스피넬 구조를 가지는 전이금속화합물(ZnCo_2O_4 , NiCo_2O_4)의 열적 분석 및 열역학적 특성 연구

김재욱 · 지명진 · 차병관 · 김철현[†] · 장원철 · 김종규^{*}
단국대학교 첨단과학대학 화학과, 기초과학연구소/조직재생연구소
[†]단국대학교 생명자원과학대학 동물자원학과
(접수 2009. 12. 29; 수정 2010. 2. 2; 게재확정 2010. 2. 4)

The Study on Thermal Analysis and Thermodynamic Characteristics of Spinel Compounds(ZnCo_2O_4 , NiCo_2O_4)

Jae-Uk Kim, Myoung-Jin Ji, Byung-Kwan Cha, Chul-Hyun Kim[†], Won-Cheoul Jang, and Jong-Gyu Kim^{*}

Department of Chemistry, School of Advanced Science and Basic Science Research Institute,
Institute of Tissue and Regeneration Engineering, Dankook University San 29, Anseo-Dong, Cheonan 330-714, Korea

[†]Department of Animal Resource & Science, Dankook University San 29, Anseo-Dong, Cheonan 330-714, Korea

(Received December 29, 2009; Revised February 2, 2010; Accepted February 4, 2010)

요약. 형광체나 반도체의 소자로 사용되는 전이금속화합물 중에서 나노(nano) 크기를 가지는 스피넬 화합물을 합성하였다. 스피넬 화합물의 크기, 합성여부, 열적분석과 화합물의 특성을 확인하기 위하여 열 중량 분석기(TGA), X-선 회절 분석기(XRD), 적외선 흡수 분광기(IR)를 사용하였다. Scherrer식을 이용하여 화합물의 평균 입자 크기가 13~16 nm임을 예측할 수 있었다. 본 논문에서 사용된 실험방법은 졸-겔(sol-gel)법을 사용하였으며, 소성 온도는 낮은 온도에서 진행되었다(350 °C). Kinetic 함수인 활성화 에너지와 전환인자를 계산하기 위해서 Kissinger방법과 Arrhenius식을 이용하여 계산하였다. ZnCo_2O_4 와 NiCo_2O_4 의 활성화 에너지는 163.42 kJ/mol과 147.01 kJ/mol 값을 가지는 있음을 확인하였다. 그리고 spinel 화합물들의 열역학적 함수(ΔG° , ΔH° , ΔS°)를 결정하였다.

주제어: 스피넬, TGA, Kissinger, 활성화 에너지, 열역학적 함수

ABSTRACT. The spinel compound was obtained by the thermal decomposition of Zn-Co and Zn-Ni gel prepared by sol-gel method using oxalic acid as a chelating agent. The formation of spinel compound has been confirmed by thermogravimetric analysis (TGA), x-ray powder diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (IR). The particle size of 13 nm~16 nm was calculated by Scherrer's equation. The sol-gel method provides a practicable and effective route for the synthesis of the spinel compound at low temperature (350 °C). The kinetic parameters such as activation energy (E_a) and pre-exponential factor (A) for each compound were found by means of the Kissinger method and Arrhenius equation. The decomposition of spinel compound has an activation energy about 155 kJ/mol. Finally, the thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° , ΔS°) for decomposition of spinel compound was determined.

Keywords: Spinel, TGA, Kissinger, Activation energy(E_a), Thermodynamic parameter

서론

스피넬 화합물의 일반적인 구조는 AB_2O_4 를 나타내며 여기에서 A는 2개의 전하를 갖는 금속이고, B는 3개의 전하를 갖는 금속이다. A의 구조는 일반적으로 사면체 구조를 가지며, B는 팔면체 구조를 형성하고 있다. 이러한 스피넬 화합물은 매우 큰 구조를 가지고 있으며, 일반적으로 형광체, 항공우주, 반도체 등의 소자로써 사용되고 있다.¹ 코발트를 기본적으로 갖고 있는 스피넬 구조의 화합

물은 강력한 촉매 역할로 인하여 알킬 화합물의 산화반응에 사용되며,² 낮은 온도에서의 황화수소 흡수에 유용하게 사용된다.³ 그러므로 스피넬(ZnCo_2O_4 , NiCo_2O_4)구조는 안정하고, noble(Pt, Ru 등) 금속들보다 더 유용하게 사용될 것이다.⁴

이러한 스피넬 구조의 합성 방법은 전형적으로 1000 °C 이상의 고온에서 몇 일 동안 반응을 지속하여 합성할 수 있다.^{5,6} 그러나 표면의 정확성이 낮으며, 촉매로써의 효율 또한 감소된다. 최근 초미립자 또는 나노 입자를 합성 할

수 있는 새로운 합성법이 제안되고 있다. 이러한 합성법은 낙하법,⁷ 졸-겔법,⁸ 공침법,⁹ 극초단파를 기본으로 한 수열 합성법¹ 등이 있다. 이러한 방법들은 실험 조건이 복잡하며, 어려운 조작법과 산업적으로 비용이 많이 드는 단점이 있다. 본 논문에서는 스피넬(Zn-Co , Ni-Co)구조를 킬레이트로 사용되는 옥살산을 이용한 졸-겔법을 사용하였으며 낮은 온도에서 소성하였다. 이 실험에 사용된 실험방법은 G. Ting-Kuo Fey가 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 성공적으로 합성하였을 때 사용한 방법이다.¹⁰ 활성화 에너지는 Kissinger방법¹¹으로, 전환인자는 Arrhenius식¹²⁻¹⁵으로 계산하였다.

본 논문은 졸-겔법을 이용하여 $\text{ZnCo}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{NiCo}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 전구체를 합성하였으며, 약 350 °C에서 소성하여 결정을 합성하였고, 이 결정의 확인여부를 X-선 회절분석기(XRD)와 적외선 흡수 분광기(IR)로 확인하였다. 열적 분석 및 열역학적인 특성을 보기 위하여 열중량 분석기(TGA)를 이용하였으며, 전구체의 열적 분해로 인하여 활성화 에너지(E_a), 전환인자(A) 및 열역학적 파라미터(ΔH^ϕ , ΔS^ϕ , ΔG^ϕ)를 계산하였다.

실험

시약

본 실험에 사용되는 시약은 zinc nitrate hexahydrate($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 Aldrich사(99%)), cobalt nitrate hexahydrate($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich사, 99%)와 nickel nitrate hexahydrate($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich사, 99%), oxalic acid (Aldrich사 99%), ethanol (Merck사, 99%)을 사용하였다.

Zn-Co의 스피넬 구조 전구체의 합성

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 M)과 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05 M)을 에탄올에 넣고 혼합한다. 옥살산(0.15 M)을 에탄올에 넣고 녹인다. 옥살산이 녹아있는 에탄올을 Zn-Co가 혼합된 에탄올에 적하관을 이용하여 천천히 넣는다. 이 혼합물을 상온에서 5시간 동안 혼합한 다음 80 °C에서 2시간 동안 증발을 한다. 여기서 졸형태가 되며, 120 °C가 될 때까지 가열하면 겔이 되고, 이 겔을 건조시켜서 전구체를 획득한다. 이 전구체는 350 °C에서 2시간 동안 소성하여 스피넬 화합물을 얻는다.

Ni-Co의 스피넬 구조 전구체의 합성

이 합성법은 위의 합성법에서 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 대신 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 같은 비율로 넣는다.

측정 기기

본 실험에 사용된 기기는 다음과 같다. 화합물의 결정을 확인하기 위해 X-선 회절분광기(XRD)는 X'Pert PRO

(PANalytical B. V. 네덜란드)를 사용하였다. 광원에 사용되는 금속과너은 $\text{Cu K}\alpha$ 를 사용하였으며, 스캔 속도는 10°에서 80°까지 초당 0.02°로 측정하였다.

화합물의 형태와 표면구조를 확인하기 위하여 주사 전자 현미경 (SEM)인 S-4300 (Hitachi, Japan)을 사용하였다.

화합물의 결합을 확인하기 위해서 범위가 $400\text{ cm}^{-1} \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 의 범위를 가지는 적외선 흡수 분광기인 Nicolet-NEXUS 470 (USA)을 사용하였다. 적외선 흡수 분광기는 KBr과 혼합하는 전처리과정 없이 바로 검출기(detector)에 올려서 사용하는 반사식 accessory인 smart miracle diamond accessory를 사용하여 스펙트럼을 측정하였다.

전구체에서의 열적 특성을 확인하기 위하여 열 중량 분석기인 TG-50(Shimadzu, Japan)을 분당 1 °C, 2 °C, 5 °C, 10 °C, 20 °C로 승온 온도를 달리하여 Pt 셀을 사용하였으며, 전구체의 양은 10 mg내외로 사용하였다.

결과 및 고찰

X-선 회절 분광기 (XRD) 연구

Fig. 1은 ZnCo_2O_4 와 NiCo_2O_4 의 X-선 회절 형태를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 나타난 ZnCo_2O_4 와 NiCo_2O_4 의 XRD 피크의 위치와 강도를 Table 1에 나타내었다. 이 피크가 나타내는 값은 JCPDS를 통해서 확인하였다(ZnCo_2O_4 JCPDS PDF Number 23-1390, NiCo_2O_4 JCPDS PDF Number 20-0781). 그리고 평균적인 결정의 크기는 Scherrer's 식을 통해서 확인하였으며, 계산 결과 ZnCo_2O_4 와 NiCo_2O_4 의 결정의 평균 크기는 14.42 nm 와 14.01 nm이다.

주사 전자 현미경 (SEM) 연구

Fig. 2는 NiCo_2O_4 (a)와 ZnCo_2O_4 (b)의 SEM 사진이다. NiCo_2O_4 의 형태는 일반적인 입자 형태를 가지고 있으며,

Table 1. The characterization result of spinel oxide ZnCo_2O_4 and NiCo_2O_4 by XRD

Phase	(h k l)	Intensity (%)	Experimental peak position 2θ	Literature inter planar distance 2θ
ZnCo_2O_4	(1,1,1)	10	18.80	18.96
	(2,2,0)	35	31.16	31.22
	(3,1,1)	100	36.72	36.81
	(4,0,0)	18	44.60	44.74
	(4,2,2)	12	55.46	55.57
	(5,1,1)	35	59.18	59.28
	(4,4,0)	35	65.00	65.15
NiCo_2O_4	(1,1,1)	14	18.96	18.91
	(2,2,0)	25	31.20	31.15
	(3,1,1)	100	36.74	36.70
	(4,0,0)	25	43.16	44.62
	(4,2,2)	8	55.58	55.44
	(5,1,1)	30	59.10	59.10

Fig. 1. The X-ray diffraction (XRD) pattern of (a) ZnCo_2O_4 (b) NiCo_2O_4 powder calcined at 350°C for 2 h.

Fig. 3. Infrared (IR) spectrum of (a) ZnCo_2O_4 and (b) NiCo_2O_4 .

Fig. 2. SEM image of (a) NiCo_2O_4 and (b) ZnCo_2O_4 powder calcined at 350°C for 2 h.

ZnCo_2O_4 는 자기 조립(self-assembly)에 의하여 작은 나노막대(nano rod) 형태를 보이고 있다. 그리고 표면의 크기를 확인해 본 결과 Scherrer's formula를 이용하여 계산된 크기와 흡사 함을 알 수 있었다.

적외선 흡수 분광기 (IR) 연구

Fig. 3은 ZnCo_2O_4 와 NiCo_2O_4 의 적외선 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기에서 (a)는 ZnCo_2O_4 , (b)는 NiCo_2O_4 를 나타내고 있다. (a)는 660 cm^{-1} 과 559 cm^{-1} 에서 두 개의 흡수 피크를 보이는데 먼저 660 cm^{-1} 피크는 사면체의 구조를 가지는 금속이온을 말하며 여기에서 해당하는 화합물은 Zn-O의 결합으로 알 수 있다. 559 cm^{-1} 는 팔면체의 구조를 가지는 금속이온이며, 이 화합물은 Co-O의 결합을 말한다. (b)에서 648 cm^{-1} 과 540 cm^{-1} 의 흡수 피크를 보이고 있으며, 648 cm^{-1} 는 Ni-O의 구조 피크이며, 540 cm^{-1} 는 Co-O의 피크이다.¹⁶ ZnCo_2O_4 에서의 Co-O의 피크와 NiCo_2O_4 에서 Co-O의 피크의 흡수 차이가 약 19 cm^{-1} 차이가 나타나는데 이러한 차이가 나타나는 이유는 Zn이 Ni보다 결정이 크기와 상호작용에 의해 이러한 현상이 나타나게 된다.¹⁶⁻¹⁸

Fig. 4. Thermogravimetric analysis(TGA) curve of ZnCo_2O_4 thermal decomposition at the 5 °C/min.

Fig. 6. TGA and DTG curve of ZnCo_2O_4 thermal decomposition at the 10 °C/min.

Fig. 5. Thermogravimetric analysis(TGA) curve of NiCo_2O_4 thermal decomposition at the 5 °C/min.

Fig. 7. TGA and DTG curve of NiCo_2O_4 thermal decomposition at the 10 °C/min.

스피넬 화합물의 oxalate 전구체를 이용한 열적 분석 연구

TGA를 이용하여 ZnCo_2O_4 와 NiCo_2O_4 의 열적 분해 그림을 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다(승온온도 5 °C/min). 먼저 Fig. 4는 약 283.67 °C에서부터 288.36 °C까지 열적 분해가 나타나며, 이 사이의 중간 값은 287.4 °C이다. 열적 분해에서의 무게 변화는 37.41%가 나타내고 있는데, 산소분자와 결합되어 이산화탄소가 분해되는 것을 예측할 수 있다. 이러한 무게변화는 다음과 같은 화학반응식을 나타낼 수 있다.

Fig. 5는 275.07 °C에서부터 336.62 °C까지 약 37.65%의 열적 분해를 나타낸다. 여기서의 열적 분해 또한 ZnCo_2O_4 와 같은 분해로 예측할 수 있다.

ZnCo_2O_4 와 NiCo_2O_4 의 중간 지점의 차이가 나는 이유는 전구물질의 oxalate가 산소와 결합하여 떨어져 나가면서 형성되는 반응속도 차이로 할 수 있다. 반응속도의 차이

는 활성화 에너지 값을 통해 설명할 수 있다.

ZnCo_2O_4 와 NiCo_2O_4 의 열적 분해 곡선을 미분하여 얻은 것을 Fig. 6와 Fig. 7에 나타내었다. 그림의 조건 역시 승온온도는 분당 10 °C로 나타내었다. 각각의 미분 값을 갖는 지점의 온도는 ZnCo_2O_4 는 294.48 °C이며, NiCo_2O_4 는 286.86 °C이다.

NiCo_2O_4 와 ZnCo_2O_4 에서 분해되는 각각의 구간에서의 미분 값들을 온도에 따라서 도시화한 것을 Fig. 8에 나타내었다. 각 점들은 승온온도를 달리하여 나타내었다(승온온도는 분당 1 °C, 2 °C, 5 °C, 10 °C, 20 °C). 승온온도에 따른 무게증량감소 변화와 미분 값을 나타내는 것을 Table 2에 나타내었다. 여기서 얻은 미분 값을 갖는 온도를 Kissinger 방법(그래프의 기울기)을 이용하여 활성화 에너지를 계산하였다. 계산 결과 ZnCo_2O_4 는 163.42 kJ/mol이며 NiCo_2O_4 는 147.01 kJ/mol로 나타남을 알 수 있었다. 이러한 활성화 에너지 자료를 이용하여 전환인자인 A 를 계산할 수 있다. A 를 계산하기 위해 사용되는 공식은 Arrhenius 식으로 인하여 계산하였다.²¹

Kissinger 방법으로 계산된 활성화 에너지(E_a)와 Arrhe-

Table 2. Thermal behaviour data for ZnCo₂O₄ and NiCo₂O₄

Phase	Heat flow (°C/min)	Decomposition temp. range (°C)	DTG peak point (°C)
ZnCo ₂ O ₄	1	261.46~267.74	265.89
	2	271.17~277.25	274.68
	5	283.05~290.28	288.72
	10	287.37~291.87	294.48
	20	300.50~311.24	308.92
NiCo ₂ O ₄	1	251.04~256.87	255.14
	2	259.30~280.75	264
	5	273.38~283.95	277.46
	10	282.01~286.78	286.89
	20	293.53~305.29	300.86

Table 3. Kinetic and thermodynamic parameter for thermal behaviour of ZnCo₂O₄ and NiCo₂O₄

Phase	E_a (kJ mol ⁻¹)	$\log A$ (S ⁻¹)	ΔG^ϕ (kJ mol ⁻¹)	ΔH^ϕ (kJ mol ⁻¹)	ΔS^ϕ (J mol ⁻¹)
ZnCo ₂ O ₄	147.01	13.14	143.45	142.43	-1.85
NiCo ₂ O ₄	163.42	14.68	146.03	158.75	22.62

Fig. 8. Plot of $\ln(\phi/T_m^2)$ versus $1/T_m$ for ZnCo₂O₄ and NiCo₂O₄.

nius식으로 계산된 전환인자(A)를 이용하여 열역학적 함수 (ΔH^ϕ , ΔS^ϕ , ΔG^ϕ)를 계산하였다.^{19,20} 이 식으로 나타낸 열역학적 함수, 활성화 에너지와 전환인자는 각각 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 두 화합물의 엔탈피(ΔH^ϕ)는 약 16.32 kJ/mol의 차이가 나타나며, 엔트로피(ΔS^ϕ)는 24.47 J/mol 정도 차이가 나타나게 된다. 그 이유는 Ni이 Zn보다 Co와의 크기가 균일하여 Ni, Co, O의 상호작용이 잘 이루어져있기 때문이다. 이러한 근거는 활성화 에너지를 이용하여 해석이 가능하다.^{21,22} 따라서 NiCo₂O₄가 ZnCo₂O₄보다 활성화 에너지가 약 16.41 kJ/mol 더 작게 나타남을 확인할 수 있었다. 또한 활성화 에너지 값으로 보면 NiCo₂O₄이 ZnCo₂O₄보다 형성 과정이 훨씬 빠른 것을 알 수 있다. 그 이유는 상대적으로 ZnCo₂O₄ 분자의 형성이 활성화 에너지에 필요한 분자수 보다 적기 때문에 반응속도가 느리게 된다. 따라서 NiCo₂O₄가 ZnCo₂O₄보다 활성화 에너지가 작기 때문에 반응속도가 빠르게 나타나고, 분해되는 속도도 빠르게 분해되기 시작하게 된다.

결론

본 논문은 여러 가지의 소자로 사용되는 스핀넬 화합물인 ZnCo₂O₄와 NiCo₂O₄를 합성하였다. 합성에 사용된 실험 방법은 줄-겔법을 사용하였다. 합성의 확인여부는 X-선 회절 분석기(XRD)와 적외선 흡수 분광기(IR)을 통하여 확인하였다. XRD peak를 통하여 합성된 화합물들의 평균적인 크기를 알 수 있었다. 그 결과 ZnCo₂O₄는 14.42 nm였고 NiCo₂O₄는 14.01 nm였다. 이 크기의 차이는 니켈과 아연의 크기 차이, 코발트와 산소간의 상호작용 및 각각의 결합길이의 차이에 따라 나타남을 알 수 있다. 이러한 이유는 IR을 통해서도 알 수 있었는데 각각의 화합물에서 약 19cm⁻¹의 흡수 peak의 차이가 나는 것을 확인할 수 있다.

열 중량 분석기(TGA)를 이용하여 열적특성과 그 특성을 이용하여 활성화 에너지, 전환인자와 열역학적 함수를 계산하였다. 먼저 승온온도에 따라서 열적 분해 온도가 증가함을 알 수 있었으며, 전구체가 1차 분해가 아닌 2차 분해로 분해됨을 알 수 있다. 활성화 에너지와 전환인자의 계산은 Kissinger방법과 Arrhenius 식으로 계산하였다. 그 결과 각각의 분해 구간에서의 활성화 에너지는 ZnCo₂O₄는 163.42 kJ/mol이며 NiCo₂O₄는 147.01 kJ/mol임을 알 수 있었다. 활성화 에너지의 차이는 spinel 구조가 형성되는 반응속도 때문이다. 상대적으로 ZnCo₂O₄의 형성과정 중 분자의 수가 NiCo₂O₄보다 적기 때문에 활성화 에너지 값이 커지므로 반응속도가 느리다는 것을 알 수 있다. 이 활성화 에너지와 전환 인자에 따른 열역학적 함수를 계산하였다. 열적 분해에서는 활성화 엔탈피(ΔH^ϕ)와 활성화 엔트로피(ΔS^ϕ)의 차이가 나타나는 이유도 각각의 화합물의 형

성과정의 반응속도라 할 수 있다. 이러한 열역학적 함수들은 스피넬화합물의 응용분야에 널리 이용될 것으로 기대한다.

REFERENCES

1. Zawadzki, M. *J. Solid State Sci.* **2006**, 8, 4.
2. Papadatos, K.; Shelstad, K. A. *J. Catal.* **1973**, 28, 116.
3. Baird, T.; Campbell, K. C.; Holliman, P. J. *J. Mater. Chem.* **1999**, 79, 599.
4. Trasatti, S. *VCH Publishers, Weinheim* **1994**, 207.
5. Omata, K.; Takada, T.; Kasahara, S. *J. Appl. Catal. A: Gen.* **1996**, 146, 255.
6. Wei, X. H.; Chen, D. H. *Mater. Lett.* **2006**, 60, 823.
7. Christoskova, S. G.; Stojanova, M.; Gerogieva, M.; Mehandzhiev, D. *Thermochim. Acta.* **1997**, 292, 77.
8. Wei, X. H.; Chen, D. H.; Mater, W. J. T. *Chem. Phys.* **2007**, 103, 93.
9. Sun, Q.; Zhang, Y. L.; Chen, H. Y. *J. Catal.* **1997**, 167, 92.
10. Xu, J. F.; Ji, W.; Shen, Z. X.; Tang, S. H.; Ye, X. R.; Jia, D. Z.; Xin, X. Q. *J. Solid State Chem.* **2000**, 147, 516.
11. Kissinger, H. E. *Anal. Chem.* **1957**, 29, 1702.
12. Rogers, R. N. *Thermochim. Acta.* **1975**, 11, 131.
13. Rogers, R. N.; Smith, L. C. *Anal. Chem.* **1967**, 39, 1024.
14. Mohan Murali, B. K.; Ganesan, V.; Bhujanga Rao, K.; Krishna Mohan, V.; Hazard. *J. Mater.* **1979**, 3, 177.
15. Sunitha, M.; Reghunadhan Nair, C. P.; Krishnan, K.; Ninan, K. N. *Thermochim. Acta.* **2001**, 374, 159.
16. Zhang, K. L.; Yuan, J. B.; Zhu, G. F.; Zhang, Q. C.; Tang, J. T. *J. Wuhan Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **1997**, 4, 428.
17. Cao, X. B.; Gu, L. *Nanotechnology* **2005**, 16, 180.
18. Puentes, V. F.; Krishan, K.; Alivisatos, A. P. *Topics Catal* **2002**, 19, 145.
19. Straszko, J.; Humienik, M. O.; Mozejko, J. *Thermochim. Acta.* **1997**, 292, 145.
20. Humienik, M. O.; Mozejko, J. *Thermochim. Acta.* **2000**, 344, 73.
21. ASTM E 698, Test methods for Arrhenius kinetic constants for thermally unstable materials.
22. Sunitha, M.; Reghunadhan Nair, C. P.; Krishnan, K. *Thermochim.* **2001**, 371, 159.