

超细 AgO 粉末:制备及热分解非等温动力学

沈文宁^{*,1} 冯拉俊¹ 孔珍珍¹ 冯 慧²

(¹ 西安理工大学材料学院, 西安 710048)

(² 陕西省动物研究所, 西安 710032)

摘要: 采用化学沉淀法,以臭氧为氧化剂制备了超细 AgO 粉末,并用 XRD、XPS、SEM 和粒度分析仪对制备的粉末进行了表征,借助热重分析法(TG)和线性升温理论对超细 AgO 粉末的热分解过程和非等温热分解动力学机理进行了研究。结果表明,制备的 AgO 属于单斜晶系,形貌为片状,其粒径分布在 45~551 nm 之间,大部分在 200 nm 左右;AgO 的热分解分两步,158 °C 开始分解,放出氧气形成 Ag₂O,413 °C 进一步分解形成 Ag;其热分解反应服从核生成和核成长为控制步骤的 A2 机理,热分解表观活化能为 90.26 kJ·mol⁻¹,反应频率因子为 1.64×10⁸ s⁻¹。

关键词: AgO; 热分解; 动力学; 反应机理

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)09-1577-06

Ultrafine Silver Peroxides: Preparation and Non-isothermal Kinetics of Thermal Decomposition

SHEN Wen-Ning^{*,1} FENG La-Jun¹ KONG Zhen-Zhen¹ FENG Hui²

(¹School of Material Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048)

(²Shaanxi Institute of Zoology, Xi'an 710032)

Abstract: Ultrafine silver peroxide powders were prepared by chemical precipitation method using ozone as oxidant and characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscope and particle size analyzer. The process and kinetic behavior of thermal decomposition of ultrafine silver peroxide powders were studied by means of thermogravimetry and linear temperature theory. The results show that the prepared silver peroxide belongs to monoclinic system. The particle size is distributed in the range of 45~551 nm with a flake morphology and the most probable distribution is around 200 nm. The decomposition of silver peroxide is in two steps. First decomposition begins at 158 °C and silver oxide is formed by oxygen evolution. Further decomposition into silver begins at 413 °C. The decomposition reaction obeys random nucleation and subsequent growth mechanism (A2) with an apparent activation energy of 90.26 kJ·mol⁻¹ and a reaction frequency factor of 1.64×10⁸ s⁻¹.

Key words: silver peroxide; thermal decomposition; kinetics; reaction mechanism

0 引言

过氧化银具有特殊的强氧化性、电磁性质、无毒性 and 广谱快速杀菌能力,在蓄电池比功率要求较高

的军事、航空航天等高新技术领域和抗菌消毒领域具有广阔的应用前景^[1-3]。但是,现有的制备工艺存在制备的 AgO 粒径粗大、纯度低、制备过程污染严重等不足^[1,4-5]。另外 AgO 的热分解为固相反应,固相反

收稿日期:2010-04-07。收修改稿日期:2010-06-04。

*通讯联系人。E-mail: shenwenning@qq.com

第一作者:沈文宁,女,25岁,博士研究生;研究方向:新型功能材料的制备及其抗菌性能。

应受相界面传热传质影响,热分解反应机理和动力学参数常随反应条件、晶型和颗粒尺度不同而变化^[6-7],使人们很难掌握 AgO 的热稳定性规律,导致 AgO 的存储和应用受到很大限制。为此,本工作采用具有极强氧化性的臭氧为氧化剂,将 Ag⁺氧化成 Ag²⁺制备 AgO 超细粉末,解决了现有制备 AgO 过程的污染问题;利用 X 射线粉末衍射仪(XRD)、X 射线光电子能谱仪、扫描电子显微镜(SEM)和激光粒度仪对制备的超细 AgO 粉末进行表征;通过热重法和不同升温速率的 TG-DTG 曲线的联合采点分析,研究了超细 AgO 粉末的热分解过程及热分解动力学,为 AgO 的存储和应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂

AgNO₃(西安有色金属研究所,A.R.),NaOH(郑州派尼化学试剂厂,A.R.),臭氧/空气混合气(WI-2317481 型臭氧发生器发生,臭氧浓度为 17 mg·L⁻¹,流量为 1.5 L·min⁻¹),实验用水为实验室自制去离子水。

1.2 超细 AgO 粉末的制备

采用化学沉淀法制备超细 AgO 粉末。首先配制浓度为 0.15 mol·L⁻¹ 的 AgNO₃ 溶液 200 mL 和浓度为 5.6 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液 50 mL 待用。然后将 AgNO₃ 溶液加入 500 mL 三口球形反应器中并置于恒温水浴锅内,保持水浴锅温度 45±1 °C,在搅拌的条件下滴加 NaOH 溶液,滴加的速度控制在 20 mL·min⁻¹,滴加完毕后通入臭氧/空气混合气反应 5 h。待反应完成后将产物清洗、过滤,并将湿粉在 70 °C 干燥 5 h,得到 AgO 粉末。

1.3 表征

采用日本岛津 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪(Cu Kα)表征产物的晶体结构,X 射线源为 Cu Kα(λ=0.154 18 nm),管电压 40 kV,管电流 30 mA,石墨单色器滤波,衍射角 2θ 的扫描速度为 10°·min⁻¹,扫描角度范围为 20°~80°。采用英国 Kratos Analytical 公司 AXIS ULTRA 型 X 射线光电子能谱仪分析产物的化学组成及元素结合状态,激发源为 Al Kα(1 486.7 eV),辐射功率 150 W,分析室真空优于 2×10⁻⁸ Pa,以玷污碳 C1s(E_b=284.8 eV)做能量参考,测试高分辨谱通道能量为 20 eV。采用日本 JSM-6700F 型扫描电子显微镜表征产物的形貌和大小,测试前在样品表面溅射一层 Pt 膜,加速电压 10 kV,加速

电流 10 μA。采用 BT-2003 型激光粒度仪表征产物的粒度分布。采用 WRT-3P 型微量热天平仪在不同的升温速率下对样品进行热重测试,测试气氛为空气,样品用量分别为 32.92、40.42、32.50、32.67 mg,对应的升温速率分别为 5、10、15、20 °C·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 AgO 粉末的结果分析

图 1 为 AgO 粉末的 XRD 图,由图可见该粉末的衍射峰形尖而窄,峰形规整,表明样品的结晶度很高。在 2θ=32.0°、32.3°、34.2°、37.2°、39.4° 处的 5 个主强衍射峰分别对应于单斜晶系 AgO 的 5 个特征衍射峰 d₂₀₀(0.279 nm)、d₁₁₁(0.277 nm)、d₀₀₂(0.262 nm)、d₁₁₁(0.242 nm)、d₂₀₂(0.229 nm)。在 2θ=32.8° 附近的微弱衍射峰是样品中杂质 Ag₂O 的最强特征峰。衍射强度理论指出,混合物中不同物质的含量与其对应的最强峰的强度有关,强度越强其含量越高,由于图 1 中 AgO 的最强衍射峰强度远远高于 Ag₂O 的最强衍射峰,从而可以说明制备的粉末中 AgO 含量很高。

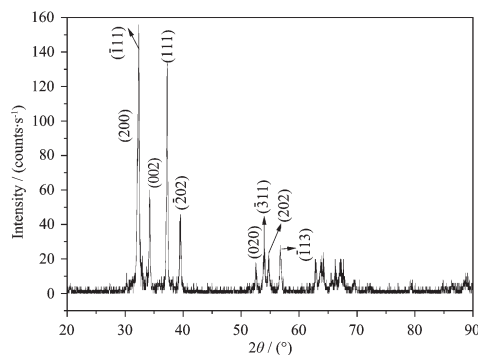
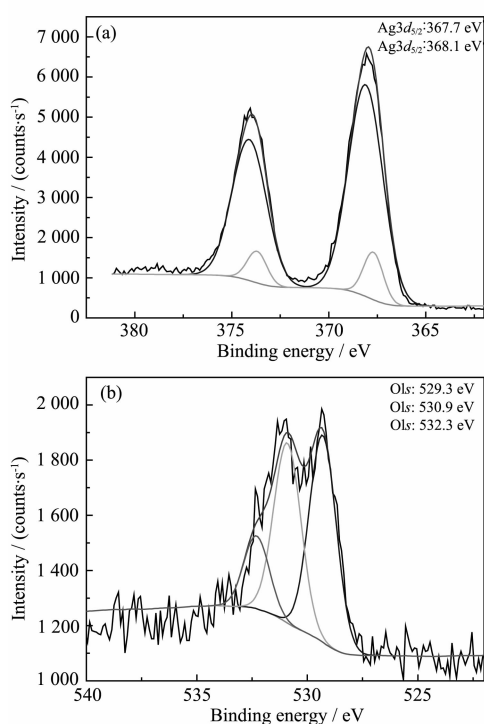


图 1 超细 AgO 粉末的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the ultrafine AgO powders

为了进一步确定合成产物为 AgO,借助 XPS 对产物的 Ag 和 O 元素进行高分辨扫描。图 2 为 AgO 粉末经修正和计算机拟合后得到的 Ag3d 和 O1s 高分辨谱图。由图可见,Ag 和 O 元素存在多种结合状态。图 2(a)中结合能为 368.1 eV 的 Ag3d_{5/2} 峰与 Gerenser^[8]报道的 AgO 的结合能为 368.1 eV 一致,同时图 2(b)中结合能为 529.3 eV 的 O1s 峰与标准手册中 AgO 的结合能一致^[9],所以合成产物中 Ag 元素主要以 AgO 形式存在;结合能为 367.7 eV 的 Ag3d_{5/2} 峰与标准手册中 Ag₂O (367.7 eV) 结合能一致^[9],说明粉末中含有少量的 Ag₂O。Ag₂O 的存在是由于氧化反应未完全,不能把初始形成的 Ag₂O 全



(a) XPS spectrum of the Ag3d region; (b) XPS spectrum of the O1s region

图2 超细 AgO 粉末的 Ag3d 和 O1s 区的 XPS 谱图

Fig.2 XPS spectra of the Ag3d and O1s regions of the ultrafine AgO powders

部转化为 AgO。

图3为 AgO 粉末的 SEM 图。由图中可见,粉末基本为片状,大部分片状颗粒的直径约为 200 nm,也有部分颗粒的粒径小于 100 nm。

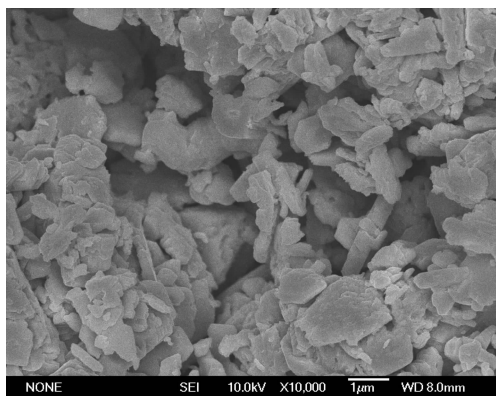
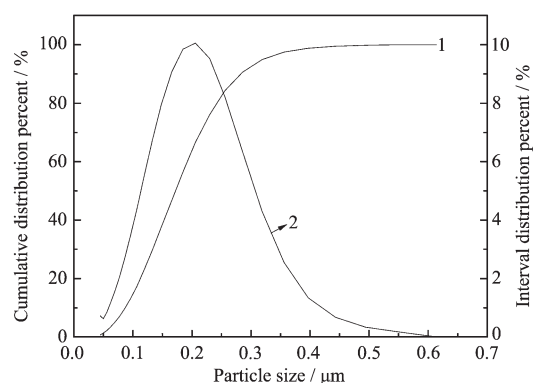


图3 超细 AgO 粉末的 SEM 显微图

Fig.3 SEM micrograph of ultrafine AgO powders

图4为 AgO 粉末的粒度分布测试结果。由图中可见,粉末的粒径分布在 45~551 nm 之间,粉末中位径为 170 nm,粉末中粒径小于 100 nm 的颗粒占总颗粒的 18.64%,属于超细粉末。



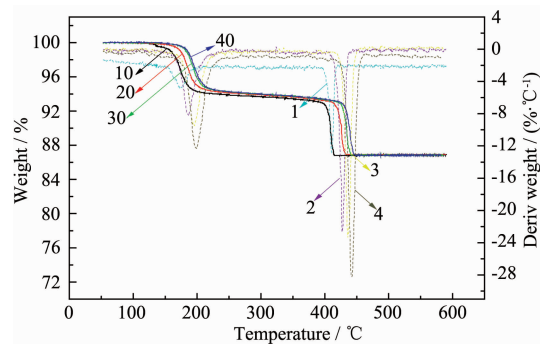
1: cumulative distribution curve, 2: interval distribution curve

图4 超细 AgO 粉末的粒度分布测试结果

Fig.4 Particle size distribution of ultrafine AgO powders

2.2 超细 AgO 粉末的热分解过程

对制备的 AgO 粉末进行了热重(TG)测试,不同升温速率时测得的热重结果如图5所示。从图中可见,4条 TG 曲线在整个程序升温过程中都出现了两级失重台阶,不同升温速率对应的失重台阶的失重百分率基本一致,随着升温速率加快,AgO 粉末分解的起始温度和终止温度逐渐升高,其 DTG 峰也更加尖锐,这表明 AgO 的热分解分两步。其中升温速率为 $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,在 $158\sim 235\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间有一级失重台阶,该过程的失重百分率为 6.3%,为 AgO 分解成 Ag_2O 放出氧气的过程,与理论值 6.5% 基本相符。TG 曲线中的二级失重台阶是分解形成的 Ag_2O 进一步分解成 Ag 放出氧气的过程, Ag_2O 分解起始温度为 $413\text{ }^{\circ}\text{C}$,至 $452\text{ }^{\circ}\text{C}$ 分解完成,该分解过程的失重百分率为 6.7%,与理论值 6.9% 基本相符。



1: DTG curve of $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 2: DTG curve of $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 3: DTG curve of $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 4: DTG curve of $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 10: TG curve of $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 20: TG curve of $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 30: TG curve of $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 40: TG curve of $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

图5 不同升温速率时 AgO 热分解的 TG-DTG 曲线

Fig.5 TG-DTG curves of AgO decomposition at different ramping rates

2.3 超细 AgO 粉末热分解反应机理分析

由于 AgO 受热分解成 Ag₂O 时, 其晶体结构发生改变, 因此引入非等温反应动力学理论确定 AgO 结构改变的机理。

根据非等温反应动力学理论^[10], 线性升温条件下的固相物质的分解反应动力学方程为:

$$\beta \cdot \frac{d\alpha}{dT} = A \cdot e^{\frac{E}{RT}} \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

式中, α 为在温度 T 时的反应分解分数; $f(\alpha)$ 为动力学机理函数, 为 α 的函数; A 为频率因子 (min^{-1}); E 为活化能 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$); T 为反应温度 (K); β 为线性升温

速率 ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)。

首先从单条 TG 曲线对固相分解反应非等温动力学进行研究, 采用 Doyle 机理方程⁽²⁾^[10-11]:

$$\ln F(\alpha) = \ln \frac{AE}{\beta R} - 5.3305 - 1.052 \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

式中, $F(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ 。由式(2)可知, $\ln F(\alpha)$ 对 $1/T$ 作

图应是一条直线。可取 16 个常见固体热分解反应机理的 $F(\alpha)$ (见表 1) 分别代入式(2), 用最小二乘法求其线性相关系数 r 和标准偏差 s 。同时, 从直线的斜率求得表观活化能 E ; 从截距求得反应频率因子 A 值。

表 1 常见固体热分解反应机理^[12]

Table1 Most frequently used mechanisms of solid state processes

Mechanisms	Symbol	$f(\alpha)$	$F(\alpha)$
1-dimensional diffusion	D1	$0.5/\alpha$	α^2
2-dimensional diffusion(Valensi equ.)	D2	$[-\ln(1-\alpha)]-1$	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
3-dimensional diffusion (sphere, Jander equ.)	D3	$1.5(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
3-dimensional diffusion(cylinder, G-B equ.)	D4	$1.5[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
2-dimensional phase boundary reaction	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
3-dimensional phase boundary reaction	R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Nucleation and nuclei growth(Avrami-Erofeev equ., $n=1$)	A1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
Nucleation and nuclei growth(Avrami-Erofeev equ., $n=1.5$)	A1.5	$1.5(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
Nucleation and nuclei growth(Avrami-Erofeev equ., $n=2$)	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Nucleation and nuclei growth(Avrami-Erofeev equ., $n=3$)	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Exponential nucleation(Mample equ.)	P1	1	α
Exponential nucleation(Mample equ.)	P2	$2\alpha^{0.5}$	$\alpha^{0.5}$
Exponential nucleation(Mample equ.)	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Exponential nucleation(Mample equ.)	P4	$4\alpha^{1.5}$	$\alpha^{1/4}$
Power law($n=1.5$)	C1.5	$(1-\alpha)^{3/2}$	$(1-\alpha)^{-1/2}$
Power law($n=2$)	C2	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}$

为了进行对比, 采用 Coats-Redfern 方程⁽³⁾^[11]求取动力学参数:

$$\ln \frac{F(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{E\beta} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3)$$

式(3)中 $2RT/E$ 项值随温度变化很小, 在程序升温过程中可视为常数, 故 $\ln[F(\alpha)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图应是一条直线, 从斜率可求得表观活化能, 取反应过程的平均温度, 从截距求得反应频率因子 A 。

应用以上 2 种积分方法直接由试验数据 α 和 T 求算动力学参数, 避开了由 $d\alpha/dT$ 求算所可能引入的计算误差, 因此是较为合理的。

对于升温速率 $\beta=15^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 获得的 TG 曲线, AgO 分解成 Ag₂O 过程中 α - T 的关系如图 6 所示。采用 Doyle 方程和 Coats-Redfern 方程代入 α 和 T 的

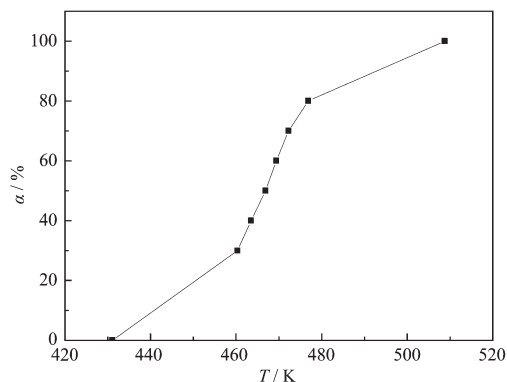


图 6 AgO 热分解过程中 α - T 关系图

Fig.6 α vs T of AgO in thermal decomposition

试验数据, 分别对 AgO 热分解反应动力学进行了参数计算, 结果分别如表 2 和表 3 所示。由表 2 和表 3

表 2 各种固相反应机理对 AgO 热分解反应的拟合结果

Table 2 Fitted results of solid state reaction mechanisms for decomposition of AgO

Mechanism	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A / s^{-1}	r	s
D1	233.59	1.31×10^{24}	1.043 4	0.110 3
D2	269.37	1.15×10^{28}	1.047 0	0.129 9
D3	313.37	4.18×10^{32}	1.045 1	0.107
D4	283.93	1.62×10^{29}	1.048 9	0.116
R2	145.92	1.24×10^{14}	1.049 8	0.022
R3	156.71	1.53×10^{15}	1.051 5	0.028 3
A1	180.39	2.76×10^{18}	1.054 5	0.035 8
A1.5	120.20	3.88×10^{11}	1.053 9	0.011 5
A2	90.26	1.64×10^8	1.056 1	0.003 6
A3	60.19	7.67×10^4	1.055 1	0.006 9
P1	117.03	1.04×10^{11}	1.040 7	0.254
P2	58.64	4.03×10^4	1.042 8	0.007 9
P3	39.04	338.26	1.042 0	0.002 9
P4	30.48	45.26	1.041 7	0.005 4
C1.5	75.04	5.70×10^6	1.048 8	0.008 9
C2	149.87	2.69×10^{15}	1.045 9	0.046 5

表 3 各种固相反应机理对 AgO 热分解反应的拟合结果

Table 3 Fitted results of solid state reaction mechanisms for decomposition of AgO

Mechanism	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A / s^{-1}	r	s
D1	237.67	1.81×10^{26}	1.040 5	0.113
D2	274.60	1.75×10^{30}	1.046 0	0.198
D3	320.99	8.90×10^{34}	1.041 1	0.104
D4	289.84	2.25×10^{31}	1.048 0	0.112
R2	144.69	5.52×10^{15}	1.048 4	0.027 5
R3	156.11	7.56×10^{16}	1.050 7	0.027 1
A1	181.00	1.89×10^{20}	1.054 0	0.029 3
A1.5	117.74	1.20×10^{13}	1.053 9	0.012 4
A2	86.08	2.76×10^9	1.055 0	0.001 3
A3	54.48	5.77×10^5	1.053 0	0.055 7
P1	114.45	3.10×10^{12}	1.039 0	0.026 2
P2	52.84	2.90×10^5	1.035 7	0.007 3
P3	32.30	1.13×10^3	1.031 4	0.002 6
P4	22.03	68.35	1.025 9	0.001 6
C1.5	70.09	6.67×10^7	1.043 5	0.007 9
C2	148.97	1.30×10^{17}	1.045 1	0.034 5

可以看出,2种计算方法的结果比较接近,但由于应用 Doyle 方程的条件比 Coats-Redfern 方法更为严格,其拟合的线性相关性较 Coats-Redfern 方法普遍有所提高。

判断固相分解反应机理时,一般是以线性相关性 r 作为主要判据,如果 $F(\alpha)$ 函数式代表分解过程

的真实情况,则该直线的线性相关性越佳;如果线性相关性适中时,则选取平均标准偏差作为辅助判断,确定最可能的机理函数。从表 2 和表 3 的数据可以看出,线性相关系数最大值 $r=1.056\ 1$,而标准偏差最小值 $s=0.003\ 6$,因此,机理模型 A2 即 Avrami-Erofeev 的核生成和核成长机理是 AgO 的热分解机

理。根据确定的机理模型 A2, 利用线性相关性较好的 Doyle 方程求取动力学参数, 计算结果为: 表观活化能 $E=90.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应频率因子 $A=1.64 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 。求得的热分解活化能在热分解温度范围内有 $22.76 \leq E/RT \leq 23.59$, 满足 Doyle 方程的 $20 \leq E/RT \leq 60$ 这一假设, 说明采用 Doyle 方程是合理的, 故相应的动力学方程式为。

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1.64 \times 10^8 \times \exp[-90.26 \times 10^3 / (RT)] \times 2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2} \quad (4)$$

对于活化能和反应频率因子的计算还可用 Ozawa 法。Ozawa 法是一种近似积分法, 其特点是 E 的计算不涉及反应机理函数的选择, 从而避免了由反应机理选择所带来的误差^[13], 因而可以用 Ozawa 法验证 A2 反应机理的正确性。根据 Ozawa 方程

$$\lg \beta = \lg[A E / R G(\alpha)] - 2.315 - 0.4567 (E / RT) \quad (5)$$

在 4 种不同的升温速率 β 下选择相同的数个 α , 以各 α 时的 $\lg \beta - 1/T$ 对式(5)用最小二乘法作线性拟合, 由斜率得到如表 4 所示的 AgO 在不同 α 条件下的 E 值。由表 2、表 3 和表 4 可见, 不同机理模型计算得到的 E 值中, 只有 A2 机理的 E 值与各 α 条件下得到的 E 值较吻合, 从而证明了 A2 机理模型的正确性。因此 AgO 热分解过程是成核与核成长同时进行的过程, 在 AgO 点阵上的质点由于温度升高, 振动加剧后形成了能导致分解的局部反应中心而成核, 分散的核中心进一步长大、扩大, 分解速度加快, 因而整个热分解反应过程是随着 AgO 表面成核与核成长, 导致了其单斜结构破坏与简单立方结构的 Ag_2O 生成的过程。

表 4 在不同的 α 时对 AgO 分解阶段用 Ozawa 法计算得到的 E 值

Table 4 Activation energy of AgO decomposition obtained from Ozawa method under different α

α	30%	40%	50%	60%	70%	80%
$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	84.78	98.83	93.37	92.79	98.83	99.27

3 结 论

(1) 以臭氧为氧化剂, 采用化学沉淀法, 在 45°C 制备出纯度高的 AgO 粉末。AgO 属于单斜晶系, 具有片状形貌, AgO 粉末的粒径在 $45 \sim 551 \text{ nm}$ 之间, 中位径为 170 nm , 小于 100 nm 的颗粒占总颗粒的 18.64% 。

(2) AgO 的热分解分两步, 158°C 开始分解, 放出氧气形成 Ag_2O , 413°C 进一步分解成 Ag, 至 452°C 分解完成。

(3) AgO 分解机理属于以 Avrami-Erofeev 的核生成和核成长为控制步骤的 A2 机理, 分解反应表观活化能为 $90.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 频率因子为 $1.64 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 相应的动力学方程式为: $d\alpha/dt = 1.64 \times 10^8 \times \exp[-90.26 \times 10^3 / (RT)] \times 2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$ 。

参考文献:

- [1] ZHANG Yu (张 钰). *Thesis for the Master of Beijing University of Chemical Technology* (北京化工大学硕士论文). 2007.
- [2] Smith D F, Brown C. *J. Power Source*, **2001**, **96**(1):121-127
- [3] HUANG Han-Sheng (黄汉生). *Det. Cos. (Riyong Huaxuepin Kexue)*, **1996**, (2):7-8
- [4] MENG Fan-Ming (孟凡明). *Thesis for the Doctorate of Sichuan University* (四川大学博士论文). 2004.
- [5] LI Qian (李 茜), CHEN Kang (陈 康), JIAO Li-Li (焦莉莉), et al. *Water Pur. Technol. (Jingshui Jishu)*, **2008**, **27**(1):12-15, 19
- [6] YUE Lin-Hai (岳林海), SHUI Miao (水 淼), XU Zhu-De (徐铸德), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xue Xiao Huaxue Xuebao)*, **2000**, **21**(10):1555-1559
- [7] MENG Fan-Ming (孟凡明), LI Li-Qun (李利群), XIAO Ding-Qun (肖定全). *J. Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2004**, **35**(2):203-205
- [8] Gerenser L J. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1990**, **8**(5):3682-3691
- [9] Moulder J F, Sticle W F, Sobol P E, et al. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie: Perkin Elmer, **1992**. 175
- [10] HU Rong-Zu (胡荣祖), SHI Qi-Zhen (史启祯). *Thermal Analysis Kinetics* (热分析动力学). Beijing: Science Press, **2001**.
- [11] LI Feng (李 峰), HE Jing (何 静), DU Yi-Bo (杜以波), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **1999**, **15**(1):55-60
- [12] CHU Shi-Jin (楚士晋). *Thermal Analysis of Explosives* (炸药热分析). Beijing: Science Press, **1994**.
- [13] LI Qing-Lian (李青莲), CHEN Shou-Tian (陈寿田), YAO Pu (姚 朴), et al. *Acta Phys-Chim Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2000**, **16**(2):170-174