

## مطالعه پایداری فازی ترکیبات لیتیم سیلیکات با استفاده از تکنیک پراش اشعه ایکس (XRD)

شاهین خادمی نیا<sup>۱</sup>، عبدالعلی عالمی<sup>۱\*</sup>، محبوبه دولتیاری<sup>۲</sup> و حسین مرادی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران  
<sup>۲</sup>آزمایشگاه نانو فوتونیک و نانو کریستال، دانشکده فناوری های نوین، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران  
<sup>۳</sup>گروه شیمی، دانشگاه آزاد واحد اردبیل، اردبیل، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۹/۱

تاریخ تصحیح: ۹۱/۰۸/۲۱

تاریخ دریافت: ۹۱/۰۶/۱۱

### چکیده:

در این کار پژوهشی مقایسه پایداری فازی لیتیم سیلیکات ها در نسبت های مولی Li:Si برابر با ۱:۲ و ۱:۳ از مواد اولیه لیتیم نیترات و سیلیسیک اسید و در نسبت مولی Li:Si برابر با ۱:۲ از مواد اولیه لیتیم سولفات و اسید سیلیسیک در دماهای واکنش ۴۸، ۷۲ و ۹۶ و ۱۲۰ ساعت با استفاده از تکنیک پراش اشعه ایکس (XRD) انجام می شود. همچنین در این کار پژوهشی با استفاده از رابطه براگ فاصله بین صفحه ای کریستالی (d) محاسبه می شود. با استفاده از رابطه شرر نیز اندازه ذرات در فازهای مختلف و در نسبت های مولی Li:Si مختلف مقایسه شد. با استفاده از نرم افزار celref version3 پارامترهای سلولی و الگوهای XRD بهبود یافته و مقایسه شدند. پارامترهای سلولی لیتیم متاسیلیکات برابر است با  $a = 9/392$ ،  $b = 5/397$  و  $c = 4/66 \text{ \AA}$  و پارامترهای سلولی لیتیم دی سیلیکات برابر است با  $a = 15/82$ ،  $b = 14/66$ ،  $c = 4/79 \text{ \AA}$  همچنین پارامتر سلولی لیتیم سدیم دی سیلیکات برابر با  $a = 5/06$ ،  $b = 14/38 \text{ \AA}$ ،  $c = 96/67^\circ$  و  $\beta = 96/67^\circ$  با گروه فضایی A2/n می باشد. نتایج نشان می دهند که فاز لیتیم متاسیلیکات دارای گروه فضایی Cmc2<sub>1</sub> و لیتیم دی سیلیکات دارای گروه فضایی Ccc2 می باشد.

واژگان کلیدی: لیتیم سیلیکات، پایداری فازی، لیتیم سدیم سیلیکات، پارامترهای سلولی

### ۱- مقدمه:

سیلیکاتها فراوانترین و پیچیده ترین طبقه مواد معدنی بر روی زمین می باشند که دارای کاربردهای تکنولوژیکی متعدد در زمینه هایی مانند کاتالیست، میکرو الکترونیک، داروهای زیستی، فوتونیک و شیشه های معمولی و صنایع سرامیک دارند [۱]. در عمل، سیلیکات های لیتیم کریستالی بصورت فازهای مهم در سرامیک های شیشه سیلیکاتی حاضر می باشند [۲] و بخاطر کاربردهای تکنولوژیکی در زمینه هایی مانند گرفتن CO<sub>2</sub> [۳-۱۲]، مواد کاند باتری لیتیومی [۱۳]، رساناهای سریع یونی [۱۴]، راهنماهای موجی نوری [۱۵] و مواد آزاد کننده تریتم [۱۶ و ۱۷] مورد علاقه محققین می باشند. لیتیم سدیم سیلیکات یک مونو فیلو سیلیکات می باشد که شامل لایه های چهاروجهی SiO<sub>4</sub> موازی با (۰۰۱) می باشد. یون های لیتیم در کوئوردینه های چهاروجهی توسط چهار یون چهاروجهی SiO<sub>4</sub> نگهداشته می شوند و لایه ها را به سمت یکدیگر می کشند. ناحیه هشت وجهی

اطراف یون های سدیم شامل چهار اتم اکسیژن از مولکول های آب می باشند و دو یون اکسیژن که مربوط به  $\text{SiO}_4$  و  $\text{LiO}_4$  چهاروجهی می باشند [۱۸].

سنتز لیتیم سیلیکاتها با استفاده از روش های مختلف انجام شده است که اخیرا در کار دیگر با استفاده از روش هیدروترمال در دمای  $180^\circ\text{C}$  در زمان های مختلف واکنشی گزارش شده است [۱۹ و ۲۰].

در این کار پژوهشی قصد داریم تا پایداری فازهای لیتیم سیلیکات را که با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شده اند با استفاده از تکنیک XRD بررسی کنیم و فاصله بین صفحه ای، اندازه ذرات و پارامترهای سلولی بهینه شده را به ترتیب با استفاده از رابطه براگ، شرر و نرم افزار celref version 3 بررسی کنیم.

## ۲- بخش تجربی:

### ۲-۱- مواد شیمیایی و معرفیها:

مواد اولیه استفاده شده همگی دارای درجه تجزیه ای بوده و بدون خالص سازی اضافی استفاده شدند.

### ۲-۲- دستگاهها:

شناسایی فازها با استفاده از دستگاه پراش سنج اشعه x پودری زیمنس (Siemens AG, Munich, Germany) D5000 با استفاده از تابش  $\text{Cu-K}\alpha$  انجام شد.

### ۲-۳- روش سنتز نانو ساختارهای لیتیم سیلیکات:

سنتز این لیتیم سیلیکاتها در کارهای ما قبلا گزارش شدند [۱۹ و ۲۰] که بصورت زیر بیان می شود.

### ۲-۴- سنتز لیتیم متاسیلیکات ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ )

۲ میلی مول از لیتیم نترات به محلولی از ۴ میلی مول سیلیسیک اسید در ۳۰ میلی لیتر از محلول ۰/۰۱ مولار سدیم هیدروکسید درون بشر بر روی هیتر استیرر اضافه شد. محلول حاصله به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد و تا حجم ۶۰ میلی لیتر رقیق شد. مخلوط بدست آمده به یک اتوکلاو فولادی تفلونی منتقل شد و به مدت ۴۸، ۷۲ و ۹۶ ساعت در دمای  $180^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد حرارت دید. نانو مواد لیتیم متاسیلیکات حاصله جداسازی شده و در دمای  $110^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد خشک شدند.

### ۲-۵- سنتز لیتیم دی سیلیکات ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )

۲ میلی مول از لیتیم نترات به محلولی از ۶ میلی مول سیلیسیک اسید در ۳۰ میلی لیتر از محلول ۰/۰۱ مولار سدیم هیدروکسید درون بشر بر روی هیتر استیرر اضافه شد. محلول حاصله به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد و تا حجم ۶۰ میلی لیتر رقیق شد. مخلوط بدست آمده به یک اتوکلاو فولادی تفلونی منتقل شد و به مدت ۴۸، ۷۲، ۹۶ و ۱۲۰ ساعت در دمای  $180^\circ\text{C}$

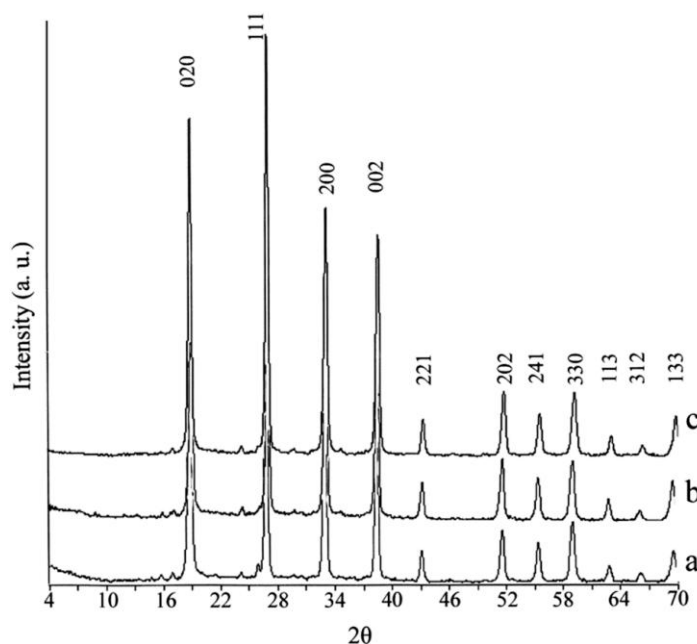
درجه سانتی گراد حرارت دید. نانو مواد لیتیم دی سیلیکات حاصله جداسازی شده و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد خشک شدند.

### ۲-۶- سنتز لیتیم سدیم دی سیلیکات ( $\text{LiNaSi}_2\text{O}_5$ )

۲/۳ میلی مول از لیتیم سولفات به محلولی از ۴/۶ میلی مول سیلیسیک اسید در ۳۰ میلی لیتر از محلول ۰/۲۳ مولار سدیم هیدروکسید درون بشر بر روی هیتر استیرر اضافه شد. محلول حاصله به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد و تا حجم ۶۰ میلی لیتر رقیق شد. مخلوط بدست آمده به یک اتوکلاو فولادی تفلونی منتقل شد و به مدت زمان ۴۸، ۷۲ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد حرارت دید. نانو مواد لیتیم متاسیلیکات حاصله جداسازی شده و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد خشک شدند.

### ۳- نتایج و بحث:

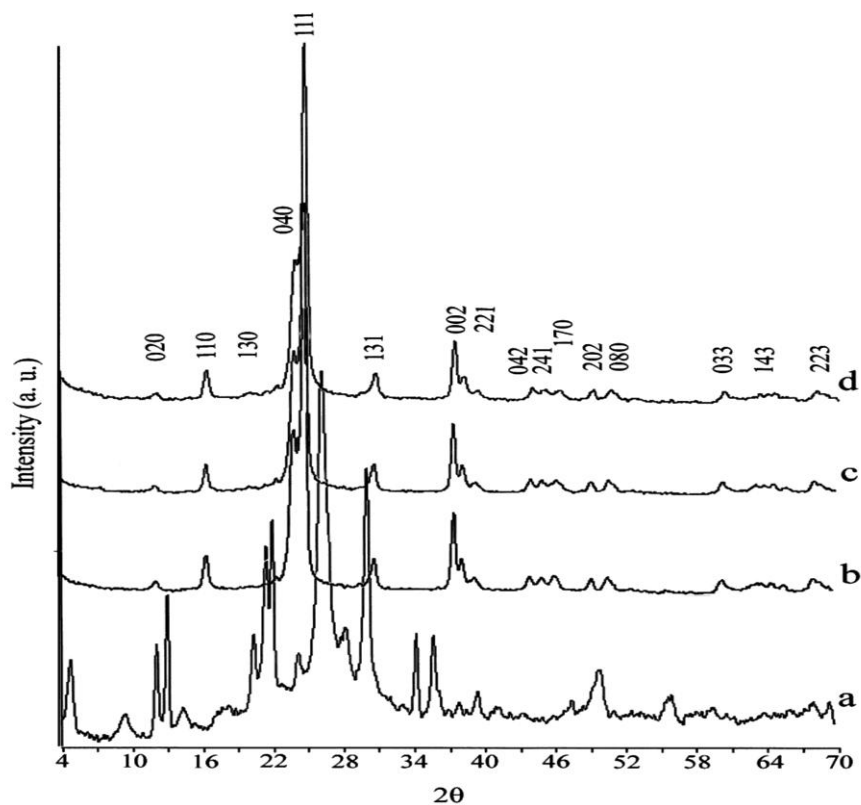
شکل ۱ الگوی اشعه X لیتیم سیلیکات سنتز شده با استفاده از روش هیدروترمال را در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد و در نسبت مولی Li:Si برابر با ۱:۲ و زمان های واکنش ۴۸ و ۷۲ و ۹۶ ساعت نشان می دهد. اندازه گیری های PXRD اثبات می کنند که وقتی نسبت مولی Li:Si در مخلوط واکنش ۱:۲ می باشد، فاز خالص اورتورومبیک لیتیم متاسیلیکات ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) با گروه فضایی ( $\text{Cmc}2_1$ ) تشکیل می شود [۲۱-۲۷].



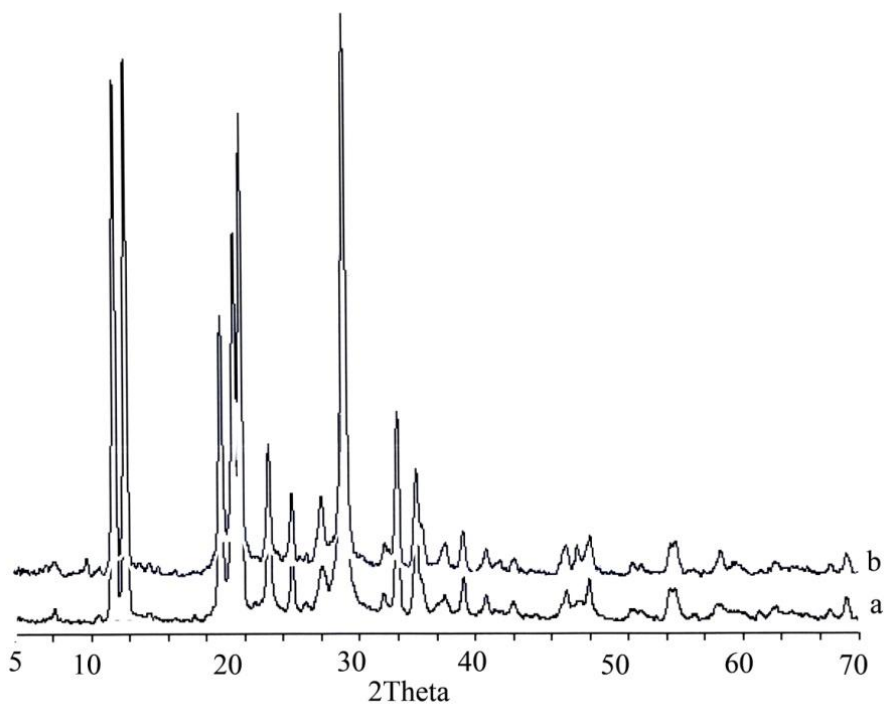
شکل ۱. دیاگرام XRD فاز لیتیم متاسیلیکات سنتز شده در زمان های واکنشی (a) ۴۸، (b) ۷۲ و (c) ۹۶ ساعت در ۱۸۰ درجه سانتی گراد

در مقابل همانطور که در شکل ۲ نشان داده می شود، با تغییر نسبت مولی Li:Si برابر با ۱:۳ در مخلوط واکنش، مخلوطی از لیتیم دی سیلیکات  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  نیم پایدار (با گروه فضایی Pbcn) [۲۸ و ۲۹] و لیتیم متاسیلیکات بعد از ۴۸ ساعت بدست می آید. با افزایش زمان واکنش به ۷۲ و ۹۶ و ۱۲۰ ساعت یک فاز خالص لیتیم دی سیلیکات نیم پایدار با کریستالی بودن بالا

بدست می‌آید. یک فرم پایدار از این ترکیب در گروه فضایی  $Ccc_2$  کریستالیزه می‌شود [۳۰]. اندازه کریستال ها (t) برای فاز لیتیم متاسیلیکات با استفاده از رابطه شرر  $D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$  بصورت زیر بدست می‌آید: ۲۶/۱۲، ۲۶/۸۲، ۲۴/۵۸ نانومتر به ترتیب برای زمان های واکنش ۴۸ و ۷۲ و ۹۶ ساعت. همچنین فاصله بین صفحه ای در ماده کریستالی با استفاده از رابطه براگ ( $n\lambda = 2dhkl \sin\theta$ ) محاسبه می‌شود. بنابراین در مقایسه با لیتیم سیلیکات های خالص، با افزایش زمان واکنش، مکان پیک ها در الگوهای XRD لیتیم متاسیلیکات به سمت  $2\theta$  بالاتر جابجا می‌شوند:  $\Delta 2\theta = 26.84(48 \text{ h}) - 26.88(96 \text{ h}) = -0.04^\circ$  و بنابراین:  $\Delta d = 3.3177 \text{ \AA} (48 \text{ h}) - 3.3128 \text{ \AA} (96 \text{ h}) = 0.0049 \text{ \AA}$  در بررسی محاسباتی فاز لیتیم دی سیلیکات، یافت شده که با افزایش زمان واکنش، مکان پیک ها در الگوهای XRD لیتیم دی سیلیکات به سمت  $2\theta$  های بالاتر جابجا می‌شوند.  $\Delta 2\theta = 30.66(72 \text{ h}) - 30.59(120 \text{ h}) = 0.07^\circ$  و بنابراین  $\Delta d = 2.9190 \text{ \AA} (120 \text{ h}) - 2.9125 \text{ \AA} (72 \text{ h}) = 0.065 \text{ \AA}$  کریستال ها برای فاز لیتیم دی سیلیکات با استفاده از رابطه شرر بصورت زیر بدست می‌آید: ۲۰/۶۹۶، ۲۲/۵۰، ۱۳/۸۶ نانومتر به ترتیب برای زمان های واکنش ۷۲، ۹۶ و ۱۲۰ ساعت. بر طبق اندازه گیری های بالا، تغییر اندازه ذرات اندازه گیری شده با استفاده از رابطه شرر با محاسبات اندازه گیری فاصله بین صفحه ای که با استفاده از رابطه براگ بدست آمده است توافق خوبی دارند. همانطور که در شکل ۳ نشان داده می‌شود، با تغییر دادن نسبت مولی Li:Si برابر با ۱:۲ فرمول لیتیم سیلیکات به فرمول جدید  $LiNaSi_2O_5 \cdot 2H_2O$  لیتیم سدیم دی سیلیکات تغییر کرد. مشاهده می‌شود که مکان پیک ها با افزایش زمان واکنش به سمت زوایای بزرگتر جابجا شده است و در نتیجه فاصله بین صفحه ای که از رابطه براگ بدست می‌آید، کاهش می‌یابد یعنی می‌توان نتیجه گرفت که در سلول واحد یک انقباض رخ داده است. با استفاده از رابطه براگ با استفاده از پیک در زاویه  $12/77$  که بیشترین شدت را در زمان واکنش ۴۸ ساعت دارد، فاصله بین صفحه ای محاسبه شد که بدین صورت می‌باشد:  $(\Delta d = 6.956 (72 \text{ h}) - 6.928 (48 \text{ h}) = 0.028 \text{ \AA})$ ،  $(\Delta 2\theta = 12.77 (48 \text{ h}) - 12.72 (72 \text{ h}) = 0.05^\circ)$  همچنین با استفاده از رابطه شرر نیز اندازه ذرات سنتز شده محاسبه شد که برابر با  $35/88$  (۴۸ ساعت) و  $35/91$  (۷۲ ساعت) نانومتر می‌باشد. الگوی XRD نشان می‌دهد که ماده سنتز شده لیتیم سدیم سیلیکات می‌باشد [۳۱]. همچنین پارامترهای سلولی این ماده سنتز شده نیز برابر با  $a = 5/06$ ،  $b = 8/33$ ،  $c = 14/38$  و  $\beta = 96/67^\circ$  می‌باشد [۳۲]. جدول ۱ پارامترهای سلول واحد لیتیم متاسیلیکات، لیتیم دی سیلیکات و لیتیم سدیم دی سیلیکات سنتز شده را در زمان های واکنشی مختلف که با استفاده از نرم افزار سل رف بهبود یافته است را نشان می‌دهد.



شکل ۲. دیاگرام XRD فاز لیتیم دی سیلیکات سنتز شده در زمان های واکنشی (a) ۴۸، (b) ۷۲، (c) ۹۶ و (d) ۱۲۰ ساعت در ۱۸۰ درجه سانتی گراد



شکل ۳. دیاگرام XRD فاز لیتیم سدیم دی سیلیکات سنتز شده در زمان های واکنشی (a) ۴۸ و (b) ۷۲ ساعت در ۱۸۰ درجه سانتی گراد.

جدول ۱. پارامترهای سلولی بهبود یافته لیتیم سیلیکاتهای سنتز شده در نسبت ۱:۲ و ۱:۳ از Li:Si در زمان های واکنشی مختلف

۴۸			۷۲			۹۶			۱۲۰			زمان واکنش (ساعت)
a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	پارامتر سلولی
۹/۳۸۲۵	۵/۳۹۸۷	۴/۶۷۱۵	۹/۳۸۱	۵/۳۹۷۷	۴/۶۷۸۶	۹/۳۸۰	۵/۴۰۳۲	۴/۶۶۷۳				Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
			۵/۸۱۵۸	۱۴/۶۳۳	۴/۷۹۴۹	۵/۳۸۵۹	۱۴/۵۴۵	۴/۸۰۶۶	۵/۸۲۷۶	۱۴/۵۶۲	۴/۷۹۶۷	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
۵/۰۲۱	۸/۲۸۹	۱۴/۵۴۲	۵/۰۷۷	۸/۳۱۲	۱۴/۴۱۹							LiNaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .2H <sub>2</sub> O

**۴- نتیجه گیری:**

همانطور که از نسبت های استوکیومتری مواد اولیه می توان فهمید، واکنش سنتز سیلیکات های ذکر شده جزء واکنش های غیر استوکیومتری می باشد. همچنین با توجه به اشکال ۱، ۲ و ۳ مربوط به مطالعات پراش اشعه X آشکار است که پارامتر مهم در پایداری فازی لیتیم سیلیکات های سنتز شده با استفاده از روش هیدروترمال در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد، نسبت مولی Li:Si و زمان واکنش می باشد. همانطور که مشاهده شد در نسبت مولی Li:Si برابر با ۱:۲ فاز غالب، فاز لیتیم متاسیلیکات با ساختار کریستالی اورتورومبیک بود که با تغییر این نسبت به مقدار ۱:۳ در زمان واکنش ۴۸ ساعت، مخلوط فازی از لیتیم متاسیلیکات و لیتیم دی سیلیکات ایجاد شد که با افزایش زمان واکنش به ۷۲ الی ۱۲۰ ساعت این فاز تبدیل به فاز نیمه پایدار لیتیم دی سیلیکات با ساختار کریستالی مونوکلینیک می شود. با تغییر این نسبت به نسبت مولی Li:Si برابر با ۱:۲ مشاهده می شود که با بیشتر شدن مقدار لیتیم در برابر سیلیسیم، در زمان های واکنشی ۴۸ و ۷۲ ساعت فاز غالب مربوط به لیتیم سدیم دی سیلیکات می باشد. همچنین با استفاده از محاسبات تئوری نیز داده های تجربی مورد بررسی قرار گرفتند و اندازه کریستالی با استفاده از رابطه شرر و تغییر فاصله بین صفحه ای با استفاده از رابطه براگ و پارامترهای سلولی بهبود یافته با استفاده از نرم افزار celref version 3 اندازه گیری شدند. نتایج بدست آمده با استفاده رابطه براگ نشان دادند که برای فاز لیتیم دی سیلیکات سنتز شده، با افزایش زمان واکنش در سلول واحد انقباض ایجاد شده است ولی در فاز لیتیم متاسیلیکات و لیتیم سدیم دی سیلیکات انبساط ایجاد شده است. که این داده ها نیز با استفاده از پارامترهای سلولی بهبود یافته توسط نرم افزار celref version 3 تایید شد.

**۵- تقدیر و تشکر:**

نویسندگان از مدیریت امور پژوهشی دانشگاه تبریز جهت کمک های مالی برای انجام این کار پژوهشی تشکر می کنند.

## Investigation of lithium silicate compounds stability by means of x-ray diffraction method (XRD)

Shahin khademinia<sup>1</sup>, Abdolali Alemi<sup>1,\*</sup>, Mahboubeh Dolatyari<sup>2</sup> and Hossein Moradi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Faculty of chemistry, Department of Inorganic Chemistry, University of Tbriz, Tabriz, Iran

<sup>2</sup>Laboratory of Nano Photonics & Nano Crystals, School of Engineering-Emerging Technologies, University of Tabriz, Tabriz, Iran

<sup>3</sup>Department of Chemistry, University of Azad, Ardabil Branch, Ardabil, Iran

Received: 1 September 2012 Received in revised form: 11 November 2012 Accepted: 21 November 2012

### Abstract

In this work, the comprision of phase stability of lithium silicates in the ratios of Li:Si 1:2 and 1:3 from the raw materials of lithium nitrate and silicic acid and in the ratio of Li:Si 1:2 from the raw materials of lithium sulphate and silicic acid in the temperatures of 48, 72, 96 and 120 h with using x-ray diffraction method was performed. Also, we calculated inter planar spacing ( $d$ ) of the synthesized materials with using Braggs equation. Synthesized materials sizes were calculated via scherrer equation in different phases and in different Li:Si molar ratios. Cell parameters of lithium metasilicate are  $a=9.392$ ,  $b=5.397$  and  $c=4.66 \text{ \AA}$  and the parameters for lithium disilicate are  $a=15.82$ ,  $b=14.66$  and  $c=4.79 \text{ \AA}$ . Cell parameters of lithium sodium silinaite are  $a=5.06$ ,  $b=8.23$  and  $c=14.38 \text{ \AA}$  with space group of  $A2/n$ . Results show that lithium metasilicate and lithium disilicate have space groups of  $Cmc21$  and  $Ccc2$ , respectively.

**Keywords:** Lithium silicate, Phase stability, Lithium sodium silicate, Cell parameters

\* Corresponding Author: Faculty of chemistry, Department of Inorganic Chemistry, University of Tbriz, Tabriz, Iran  
E-mail address: alemi.aa@gmail.com

## ۶- مراجع:

- [1] J. Du and L.R. Corrales, *J. Phys. Chem.* **110** (2006) 22346.
- [2] G. H. Beall, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **22** (1992) 91.
- [3] C. A. Vincent, *Solid State Ion.* **134** (2000) 159.
- [4] C. H. Lu and L.W. Cheng, *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 1403.
- [5] M. Broussely, F. Pertion, P. Biensan, J.M. Bodet, J. Labat, A. Lecerf, C. Delmas, A. Rougier, Peres, *J. Power. Source.* **54** (1995) 109.
- [6] V. Subramanian, C.L. Chen, H.S. Chou, G.T.K. Fey, *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 3348.
- [7] X. Yang, W. Tang, H. Kanoh, K. Ooi, *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 2683.
- [8] H. Kudo, K. Okuno, S. Ohira, *J. Nucl. Mater.* **155** (1988) 524.
- [9] H. Pfeiffer, P. Bosch, S. Bulbulian, *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 1255.
- [10] H. Pfeiffer, P. Bosch, *Chem. Mater.* **17** (2005) 1704.
- [11] H.A. Mosqueda, C. Vazquez, P. Bosch, H. Pfeiffer, *Chem. Mater.* **18** (2006) 2307.
- [12] H. Pfeiffer, C. Vazquez, V.H. Lara, P. Bosch, *Chem. Mater.* **19** (2007) 922.
- [13] M. P. Vinod, D. Bahnemann, *J. Solid State Electrochem.* **7** (2002) 498.
- [14] B. Zhang, A. J. Easteal, *J. Mat. Sci.* **43** (2008) 5139.
- [15] D. Cruz, S. Bulbulian, E. Lima, H. Pfeiffer, *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 909.
- [16] T. Nakazawa, K. Yokoyama, K. Noda, *J. Nucl. Mat.* **258** (1998) 571.
- [17] K. Munakata, Y. Yokoyama, *J. Nucl. Sci. Technol.* **38** (2001) 915.
- [18] K. Beneke, P. Thiesen, G. Lagaly, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 900.
- [19] A. Alemi, S. Khademinia, S. W. Joo, M. Dolatyari, A. Bakhtiari. *Inter. J. Nano Let.* 2013, doi:10.1186/2228-5326-3-14.
- [20] A. Alemi, S. Khademinia, S. W. Joo, M. Dolatyari, A. Bakhtiari. Hydrothermal synthesis and characterization of straw bundle-like lithium sodium disilicate (silinaite) micro- rods. Editorially accepted manuscript. *Inter. J. Nano Let.* Editorially accepted manuscript. 2013.
- [21] A. M. Kalinkin, E.V. Kalinkina, O. A. Zalkind, T. I. Makarova, *J. Colloid.* **70** (2008) 42.
- [22] K. Beneke, P. Thiesen, G. Lagaly, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 900.
- [23] G. M. Gutierrez, D. Cruz, H. Pfeiffer, S. Bulbulian, *Res. Lett. Mat. Sci.* **2** (2008) 1.
- [24] B. Zhang, T.W. Allan, J. Easteal, *J. Mat. Sci.* **43** (2008) 5139.
- [25] T. Fuss, A. Mogus, B. Milankovic, C.S. Ray, C.E. Lesher, R. Youngman, D.E. Day, *J. Non-Cryst. Solids.* **352** (2006) 4101.
- [26] P. C. Soares, E.D. Zannotto, V. M. Fokin, H. Jain, *J. Non-Cryst. Solids.* **331** (2003) 217.
- [27] X. Zheng, G. Wen, L. Song, , X. X. Huang, *Acta Mat.* **56** (2008) 549.
- [28] R. I. Smith, R. A. Howie, A.R. West, A. A. Pina, M. E. Villafuerte-Castrejón, *Acta Crystal. Sect, C.* **46** (1990) 363.
- [29] R. I. Smith, A. R. West, I. Abrahams, P. G. Bruce, *Powder Diffraction.* **5** (1990) 137.



- [30] B. H. W. S. Dejong, H.T.J. Supér, A.L. Spek, N. Veldman, G. Nachtegaal and J.C. Fischer, *Acta Crystal, Sect. B.* **54** (1998) 568.
- [31] J. D Grice, *Can: Mineral.* **29** (1991) 363.
- [32] F. Kraehenbuehl, H. F. Stoeckli, F. Brunner, G. Kahr and M. Mueller-Vonmoos, *Clay. Miner.* **22** (1987) 1.