

氧离子导体 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变非等温动力学的研究

阮 北^{1,2} 闫柏军^{*1} 张家芸¹

(¹ 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

(² 河北师范大学化学学院, 石家庄 050016)

摘要: 以差热分析 (differential thermal analysis, DTA) 为手段研究了 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的非等温动力学。采用 Flynn-Wall-Ozawa 法计算了不同转化分数下的相变活化能 E , 并用 Ozawa 迭代法对 E 值进行了修正。应用 Criado-Ortega 法获得了 $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 \rightarrow \beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相变各温度区间的动力学机理函数, 并用 Šatava-Šesták 法进行了验证。结果表明: $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的表观活化能与转化分数有关, 说明该相变不属于一步简单反应。不同温度区间 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的动力学机理函数不同, 836~840 K、842~848 K 和 850~853 K 的动力学机理函数 $G(x)$ 可依次表示为: $-\ln(1-x)$ 、 $[-\ln(1-x)]^{2/3}$ 、 $[-\ln(1-x)]^{3/4}$ 。

关键词: 钼酸镧; 非等温动力学; 热分析

中图分类号: O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)07-1417-06

Non-isothermal Kinetics Analysis of $\alpha \rightarrow \beta$ Transformation in the Oxide-Ion Conductor $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

RUAN Bei^{1,2} YAN Bai-Jun^{*1} ZHANG Jia-Yun¹

(¹Metallurgical and Ecological Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(²Department of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China)

Abstract: The non-isothermal kinetics of $\alpha \rightarrow \beta$ transformation in $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ was investigated using the differential thermal analysis (DTA). The DTA curves were measured from the room temperature to 1 073 K at the heating rate of 10, 15, 20, 25 and 30 K·min⁻¹ respectively. The Flynn-Wall-Ozawa (FWO) method was used to determine the apparent activation energies of $\alpha \rightarrow \beta$ transformation at different conversion rates. Then the values of activation energy obtained were adjusted using Ozawa iterative equation. The most probable mechanism functions were suggested by means of the Criado-Ortega and Šatava-Šesták methods. The analysis of the present data shows that the activation energy changes with the change of conversion rate. This result indicates that the $\alpha \rightarrow \beta$ transformation in $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ is not a simple reaction but a complex multi-step involving several processes. The most probable mechanism functions are different in various ranges of temperature, which are $-\ln(1-x)$ for 836~840 K, $[-\ln(1-x)]^{2/3}$ for 842~848 K and $[-\ln(1-x)]^{3/4}$ for 850~853 K respectively.

Key words: lanthanum molybdate; non-isothermal kinetics; thermal analysis

钼酸镧($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$)是 2000 年 Lacorre 等报道的一种新型氧离子导体,其晶格内部具有相当数量的本征氧空位,在 873~1 073 K 中温范围具有高于稳定化 ZrO_2 的氧离子电导率,这引起了人们极大的兴

趣和关注^[1-3]。但是, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 在 853 K 左右会发生相变。这种相结构的转变同时也伴随其离子电导率的突变,低温单斜相($\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$)的电导率比高温立方相($\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$)低约 2 个数量级^[4-5]。因此,抑制相变

收稿日期:2011-01-04。收修改稿日期:2012-02-290。

国家自然科学基金(No.50604002)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: baijunyan@ustb.edu.cn, Tel: 010-62332732

以稳定高温 β 相对 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 材料的实际应用具有重要意义。

目前,在通过掺杂来稳定高温 β - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的研究方面已取得了一定的进展^[6-9],但大部分的工作都集中在掺杂后材料结构的研究及其性能测试上^[10-14],而有关 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相变动力学的研究却至今没有报道。研究 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的相变动力学能够为深入理解 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的相变机制、进而更有效地控制和抑制相变提供有力的科学依据,因此有必要对 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的相变动力学进行研究。

热分析能在实验温度范围内观测材料受热变化的全过程,具有试样用量少、简单快捷等优点,是研究材料相变动力学的重要手段之一。本研究采用 DTA(Differential Thermal Analysis)测量了变温过程中 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 和标样的温差变化,得到了 α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 \rightarrow \beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相变的转化分数与温度的关系,并运用 4 种动力学模型(FWO 法、Ozawa 迭代法、Criado-Ortega 法和 Šatava-Šesták 法)获得了该相变的表观活化能和最概然动力学机理函数,为深入探讨 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的相变机制提供了一定的参考依据。

1 实验部分

1.1 材料制备

$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 粉末采用固相反应法制备,所用原料为: La_2O_3 (99.99%), MoO_3 (99.99%)。称量混合前 La_2O_3 需预先在 1 223 K 灼烧 2 h,使所含的氢氧化物、碳酸盐分解。之后,根据 La_2O_3 的质量按所需比例加入 MoO_3 ,加适量无水乙醇,在玛瑙研钵中研磨、混匀,直至无水乙醇全部挥发。用同轴压片机(所用压力为 200 MPa)对上述粉末混合物进行压片。所得片状样品先在 773 K 空气中预烧 12 h,再次研磨、混匀、压片后在 1 173 K 煅烧 12 h,1 223 K 煅烧 12 h。

1.2 测试方法

将两次煅烧后得到的样片磨成粉末后进行 X 射线粉末衍射(X-ray diffraction, XRD)分析。XRD 分析仪器用 M21X-SRA 型 X 射线衍射仪(MAC Science Co. Ltd., IN, Japan),采用辐射为 $\text{Cu K}\alpha$ 线,工作电压为 40 kV, 2θ 扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$,采样步宽为 0.02° 。DTA 测试实验在日本精工 TG/DTA6300 型热重差热综合热分析仪上进行。测试条件为:动态空气气氛,气体流速为 $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,温度精度为 0.01 K,参比物为 α - Al_2O_3 ,升温速率分别为 10、15、20、25、30 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$,温度范围为室温~1 073 K。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 所示为两次煅烧后所得的 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 粉末的 XRD 图。由图 1 可以看出,与 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的标准图相比,所得粉末样品的 XRD 图中没有其它杂质衍射峰出现,说明所制备的粉末为单相的 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 化合物。

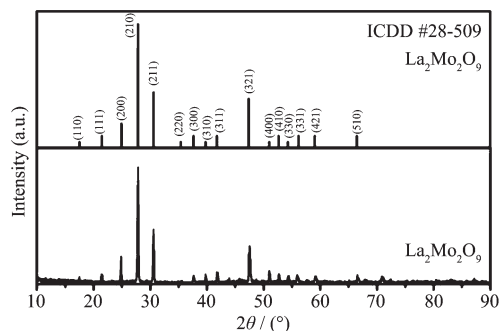


图 1 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

2.2 DTA 分析

图 2 是在 10、15、20、25、30 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下测得的 α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 \rightarrow \beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相变的 DTA 曲线。从图 2 可以看出,在 842 K 附近存在一个明显的吸热峰,该吸热峰应是低温 α 相向高温 β 相转变所致,842 K 即为 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的相变温度,此温度值与 Hayward 报道的实验结果一致^[15]。此外,随升温速率的增加,吸热峰显著变宽,峰的起始温度及峰值温度均向高温方向移动。

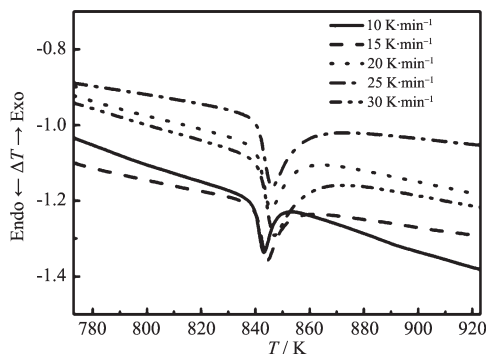


图 2 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 不同升温速率下 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的 DTA 曲线

Fig.2 DTA curves of α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 \rightarrow \beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ at different heating rates

由图 2 的 DTA 曲线得到不同升温速率下 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的转化分数随温度的变化关系,如图 3 所示。从图 3 可以看出所有曲线均近似呈“S”型。在相变

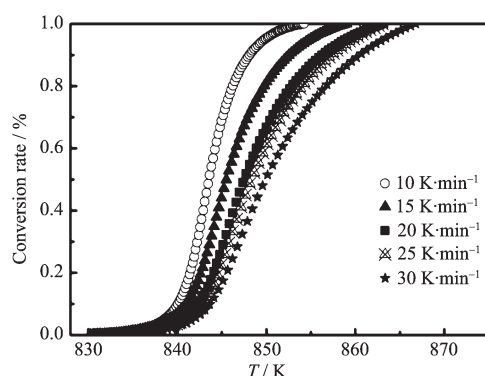


图 3 不同升温速率下 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的转化分数随温度的变化

Fig.3 Relationship between conversion rate and temperature at different heating rates

初期, $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 \rightarrow \beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相变的速度较慢; 随温度的增加, 其转化分数呈线性急剧增长; 当转化分数超过 80% 时, 相变速度逐渐降低, 直至相变结束。此外, 随升温速率的增加, 转化分数与温度的关系曲线向高温移动。

2.3 相变活化能

相变活化能是一个重要的动力学参数, 它表示相变过程中原子跃迁所要跨越的能量势垒。本实验采用了 FWO 法和 Ozawa-迭代法来获得 $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 \rightarrow \beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相变的表观活化能。

FWO 法^[16]属等转化率积分法, 是利用不同升温速率的 DTA 曲线同一转化分数处的温度计算活化能 E :

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{RG(x)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (1)$$

式中 A 为 Arrhenius 公式的指前因子 (s^{-1}); T 为温度 (K); x 为温度 T 时对应的转化分数, 其值由下式计算: $x = S/F$, F 为 DTA 曲线中峰的总面积, S 为从反应起始温度至温度 T 时的部分峰面积; $G(x)$ 为与 x 有关的动力学机理函数, 它取决于反应的机理; β 为升温速率 ($\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$); E 为表观活化能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); R 为气体常数 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。由于在不同 β 下选择相同的 x , $G(x)$ 是一个恒定值, 于是以 $\lg \beta \sim 1/T$ 作图, 根据直线的斜率即可求出不同转化分数下的 E 值。

由于 FWO 法对温度积分的近似会对活化能的结果产生影响, 因此本研究中还采用 Ozawa 迭代方程^[17]对 FWO 法计算得到的 E 值进行了修正。

Ozawa 迭代方程的数学表达式为:

$$\ln \frac{\beta}{H(u)} = \ln \frac{0.00484AE}{RG(x)} - 1.0516 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中 $u = \frac{E}{RT}$,

$$H(u) = \frac{e^{-u}/u^2}{0.00484e^{-1.0516u} \times \frac{u^4 + 18u^3 + 88u^2 + 96u}{u^4 + 20u^3 + 120u^2 + 240u + 120}} \circ$$

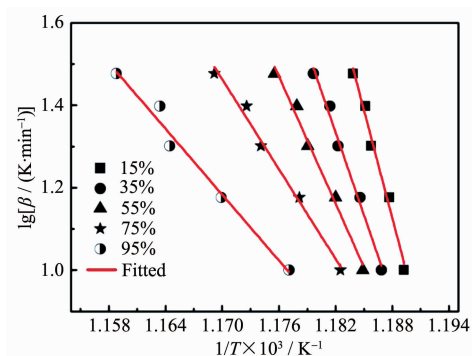
用迭代法求 E 时, 首先设 $H(u) = 1$, 将 FWO 法得到的 E 代入 $H(u)$, 以 $\ln[\beta/H(u)] \sim 1/T$ 作图, 根据 (2) 式由直线的斜率得到新的 E 值。然后将这个 E 修正值作为初值进行再次迭代, 经过几次迭代后, 满足 $E_i - E_{i-1} < 0.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的 E 值即为较合理的表观活化能值。

图 4 即为应用 FWO 法得到的 $\lg \beta$ 和 $1/T$ 的关系图 (为了清楚起见, 图中仅给出了转化分数分别为 15%、35%、55%、75%、95% 的拟合直线)。由图 4 中拟合直线的斜率计算出各转化分数下的相变活化能 E , 结果见表 1。为了方便比较, 应用 Ozawa-迭代法得到的 E 修正值也列入其中。从表 1 可以看出, 由 FWO 法计算的相变活化能与迭代后的 E 值基本吻合。此外, $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的表观活化能随转化分数的变化而变化, 转化分数越大, 相应的表观活化能越小, 表明该相变不属于一步简单反应, 其过程和机理都较为复杂。考虑到在变温过程中前一相的析出对后一相的析出有促进作用, 故活化能随转化分数的增大而减小的原因可能是新相的存在为新相的形成提供了形核质点使新相形核更加容易所致。

表 1 FWO 法和 Ozawa-迭代法计算的不同转化分数下的活化能及相关系数

Table 1 Activation energies (E) and linear coefficients (R) at various conversion rates (x) calculated by FWO and Ozawa-Iterative methods

x	FWO		Ozawa-Iterative
	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
0.15	1 590.38	0.981 6	1 582.54
0.25	1 369.60	0.986 8	1 361.88
0.35	1 215.48	0.987 5	1 207.85
0.45	1 078.25	0.987 2	1 070.70
0.55	937.22	0.986 3	929.75
0.65	790.80	0.985 7	783.42
0.75	661.41	0.986 8	654.12
0.85	561.94	0.986 2	554.71
0.95	485.20	0.976 4	478.00

图 4 不同转化分数下的 $\lg\beta$ 与 $1/T$ 的关系图Fig.4 Plots of $\lg\beta$ versus of $1/T$ for $\alpha\rightarrow\beta$ at different conversion rates

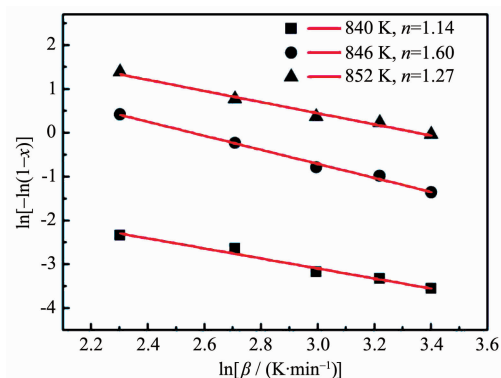
2.4 α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 \rightarrow \beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相变机理函数分析

为了获得非等温条件下 α - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9 \rightarrow \beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 相变的动力学机理函数, 本研究应用 Criado-Ortega 法对实验数据进行了分析。在固态反应中, 当转化分数 x 在 0.05~0.8 之间时, $G(x) = [-\ln(1-x)]^{1/n}$ 为一般表达式^[8], 将其代入非等温固相反应的动力学方程即可得到 Criado-Ortega 法的理论计算公式:

$$\ln[-\ln(1-x)] = -n \ln\beta - 5.33n + n \ln \frac{AE}{R} - 1.0516 \frac{En}{RT} \quad (3)$$

从式(3)可以看出, 在不同 β 下若选择相同的温度

T , (3)式等号右边后 3 项为恒定的值, 因此以 $[-\ln(1-x)]$ 对 $\lg\beta$ 作图, 由直线的斜率可求 Criado-Ortega 方程中的 n 值, 进而根据 $G(x) = [-\ln(1-x)]^{1/n}$ 得到相应的动力学机理函数 $G(x)$ 。图 5 即为应用 Criado-Ortega 法得到的不同温度下 $\ln[-\ln(1-x)]$ 与 $\ln\beta$ 的关系图 (为了清楚起见, 图中仅给出了 840 K、846 K 和 852 K 的拟合直线)。由图 5 各直线的斜率计算的不同温度下的 n 及其相关系数列于表 2。由表 2 可以看出, 不同的温度区间其对应的 n 也不同, 表明各温度区间 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的动力学机理函数是不相同的。根据各温度区间 n 值的大小可推断出该相变

图 5 不同温度下 $\ln[-\ln(1-x)]$ 与 $\ln\beta$ 的关系图Fig.5 Relationship between $\ln[-\ln(1-x)]$ and $\ln\beta$ at different temperatures表 2 不同温度下 Criado-Ortega 方程计算的 n 值及其相关系数Table 2 n and linear coefficient (R) at various temperatures calculated by Criado-Ortega equation

Temperature / K	n	R	Average of n	Mechanism function
836	-1.02	0.940 4	≈ 1.03	Mechanism I : $-\ln(1-x)$
837	-1.01	0.940 8		
838	-0.97	0.924 8		
839	-1.00	0.931 3		
840	-1.14	0.968 3		
841	-1.35	0.984 5	the transition between mechanism I and mechanism II	
842	-1.54	0.984 1	≈ 1.59	Mechanism II : $[-\ln(1-x)]^{2/3}$
843	-1.66	0.984 6		
844	-1.69	0.987 2		
845	-1.67	0.989 4		
846	-1.60	0.990 8		
847	-1.51	0.990 9		
848	-1.43	0.988 9		
849	-1.37	0.985 3	the transition between mechanism II and mechanism III	
850	-1.32	0.981 9	≈ 1.28	Mechanism III : $[-\ln(1-x)]^{3/4}$
851	-1.29	0.980 4		
852	-1.27	0.981 3		
853	-1.24	0.983 6		

过程大致分为 3 个阶段:836~840 K 为第一阶段,其对应的 n 近似等于 1.03;842~848 K 为第二阶段,相应的 n 约为 1.59;850~853 K 为第三个阶段,此温度范围的 n 约为 1.28。由于 $G(x)=[-\ln(1-x)]^{1/n}$,再结合固相反应常用的 41 种动力学机理函数^[19]可知以上 3 个温度区间的动力学机理函数 $G(x)$ 可依次表示为: $-\ln(1-x)$ 、 $[-\ln(1-x)]^{2/3}$ 、 $[-\ln(1-x)]^{3/4}$ 。

为了进一步证实所得动力学机理函数的正确性,在以上实验结果的基础上,又应用 Šatava-Šesták 法对 Criado-Ortega 法确认的 3 个机理函数进行了验证。

Šatava-Šesták 法^[20]的数学表达式为:

$$\lg G(x) = \lg \frac{AE}{R\beta} - 2.315 - 0.456 \cdot 7 \frac{E}{RT} \quad (4)$$

由(4)式可见,在确定的升温速率下,对于合适的 $G(x)$ 函数, $\lg G(x)$ 与 $1/T$ 应呈线性关系。于是将不同升温速率下所得的 DTA 数据分为 836~840 K、842~848 K 和 850~853 K 3 个温度区间,然后将 3 个区间的数据分别代入 41 种不同的机理函数 $G(x)$ 中,以 $\lg G(x)$ 对 $1/T$ 作图,并用最小二乘法进行线性回归分析,相关系数最大者对应的 $G(x)$ 即可确定为此温度区间的最概然动力学机理函数。之后,将所得机理函数代入式(4)中根据拟合直线的截距还可计算得到各温度区间的 $\lg A$ 值。

验证结果表明,采用 Šatava-Šesták 法得到的 3 个温度区间的最概然动力学机理函数与应用 Criado-Ortega 法确定的机理函数结果一致。以 $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 DTA 实验数据为例,图 6、7、8 即为应用 Šatava-Šesták 法得到的 836~840 K、842~848 K 和 850~853 K 的 $\lg G(x)$ 对 $1/T$ 的拟合直线图。根据图 6、7、8 中直线的截距计算的各温度区间的 $\lg A$ 值,见表 3。从表 3 可以看出,所得相关系数 R 均大于

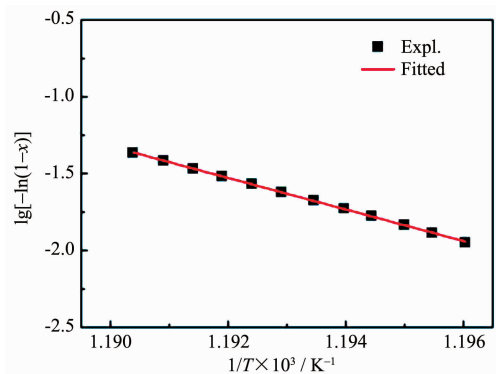


图 6 836~840 K 的 $\lg[-\ln(1-x)]$ 与 $1/T$ 的关系图

Fig.6 Relationship between $\lg[-\ln(1-x)]$ and $1/T$

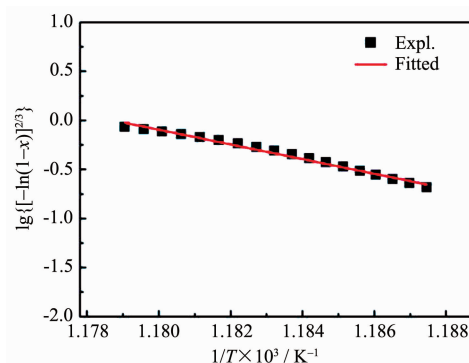


图 7 842~848 K 的 $\lg[-\ln(1-x)]^{2/3}$ 与 $1/T$ 的关系图

Fig.7 Relationship between $\lg[-\ln(1-x)]^{2/3}$ and $1/T$

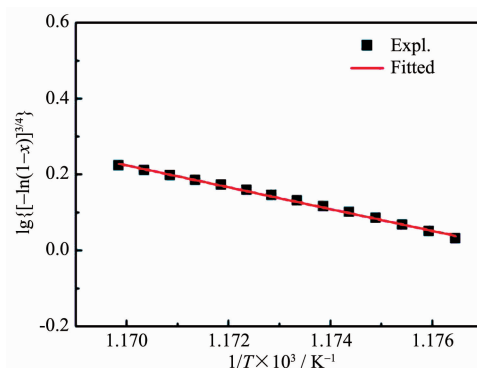


图 8 850~853 K 的 $\lg[-\ln(1-x)]^{3/4}$ 与 $1/T$ 的关系图

Fig.8 Relationship between $\lg[-\ln(1-x)]^{3/4}$ and $1/T$

表 3 升温速率为 $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时各温度区间对应的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的指前因子

Table 3 Pre-exponential factor of $\alpha \rightarrow \beta$ transformation in various ranges of temperature at the heating rate of $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

T / K	R	Intercept	$\lg(A / \text{s}^{-1})$
836~840	0.999 8	120.94	117.43
842~848	0.987 1	88.17	84.79
850~853	0.996 8	33.91	30.95

0.98,线性关系良好。这表明了本研究求得的各温度区间 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的动力学机理函数是正确的。进而,根据得到的 3 个动力学机理函数的表达式可知非等温条件下 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中 $\alpha \rightarrow \beta$ 的相变应为随机形核随后生长机理。

3 结 论

应用 DTA 对 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的非等温动力学进行了研究。DTA 分析结果表明: $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的表观活化能与转化分数有关,表明该相变不属于一步简单反应,其过程和机理都较为复杂。在不同的温度区间, $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的动力学机理函数不同。采

用 Criado-Ortega 法得到在 836~840 K、842~848 K 和 850~853 K 温度区间的动力学机理函数 $G(x)$ 分别为: $-\ln(1-x)$ 、 $[-\ln(1-x)]^{2/3}$ 、 $[-\ln(1-x)]^{3/4}$ 。应用 Šatava-Šesták 法对上述结果进行了验证,进一步证实了所得动力学机理函数的正确性。由反应机理函数的数学表达式得出 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 中的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变应属于随机形核随后生长机理。

参考文献:

- [1] Lacorre P, Goutenoire F, Bohnke O, et al. *Nature*, **2000**, **404** (6780):856-858
- [2] Rocha R A, Muccillo E N S. *J. Alloys Compd.*, **2007**, **443**(1-2):149-154
- [3] Lacorre P, Retoux R. *J. Solid State Chem.*, **1997**, **132**(2):443-446
- [4] Goutenoire F, Isnard O, Tetoux R, et al. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**(9):2575-2580
- [5] Marrero-López D, Canales-Vázquez J, Ruiz-Morales J C, et al. *Solid State Ionics*, **2005**, **176**(23-24):1807-1816
- [6] Subasri R, Matusch D, Nfe H, et al. *J. Euro. Ceram. Soc.*, **2004**, **24**(1):129-137
- [7] Georges S, Goutenoire F, Altorfer F, et al. *Solid State Ionics*, **2003**, **161**(3-4):231-241
- [8] Marrero-López D, Núez P, Abril M, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2004**, **345**:377-381
- [9] Georges S, Goutenoire F, Lacorre P, et al. *J. Euro. Ceram. Soc.*, **2005**, **25**(16):3619-3627
- [10] Marrero-López D, Pérez-Coll D, Ruiz-Morales J C, et al. *Electrochim. Acta*, **2007**, **52**(16):5219-5231
- [11] Corbel G, Mestiri S, Lacorre P. *Solid State Sci.*, **2005**, **7**(10):1216-1224
- [12] Tsai D S, Hsieh M J, Tseng J C, et al. *J. Euro. Ceram. Soc.*, **2005**, **25**(4):481-487
- [13] Yoo K S. *J. Mater. Sci.*, **2005**, **40**(16):4431-4434
- [14] Collado J A, Aranda M A G, Cabeza A, et al. *J. Solid State Chem.*, **2002**, **167**(1):80-85
- [15] Hayward S A, Redfern S A T. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2004**, **16**(21):3571-3583
- [16] Ozawa T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1965**, **38**(11):1881-1886
- [17] Gao Z, Nakada M, Amasaki I. *Thermochim. Acta*, **2001**, **369** (1-2):137-142
- [18] Criado J M, Ortega A. *Acta Metallurg.*, **1987**, **35**(7):1715-1721
- [19] HU Rong-Zu (胡荣祖), GAO Sheng-Li (高胜利), ZHAO Feng-Qi (赵凤起), et al. *Thermal Analysis Kinetics. 2nd Ed.* (热分析动力学.2版). Beijing: Science Press, **2008**.
- [20] kvára F, esták J J. *J. Thermal Anal.*, **1975**, **8**(3):477-489