

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2021.03.005

纳米金刚石负载 Fe_2O_3 的制备 及其对高氯酸氨的热分解催化作用*

王慧中^① 肖乐勤^① 管晓霞^① 潘琛^② 刘杰^② 周伟良^①

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②上海航天化工应用研究所(上海,200000)

[摘 要] 对纳米金刚石(ND)进行羧基化处理以提高其分散性,然后采用沉淀法制备了羧基化 ND 负载 Fe_2O_3 的催化剂。利用 XRD、TG、BET 和 TEM 对该负载型催化剂进行表征,通过 DSC 研究其对高氯酸铵(AP)热分解的催化作用。结果表明:ND 经过羧基化处理后,在水中的分散性大幅度提高。沉淀法制备了直径 5 nm、长 50 nm 的 Fe_2O_3 包裹或附着于 ND 的负载型复合催化剂,该催化剂对 AP 高温热分解的催化效果优于单一的 Fe_2O_3 或 ND。当 Fe_2O_3 和 ND 的质量比为 5 : 1、在 AP 中添加质量分数 2% 的复合催化剂时,AP 的高温分解峰温降低约 30 ℃,ND 负载 Fe_2O_3 催化剂具有一定的协同催化作用。

[关键词] Fe_2O_3 ; 纳米金刚石(ND); 复合催化剂; 高氯酸铵; 热分解

[分类号] TQ560; V512+.3

Preparation of Fe_2O_3 /Nanodiamond Composite Particle and Its Catalytic Effect on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate

WANG Huizhong^①, XIAO Leqin^①, JIAN Xiaoxia^①, PAN Chen^②, LIU Jie^②, ZHOU Weiliang^①

① School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

② Shanghai Aerospace Chemical Industry Application Research Institute (Shanghai, 200000)

[ABSTRACT] Nanodiamond was carboxylated to improve its dispersability. Then, the carboxylate nanodiamond catalyst supported by Fe_2O_3 was prepared by precipitation method. The load-type catalyst was characterized by XRD, TG, BET and TEM, and its catalytic effect on the thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) was studied by DSC. The results show that, after carboxylation, the dispersibility of nanodiamond in water increases significantly. The load-type catalyst, that Fe_2O_3 with a diameter of 5 nm and a length of 50 nm coats or attaches to nanodiamond, was prepared by precipitation method. Catalytic effect of the load-type catalyst prepared by precipitation method on the thermal decomposition of AP is better than that of single Fe_2O_3 or nanodiamond. When the mass ratio of Fe_2O_3 to nanodiamond is 5 : 1 and the mass fraction of catalyst added in AP is 2%, the decomposition peak temperature of AP decreases by 30 ℃. Nanodiamond and Fe_2O_3 has a certain synergistic catalysis.

[KEYWORDS] Fe_2O_3 ; ND; composite catalyst; ammonium perchlorate; thermal decomposition

引言

高氯酸铵(AP)是复合推进剂中最常用的氧化剂^[1-2],占推进剂质量的 65%~70%;在某些配方中,其质量分数甚至高达 90%。AP 的热分解及其催化热分解性能对于调节推进剂的燃烧性能具有决定性

作用。因此,AP 热分解催化剂的制备及其催化性能的研究始终是复合固体推进剂研究领域的重要方向之一^[3-7]。

AP 热分解的催化剂主要为有机铁或铁的氧化物(Fe_2O_3)^[8],其他的过渡金属氧化物还有 Bi_2O_3 ^[9]、 CuFe_2O_4 ^[10]、 NiO ^[11]、 CdO ^[12]、 Co_3O_4 ^[13]等。通常以一定比例将催化剂与 AP 混合后进行 TG-

* 收稿日期:2020-09-16

第一作者:王慧中(1995-),女,硕士研究生,主要从事纳米金刚石表面改性的研究。E-mail:610458827@qq.com

通信作者:周伟良(1963-),男,研究员,主要从事含能材料研究。E-mail:wlzhou331@163.com

DSC 分析,从而判断其催化性能的优劣。文献报道的催化剂可使 AP 高温分解峰温降低 10 ~ 111℃ (催化剂质量分数约为 2%),但由于成本、催化剂对推进剂药浆工艺影响等问题,获得实用的过渡金属氧化物催化剂并不多。

因自身结构的特殊性,纳米催化剂具有潜在的高催化活性。推进剂催化剂的纳米化方面,国内已开展了大量的研究。爆轰法制备的纳米金刚石(ND)结构稳定,与推进剂含能组分相容性好,表面具有丰富的官能团,可作为 Fe_2O_3 催化剂的载体。纳米金刚石的羧基化可提高其在水中的分散性,进而改善负载催化剂的分散性和颗粒尺寸。沉淀法制备的催化剂颗粒小,是提高催化剂催化效率的有效途径。

本文中,采用沉淀法制备羧基化纳米金刚石负载 Fe_2O_3 的催化剂,并探索催化剂对 AP 的催化热分解作用。

1 实验部分

1.1 试剂与实验仪器

主要试剂:氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、浓硫酸、浓硝酸、无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司; Fe_2O_3 ,分析纯,200 目,国药集团化学试剂有限公司;AP,140 ~ 200 目,806 研究所;ND,南京金瑞立丰硬质材料科技有限公司。

实验仪器:恒温油浴锅、鼓风干燥箱、冷冻干燥机、真空干燥箱、离心机、水浴烘箱。

1.2 羧基化 ND 的制备

将 1.5 g 爆轰法制备的 ND 研磨过筛,然后将其置于 250 mL 的三口烧瓶中,缓慢加入 120 mL 混酸液(30 mL 浓硝酸和 90 mL 浓硫酸),在室温下以 40 kHz 的频率超声分散 30 min。随后,在 80℃ 恒温下搅拌 48 h,使其充分反应。待反应结束后,冷却至室温,用大量蒸馏水稀释混酸液,然后离心分离,冻干,得到羧基化的 ND,标记为 ND—COOH。

1.3 沉淀法制备 $\text{P-Fe}_2\text{O}_3/\text{ND}$

称取 0.1 g 的 ND—COOH 置于三口烧瓶中,加入 100 mL 去离子水,以 48 kHz 的频率超声分散 30 min 后,在 ND—COOH 悬浮液中滴加计量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和尿素,100℃ 快速搅拌 24 h。得到的棕色粉末,分别用去离子水和乙醇洗涤,在 100℃ 干燥 12 h,随后在 300℃ 下煅烧 2 h,得到 ND 负载的 Fe_2O_3 ,标记为 $\text{P-Fe}_2\text{O}_3/\text{ND}$ 。下文的 Fe_2O_3 与 ND—COOH 之比均为质量比 α 。

1.4 $\text{P-Fe}_2\text{O}_3/\text{ND}/\text{AP}$ 的制备

称取适量的 AP,分别加入质量分数 0、2%、4%、6% 和 8% 的 $\text{P-Fe}_2\text{O}_3/\text{ND}$,与 5 mL 乙醇混合,以 48 kHz 的频率超声 30 min,50℃ 水浴烘箱烘干 2 h,研磨,得到不同比例的 $\text{P-Fe}_2\text{O}_3/\text{ND}/\text{AP}$ 混合物。

1.5 产物的表征

采用 NicoletIS-10 傅里叶红外光谱仪(FT-IR)进行红外光谱表征。在试样用量约 3 mg、温度范围为 50 ~ 800℃、升温速率为 10℃/min、空气气氛条件下,用 TGA/SDTA851E 进行热失重分析。采用 Bruker AXS D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)进行结构表征。采用 ASAP 2020 比表面仪对样品比表面积进行测试分析。使用 TECNAI G2 20 LaB6 透射电子显微镜对原料 ND 与 $\text{P-Fe}_2\text{O}_3/\text{ND}$ 复合材料的形貌进行表征。采用 DSC823E 型差示扫描量热仪(DSC)对 $\text{P-Fe}_2\text{O}_3/\text{ND}$ 的催化热分解作用进行表征,试样用量约 0.5 mg,温度范围为 50 ~ 500℃,升温速率为 20℃/min,氮气气氛,流速为 20 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

为考察混酸氧化对 ND 表面官能团的影响,采用红外光谱进行定性表征,谱图与文献[14]中同种方法氧化制备的 ND 类似,原料 ND 和混酸氧化的羧基化 ND 的红外谱图见图 1。与原料 ND 相比,ND—COOH 在 3 400 cm^{-1} 和 1 700 cm^{-1} 处的峰强度明显变强,3 400 cm^{-1} 处宽大的吸收峰为 O—H 的伸缩振动峰,在 1 700 cm^{-1} 处的特征吸收峰为 C=O 的伸缩振动峰,表明 ND 表面的羧基基团增多^[14]。

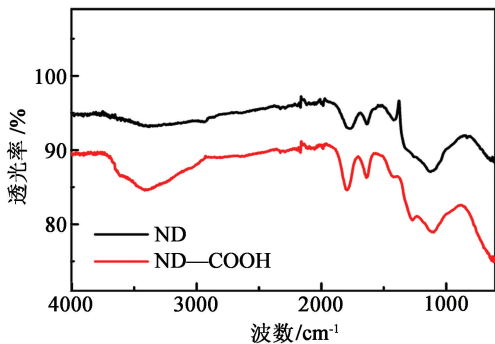


图 1 ND 和羧基化 ND 的 FT-IR 测试结果
Fig. 1 FT-IR test results of ND and ND—COOH

2.2 羧基化 ND 在水中的分散性

将原料 ND 与羧基化处理的 ND 置于水中,超声 30 min,配制质量分数 0.5% 的悬浮液,观察其在

水中的分散情况,如图 2。



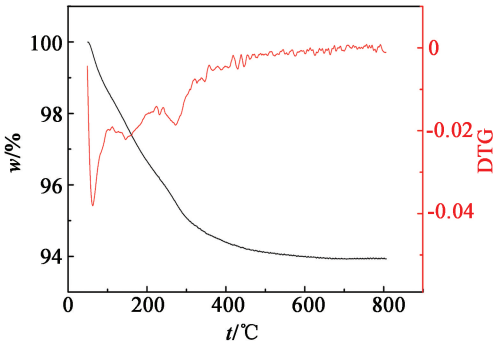
(a) ND (b) ND—COOH

图 2 ND 与 ND—COOH 在水中的分散性
Fig. 2 Dispersibility of ND and ND—COOH in water

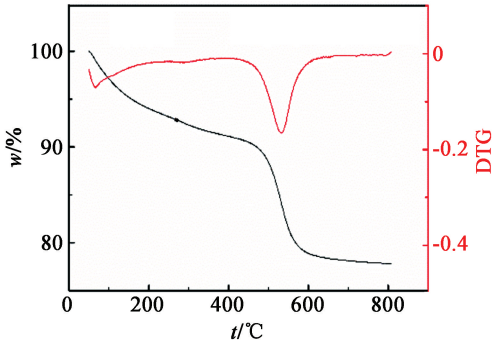
原料 ND 在超声处理后的 5 min 内又重新团聚并发生沉降,在水中的分散性差;羧基化处理的 ND 超声后可保持 24 h 不沉降,在水中的分散性明显提高;因此,使用羧基化处理的 ND 可以改善负载催化剂的分散性和颗粒尺寸。

2.3 热重分析

为考察 ND 负载 Fe_2O_3 的热分解特性,同时观察 ND 在空气气氛中 300 $^{\circ}\text{C}$ 热解的热稳定性,对 Fe_2O_3 与沉淀法制备的 $\text{P-Fe}_2\text{O}_3/\text{ND}$ ($\alpha = 5 : 1$) 进行热重分析,结果如图 3 所示。



(a) Fe_2O_3



(b) $\text{P-Fe}_2\text{O}_3/\text{ND}$

图 3 Fe_2O_3 与 $\text{P-Fe}_2\text{O}_3/\text{ND}$ 的 TG 测试结果
Fig. 3 TG results of Fe_2O_3 and $\text{P-Fe}_2\text{O}_3/\text{ND}$

图 3(a) 中, Fe_2O_3 升温至 800 $^{\circ}\text{C}$, 观察到失重约

6%。分析认为,失重的主要为吸附的水等挥发性小分子物质,剩余 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的分解以及 FeOOH 到 Fe_2O_3 的转化等所致^[15]。图 3(b) 中,沉淀法制备的 $\text{P-Fe}_2\text{O}_3/\text{ND}$ 在 400 $^{\circ}\text{C}$ 开始失重,峰温约 500 $^{\circ}\text{C}$,结果与文献[16]中 ND 的分解温度一致。可以认为,在制备过程中,300 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 FeCl_3 与 ND—COOH 的混合物对 ND—COOH 影响不大,ND—COOH 结构稳定。

2.4 XRD 分析

对不同质量比的 $\text{P-Fe}_2\text{O}_3/\text{ND}$ 进行 XRD 分析,结果如图 4 所示,插图为对 2θ 在 25 $^{\circ}$ ~ 45 $^{\circ}$ 范围内的曲线进行放大处理。

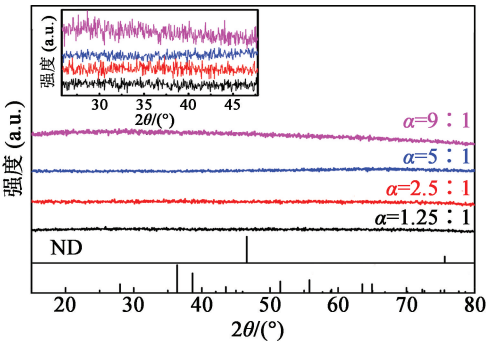


图 4 $\text{P-Fe}_2\text{O}_3/\text{ND}$ 的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD results of $\text{P-Fe}_2\text{O}_3/\text{ND}$

沉淀法制备的 $\text{P-Fe}_2\text{O}_3/\text{ND}$ 中未观察到 Fe_2O_3 的特征峰,由于载体金刚石为纳米尺度,负载的 Fe_2O_3 颗粒尺度较小,ND—COOH 在制备的复合催化剂中被 Fe_2O_3 包裹,导致谱图中未观察到羧基化 ND 和 Fe_2O_3 的特征衍射峰。

2.5 比表面积

采用氮气吸附法研究了市售 Fe_2O_3 和沉淀法制备的 $\text{P-Fe}_2\text{O}_3/\text{ND}$ ($\alpha = 5 : 1$) 的比表面积和多孔结构特征,如图 5 所示。

图 5 中, $\text{P-Fe}_2\text{O}_3/\text{ND}$ 的吸附脱附等温曲线的类型为 IV 型吸附脱附等温线,表明 $\text{P-Fe}_2\text{O}_3/\text{ND}$ 具有开放楔形中孔结构。 Fe_2O_3 和 $\text{P-Fe}_2\text{O}_3/\text{ND}$ 的比表面积分别为 4.17 m^2/g 和 155.67 m^2/g , $\text{P-Fe}_2\text{O}_3/\text{ND}$ 的比表面积远高于 Fe_2O_3 ,高比表面积表明负载催化剂颗粒尺寸较小,也有利于提高催化效率。

2.6 形貌

采用透射电镜观察原料 ND 和沉淀法制备的 $\text{P-Fe}_2\text{O}_3/\text{ND}$ ($\alpha = 5 : 1$) 颗粒的形貌,如图 6 所示。

图 6(a) 中, 5 ~ 10 nm 的球形颗粒均为原料 ND,颗粒团聚成 200 nm 的粒子。图 6(b) 中: 直径 5 nm、

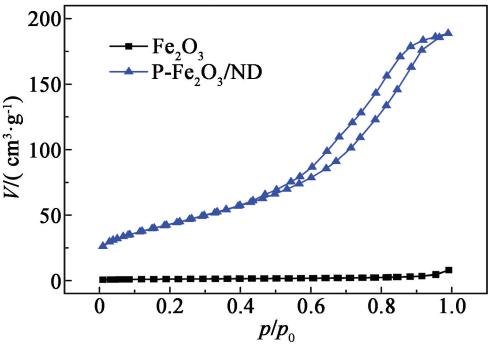
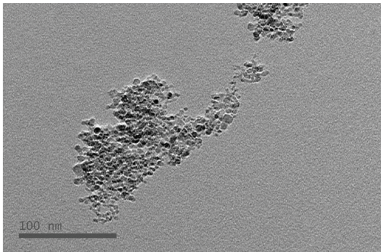
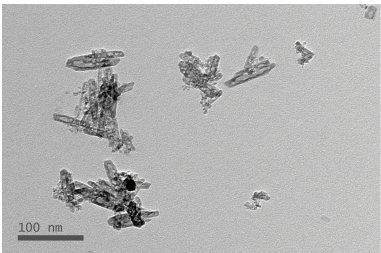


图 5 Fe₂O₃ 和 P-Fe₂O₃/ND 的氮气吸附与解吸等温曲线

Fig. 5 N₂ adsorption and desorption isotherms of Fe₂O₃ and P-Fe₂O₃/ND



(a) 原料 ND



(b) P-Fe₂O₃/ND

图 6 原料 ND 和 P-Fe₂O₃/ND 的 TEM 谱图

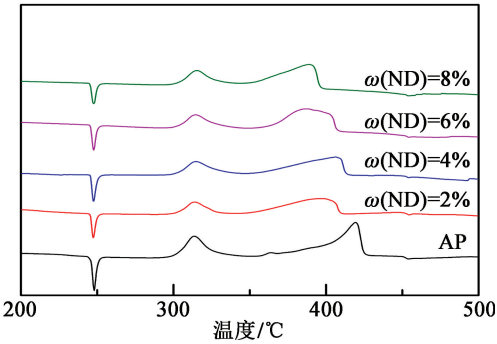
Fig. 6 TEM results of ND and P-Fe₂O₃/ND

长 50 nm 的针状物为 Fe₂O₃, 负载催化剂的粒子尺寸均低于 100 nm; ND 有的被针状物覆盖, 有的被包裹, 表明制备的 P-Fe₂O₃/ND 是一种纳米复合催化剂。

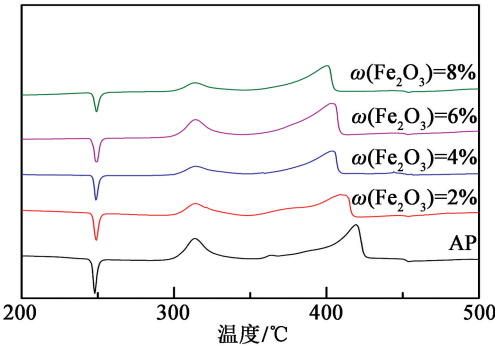
2.7 P-Fe₂O₃/ND 对 AP 的催化热分解作用

为了考察 P-Fe₂O₃/ND 对 AP 热分解的催化作用, 将原料 ND、Fe₂O₃ 和制备的 P-Fe₂O₃/ND 纳米复合催化剂与 AP 不同质量比混合后进行 DSC 分析。从应用角度看, 催化剂添加质量分数达到 6% 后已无意义, 因为这必然导致能量损失过大; 但为了观察催化效果的趋势, 一并将结果列于图 7、表 1 (t_d 为 AP 的高温分解峰温)。

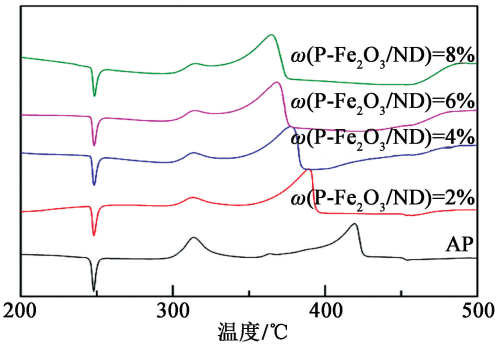
纯 AP 分解存在 3 个阶段: 首先在 250 ℃ 左右有一个明显的吸热峰, 为 AP 的晶型转变, 由斜方晶系转变为立方晶系, 吸收热量为 89.67 J/g; 其次为



(a) 原料 ND



(b) Fe₂O₃



(c) P-Fe₂O₃/ND

图 7 原料 ND、Fe₂O₃ 和 P-Fe₂O₃/ND 与 AP 混合后的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of ND, Fe₂O₃ and P-Fe₂O₃/ND mixed with AP

313 ℃ 的低温分解过程, 放热量为 320.25 J/g; 最后是峰温为 419 ℃ 的高温分解过程, 放热量为 647.21 J/g。放热主要集中在高温分解过程, 与文献[17]结果一致。

原料 ND、Fe₂O₃ 与 P-Fe₂O₃/ND 对 AP 的晶型转变温度和低温分解温度影响不大。添加质量分数 2% 的原料 ND 与 Fe₂O₃ 后, AP 高温分解峰温分别降为 397 ℃ 和 409 ℃。同样, 添加质量分数 2% 的 P-Fe₂O₃/ND 后, AP 的高温分解峰温比单一的 ND 和 Fe₂O₃ 都低, 而且当 Fe₂O₃ 和 ND—COOH 的质量比为 5 : 1 时, 对 AP 的高温催化作用较好, AP 的高温分解峰温为 389 ℃, 比纯 AP 降低了 30 ℃, 具有一定的协同催

表 1 催化剂对 AP 高温分解温度的影响
Tab.1 Effect of catalyzer on the high temperature decomposition temperature of AP

m(催化剂) : m(AP)	t _d /℃						
	AP	ND	Fe ₂ O ₃	m(Fe ₂ O ₃) : m(ND—COOH)			
				1. 25 : 1	2. 50 : 1	5. 00 : 1	9. 00 : 1
0	419						
2 : 98		397	409	395	395	389	393
4 : 96		406	403	380	378	377	380
6 : 94		386	402	374	370	368	373
8 : 92		389	400	368	363	365	366

化作用。分析认为,这是由于纳米尺度的金刚石作为载体所制得的复合催化剂颗粒尺寸小,载体和 Fe₂O₃ 复合较好,获得了较好的协同催化作用。

3 结论

- 1)ND 经过羧基化处理后在水中的分散性大幅度提高。
- 2)沉淀法可制备直径 5 nm、长 50 nm 的 Fe₂O₃ 包裹或附着于 ND—COOH 的负载型复合催化剂 P-Fe₂O₃/ND。
- 3)沉淀法制备的 P-Fe₂O₃/ND 催化剂对 AP 高温热分解的催化效果优于使用单一 Fe₂O₃ 或原料 ND。当 Fe₂O₃ 和 ND—COOH 的质量比为 5 : 1、在 AP 中添加质量分数 2% 的复合催化剂时,AP 的高温分解峰温降低了 30 ℃,ND—COOH 负载 Fe₂O₃ 催化剂具有一定的协同催化作用。

参 考 文 献

[1] 胥会祥,樊学忠,刘关利. 纳米材料在推进剂应用中的研究进展 [J]. 含能材料, 2003, 11(2):94-98.
XU H X, FAN X Z, LIU G L. Progress in applications of nanocomposites to propellants [J]. Energetic Materials, 2003,11(2): 94-98.

[2] CHANDRABABU P, CHERIYAN S, RAGHAVAN R. Aloe vera leaf extract-assisted facile green synthesis of amorphous Fe₂O₃ for catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2020, 139:88-89.

[3] AZIZ A, MAMAT R, ALI W K W, et al. Review on typical ingredients for ammonium perchlorate based solid propellant [J]. Applied Mechanics and Materials, 2015, 773/774:470-475.

[4] PARK S, CHOI S, KIM K, et al. Effects of ammonium

perchlorate particle size, ratio, and total contents on the properties of a composite solid propellant [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2020, 45 (9): 1376-1381.

[5] YU Z X, SUN Y X, WEI W X, et al. Preparation of Nd-CrO₃ nanoparticles and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate by DSC/TG-MS [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009, 97: 903-909.

[6] SANOOP A P, RAJEEV R, GEORGE B K. Synthesis and characterization of a novel copper chromite catalyst for the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. Thermochim Acta, 2015, 606: 34-40.

[7] MA Z Y, LI F S, BAI H P. Effect of Fe₂O₃ in Fe₂O₃/AP composite particles on thermal decomposition of AP and on burning rate of the composite propellant [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2006, 31: 447-451.

[8] 林碧亮,卜建杰,郑邯勇,等. 纳米 Fe₂O₃ 的制备及其对高氯酸铵催化性能的研究 [J]. 舰船防化, 2009 (4): 12-15.
LIN B L, BU J J, ZHENG H Y, et al. Preparation and catalytic performance on ammonium perchlorate decomposition of Fe₂O₃ nanoparticles [J]. Chemical Defence on Ships, 2009(4): 12-15.

[9] 王桂萍,陈晓东,李雷. 纳米 Bi₂O₃ 制备及其对 AP 热分解的催化性能 [J]. 沈阳理工大学学报, 2019, 38 (3): 44-48.
WANG G P, CHEN X D, LI L. Preparation of Bi₂O₃ nanoparticles and its catalytic effect on thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) [J]. Journal of Shenyang Ligong University, 2019, 38(3): 44-48.

[10] 轩春雷,赵凤起,肖磊,等. 纳米 CuFe₂O₄ 的制备及其对高氯酸铵热分解的催化性能 [J]. 固体火箭技术, 2018, 41(3): 343-349.
XUAN C L, ZHAO F Q, XIAO L, et al. Preparation of nano-sized CuFe₂O₄ and its catalytic effects on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2018, 41 (3): 343-

- [11] WANG Y P, ZHU J W, YANG X J, et al. Preparation of NiO nanoparticles and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 437(1/2): 106-109.
 - [12] 曾凡达, 李纲. 花状 CdO 微球的制备及其对高氯酸铵热分解的催化性能 [J]. *材料工程*, 2020, 48(6): 91-97.
 - ZENG F D, LI G. Preparation of flower-like CdO microspheres and its catalytic performances towards thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48(6): 91-97.
 - [13] LI G, BAI W Y, GE S P, et al. Facile preparation of Co₃O₄ microspheres and their utilization in the pyrolysis of ammonium perchlorate [J]. *Functional Materials Letters*, 2019, 12(2): 195001.
 - [14] 罗昕. 纳米金刚石的表面修饰及对环氧树脂固化行
为的影响[D]. 天津:河北工业大学, 2018.
 - LUO X. Modification of nanodiamond and cure kinetics of nanodiamond-filled epoxy resin [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2018.
 - [15] GASH A E, TILLOTSON T M, SATCHEL J H, et al. Use of epoxides in the sol-gel synthesis of porous iron (III) oxide monoliths from Fe (III) salts [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(3): 999-1007.
 - [16] PERISTYY A A, FEDYANINA O N, PAULL B, et al. Diamond based adsorbents and their application in chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1357: 68-86.
 - [17] CAMPOS E A, FERNANDES M T C, KAWACHI E Y, et al. Chemical and textural characterization of iron oxide nanoparticles and their effect on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40: 860-866.

(上接第 22 页)

 - [4] 周科平,柯波,李杰林,等. 液态 CO₂ 爆破系统压力动态响应及爆炸能量分析[J]. *爆破*, 2017, 34(3): 7-13.
 - ZHOU K P, KE B, LI J L, et al. Pressure dynamic response and explosion energy of liquid carbon dioxide blasting system[J]. *Blasting*, 2017, 34(3): 7-13.
 - [5] 李付涛. 二氧化碳爆破增透技术的试验应用[J]. *煤*, 2016, 25(1): 16-18.
 - LI F T. The trial application of carbon dioxide blasting anti-reflection technology[J]. *Coal*, 2016, 25(1): 16-18.
 - [6] 徐森. 爆炸品危险性分级程序改进及典型试验方法研究[D]. 南京:南京理工大学, 2011.
 - XU S. Research on the improving of explosives hazard classification procedures and typical test methods [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2011.
 - [7] Recommendations on the transport of dangerous goods: manual of tests and criteria[S]. 5th revised New York: United Nations Publication, 2009.
 - [8] Manual of NATO safety principles for the hazard classification of military ammunition and explosives: AASTP—3 [S]. NATO International Staff-Defence Investment Division, 1995.
 - [9] Department of defense ammunition and explosives hazard classification procedures: FCR ARMY TB 700—2—2012 [S]. Washington, 2012.
 - [10] 中国兵器工业标准化研究所. 危险货物运输 爆炸品 分级程序: GB 14371—1993 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1993-12-01.
 - China Ordnance Industry Standardization Institute. Transport of dangerous goods: Specification on the classification procedure for explosives: GB 14371—1993 [S]. Beijing: Standards Press of China, 1993-12-01.
 - [11] 中国兵器工业标准化研究所. 危险货物运输 爆炸品 分级试验方法和判据: GB 14372—1993 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1993-12-01.
 - China Ordnance Industry Standardization Institute. Transport of dangerous goods: Test method and criteria of classification for explosives: GB 14372—1993 [S]. Beijing: Standards Press of China, 1993-12-01.
 - [12] 中国兵器工业标准化研究所. 危险货物运输 爆炸品 认可、分项程序及配装要求: GB 14371—2005 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006-08-01.
 - China Ordnance Industry Standardization Institute. Transport of dangerous goods: Specification on the acceptance and classification procedure and the requirement of compatibility for explosives: GB 14371—2005 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2006-08-01.
 - [13] 中国兵器工业标准化研究所. 危险货物运输 爆炸品 认可、分项试验方法和判据: GB 14372—2005 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006-08-01.
 - China Ordnance Industry Standardization Institute. Transport of dangerous goods: Test method of acceptance and classification for explosives: GB 14372—2005 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2006-08-01.