

doi: 10.11835/j.issn.1000-582X.2024.267

铜渣基铁系草酸盐水泥热稳定性研究

田鑫聪¹, 杜新², 何欢¹, 周新涛¹, 罗中秋¹

(1. 昆明理工大学化学工程学院, 昆明 650500; 2. 四川省冶金地质勘查院, 成都 610051)

摘要: 基于铜渣基铁系草酸盐水泥具有快凝、早强等特性, 在高温窑炉修补和核废物固化等领域具有潜在的应用前景。在前期铜渣基铁系草酸盐水泥基础性能研究的基础上, 系统考察了其在 150~1 000 °C 热处理条件下性能、物相及结构的演变。结果表明, 自然养护 28 d 时, 铜渣基铁系草酸盐水泥抗压强度达 55.1 MPa, 其物相主要由反应新生成的 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和未完全反应的铁橄榄石相 Fe_2SiO_4 组成。经不同温度热处理后, 力学性能及结构发生规律性变化。当热处理温度高于 250 °C 时, 生成的胶凝相物质 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 开始热分解, 材料结构发生破坏, 力学性能下降, 至 1 000 °C 时, 抗压强度趋于稳定, 约为 15 MPa。由此可见, 铜渣基铁系草酸盐水泥在高温下仍可保持较高的力学性能, 具有较好的热稳定性。

关键词: 铜渣; 铁系草酸盐水泥; 热稳定性; 抗压强度

中图分类号: TU528

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2025)02-102-08

Performance of copper slag based ferrous oxalate cement after exposure to elevated temperatures

TIAN Xincong¹, DU Xin², HE Huan¹, ZHOU Xintao¹, LUO Zhongqiu¹

(1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, P. R. China; 2. Sichuan Metallurgical Geological Exploration Institute, Chengdu 610051, P. R. China)

Abstract: Copper slag based ferrous oxalate cement (CS-FOC) exhibits significant potential for applications in high temperature kiln repair and nuclear waste stabilization/solidification, owing to its rapid setting properties and high early-age strength. This study comprehensively investigates the evolution of properties, phase compositions, and structure of CS-FOC following exposure to elevated temperatures (150~1 000 °C), building on prior research. The results show that CS-FOC achieves a compressive strength of 55.1 MPa after 28 days of natural curing, primarily composed of newly-formed ferrous oxalate dihydrate ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and unreacted fayalite (Fe_2SiO_4). Exposure to elevated temperatures induces regular changes in both the compressive strength and structural integrity of CS-FOC. At temperatures exceeding 250 °C, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ decomposes into iron oxide, leading to structural degradation and a consequent reduction in strength. Despite this, the material maintains a stable compressive strength of about 15 MPa after exposure to temperatures as high as 1 000 °C. These findings highlight the superior thermal stability of CS-FOC, alongside its ability to retain a relatively high compressive strength under extreme thermal conditions.

Keywords: copper slag; ferrous oxalate cement; thermal stability; compressive strength

收稿日期: 2024-02-06 网络出版日期: 2024-05-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22366023); 昆明理工大学分析测试基金资助项目(2023T20130126)。

Supported by National Natural Science Foundation of China (22366023), and Analysis & Test Foundation of Kunming University of Science and Technology(2023T20130126).

作者简介: 田鑫聪(1999—)男, 硕士研究生, 主要从事固废资源化利用研究, (E-mail)496636003@qq.com。

通信作者: 周新涛, 教授, 博士生导师, (E-mail)zxt5188@126.com。

“酸碱”水泥(acid-base cements, AB cements)最早由英国科学家 Alan D. Wilson 提出,是通过低温下可生成共沉淀的酸碱反应形成的一类新型无机胶凝材料,其物相组成多是结晶态盐类物质。根据酸性组分和碱性组分的不同,诸多种类的酸碱水泥被提出和深入研究。截止目前,研究最多的是以磷酸或酸式磷酸盐为酸性组分的磷酸盐水泥。其中,磷酸镁水泥通常由磷酸盐和氧化镁反应生成,具有快速凝结固化、早期强度高、黏结强度高和结构稳定等优点,其力学性能^[1-4]、水化机理^[5-8],以及缓凝机理^[9-10]等被广泛报道,并作为胶凝材料被应用于快速修补材料、建筑材料、特种模具、重金属及危险废弃物固化等领域^[11-14]。

草酸作为一种最简单的二元酸,与金属离子具有很强的配合作用,可与金属氧化物或硅酸盐物质在常温下发生反应,生成物具有胶凝性草酸盐物相,并产生较高的力学性能。基于此,课题组利用草酸氢钾与 MgO 反应成功制备了具有快凝、早强的草酸镁水泥,其初凝时间可控制在 9 min 以上,自然养护 1 d 和 28 d 时,其抗压强度分别可达 16.6 MPa 和 32.7 MPa。主要以酸碱反应生成的 $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 作为主要黏结相,将未反应的 MgO 颗粒连接形成结构致密、强度较高的镁系草酸盐水泥材料^[15]。然而,利用金属氧化物作为原料制备草酸盐水泥,具有制备成本高、反应速度过快等缺点,不利于此类材料的推广应用。在过去的研究中,固体废弃物已被证明可以作为替代材料用于制备水泥,例如锰渣、锂渣、磷渣和铜渣等工业固废渣在用于制备碱矿渣水泥时表现出优异的性能^[16-17]。

铜渣是火法铜冶炼过程排放的富铁高硅质废弃物,并含有少量的铜、铝、锌、钙和镁等其他金属元素。目前,有价金属回收和水泥材料是对铜渣进行处理和应用的 2 个主要方面。但金属回收并不能有效减少固体废弃物体量,因此,将铜渣用作水泥材料是更为有效的途径。课题组在前期研究过程中发现,利用高硅富铁的冶炼铜渣作碱性组分,以草酸作为酸性组分,通过草酸与铜渣中的铁橄榄石相的快速反应,生成以草酸亚铁和无定形硅相为胶凝相的陶瓷预聚体,而磁铁矿相几乎不参与反应。通过测试分析了冶炼铜渣-草酸悬浮液体系 pH 及 Fe^{2+} 和 $C_2O_4^{2-}$ 等离子浓度的演变规律,剖析其反应机理与性能形成机制,即含铁矿物相的溶解及草酸的电离和草酸铁(II)凝胶相的形成。因此,可以在常温下可通过酸碱反应制备出成本低、性能优异的铁系草酸盐水泥,自然养护 28 d,其抗压强度可达 55.0 MPa 以上^[18-19]。此研究工作突破了冶炼铜渣在结构材料领域只能作为混凝土骨料或非活性掺合料的应用限制,拓展了铜渣的应用范围。但有关此类材料热稳定性研究,尚未有报道。笔者在已有关于铜渣基草酸盐水泥基础性能研究的基础上,系统研究了其热稳定性,考察不同温度处理后其外观形貌、体积及力学性能的变化,并采用 XRD、XPS、FT-IR 和 SEM 等手段分析其物相组成、结构及微观形貌的演变趋势。

1 实 验

1.1 原材料

铜渣(copper slag, CS),黑色固体,来自于云南某铜冶炼厂,其化学组成如表 1 所示, Fe_2O_3 质量分数高达 55.72%,且主要以铁橄榄石(Fe_2SiO_4)的形式存在(见图 1)。草酸($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, 缩写 C)为工业级白色晶体粉末,纯度为 98%。

表 1 铜渣的主要化学组成

Table 1 Chemical composition of the copper slag

组成	质量分数/%	组成	质量分数/%
Fe_2O_3	55.72	SO_3	2.53
SiO_2	32.24	ZnO	2.66
CaO	2.20	Mn_2O_3	0.34
MgO	1.26	PbO	0.32
Al_2O_3	5.17	CuO	0.74

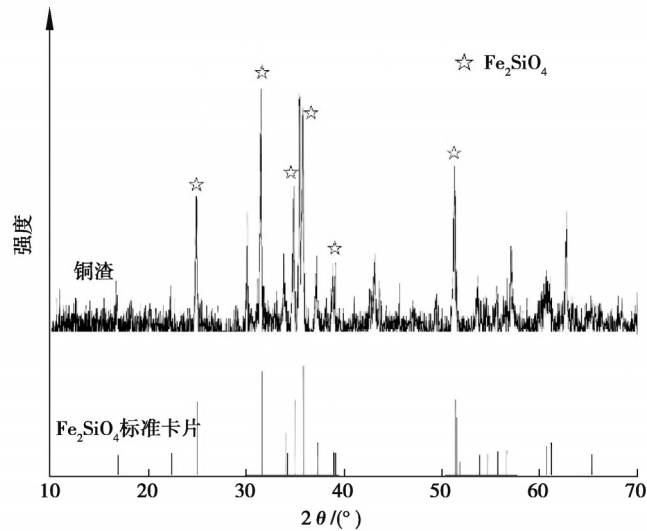


图1 铜渣的XRD图谱

Fig.1 XRD pattern of copper slag

1.2 化学键合材料试块的制备及热处理过程

将铜渣预先球磨至一定粒度(180目筛余不大于5%)待用,按CS与C的质量比3.64、水胶质量比0.25进行配料,搅拌均匀后,将料浆注入20 mm×20 mm×20 mm的不锈钢模具中成型,自然养护1 d后脱模,在25℃±2℃、RH50%±5%的条件下养护28 d,试块置于马弗炉中以5℃/min的升温速度分别加热到150、200、250、300、350、400、600、800、1 000℃,保温2 h后,自然冷却。

1.3 试块力学性能测试及结构表征

采用日本理学TTR-III型转靶X射线衍射仪(Cu Kα)对不同温度热处理后的铜渣基草酸盐化学键合材料物相组成进行分析,仪器工作电压40 kV、工作电流40 mA、衍射2θ扫描范围10°~80°。用Quanta200型扫描电子显微镜(SEM)观察草酸盐化学键合材料微观形貌。采用AVATAR-360型FTIR检测材料在热处理过程中结构基团发生的变化。采用PHI5000 Versaprobe-II型多功能扫描成像光电子能谱仪(A1靶)对样品表面成分及结构进行分析,仪器工作电压15 kV、功率50 W、校正C1S 284.8 eV、Pass energy过能46.95 eV。采用无锡建仪仪器有限公司生产的TYA-300C抗压试验机测定材料抗压强度。

2 实验结果与讨论

2.1 材料力学性能及表观形貌变化

由图2可知,自然养护28 d的铜渣基铁系草酸盐水泥试块抗压强度可达55.1 MPa,具有较高的力学性能,在经200℃以下热处理后,力学性能基本没有发生变化,试块体积无收缩,表观形貌均呈黑色(见图2和图3)。当热处理温度达250℃时,试块抗压强度大幅度下降,降低幅度达41.4%,体积出现一定程度收缩,收缩率约为4.83%,表观形貌由黑色变成淡红棕色。随着热处理温度继续升高,试块的力学性能下降趋势变缓,在400℃时,抗压强度为19.6 MPa,并在后续的热处理过程中逐渐稳定。当温度升高至1 000℃时,试块的力学性能相比800℃仅发生轻微下降,其抗压强度约为15 MPa,体积收缩率为11.34%。因此,当热处理温度达到1 000℃时,试块的力学性能已经基本稳定。可以

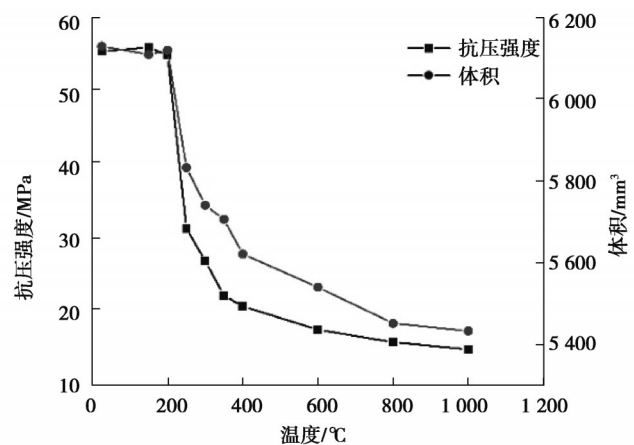


图2 铜渣基铁系草酸盐水泥热处理前后抗压强度和体积变化
Fig. 2 Compressive strengths and volumes of CS-FOC after thermal treatment at different temperatures

预见,在一定范围的更高温区间内,其力学性能仍能够保持稳定,不会发生明显变化。在整个过程中,试块的表现颜色逐渐由也黑色变为红色,发生了明显的氧化行为。与磷酸镁水泥相比^[20],铜渣基铁系草酸盐水泥经 150~1 000 °C 热处理,试块均未出现开裂现象,整体结构保持完整,说明其热稳定性较好。

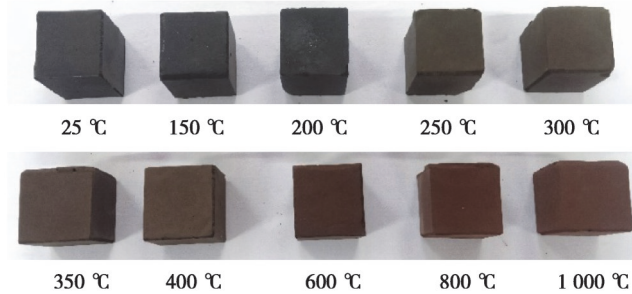


图 3 热处理前后铜渣基铁系草酸盐水泥表现形貌

Fig. 3 Appearances of CS-FOC after thermal treatment at different temperature

2.2 铜渣基铁系草酸盐水泥物相组成及结构分析

图 4 为材料热处理前后的 XRD 图谱。热处理前材料的 XRD 图谱(25 °C)与铜渣 XRD 衍射图谱 1 对比发现,在 $2\theta=18.5^\circ$ 、 22.9° 、 28.9° 处出现强的衍射峰,其峰型与 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 标准图谱(PDF#22-0635)一致,说明草酸与铜渣中的 FeO 反应可生成 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。当试块经 200 °C 热处理后, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的特征衍射峰峰强略减弱,是因为 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 失去 2 个结晶水转化成 FeC_2O_4 ^[21];当温度达 300 °C 时,谱中 Fe_3O_4 强峰增强,而 FeO 特征衍射峰减弱, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的特征峰消失,说明在 200~300 °C 存在 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的热分解;温度升至 600 °C 时, Fe_2SiO_4 特征衍射峰显著减弱,部分峰甚至消失;温度升至 800~1 000 °C 时, Fe_2SiO_4 衍射峰完全消失,而图谱中新生 Fe_2O_3 的特征衍射峰不断增强,说明在 300~1 000 °C 范围内,存在 Fe_2SiO_4 的热分解。综上所述,铜渣基铁系草酸盐水泥经 150~1 000 °C 热处理,存在 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 Fe_2SiO_4 的热分解反应,结合 Rane 等^[22]研究结果,可推断其材料涉及主要分解反应如式(1)~(4)所示。

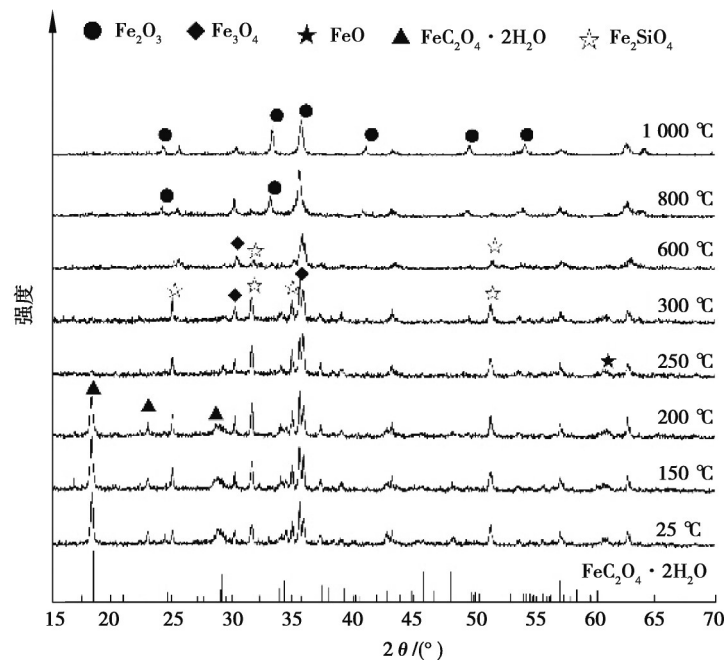


图 4 热处理前后铜渣基铁系草酸盐水泥 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of CS-FOC after thermal treatment at different temperatures



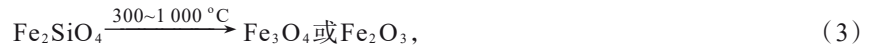
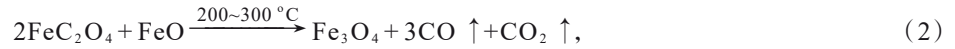


图5为铜渣基铁系草酸盐水泥经不同温度热处理后的XPS图,由图5(a)样品C1s的XPS图谱可知,其峰位置主要出现在284.8 eV和288.9 eV,其中284.8 eV所对应的C主要是吸附碳所致,而288.9 eV所对应的碳的存在形式是草酸根,当热处理温度为200 °C时,吸收峰强度没有变化;当热处理温度高于200 °C时,其峰强度大幅度减弱甚至消失,说明草酸亚铁发生分解,结果与XRD分析图4结果一致。对各样品Fe元素XPS曲线进行拟合,如图5(b)所示,铜渣基铁系草酸盐水泥的Fe 2p拟合峰位置分别出现在710.63、714.33、724.16、728.10 eV,其中,710.63 eV和724.16 eV归因于 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2}^[23],而714.33 eV和728.10 eV对应于未完全反应的 Fe_2SiO_4 ,通过对峰面积进行拟合计算,草酸亚铁占总铁含量的57.51%。材料经250 °C热处理后,Fe拟合峰形发生变化,如图5(c)所示,原草酸亚铁Fe 2p_{3/2}结合能位置的峰向左发生偏移至710.92 eV,主要是草酸亚铁发生分解所致。当热处理温度升高至1 000 °C时,铁氧化物所对应的Fe2p 3/2结合能峰值强度升高,而原 Fe_2SiO_4 所对应的结合能峰值强度大幅度下降,如图5(d)所示。

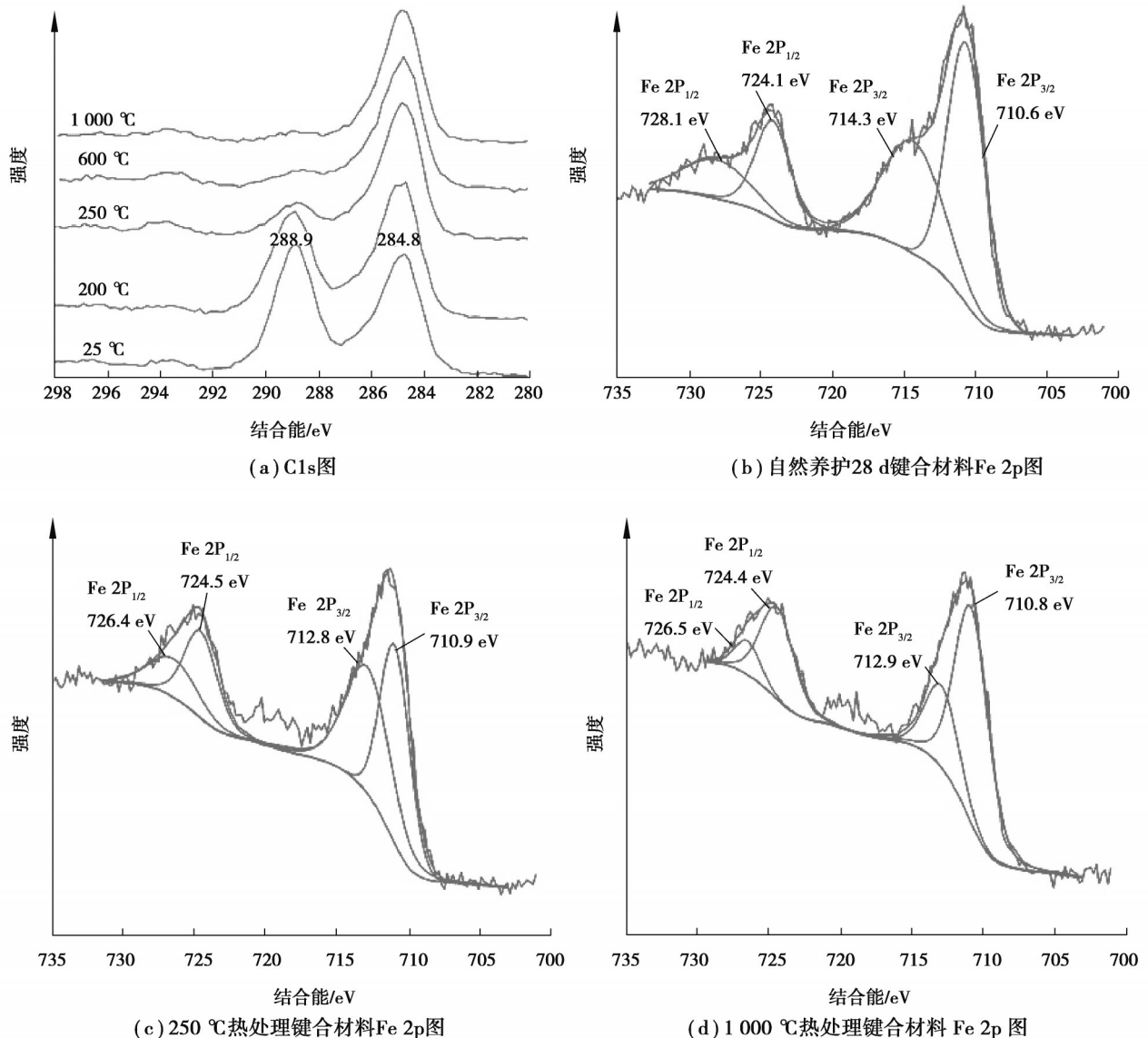


图5 不同温度处理后键合材料XPS图

Fig. 5 XPS spectra of CS-FOC after thermal treatment at different temperatures

图 6 为材料热处理前后的 FT-IR 光谱。由图 6 可知,热处理前材料的红外谱图存在几个明显的特征吸收峰:1 632 cm^{-1} 处吸收峰归因于 C=O 双键的反对称拉伸振动,1 319 cm^{-1} 和 1 361 cm^{-1} 波段处的吸收峰归因于 O—C—O 拉伸振动,821 cm^{-1} 波段为 O—C—O 弯曲振动吸收峰,540 cm^{-1} 处 Fe—O 振动吸收峰,此外,1 100~1 010 cm^{-1} 处宽吸收带归因于 Si—O—Si 键的对称振动峰(ν Si—O—Si)^[24-25]。材料经 250 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后,1 632 cm^{-1} 处的 C=O 双键的反对称拉伸振动峰以及 1 319 cm^{-1} 和 1 361 cm^{-1} 波段处的 O—C—O 拉伸振动吸收峰出现显著地减弱,是由于此温度下,材料中部分 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 发生分解所致。然后,随着温度的升高,540 cm^{-1} 处 Fe—O 振动吸收峰强度逐渐增强,同时 1 383 cm^{-1} 开始出现与 Si 相关的特征吸收峰,其为铁橄榄石分解产生的硅化合物的特征峰。

图 7 是不同温度热处理后试块断面的 SEM 照片。由图 7 可知,热处理前材料的铜渣基铁系草酸盐水泥结构十分致密,其抗压强度可达 55.08 MPa。经 200 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后,试块的结构没有发生明显变化,随着热处理温度的继续升高,材料致密度逐渐降低,当温度高于 600 $^{\circ}\text{C}$ 时,试块内部结构变得较为疏松,致密度大幅下降。在这个过程中,草酸亚铁在分解产生大量气体的同时也打破了试块的致密结构,导致在试块内部形成了疏松的孔道结构,为气体释放提供了足够的缓冲空间从而使其可以顺利排出,并得益于水泥试块在前期养护过程中生成的无定形 SiO_2 胶凝相的耐高温性质和黏结作用,试块在整个加热温度范围内均未出现明显裂隙甚至发生爆裂。因此,试块的整体结构能够在高温热处理过程中保持完整并具有一定的强度。

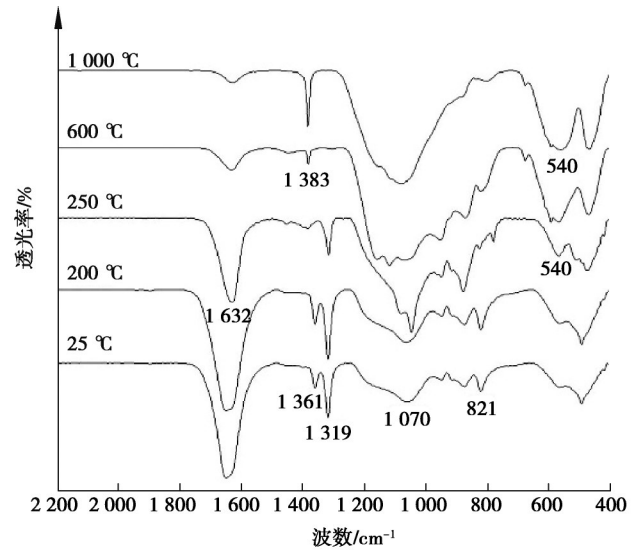


图 6 不同温度热处理后铜渣基铁系草酸盐水泥的 FT-IR 光谱
Fig. 6 FT-IR spectra of CS-FOC after thermal treatment at different temperatures

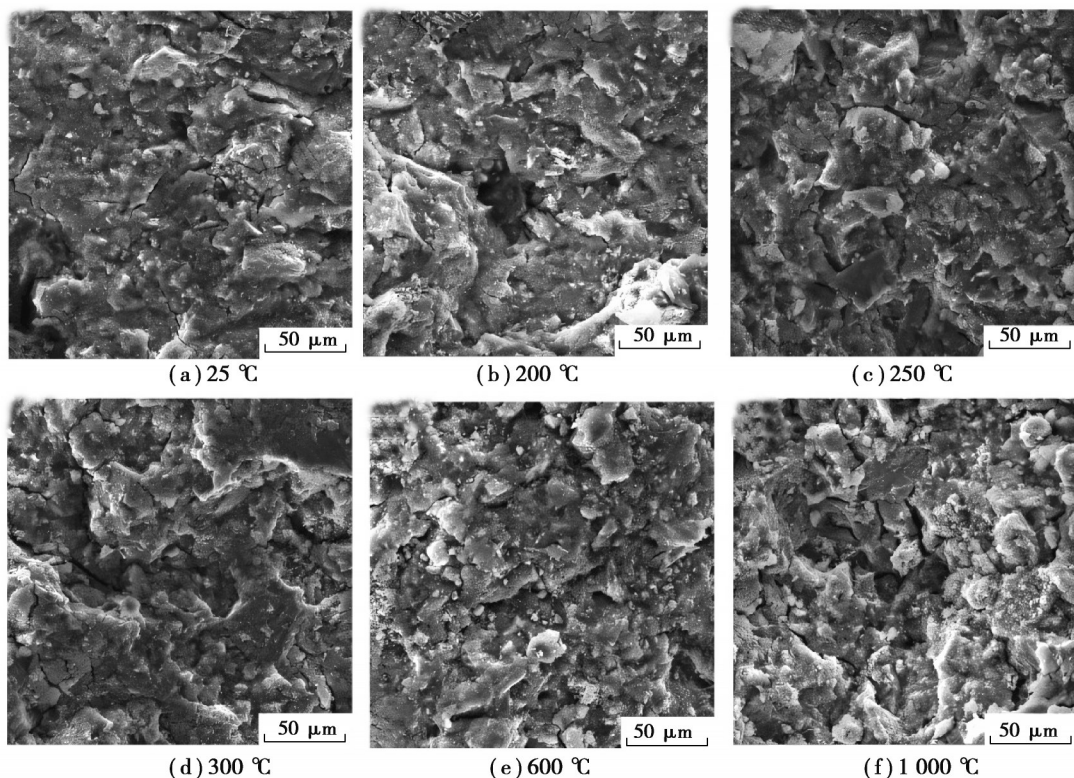


图 7 不同温度热处理下铜渣基铁系草酸盐水泥的 SEM 照片
Fig. 7 SEM images of CS-FOC after thermal treatment at different temperatures

3 结 论

研究了富含铁氧化物的铜渣与草酸反应制备的高强铜渣基铁系草酸盐水泥在150~1 000 °C条件下的热稳定性,结论如下:

1)铜渣基铁系草酸盐水泥具有突出的高温稳定性能,可在1 000 °C温度条件下仍保持整体结构完整。

2)铜渣基铁系草酸盐水泥抗压强度达55.08 MPa,经热处理,其力学性能发生规律性变化。当热处理温度低于200 °C时,抗压强度不变;200~300 °C时,抗压强度降低41.4%;其后,随着温度的升高,材料抗压强度趋于稳定,约为15 MPa。

3)XRD、XPS、FT-IR、SEM结果表明,铜渣基铁系草酸盐水泥中存在的主要物相 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 Fe_2SiO_4 分别在200~300 °C和300~1 000 °C热处理阶段发生分解,最终转化为 Fe_2O_3 。

参考文献

- [1] You C, Qian J S, Qin J H, et al. Effect of early hydration temperature on hydration product and strength development of magnesium phosphate cement (MPC)[J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 78: 179-189.
- [2] Ma H Y, Xu B W, Liu J, et al. Effects of water content, magnesia-to-phosphate molar ratio and age on pore structure, strength and permeability of magnesium potassium phosphate cement paste[J]. *Materials & Design*, 2014, 64: 497-502.
- [3] 范英儒,秦继辉,汪宏涛,等.磷酸盐对磷酸镁水泥粘结性能的影响[J].*硅酸盐学报*, 2016, 44(2): 218-225.
Fan Y R, Qin J H, Wang H T, et al. Effect of phosphates on bond performance of magnesium phosphate cement[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 44(2): 218-225. (in Chinese)
- [4] Wang A J, Yuan Z L, Zhang J, et al. Effect of raw material ratios on the compressive strength of magnesium potassium phosphate chemically bonded ceramics[J]. *Materials Science & Engineering C, Materials for Biological Applications*, 2013, 33(8): 5058-5063.
- [5] Ding Z, Dong B Q, Xing F, et al. Cementing mechanism of potassium phosphate based magnesium phosphate cement[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(8): 6281-6288.
- [6] Viani A, Gualtieri A F. Preparation of magnesium phosphate cement by recycling the product of thermal transformation of asbestos containing wastes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2014, 58: 56-66.
- [7] Abdelrazig B E I, Sharp J H, El-Jazairi B. The microstructure and mechanical properties of mortars made from magnesia-phosphate cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 1989, 19(2): 247-258.
- [8] Qiao F. Reaction mechanisms of magnesium potassium phosphate cement and its application[D]. Hong Kong: The Hong Kong University of Science and Technology, 2010.
- [9] Li J S, Zhang W B, Cao Y. Laboratory evaluation of magnesium phosphate cement paste and mortar for rapid repair of cement concrete pavement[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 58: 122-128.
- [10] Formosa J, Chimenos J M, Lacasta A M, et al. Interaction between low-grade magnesium oxide and boric acid in chemically bonded phosphate ceramics formulation[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(3): 2483-2493.
- [11] Su Y, Yang J M, Liu D B, et al. Solidification/stabilization of simulated cadmium-contaminated wastes with magnesium potassium phosphate cement[J]. *Environmental Engineering Research*, 2016, 21(1): 15-21.
- [12] Buj I, Torras J, Rovira M, et al. Leaching behaviour of magnesium phosphate cements containing high quantities of heavy metals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1/2/3): 789-794.
- [13] 马保国,王景然,李相国,等.不同环境条件下磷酸镁水泥对硝酸铅的固化[J].*功能材料*, 2013, 44(21): 3183-3185, 3189.
Ma B G, Wang J R, Li X G, et al. The solidification of magnesium phosphate cement with lead nitrate in different environmental conditions[J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(21): 3183-3185, 3189. (in Chinese)
- [14] Cho J H, Eom Y, Lee T G. Stabilization/solidification of mercury-contaminated waste ash using calcium sodium phosphate (CNP) and magnesium potassium phosphate (MKP) processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 278: 474-482.
- [15] 周新涛,王敬冬.一种镁系草酸盐水泥:CN107098612B[P]. 2020-04-07.
Zhou X T, Wang J D. Magnesium-base oxalate cement: CN107098612B[P]. 2020-04-07. (in Chinese).

- [16] 万朝均,袁启涛,刘立军,等. 废弃混凝土代替天然石灰石煅烧水泥熟料实验[J]. 重庆大学学报, 2008, 31(9): 1012-1017.
Wan C J, Yuan Q T, Liu L J, et al. Using waste concrete as a replacement for natural limestone to produce cement clinker[J]. Journal of Chongqing University, 2008, 31(9): 1012-1017. (in Chinese)
- [17] 陈科,杨长辉,潘群,等. 碱-矿渣水泥砂浆的干缩特性[J]. 重庆大学学报, 2012, 35(5): 64-68.
Chen K, Yang C H, Pan Q, et al. Drying shrinkage characteristics of alkali-slag cement mortar[J]. Journal of Chongqing University, 2012, 35(5): 64-68. (in Chinese)
- [18] Luo Z Q, Ma Y, He H, et al. Preparation and characterization of ferrous oxalate cement: a novel acid-base cement[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(2): 1120-1131.
- [19] 周新涛,何欢,史桂杰,等. 一种铜渣基铁系草酸盐化学键合材料及其用途: CN106007430B[P]. 2018-06-19.
Zhou X T, He H, Shi G J, et al. Copper-slag-based ferritic oxalate chemical bonded material and application thereof: CN106007430B[P]. 2018-06-19. (in Chinese).
- [20] 赖振宇,钱觉时,卢忠远,等. 不同温度处理对磷酸镁水泥性能的影响[J]. 功能材料, 2012, 43(15): 2065-2070.
Lai Z Y, Qian J S, Lu Z Y, et al. Effects of different temperature treatment to properties of magnesium phosphate cement[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(15): 2065-2070. (in Chinese)
- [21] 方正东,汪敦佳. 二水草酸亚铁热分解行为及脱水反应动力学研究[J]. 无机化学学报, 2005, 21(11): 1682-1686.
Fang Z D, Wang D J. Thermal behavior and dehydration kinetics of ferrous oxalate dihydrate[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 21(11): 1682-1686. (in Chinese)
- [22] Rane K S, Nikumbh A K, Mukhedkar A J. Thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate studied by direct current electrical conductivity measurements[J]. Journal of Materials Science, 1981, 16(9): 2387-2397.
- [23] Ang W A, Gupta N, Prasanth R, et al. High-performing mesoporous iron oxalate anodes for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(12): 7011-7019.
- [24] 石晓燕,廖曾丽,张怀伟,等. 铁橄榄石的氧化动力学研究[J]. 中国有色冶金, 2013, 42(4): 74-78.
Shi X Y, Liao Z L, Zhang H W, et al. Research of oxidation kinetics of fayalite[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2013, 42(4): 74-78. (in Chinese)
- [25] Angermann A, Töpfer J. Synthesis of magnetite nanoparticles by thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate[J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(15): 5123-5130.

(编辑 郑洁)