

三硝基均苯三酚金属(Li, Na, K, Mg)化合物的快速热分解

张强 乔小晶* 张建国 左小丽

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 利用温度快速跃升傅立叶变换红外(T-jump/FTIR)原位分析技术对三硝基均苯三酚(TNPG, 2,4,6-三硝基-1,3,5-苯三酚)的锂、钠、钾、镁金属盐的快速热分解反应过程进行了系统研究. 确定了三硝基均苯三酚系列化合物快速热分解过程产生的可挥发金属化合物的类型, 得到了快速热分解过程主要红外活性气体产物的种类、分布及浓度随时间的变化关系曲线, 提出了其快速热分解方程式. 利用计算机模拟方法, 采用 REAL 程序对三硝基均苯三酚系列化合物的燃烧性能(燃烧产物和燃烧温度等参数)进行了计算, 与 T-jump/FTIR 分析技术得到的实验结果进行比较分析和讨论.

关键词: T-jump/FTIR 分析技术; 三硝基均苯三酚化合物; 快速热分解; REAL 程序
中图分类号: O642

Flash Pyrolysis of Trinitrophenol Metallic (Li, Na, K, Mg) Compounds

ZHANG Qiang QIAO Xiao-Jing* ZHANG Jian-Guo ZUO Xiao-Li

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China)

Abstract: The T-jump/FTIR (Fourier transform infrared) spectroscopy technique was used to study the flash pyrolysis of metallic (Li, Na, K, Mg) compounds of trinitrophenol (TNPG, 2,4,6-trinitro-1,3,5-trihydroxybenzene). Volatile metallic compounds liberated during the flash pyrolysis of trinitrophenol metallic (Li, Na, K, Mg) compounds were determined. A curve showing the concentration of gas with time during flash pyrolysis was also derived. A qualitative and quantitative analysis of the main IR-active gas products resulted from the thermal decomposition was carried out. The REAL program was used to study the components of the combustion products, reaction thermodynamics and the burning temperature of trinitrophenol metallic (Li, Na, K, Mg) compounds, which were compared with experimental results gained from the T-jump/FTIR spectroscopy technique.

Key Words: T-jump/FTIR spectroscopy; Trinitrophenol compound; Flash pyrolysis; REAL program

2,4,6-三硝基-1,3,5-苯三酚, 简称三硝基均苯三酚(TNPG), 是一种具有强酸性的化合物, 为淡黄色的针状晶体^[1]. TNPG 分子中含有三个硝基和三个羟基, 是一种猛炸药, 它可以与多种金属形成具有强烈燃烧或爆炸性能的金属盐^[2-7]. TNPG 及其金属盐的制备和性质引起了化学家的关注.

近几年环境友好型起爆药是研究的重点, 起爆药对环境的影响主要取决于它爆炸后的气体产物的

种类. 所以我们很有必要来研究起爆药的热分解机理及其热分解后的气体产物.

T-jump/FTIR 原位分析方法^[8-11]是一种研究起爆药快速热分解产物与机理的有效方法. 该方法利用温度快速跳跃技术, 使待测试样以选定的升温速率达到待测温度、尽量缩短试样的热历史. 在此条件下, 用高分辨率、高灵敏度、快速扫描红外光谱仪在线实时分析试样分解产生的气体产物的种类、浓度

及其随时间变化关系来推测试样的快速热分解机理. 本文就是用此技术来研究 TNPG 金属盐气体产物及其热分解机理.

1 实验

1.1 仪器与试剂

Equinox 55 型傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司); Pyroprobe 2000 热裂解分析仪(美国 CDS 公司); Brill 原位分解池(美国 Nicolet 公司); Pyris-1 型差示扫描量热仪(美国 Perkin-Elmer 公司). 碳酸氢锂、碳酸氢钾、碳酸氢钠、氧化镁均为分析纯. 三硝基均苯三酚, 自制.

1.2 样品的制备

实验中采用的 TNPG 碱金属盐的制备原理为

$$\text{TNPG} + \text{MHCO}_3 \rightarrow \text{Li}(\text{H}_2\text{TNPG})/\text{K}_2(\text{HTNPG})/\text{Na}_3\text{TNPG} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

式中, $M = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}$.

使用不同摩尔数的碳酸氢盐进行反应, 控制不同的 pH 值, 可制备不同取代的 TNPG 金属盐产品. 实验中所用的 TNPG 按照文献[1,12]方法合成.

TNPG 镁盐的制备原理如下:

$$\text{TNPG} + \text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}_3\text{TNPG}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

将一定量的 TNPG 分散于蒸馏水中, 边搅拌边加入氧化镁, 中和调节至一定的 pH 值, 并加热至一定的温度, 过滤沉淀物并洗涤烘干, 得 Mg_3TNPG_2 .

表 1 为样品的化学式、颜色状态以及用差示扫描量热仪(DSC)测得的熔点.

1.3 实验方法

利用 T-jump/FTIR 温度跃升傅立叶变换红外分析技术研究三硝基均苯三酚系列化合物的快速热分解过程. 实验开始时将 200–400 μg 研细的样品均匀放置在 Pyroprobe 2000 热裂解分析仪 Pt 金属丝的中央位置, 小心装入 Brill 原位分解池固定密封; 启动 CDS Pyroprobe 2000 热裂解分析仪, 设定升温速

率为 $1273.15 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, 恒温 10 s, 以保证整个热分解过程在恒温条件下进行. 采用的仪器参数为分辨率 4 cm^{-1} , 频率为 150 kHz.

三硝基均苯三酚系列化合物的实验温度如下: $\text{Li}(\text{H}_2\text{TNPG}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为 673–693 K, $\text{Na}_3\text{TNPG} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 523–573 K, $\text{K}_2(\text{HTNPG}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为 723–773 K, $\text{Mg}_3\text{TNPG}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为 533–563 K.

2 实验结果与讨论

2.1 实验结果的定性分析

利用 T-jump/FTIR 分析技术对三硝基均苯三酚系列化合物的快速热分解反应过程进行了研究. 在试样快速热分解的几秒钟时间内, 利用红外光谱仪的快速扫描功能实时检测气体产物的种类、浓度及其随时间的变化关系曲线, 可得到以波数(cm^{-1})为 x 轴, 以吸收度(%)为 y 轴, 时间(s)为 z 轴的 3D(three-dimensional)谱图. 图 1 为三硝基均苯三酚的锂、钠、钾、镁盐在一个大气压空气气氛条件下快速热分解反应过程的 3D 红外光谱图.

图 2 所示为三硝基均苯三酚的锂、钠、钾、镁盐在同样实验条件下 2 s 时的 2D (two-dimensional)红外光谱图. 对图中各特征吸收峰的归属如下: $3620\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为 H_2O 分子的 OH 伸缩振动吸收峰; 3335 和 1653 cm^{-1} 分别为 NH_3 的对称和不对称伸缩振动吸收峰; 由 2340 cm^{-1} 附近的吸收峰可以看出 CO_2 为热分解气相产物之一; 2224 和 2203 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 N_2O 和 CO 的振动吸收峰; 由 1904 cm^{-1} 附近的吸收峰可以看出 NO 为热分解气相产物之一; 样品快速热分解反应产生一定量的 HONO, 其 *cis* 吸收峰位于 1633 和 1265 cm^{-1} 处, *trans* 吸收峰位于 1684 和 1298 cm^{-1} 处.

由图 2 可知, 三硝基均苯三酚锂、钠、钾、镁盐在 2320 cm^{-1} 处存在 CN 的振动吸收, 1420 cm^{-1} 处存在 CO_3^{2-} 的振动吸收, 说明该系列化合物快速热分解产生可挥发的金属碳酸盐和氰化物.

2.2 实验结果的定量分析

利用 T-jump/FTIR 分析技术可计算得到各气体产物的浓度随时间的变化关系曲线^[13–16]. 由于 N_2 、 H_2 、 O_2 、 Cl_2 等同核双原子分子在红外区不敏感, 热分解产物中未检测到这些气体的存在, 其含量应采用拉曼光谱或其它分析方法进行确定. 实验过程中部分 H_2O 分子冷凝于 Brill 原位分解池的器壁, 反应产物中也存在水合气相产物, 从而无法对其进行准确

表 1 三硝基均苯三酚(TNPG)金属化合物的化学式、颜色、状态和熔点

Table 1 Molecular formulas, colors, states and melting points of the trinitrophenol (TNPG) metallic compounds

Molecular formula	Color and state	Melting point(°C)
$\text{Li}(\text{H}_2\text{TNPG}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	primrose powder	183.5
$\text{Na}_3\text{TNPG} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	red acicular crystal	294.8
$\text{K}_2(\text{HTNPG}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	saffron flake	260.2
$\text{Mg}_3\text{TNPG}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	crimson powder	245.8

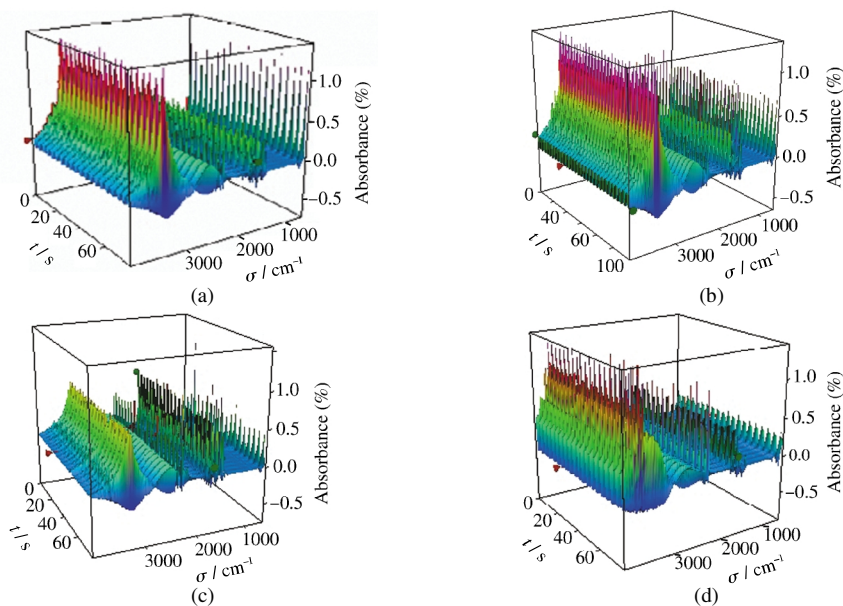


图 1 三硝基均苯三酚金属盐的快速热分解反应气体产物的 3D 红外光谱图

Fig.1 3D(three-dimensional)-IR plots of gas products of TNPg metallic compounds from flash pyrolysis

(a) $\text{Li}(\text{H}_2\text{TNPg})\cdot\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{Na}_3\text{TNPg}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (c) $\text{K}_2(\text{HTNPg})\cdot\text{H}_2\text{O}$, (d) $\text{Mg}_3\text{TNPg}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

定量.

图 3 为三硝基均苯三酚锂在一个大气压空气气氛 673 K 条件下快速热分解反应主要气体产物的浓

度随时间的变化曲线. 由图 3 可知, 三硝基均苯三酚锂在其快速热分解过程中主要气体产物为 HCN、HNCO、 CO_2 , 反应起始阶段只有少量的气体产生, 随

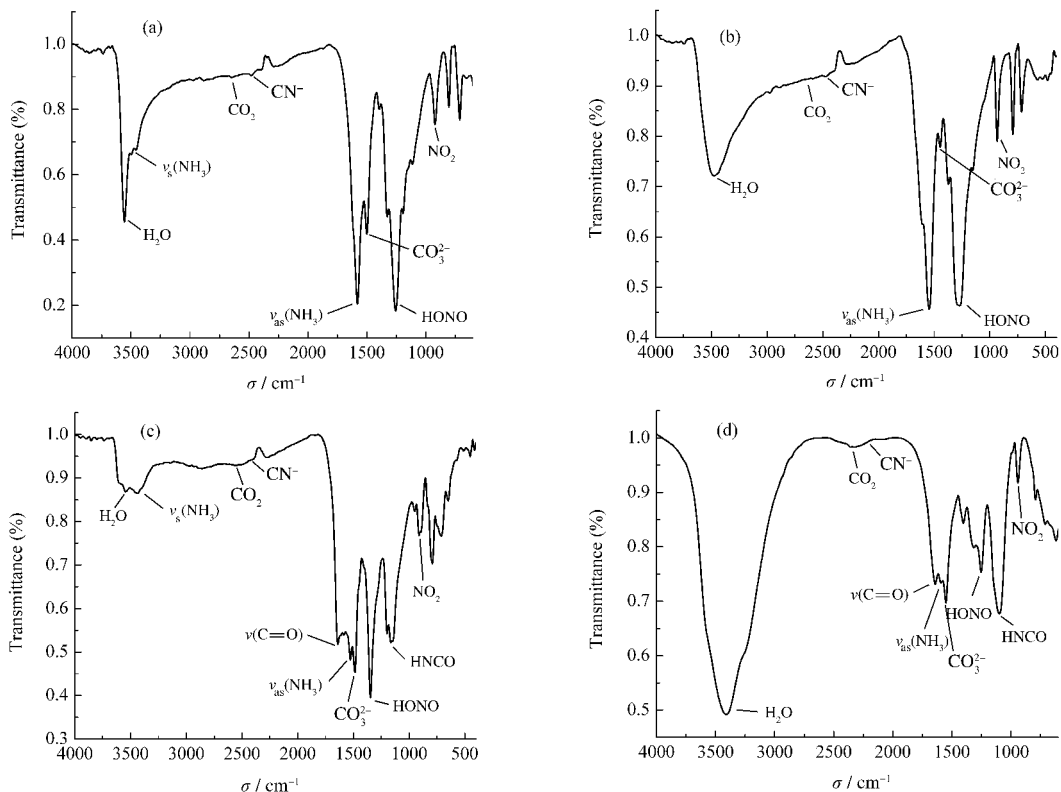
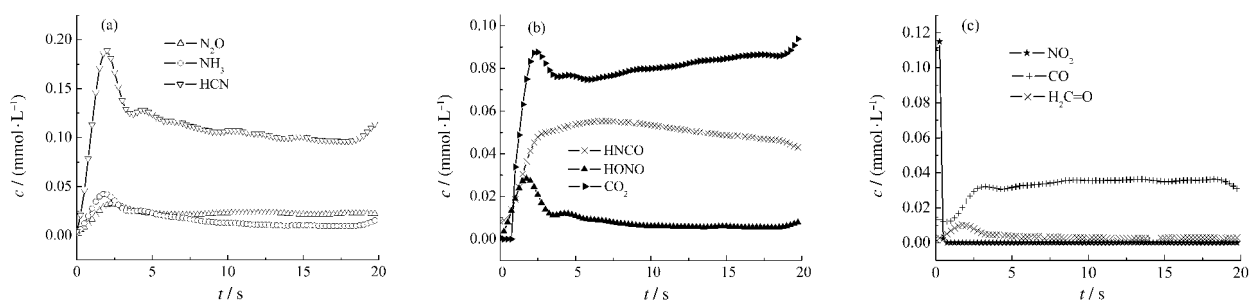


图 2 三硝基均苯三酚金属盐的热分解气体产物的 2D 红外光谱图

Fig.2 2D(two-dimensional)-IR spectra of gas products of TNPg metallic compounds from flash pyrolysis

(a) $\text{Li}(\text{H}_2\text{TNPg})\cdot\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{Na}_3\text{TNPg}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (c) $\text{K}_2(\text{HTNPg})\cdot\text{H}_2\text{O}$, (d) $\text{Mg}_3\text{TNPg}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

图3 Li(H₂TNPG)·H₂O 快速热分解反应主要气体产物的浓度变化曲线Fig.3 Concentration curves of the quantified gas products from flash pyrolysis of Li(H₂TNPG)·H₂O

着温度的升高,三硝基均苯三酚锂分解程度逐渐增加,各气体产物的含量在2 s时均达到最大,说明化合物的分解程度更加剧烈。

Li(H₂TNPG)·H₂O 的热解产物中含有大量的NH₃、HONO、HCNO 等氧化性和还原性气体,它们之间可以发生氧化还原反应,在一定程度上是引发不稳定热分解的因素之一。三硝基均苯三酚锂热解产物中CO和NO_x含量较少,可作为环境友好型起爆药,具有良好的开发前景。

三硝基均苯三酚锂盐的快速热分解反应机理可表述如下:

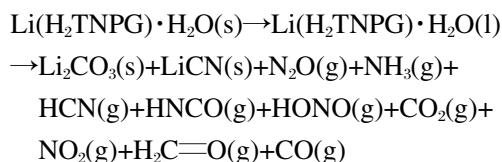
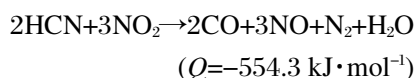


图4为Na₃TNPG·2H₂O快速热分解反应主要气体产物的浓度变化曲线。由图4可知,三硝基均苯三酚钠盐在573 K空气气氛条件下快速热分解后产生大量的气体,含N气体产物主要是HCNO、N₂O,含C气体产物为CO,反应的起始阶段并没有检测到N₂O、NO、CO气体的存在,可能是由于热解产物之间发生氧化还原反应生成而得。如图4所示,HCN浓度减少量和CO浓度增加量基本一致,则可能是由于在一定的条件下,HCN和NO₂之间存在如

下的反应:



HONO 的浓度呈现减少的趋势,主要是因为HONO具有氧化性,在一定的温度、压力条件下,可与还原性气体发生氧化还原反应,另外,HONO性质不稳定,易发生分解,生成NO、NO₂和H₂O。



三硝基均苯三酚钠盐的快速热分解反应机理可表示如下:

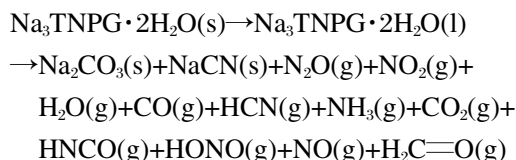
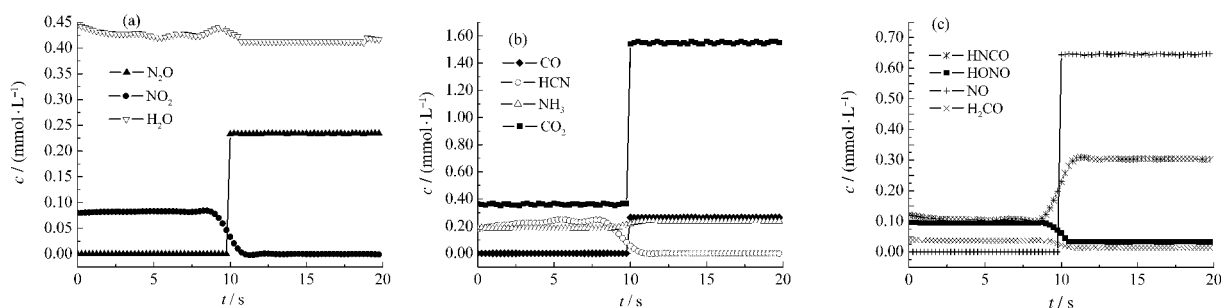
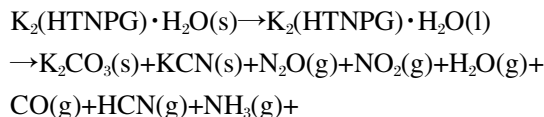
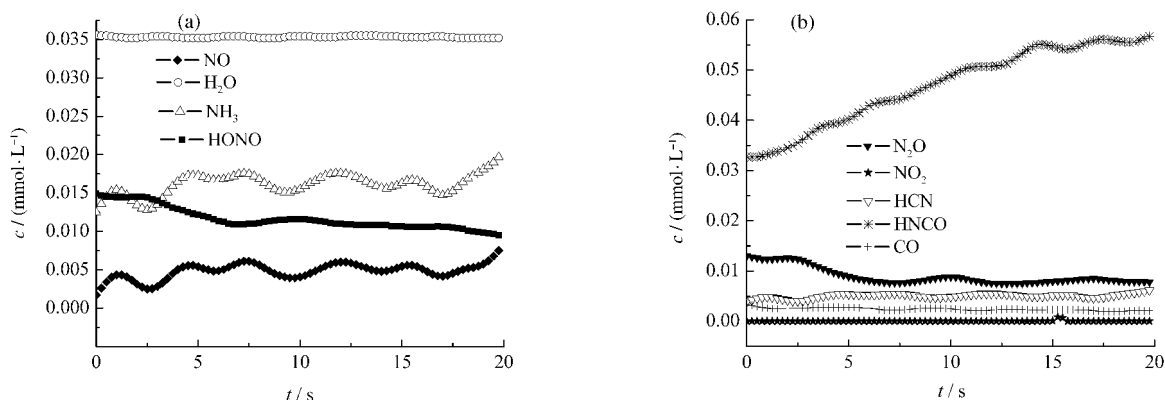


图5为K₂(HTNPG)·H₂O快速热分解反应主要气体产物的浓度变化曲线。由图5可知,三硝基均苯三酚钾在快速热分解反应过程中产生大量的气体,其主要气体产物为HCNO、H₂O、NH₃,反应产物中NO₂、NO、N₂O等具有氧化还原性的气体含量较少。

三硝基均苯三酚钾盐的快速热分解反应机理可表述如下:

图4 Na₃TNPG·2H₂O 快速热分解反应主要气体产物的浓度变化曲线Fig.4 Concentration curves of the quantified gas products from flash pyrolysis of Na₃TNPG·2H₂O

图 5 $K_2(HTNPG) \cdot H_2O$ 快速热分解反应主要气体产物的浓度变化曲线Fig.5 Concentration curves of the quantified gas products from flash pyrolysis of $K_2(HTNPG) \cdot H_2O$

$HNCO(g) + HONO(g) + NO(g)$

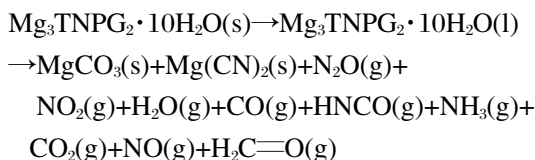
图 6 为三硝基均苯三酚镁盐在 563 K 空气气氛条件下快速热分解后气体产物浓度随时间的变化曲线,从图可知三硝基均苯三酚镁快速热分解后主要气体产物为 N_2O 、 NO 、 NH_3 、 H_2O 和 CO 。

NO_2 和 NH_3 性质不稳定,在一定的温度、压力条件下可发生氧化还原反应,由上图可知在反应过程中, NO_2 和 NH_3 的含量呈现减少趋势,而 N_2O 浓度增加, NO_2 和 NH_3 的氧化还原反应按下式进行。

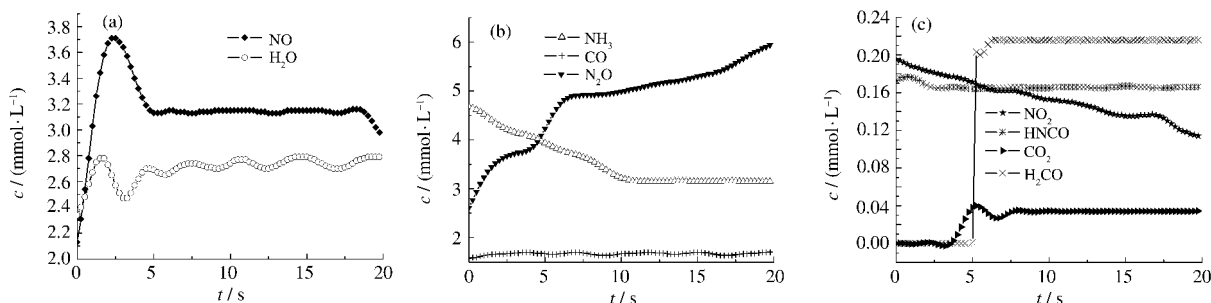


气相产物间的大量放热氧化还原反应的发生是热分解过程能量积聚、不稳定燃爆的原因之一。

三硝基均苯三酚镁盐的快速热分解反应机理可表示如下:



3 三硝基均苯三酚系列化合物数值模拟结果与讨论

图 6 $Mg_3TNPG_2 \cdot 10H_2O$ 快速热分解反应主要气体产物的浓度变化曲线Fig.6 Concentration curves of the quantified gas products from flash pyrolysis of $Mg_3TNPG_2 \cdot 10H_2O$

采用 REAL 程序^[7]对三硝基均苯三酚的 Li、Na、K、Mg 金属盐化合物的燃烧参数(包括燃烧产物组分、反应热力学、燃烧温度)进行了计算。REAL 程序是从俄罗斯引进的用于计算热力学系统化学平衡产物、组成,以及各种状态函数的专用程序。在计算中所需的三硝基均苯三酚类化合物的生成焓采用下列方法进行估算:依据快速热分解分析获得的各气体产物的摩尔比,近似写出各种物质的快速热分解反应计量式,再结合 DSC 分析获得的反应焓,根据物理化学理论计算它们的生成焓。所需的其它基本参数来源于无机热化学数据库^[8],计算结果详见表 2。

燃烧表面温度是化学反应后所能达到的燃气温度的一种简单度量。剧烈燃烧后的高温气体有利于提高燃烧室的工作压力,提高气体流动的动能,然而,较高的燃气温度对系统的耐热问题及安全性问题增加了困难。

图 7 为三硝基均苯三酚的 Li、Na、K、Mg 金属盐化合物燃烧温度对比图。由图 7 可以看出,三硝基均苯三酚锂的燃烧温度为 2103.78 K,三硝基均苯三酚镁的燃烧温度比三硝基均苯三酚锂要高一些,为 2472.42 K。三硝基均苯三酚钠、三硝基均苯三酚钾的

表 2 TNPG 金属化合物燃烧性能的 REAL 程序理论计算结果
Table 2 Results of theoretical calculation (REAL program) of the combustion performance of TNPG metallic compounds

Parameter	Li(H ₂ TNPG)·H ₂ O	Na ₃ TNPG·2H ₂ O	K ₂ (HTNPG)·H ₂ O	Mg ₃ TNPG ₂ ·10H ₂ O
gas product	H ₂ O (0.119)	H ₂ O (0.134)	H ₂ O (0.061)	H ₂ O (0.168)
(molar fraction)	N ₂ (0.116)	N ₂ (0.167)	N ₂ (0.187)	N ₂ (0.155)
	H ₂ (0.049)	H ₂ (0.028)	H ₂ (0.127)	H ₂ (0.034)
	CO ₂ (0.218)	CO ₂ (0.108)	CO ₂ (0.189)	CO ₂ (0.046)
	CO (0.447)	CO (0.536)	CO (0.436)	CO (0.574)
	HNCO (0.000)	HNCO (0.000)	HNCO (0.000)	HNCO (0.000)
S/(kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	5.14	2.47	2.34	8.57
U/(kJ·mol ⁻¹)	-1043.21	-2366.15	-1959.03	-2722.68
H/(kJ·mol ⁻¹)	-977.27	-2290.98	-1884.11	-2082.65
T/K	2103.78	1130.47	1127.25	2472.82

S: entropy, U: internal energy, H: enthalpy

温度要低一些,分别为1130.47和1127.25 K,其次序为, Mg₃TNPG₂·10H₂O>Li(H₂TNPG)·H₂O>Na₃TNPG·2H₂O>K₂(HTNPG)·H₂O.

通过 REAL 程序计算出理想状态下的三硝基均苯三酚系列化合物燃烧后产物的摩尔分数,具体数据详见表 2. 其中, CO、CO₂、N₂、H₂、H₂O 是主要气体产物,其对比情况见图 8.

从图 8 可以看出, CO 的摩尔分数排列次序为, Mg₃TNPG₂·10H₂O>Na₃TNPG·2H₂O>Li(H₂TNPG)·H₂O>K₂(HTNPG)·H₂O; N₂ 的摩尔分数排列次序为, K₂(HTNPG)·H₂O>Na₃TNPG·2H₂O>Mg₃TNPG₂·10H₂O>Li(H₂TNPG)·H₂O; CO₂ 的摩尔分数排列次序为, Li(H₂TNPG)·H₂O>K₂(HTNPG)·H₂O>Na₃TNPG·2H₂O>Mg₃TNPG₂·10H₂O; H₂ 的摩尔分数排列次序为, K₂(HTNPG)·H₂O>Li(H₂TNPG)·H₂O>Mg₃TNPG₂·10H₂O>Na₃TNPG·2H₂O; H₂O 的摩尔分数排列次序为, Mg₃TNPG₂·10H₂O>Na₃TNPG·2H₂O>Li(H₂TNPG)·

H₂O>K₂(HTNPG)·H₂O.

利用 T-jump/FTIR 分析技术对三硝基均苯三酚的锂、钠、钾、镁盐的快速热分解反应过程进行实时监测发现,该系列配合物快速热分解反应产生一定量的异氰酸 HNCO,但 REAL 程序计算结果(表 2)表明,异氰酸 HNCO 未在燃烧产物之列,并且, NO 气体的理论计算结果低于 T-jump/FTIR 分析技术的实验结论.

异氰酸 HNCO 在涉及燃烧化学中的氮氧化物消除过程中有重要作用,它在高温下能够作为 NO_x 的快速分解剂.由 HNCO 高温引发的消除 NO_x 的自由基反应,被称为 RAPRENO_x 机理反应^[19].RAPRENO_x 过程中,异氰酸 HNCO 作为氨基的引发剂和 NO 的还原剂,与燃烧产物 NO 发生如下反应^[20-22]:

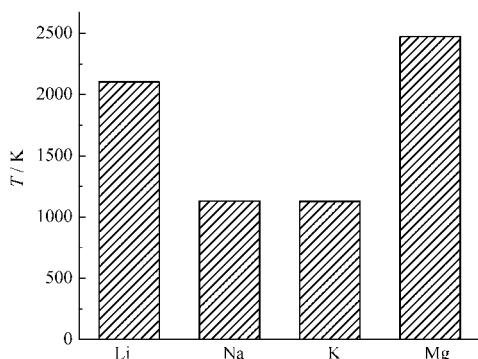


图 7 TNPG 金属化合物的燃烧温度对比图
Fig.7 Contrastive picture of the burning temperature of TNPG metallic compounds

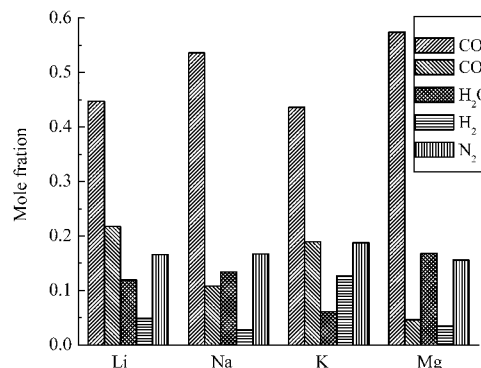
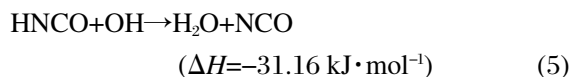
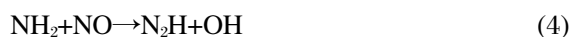


图 8 TNPG 金属化合物燃烧产物中 H₂、N₂、CO₂、CO 和 H₂O 摩尔分数对比图

Fig.8 Contrastive picture of the molar fraction of H₂, N₂, CO₂, CO and H₂O in the combustion products of TNPG metallic compounds



在此,反应(1)和(2)为初始步骤,反应(3)和(4)为整个RAPRENO_x过程的关键步骤,在高温高压条件下,体系中的大量解离基团 OH 和 H 可与异氰酸 HNCO 发生反应,生成 NCO 基团和 NO 气体的“克星”氨基,从而产生一系列复杂的链反应.理论计算最终结果是平衡体系中不存在 HNCO,燃烧产物中 NO 气体含量的理论计算结果低于 T-jump/FTIR 分析技术的实验结果.

4 结 论

(1) 利用温度快速跃升傅立叶变换红外(T-jump/FTIR)原位分析技术对三硝基均苯三酚的 Li、Na、K、Mg 盐的快速热分解反应过程进行研究发现,它们的热分解可产生金属碳酸盐和氰酸盐.

(2) 利用 T-jump/FTIR 分析技术,确定了三硝基均苯三酚系列化合物快速热分解过程中的红外活性气体产物的种类以及浓度随时间的变化曲线,提出了该系列化合物的快速热分解机理.

(3) 通过 T-jump/FTIR 分析技术得到三硝基均苯三酚系列化合物的各种气体产物浓度,从而可得出各气体产物的摩尔分数,近似写出了三硝基均苯三酚的 Li、Na、K、Mg 盐的快速热分解计量方程式,估算了它们的生成焓,运用 REAL 程序计算了燃烧温度、燃烧产物组分等热力学参数.

(4) REAL 程序计算结果表明,异氰酸 HNCO 未在燃烧产物之列,而 T-jump/FTIR 分析技术对三硝基均苯三酚的 Li、Na、K、Mg 盐的快速热分解反应过程进行实时监测发现,该系列化合物快速热分解反应产生一定量的异氰酸 HNCO, NO 气体的理论计算结果低于 T-jump/FTIR 分析技术的实验结论,这说明产物 HNCO 与 NO 之间发生反应.

References

1 Chen, H. Y.; Zhang, T. L.; Zhang, J. G. *Initiators Pyrotech.*, **2005**:

- 13 [陈红艳, 张同来, 张建国. *火工品*, **2005**: 13]
- 2 Wolff, J. J.; Nelsen, S. F.; Powell, D. R. *Chem. Ber.*, **1991**, **124**: 1727
- 3 Egorshv, V. Y.; Sinditskii, V. P.; Zbarsky, V. L.; Yang, Z. C.; Liu, W. F. *Theory and Practice of Energetic Materials*, **2004**, **5**: 30
- 4 Chen, H. Y.; Zhang, T. L.; Zhang, J. G.; Qiao, X. J.; Yu, K. B. *J. Hazard. Mater.*, **2006**, **129**: 31
- 5 Chen, H. Y.; Zhang, T. L.; Zhang, J. G.; Chen, C. C. *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2006**, **31**: 285
- 6 Chen, H. Y.; Zhang, T. L.; Zhang, J. G.; Yang, L.; Qiao, X. J. *Chinese Journal of Chemistry*, **2007**, **25**: 59
- 7 Wang, L. Q.; Chen, H. Y.; Zhang, T. L.; Zhang, J. G.; Yang, L. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, **147**: 576
- 8 Brill, T. B.; Brush, P. J.; Shepherd, J. E.; Pfeiffer, K. *Applied Spectroscopy*, **1992**, **46**: 900
- 9 Brill, T. B.; Gongwer, P. E.; Williams, G. K. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**: 12242
- 10 Brill, T. B.; Arisawa, H.; Brush, P. J.; Gongwer, P. E.; Williams, G. K. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**: 1384
- 11 Roos, B. D.; Brill, T. B. *Combustion and Flame*, **2002**, **128**: 181
- 12 Bellamy, A. J.; Ward, S. J. *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2002**, **27**: 49
- 13 Sun, Y. H.; Zhang, T. L.; Ma, G. X.; Zhang, J. G.; Wu, T. *Energetic Materials*, **2004**, **12**: 282 [孙远华, 张同来, 马桂霞, 张建国, 伍 涛. *含能材料*, **2004**, **12**: 282]
- 14 Sun, Y. H.; Zhang, T. L.; Zhang, J. G.; Qiao, X. J.; Yang, L. *Chinese Journal of Chemistry*, **2005**, **23**: 1607
- 15 Sun, Y. H.; Zhang, T. L.; Zhang, J. G.; Qiao, X. J.; Yang, L. *Chinese Journal of Chemistry*, **2006**, **24**: 1
- 16 Zuo, X. L.; Qiao, X. J.; Sun, Y. H.; Zhang, T. L.; Zhang, J. G.; Yang, L.; Wang, S. Z. *Chinese Journal of Chemistry*, **2007**, **25**: 906
- 17 Zhang, H. Q.; Yan, N.; Hua, G.; Wang, Y. *Initiators Pyrotech.*, **2002**: 22 [张慧卿, 严 楠, 华 光, 王 易. *火工品*, **2002**: 22]
- 18 Xu, Z. H.; Wang, L. S. *Inorganic chemistry thermal databank*. Beijing: Science Press, 1987: 193-285 [许志宏, 王乐珊. *无机热化学数据库*. 北京: 科学出版社, 1987: 193-285]
- 19 Perry, R. A.; Siebers, D. L. *Nature*, **1986**, **324**: 657
- 20 Miller, J. A.; Bowman, C. T. *International Journal of Chemical Kinetics*, **1991**, **23**: 289
- 21 Glarborg, P.; Kristensen, P. G.; Jensen, S. H.; Dam-Johansen, K. *Combustion and Flame*, **1994**, **98**: 241
- 22 Mertens, J. D.; Chang, A. Y.; Hanson, R. K.; Bowman, C. T. *International Journal of Chemical Kinetics*, **1989**, **21**: 1049