

二水草酸亚铁热分解行为及脱水反应动力学研究

方正东* 汪敦佳

(湖北师范学院化学与环境工程系, 黄石 435002)

关键词: 二水草酸亚铁; 脱水; 热分解; 动力学

中图分类号: O614.811

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)11-1682-05

Thermal Behavior and Dehydration Kinetics of Ferrous Oxalate Dihydrate

FANG Zheng-Dong* WANG Dun-Jia

(Department of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Normal University, Huangshi 435002)

Abstract: The thermal behavior of ferrous oxalate dihydrate ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) was studied by thermogravimetry and differential thermal analysis (TGA and DTA). Three steps could be deduced for the decomposition from the TG, DTG and DTA curves obtained. One of the steps was the dehydration, the mass loss was 20.1% (the found value was in good agreement with the calculated value). Mathematical analysis with the integral and differential methods showed that the kinetics of dehydration of $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ could be explained by F1 mechanism in nitrogen atmosphere. The kinetic equation of dehydration of $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ could be expressed as:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 6.25 \times 10^{19} [\exp(-170.27 \times 10^3 / RT)] (1 - \alpha)$$

Key words: ferrous oxalate dihydrate; dehydrate; thermal decomposition; kinetics

0 引言

信息技术已经深入社会生活的各个方面, 音、像、数字记录和存储介质正向高密度和微型化发展, 纳米磁粉如 $\alpha\text{-Fe}$ 金属磁粉和铁氧体得到广泛应用。有关纳米磁粉的合成, 较成功的途径是首先合成出具有一定颗粒形状和大小的前驱体, 然后通过热分解或气固还原反应来实现。对固体物质热分解反应的研究, 热分析技术得到广泛应用, 有关典型草酸盐热分解反应的动力学特点已有报道^[1-4], 但关于 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的报道不多。曾京辉等^[5]由 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作前驱体制备 $\alpha\text{-Fe}$ 金属磁粉和铁氧体的工艺获得良好结果。Satoru Simizu 等^[6]详细研究了

$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的磁性能。潘云祥等^[7]利用 TG-DTA 研究了 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 指出 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水分为两步, 但未说明分为哪两步, 但作者曾进一步用自己创立的双外推法研究了 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 两步脱水过程的非等温动力学, 计算结果表明第一步脱水过程为成核与生长过程, 第二步脱水过程为二维扩散过程, 求得各动力学参数。本文在制备金属磁粉时运用 TG-DTA 法研究 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在分步程序升温下的热分解行为, 实验发现 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的脱水过程仅为一步。以前研究者观察到的重叠峰在本研究中轻易分开, 勿需进行推导, 可以直接获得实验数据。我们根据实验获得的数据对脱水过程进行了动力学研究, 重新确定了各动力学参数。

收稿日期: 2005-03-13。收修改稿日期: 2005-05-18。

湖北省教育厅项目资助(No.2004J001)。

*通讯联系人。E-mail: zdfangluo@sina.com

第一作者: 方正东, 男, 36 岁, 讲师; 研究方向: 无机化合物的制备及热分析。

1 实验部分

1.1 药品与仪器

草酸铵,分析纯,成都化学试剂厂。

硫酸亚铁铵,分析纯,广东台山化工厂。

高纯氮气,含量 99.99%,武汉葛店化工集团。

远红外干燥箱,SKG-01 型,湖北省黄石市医疗器械厂。

热重/差热分析仪,Pyris Diamond TG/DTA,美国 Perkin Elmer 公司,随机带分析软件。

铝坩埚,Φ5 mm × 4 mm。

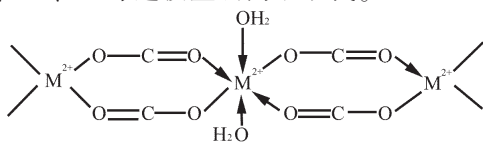
1.2 实验

称取 9.8 g 硫酸亚铁铵和 3.6 g 草酸铵分别溶解于 250 mL 蒸馏水中,配成浓度均为 0.1 mol·L⁻¹ 的溶液,然后混合,生成黄色沉淀。将沉淀过滤并于 50 °C 干燥 6 h,得到样品,用分光光度法测得含铁量为 31.05%,并经 XRD 和 IR 分析证实,制备的样品为二水草酸亚铁 (FeC₂O₄·2H₂O)。取 3 mg FeC₂O₄·2H₂O 置于铝坩埚中,以 α-Al₂O₃ 为参比物,氮气为保护气,气体流量为 50 mL·min⁻¹,控制一定升温速率,在 298~723 K 温度范围内进行升温,得到热分析曲线。

2 结果与讨论

2.1 FeC₂O₄·2H₂O 的热分解行为

水溶液中的草酸根是不配合的,点群为 D_{2d}。如果草酸根与金属阳离子配合,点群将是 D_{2h}^[8]。FeC₂O₄·2H₂O 是一种草酸根桥联的黄色粉状微晶,为中心对称、六配位的平面结构(如图 1 所示),H₂O 分子周围的环境相同,其中 Fe²⁺ 可以被 Co²⁺、Ni²⁺、Mn²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺ 等过渡金属离子取代。



M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Pb, et al

图 1 草酸盐结构图

Fig.1 Structure diagram of oxalates

FeC₂O₄·2H₂O 在升温加热过程中,由于过渡态物质分解温度接近,如果升温速率大,其热分析曲线 DTG、DTA 均出现重叠峰。图 2 为升温速率 10 K·min⁻¹ 时的 TG 和 DTG 曲线,可以看出没有独立的 DTG 峰。此种情况也是造成很多学者对 FeC₂O₄·2H₂O 进行热分析研究存在困难的原因。如果热分析

曲线峰形得不到分离就进行数据处理,就有可能得到错误结果。

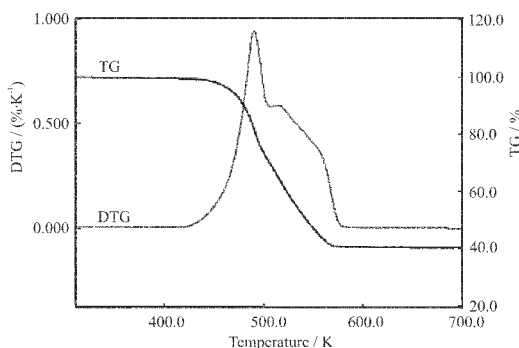


图 2 FeC₂O₄·2H₂O 于升温速率 10 K·min⁻¹ 时的 TG 和 DTG 曲线

Fig.2 TG and DTG curves of FeC₂O₄·2H₂O at 10 K·min⁻¹

根据 Pyris Diamond TG/DTA 性能特点,采用分步温度控制模式,提高 DTG 和 DTA 信号的分辨率。实验时,298~393 K 设置升温速率 10 K·min⁻¹,393~513 K 设置升温速率 1.0 K·min⁻¹,513~723 K 设置升温速率 10 K·min⁻¹,得到图 3 的热分析曲线,可以看出分解反应的各步 DTG 峰基本分离。

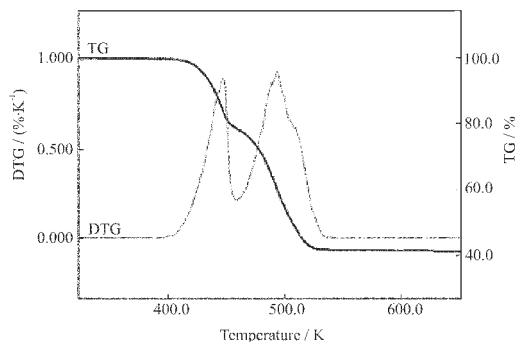
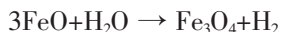


图 3 FeC₂O₄·2H₂O 分步温度控制的 TG 和 DTG 曲线

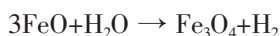
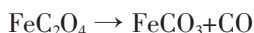
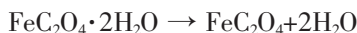
Fig.3 TG and DTG curves of FeC₂O₄·2H₂O at temperature programmed control

由图 3 中的 TG、DTG 曲线及 DTA 曲线可知,FeC₂O₄·2H₂O 热分解有三步,第一步从 413~451 K,失重率为 20.1%,与理论计算值(20.0%)相吻合,失去 2 分子水,对应 DTA 曲线峰顶温度为 444.7 K 的吸热峰。第二步为 FeC₂O₄ 热分解,失去 1 分子 CO,对应 DTA 曲线峰顶温度为 493.0 K 的放热峰。第三步为 FeCO₃ 热分解,失去 1 分子 CO₂,对应 DTA 曲线中峰顶温度为 507.3 K 的放热峰。残余物量 41.1%,主要为 FeO。对应的 TG 和 DTG 曲线明确显示 FeC₂O₄·2H₂O 的脱水过程仅为一步;第二步 FeC₂O₄ 分解后迅速进行第三步 FeCO₃ 分解。以前研

究者认为 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的脱水过程分为两步,可能是由于仪器灵敏度不高、峰形得不到分离而把 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水和 FeC_2O_4 热分解过程看作是两步的脱水过程。残余物的量稍大于理论值(40.0%),文献^[9]认为部分 FeO 发生如下反应:



而水的来源为 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水后未能及时扩散逸出的 H_2O ,研究者利用气相色谱(GC)同步检出了 H_2O 。综合上述,推导 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 热分解过程如下:



2.2 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水反应动力学

$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水反应速率方程

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

根据 Arrhenius 公式 $k = A e^{-E/RT}$, 代入(1)式得

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E/RT} \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

由于是恒定的升温速率, $\beta = dT/dt$, 则

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-E/RT} \cdot f(\alpha) \quad (3)$$

取对数推得 Achar 法微分方程^[10]

$$\ln \left[\frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)} \right] = \ln(A/\beta) - E/RT \quad (4)$$

以及积分法 Coats-Redfern 方程^[10]

$$\ln[g(\alpha)/T^2] = \ln(AR/\beta E) - E/RT \quad (5)$$

式中 α 为 t 时刻分解率, T 为热力学温度, A 为指前因子, E 为表观活化能, $f(\alpha)$ 和 $g(\alpha)$ 分别为微分、积分形式的机理函数, 常见固体反应的机理函数^[9]见

表 1。利用随机带分析软件, 直接在计算机的 TG-DTG 曲线上取得 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水反应的基础数据 T 、 α 和 $d\alpha/dT$ ($d\alpha/dt = \beta d\alpha/dT$) 列于表 2。考虑到 $\alpha < 0.1$ 或 $\alpha > 0.9$ 时, 反应处于诱导期和末期, 不能全面反映反应的真实状态, 从而给机理函数的判定带来不确定性^[11], 所以转化率 α 选择在 0.1~0.9 之间。

根据 C-R 方程和 Achar 方程, 选取表 1 中常见的 14 种动力学函数表达式 $g(\alpha)$ 和 $f(\alpha)$, 用 $\ln[g(\alpha)/T^2]$ 和 $\ln[(d\alpha/dT)/f(\alpha)]$ 分别对 $1/T$ 作图, 依据最小二乘法采用自编计算机程序对基本数据进行线性回归, 求得不同机理函数下的动力学参数 E 、 $\ln A$ 以及相关系数 r 。比较微分法和积分法求得的动力学参数 E 、 $\ln A$ 值, 选取 E 、 $\ln A$ 值最为接近且相关系数 r 较好的一组, 该组所对应的机理函数为 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水的机理函数。由表 3 中数据可知, F1 函数对应的 E 、 $\ln A$ 值最为接近, 相关系数 r 较好。因此, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水的机理函数为 $f(\alpha) = 1 - \alpha$ 。取微分法和积分法结果的平均值, 则 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水活化能 $E = 170.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 $A = 6.25 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}$ 。

将 $g(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{1-n}] / (1 - n)$ 和基本数据 α 、 T 代入方程(5), 以 $\ln[g(\alpha)/T^2]$ 对 $1/T$ 作直线, 对于不同的 n 以 0.1 为步长间隔, 从 0~3 取值进行线性回归分析, 求得不同 n 值下的相关性系数 r , 得到最大的 $r = 0.9990$, 对应的 $n = 1.0$, 说明 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 热分解过程为一级反应。

同时, 我们又以积分法中改进的 C-R 方程、HM 方程和 MKN 方程分别计算了标题化合物第一步脱

表 1 常见的机理函数 $g(\alpha)$ 和 $f(\alpha)$ 表达式

Table 1 Common $g(\alpha)$ and $f(\alpha)$ kinetic equations for different mechanisms

No.	Symbol	Reaction model	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$
1	A1.5	Assumed random nucleation and its subsequent growth, $n=2/3$	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$1.5(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
2	A2	Assumed random nucleation and its subsequent growth, $n=1/2$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
3	A3	Assumed random nucleation and its subsequent growth, $n=1/3$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
4	A4	Assumed random nucleation and its subsequent growth, $n=1/4$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$
5	D1	One-dimensional diffusion, Parabolic law	α^2	0.5α
6	D2	Two-dimensional diffusion, Valensi equation	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$
7	D3	Three-dimensional diffusion, spherical symmetry, Janer equation, $n=2$	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$	$1.5[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^{-1} (1-\alpha)^{2/3}$
8	D4	Three-dimensional diffusion, spherical symmetry, Ginstling-Brounshtein equation	$(1-2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}$	$1.5[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$
9	F1	Chemical reaction, first order	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$
10	F2	Chemical reaction, second order	$(1-\alpha)^{-1} - 1$	$(1-\alpha)^2$
11	F3	Chemical reaction, third order	$(1-\alpha)^{-2} - 1$	$0.5(1-\alpha)^3$
12	P1	Mampel power law, $n=1/4$	$\alpha^{1/4}$	$4\alpha^{3/4}$
13	R2	Phase boundary reaction, contracting cylinder, $n=1/2$	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}$
14	R3	Phase boundary reaction, contracting sphere, $n=1/3$	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$

表 2 二水草酸亚铁脱水的基本数据

Table 2 Fundamental data obtained from TG-DTG curves

T/K	α	$d\alpha/dT/K^{-1}$	T/K	α	$d\alpha/dT/K^{-1}$
425.4	0.125	0.294	441.0	0.510	0.777
427.7	0.159	0.347	442.0	0.548	0.796
420.4	0.207	0.404	443.0	0.587	0.817
432.6	0.253	0.477	444.3	0.635	0.837
434.2	0.293	0.536	446.1	0.712	0.896
435.7	0.337	0.580	447.4	0.764	0.889
437.5	0.389	0.639	449.3	0.846	0.793
439.1	0.438	0.711	450.4	0.885	0.632

表 3 FeC₂O₄·2H₂O 脱水的回归分析结果

Table 3 Regression analysis result for dehydrate of FeC₂O₄·2H₂O

Symbol	Integral method			Differential method		
	<i>r</i>	<i>E</i> /(kJ·mol ⁻¹)	ln(<i>A</i> /min ⁻¹)	<i>r</i>	<i>E</i> /(kJ·mol ⁻¹)	ln(<i>A</i> /min ⁻¹)
A1.5	-0.998 9	112.88	27.92	-0.988 0	108.57	29.86
A2	-0.998 9	28.85	19.47	-0.977 1	78.54	21.43
A3	-0.998 9	52.84	10.89	-0.941 7	48.52	12.89
A4	-0.998 7	37.82	6.48	-0.886 7	33.51	8.53
D1	-0.988 5	275.29	71.80	-0.962 0	217.36	58.74
D2	-0.993 7	296.86	71.33	-0.986 6	256.25	69.10
D3	-0.997 8	323.92	83.61	-0.998 2	303.34	80.97
D4	-0.995 5	305.77	78.39	-0.992 7	272.50	72.21
F1	-0.998 9	172.92	44.63	-0.994 9	168.61	46.54
F2	-0.987 2	226.54	60.10	-0.967 1	261.10	72.80
F3	-0.962 8	292.44	79.72	-0.944 6	353.60	99.76
P1	-0.962 8	292.44	79.72	-0.703 9	-29.82	-9.44
R2	-0.996 0	151.69	37.77	-0.989 8	122.36	32.71
R3	-0.997 6	158.35	39.30	-0.996 4	137.78	36.68

水反应动力学参数,其使用的方程式如下:

改进的 C-R 方程^[10]

$$\ln[g(\alpha)/T^2]=\ln(AR/\beta E)(1-2RT/E)-E/RT \quad (6)$$

积分法 HM 方程^[10]

$$\ln[g(\alpha)]=\ln(AR T_s^2/\beta E)-E/RT_s+E\theta/RT_s^2 \quad (7)$$

积分法 MKN 方程^[10]

$$\ln[g(\alpha)/T^{1.921-5}]=\ln(AE/\beta R)+3.772 1-1.921 5\ln E-0.120 39E/T \quad (8)$$

$$g(\alpha)=[1-(1-\alpha)^{1-n}]/(1-n), n=1 \text{ 时}, g(\alpha)=-\ln(1-\alpha)$$

式中 T_s 为 $\alpha=e^{-1}-1$ 处的温度, $\theta=T-T_s$ 。再将 $n=1.0$ 和表 2 中 α 、 T 分别代入方程式(6)、(7)、(8),依据最小二乘法采用自编程序,求得动力学参数 E 、 A ,计算结果见表 4。

由表 4 可知,三种积分法求解的动力学参数基本吻合,同时也与求解机理函数时相近。

表 4 三种积分方程求解的动力学参数

Table 4 Kinetic parameters by three integral equations

Method	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>E</i> /(kJ·mol ⁻¹)	ln(<i>A</i> /min ⁻¹)
Coats-Redfern	1.0	0.999 0	172.92	44.63
Horowitz-Metzger	1.0	0.998 4	190.74	49.53
Madhusudanan-Krishnan-Ninan	1.0	0.999 0	173.04	44.70

上面采用的各种计算方法都涉及机理函数,而 Ozawa 法是一种近似积分法,对活化能 E 的计算不涉及机理函数的选择,从而避免了由于机理函数选择不当所引起的误差,这样 Ozawa 法可以作为一种验证方法而使用^[12]。Ozawa 方程^[13]如下:

$$\lg\beta=\lg[A E/Rg(\alpha)]-2.315-0.456 7E/RT \quad (9)$$

$$\text{或 } d(\lg\beta)/d(1/T)=-0.456 7E/R \quad (10)$$

式中 T 为不同升温速率 β 的 TG 曲线上 α 相同处对应的热力学温度。

以 $\lg\beta$ 对 $1/T$ 作图得一直线,根据直线斜率可以计算出 E 值。我们选择 1.0、2.5、5.0 和 7.5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 四种升温速率,取不同 α 时的 $\lg\beta$ 对 $1/T$ 作图并进

行线性拟合,由直线斜率计算出不同 α 时的 E 值(见表 5)。

表 5 不同 α 时用 Ozawa 方程计算的 E 值Table 5 Activation energy from the Ozawa equation with different α

α	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	Average
$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	168.36	169.12	171.47	173.51	171.89	172.64	170.52	171.04
r	0.9983	0.9935	0.9907	0.9969	0.9913	0.9916	0.9953	

Ozawa 法计算出的 E 值不仅与上述几种方法计算的 E 值相近,也与确定机理函数时的 E 值相近,说明实验求得的动力学参数在很大程度上是可靠的^[14,15]。

3 结 论

二水草酸亚铁($\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)在程序升温下有三个分解阶段,第一阶段为脱水过程,失重率为 20.1%,与理论计算值相吻合,失去 2 分子水。后两个紧密相连阶段为 FeC_2O_4 与 FeCO_3 热分解过程,最终产物主要为 FeO 。根据直接在计算机上取得的数据对第一阶段 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水过程进行动力学研究,分析计算结果表明, $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的脱水过程是受化学反应机理控制,机理函数微分式 $f(\alpha)=1-\alpha$, 表观活化能 $E=170.27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 指前因子 $A=6.25\times 10^{19} \text{ s}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Barbara Malecka, Ewa Drozd-Cieila, Olszewski P K. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2003**,**74**(2):485~490
- [2] Drozd-Ciesla E, Malecki A. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2002**,**68**(3):819~831
- [3] Diefallah M, Mousa M A, El-Bellihi A A. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2002**,**62**(2):205~214
- [4] Gabal M A, El-Bellihi A A, El-Bahnasawy H H. *Materials Chemistry and Physics*, **2003**,**81**:174~182
- [5] ZENG Jing-Hui(曾京辉), ZHENG Hua-Gui(郑化桂), ZENG

- Huan-Xing(曾桓兴), et al. *Zhongguo Kexue Jishu Daoxue Xuebao(Journal of China University of Science and Technology)*, **1999**,**29**(5):595~599
- [6] Satoru Simiz, Friedberg S A. *J. Appl. Phys.*, **1988**,**63**(8):3557~3559
- [7] PAN Yun-Xiang(潘云祥), GUAN Xiang-Ying(管翔颖), FENG Zeng-Yuan(冯增媛), et al. *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys. -Chim. Sin.)*, **1998**,**14**(12):1088~1093
- [8] Frost R L, Yang Jing, Zhe Ding. *Chinese Science Bulletin*, **2003**,**48**(17):1844~1852
- [9] LIU Zheng-Hai(刘振海). *Handbook of Analytical Chemistry (8)Ver.2(分析化学手册(8)(第二版))*. Beijing: Chemical Industry Press, **2000**:372~457
- [10]HU Rong-Zu(胡荣祖), SHI Qi-Zheng(史启祯). *Thermal Analysis Kinetics(热分析动力学)*. Beijing: Science Press, **2001**. 1~173
- [11]ZHANG Jiang-Jun(张建军),WANG Rui-Feng(王瑞芬). *Fenxi Huaxue (Chinese Journal of Analytical Chemistry)*, **2001**,**29**(10):1209~1212
- [12]Kurup M R P, Lukose E, Muraleedharan K. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2000**,**59**(3):815~817
- [13]Barbara Malecka, Ewa Drozd-Ciesla, Andrzej Malecki. *Thermochimica Acta*, **2004**,**423**:13~18
- [14]ZHANG Wei-Nan(张伟南), YUAN Yu-Hong(袁誉洪), LI Li-Qing(李丽清), et al. *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys. -Chim. Sin.)*, **2004**,**20**(1):33~37
- [15]LU Zhen-Rong(陆振荣), DING Yuan-Chen(丁元晨), XU Ying(徐颖), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(9):920~924