

石墨热分解 CaSO_4 反应机理研究

赵 亮^{1,2}

(1.中国科学院工程热物理研究所,北京 100190;2.中国科学院大学,北京 100049)

摘要:碳(C)热分解硫酸钙(CaSO_4)的反应普遍发生于采用炉内脱硫的循环流化床锅炉中,深入研究其反应机理对于改善炉内固硫性能具有重要意义。基于热重质谱试验,采用等效特征图谱法(ECSA)深入探索了石墨热分解 CaSO_4 的反应过程;同时结合水平管式炉试验,通过表征反应后的固体产物,综合分析得出石墨热分解 CaSO_4 过程中各主要反应的温度区间。结果表明:基于热重质谱试验数据结合等效特征图谱法(ECSA)可以很好地解析石墨热分解 CaSO_4 的主要反应过程; CaSO_4 自分解反应发生在 1 100 ℃ 左右,石墨的加入使得 CaSO_4 的分解温度降低至 900 ℃ 左右,同时增大其最快分解速率、缩短完全分解时间;1 050 ℃ 左右,石墨热分解 CaSO_4 的速率达到最大,但最大分解速率对应的温度与石墨的添加量无关;随着石墨与 CaSO_4 摩尔比的增加, CaSO_4 的分解速率逐渐增大,但起始分解的温度略有降低并趋于稳定;在石墨热分解 CaSO_4 反应过程中,生成 CO_2 、 SO_2 气体和 CaO 固体的反应为最主要的反应;当反应温度超过 1 100 ℃ 时,石墨与 CaSO_4 可能发生生成 CaS 和 CO_2 的反应,但其进行程度很小。

关键词:硫酸钙;热分解;等效特征图谱法;热重质谱;石墨

中图分类号:TQ53;TK114

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2020)06-0168-07

Study on the reaction mechanism of thermal decomposition reaction of CaSO_4 and graphite

ZHAO Liang^{1,2}

(1. Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The reaction of carbothermal decomposition of calcium sulfate (CaSO_4) generally occurs in circulating fluidized bed boilers that use furnace desulfurization. It is of great significance to in-depth study the reaction mechanism for improving the sulfur fixation performance in the furnace. Based on the experiment of thermogravimetric and mass spectrometry, the equivalent characteristic spectrum (ECSA) method was used to deeply explore the reaction process of graphite thermal decomposition of CaSO_4 . Besides, combined with the horizontal tube furnace experiment, the solid product after the reaction was characterized. The temperature range of the main reactions in the decomposition of CaSO_4 was comprehensively analyzed. The results show that based on the experimental data of thermogravimetric mass spectrometry combined with ECSA, the main reaction process of graphite thermal decomposition of CaSO_4 can be well analyzed. The self-decomposition reaction of CaSO_4 occurs at about 1 100 ℃, and the addition of graphite reduces the decomposition of CaSO_4 temperature to about 900 ℃, while increasing the fastest decomposition rate and shortening the complete weight loss time. At about 1 050 ℃, the rate of thermal decomposition of CaSO_4 by graphite is the fastest, but the temperature corresponding to the maximum decomposition rate is not correlated with the amount of graphite added. With the increase of the molar ratio of graphite and CaSO_4 increases, the fastest reaction rate of the decomposition of CaSO_4 gradually increases, and the temperature of thermal decomposition of CaSO_4 decreases slightly and tends to be stable. In the process of thermal decomposition, the reaction of CO_2 , SO_2 and CaO is the most important reaction product. When the reaction temperature is higher than 1100℃, the reaction between graphite and residual CaSO_4 will also occur to generate CaS and CO_2 , but to a small extent.

Key words: CaSO_4 ; thermal decomposition; ECSA; TG-MS; graphite

收稿日期:2019-08-30;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.19083001

基金项目:中国科学院战略性先导科技专项资助项目(XDA21000000)

作者简介:赵 亮(1996—2020),男,辽宁朝阳人,硕士研究生,从事燃煤污染物控制技术研究。E-mail: xiaoyuan@iet.cn

引用格式:赵亮.石墨热分解 CaSO_4 反应机理研究[J].洁净煤技术,2020,26(6):168-174.

ZHAO Liang. Study on the reaction mechanism of thermal decomposition reaction of CaSO_4 and graphite[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(6): 168-174.



移动阅读

0 引言

循环流化床锅炉通常采用炉内直接喷射石灰石的炉内脱硫方法来控制烟气中的 SO_2 排放^[1-2]。在炉内脱硫过程中,循环流化床炉膛密相区的焦炭(C)与固硫产物(CaSO_4)在高温下会发生反应^[3],由于该反应导致 CaSO_4 分解,从而会直接影响循环流化床炉内固硫效率^[4]。此外,C 与 CaSO_4 的反应也被广泛应用于工业生产过程中磷石膏的分解^[5-6]。因此,有学者对循环流化床炉内脱硫、磷石膏和脱硫石膏分解过程中涉及的反应机理开展了大量研究^[7-10]。燕春培等^[11]通过试验和热力学计算,认为 C 热分解 CaSO_4 的反应过程主要包括 C 与 CaSO_4 生成 CaS 、C 与 CaSO_4 生成 CaO 、以及 CaSO_4 与 CaS 生成 CaO 。Lindgren 等^[12]通过热重试验分析 C 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、石膏、磷石膏反应,证实在 $750 \sim 1\,080\text{ }^\circ\text{C}$ 生成了 CaS 。肖海平等^[13]在研究不同气氛下 CaSO_4 的分解特性时发现,纯 CaSO_4 在温度达到 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 或更高时会发生自分解反应,研究还发现氧气的存在使 CaSO_4 更加稳定,而在还原性气下, CaSO_4 开始分解的温度会有所降低。

上述关于 C 热分解 CaSO_4 过程中主要反应温度区间仍未明确,且各反应的优先级也没有统一定论^[14]。目前,大多数研究仅采用热重分析方法,对于揭示反应机理具有一定的局限性。因此,本文基于热重质谱的试验数据,通过等效特征图谱法(EC-SA)对石墨热分解 CaSO_4 的详细反应过程进行解析。同时,采用水平管式炉开展石墨热分解 CaSO_4 的试验研究,通过表征不同试验过程中获得的固体产物组分,明确石墨热分解硫酸钙的具体反应机理。

1 试验

1.1 试验样品

试验采用的纯硫酸钙来自国药集团化学试剂有限公司,状态呈现为白色微带浅灰色粉末,质量分数 $\geq 97\%$,样品粒径 $\leq 150\text{ }\mu\text{m}$ 。还采用阿拉丁公司生产的高纯度石墨粉,状态为黑色带光泽粉末,纯度 $\geq 99.9\%$,样品粒径 $\leq 150\text{ }\mu\text{m}$ 。

1.2 试验装置

1.2.1 热重质谱试验

热重质谱试验系统由 Netzsch 同步 TG-DSC 热分析仪 STA449F3 Jupiter 及 QMS403C 四极质谱仪 2 部分组成。试验样品在热重分析仪炉内发生热反应,反应过程中逸出气体通过载气进入质谱仪,热重分析仪和对应的质谱仪协同工作。试验过程中,随

温度变化,二者分别记录样品质量变化和逸出的离子流强度^[15-16],通过离子流的质核比作为特征值表征气体组分,得到的数据通过 ECSA 解析出来,最终可得到不同组分气体的实时质量流量。

ECSA 是基于 TG-MS 工作原理,通过建立逸出气体和载气之间的联系,变换计算出不同组分逸出气体的质量流量。该方法不受试验过程和试验条件的影响,适用于各种反应类型的逸出气体^[17]。作为一种定性定量的质谱数据分析方法,与传统方法相比,ECSA 受操作条件制约很小,处理过程稳定可靠,实现了质谱信号的精确定量分析,利用标定参数解析获取的质谱信号,还可以得到标准状态下逸出气体不同组分的实时流量,验证试验过程中测试分析数据的准确性。

1.2.2 水平管式炉试验

热重质谱试验通过反应过程中样品的质量变化和逸出气体流量推断反应过程中各温度区间可能发生的反应,但由于其反应物的量极少,无法对其反应后产物进行定性和定量分析。因此,本文在热重质谱试验的基础上,利用水平管式炉试验台获得样品,采用 X 射线衍射分析(XRD)定性分析反应产物中所含物质,从而推定反应过程,进而研究整个过程的反应机理。

水平管式炉试验系统主要由管式炉加热系统、流量监测系统、抽真空系统、配气及排气管路系统、送样系统、数据采集系统等六大部分组成,如图 1 所示。

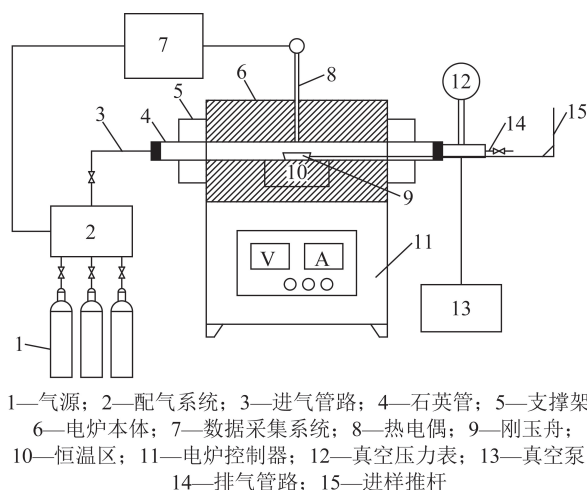


图 1 水平管式炉试验系统

Fig.1 Horizontal tube furnace experiment

样品表征仪器为 D8 Advance X-ray diffraction X 射线衍射分析仪,具体测试参数:Cu 靶,管流 40 mA ,管压 40 kV ,角度 $5^\circ \sim 90^\circ$ 。测试结果通过 Jade 软件解析,得到反应后产物中的主要物相组成。

1.3 试验过程

1.3.1 热重质谱试验

热重质谱试验编号及对应条件见表1。

表1 热重质谱试验编号及对应条件

Table 1 TG-MS & ECSA experiment number and corresponding conditions

编号	反应样品质量/mg		反应样品摩尔比 (C/CaSO ₄)
	C	CaSO ₄	
S1	0	20	0
S2	0.9	20	0.5
S3	1.8	20	1.0
S4	2.7	20	1.5
S5	3.6	20	2.0
S6	5.3	20	3.0
S7	7.1	20	4.0

试验过程中,取出2个空白氧化铝坩埚在热重分析仪内进行清零操作,将每组试验样品按摩尔比搅拌混合均匀,在分析天平上称取对应质量的样品,放置在热重分析仪其中一个坩埚内,关闭炉体,通过计算机软件对仪器参数进行设置。为保证炉内气氛不受环境影响,连续对炉内进行2次抽真空操作,同时充入保护气Ar,载气流量设定为100 mL/min,升温速率为10 °C/min,炉内升温至1 200 °C后保温,直至TG曲线不再发生变化时结束。

1.3.2 水平管式炉试验

水平管式炉试验条件见表2。

表2 水平管式炉试验编号及对应条件

Table 2 Horizontal tube furnace experiment number and corresponding conditions

编号	质量/g		反应温度/ °C
	C	CaSO ₄	
H1	0.16	1.84	700
H2	0.16	1.84	800
H3	0.16	1.84	900
H4	0.16	1.84	1 000
H5	0.16	1.84	1 100
H6	0.16	1.84	1 200

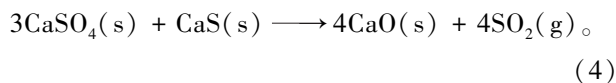
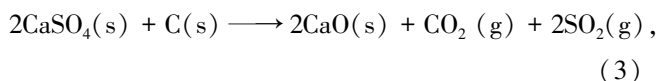
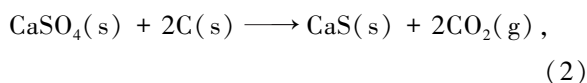
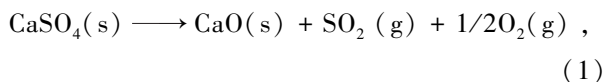
除反应温度外,各组试验所有条件保持一致。提前将石墨和CaSO₄粉末混合均匀,每次取2 g样品置于刚玉舟中,利用送样推杆,将刚玉舟推送至水平管式炉中心保温区。加热前,避免炉内残留气体的影响,先接通N₂,流量为6 L/min,通入10 min后加热,加热时间为15 min,且整个过程中均通入N₂以保证炉内气氛,加热至反应温度后保温30 min,结束

后停止加热,将样品在干燥环境下冷却至室温后进行XRD测试。

2 结果与讨论

2.1 反应方程

根据文献调研以及试验研究发现,高温条件下CaSO₄的自分解反应,以及C热分解CaSO₄的反应方程式为:



2.2 热重质谱试验

热重质谱试验的TG和DTG曲线如图2所示。将各试验CaSO₄开始分解的温度、完全失重的时间以及最大分解速率的数据进行对比分析,结果如图3所示。

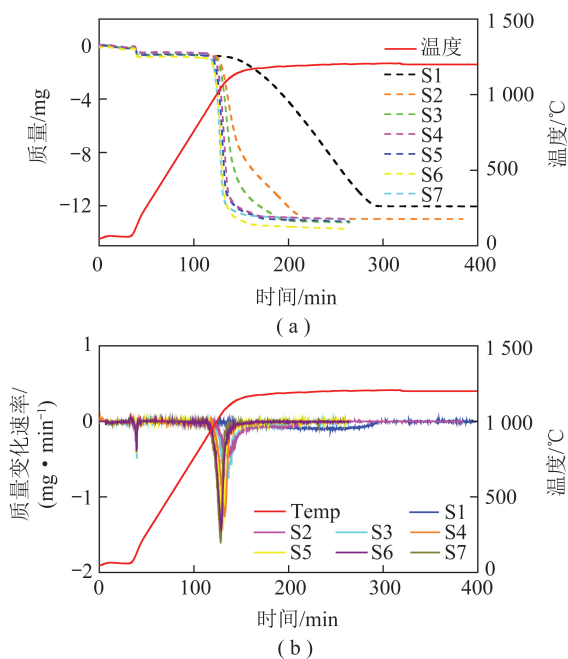


图2 热重质谱试验的TG和DTG曲线

Fig.2 TG and DTG curves of thermogravimetric mass spectrometry

由图2可知,石墨对CaSO₄分解过程起关键作用。对比加入极少量石墨的S2试验和未加入石墨的S1试验的TG和DTG曲线可见:S2试验中开始失重的温度从S1的1 100 °C降至950 °C,CaSO₄最大分解速率从S1的0.1 mg/min增大到0.5 mg/min,

完全失重的时间从 S1 的 155 min 缩短到 80 min。

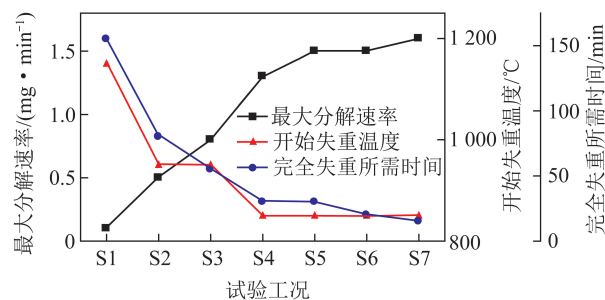


图3 热重质谱试验参数对比

Fig.3 Comparison of thermogravimetric mass spectrometry

由图3可知, CaSO_4 的开始失重温度随石墨含量的增加而降低, 当石墨含量达到 S4 比例后, 初始失重温度和完全失重时间趋于平稳; 石墨含量增加, CaSO_4 最大分解速率随之增加, 在 S7 中最大分解速率达到 1.56 mg/min。

由图2(b)可知, 除 S1 试验外, 其余试验的最大失重速率均发生在 1 050 °C 左右。表明只要添加石墨, DTG 显示的最大质量变化速率都在 1 050 °C 左右, 但由于过程中可能存在多个反应, 而仅凭 TG 和 DTG 曲线并不能判断具体的反应, 更无法判断每个反应对失重曲线的贡献比重, 无法解释详细的反应机理, 因此还需通过 ECSA 进行进一步研究。

2.3 等效特征图谱法分析

利用 ECSA 可得到逸出气体质量流量随着时间的变化规律, 为更好地解释各组分之间的化学反应关系, 将经过 ECSA 得到的原始质量流量通过式(5)转变成摩尔流量, 再经过比对摩尔流量之间的关系分析具体反应机理。

$$n(i) = \frac{Q_m(i)}{M(i)}, \quad (5)$$

式中, $Q_m(i)$ 为气体的质量流量, mg/min; $M(i)$ 为气体的摩尔质量, g/mol; $n(i)$ 为气体的摩尔流量, mmol/min。

试验数据经上述处理后得到流量曲线, 如图4所示。其中在 S1 结果中加入 2 倍 O_2 流量辅助曲线, 在 S2~S7 结果中加入 2 倍 CO_2 的流量辅助曲线。

由图4(a)可知, 未加入石墨的情况下, SO_2 与 O_2 几乎同时逸出, 且整个过程仅有这 2 种气体, 流量曲线上呈现 SO_2 与 O_2 为 2 倍关系, 推断在 S1 试验中发生了 CaSO_4 的自分解反应, 即反应(1), 且仅发生该反应。

由图4(b)~(g)可知, 各工况下, 首先逸出少量 CO_2 气体, SO_2 和 O_2 没有出现, 说明这段时间只发生反应(2)。虽然 C 与 CaSO_4 摩尔比不同, 但 CO_2 均从

约 600 °C 开始逸出, 气体逸出量很小, 说明此时其反应程度很小, 并受温度的影响不大。

900 °C 后, SO_2 开始逸出, 且 SO_2 流量曲线和 2 倍 CO_2 流量曲线在集中反应区域几乎重合, 两者逸出时间几乎相同。由此推断, 该过程主要发生了反应(3)。同时发现, 在反应后期, 2 条曲线逐渐发生偏离, 重合度下降, S2 试验中, SO_2 流量曲线高于 CO_2 的 2 倍流量曲线, 且伴有 O_2 逸出。虽然 S2 试验中加入的石墨与 CaSO_4 反应物摩尔比为反应(3)中两物质的反应系数比, 但由于反应未充分进行, 残余的 CaSO_4 又进入了反应(1)的自分解的温度区间, 自分解生成的 O_2 未能被剩余极少量的 C 捕捉而被载气带出了反应器, 导致 O_2 逸出。但在 S3~S7 试验中, 由于石墨与 CaSO_4 的摩尔比进一步增加, 石墨热分解 CaSO_4 反应完全, 因此未发生 CaSO_4 自分解反应。

在 S3~S7 试验中, CO_2 流量曲线在 2 条曲线分离后仍持续逸出了一小段时间。推断在该过程中发生了其他反应, 且从分离点向后延续的过程中没有 O_2 产生, 同时根据文献中反应温度区间^[7,9,18], 该反应只可能为反应(2), 但由于 CaSO_4 在前面反应中已大量消耗, 判断该部分反应虽可能发生, 但进行程度非常小。

2.4 水平管式炉试验

为更好判断石墨热分解 CaSO_4 的反应进程, 在水平管式炉中进行了石墨与 CaSO_4 粉末的反应, 并将不同工况下的产物冷却, 进行 XRD 测试, 分析图谱结果如图5所示。

由图5可知, 水平管式炉试验反应产物中均未检测到 CaS, 而同时检测到大量 CaO 生成, 验证了石墨与 CaSO_4 反应时主要发生反应(2)。该反应开始的标志是 SO_2 生成。通过热重质谱试验得到 SO_2 的逸出流量曲线, 如图6所示。

由图5、6可知, 反应(3)的初始反应温度在 900 °C 左右, 随着反应样品摩尔比的增加, 起始反应温度略有降低, 从 S2 的 930 °C 降至 S7 的 871 °C; 样品的 XRD 表征结果显示, 在 700 °C 和 800 °C 的反应产物只有 CaSO_4 和石墨, 在 900 °C 中则检测到 CaO。由之前分析可知, CaSO_4 自分解在 1 100 °C 左右发生, 可推定 CaO 由 CaSO_4 被石墨热分解产生, 且随着温度升高, CaO 含量逐渐增多。900 ~ 1 000 °C, CaSO_4 峰值逐渐变得很小, 说明 CaSO_4 不断被反应消耗而生成了 CaO。在 1 100 °C 和 1 200 °C 的 XRD 图谱中没有 CaSO_4 , 说明此时 CaSO_4 已经完全分解。

另外, 在热重质谱试验中没有检测到 CaS 的峰, 说明在反应产物中没有 CaS 生成, 或生成含量极少

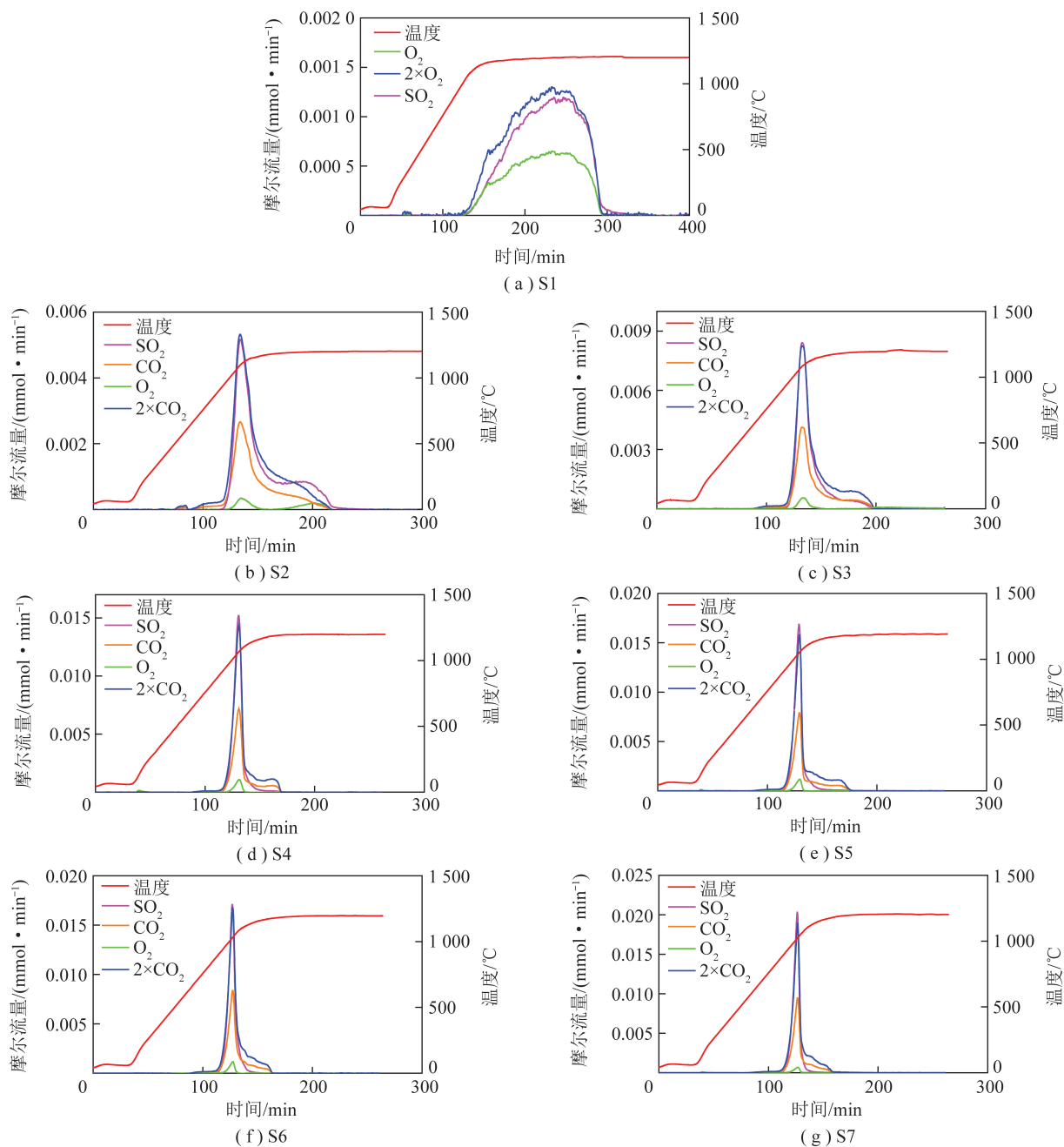


图4 热重质谱试验逸出气体的流量曲线

Fig.4 Flow rate of escaped gases under different conditions

被石墨的峰值干扰^[19],或冷却过程中经过反应(4)被转化^[8,11]。说明反应后期反应(3)的优先级远大于反应(2)。

3 结 论

1)采用热重质谱试验和水平管式炉试验,用等效特征图谱法(ECSA)和XRD表征反应产物中的气体产物和固体产物,对石墨热分解CaSO₄的反应机理进行研究。CaSO₄在1100℃会发生自分解反应,石墨的加入大幅降低CaSO₄的初始分解温度,增大最快分解速率,缩短完全失重时间。

2)添加石墨后,CaSO₄发生最大分解速率的温度在1050℃左右,其最大分解速率对应的温度与石墨的添加量无关。

3)随着石墨摩尔比的增加,CaSO₄分解的最大反应速率逐渐增大,起始分解的温度逐渐降低并趋于稳定。

4)在石墨与CaSO₄反应过程中,CaSO₄分解生成CO₂、SO₂和CaO的反应是最主要的反应,约在900℃时开始发生。温度超过1100℃时,石墨与CaSO₄之间可能发生生成CaS和CO₂的反应,但其进行程度很小。

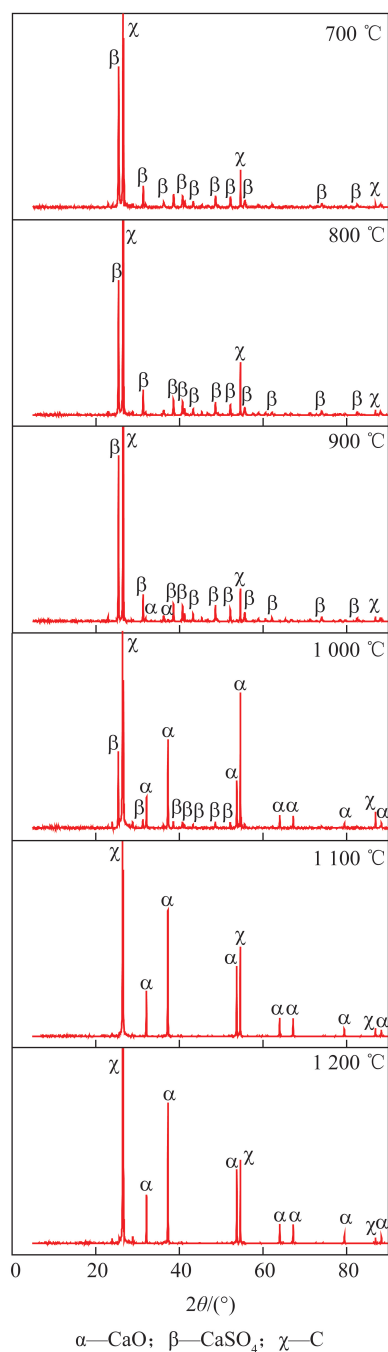
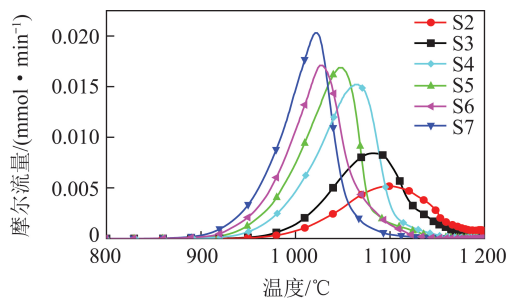


图5 水平管式炉试验的XRD分析图谱

Fig.5 XRD results of Horizontal tube furnace

图6 热重质谱试验的 SO_2 逸出流量曲线Fig.6 SO_2 emission flow curves of thermogravimetric mass spectrometry

参考文献 (References):

- [1] 蔡润夏,柯希玮,葛荣存,等. 循环流化床超细石灰石炉内脱硫研究[J]. 中国电机工程学报,2018,38(10):3042-3048.
CAI Runxia, KE Xiwei, GE Rongcun, et al. The in-situ desulfurization with ultra-fine limestone for circulating fluidized bed boilers [J]. Proceedings of the CSEE, 2018, 38(10): 3042-3048.
- [2] 杨吉青,周俊虎,程军,等. 煤粉炉喷钙脱硫技术的研究进展[J]. 中国电力,2005,38(11):96-99.
YANG Jiqing, ZHOU Junhu, CHENG Jun, et al. Research progress of FGD technology by limestone injection in pulverized-coal fired boilers [J]. Electric Power, 2005, 38(11): 96-99.
- [3] MAKARYTCHEV S V, CEN K F, LUO Z Y, et al. High-temperature sulphur removal under fluidized bed combustion conditions—A chemical interpretation [J]. Chemical Engineering Science, 1995, 50(9): 1401-1407.
- [4] 李守信,纪立国,于军玲,等. 石灰石-石膏湿法烟气脱硫工艺原理[J]. 华北电力大学学报(自然科学版),2002,29(4):91-94.
LI Shouxin, JI Liguang, YU Junling, et al. Analysis of wet limestone-gypsum FGD technique [J]. Journal of North China Electric Power University (Natural Science Edition), 2002, 29(4): 91-94.
- [5] ZHENG S C, CHENG F X, WANG Z J. Production of SO_2 and lime from phosphogypsum reduced with lignite in a nitrogen atmosphere [J]. Advanced Materials Research, 2013, 803: 94-98.
- [6] MA L, NING P, ZHENG S, et al. Reaction mechanism and kinetic analysis of the decomposition of phosphogypsum via a solid-state reaction [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(8): 3597-3602.
- [7] 卢平,章静. 脱硫石膏还原分解特性的试验研究[J]. 动力工程报,2012,32(3):222-228.
LU Ping, ZHANG Jing. Study on reductive decomposition of FGD gypsums [J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2012, 32(3): 222-228.
- [8] TAKAHIRO Kato, KENJI Murakami, KATSUYASU Sugawara. Carbon reduction of gypsum produced from flue gas desulfurization [J]. Archiv Für Klinische Und Experimentelle Dermatologie, 2012, 29(1): 805-810.
- [9] ZHENG S, NING P, MA L, et al. Reductive decomposition of phosphogypsum with high-sulfur-concentration coal to SO_2 in an inert atmosphere [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2011, 89(12): 2736-2741.
- [10] ZHU B, MA L, ZHENG D, et al. Study on the transmission and transformation of the impurities in the reductive decomposition process of phosphogypsum [J]. MMEBC, 2016, 88: 767-773.
- [11] 燕春培,郁青春,刘大春,等. 真空碳热还原分解硫酸钙热力学分析及实验探究[J]. 真空科学与技术学报,2014,34(5):517-521.
YAN Chunpei, YU Qingchun, LIU Dachun, et al. Decomposition of calcium sulphate by carbothermic reduction at reduced pressures [J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2014, 34(5): 517-521.

- [12] LINDGREN E R, PERSHING D W, KIRCHGESSNER D A, et al. Fuel rich sulfur capture in a combustion environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 26(26): 1427–1433.
- [13] 肖海平, 周俊虎, 曹欣玉, 等. CaSO_4 在不同气氛下分解特性的实验研究 [J]. *动力工程学报*, 2004, 24(6): 889–892.
XIAO Haiping, ZHOU Junhu, CAO Xinyu, et al. Experimental study of decomposition behavior of CaSO_4 in different atmospheres [J]. *Power Engineering*, 2004, 24(6): 889–892.
- [14] 范红宇, 曹欣玉, 周俊虎, 等. 不同气氛下煤燃烧固硫化学反应机理研究进展 [J]. *煤炭学报*, 2003, 28(1): 74–79.
FAN Hongyu, CAO Xinyu, ZHOU Junhu, et al. Development of sulfur capture mechanism during coal combustion process in different atmosphere [J]. *Journal of China Coal Society*, 2003, 28(1): 74–79.
- [15] CHENG J, ZHANG Y, WANG T, et al. Thermogravimetric fourier transform infrared spectroscopy gas chromatography mass/spectrometry study of volatile organic compounds from coal pyrolysis [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(7): 7042–7051.
- [16] 曹勇, 夏红德, 周托, 等. 燃煤锅炉灰渣中可燃碳含量的分析方法 [J]. *中国粉体技术*, 2017, 23(3): 100–105.
CAO Yong, XIA Hongde, ZHOU Tuo, et al. Accurate measurement for unburned carbon in fly ash and slag from coal boilers [J]. *China Powder Science and Technology*, 2017, 23(3): 100–105.
- [17] XIA Hongde, WEI Kai. Equivalent characteristic spectrum analysis in TG – MS system [J]. *Thermochimica Acta*, 2015, 602: 15–21.
- [18] MA L, NIU X, HOU J, et al. Reaction mechanism and influence factors analysis for calcium sulfide generation in the process of phosphogypsum decomposition [J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 526(1/2): 163–168.
- [19] 韩志东, 王建祺. 石墨氧化过程的 XRD/XPS 研究 [J]. *无机化学学报*, 2003, 19(12): 1366–1370.
HAN Zhidong, WANG Jianqi. XRD/XPS Study on oxidation of graphite [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, 19(12): 1366–1370.