$ kJ·g<sup>-1</sup> obtained from as-received 40nm boron powder and  $51.6\pm0.9$ kJ·g<sup>-1</sup> obtained from the washed one. These values are slightly lower than those reported in the literature. Boron powder with larger particle size (such as 500nm) is recommended for measuring accurately the heat of combustion of boron. The oxide layer in the above-mentioned thickness range on the boron surface has little effect on the combustion efficiency for either 40nm or 500nm as-received boron powders. The combustion efficiency is also independent on the size of boron powder in the range from 40 to 500nm.

Key words: Boron powder; Heat of combustion; Acid-base titration; Boric acid layer; Oxygen bomb calorimetry

## 1 引 言

单质硼的燃烧热值很高,被认为是一种理想的 高能燃料或高能添加剂<sup>[1-6]</sup>。单质硼的燃烧热值与硼 的相态(结晶态硼或无定形硼)和燃烧产物的相态 (结晶态氧化硼或无定形氧化硼)有关,文献值一般 在54~60kJ·g<sup>-1</sup>内<sup>[7-9]</sup>。

单质硼的理论燃烧热值虽然很高,但实际测量 时并没有这么高,这是因为暴露在空气中的硼粉容 易氧化,生成氧化硼,后者与空气中的水蒸汽反应又 会生成硼酸,这些表面氧化硼和硼酸不仅会抑制硼 的点火燃烧,而且会降低其燃烧热值<sup>[10-13]</sup>。因此,用 氧弾法测量硼粉燃烧热时通常得不到准确的结 果<sup>[14]</sup>,一方面是因为硼粉很难完全燃烧,用事先称重 的硼粉质量来代替实际燃烧的硼粉质量并不科学; 另一方面,硼粉表面存在的氧化硼和硼酸在燃烧过 程中并不贡献热值,因此在计算硼粉质量燃烧热值 时必须扣除,但通常情况下这部分物质的含量未知, 难以扣除,导致实验测得的单质硼质量燃烧热值远 低于理论值。

综上分析,用氧弹法测定硼粉的燃烧热值时,要 得到准确可靠的结果,至少需要解决两个问题:一是 准确知道硼粉表面存在的氧化硼和硼酸等物质的含 量或去除这些物质;二是准确知道实际燃烧的硼粉 质量。为此,本文提出了一些改进措施,在解决了上 述两个问题的基础上,使得氧弹法测定硼粉燃烧热 值成为可能。这些措施包括:对硼粉样品进行预处 理,去除其表面的氧化硼和硼酸等物质,减少这些物 质对燃烧过程及质量燃烧热值计算的影响;去除氧 化硼和硼酸后的硼粉与石蜡助燃剂按一定比例混合 均匀,制得用于热值测定的含硼样品;将硼粉燃烧产 物溶于水全部转化为硼酸,然后采用酸碱滴定法确 定硼酸量,推算出实际燃烧的硼粉质量。由于硼酸 是一种弱的路易斯酸,不能用氢氧化钠等强碱溶液 直接滴定,需要在硼酸溶液中加入一定量的多元醇 (如甘露醇)与其发生络合反应,增大其表观解离常 数后才能用强碱溶液滴定<sup>[15]</sup>。

本文采用甲醇-水混合溶剂洗脱去除硼粉表面 的氧化硼和硼酸,然后用氢氧化钠溶液滴定分析洗 脱液中硼酸的含量,计算出500nm和40nm硼粉表面 的氧化层平均厚度。采用氧弹法测定了500nm和 40nm原始硼粉及去除表面氧化物后硼粉的燃烧热 值,通过滴定法分析燃烧产物中硼酸含量,推算出实 际燃烧的单质硼质量,计算得到单质硼平均燃烧 热值。

## 2 实验部分

## 2.1 试剂与仪器

试剂:硼粉(平均粒径分别为40nm和500nm,北 京嘉安恒科技有限公司),58号全精炼石蜡(网购), 无水甲醇(GR,国药),甘露醇(AR,源叶生物),氧化 硼(纯度99.9%,阿拉丁),苯甲酸(标准物质,中国计 量科学研究院),邻苯二甲酸氢钾(AR,国药沪试),氢 氧化钠(AR,国药沪试),酚酞(指示试剂,罗恩试剂), 高纯氮气(99.999%,杭州今工物资有限公司),去离 子水(实验室自制,超纯水器,杭州永洁达净化科技 有限公司)。

仪器:Rigaku Ultima IV X-射线衍射仪(日本理 学),高速离心机(TG20-WS,长沙湘智离心机仪器有 限公司),集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S,杭 州大卫科教仪器有限公司),智能磁力搅拌器(ZNCL-TS,河南爱博特科技)。

## 2.2 XRD表征

X-射线源为 CuKα,电压 40kV,电流 30mA,扫描 范围 5°~60°,扫描速率10(°)/min。

## 2.3 实验过程

## 2.3.1 硼粉表面氧化物的洗脱去除

称取1g硼粉,超声使其充分分散于10mL去离子

水中,加热套温度设为70℃,在磁力搅拌下用恒压滴 液漏斗滴加20mL甲醇,滴加完毕后,加热套温度设 为80℃,实际回流温度约为75℃,加热回流3h,冷却 后用高速离心机(10000r/min,15min)分离固液两相, 液相为含硼酸的洗脱液,固相为去除氧化物后的硼 粉。多次洗涤固相,收集洗涤液,与洗脱液一起转移 至容量瓶、定容,用于硼粉表面硼酸含量测定,具体 操作见2.3.4节。固相在60℃真空烘箱中干燥过夜, 然后放入真空包装袋中保存备用。

2.3.2 燃烧样品制备

按一定比例称取石蜡与硼粉(原始硼粉或去除 表面氧化物后的硼粉),置于带有导气管橡胶塞的玻 璃容器中,设置水浴温度为70℃,在氮气气氛中加热 至石蜡熔化,在该温度下磁力搅拌约1h,使其充分混 合均匀,然后取出并置于冷水浴中迅速冷却至室温, 得到石蜡含量不同的硼粉样品。

## 2.3.3 燃烧热测定

采用 IKA<sup>®</sup>C1 型氧弹热量计测定硼粉样品的恒容燃烧热。先用苯甲酸标准物质对热量计进行标定,然后称取 0.50~0.55g含石蜡的硼粉样品,置于铺有石英砂的石英坩埚中进行燃烧热测定,氧压为 3.0MPa。

2.3.4 酸碱滴定

(1)碱液标定

以烘干后的邻苯二甲酸氢钾为标准物质,标定 所配制的氢氧化钠溶液浓度,指示剂为0.1% 酚酞 溶液。

(2)硼粉表面氧化物含量测定

采用甲醇-水混合溶剂洗脱去除硼粉表面的氧 化物,按2.3.1步骤收集洗脱液和洗涤液,转移至 100mL容量瓶中,用去离子水定容,然后用酸碱滴 定法测定硼酸含量。每次滴定移取20mL样品溶 液,加入一定量甘露醇及0.1% 酚酞指示剂,用标定 后的氢氧化钠溶液进行滴定,至溶液微红为滴定 终点。

因洗脱液中含甲醇(100mL洗脱液中约含20mL 甲醇),为探究甲醇对滴定结果的影响,进行了下列 实验:用去离子水和氧化硼配制一定浓度的硼酸溶 液,定容于100mL容量瓶,每次滴定移取20mL硼酸 溶液,一组在滴定前加4mL甲醇,另一组不加,通过 对比两组滴定结果确定甲醇对滴定结果是否有 影响。

(3)实际燃烧的硼粉质量测定

收集样品燃烧后的产物并溶解在去离子水中,

离心去除固体杂质后,以去离子水为溶剂定容于 100mL容量瓶中。每次滴定移取20mL样品液,加入 一定量甘露醇及0.1% 酚酞指示剂,使用标定后的氢 氧化钠溶液进行滴定,至溶液微红为滴定终点,计算 出实际燃烧的硼粉量。

## 3 结果与讨论

## 3.1 XRD表征

图1为两种不同尺寸的原始硼粉及其用甲醇-水 混合溶剂洗脱后的XRD图。由图可知,原始硼粉在 20=15°和28°左右有两个明显的衍射峰(用"\*"标记), 对应为硼酸的衍射峰。但是用甲醇-水混合溶剂洗 脱后的硼粉XRD图上,硼酸特征衍射峰基本消失,说 明原始硼粉用甲醇-水混合溶剂洗脱后,可有效去除 其表面硼酸。

文献[6]给出了 40nm 原始硼粉及其用甲醇-水 混合溶剂洗脱后的 XPS 谱图。发现原始硼粉在 192.8eV,188.9eV 和 187.6eV 处各出现一个特征峰, 其中 192.8eV 能谱峰对应的是氧化态硼(B<sup>3+</sup>), 188.9eV 能谱峰对应的是0价和+3 价之间的亚氧化 态的硼(如单质硼骨架中的 B<sub>12</sub>O<sub>2</sub>或 B<sub>6</sub>O),187.6eV 能 谱峰对应的是单质硼(B<sup>0</sup>);而在甲醇-水混合溶剂洗 脱过的硼粉 XPS 能谱图中,只剩下 188.8eV 和 187.5eV 处的两个特征峰,氧化态硼(B<sup>3+</sup>)对应的能谱 峰(192.8eV)强度几乎变为零,进一步证实了原始硼 粉用甲醇-水混合溶剂洗脱后,表面氧化物已基本 去除干净。

#### 3.2 硼粉表面氧化物含量及厚度测定

3.2.1 甲醇对滴定结果的影响

称取0.3709g氧化硼,用去离子水溶解并定容于



Fig. 1 XRD patterns of as-received and pretreated boron powder

100mL容量瓶,每次滴定取20mL,并加入4mL甲醇, 平行滴定三次,滴定结果见表1(序号1~3)。称取 0.3770g氧化硼,用去离子水溶解并定容于100mL容 量瓶,每次滴定取20mL,平行滴定三次,结果见表1 (序号4~6)。表1中的滴定系数为滴定测得的硼酸摩 尔数与实际称量的摩尔数之比。

由表1数据可知,加甲醇所得的滴定系数与未 加甲醇的滴定系数几乎一致,可见甲醇对硼酸的 滴定结果无影响。另外,滴定系数略小于1,说明 滴定测得的硼酸量略低于实际称量值,这可能是 因为实验所用的氧化硼纯度低于厂家提供的 纯度。

3.2.2 500nm 硼粉表面氧化物含量及厚度测定

取 2.0195g 500nm 原始硼粉,加入到 60mL 甲醇-水混合溶剂(体积比 2:1)中,回流加热 3h,洗脱去除 硼粉表面的氧化物,收集洗脱液,定容至 200mL。每 次滴定用量为 20mL,滴定结果如表 2 所示。若硼粉 表面氧化物均为硼酸,则硼酸含量(文中含量均指质 量百分数)为4.10%;若硼粉表面氧化物均为氧化硼, 则其含量为 2.31%。

计算硼粉表面氧化层厚度的模型如图2所示。 设单质硼粒径为x,单质硼的密度为 $\rho_{\rm B}$ ,氧化层厚度 为d,氧化物密度为 $\rho_{\rm o}$ ,氧化物的质量百分数为 w,则



Fig. 2 Schematic diagram of boron particle model

$$w = \frac{4\pi \left(\frac{x}{2} - d\right)^2 d \cdot \rho_o}{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{x}{2} - d\right)^3 \rho_{\rm B} + 4\pi \left(\frac{x}{2} - d\right)^2 d \cdot \rho_o} \times 100 \ (1)$$

(1)假设氧化层均为硼酸,将ρ<sub>B</sub>=2.34g·cm<sup>-3</sup>,ρ<sub>0</sub>=
1.5g·cm<sup>-3</sup>, w=4.10%, x=500nm 代入式(1),得氧化层
平均厚度 d=5.5nm。

(2) 假设氧化层均为氧化硼,将ρ<sub>B</sub>=2.34g·cm<sup>-3</sup>,
 ρ<sub>0</sub>=2.55g·cm<sup>-3</sup>, w=2.31%, x=500nm代入式(1),得氧化
 层平均厚度 d=1.8nm。

由于实际硼粉表面既包含硼酸也包含氧化硼等物质,因此,500nm原始硼粉表面氧化层厚度为1.8~5.5nm。

3.2.3 40nm 硼粉表面氧化物含量及厚度测定

取 1.0108g 40nm 原始硼粉, 加入至 30mL 甲醇-

Sample	Concentration of NaOH solution/(mol·L <sup>-1</sup> )	Volume/mL	$\begin{array}{c} \text{Concentration of } \text{H}_3\text{BO}_3 \\ \text{solution}/(\text{mol} \boldsymbol{\cdot} \text{L}^{^{-1}}) \end{array}$	Average/ $(mol \cdot L^{-1})$	Moles of H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> / mmol	Titration coefficient	
1		20.88 0.1034					
2	0.09903	20.80	0.1030	0.1032	10.32	0.968	
3		20.82	0.1031				
4		21.08	0.1046				
5	0.09801	21.06	0.1044	0.1044	10.44	0.964	
6		21.02	0.1042				

 Table 1
 Effects of methanol on titration results of boric acid content

Table 2 Titration results for measuring boric acid content on the surface of 500nm boron powder

Sample	Volume of NaOH solution/mL	$\begin{array}{c} \text{Concentration of } \text{H}_3\text{BO}_3 \\ \text{solution/(mmol \cdot L^{-1})} \end{array}$	Moles of H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> / mmol	Weight of H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> /g	$H_3BO_3$ content in boron $w/\%$	Average $w/\%$
1	14.15	6.888	1.378	0.0852	4.22	
2	13.72	6.678	1.336	0.0826	4.09	
3	13.50	6.571	1.314	0.0812	4.02	4 10 . 0 07
4	13.65	6.644	1.329	0.0822	4.07	4.10±0.07
5	13.50	6.571	1.314	0.0812	4.02	
6	14.00	6.814	1.363	0.0843	4.17	

Notes: Concentration of NaOH solution is 9.735 mmol·L<sup>-1</sup>

水混合溶剂(体积比2:1)中,回流加热3h,洗脱去除 硼粉表面的氧化物,收集洗脱液,定容至100mL。每 次滴定用量为20mL,滴定结果如表3所示。

(1)若硼粉表面氧化物均为硼酸,则硼酸含量为 14.01%,将 $\rho_{\rm B}$ =2.34g·cm<sup>-3</sup>, $\rho_{\rm 0}$ =1.5g·cm<sup>-3</sup>,w=14.01%,x= 40nm代入式(1),得氧化层平均厚度d=1.6nm。

(2)若硼粉表面氧化物均为氧化硼,则其含量为
7.89%,将ρ<sub>B</sub>=2.34g·cm<sup>-3</sup>, ρ<sub>0</sub>=2.55g·cm<sup>-3</sup>, w=7.89%, x=
40nm代入式(1),得氧化层平均厚度 d=0.5nm。

同理,实际硼粉表面既包含硼酸也包含氧化硼 等物质,因此40nm原始硼粉表面氧化层厚度为0.5~ 1.6nm。

## 3.3 硼粉燃烧热值测定

3.3.1 石蜡热值测定

石蜡是硼粉样品燃烧时的助燃剂,其燃烧热值测定结果如表4所示,石蜡燃烧热值为46.66±0.01kJ·g<sup>-1</sup>。

## 3.3.2 去除氧化物后硼粉燃烧热值测量

(1)500nm 硼粉测量结果

用甲醇-水混合溶剂洗脱去除表面氧化物的 500nm硼粉,在氮气气氛下与石蜡混合加热制得不 同硼粉含量的样品。制备并测试了硼粉含量分别 为5%,10%和15%三个样品的燃烧热值,每个样品 平行测定三次。每次测量结束后,收集燃烧产物, 溶解于去离子水中,离心洗涤后收集洗液定容于 100mL容量瓶中,每次取20mL进行滴定,数据如表 5所示。

从表5数据可得到如下两个规律:(1)实验测得 的硼粉燃烧热值随样品中硼粉含量增加而变大,例 如硼粉含量为5%,10%和15%三个样品测得的硼粉 平均燃烧热值分别51.0±1.8kJ·g<sup>-1</sup>,55.4±1.2kJ·g<sup>-1</sup>和 58.7±2.3kJ·g<sup>-1</sup>;(2)硼粉的燃烧效率随样品中硼粉含 量的增大而降低,例如硼粉含量为5%,10%和15% 三个样品对应的平均燃烧效率分别为94.8%,86.1% 和78.7%。硼粉的燃烧效率随样品中硼粉含量的增 加而降低,这是可以理解的,因为硼粉本身不易燃 烧,硼粉用量越多,越难烧干净。

虽然样品中硼粉含量越低,硼粉的燃烧效率越高,貌似样品中硼粉含量越低越好,其实并非如此。 样品中硼粉含量越低,实际燃烧的硼粉量越少,当热 量测量误差相同时,硼粉质量燃烧热值的计算偏差 就越大,例如硼粉含量为5%的样品,实际燃烧的硼 粉质量约为0.02g,若热量测量误差为100J,则引起的 硼粉质量燃烧热值偏差为5000J·g<sup>-1</sup>;相反,硼粉含量 为15%的样品,虽然燃烧效率较低,但是实际燃烧的 硼粉质量约为0.06g,当热量测量误差同样是100J时, 引起的硼粉质量燃烧热值偏差只有1667J·g<sup>-1</sup>。

理论上,硼粉的燃烧热值与其在样品中的含量 无关,但实验测得的硼粉燃烧热值却随样品中硼粉 含量增加而变大,对于该现象的确切原因尚不清楚, 本文认为可能与测量误差大小有关。如前所述,样 品中硼粉含量较低时(如5%),实际燃烧释放的热值 较少,同时实际燃烧的硼粉质量也较少,因此无论是 热值测量误差还是滴定分析误差均会对测量结果造 成较大的影响;另一方面,当样品中硼粉含量较高时 (如15%),制样过程中硼粉的分散性变差,导致制样 不够均匀,使得每次热值测量结果波动较大。另外, 样品中硼粉含量较高时,氧弹中硼的燃烧产物的量 较多,不容易收集完全,导致滴定分析所得的燃烧的 硼粉质量偏低,使单位质量的燃烧热值偏高。

综上分析,石蜡助燃剂与硼粉组成的混合样品 中硼粉含量既不能太低也不能太高,样品中硼粉含 量在10%左右时较合适,在该组成下测得的热值 (55.4±1.2kJ·g<sup>-1</sup>)作为单质硼的燃烧热值比较合理。

(2)40nm 硼粉测量结果

用甲醇-水混合溶剂洗脱去除表面氧化物的 40nm硼粉,在氮气气氛下与石蜡混合加热制得硼粉 含量为10%的样品,其燃烧热值测定结果如表6 所示。

由表6数据可知,40nm 硼粉的平均燃烧效率为 86.6%,平行性较好,且与500nm 硼粉的燃烧效率相近,单质硼的平均燃烧热值为51.6±0.9kJ·g<sup>-1</sup>,低于

Table 3 Titration results for measuring boric acid content on the surface of 40nm boron powder

Sample	Volume of NaOH solution/mL	$\begin{array}{l} Concentration \ of \ H_3BO_3 \\ solution/(\ mmol \cdot L^{-1}) \end{array}$	Moles of H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> / mmol	Weight of H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> /g	$H_3BO_3$ content in boron $w/\%$	Average w/%
1	23.08	0.02286	2.286	0.1413	13.98	
2	23.18	0.02296	2.296	0.1419	14.04	14.01±0.02
3	23.15	0.02293	2.293	0.1418	14.02	

Notes: Concentration of NaOH solution is 0.01981mol·L<sup>-1</sup>

Table 4 Results for heat of combustion of paraffin wax

Sample	Heat of combustion/( $kJ \cdot g^{-1}$ )	$Average/(kJ\!\boldsymbol{\cdot}g^{-1})$
1	46.65	46.66.0.01
2	46.66	40.00±0.01

500nm 硼粉的测量结果。推测可能是由于40nm 硼粉 比500nm 硼粉更容易被空气氧化,制样过程中虽采取 了氮气保护的措施,但由于40nm 硼粉表面活性较高, 仍有部分被空气氧化,因此滴定分析中认为是燃烧 过程产生的硼酸,实际上部分来自于燃烧前的空气 氧化。换言之,表6中所示的燃烧的硼粉质量高于其 实际燃烧的质量,从而导致计算得到的单位质量的 硼粉燃烧热值偏低。

## 3.3.3 原始硼粉燃烧热值测量

(1)500nm 原始硼粉测量结果

在氮气气氛下,500nm原始硼粉与石蜡混合加热制得硼粉含量为10%的样品,其燃烧热值测定结果如表7所示。

由表7数据可知,单质硼的平均燃烧热值为 55.2±0.8kJ·g<sup>-1</sup>,而用去除氧化物后的500nm硼粉所测 得的单质硼平均燃烧热值为55.4±1.2kJ·g<sup>-1</sup>(见表5), 两种方法测得的热值非常接近,且该燃烧热值落在 文献值范围内<sup>[7-9]</sup>,表明本文采用的热值测量方法是 合理的。另外,两种情况下测得的燃烧效率均在86% 左右,说明当氧化层厚度为1.8~5.5nm时,表面氧化 层对500nm硼粉的燃烧过程影响很小。

(2)40nm原始硼粉测量结果

在氮气气氛下,40nm原始硼粉与石蜡混合加热制得硼粉含量为10%的样品,其燃烧热值测定结果如表8所示。

由表8数据可知,用40nm原始硼粉测得的单质 硼平均燃烧热值为53.3±0.9kJ·g<sup>-1</sup>,而用去除氧化物 后的40nm硼粉所测得的单质硼平均燃烧热值为 51.6±0.9kJ·g<sup>-1</sup>(见表6),即去除氧化物后的40nm硼 粉测得的硼燃烧热值低于40nm原始硼粉测得的结 果,其理由类似于之前的讨论,即去除氧化物后的 40nm硼粉容易被空气氧化,在制样过程中虽采取了 氮气保护的措施但仍有可能部分硼粉已被空气氧 化,因此滴定分析中认为是燃烧过程产生的硼酸,实

Table 5 Experimental results for heat of combustion of 500nm boron powder after removing boric acid

Mixed sample weight/g	Boron content w/%	Boron weight/g	Total heat value/J	Heat value of boron/J	Weight of boron burned/g	Heat value of boron/( $kJ \cdot g^{-1}$ )	Combustion efficiency/%
0.5182		0.0257	24249	1268	0.0237	53.5	92.2
0.5195	4.95	0.0257	24251	1212	0.0251	48.3	97.7
0.5206		0.0258	24334	1247	0.0244	51.1	94.6
0.5141		0.0515	24056	2473	0.0458	54.0	88.9
0.5131	10.02	0.0514	23995	2454	0.0446	55.0	86.8
0.5268		0.0528	24611	2496	0.0436	57.2	82.6
0.5178		0.0781	24272	3757	0.0622	60.4	79.6
0.5110	15.08	0.0771	23642	3396	0.0614	55.3	79.6
0.5163		0.0779	24083	3627	0.0599	60.5	76.9

Table 6	Experimen	tal results	for heat o	f combustior	ı of 40nn	1 boron	powder after	removing	boric ac	id
I HOIC O	Experimen	itur i courto	IOI meat 0	i combustioi	i vi iviin	1 001011	pomuer areer	1 cm c m s	borne ac	

Mixed sample weight/g	Boron content w/%	Boron weight/g	Total heat value/J	Heat value of boron/J	Weight of boron burned/g	Heat value of boron/( $kJ \cdot g^{-1}$ )	Combustion efficiency/%
0.5190		0.0520	24083	2293	0.0451	50.8	86.7
0.5210	10.02	0.0522	24262	2389	0.0451	53.0	86.4
0.5167		0.0517	23984	2291	0.0448	51.1	86.6

 Table 7
 Experimental results for heat of combustion of as-received 500nm boron powder

Mixed sample weight/g	Boron weight/g	Moles of H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> in the sample/ mmol	Total heat value/J	Heat value of boron/J	Total moles of H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> /mmol	Moles of H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> produced by combustion/mmol	Weight of boron burned/g	Heat value of boron/ (kJ • g <sup>-1</sup> )	Combustion efficiency/%
0.5127	0.0493	0.034	23902	2377	4.075	4.041	0.0437	54.4	88.6
0.5180	0.0498	0.034	24111	2363	3.939	3.905	0.0422	56.0	84.7

Table 8	Experimental results for heat of combustion of as-received 40nm boron powder
---------	--

Mixed sample weight/g	Boron weight/g	Moles of H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> in the sample/ mmol	Total heat value/J	Heat value of boron/J	Total moles of H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> /mmol	Moles of H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> produced by combustion/mmol	Weight of boron burned/g	$\begin{array}{c} \text{Heat value} \\ \text{of boron/} \\ (kJ \! \cdot \! g^{-1}) \end{array}$	Combustion efficiency/%
0.5205	0.0449	0.119	23907	2059	3.607	3.488	0.0377	54.6	84.0
0.5082	0.0438	0.116	23293	1962	3.600	3.484	0.0377	52.0	86.1
0.5169	0.0446	0.118	23744	2047	3.668	3.550	0.0384	53.3	86.1

际上部分来自于燃烧前的空气氧化,燃烧的硼粉质 量偏高,导致计算所得的单位质量的硼粉燃烧热值 偏低。

比较表6和表8的数据可知,40nm原始硼粉和去除氧化物后的硼粉,燃烧效率均在85%左右,说明当氧化层厚度为0.5~1.6nm时,表面氧化层对40nm硼粉燃烧过程的影响也可忽略不计。

另外,40nm 硼粉的燃烧效率与500nm 硼粉相近, 说明当硼颗粒尺寸为40~500nm 时,硼粉的燃烧效率 与其粒径大小也基本无关。

需要指出的是,40nm 原始硼粉测得的单质硼燃 烧热值(53.3±0.9kJ·g<sup>-1</sup>)比500nm 原始硼粉测得的单 质硼燃烧热值(55.2±0.8kJ·g<sup>-1</sup>)略低,可能是因为 40nm 硼粉表面的氧化物较难用甲醇-水混合溶剂去 除干净,导致计算所得的燃烧的硼粉质量比实际高, 从而使计算所得的单位质量热值偏低。可见,准确 测定硼粉的燃烧热值,选择颗粒尺寸较大(如500nm) 的硼粉样品为宜。

## 4 结 论

本文通过研究,得到如下结论:

(1)采用甲醇-水混合溶剂可有效去除硼粉表面 的氧化物,500nm原始硼粉表面氧化层平均厚度为 1.8~5.5nm,40nm原始硼粉表面氧化层平均厚度0.5~ 1.6nm。

(2)采用氧弹法测定了 500nm 和 40nm 原始硼粉 及其去除表面氧化物后的燃烧热值,计算得到单质 硼的燃烧热值。500nm 原始硼粉和去除表面氧化物 后得到的单质硼平均燃烧热值分别为 55.2±0.8kJ·g<sup>-1</sup> 和 55.4±1.2kJ·g<sup>-1</sup>;40nm 原始硼粉和去除表面氧化物 后得到的单质硼平均燃烧热值分别为 53.3±0.9kJ·g<sup>-1</sup> 和 51.6±0.9kJ·g<sup>-1</sup>。若要可靠测定硼粉的燃烧热值, 选择颗粒尺寸较大的硼粉为宜。

(3)当氧化层厚度为1.8~5.5nm时,表面氧化层 对500nm原始硼粉的燃烧过程影响很小;当氧化层厚 度为0.5~1.6nm时,表面氧化层对40nm原始硼粉燃 烧过程的影响也可忽略不计。 (4) 当硼颗粒尺寸为 40~500nm 时, 硼的燃烧效 率与硼的粒径大小也无关。

致 谢:感谢航天科技创新基金的资助。

#### 参考文献

- [1] Ojha P K, Karmakar S. Boron for Liquid Fuel Engines-A Review on Synthesis, Dispersion Stability in Liquid Fuel, and Combustion Aspects [J]. Progress in Aerospace Sciences, 2018, 100: 18-45.
- Zhang X, Pan L, Wang L, et al. Review on Synthesis and Properties of High-Energy-Density Liquid Fuels: Hydrocarbons, Nanofluids and Energetic Ionic Liquids
   [J]. Chemical Engineering Science, 2018, 180: 95-125.
- [3] 臧令千.硼用作推进剂燃料组分的研究[J].推进技术,1990,11(4):56-62. (ZANG Ling-qian. A Investigation on Boron Used as a Component of Solid Propellant
   [J]. Journal of Propulsion Technology, 1990, 11(4):56-62.)
- [4] 王英红,李葆萱,李进贤,等.含硼富燃料推进剂燃烧机理研究[J].推进技术,2005,26(2):178-183.
  (WANG Ying-hong, LI Bao-xuan, LI Jin-xian, et al. Investigation on Combustion Mechanism of Fuel-Rich Propellant Based on Boron [J]. Journal of Propulsion Technology, 2005, 26(2):178-183.)
- [5] Du M, Li G. Preparation of Silane-Capped Boron Nanoparticles with Enhanced Dispersibility in Hydrocarbon Fuels[J]. Fuel, 2017, 194: 75-82.
- [6] Zhang H, Du X, Li G. Effect of Encapsulation of Boron Nanoparticles Using Reduced Graphene Oxide on Their Oxidation Characteristics [J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2021, 46: 1240-1247.
- [7] Eggersgluess W, Monroe A G, Parker W G. The Heat of Formation of Boron Trioxide[J]. Transactions of Faraday Society, 1949, 45: 661-668.
- [8] Eckstein B H, Van Artsdalen E R. The Heat of Formation of Boric Oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80: 1352-1354.

[9] Prosen E J, Johnson W H, Pergiel F Y. Heat of Reaction

of Diborane with Water and the Heat of Formation of Boric Oxide[J]. Journal of Research of the National Bureau of Standard, 1959, 62(1): 43-47.

- [10] King M K. Ignition and Combustion of Boron Particles and Clouds [J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 1982, 19: 294-306.
- [11] Yeh C L, Kuo K K. Ignition and Combustion of Boron Particles [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1996, 22: 511-541.
- [12] Chintersingh K L, Schoenitz M, Dreizin E L. Oxidation Kinetics and Combustion of Boron Particles with Modified Surface [J]. Combustion and Flame, 2016, 173: 288-

295.

- [13] 敖 文,权 恩.硼颗粒点火燃烧模型求解及影响因素分析[J].推进技术,2017,38(5):1180-1187.
  (AO Wen, QUAN En. Numerical Model Solution and Analysis of Effect Factors of Boron Ignition and Combustion Behaviors [J]. Journal of Propulsion Technology, 2017,38(5):1180-1187.)
- [14] 张勤林,楼旭俊,余天兴,等.助燃条件下硼粉燃烧
   热测试不确定度分析[J].含能材料,2012,20(3):
   324-328.
- [15] 林树昌,曾泳淮. 滴定硼酸原理的讨论[J]. 化学教育, 1984(5): 27-30.

(编辑:梅 瑛)