

超声辐射沉淀法制备纳米 γ -MnO₂ 的研究

李东升^{1,2} 王尧宇^{*,1} 刘萍¹ 王文亮³ 史启桢¹

(¹ 西北大学化学系, 陕西省物理无机化学重点实验室, 西安 710069)

(² 延安大学化学化工学院, 陕西省化学反应工程重点实验室, 延安 716000)

(³ 陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062)

摘要: 以 KMnO₄ 和 MnSO₄·H₂O 为原料, 采用超声辐射沉淀法制备出纳米 γ -MnO₂ 粉体, 研究了反应物浓度、滴速、超声时间及超声功率等合成条件对粉体的影响, 得出了最佳工艺条件。ICP、XRD 和 TEM 分析表明, 施加超声辐射对反应体系有显著影响, 超声辐射沉淀法获得了含 K 量极低, 分布均匀, 平均晶粒尺寸约 10 nm 的近球形 γ -MnO₂ 粉体, 而未施加超声辐射的普通沉淀法却得到了棒状 KMn₈O₁₆ 粉体。XPS 与 IR 分析表明, 两种方法所得粉体中 Mn 主要以 +4 价形式存在, 而前者具有较多的氧缺位, 由于 K⁺ 进入了确定的晶格位置使后者的 Mn-O 键红外吸收峰明显不同于前者。

关键词: 纳米 γ -MnO₂; 超声辐射; 沉淀法; 隐钾锰矿

中图分类号: O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)02-0202-05

Preparation of Nanosized γ -MnO₂ by Precipitation under Ultrasound Radiation

LI Dong-Sheng^{1,2} WANG Yao-Yu^{*,1} LIU Ping¹ WANG Wen-Liang³ SHI Qi-Zhen¹

(¹ Department of Chemistry, Northwest University, Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry, Xi'an 710069)

(² Department of Chemistry & Chemical Engineering Yan'an University,

Shaanxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering, Yan'an 716000)

(³ School of Chemistry & Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

Abstract: Using KMnO₄ and MnSO₄ as raw materials, nanosized γ -MnO₂ was prepared by a new precipitation method under ultrasonic radiation. The Effects of reaction concentration, titration rate, ultrasonic time and power on the formed nanometer γ -MnO₂ were also discussed and the optimum conditions were obtained. The ICP, XRD, and TEM results reveal that ultrasonic radiation have a great impact on the reaction system, and it was found that the γ -MnO₂ powder synthesized under ultrasonic radiation had an average diameter of 10 nm with a sphere-shape and good dispersity, and the precipitation product obtained from normal oxidation-reduction reaction was bar-shaped KMn₈O₁₆ and the average sizes were *ca.* 250 nm × 25 nm. The XPS and FTIR show that the Mn element, existing in two kinds of powders, is in +4 oxidation state, but the powder synthesized under ultrasonic radiation has more surface crystal oxygen vacancies. The K⁺ in lattice of KMn₈O₁₆ is responsible for obvious difference of their infrared absorption of Mn-O band.

Key words: nanometer γ -MnO₂; ultrasonic radiation; precipitation method; cryptomelane

收稿日期: 2004-08-10。收修稿日期: 2004-11-29。

国家自然科学基金(No.20471048)、陕西省自然科学基金(No.2002B21)、陕西省化学反应工程重点实验室重点科研基金(No.02JK06)和延安大学科研基金(YD2003-164)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wyaoyu@nwu.edu.cn

第一作者: 李东升, 男, 34 岁, 博士生, 副教授; 研究方向: 功能配合物和纳米材料。

0 引言

纳米 MnO_2 因在电子、催化、分子筛、陶瓷,尤其在作为 Li/MnO_2 电池的电极材料等领域具有良好的应用前景而备受瞩目^[1-3]。 MnO_2 存在 α - MnO_2 、 β - MnO_2 、 γ - MnO_2 、 δ - MnO_2 、非晶 MnO_2 等多种变体,它们在性能上存在较大差异,由于其各种应用都与性能有直接关系,所以研究纳米 MnO_2 的制备方法具有重要的实际意义。尽管不少学者采用氧化还原法、水热法、室温固相反应法等多种方法制备出较高质量的纳米 MnO_2 粉体^[4-7],但多数方法均存在不同程度的缺点,尤其是原料中有含 K^+ 物种存在,产物中总是含有一定量的 K^+ ,无法洗脱除去。 K^+ 的存在可能会阻碍质子在 MnO_2 结构中的扩散,影响 MnO_2 的催化、电化学等性质^[7]。因而继续探寻高质量纳米 MnO_2 粉体的制备新方法,仍然是材料领域研究的目标之一。

近年来,超声波应用于纳米材料合成的研究刚刚起步,但其作用于化学反应体系产生的特殊效应已引起材料科学界的普遍关注。超声空化产生的高温高压、瞬时释放的巨大能量是传统光、电、热等方法无法达到的,同时产生的强烈冲击波、高速微射流引起的机械效应(粉碎、乳化和搅拌)是传统搅拌技术无法比拟的,因而超声波不仅在催化反应领域展示了良好的应用前景,而且在纳米材料合成中具有极大的潜力,是近期的研究热点之一^[8-13]。本文首次将超声辐射引入 MnO_2 的氧化还原沉淀法制备体系,研究了合成条件对粉体的影响,获得了平均晶粒尺寸约 10 nm,含 K^+ 量极低的近球形 γ - MnO_2 粉体,并通过 ICP、XRD 等手段证实了未施加超声辐射的普通沉淀法制备的锰氧化物实际是隐钾锰矿 $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$, K^+ 进入了确定的晶格位置,无法洗脱除去,这些结果对拓宽超声技术在化学法合成纳米粉体中的应用具有重要意义。

1 实验部分

1.1 制备

按配比准确称取一定量的分析纯 KMnO_4 和 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($n_{\text{Mn}^{7+}}:n_{\text{Mn}^{2+}}=2:3$) 分别溶于适量蒸馏水中,将 ACQ-600 功率可调型超声波发生器(陕西翔达超声技术工程部,功率 0~600 W,频率 20 kHz) 的钛合金探头浸入 KMnO_4 溶液中,在超声辐射下使其温度升至不变,然后将 MnSO_4 溶液以恒定速度滴入

KMnO_4 溶液中,加完后再超声一段时间,反应产物经离心水洗至中性,然后醇洗、高速离心分离、80 ℃ 真空干燥 10 h 及手工研磨得所需粉体。

实验中在反应体系总体积(50 mL)和 MnSO_4 溶液浓度($1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)保持不变的前提下,以所获粉体的比表面积大、粒径小为筛选目标,采用均匀设计法对 KMnO_4 浓度、 MnSO_4 溶液滴速、超声时间、超声功率等合成条件对粉体的影响进行了研究,并在最佳工艺条件下制得样品 M_1 。在电动搅拌下,根据最佳工艺条件采用普通沉淀法制备无超声辐射的样品 M_2 ,用以比较制备体系中引入超声辐射后对产物物相、粒径及其他性能的影响。

1.2 表征

物相采用日本理学 Rigaku D/max-3c 改进型全自动 X 射线衍射仪(XRD) 鉴定, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$,管电流 40 mA,管电压 40 kV; 粒子大小和形貌用日本 H-800 型透射电子显微镜(TEM)观测; 比表面积用美国 Gemini2360 型全自动比表面积分析仪测试, BET 法, 77 K 低温 N_2 气吸附; K 、 Mn 含量用美国 TJA 公司 IRIS Advantage 全谱直读等离子光谱仪(ICP) 检测; $\text{Mn}2p$ 结合能用美国 PE 公司 PH5400 型光电子能谱仪(XPS)测定, $\text{Mg K}\alpha$, 1253.6 eV, 激发功率 250 W, 用 $\text{C}1s$ 电子结合能 284.6 eV 进行误差校正; 红外吸收谱在美国 NICOLET 60SXR 型红外光谱仪上分析完成, KBr 压片。

2 结果与讨论

2.1 合成过程的影响因素

产物粒子的大小取决于成核速率与晶核长大的速率比,如成核速率远快于晶核生长速率,就可能获得纳米粒子。但颗粒尺寸小到纳米级时,表面能骤增,致使由其构成的体系能量升高,而处于不稳定状态。液相主要靠缩小表面积来降低其表面能,固相粒子则以吸附和团聚使体系稳定于能量最低的状态。因此,在纳米粒子制备过程中最关键的是调控成核与长大的速率比及有效防止粒子团聚。为解决这两个问题,一些物理技术如微波、激光、超声、 γ -射线辐射等技术被引入制备纳米粉体材料的化学反应体系,并初步显示了其优势。然而,无论向化学反应体系引入何种新技术,其整体工艺中的合成、干燥及后处理等每个阶段的参数因子都将对产物粒子的大小、团聚状态产生影响。实验中主要考察了超声合成阶段诸因素对粉体的影响。

2.1.1 反应物浓度的影响

图 1 给出了在超声功率为 600 W、 MnSO_4 溶液滴速为 $0.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、超声时间为 15 min 的条件下, KMnO_4 溶液浓度对粉体的影响。

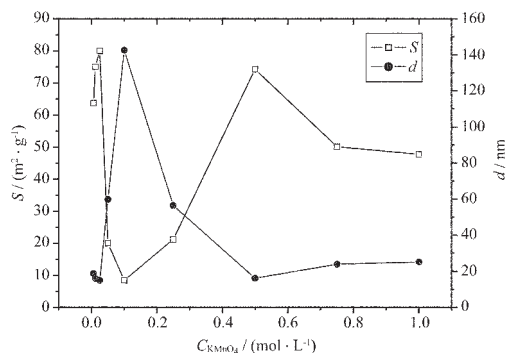


图 1 KMnO_4 溶液浓度对粉体比表面积和粒径的影响

Fig.1 Effect of concentration of KMnO_4 on the specific surface area and particle size

由图可见,随 KMnO_4 溶液浓度的增加,所得粉体的比表面积呈双凸曲线变化,粒径呈相反趋势变化, KMnO_4 浓度为 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对应的粉体比表面积最大、粒径最小。对普通沉淀法来说,在一定浓度范围内随反应物浓度增加,产物粒子成核速率与晶核长大的速率比随之增加,所得产物粒径随之减小;反应物浓度越过此范围进一步增加时,虽成核速度加快,但由于粒子密度高、相互碰撞长大的概率迅增,同时团聚现象加重,产物粒径反而变大;因而随反应物浓度增加,产物粒径呈先减后增趋势变化^[14]。引入超声辐射后,一方面,由于超声空化产生的高温高压环境为体系提供了能量去克服微小颗粒形成时来自界面能的成核能量势垒,使得晶核生成速率提高几个数量级^[8,9,12,13],另一方面,超声空化在固体颗粒表面产生的大量微小气泡干扰了构晶离子的有序排列,不利于晶核进一步长大,而超声空化产生的高压冲击波和微射流起到的粉碎、乳化、搅拌等机械效应,又能有效阻止晶核的生长与团聚。两方面的协同作用使超声场中的晶核生成速度明显高于晶核生长速度,易于获得晶粒细小、分布均匀的粉体材料^[9,13,15,16]。但两方面协同作用的效果,还与溶液的过饱和度有关,过饱和度较低时,两者都发挥了作用;过饱和度较高时,晶核生成速率较快,超声辐射对晶核生成速率影响不大,其引起的机械效应可阻止晶核的长大与团聚;过饱和度进一步增加,两者均对反应体系的影响减弱,与普通沉淀法差别不大^[17]。实验中随 KMnO_4 溶液浓度的增加,粉体比表

面积呈双凸曲线变化、粒径呈相反趋势变化,是上述诸方面原因综合作用的结果。在选取 KMnO_4 浓度时,综合考虑粉体比表面积、粒径及产率等因素,确定 KMnO_4 溶液的最佳浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.1.2 MnSO_4 溶液滴速的影响

在超声功率为 600 W、 KMnO_4 溶液浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、超声时间为 15 min 的条件下,改变反应物 MnSO_4 溶液滴速,发现随滴速(加料速度)的减慢,形成产物粒子的过饱和度降低,超声空化诱导晶核迅速生成的效应增加;同时,超声空化引起的粉碎、乳化、搅拌等机械效应也随加料间隔的延长而增强,从而有效地防止了产物粒子的聚集与长大,使粉体的比表面积逐渐增大,粒径相应减小,见图 2。从图 2 还可看出,滴速不大于 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,所得粉体粒径相近。实验宜选 MnSO_4 溶液滴速为 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

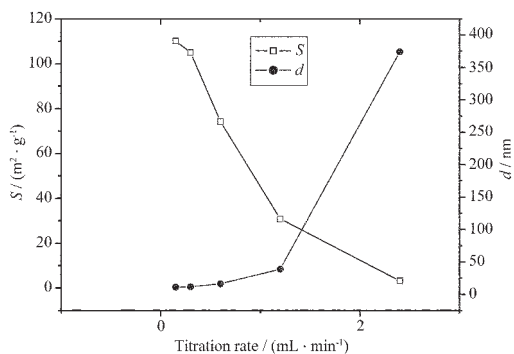


图 2 MnSO_4 溶液滴速对粉体比表面积和粒径的影响

Fig.2 Effect of titration rate of MnSO_4 on the specific surface area and particle size

2.1.3 超声时间的影响

图 3 中产物的比表面积与粒径随超声时间的延长,呈相反趋势变化。这表明,在一定时间内,超声空化产生的高压冲击波和微射流引起的粉碎、乳化及

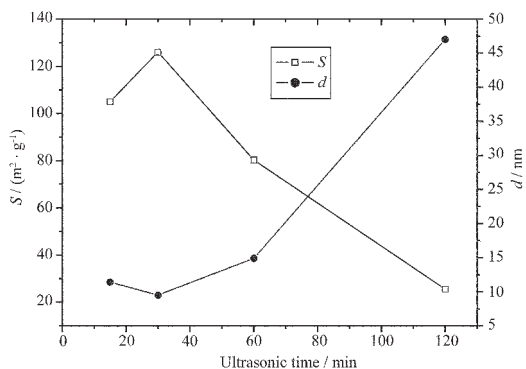


图 3 超声时间对粉体比表面积和粒径的影响

Fig.3 Effect of ultrasonic time on the specific surface area and particle size

搅拌等机械效应,可有效防止晶粒的长大与团聚;但超声时间过长,空化作用产生的高压冲击波和微射流,及粒子自身的布朗运动,又导致大量粒子产生了聚集,超声时间越长,这种聚集越明显,从而使粉体的粒径增加,比表面积逐渐减小。实验证明最佳超声时间为 30 min。

2.1.4 超声功率的影响

实验表明,超声功率低于 200 W 时,对反应体系的影响很小;随超声功率增加(表 1),空化过程中声强增大,反应体系的温度升高,这均对产物粒子成核、生长、团聚产生影响,使得产物粒径增加、比表面积减小。因而选超声功率为 200 W 时为最好。

表 1 超声功率对粉体物化性质的影响

Table 1 Effect of ultrasonic power on the specific surface area and particle size

Sample	1	2	3
Ultrasonic power / W	200	400	600
System temperature / $^{\circ}\text{C}$	52	75	95
$S / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	163.3	137.0	126.0
d / nm	7.3	8.7	9.5

综上所述,实验筛选所得最佳合成条件为 KMnO_4 溶液浓度 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MnSO_4 溶液滴速 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、超声时间 30 min 和超声功率 200 W。

2.2 XRD 物相分析

在最佳合成条件下,超声辐射法制备的 M_1 样的 XRD 谱(图 4)中,在 2θ 为 22.4° 、 37.1° 、 42.5° 、 56.1° 处出现宽化衍射峰,对应 $d(\text{nm})$ 值(分别为 0.396、0.242、0.212、0.164)与 JCPDS 标准卡(14-0644)上 γ - MnO_2 的强特征谱线相符,表明超声辐射制备的产物为 γ - MnO_2 ,但结晶度较差。普通沉淀法制备的样品 M_2 在 2θ 为 12.6° 、 17.8° 、 28.2° 、 28.5° 、 37.3° 、 41.6° 、 49.8° 、 55.6° 、 59.7° 等处出现衍射峰,与 JCPDS 标准卡上四方晶系的 $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ (20-0908)衍射数据一致,可确认所获产品是 $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ 。ICP 分析表明, M_1 样的实测 K、Mn 含量分别为 0.81%、63.33%,其中 Mn 含量与 MnO_2 中 Mn 的理论含量(63.19%)吻合;样品 M_2 的实测 K(5.20%)、Mn(58.84%)含量,与化学式 $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ 中 K(5.32%)、Mn(59.83%)的理论含量接近。这均支持 XRD 物相分析结果。导致这种晶相差别的原因是由于沉淀阶段施加超声辐射所产生的空化作用在固体颗粒表面生成的大量微小气泡干扰了构晶离子的有序排列,不利于形成完整晶相, K^+ 离子

未进入确定晶格,易于洗脱将其除去,而未施加超声辐射的普通氧化还原沉淀体系在合适的条件下 K^+ 离子进入确定的晶格位置,形成 $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ 。

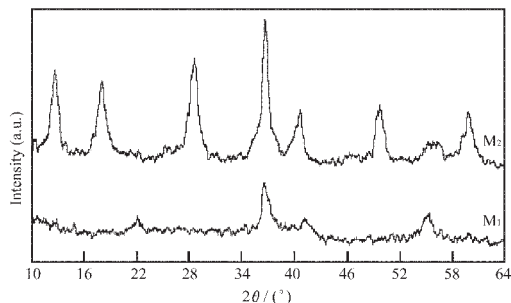


图 4 样品的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of the samples

2.3 TEM 形貌分析

样品的 TEM 照片(图 5)与比表面积测试结果表明,普通氧化还原沉淀法合成的 M_2 样是棒形粒子,比表面积为 $19.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均尺寸约为 $250 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$;在反应体系引入超声辐射后,得到的 γ - MnO_2 粉体为分布均匀,粒径只有 10 nm 左右,比表面积为 $163.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的近球形颗粒。

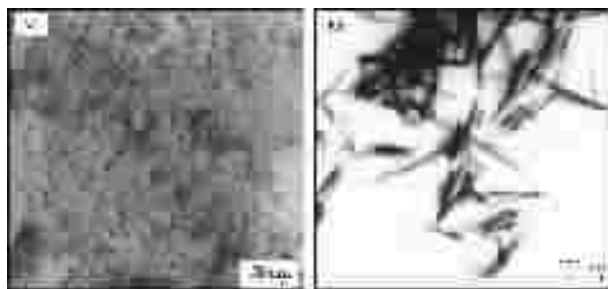


图 5 样品的 TEM 照片

Fig.5 TEM photographs of the samples

2.4 XPS 能谱分析

二氧化锰的组成并不完全符合化学式,总是少量地缺氧,应严格表示为 $\text{MnO}_x (1.5 < x < 2)$,氧缺位的多少直接影响 MnO_2 的催化、电化学等性质。按照文献^[9]的两步连续化学滴定法测得 M_1 、 M_2 两样的 x 值依次为 1.88、1.93。 M_2 化学式为 $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$,实际为 $\text{KO}_{0.5} \cdot 8\text{MnO}_{1.94}$,与滴定法测定 M_2 样的 x 值基本一致,也支持 XRD 物相分析结果。 M_1 样有较低的 x 值,说明有较多的氧缺位。 M_1 和 M_2 样的 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 的结合能分别为 642.1 eV 和 642.4 eV; $\text{Mn}2p_{1/2}$ 的结合能分别为 653.9 eV 和 654.2 eV。这些数值与 MnO_2 的标准值^[20]非常接近,证明两样中 Mn 主要存在形式是 +4 价。 M_1 样的 $\text{Mn}2p$ 结合能均比 M_2 样的低,是 M_1 样有较低 x 值、较多氧缺位的必然结果。

2.5 IR 光谱分析

样品 M_1 和 M_2 的红外谱也存在较明显的差异(图 6), 由于 K^+ 进入确定的晶格位置改变了部分 Mn-O 键的强度, 使普通氧化还原沉淀法制备的 M_2 样中 Mn-O 键的特征吸收峰发生分裂(460.57 cm^{-1} 、 518.11 cm^{-1}), 并在 713 cm^{-1} 出现一肩峰, 其对应的吸收峰位与文献^[22]报道隐钾锰矿 $K_3Mn_8O_{16}$ ($y \leq 2$) 的特征振动峰吻合, 进一步支持 XRD 分析结果。两样品在 $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 附近吸收峰强度及波数的差异是样品 M_1 粒径较小、水吸附量及吸附强度较大的结果。

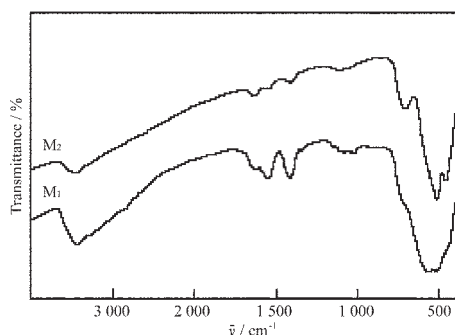


图 6 样品的红外谱图

Fig.6 FTIR spectra of the samples

3 结 论

(1) 实验范围内, 采用超声辐射沉淀法制备纳米 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的最佳工艺条件是 KMnO_4 溶液浓度 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ MnSO}_4$ 溶液滴速 $0.3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、超声时间 30 min 和超声功率 200 W 。

(2) 以 KMnO_4 和 MnSO_4 为原料, 用普通氧化还原沉淀法得到的产物并不是 MnO_2 或 MnO_2 与极少量 K_2O 的混合物相, 而是隐钾锰矿 $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$, K^+ 进入了确定的晶格位置, 无法洗脱除去。

(3) 超声辐射引入上述反应体系对氧化还原沉淀产物有显著影响, 可获得含 K^+ 量极低、分布均匀、粒径只有 10 nm 的近球形 $\gamma\text{-MnO}_2$ 纳米粉体。

参考文献:

[1] Armstrong A R, Bruce P G. *Nature*, **1996**, **381**:499~500
 [2] Amundsen B, Paulsen J. *Adv. Mater.*, **2001**, **13**:943~956
 [3] SHAN Xing(闪 星), DONG Guo-Jun(董国君), JING Xiao-Yan(景晓燕). *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2001**, **17**:699~674
 [4] Xun W, Li Y D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**:2880~2882
 [5] Chitrakar R, Kanoh H, Kim Y, et al. *J. Solid State Chem.*,

2001, **160**:69~76

[6] LI Ya-Dong(李亚栋), LI Cheng-Wei(李成伟), QIAN Yi-Tai(钱逸泰), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **1997**, **18**(9):1436~1437
 [7] LI Juan(李 娟), XIA XI(夏 熙), LI Qing-Wen(李清文). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **1999**, **20**(9):1434~1437
 [8] WANG Na(王 娜), LI Bao-Qing(李保庆). *Huaxue Tongbao(Chin. Chem. Bull.)*, **1999**, **62**(3):26~32
 [9] Suslick K S, Price G J. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1999**, **29**:295~326
 [10] Zhu J J, Lu Z H, Aruna S T. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**:2557~2566
 [11] Jeevanandam P, Koltypin Y, Gedanken A. *Nano Letters*, **2001**, **1**:263~266
 [12] LIANG Xin-Yi(梁新义), MA Zhi(马 智), BAI Zheng-Cheng(白正辰), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Chin. Acta Physico-Chimica Sinica)*, **2002**, **18**(6):567~571
 [13] GUO Wei-Lin(国伟林), WANG Xi-Kiu(王西奎), LIN Zhi-Ming(林志明), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2002**, **23**(8):1592~1594
 [14] ZHANG Shao-Yan(张绍岩), DING Shi-Wen(丁士文), LIU Shu-Juan(刘淑娟), et al. *Huaxue Xuebao(Chin. Acta Chimica Sinica)*, **2002**, **60**(7):1225~1229
 [15] Martinez K C L, Condotta R, Seckler M M. *Intensification of Paraffin Crystallization with Ultrasound. Int. Symp. Ind. Cryst., Rugby, UK, Institution of Chemical Engineers*, **1999**, **14**th, 1985
 [16] Kroeber H, Teipel U. *Investigation on the Crystallization of Energetic Materials and on the Influence of Ultrasound on the Nucleation. Int. Annu. Conf. ICT, Germany, Fraunhofer*, **1998**, **29**th, 171
 [17] Enomoto N, Sung T, Nakagawa Z E. *J. Mater. Sci.*, **1992**, **27**:5239~5243
 [18] LI Ya-Dong(李亚栋), LI Cheng-Wei(李成伟), QIAN Yi-Tai(钱逸泰), et al. *Yingyong Huaxue(Chin. J. Appl. Chem.)*, **1997**, **14**(2):93~97
 [19] MA Zi-Chuan(马子川), XIE Ya-Bo(谢亚勃), ZHANG Xue-Rong(张雪荣). *Hebei Shifan Daxue Xuebao(Chin. J. Hebei Normal University)*, **2001**, **25**(1):83~87
 [20] LIU Shi-Hong(刘世宏), WANG Dang-Han(王当憨), PAN Cheng-Huang(潘成璜). *Analysis of X-ray Photoelectron Spectroscopy(X 射线光电子能谱分析)*. Beijing: Science Press, **1988**.316
 [21] ZHANG Li-De(张立德), MOU Ji-Mei(牟季美). *Nanomaterials and Nanostructure(纳米材料与纳米结构)*. Beijing: Science Press, **2001**.302~305
 [22] PENG Wen-Shi(彭文世), LIU Gao-Kui(刘高魁). *Infrared Spectra of Minerals(矿物红外光谱图集)*. Beijing: Science Press, **1982**.117