

تولید نانو پودر ترکیب هادی پروتون $Ba_{0.85}K_{0.15}ZrO_{3-\delta}$ به روش سنتز مکانیکی

زهرا شرافت^۱ و محمد حسین پایدار^۲

چکیده

در این پژوهش، تولید نانو پودر ترکیب هادی پروتون $Ba_{0.85}K_{0.15}ZrO_{3-\delta}$ به روش سنتز مکانیکی گزارش شده است. بدین منظور، از آسیای سیاره‌ای با قابلیت اعمال سرعت 650rpm، محفظه زیرکونیایی و مواد اولیه BaO_2 ، ZrO_2 و KO_2 استفاده شد. آسیاکاری به مدت 420 دقیقه در محیط خشک انجام گرفت و پس از هر 60 دقیقه آسیاکاری مقدار پیشرفت واکنش با انجام آنالیز XRD مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از نتایج XRD درصد فاز پرووسکایت، اندازه کریستال‌ها و کرنش موثر شبکه محاسبه گردید. ریز ساختار و یکنواختی ترکیب تولیدی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و انجام آنالیز EDS مورد بررسی قرار گرفت. نتایج XRD نشان دادند که در مراحل اولیه آسیاکاری ترکیب تشکیل شده است. کریستال‌های پودر تولیدی، کروی شکل با میانگین اندازه 20nm تعیین شد. اندازه کریستال‌های محاسبه شده با استفاده از نتایج XRD تطابق خوبی با تصاویر TEM پودر تولیدی نشان دادند. نتایج آنالیز EDS نیز نشان داد که یکنواختی مناسبی در پودر تولیدی وجود دارد.

واژه‌های کلیدی: سنتز مکانیکی، نانو پودر، ساختار پرووسکایت، زیرکونات باریم، سرامیک هادی پروتون.

1- دانشجوی دکترا، بخش مهندسی مواد دانشگاه شیراز.

2- استاد بخش مهندسی مواد دانشگاه شیراز.

*- نویسنده مسئول مقاله: zsherafat@shirazu.ac.ir

پیشگفتار

اکسیدهای با ساختار پرووسکایت و قابلیت هدایت پروتون به گونه ای گسترده مورد مطالعه قرار گرفته اند. دلیل این امر قابلیت کاربرد این مواد در پیل‌های سوختی دما بالا، جداکننده‌های هیدروژن، الکترولیزورهای بخار آب و سنسورهای هیدروژن می‌باشد [4-1]. در میان ترکیبات سرامیکی هادی یون پروتون، ترکیب زیرکونات باریم در حضور ماده افزودنی¹، به دلیل پایداری شیمیایی بهینه و هدایت درون دانه‌ای بالایش، این قابلیت را دارد که در ابزارهای ذکر شده بکار گرفته شود [5,6]. روش‌های گوناگونی برای سنتز مواد بر پایه ترکیب زیرکونات باریم به کار برده شده است که از آن جمله می‌توان به روش واکنش در حالت جامد [7-10] و روش‌های شیمیایی تر مانند رسوب همزمان [11,12]، [oxidant-peroxo] [13]، روش احتراقی [14-16]، پیرولیز پاششی [17,18] و روش پچینی [19] اشاره کرد. در تمام این روش‌ها برای رسیدن به فاز مورد نظر، پودر باید مورد عملیات کلسیناسیون قرار گیرد. روش تولید پودر اولیه روی خواص آن تاثیر گذار است و خواص پودر نیز تعیین کننده قابلیت زینتر شدن پودر می‌باشد. هر چه اندازه دانه پودر تولیدی ریزتر باشد، قابلیت زینتر شدن بالاتری از خود نشان می‌دهد. چه روش حالت جامد و چه روش‌های شیمیایی تر اگر بتوانند پودرهایی با اندازه دانه 50 تا 100 نانومتر تولید کنند، روش مناسبی برای تولید پودر با قابلیت بالای زینتر، خواهند بود [15]. روش واکنش در حالت جامد یک روش رایج، آسان و کم هزینه است که برای سنتز زیرکونات باریم می‌تواند بکار گرفته شود. هر چند روش واکنش در حالت جامد متداول دارای کاستی‌هایی است که از آن جمله می‌توان به زمان کلسینه کردن طولانی، دمای زینتر بالا، ناهمگنی و ذرات تولیدی درشت اشاره کرد [13,20,21]. روش سنتز مکانیکی به عنوان یک روش واکنش در حالت جامد می‌تواند در نظر گرفته شود، سبب تولید پودر نانومتری و فعال با ترکیب مورد نظر در دمای محیط می‌شود [22-26]. در نتیجه پودرهای تولیدی قابلیت زینتر شدن در دماهای نسبتاً پایین را خواهند داشت [23,24].

پودرهای اولیه زیر نیروی مکانیکی بالایی در دمای محیط قرار می‌گیرند به گونه ای که نیروی مکانیکی در تسریع واکنش شیمیایی تاثیر بسزا خواهد داشت. نیروی مکانیکی که به وسیله عملیات آسیاکاری پر انرژی² به پودرها اعمال می‌گردد، سبب کاهش اندازه ذرات (افزایش سطح)، افزایش نقاط پر انرژی روی سطح و ایجاد عیوب در ماده جامد شده و به همین دلیل سبب افزایش سرعت واکنش شیمیایی می‌گردد. در این پژوهش پودر با ترکیب $Ba_{0.85}K_{0.15}ZrO_{3-\delta}$ به روش سنتز مکانیکی در دمای محیط تولید شده و خواص آن مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش انجام پژوهش

برای تهیه پودر با ترکیب $Ba_{0.85}K_{0.15}ZrO_{3-\delta}$ پودرهای پر اکسید باریم (BaO_2) با مارک تجاری Sigma Aldrich، اکسید زیرکونیوم (ZrO_2) با مارک تجاری TOSOH و سوپر اکسید پتاسیم (KO_2) با مارک تجاری Sigma Aldrich با نسبت وزنی مناسب با هم مخلوط گردیدند. پس از اندازه گیری جرم پودرها، مخلوط پودر به همراه گلوله‌های زیرکونیایی با نسبت وزنی 1 به 10 درون محفظه آسیای سیاره‌ای ریخته شد. آسیاکاری با سرعت 650rpm به مدت 420 دقیقه و در محیط خشک انجام گردید و پس از هر 60 دقیقه آسیاکاری روی پودر آنالیز XRD انجام شد تا مقدار پیشرفت واکنش مورد بررسی قرار گیرد. بمنظور جلوگیری از افزایش دما به علت شدت بالای ضربات در حین آسیاکاری، فاصله زمانی 5 دقیقه برای آسیاکاری در نظر گرفته شد به گونه‌ای که بعد از هر 5 دقیقه آسیاکاری، عملیات آسیاکاری به مدت 5 دقیقه متوقف شده و سپس ادامه پیدا می‌کرد. با استفاده از برنامه FullProf_Suite درصد وزنی ترکیب مورد نظر بر اساس روش ریتولد³ بر حسب زمان آسیاکاری محاسبه گردید. اندازه کریستال‌های ترکیب تولیدی و کرنش شبکه بر اساس روش پهنای کل⁴ [27] برآورد شد. پروفایل پیک‌های XRD با استفاده از تابع توزیع Pearson VII

²-High energy milling

³-Rietveld

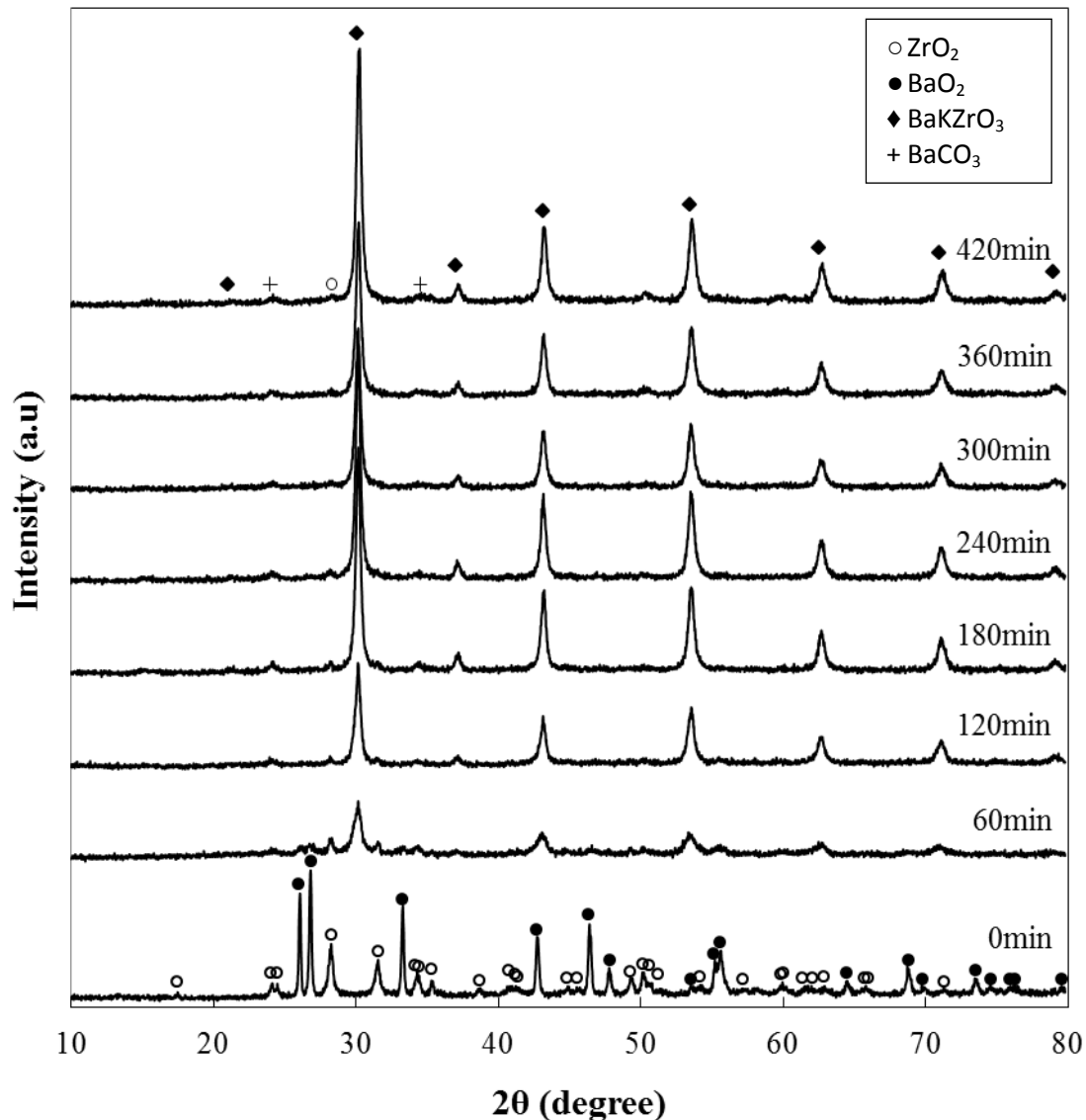
⁴-Integral breadth method

¹-Doped- $BaZrO_3$

نتایج و بحث

شکل 1 مقدار تشکیل فاز پرووسکایت را با استفاده از نتایج XRD بر حسب زمان آسیاکاری نشان می‌دهد. در طرح XRD، پیش از شروع آسیاکاری، پیک‌های مربوط به مواد اولیه دیده می‌شود. گفتنی است که دلیل عدم مشاهده پیک مربوط به ترکیب KO_2 این است که پیک نخست این ترکیب منطبق با پیک دوم ترکیب ZrO_2 و پیک دوم آن منطبق با پیک اصلی ترکیب BaO_2 می‌باشد.

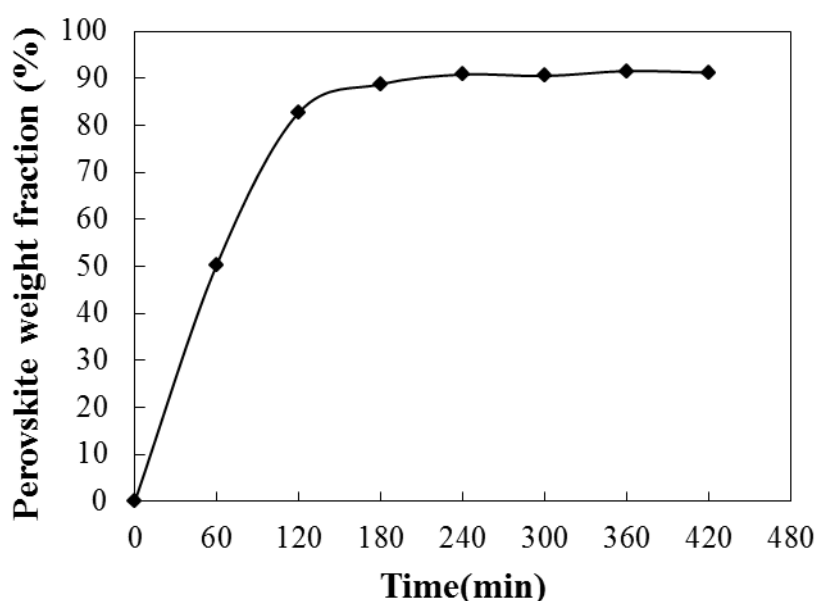
با استفاده از برنامه Winfit 1.2.1 مدل گردید. سهم دستگاه XRD در پهن شدن پیک با استفاده از استاندارد LaB_6 تعیین شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ریز ساختار و با انجام آنالیز EDS یکنواختی ترکیب پودر تولیدی مورد بررسی قرار گرفت. جهت انجام آنالیز EDS، یک دیسک خام از پودر تولیدی تهیه شد و در نقاط گوناگون مقدار باریم و پتاسیم تعیین گردید.



شکل 1- الگوی پراش اشعه X پس از زمان‌های گوناگون آسیاکاری. (علامت‌ها نشان دهنده موقعیت پیک‌های مرجع ترکیبات موجود می‌باشند).

وزنی فاز پرووسکایت بر حسب زمان آسیاکاری در شکل 2 آورده شده است. همان گونه که در شکل دیده می‌شود، پس از 240 دقیقه آسیاکاری درصد فاز پرووسکایت به 91 درصد رسیده است و با افزایش بیش‌تر زمان آسیاکاری این درصد تغییر نکرده است. دلیل مشاهده پیک کربنات باریم در طرح‌های XRD، واکنش پذیری پراکسید باریم با دی اکسید کربن موجود در هوا و تشکیل کربنات باریم حتی در دمای محیط می‌باشد.

از سوی دیگر، مقدار آن نسبت به دو اکسید دیگر، در مخلوط اولیه بسیار کم می‌باشد و تنها 3/8 درصد وزنی از مخلوط اولیه را تشکیل می‌دهد و در نتیجه، شدت پیک‌های آن نسبت دو اکسید دیگر بسیار کم‌تر خواهد بود. همان گونه که در شکل دیده می‌شود، پس از 60 دقیقه آسیاکاری، فاز پرووسکایت تشکیل شده و با افزایش زمان آسیاکاری شدت پیک پرووسکایت افزایش یافته است. این امر نشان دهنده این است که واکنش تشکیل فاز پرووسکایت در دمای محیط انجام می‌شود. نمودار درصد



شکل 2- نمودار درصد وزنی فاز پرووسکایت بر حسب زمان آسیاکاری.

در این رابطه $d^* = 2\sin\theta/\lambda$ و $\beta^* = \beta\cos\theta/\lambda$ می‌باشد که β و d^* به ترتیب پهنای کل و فاصله بین صفحه‌ای می‌باشند. η بر اساس رابطه زیر با جذر میانگین مربع¹ (مقدار موثر) کرنش ارتباط دارد: [27]

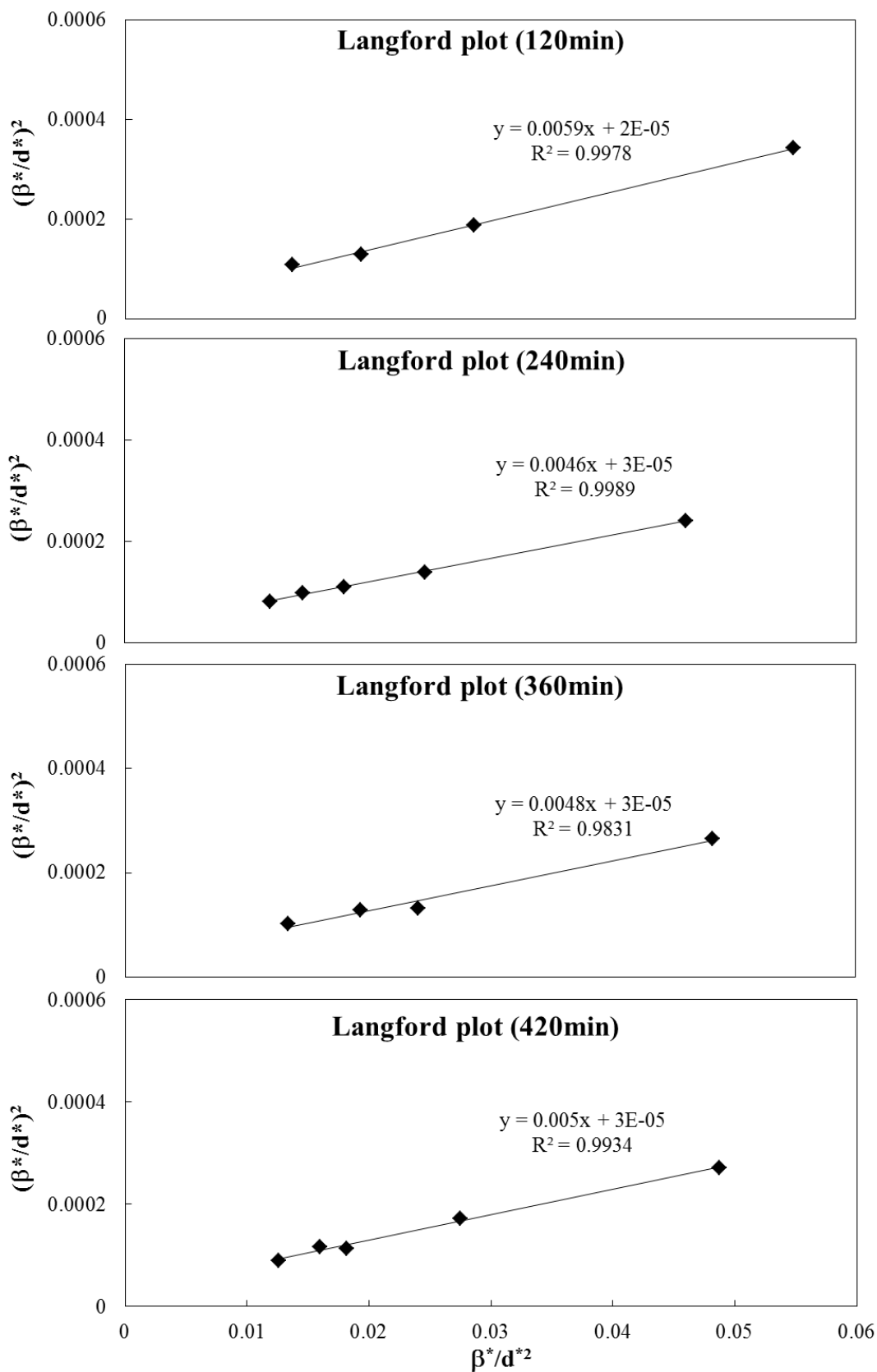
$$e_{rms} = \frac{\eta}{5} \quad (2)$$

نمایش β^* و d^* با توجه به معادله 1، که به نمودار ویلیامسون‌هال معروف می‌باشد، در شکل 3 نشان داده شده است. خطی بودن نمودار $(\beta^*/d^*)^2$ بر حسب β^*/d^* این امکان را فراهم می‌کند که با محاسبه شیب و عرض از مبدا نمودار، اندازه ذرات و کرنش شبکه را تعیین کرد.

در طرح‌های XRD به دست آمده، پهن بودن پیک‌ها مشاهده می‌شود. پهن شدن پیک‌های XRD می‌تواند در اثر کوچک شدن بلورها در حد نانومتری، کرنش شبکه و میکرو کرنش‌های باقی مانده باشد که تمام این موارد از اثرات قابل انتظار آسیاکاری پر انرژی می‌باشد. سهم اندازه ذرات و کرنش در پهنای کل را می‌توان با استفاده از روش پهنای کل برآورد کرد. بر اساس این روش بین اندازه کریستال‌ها (ε) و میانگین کرنش (η) رابطه زیر وجود خواهد داشت [27]:

$$\left(\frac{\beta^*}{d}\right) \approx \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\beta^*}{d^*}\right) + \left(\frac{\eta}{2}\right)^2 \quad (1)$$

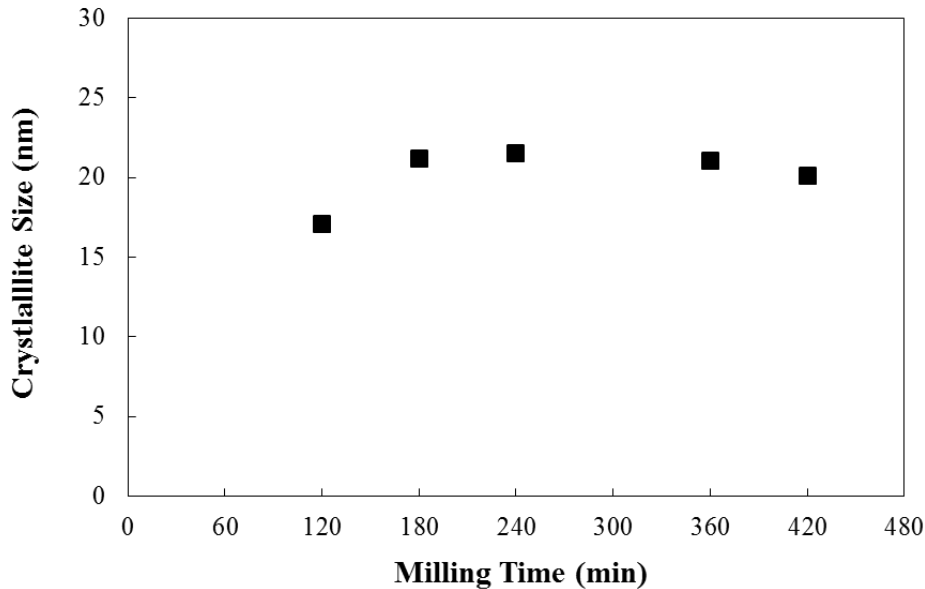
¹ - Root mean square



شکل 3- نمودار ویلیامسون هال برای پودرهای آسیا شده در زمان های گوناگون.

کریستال‌ها دیده می‌شود. افزایش اندازه کریستال‌ها با افزایش زمان آسیاکاری در سنتز مکانیکی اکسیدهای دیگری با ساختار پرووسکایت نیز مشاهده شده است [23].

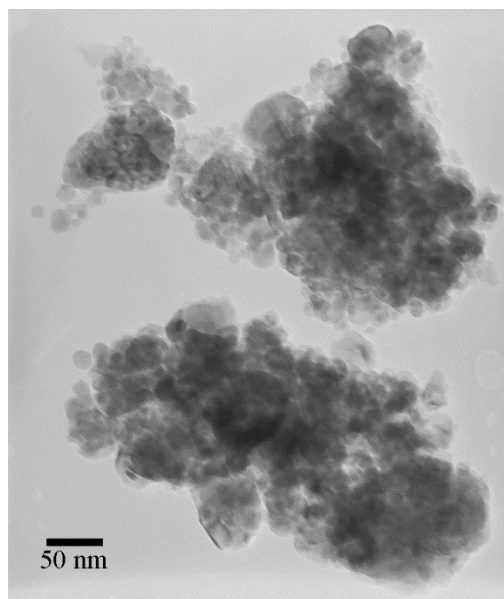
شکل 4 اندازه کریستال‌ها را بر حسب زمان آسیاکاری نشان می‌دهد. همان گونه که دیده می‌شود، با افزایش زمان آسیاکاری در ابتدا اندازه کریستال مقدار کمی افزایش یافته است و پس از آن مقدار کمی کاهش در اندازه



شکل 4- نمودار اندازه کریستالات‌ها بر حسب زمان آسیاکاری.

می‌تواند صرف کاهش اندازه ذرات گردد. میانگین اندازه کریستال‌ها در محدوده 15-25nm می‌باشد. این مقادیر با نتایج بدست آمده از تصاویر TEM تطابق خوبی نشان می‌دهد. تصویر TEM این پودر در شکل 5 نشان داده شده است. افزون بر این، تصویر TEM نشان می‌دهد که کریستال‌ها بیش‌تر کروی شکل هستند، هندسه‌ای که برای فرآیند ساخت بهتر سرامیک‌ها پیشنهاد شده است.

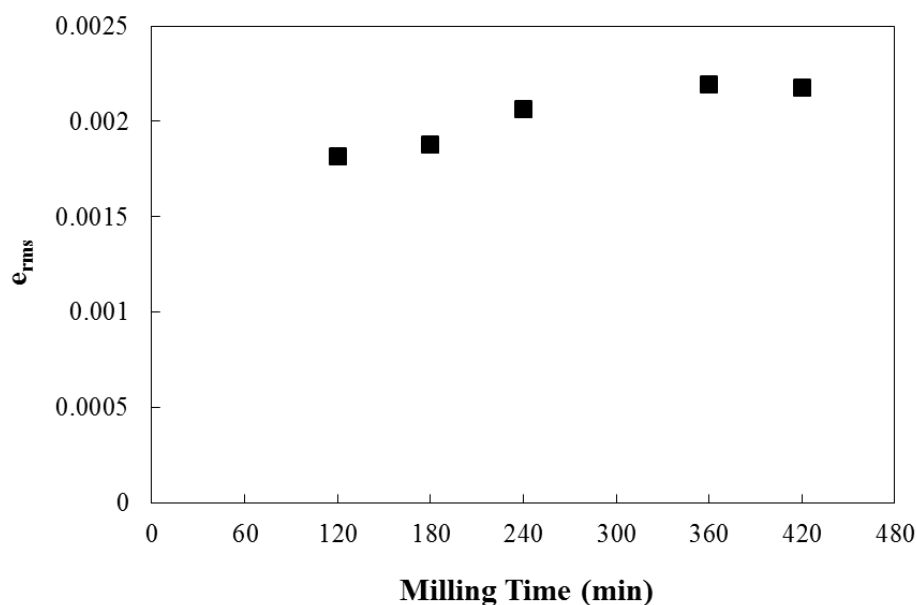
با مقایسه نتایج گزارش شده در شکل‌های 2 و 4 دیده می‌شود که کاهش در اندازه کریستال‌ها پس از پایان پیشرفت واکنش تشکیل فاز پرووسکایت اتفاق افتاده است. می‌توان گفت تا زمان پیشرفت واکنش تشکیل فاز پرووسکایت بیش‌تر انرژی آسیاکاری صرف انجام واکنش می‌شود و فاز مورد نظر تشکیل شده و رشد ذرات آن اتفاق می‌افتد. پس از متوقف شدن واکنش، انرژی آسیاکاری



شکل 5- تصویر TEM پودر پس از 420 دقیقه آسیاکاری.

ساختار اورتورومبیک کم تر می باشد [28]. می توان گفت کرنش ایجاد شده در اثر آسیاکاری، در ساختار مکعبی زیرکونات باریم به علت تقارن بالایش، راحت تر آزاد می شود.

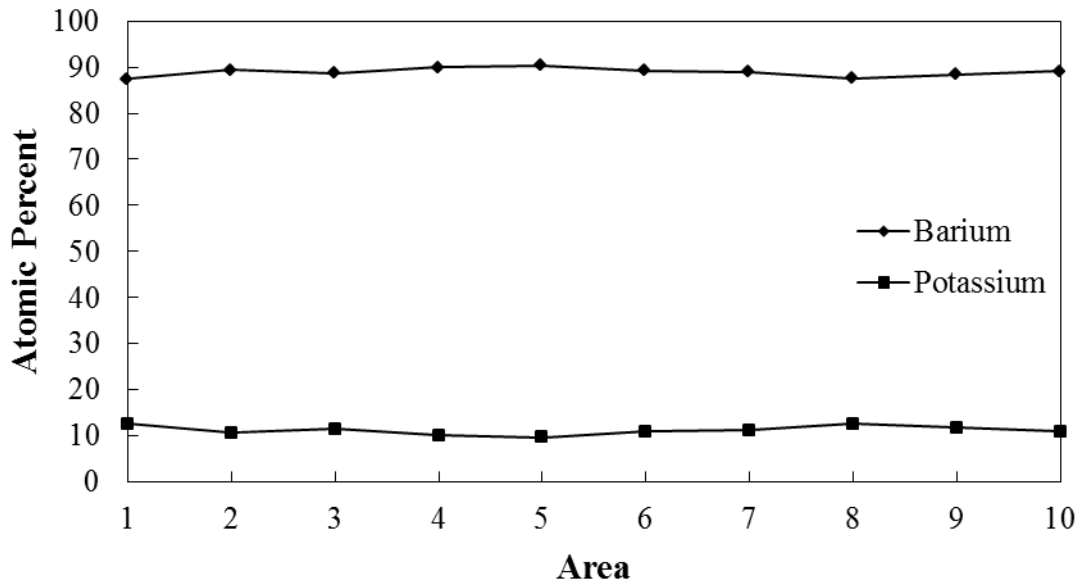
شکل 6 نیز تغییرات مقدار موثر کرنش را بر حسب زمان آسیاکاری نشان می دهد. مقدار کرنش تقریباً مستقل از زمان آسیاکاری و حدود 0/002 می باشد. این مقدار از مقادیر گزارش شده برای دیگر اکسیدهای پرووسکایت با



شکل 6- نمودار مقدار موثر کرنش بر حسب زمان آسیاکاری.

می‌شود، یکنواختی مناسبی در پودر تولید شده به روش سنتز مکانیکی وجود دارد.

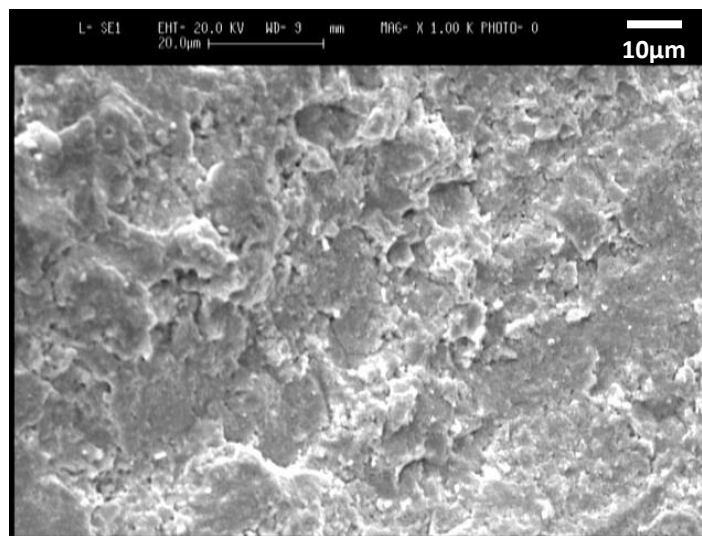
مقدار باریم و پتاسیم در 10 نقطه از دیسک خام تهیه شده از پودر تولیدی که با انجام آنالیز EDS بدست آمده، در شکل 7 گزارش شده است. همان گونه که مشاهده



شکل 7- مقدار باریم و پتاسیم در 10 نقطه از دیسک خام تهیه شده از پودر تولیدی.

ترکیبات بر پایه زیرکونات باریم $1600-1700^{\circ}C$ می‌باشد و این نشان دهنده موثر بودن این روش تولیدی بر کاهش دمای زینتریگ می‌باشد.

شکل 8 تصویر SEM دیسک تولید شده از پودر تولیدی را بعد از عملیات زینتریگ در دمای $1300^{\circ}C$ به مدت 5 ساعت نشان می‌دهد. دانسیته دیسک تولیدی که هم به روش ارشمیدس و هم با اندازه گیری جرم و حجم نمونه تعیین گردید، حدود 90 درصد دانسیته تئوری می‌باشد. این در حالی است که دمای رایج زینتر کردن



شکل 8- تصویر SEM پودر تولیدی پرس شده پس از زینتر شدن در دمای $1300^{\circ}C$ به مدت 5 ساعت.

مطالعات اولیه بر روی زینترینگ این ترکیب نشان می‌دهد که در دمای $1300^{\circ}C$ دانسیته حدود 90 درصد دانسیته تئوری قابل دستیابی است. این در حالی است که دمای رایج زینتر کردن ترکیبات بر پایه زیرکونات باریم $1600-1700^{\circ}C$ می‌باشد.

سپاسگزاری

از آنجا که بخشی از این پژوهش در گروه نانو تکنولوژی بخش مکانیک دانشگاه اویرو کشور پرتغال به انجام رسیده است، بدین وسیله از حمایت‌های افراد آن گروه بویژه دکتر فگ تشکر و قدردانی می‌گردد.

References

- 1-H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida and N. Maeda, "Proton Conduction in Sintered Oxides and Its Application to Steam Electrolysis for Hydrogen Production.", *Solid State Ionics*, Vol. 3-4, pp. 359-363, 1981.
- 2- H. Iwahara, H. Uchida, and N. Maeda, "High Temperature Fuel and Steam Electrolysis Cells Using Proton Conductive Solid Electrolytes.", *Journal of Power Sources*, Vol. 7, pp. 293-301, 1982.
- 3- H. Iwahara, "High Temperature Proton Conducting Oxides and Their Applications to Solid Electrolyte Fuel Cells and Steam Electrolyzer for Hydrogen Production.", *Solid State Ionics*, Vol. 28-30, pp. 573-578, 1988.
- 4- T. Kobayashi, K. Abe, Y. Ukyo, and H. Matsumoto, "Study on current efficiency of Steam Electrolysis Using a Partial Protonic Conductor $SrZr_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\alpha}$.", *Solid State Ionics*, Vol. 138, pp. 243-251, 2001.
- 5- K. D. Kreuer, S. Adams, W. Munch, A. Fuchs, U. Klock, and J. Maier, "Proton conducting Alkaline Earth Zirconates and Titanates for High Drain Electrochemical Applications.", *Solid State Ionics*, Vol. 145, pp. 295-306, 2001.

نتیجه گیری

آسیاکاری سیاره‌ای مواد اولیه پر اکسید باریم (BaO_2) ، اکسید زیرکونیوم (ZrO_2) و سوپر اکسید پتاسیم (KO_2) با سرعت 650rpm در محفظه زیرکونیایی سبب تولید ساختار پرووسکایت با ترکیب $Ba_{0.85}K_{0.15}ZrO_{3-\delta}$ با خلوص نسبتا بالایی در دمای محیط شده است.

کریستال‌های پودر تولیدی کروی شکل بوده و میانگین اندازه آن‌ها حدود 20nm می‌باشد. اندازه کریستال‌های محاسبه شده با استفاده از نتایج XRD تطابق خوبی با تصاویر TEM پودر تولیدی دارد. هم چنین، یکنواختی مناسبی در پودر تولیدی مشاهده می‌شود.

- 6- Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez and S. M. Haile, "High Total Proton Conductivity in Large-Grained Yttrium-Doped Barium Zirconate.", *Chemistry of Materials*, Vol. 21, pp.2755-2762, 2009.
- 7- زهرا شرافت و محمد حسین پایدار، "بررسی تاثیر افزودنی اکسید مس بر روند زینترینگ، ریز ساختار و هدایت پروتونی ترکیب زیرکونات باریم" مجله مواد نوین، جلد 1، شماره 4، صفحه 75، تابستان 1390.
- 8- H. Matsumoto, S. Okada, S. Hashimoto, K. Sasaki, R. Yamamoto, M. Enoki and T. Ishihara, "Hydrogen Separation from Syngas Using High-Temperature Proton Conductors", *Ionics*, Vol. 13, pp. 93-99, 2007.
- 9- S. Tao, and J.T.S. Irvine, "Conductivity studies of Dense Yttrium-Doped $BaZrO_3$ Sintered at $1325^{\circ}C$.", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 180, pp. 3493-3503, 2007.
- 10- J.S. Park, J.H. Lee, H.W. Lee, and B.K. Kim, "Low Temperature Sintering of $BaZrO_3$ -Based Proton Conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells.", *Solid State Ionics*, Vol. 181, pp. 163-167, 2010.
- 11- J. Brzezinska-Miecznik, K. Haberko, and M.M. Bucko, "Barium Zirconate Ceramic Powder Synthesis by the

- Coprecipitation– Calcination Technique.
",Materials Letters, Vol. 56, pp. 273-278, 2002.
- 12-F. Boschini, B. Robertz, A. Rulmont, and R. Cloots, "Preparation of nanosized Barium Zirconate Powder by Thermal Decomposition of Urea in an Aqueous Solution Containing Barium and Zirconium, and by Calcination of the Precipitate.", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 23, pp. 3035-3042, 2003.
- 13-M.D. Gonçalves and R. Muccillo, "Properties of Yttrium-Doped Barium Zirconate Ceramics Synthesized by the Oxidant-Peroxo Method.", Ceramics International, Vol. 40, pp. 911-917, 2014.
- 14- P. Babilo, and S.M. Haile, "Enhanced Sintering of Yttrium-Doped Barium Zirconate by Addition of ZnO.", Journal of American Ceramic Society, Vol. 88, pp. 2362-2368, 2005.
- 15- P. Babilo, T. Uda and S.M. Haile, "Processing of Yttrium-Doped barium zirconate for high proton Conductivity.", Journal of Materials Research, Vol. 22, pp. 1322-1330, 2007.
- 16- E. Fabbri, L. Bi, H. Tanaka, D. Pergolesi and E. Traversa, "Chemically Stable Pr and Y Co-Doped Barium Zirconate Electrolytes with High Proton Conductivity for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells.", Advanced Functional Materials, Vol. 21, pp. 158-166, 2011.
- 17- M.M. Bucko, and J. Oblakowski, "Preparation of BaZrO₃ Nanopowders by Spray Pyrolysis Method.", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, pp. 3625-3628, 2007.
- 18- P.A. Stuart, T. Unno, R. Ayres-Rocha, E.D. Jurado. and S.J. Skinner, "The Synthesis and Sintering Behaviour of BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} Powders Prepared by Spray Pyrolysis.", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 29, pp. 697-702, 2009.
- 19- H.J. Park, "Electrical Properties of the Protonic Conductor 1 mol% Y-Doped BaZrO_{3-δ}.", Journal of Solid State Electrochemistry, Vol. 15, pp. 2205-2211, 2011.
- 20- A. Magrez and T. Schober, "Preparation, sintering, and Water Incorporation of Proton Conducting Ba_{0.99}Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}: Comparison between Three Different Synthesis Techniques.", Solid State Ionics, Vol. 175, pp. 585-588, 2004.
- 21- G. Taglieri, M. Tersigni, P.L. Villa and C. Mondelli, "Synthesis by the Citrate Route and Characterisation of BaZrO₃, a High Tech Ceramic Oxide: Preliminary Results.", International Journal of Inorganic Materials, Vol. 1, pp. 103-110, 1999.
- 22- V.V. Zyryanov, V.A. Sadykov, N.F. Uvarov, G.M. Alikina, A.I. Lukashevich, S. Neophytides, and J.M. Criado, "Mechanosynthesis of Complex Oxides with Fluorite and Perovskite-Related Structures and Their Sintering into Nanocomposites with Mixed Ionic - Electronic Conductivity.", Solid State Ionics, Vol. 176, pp. 2813-2818, 2005.
- 23- P. Gonçalves, and F.M. Figueiredo, "Mechanosynthesis of La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO₃ Materials.", Solid State Ionics, Vol. 179, pp. 991-994, 2008.
- 24- A. Moure, A. Castro, J. Tartaj, and C. Moure, "Mechanosynthesis of perovskite LaGaO₃ and Its Effect on the Sintering of ceramics.", Ceramics International, Vol. 35, pp. 2659-2665, 2009.
- 25- I. Antunes, A. Brandao, F.M. Figueiredo, J.R. Frade, J. Gracio, and D.P. Fagg, "Mechano Synthesis of Nanopowders of the Proton-Conducting Electrolyte Material Ba(Zr,Y)O_{3-δ}.", Journal of Solid State Chemistry, Vol. 182, pp. 2149-2156, 2009.
- 26- M.J. Sayagues, J.M. Cordoba, and F.J. Gotor, "Room Temperature Mechano Synthesis of the La_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ} (0 ≤ x ≤ 1) System and Microstructural Study.",

Journal of Solid State Chemistry, Vol. 188, pp. 11-16, 2012.

27-J. I. Langford, Defect and Microstructure Analysis by Diffraction, in: P. Snyder, F. Fiala, H. Bunge (Eds.), in: IUCr Monographs on Crystallography, Vol. 10, Oxford Univ. Press, Oxford, pp. 59-81, 1999.

28- E. Rodriguez-Reyna, A. F. Fuentes, M. Maczka, J. Hanuza, K. Boulahya, and U. Amador, "Structural, Microstructural and Vibrational Characterization of Apatite-Type Lanthanum Silicates Prepared by Mechanical Milling.", Journal of Solid State Chemistry, Vol. 179, pp. 522-531, 2006.