

文章编号: 1000-324X(2007)04-0657-06

硝酸处理对 EDTA- 柠檬酸联合络合法制备 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 的影响

周 崑, 薛小平, 葛 磊, 郑 尧, 邵宗平, 金万勤

(南京工业大学 化学化工学院省部共建材料化学工程教育部重点实验室, 南京 210009)

摘 要: 在 EDTA- 柠檬酸联合络合法制备 LSCF 复合氧化物的过程中, 利用浓硝酸对 LSCF 的固态前驱体进行处理, 实现前驱体低温自燃烧反应. 以 H_2O_2 分解作为模型反应考察不同制备条件对催化性能的影响. 通过系统研究固态前驱体水溶液的 pH 值和固态前驱体的 FT-IR 结果, 对其分解过程进行了分析, 并解释了自然发生的原因. 通过 XRD 考察了初级粉体经高温焙烧后产物的晶体结构. 研究结果表明: 硝酸处理可以抑制 LSCF 晶粒生长, 并且提高 LSCF 的双氧水催化性能, 其中 LSCF-40-900 的催化性能最好.

关 键 词: 钙钛矿型氧化物; $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$; 硝酸处理; 双氧水分解

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

Effect of HNO_3 Treatment on the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Obtained *via* Combined EDTA-citrate Complexing Process

ZHOU Wei, XUE Xiao-Ping, GE Lei, ZHENG Yao, SHAO Zong-Ping, JIN Wan-Qin

(Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering of Ministry of Education of China, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) composite oxide was prepared *via* combined EDTA-citrate complexing process with concentrated nitric acid treatment. The treatment would result in the self-combustion of solid state precursors at low temperatures. The effect of preparing conditions on LSCF's catalytic properties was investigated by using decomposition of peroxide hydrogen as the model. The FT-IR results of the solid state precursor and the pH values of aqueous solution of it were studied to determine the mechanism of the thermal decomposition of organic in the precursor and of the self-combustion process. Moreover, XRD was employed to characterize the crystal structure of LSCF calcined at higher temperatures. The study shows that the treatment can depress the growth of crystallite and improve the catalysis for decomposition of peroxide hydrogen. Of the all samples, the LSCF-40-900 has the highest activity to the decomposition of peroxide hydrogen.

Key words perovskite-type oxide; $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$; HNO_3 treatment; decomposition of peroxide hydrogen

1 引言

$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) 是钙钛矿型混合导体复合氧化物, 由于价态不同的 La 和 Sr 在 A 位的掺杂, 以及 Co 和 Fe 的可变价

特性, 使形成的复合氧化物的晶格结构中存在大量电子空穴和氧离子缺陷, 因而在高温下表现出良好的氧离子导电性、电子导电性^[1-5]. 其中的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), 由于具有优异的导

收稿日期: 2006-07-23, 收到修改稿日期: 2006-09-15

基金项目: 国家自然科学基金 (20646002, 20576051, 20436030)

作者简介: 周 崑 (1982-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 邵宗平. E-mail: Shaozp@njut.edu.cn

电性和化学稳定性,在混合导体透氧膜,甲烷部分氧化制合成气,以及固体氧化物燃料电池阴极等方面都得到了广泛的应用^[6-8].

制备过程对粉体的性能影响很大.采用传统的固相反应法制备出来的粉体颗粒大、比表面积小、粒径分布宽,因此需要很高的烧结温度才能制得相应的陶瓷产品,导致材料性能下降.而通过湿化学法制备出来的粉体,粒径小且分布均匀,因此具有很好的烧结性能和催化性能.其中,EDTA-柠檬酸法制备的LSCF粉体,可以使LSCF膜片的烧结温度降到1000°C^[9],比固相反应法低200°C. Bell等人通过六种不同的方法制备了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_3$,研究发现不同的制备方法会对材料的表面结构产生影响,导致材料的催化性能各不相同^[10].在湿化学法制备复合氧化物的过程中,前驱体中金属离子的均匀混合性,参与反应的有机物的种类、溶液的pH值^[11]、空气的湿度等因素都会对粉体的性能产生影响.而EDTA-柠檬酸联合络合法可以将这些影响降到最低,只有当外界的影响因素变得异常恶劣时才会影响产物的性能.在我们早期的研究中发现,通过浓硝酸对 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)固态前驱体进行处理,会使高温焙烧后的BSCF粒径比不处理的下降近50%^[12].因此了解各种复合氧化物的形成过程,以及影响这一过程的因素,就可以根据需要合成出高性能的粉体.本工作通过浓硝酸对LSCF固态前驱体进行了处理,再于高温下焙烧,合成出LSCF粉体.

2 实验

2.1 粉体的制备

实验中所用原料均为分析纯级别.按目标产物化学式的计量比将一定质量的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 粉体和一定体积的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液加入去离子水中,搅拌使之均匀. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的浓度通过EDTA络合滴定法确定.将EDTA-氨水溶液加入上述溶液中,再加入一定量的柠檬酸.金属离子:EDTA:柠檬酸:氨水的摩尔比为1:1:2:10.将搅拌澄清后的前驱溶液置于鼓风干燥箱中,分别在150、200和250°C下干燥8h后得到固态前驱体.取出固态前驱体冷却到室温,分别用20、30、40和50mL的浓硝酸(67wt%)对其进行处理,处理后再置于干燥箱中,于250°C下热处理得到二次固态前驱体.最后,将二次固态前驱体放入马弗炉中,分别在700、800、

900和1000°C下焙烧得到LSCF粉体.样品的编号形式为:LSCF-固化温度-硝酸处理量-焙烧温度,如:250°C固化后经20mL硝酸处理1000°C焙烧后的粉体以LSCF 250-20-1000表示.

2.2 样品的表征与测试

通过pH仪(PHSJ-5型,上海精密科学仪器有限公司)测试不同温度干燥后固态前驱体水溶液的pH值.通过傅立叶红外光谱(FT-IR, AVATAR-360)考察不同温度干燥后物质中的基团来验证上述pH值表征的结果.粉体经研磨后,运用X射线粉末衍射(XRD, D8-Advance)法对材料的晶相结构进行研究,扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$.粉体的催化性能通过双氧水分解实验考察,双氧水分解装置如文献[13]所示.精确称取0.05g LSCF催化剂加入反应器中,再加入2.26mol/L的双氧水7.5mL和1mol/L的NaOH 30mL,测试温度为26°C.

3 结果与讨论

3.1 硝酸处理对固态前驱体的影响

首先考察的是硝酸对不同温度干燥后的固态前驱体的影响.按制备0.01mol LSCF加入50mL硝酸量对前驱体进行处理.干燥温度分别为150、200和250°C.用硝酸处理250°C干燥的前驱体时,有大量红棕色烟雾放出,红棕色烟雾为硝酸分解产生的 NO_2 ,此时前驱体发生剧烈膨胀,并放出巨大的热量.而用硝酸处理150和200°C干燥后的前驱体时,仅有少量红棕色烟雾放出,且前驱体不发生膨胀.

前驱体的热分解过程通常采用TG-DTA进行分析,通过这种方法能够检测出前驱体中各个阶段有机物分解的起始温度.本实验采用pH仪与FT-IR相结合的方法对前驱体的分解过程进行了研究.为了简化研究因素,仅使用EDTA为络合剂.首先将等量的前驱体在不同温度下干燥8h,再把干燥后的固态前驱体溶于水中,每次须加水至同一刻度,搅拌均匀后测得的pH值如图1所示.从图1中可以看出,随着固化温度的升高,pH值先下降后升高,在干燥温度 $>200^\circ\text{C}$ 后,pH值 >7 .在低温干燥阶段pH的下降说明此时EDTA分解生成了 $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 和 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ ^[14],因为这两种物质的酸性要大于EDTA,所以随着温度的升高分解加剧,酸性增强.当干燥温度达到250°C后-COOH基团开始分解,原先被羧基螯合的金属

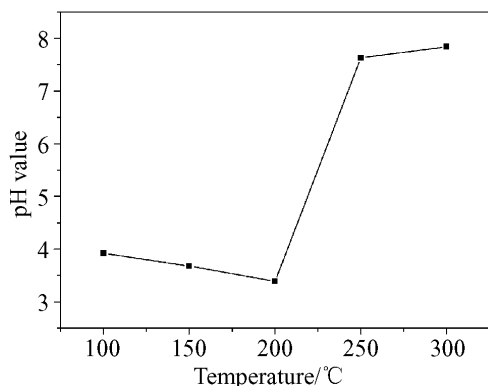


图 1 不同温度固化后前驱体水溶液的 pH 值

Fig. 1 Dependence of solidification temperature of the solid state precursor on the pH value of its corresponding aqueous solution

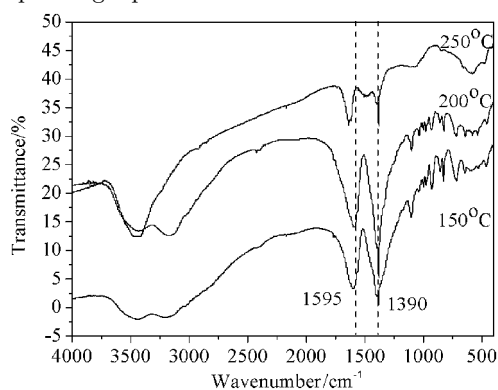


图 2 不同温度固化后前驱体的 FT-IR 图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of the solid state precursor solidified at various temperatures

在遇到水后便很容易游离出来, pH 值迅速升高趋于弱碱性. 图 2 显示了前驱体在不同温度干燥后的 FT-IR 图谱. 1390 与 1595cm^{-1} 两处的吸收峰是 COO^- 的特征峰, 从图中可以看出在 150 和 200°C 干燥后, $-\text{COO}^-$ 基团没有分解, 而在 250°C 干燥后, 这两个位置峰的强度大大削弱, 说明 $-\text{COO}^-$ 基团被破坏, 这与观察到的 pH 值变化相吻合.

通过对前驱体热分解过程的研究可知, 在 150 和 200°C 干燥后 COO^- 基团并没有被破坏, 此时金属离子依然被螯合. 当加入硝酸后, 由于 pH 值的降低导致 EDTA- 金属络合物的条件稳定常数下降, 使少量金属离子从配位基团中游离出来, 而硝酸在常温下分解需要有金属离子催化才能进行, 因此这时只有少量的 NO_2 生成. 而在 250°C 干燥后, 前驱体中的 $-\text{COO}^-$ 基团已基本上全部分解, 金属离子不受羧基的保护, 所以对硝酸的催化分解作用很强, 因此导致了大量 NO_2 的生成. 分解反应结束后, 仍有大量硝酸未发生分解, 这些未分解的硝酸与前驱体形成了棕黑色的溶胶.

将上述棕黑色溶胶再置于干燥箱中, 于 250°C 下进行干燥, 所有样品在干燥过程中都发生了自燃. 自燃后的二次固态前驱体的 XRD 图谱如图 3 所示. 从图中可以看出, 自燃后的产物中都有钙钛矿相生成. 150 和 200°C 的样品燃烧后 LSCF 特征峰的强度很弱, 而 250°C 的却很强. 这是由于 250°C 干燥后金属离子在没有 $-\text{COO}^-$ 保护时与硝酸生成了硝酸盐, 金属硝酸盐特别是过渡元素的金属硝酸盐对含碳化合物的燃烧有很强的催化作用^[15], 使燃烧温度大幅升高, 所以产物的结晶度也随之升高. 而各产物中均有 SrCO_3 生成, 据此推测燃烧温度应低于 900°C ^[16].

通过上述实验可以看出, 250°C 干燥后的前驱体, 经硝酸处理自燃后可获得较好的晶体结构. 接下来我们考察了硝酸用量对 250°C 干燥后固态前驱体的处理过程及自燃过程的影响, 目标产物的量为 0.01mol , 硝酸的用量分别为 20 、 30 、 40 和 50mL . 用 20mL 硝酸处理时仅有少量 NO_2 放出, 且在 250°C 下不能自燃. 这说明 20mL 的硝酸不足以提供足够的硝酸根作为氧化剂, 引发前驱体自燃. 而 30mL 硝酸是临界值, 因为在实验中有时能发生自燃, 有时则不能. 而硝酸用量 $>40\text{mL}$ 后, 由于硝酸根过量, 燃烧过程非常剧烈.

图 4 为不同量硝酸处理后二次固态前驱体的 XRD 图谱. 从图中可以看出 20mL 硝酸处理后, 因为没有发生自燃, 所以未出现钙钛矿相. 而 30 、 40 和 50mL 硝酸处理后都发生了自燃, 均有 LSCF 相生成, 但是同时也生成了大量的 SrCO_3 . 从图中还可以看出 LSCF 结晶度随硝酸量的增加越来越高. 很明显, 硝酸根作为一种氧化剂, 它的增加可以提高燃烧温度和延长燃烧时间. 因此 50mL 硝酸处理

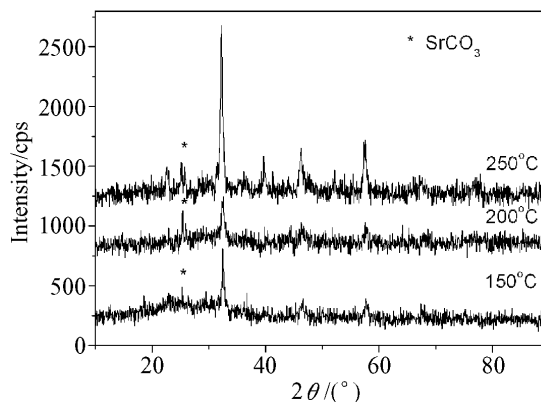


图 3 硝酸处理后二次固态前驱体的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of secondary solid state precursors originating from the solid state precursor treated by HNO_3

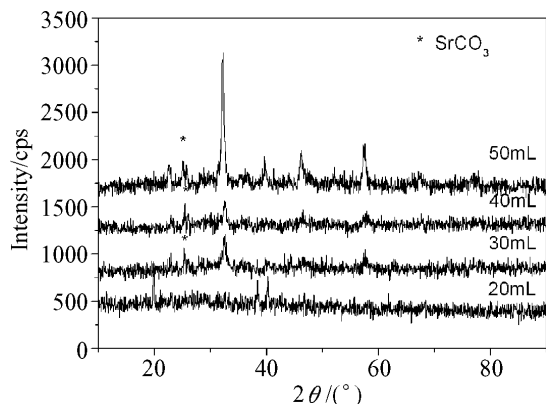


图 4 不同量硝酸处理后的二次固态前驱体的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of secondary solid state precursors originating from the solid state precursor treated with different amount of HNO_3

后的自燃烧产物已具有很好的钙钛矿晶型。

3.2 硝酸处理对 LSCF 晶体生长的影响

图 5 为 250°C 干燥的固态前驱体经 50mL 硝酸处理后在不同温度下焙烧所得粉体的 XRD 图谱。从图中可以看出各温度焙烧后 LSCF 的特征峰都很强。在 $\leq 800^\circ\text{C}$ 时, 样品中有 SrCO_3 存在, 在焙烧温度 $> 800^\circ\text{C}$ 后 SrCO_3 则不能被 XRD 检测到。各条件

下所得产物的晶胞参数和晶胞体积以及根据 Scherrer 公式计算得到的晶粒尺寸列于表 1。20mL 硝酸处理后粉体的晶粒尺寸在低温 ($\leq 700^\circ\text{C}$) 焙烧后较小, 而在高温 ($> 800^\circ\text{C}$) 焙烧后增长很快, 在 1000°C 焙烧后晶粒尺寸为 24.8nm 比 700°C 时增长了 30%。结合硝酸处理量对自燃烧过程的影响, 可以推测在 20mL 硝酸处理后, 有机物被破坏的程度并不是很大, 所以粉体随后的烧结性能与未经硝酸处理时^[9]的较接近。而硝酸的使用可以抑制晶粒的长大, 在硝酸用量 $> 20\text{mL}$ 后 1000°C 焙烧所得粉体的晶粒尺寸的增长仅有 5%~10%。这与硝酸处理制备的 BSCF 结果是一致的, 硝酸处理后得到的 BSCF 的晶粒尺寸比不处理时要小 50%^[12]。通过晶胞参数的变化发现, 随着硝酸处理量的增加, 所得粉体逐渐偏离立方晶系, 转变为正交晶系。在理想的钙钛矿型结构中, B-O 间距为 $a/2$, A-O 间距为 $\sqrt{2}a/2$ (a 为立方晶胞参数), 各离子半径满足 $(r_A + r_O) = \sqrt{2}(r_B + r_O)$ 。人们发现, 当不是远远偏离此关系式的情况下, 许多化合物仍能保持 ABO_3 的基本结构, 而只有在容限因子 $t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O) = 1$ 时, 钙钛矿型氧化物才能保持完美的立方型结构, 当容限因子偏离 1 时, 晶胞将发生畸变。图 6 为 LSCF 的容限因

表 1 不同条件下制备的 LSCF 的晶体结构

Table 1 Crystal structures of LSCF obtained via different processes

Sample	Cell parameter/ \AA			Cell volume/ \AA^3	Grain diameter/nm
	a	b	c		
LSCF250-20-700	3.8959	3.9000	3.8941	59.1663	19.0
LSCF250-30-700	3.8948	3.9137	3.8713	59.0107	17.8
LSCF250-40-700	3.8869	3.9062	3.9041	59.2758	19.1
LSCF250-50-700	3.9114	3.8870	3.9333	59.7998	22.7
LSCF250-20-800	3.8848	3.8952	3.8870	58.8182	21.6
LSCF250-30-800	3.9065	3.9072	3.8984	59.5034	18.6
LSCF250-40-800	3.8919	3.9002	3.8957	59.1341	21.6
LSCF250-50-800	3.9020	3.8871	3.9334	59.6594	25.6
LSCF250-20-900	3.8878	3.8933	3.8809	58.7422	23.4
LSCF250-30-900	3.9083	3.9076	3.9270	59.9745	18.6
LSCF250-40-900	3.8915	3.8988	3.8955	59.1028	19.5
LSCF250-50-900	3.8932	3.8968	3.8842	58.9271	23.4
LSCF250-20-1000	3.8943	3.9080	3.8846	59.1208	24.8
LSCF250-30-1000	3.9002	3.9016	3.8591	58.7227	18.6
LSCF250-40-1000	3.8853	3.9033	3.8933	59.0441	23.4
LSCF250-50-1000	3.9002	3.9171	3.8927	59.4703	25.6

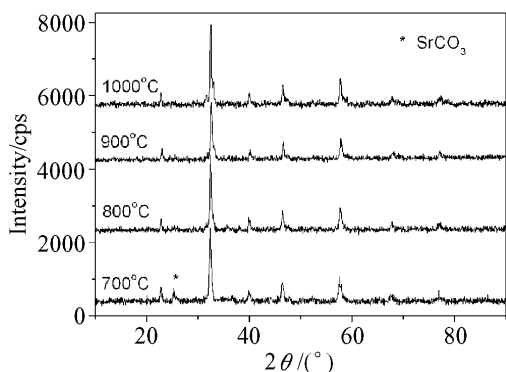


图 5 经 50mL 硝酸处理后的二次固态前驱体在不同温度焙烧后的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of LSCF derived from the solid state precursor treated by 50mL HNO_3

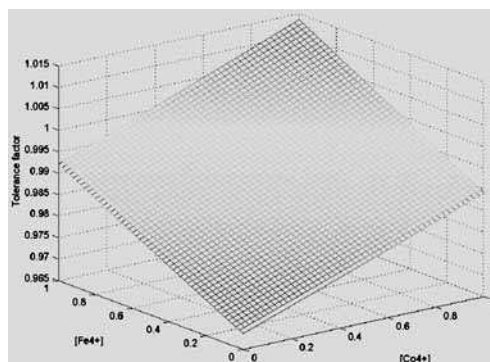


图 6 LSCF 的容限因子随 $[\text{Fe}^{4+}]$ 和 $[\text{Co}^{4+}]$ 的变化关系, $[\text{Fe}^{4+}] = n_{\text{Fe}^{4+}}/n_{\text{Fe}}$, $[\text{Co}^{4+}] = n_{\text{Co}^{4+}}/n_{\text{Co}}$ (n 代表摩尔数)

Fig. 6 Dependence of $[\text{Fe}^{4+}]$ and $[\text{Co}^{4+}]$ on the tolerance factor of LSCF, where $[\text{Fe}^{4+}] = n_{\text{Fe}^{4+}}/n_{\text{Fe}}$, $[\text{Co}^{4+}] = n_{\text{Co}^{4+}}/n_{\text{Co}}$ (n is the mole number)

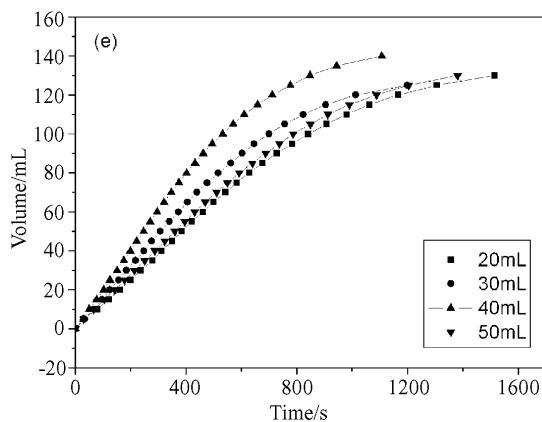
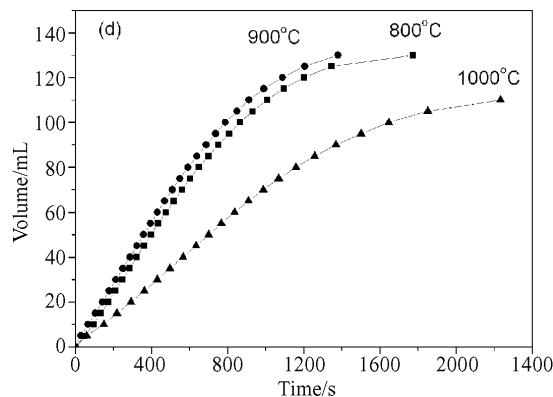
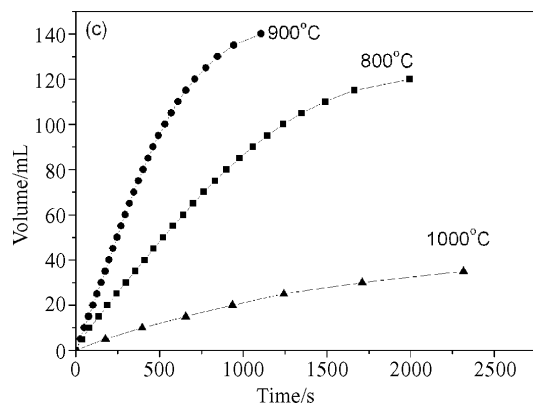
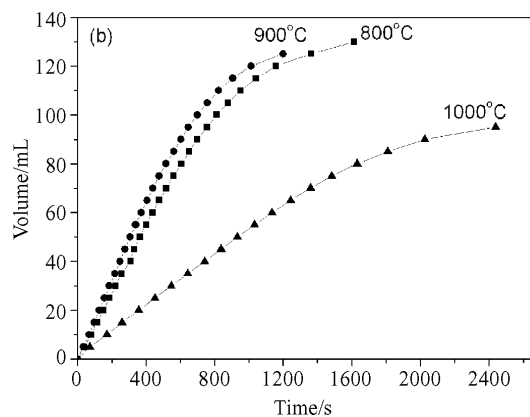
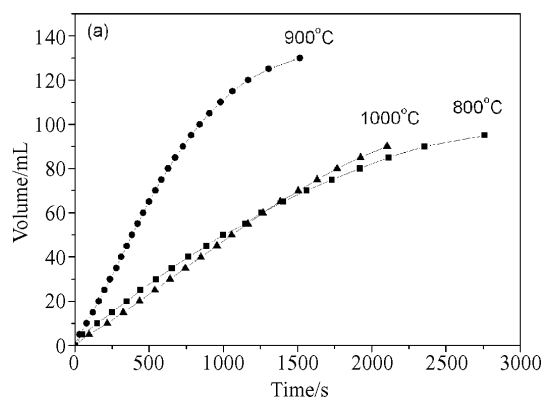


图 7 LSCF 催化剂双氧水催化分解速率曲线

Fig. 7 Dependence of time on volume of oxygen *via* decomposition process of peroxide hydrogen by using LSCF as the catalyst

The catalysts are derived from solid state precursors treated with (a) 20 mL, (b) 30 mL, (c) 40 mL and (d) 50 mL HNO_3 . (e) The comparison of 900°C obtained catalysts originating from solid state precursors treated with different amount of HNO_3

子与 Co^{4+} 和 Fe^{4+} 含量的关系图, 由于硝酸的强氧化性容易把 LSCF 中的 Co 和 Fe 氧化到高价态, 我们假设硝酸处理后得到的 LSCF 中没有 CO^{2+} 和 Fe^{2+} 存在. 当钴离子和铁离子都变为 +4 价时, LSCF 的容忍因子将达到 1.014, 所以在 700 和 800°C 焙烧后 LSCF 的晶体结构开始向正交晶系转变. 而继续提高焙烧温度, +4 价的 Co 和 Fe 会被还原, 因此, 在焙烧温度 >900°C 时晶体结构又向立方结构转变.

3.3 硝酸处理对 LSCF 催化性能的影响

图 7 为不同量硝酸处理后各温度焙烧所得 LSCF 作为双氧水分解催化剂时, 双氧水分解放出的氧气量随时间变化的曲线. 从图 7(a)~(d) 中可以看出以 900°C 焙烧后的 LSCF 作为催化剂时, H_2O_2 分解速度最快, 800°C 次之, 1000°C 最慢. 图 7(e) 是 900°C 焙烧后各样品对 H_2O_2 催化性能的比较. LSCF250-40-900 对 H_2O_2 分解的催化性能最好, LSCF250-20-900 处理的得到的样品催化性能最低.

影响 LSCF 对 H_2O_2 分解催化性能的因素很多. 1000°C 焙烧后, 由于高温下催化剂烧结, 比表面积下降, 导致催化性能较 900°C 时下降. 而 800°C 时催化剂虽然不容易烧结, 但由于结晶度不及 900°C 时高, 所以催化性能也不是最好. 此外催化剂中 Co 和 Fe 离子的价态也决定着 LSCF 催化活性的大小. 在硝酸用量较多时, 由于浓硝酸的强氧化性, 催化剂中 Co 和 Fe 离子容易被氧化到较高的价态, 这有利于催化剂性能的提高^[17]. 而过多的硝酸会使 LSCF 与立方结构偏离较远, 通过晶胞参数的比较发现 LSCF-40-900 最接近立方结构, 所以 LSCF-50-900 催化性能比 LSCF-40-900 低. 此外, LSCF 复合氧化物中的氧空穴浓度和催化剂的表面结构等因素都会对它的催化性能产生影响.

4 结论

1. 固态前驱体经硝酸处理后再加热会发生自燃反应.

2. 硝酸处理会使焙烧后的 LSCF 由立方晶系向正交晶系转变.

3. 硝酸处理可以抑制 LSCF 在焙烧过程中晶粒的长大.

4. 硝酸处理对 LSCF 作为双氧水分解催化剂时的催化活性产生重大影响. 研究发现, 在本实验中, LSCF250-40-900 对双氧水分解的催化活性最高.

参考文献

- [1] Kharton V V, Yaremchenko A A, Kovalevsky A V, *et al.* *J. Membr. Sci.*, 1999, **163** (2): 307-317.
- [2] Ullmann H, Trofimenko N. *Solid State Ionics*, 1999, **119** (1-4): 1-8.
- [3] Kharton V V, Naumovich E N, Kovalevsky A V, *et al.* *Solid State Ionics*, 2000, **138** (1-2): 135-148.
- [4] 黄端平, 徐庆, 陈文, 等. (HUANG Duan-Ping, *et al.*) 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (1): 133-138.
- [5] 黄端平, 徐庆, 陈文, 等. (HUANG Duan-Ping, *et al.*) 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (5): 1039-1044.
- [6] Tan X Y, Liu Y T, Li K. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44** (1): 61-66.
- [7] Xu S J, Thomson W J. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, **37** (4): 1290-1299.
- [8] Hwang H J, Moon J W, Lee S H, *et al.* *J. Power Sources*, 2005, **145** (2): 243-248.
- [9] Zhou W, Shao Z P, Jin W Q. *J. Alloys Compds.*, 2006, **426** (1-7): 368-374.
- [10] Bell R J, Millar G J, Drennan J. *Solid State Ionics*, 2000, **131** (3-4): 211-220.
- [11] Wu Z T, Zhou W, Jin W Q, *et al.* *AIChE*, 2005, **52** (2): 769-776.
- [12] Zhou W, Shao Z P, Jin W Q. *Chin. Chem. Lett.*, 2006, **17** (10): 1353-1356.
- [13] Jiang S P, Lin Z G, Tseung A C. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137** (3): 759-764.
- [14] Ryczkowski J, Janda B. *Vib. Spectrosc.*, 2000, **22** (1-2): 163-167.
- [15] Schwickardi M, Johann T, Schmidt W, *et al.* *Chem. Mater.*, 2002, **14**: 3913-3919.
- [16] Li S G, Jin W Q, Xu N P, *et al.* *Solid State Ionics*, 1999, **124** (1-2): 161-170.
- [17] Deraz N A. *Mater. Lett.*, 2002, **57** (4): 914-920.