

文章编号:1006-9941(2022)07-0641-07

微小药量燃烧热测定装置及几种典型含能材料燃烧热的测量

郭金坤,金波,楚士晋,彭汝芳

(西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室,四川绵阳621010)

摘要: 为建立适用于含能材料的精密燃烧热测量系统和方法,基于示差热流量热原理,使用由960对热电偶组成的三维热电堆作为核心测量元件,使用苯甲酸标准物质对装置进行标定,研制出一种基于三维热电传感技术的微小药量含能材料燃烧热测定方法和装置,并利用该燃烧热测定装置对环四亚甲基四硝胺、六硝基六氮杂异伍兹烷、环三亚甲基三硝胺、3,4-二硝基咪唑基氧化咪唑、二氨基二硝基乙烯和硝基胍6种典型含能材料的燃烧热进行了测定。实验结果表明,仪器量热系数为 $(64.804 \pm 0.071) \mu\text{V} \cdot \text{mW}^{-1}$,标定的相对不确定度为0.109%;6种含能材料在298.15 K时的固相标准摩尔燃烧热($\Delta_c U$)依次为 $-(2749.1 \pm 4.5)$, $-(3593.6 \pm 6.0)$, $-(2115.2 \pm 3.4)$, $-(3040.8 \pm 4.8)$, $-(1211.4 \pm 2.3) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-(898.4 \pm 2.0) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,测定结果与文献报道值能够较好吻合,表明所研制的微小药量燃烧热测定装置能够广泛应用于含C、H、O、N物质,尤其是珍稀样品及易爆炸物质燃烧热的测定。

关键词: 示差热流量热原理;微小药量;含能材料;燃烧热;生成焓

中图分类号:TJ55;O642.3

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2022073

1 引言

含能材料(Energetic Materials)是一类接受一定外界刺激后,能够通过化学反应释放出大量能量和气体的物质^[1]。2011年,美国提出材料基因组计划,旨在通过整合理论、计算、实验和数据库方法,从而降低新材料的研究周期和成本^[2-3]。2016年,中国工程物理研究院化工材料研究所率先在国内实施含能材料基因工程,通过融合含能材料数据库,结合高通量计算、制备与评估,大大提高含能材料的研发效率^[4]。

由于新材料的能量和感度特性未知,超过克量级的实验样品的合成与储存伴随潜在的安全风险,在新型含能材料的研发阶段,产量通常为毫克量级。然而,传统含能材料性能评估测试所需样品质量通常为克量级。因此,研究人员常常依靠经验公式和理论计算来

预测含能材料的能量特性^[5]。根据现有的理论计算和实际测试数据分析,部分理论计算结果与实验数据存在较大偏差。例如1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)的爆热计算值与实验测定值之间的误差高达20%^[6-7]。因此,开发用于评估小药量含能材料性能的方法和装置是目前含能材料研究领域的重点之一。

燃烧热是含能材料的重要物理化学参数,通过测定燃烧热,根据热化学关系式可计算生成焓及爆热,进一步可由经验公式计算其爆速、爆压等信息^[8-9]。现有的燃烧热测量采用间接测定方法,即水当量法,该法通常需要克量级的样品量^[10-11],而新合成的含能材料很难满足样品量需求。同时,由于含能材料自身高能、易燃易爆的特性,样品质量的增大将带来安全隐患。因此,迫切需要开发可测量微小药量样品的燃烧热测定新方法和装置,以实现含能材料燃烧热的精确和安全测定。为此,本研究基于示差热流量热原理,研制出适用于毫克量级含能材料燃烧热测定的新型燃烧热测定装置,并通过该装置对环四亚甲基四硝胺(HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)、环三亚甲基三硝胺(RDX)、3,4-二硝基咪唑基氧化咪唑(DNTF)、二氨基二硝基乙烯(FOX-7)和硝基胍(NQ)6种典型含能材

收稿日期:2022-04-07;修回日期:2022-05-05

网络出版日期:2022-05-27

基金项目:国家自然科学基金资助(21875192)

作者简介:郭金坤(1998-),男,硕士研究生,主要从事热化学研究。e-mail:975817555@qq.com

通信联系人:金波(1982-),男,教授,主要从事含能材料及热化学研究。e-mail:jjinbo0428@163.com

引用本文:郭金坤,金波,楚士晋,等.微小药量燃烧热测定装置及几种典型含能材料燃烧热的测量[J].含能材料,2022,30(7):641-647.

GUO Jin-kun, JIN Bo, CHU Shi-jin, et al. A Device for the Determination of the Heat of Combustion of Small Mass and the Measurement of the Heat of Combustion of Several Typical Energetic Materials[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(7):641-647.

料的燃烧热进行了测量。

2 实验

2.1 试剂

HMX、CL-20、RDX、DNTF、FOX-7 和 NQ 样品来自中国工程物理研究院,使用前放置于真空干燥箱中干燥至恒重。通过 HPLC 测定其纯度大于 99.9%, 无需进一步纯化。苯甲酸标准物质购自中国测试技术研究院,纯度大于 99.97%。

2.2 量热原理

微小药量燃烧热测定装置使用热电堆作为热流探测器,其基本量热单元为热电偶^[12]。热电偶的测温原理是基于希贝克效应(Seebeck effect)^[13]。两材质不同的金属丝首尾相连,当两接点处于不同温度时,便会在回路中产生热电势^[14]。若其中一个接点温度保持不变(称为冷端或参考端),则总热电势便成为另一端(称为热端或测量端)温度的单值函数。传统的微量热仪通常适用于较小功率热流的测定,是因为若热流过大,将会导致参考端温度改变从而导致测量误差^[15]。燃烧反应通常伴随大功率热流的释放,因此如果将热流量热仪应用于燃烧热测定领域,需要对其进行结构改进,以保证热流被缓慢释放至热电堆,从而保证参考端温度的恒定。

2.3 燃烧热测定装置

本研究基于上述量热原理所研制出的燃烧热测定装置结构如图 1 所示,由三维热电堆、恒温水柜(包括水浴单元和制冷/加热单元)、信号采集系统和控制系统组成。其中三维热电堆是燃烧热测定装置的核心量热单元,由垂直且均匀排列的 24 个热电单片组成,单个热电单片由 40 对均匀排列在云母骨架上的热电偶组成。使用 2 个性能一致的热电堆反相连接,组成示差热流系统消除环境影响,减小基线噪音。三维热电堆外界(参考端)在 10 h 内温度变化小于 0.001 °C,可最大程度减小由于环境温度变化引起的实验误差。恒温水柜主体由居于上部的的水浴和下部的制冷单元组成,一层 2 mm 厚的空气层将水浴分为内筒和外筒 2 部分,内外筒之间通过一个可升降的活动连接盖连接。活动连接盖打开,内外筒连接,内外筒水浴温度可快速达到设定温度附近;活动连接盖关闭,内外筒相互隔绝,内筒水温将在较长时间内保持恒定。

氧弹为不锈钢-空气层-不锈钢-镀金层 4 层结构,其结构如图 2 所示。氧弹由内筒和外筒 2 部分组成,2

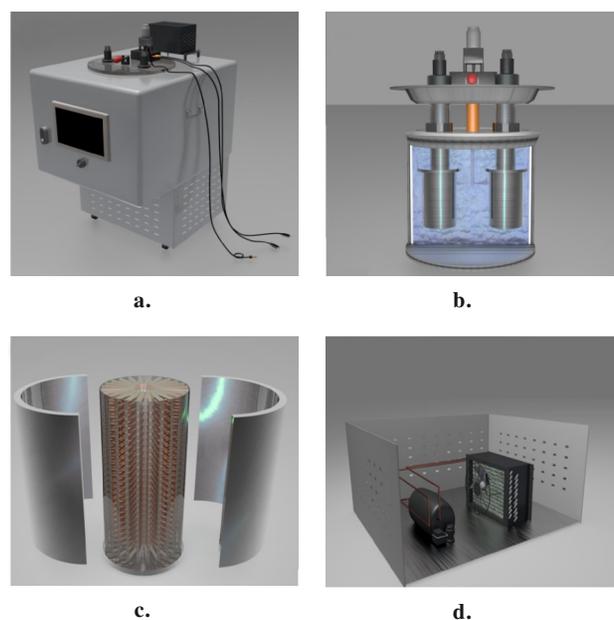


图 1 燃烧热测定装置结构(a. 恒温水柜, b. 内筒, c. 热电堆, d. 制冷单元)

Fig.1 Structure of the combustion calorimeter (a. constant-temperature water tank, b. inner barrel, c. thermopile, d. refrigeration unit)

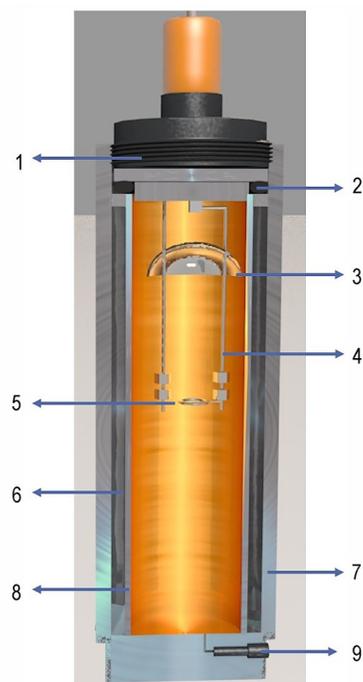


图 2 氧弹结构

1—氧弹盖, 2—O形密封圈, 3—挡火罩, 4—点火电极, 5—坩埚支撑架, 6—空气层, 7—外筒, 8—内筒, 9—充气阀

Fig.2 Structure of the oxygen bomb

1—head of the bomb, 2—O-ring seal, 3—flame shield, 4—ignition electrode, 5—crucible holder, 6—air layer, 7—outer cylinder, 8—inner cylinder, 9—inflatable part

部分之间为空气层,厚度为1 mm,用以保证氧弹内物质燃烧产生的热量缓慢释放;氧弹内壁进行镀金处理,防止内壁被燃烧反应生成的酸性物质腐蚀;点火电极、挡火罩和坩埚均由铂金制成。

2.4 燃烧热测试方法

准确称取5~7 mg待测样品,使用压片机制成同心圆环状薄片,之后再准确称量。使用铂丝作为点火丝,棉线用于引燃样品。向氧弹底部加入0.5 mL去离子水,待测定结束后取出液体并进行酸碱滴定,以确定硝酸的物质的量。氧弹内充入氧气,使压力达到3.0 MPa,之后放入量热通道内,另一量热通道内放入一结构相同的参比氧弹,待基线走平后进行点火。燃烧热通过公式(1)进行计算:

$$\Delta_c U = (Q_{\text{tot}} - Q_{\text{ign}} - Q_{\text{cot}} - Q_{\text{HNO}_3} - Q_{\text{cor}}) / m \quad (1)$$

式中, $\Delta_c U$ 为样品标准质量燃烧热,J; Q_{tot} 为量热仪所测定全部热量,J; Q_{ign} 为点火能,J; Q_{cot} 为棉线燃烧产生热量,J,所使用棉线热值在本实验室测定为 $(16549.3 \pm 1.1) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$; Q_{HNO_3} 为生成硝酸的热量,J,硝酸的物质的量通过酸碱滴定获得,其生成焓按照 $-59.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 计算; Q_{cor} 为标准状态校正值,J,使用NIST在线工具进行计算^[16]。

量热仪所测定全部热量由公式(2)进行计算:

$$Q_{\text{tot}} = 1000A/S \quad (2)$$

式中, A 为热流曲线面积, $\text{mV} \cdot \text{s}$; S 为仪器量热系数, $\mu\text{V} \cdot \text{mW}^{-1}$ 。

采取电容放电方式进行样品点火,点火能通过公式(3)进行计算:

$$Q_{\text{ign}} = C(U_1^2 - U_2^2) / 2 \quad (3)$$

式中, C 为电容,F; U_1 和 U_2 分别为放电前后电压,V。

参考Olofsson的工作^[17],标准差(standard deviation of the mean)通过公式(4)进行计算:

$$\bar{u}(c) = u(c) / \sqrt{n} = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / [(n-1)n]} \quad (4)$$

总合成不确定度(total combined uncertainty):

$$s_Q(\bar{u}) = \sqrt{[\bar{u}(c)]^2 + [s(\bar{S})/S]^2 [U(c)]^2 + [s[U(BA)]/U(BA)]^2 [U(c)]^2} \quad (5)$$

式中, $s_Q(\bar{u})$ 为合成不确定度, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\bar{u}(c)$ 为标准不确定度, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $s(\bar{S})$ 为量热系数标准不确定度, $\mu\text{V} \cdot \text{mW}^{-1}$; S 为量热系数, $\mu\text{V} \cdot \text{mW}^{-1}$; $U(c)$ 为样品标准质量燃烧热, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$; $s[U(BA)]$ 为苯甲酸热值不确定度, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$; $U(BA)$ 为苯甲酸标准质量燃烧热, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

相对不确定度 U_r :

$$U_r = s_Q(\bar{u}) / \bar{x} \quad (6)$$

式中, U_r 为相对不确定度; \bar{x} 为样本平均值。

3 结果与讨论

3.1 燃烧热测定装置的标定

测定实验前,对仪器量热系数进行标定。苯甲酸标准物质标定的实验数据及热流曲线如表1和图3所示。由表1可以看出,约10 mg质量苯甲酸可使用0.855 J点火能量进行引燃,并将产生17000~19000 $\text{mV} \cdot \text{s}$ 的热电势信号;标准状态校正值 Q_{cor} 与苯甲酸质量呈正相关。通过11次苯甲酸标准物质标定实验,获得仪器量热系数平均值为 $64.804 \mu\text{V} \cdot \text{mW}^{-1}$,标准不确定度为

表1 本研究所设计量热仪的标定实验数据

Table 1 Experimental data for the calibration of the designed calorimeter in this research

m / mg	$A / \text{mV} \cdot \text{s}$	$Q_{\text{ign}} / \text{J}$	$Q_{\text{cor}} / \text{J}$	U / J	$S / \mu\text{V} \cdot \text{mW}^{-1}$
10.162	17434.131	0.855	0.18	268.419	64.702
10.186	17501.521	0.855	0.18	269.053	64.799
10.234	17536.672	0.855	0.18	270.321	64.626
10.383	17858.675	0.855	0.18	274.257	64.872
10.382	17863.949	0.855	0.18	274.230	64.897
10.514	18082.953	0.855	0.18	277.717	64.871
11.101	19107.325	0.855	0.20	293.233	64.930
10.682	18369.731	0.855	0.19	282.157	64.865
10.138	17419.735	0.855	0.18	267.785	64.801
10.207	17538.193	0.855	0.18	269.608	64.802
10.034	17210.510	0.855	0.18	265.038	64.683

Note: m , the sample mass; A , the area of the combustion curve; Q_{ign} , the ignition energy; Q_{cor} , the corrections to the standard condition (wash-born correction); U , the heat of combustion of benzoic acid; S , the calorimetric coefficient of the calorimeter.

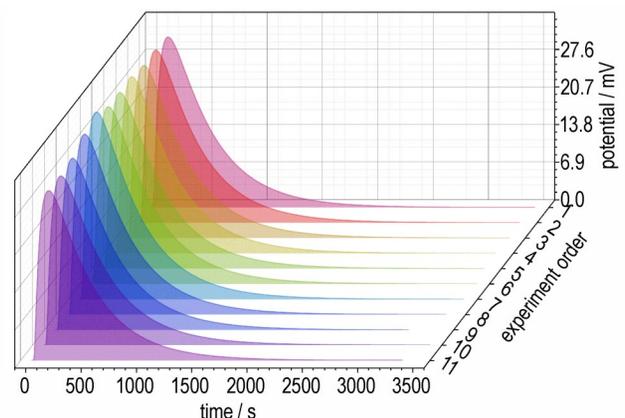


图3 苯甲酸标定热流曲线

Fig.3 Heat flow curves of benzoic acid

0.029 $\mu\text{V}\cdot\text{mW}^{-1}$, 主要来源于实验过程中的偶然误差; 合成不确定度为 0.071 $\mu\text{V}\cdot\text{mW}^{-1}$, 主要来源于样品纯度及标准不确定度。由式(6)计算得到标定的相对不确定度为 0.109%, 证明仪器稳定性较好。

由图 3 可以看出, 10 mg 苯甲酸产生的热电势信号最高约为 27.6 mV。随着点火能量的输入, 苯甲酸迅速燃烧并产生被热电堆捕捉到的热流信号, 热流曲线上升较为陡峭, 这是由于内外温差较大; 在约 250 s 时达到峰值, 此时氧弹温度达到最大值, 随后热流曲线缓慢下降, 直至热电堆内外界面温度平衡, 约 3600 s 时热流传递过程结束。

通过测定不同质量条件下的苯甲酸标定量热系数, 考察装置量热系数与输入能量大小的关系。测定结果见表 2。

表 2 不同质量苯甲酸获得的量热系数

Table 2 Calorimetric coefficients obtained with different masses of benzoic acid

m / mg	$S / \mu\text{V}\cdot\text{mW}^{-1}$
3.042	64.818
4.982	64.736
10.133	64.704
15.205	64.827
19.994	64.859
24.849	64.845
30.145	64.880

由表 2 可知, 7 次测定平均值为 64.810 $\mu\text{V}\cdot\text{mW}^{-1}$, 标准不确定度为 0.025 $\mu\text{V}\cdot\text{mW}^{-1}$, 合成不确定度为 0.069 $\mu\text{V}\cdot\text{mW}^{-1}$, 不确定度主要来源于样品纯度。随着样品质量的增加, 量热系数的波动小于 0.1%, 表明仪器量热系数与样品质量相关性较小, 得益于特有的多层结构氧弹、示差连接的热电堆以及与传统微量热仪所不同的水浴均热块。

3.2 典型含能材料燃烧热的测定

首先进行 HMX 燃烧热的测定。HMX 燃烧后气体的气相色谱表征结果如图 4 所示, 与标准气体气相色谱进行对比, 表明燃烧后气相产物为 CO_2 和 N_2 , 并不含有 CO, 证明在 3.0 MPa O_2 和 0.854 J 点火能条件下, HMX 可实现完全燃烧。图 5 为 HMX 的热流曲线, 与苯甲酸标定实验所获得热流曲线类似, 样品测定热流可在约 300 s 内达到峰值, 热流曲线积分时间约 1 h。

表 3 为 HMX 燃烧热测定的实验数据和计算结果, 6 次平行测定结果表明, HMX 的标准质量燃烧热为

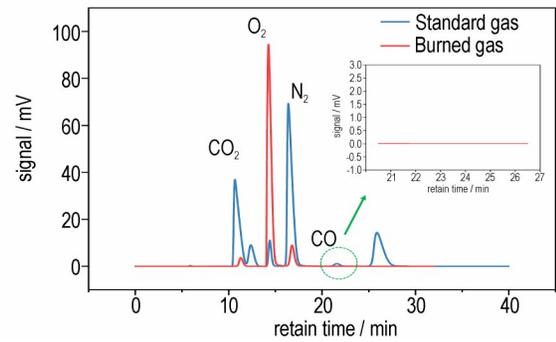


图 4 HMX 燃烧后气体与标准气体气相色谱谱图

Fig.4 Gas chromatograms of HMX combustion gas products and corresponding standard gases

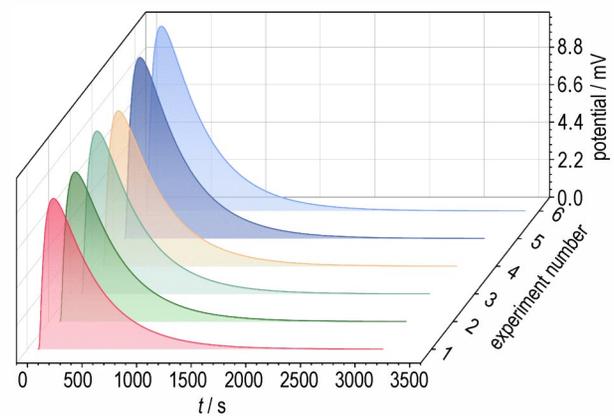


图 5 HMX 热流曲线

Fig.5 Heat flow curves of HMX

表 3 298.15 K 时 HMX 燃烧热测定结果

Table 3 Results of the heats of combustion of HMX at $T=298.15 \text{ K}$

m / mg	m_{cot} / mg	Q_{HNO_3} / J	Q_{cor} / J	A / mV s	$-q_{\text{EMs}}$ / J g^{-1}	$-\Delta U$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
7.765	0.186	0.507	0.08	4956.286	9267.5	2745.0
7.681	0.223	0.472	0.08	4952.979	9287.0	2750.8
8.396	0.189	0.496	0.09	5354.834	9297.7	2754.0
8.161	0.174	0.573	0.08	5202.568	9299.7	2754.6
9.479	0.193	0.460	0.10	5993.272	9270.5	2745.9
9.712	0.187	0.627	0.10	6133.651	9264.2	2744.0

Note: m , the sample mass; m_{cot} , the mass of cotton; Q_{HNO_3} , the energy correction for the nitric acid formation, Q_{cor} , the corrections to the standard condition (washburn correction); A , the integral area of the heat flow curve, q_{EMs} , the massic energy of combustion; ΔU , the standard molar energy of combustion.

$-9281.1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, 合成不确定度为 15.2 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$, 标准摩尔燃烧热为 $-(2749.1 \pm 4.5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

由焓与内能的关系:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (7)$$

可计算 HMX 的标准摩尔燃烧焓为 $-(2734.2 \pm 4.5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

参考CODATA数据(Committee On Data)^[18], $H_2O(l)$ 和 $CO_2(g)$ 标准摩尔生成焓分别为 $-(285.83 \pm 0.04) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-(393.51 \pm 0.13) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此,计算得到HMX的标准摩尔生成焓为 $(16.8 \pm 4.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

使用同样的方法,对CL-20、RDX、DNTF、FOX-7和NQ的燃烧热进行测定,其中DNTF、FOX-7和NQ无需棉线即可完全燃烧。测定结果显示CL-20、RDX、DNTF、FOX-7和NQ的标准摩尔燃烧热分别为 $-(8200.8 \pm 13.8)$, $-(9522.9 \pm 15.5)$, $-(9740.7 \pm 15.3)$, $-(8158.1 \pm 15.8)$, $-(8311.2 \pm 18.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相对不确定度介于0.16%至0.17%之间。并分别计算CL-20、RDX、DNTF、FOX-7和NQ的标准摩尔燃烧焓和标准摩尔生成焓,结果如表4所示。

表5给出了本研究得到的热值和生成焓与文献值的比较,对比结果显示,本研究在约10 mg样品质量水平得到的6种含能材料热值与文献值偏差大部分在1%以内。同时,由于部分文献值为理论计算结果,因此部分热值与文献值偏差大于1%,但仍在可接受范围。对比结果表明,将本研究研制的热流量热仪应用于小药量含能材料燃烧热测定领域是可行的。

表5 6种含能材料测量结果与文献结果的对比

Table 5 Comparison of measurement results with literature values for six energetic materials

compounds	this work		literature values		relative deviation ²⁾ / %
	$q_{EMs} / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$\Delta_f H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$q_{EMs} / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$\Delta_f H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
CL-20	-8200.8	349.0	-8266.0 ^[19]	377.4 ^[19]	-0.8
			-8291.8 ^[10]	388.7 ^[10]	-1.1
			-8157.7-8317.4 ^{1), [20]}	330-400 ^{1), [20]}	-1.4-0.5
			-7983.5 ^{1), [21]}	278.6 ^{1), [21]}	3.5
HMX	-9281.1	16.8	-9478.9 ^[22]	75 ^[22]	-2.1
			-9573.4 ^[23]	103 ^[23]	-3.1
			-9478.6 ^[24]	74.9 ^[24]	-2.1
			-9280.6 ^{1), [21]}	16.3 ^{1), [21]}	0.0
RDX	-9522.9	66.0	-9581.6 ^[23]	79.1 ^[23]	-0.6
			-9502.4 ^[24]	61.5 ^[24]	0.2
			-9350.8 ^{1), [21]}	27.7 ^{1), [21]}	1.8
DNTF	-9740.7	659.2	-9746.4 ^[11]	661.1 ^[11]	-0.1
			-9734.0 ^[25]	657.2 ^[25]	0.1
			-9692.6 ^[26]	644.3 ^[26]	0.5
FOX-7	-8158.1	-157.9	-7834.5 ^[27]	-206 ^[27]	4.1
			-8103.8 ^{1), [21]}	-166.1 ^{1), [21]}	0.7
NQ	-8311.2	-71.7	-8489.8 ^[23]	-86.6 ^[23]	-2.1
			-8381.2 ^[28]	-97.9 ^[28]	-0.8
			-8465.8 ^[29]	-89.1 ^[29]	-1.8
			-8420.1 ^{1), [21]}	-93.6 ^{1), [21]}	1.2

Note: 1) theoretical calculated value; 2) relative deviation between standard mass heats of combustion.

表4 298.15 K时6种含能材料的标准摩尔燃烧热、标准摩尔燃烧焓和标准摩尔生成焓

Table 4 Standard molar heat of combustion, standard molar enthalpy of combustion, and standard molar enthalpy of formation of six energetic materials at $T=298.15 \text{ K}$

compounds	$\Delta_c U(s, 298.15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_c H(s, 298.15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H(s, 298.15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
CL-20	-3593.6 ± 6.0	-3567.6 ± 6.0	349.0 ± 6.0
HMX	-2749.1 ± 4.5	-2734.2 ± 4.5	16.8 ± 4.5
RDX	-2115.2 ± 3.4	-2104.1 ± 3.4	66.0 ± 3.4
DNTF	-3040.8 ± 4.8	-3020.3 ± 4.8	659.2 ± 4.8
FOX-7	-1211.4 ± 2.3	-1203.9 ± 2.3	-154.7 ± 2.3
NQ	-898.4 ± 2.0	-893.5 ± 2.0	-71.7 ± 2.0

Note: $\Delta_c U$, standard molar heat of combustion; $\Delta_c H$, standard molar enthalpy of combustion; $\Delta_f H$, standard molar enthalpy of formation.

4 结论

(1) 基于示差热流量热原理,研制出适用于含C、H、O、N含能材料燃烧热测定的新型燃烧热测定仪。与传统水当量法燃烧热测定仪相比,在保证精度的前提下,可大大减少测试所需样品质量。

(2)使用所研制燃烧热测定仪,对CL-20、HMX、RDX、DNTF、FOX-7、和NQ的燃烧热进行测定,其标准摩尔燃烧热 $\Delta_c U(\text{HMX}, \text{s}, 298.15 \text{ K})$, $\Delta_c U(\text{CL-20}, \text{s}, 298.15 \text{ K})$, $\Delta_c U(\text{RDX}, \text{s}, 298.15 \text{ K})$, $\Delta_c U(\text{DNTF}, \text{s}, 298.15 \text{ K})$, $\Delta_c U(\text{NQ}, \text{s}, 298.15 \text{ K})$, 和 $\Delta_c U(\text{FOX-7}, \text{s}, 298.15 \text{ K})$ 分别为 $-(2749.1 \pm 4.5)$, $-(3593.6 \pm 6.0)$, $-(2115.2 \pm 3.4)$, $-(3040.8 \pm 4.8)$, $-(1211.4 \pm 2.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-(898.4 \pm 2.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,其燃烧热测定相对不确定度介于0.16%~0.17%之间。

参考文献:

- [1] 董海山,周芬芬.高能炸药及相关物性能[M].北京:科学出版社,1994.
DONG Hai-shan, ZHOU Fen-fen. Properties of high energetic explosives and relatives[M]. Beijing: Science Press, 1994.
- [2] WANG Rui, JIANG Jun-cheng, PAN Yong. Prediction of impact sensitivity of nonheterocyclic nitroenergetic compounds using genetic algorithm and artificial neural network[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2012, 30(2): 135-155.
- [3] ELTON D C, BOUKOUVALAS Z, BUTRICO M S. Applying machine learning techniques to predict the properties of energetic materials[J]. *Science Reports*, 2018, 8: 9059.
- [4] WANG Yi, LIU Yu-jie, YANG Zhi-jian, et al. Accelerating the discovery of insensitive high-energy-density materials by a materials genome approach[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 1-11.
- [5] KESHAVARZ M H, POURTEHDAL H R. An empirical method for predicting detonation pressure of CHNOFCl explosives[J]. *Thermochimica Acta*, 2004, 414(2): 203-208.
- [6] FISCHER N, FISCHER D, KLAPÖTKE T M, et al. Pushing the limits of energetic materials - the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20418-20422.
- [7] XING Xiao-ling, ZHAO Shen-xiang, WANG Xiao-feng, et al. The detonation properties research on TKX-50 in high explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(4): 408-412.
- [8] KAMLET M J, JACOBS S J. Chemistry of detonations. I. A simple method for calculating detonation properties of C—H—N—O explosives [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1968, 48(1): 23-35
- [9] 孙业斌,惠君明,曹欣茂.军用混合炸药[M].北京:兵器工业出版社,1995
SUN Ye-bin, HUI Jun-ming, CAO Xin-mao. Military mixed explosive[M]. Beijing: Weapon Industry Press, 1995.
- [10] JIA Qiang, ZHANG Jiao-qiang, ZHANG Shi-jie, et al. Low-temperature heat capacities, standard molar enthalpies of formation and detonation performance of two CL-20 cocrystal energetic materials [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2020, 518: 112638.
- [11] DOROFEEVA O V, SUNTSOVA M A. Enthalpy of formation of CL-20 [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2015, 1057: 54-59.
- [12] SADAT S, MEYHOFER E, REDDY P. Resistance thermometry-based picowatt-resolution heat-flow calorimeter [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(16): 163110.
- [13] WEN Si-hai, CHUNG D D L. Seebeck effect in carbon fiber-reinforced cement [J]. *Cement and Concrete Research*. 1999, 29: 1989-1993.
- [14] HANSEN L D, HART R M. The art of calorimetry [J]. *Thermochimica Acta*, 2004, 417(2): 257-273.
- [15] GOOD W D, SMITH N K. Enthalpies of combustion of toluene, benzene, cyclohexane, cyclohexene, methylcyclopentane, 1-methylcyclopentene, and n-hexane [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1969, 14(1): 102-106.
- [16] PAULECHKA E, RICCARDI D, BAZYLEVA A, et al. Corrections to standard state in combustion calorimetry: An update and a web-based tool [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2021, 158: 106425.
- [17] OLOFSSON G. Assignment of uncertainties [M]. *Combustion Calorimetry*, 1979: 137-161.
- [18] COX J D, WAGMAN D D, MEDVEDEV V A. CODATA Key Values for Thermodynamics [DB], Washington, 1989.
- [19] SIMPSON R L, URTIEW P A, ORNELLAS D L, et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22(5): 249-255.
- [20] KAZAKOV A I, DASHKO D V, NABATOVA A V, et al. Thermochemical and energy characteristics of DNTF and DNFF [J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2018, 54(2): 147-157.
- [21] 保福成,彭汝芳,张朝阳.面向高通量含能分子设计筛选的三种生成焓计算方法评估 [J]. 含能材料, DOI: 10.11943/CJEM2021308.
BAO Fu-cheng, PENG Ru-fang, ZHANG Chao-yang. Evaluation of three heat of formation calculation methods for high-throughput energetic molecule design and screening [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*. DOI:10.11943/CJEM2021308.
- [22] ORNELLAS D L. The heat and products of detonation in a calorimeter of CNO, HNO, CHNF, CHNO, CHNOF, and CHNO-Si explosives [J]. *Combustion and Flame*, 1974, 23: 37-46.
- [23] KRIEN G, LICHT H H, ZIERATH J. Thermochemical investigation of nitramines [J]. *Thermochimica Acta*, 1973, 6: 465-472.
- [24] HANDRICK G R. Report of the study of pure explosive compounds [M]. Cambridge, MA, 1956.
- [25] ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, HU Rong-zu, et al. Thermochemical properties and non-isothermal decomposition reaction kinetics of 3, 4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 113(1-3): 67-71.
- [26] LI Y, YUAN J M, ZHAO W, et al. Application and development of 3, 4-Bis(3-nitrofurazan-4-yl) furoxan (DNTF) [J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2021, 91(3): 445-455.
- [27] SUN Qian, ZHANG Yu, XU Kang-zhen, et al. Studies on thermodynamic properties of FOX-7 and its five closed-loop derivatives [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2015, 60(7): 2057-2061.
- [28] LOBANOV G A, KARMANOVA. Enthalpy of formation of some organic substances [J]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy Khimiya Khimicheskaya Tekhnologiya*, 1971, 14, 865-867.
- [29] MEDARD L, THOMAS M. Determinations calorimetriques concernant dix-huit derives nitres ou nitrates organiques [J]. *Mem des Poudres*, 1949, 29: 173-195.

A Device for the Determination of the Heat of Combustion of Small Mass and the Measurement of the Heat of Combustion of Several Typical Energetic Materials

GUO Jin-kun, JIN Bo, CHU Shi-jin, PENG Ru-fang

(State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: In order to establish a precise combustion heat measurement system and method suitable for energetic materials, a method and device for measuring the heat of combustion of energetic materials with tiny doses has been developed. This device is based on the thermal principle of differential heat flux and uses a three-dimensional thermopile consisting of 960 pairs of thermocouples as the core measuring element. The device was calibrated by using standard material benzoic acid. The heat of combustion of six typical energetic materials, including cyclotetramethylene tetranitramine, hexanitrohexaazaisowurtzitane, cyclotrimethylene trinitramine, 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl)furoxan, 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene and nitroguanidine, was measured by this device. The results show that the calorimetric coefficient of the instrument is $(64.804 \pm 0.071) \mu\text{V} \cdot \text{mW}^{-1}$ and the corresponding relative uncertainty is 0.109%. The solid-phase standard molar heats of combustion ($\Delta_c U$) of these six energetic materials at 298.15 K are $-(2749.1 \pm 4.5)$, $-(3593.6 \pm 6.0)$, $-(2115.2 \pm 3.4)$, $-(3040.8 \pm 4.8)$, $-(1211.4 \pm 2.3)$ and $-(898.4 \pm 2.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively. The measurement results are in good agreement with the values reported in the literature, indicating that the developed small-mass combustion measurement device can be widely used in the determination of the energy of combustion of substances containing C, H, O, and N, especially precious samples and explosive substances.

Key words: differential heat flow thermal principle; small mass; energetic materials; heat of combustion; enthalpy of formation

CLC number: TJ55; O642.3

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022073

(责编:王馨逸)