

Т.Р. Татарчук, М.В. Мислін, І.Ю. Старко

## Модель механізму формування шпінельної структури в системі MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

На основі кристалоквазіхімічної моделі описано природу дефектів та механізм взаємодії оксидних фаз MgO та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> під час утворення стехіометричного магній алюмінату шпінельної структури. Розглянуто особливості структури шпінелі та діаграму фазового стану системи MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Описано типи власних точкових дефектів у шпінельному магній алюмінаті:

$V_{Mg}''$ ,  $V_{Al}'''$ ,  $V_O^{\bullet\bullet}$ ,  $Mg_i^{\bullet\bullet}$ ,  $Al_i^{\bullet\bullet\bullet}$ ,  $O_i''$ ,  $Mg'_{Al}$ ,  $Al^{\bullet}_{Mg}$ . Наведено реакції утворення чотирьох типів кристалоквазіхімічних домішкових кластерів на поверхні оксидних матриць:  $(Mg_{1-\alpha}^{\times} Al_{2/3\alpha}^{\bullet} V_{1/3\alpha}'' )_{Mg} O_O^{\times}$ ,  $(Mg_{1-\beta}^{\times} Al_{\beta}^{\bullet})_{Mg} (O^{\times})_O (O_{0,5\beta}'' )_i$ ,  $(Al_{2-2\gamma}^{\times} Mg'_{2\gamma})_{Al} (O_{3-\gamma}^{\times} V_{\gamma}^{\bullet\bullet})_O$ ,  $(Al_{2-2\delta}^{\times} Mg'_{2\delta})_{Al} (Mg_{\delta}^{\bullet\bullet})_i (O_3^{\times})_O$ , та їх взаємодію між собою з утворенням стехіометричного MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Спостерігається утворення катйонних та аніонних вакансій, вкорінених атомів Магнію або Оксигену. Кристалоквазіхімічне моделювання поверхневих взаємодій між оксидами магнію та алюмінію дозволяє простежити формування шпінельної структури за участю антиструктур матриці та приведених до відповідного стехіометричного вигляду оксидів.

**Ключові слова:** магній алюмінат, шпінель, дефект, вакансія, кристалоквазіхімія.

T.R. Tatarchuk, M.V. Myslin, I.Yu. Starko

## The Model of the Formation Mechanism of the Spinel Structure in the System MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

On the bases of crystalloquasichemical model the nature of the defects and the mechanism of interaction of oxide phases MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during the formation of stoichiometric magnesium aluminate spinel structure was described. The spinel structure and phase diagram of the system MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was considered. There are eight inque intrinsic defect species found in magnesium aluminate spinel, these are the:

$V_{Mg}''$ ,  $V_{Al}'''$ ,  $V_O^{\bullet\bullet}$ ,  $Mg_i^{\bullet\bullet}$ ,  $Al_i^{\bullet\bullet\bullet}$ ,  $O_i''$ ,  $Mg'_{Al}$ ,  $Al^{\bullet}_{Mg}$ , all of which can be formed by one of the Schottky, Frenkel or antisite disorder processes. Shows the reaction of the four types of impurity clusters on the surface of oxide matrices:  $(Mg_{1-\alpha}^{\times} Al_{2/3\alpha}^{\bullet} V_{1/3\alpha}'' )_{Mg} O_O^{\times}$ ,  $(Mg_{1-\beta}^{\times} Al_{\beta}^{\bullet})_{Mg} (O^{\times})_O (O_{0,5\beta}'' )_i$ ,  $(Al_{2-2\gamma}^{\times} Mg'_{2\gamma})_{Al} (O_{3-\gamma}^{\times} V_{\gamma}^{\bullet\bullet})_O$ ,  $(Al_{2-2\delta}^{\times} Mg'_{2\delta})_{Al} (Mg_{\delta}^{\bullet\bullet})_i (O_3^{\times})_O$  and their interaction with each other to form a defect-free MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The formation of cation and anion vacancies and implanted magnesium atom or oxygen was observed. Crystalloquasichemical modeling of surface interactions between magnesium and aluminum oxide can trace the formation of the spinel structure with the participation of antistructure and reduced to form the corresponding stoichiometric oxides.

**Key words:** magnesium aluminate, spinel, defect, vacancy, crystalloquasichemistry.

*Стаття постуила до редакції 05.09.2013; прийнята до друку 30.09.2013.*

## Вступ

Магній алюмінат  $MgAl_2O_4$  є адекватною моделлю неорганічного координаційного полімеру, якому присвячено численний ряд експериментальних і теоретичних досліджень [1-12]. Матеріали на основі алюмомагнієвої шпінелі мають високі механічні, оптичні, вогнетривкі властивості, хімічну стійкість до агресивних середовищ. Перспективним є використання  $MgAl_2O_4$  в якості носія катализатора, інертної матриці в ядерному паливі, ізоляційного матеріалу для магнітних котушок. Високі експлуатаційні характеристики матеріалів на основі сполук зі структурою шпінелі визначили значний інтерес до досліджень, пов'язаних із розробкою методів і визначення режимів синтезу шпінельних фаз різного складу. При цьому актуальними залишаються дослідження дефектної структури та транспортних процесів під час утворення стехіометричної шпінелі, що, у свою чергу, впливає на її фізико-хімічні властивості.

## I. Теоретична частина

### 1.1. Структура шпінелі та фазовий стан.

Магній алюмінат є першим представником групи шпінелі, яка має загальну формулу  $AB_2X_4$ , де А і В – дво- та тривалентний катіони, а Х – аніон відповідно. У структурі  $MgAl_2O_4$  всі катіони  $Mg^{2+}$  розташовуються в тетраедричних позиціях (А), а всі катіони  $Al^{3+}$  – в октаедричних позиціях (В). При цьому шпінель має нормальну структуру (рис. 1) [13].

Сировиною для виробництва шпінелідних виробів є речовини, які містять  $Al_2O_3$  та  $MgO$ . Діаграма рівновагового стану системи  $MgO - Al_2O_3$  показана на рис. 2 [14].

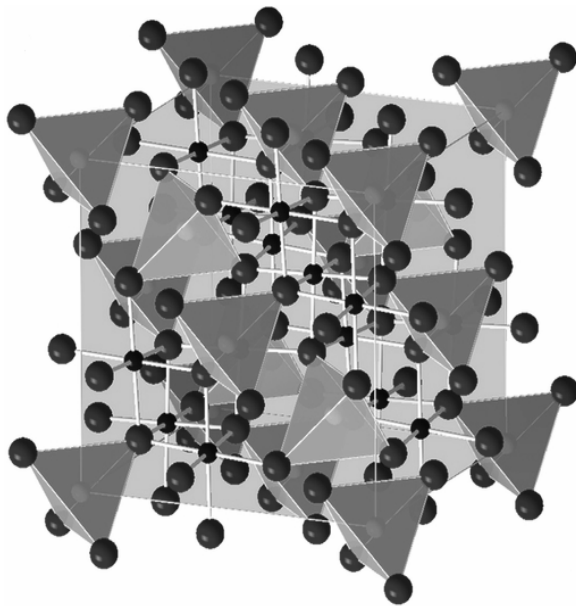


Рис. 1. Структура шпінелі (● –  $Me^{+2}$ ; ● –  $Me^{+3}$ ; ● –  $O^{2-}$ ) [13].

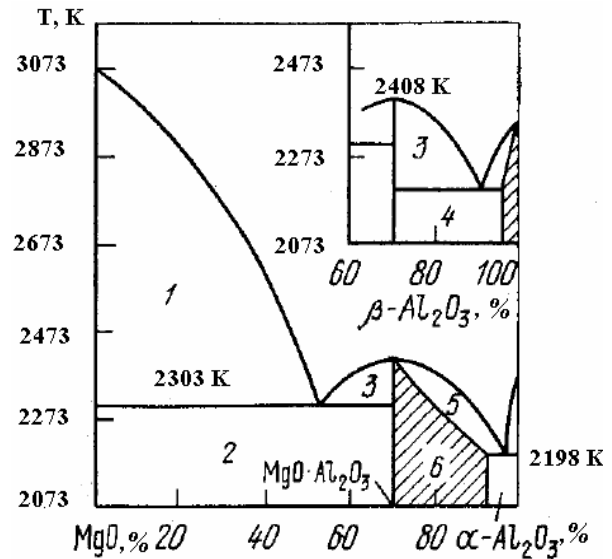


Рис. 2. Діаграма фазового стану системи  $MgO - Al_2O_3$ : 1 – периклаз + рідка фаза; 2 – периклаз ( $MgO$ ) + шпінель ( $MgAl_2O_4$ ); 3 – шпінель + рідка фаза; 4 – твердий розчин шпінелі; 5 – твердий розчин шпінелі + рідка фаза; 6 – твердий розчин шпінелі [14].

З рис. 2 видно, що магнезіальна шпінель є єдиною стабільною сполукою в системі  $MgO - Al_2O_3$ , яка утворює тверді розчини з надлишком  $Al_2O_3$  і в меншій мірі з  $MgO$ . Ця шпінель також утворює тверді розчини у периклазі. Відсутність легкотопких евтектик у системі  $MgO - Al_2O_3$  обумовлює її виняткове значення для технології вогнетривких матеріалів. Температура топлення магнезіальної шпінелі в ділянці  $\alpha-Al_2O_3$  складає 2508 К. Загальні властивості сполук шпінельної групи наведені в табл. 1.

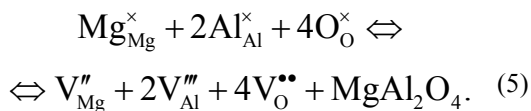
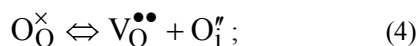
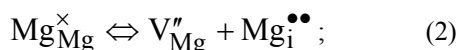
Таблиця 1  
Загальні властивості шпінелі

Показник	$MgAl_2O_4$
Вміст основних компонентів, %	$MgO - 28,3$ $Al_2O_3 - 71,7$
Молекулярна маса, кг/моль	142,2
Густина, кг/м <sup>3</sup>	3580
Параметр чарунки, нм	0,8066
Коефіцієнт заломлення	1,715
Твердість за Моосом	8,0
Температура топлення, К	2408
Коефіцієнт термічного розширення за 1123 К, $10^{-6} K^{-1}$	0,662

Відомо, що більшість хімічних властивостей матеріалів, їх реакційна здатність, каталітична активність визначаються дефектами того чи іншого типу, які властиві всім без винятку твердим тілам. Для позначення точкових дефектів зручно користуватися символікою, запропонованою Вінком та Крегером [15]: прописною літерою позначають тип дефекту, а нижнім індексом – кристалографічну позицію, в якій він знаходиться. Відповідно до цього для елементарного кристалу, який складається із атомів А, використовуються наступні символи:  $A_A$  – позначає атом А, який займає регулярний вузол;  $A_i$  – атом А у міжвузлі;  $V_A$  – вакансія в А-вузлі;  $V_i$  – вільне міжвузля.

У хімії твердого тіла широко використовують поняття *ефективного заряду*, який позначається  $\times$ , тобто заряду атомів чи вакансій по відношенню до нормальних складових ґратки стехіометричної сполуки. Ефективний заряд нормальних складових стехіометричного кристалу незалежно від характеру хімічного зв'язку приймається рівним нулю. Під час складання рівнянь дефектоутворення, які називаються *квазіхімічними*, потрібно дотримуватись закону збереження маси та заряду (в тому числі ефективного) та не порушувати фіксованого співвідношення між числом різних вузлів ґратки, властивого даній кристалічній ґратці.

У шпінельному магній алюмініаті знайдено вісім видів власних дефектів:  $V_{Mg}^{\times}$ ,  $V_{Al}^{\times}$ ,  $V_O^{\bullet\bullet}$ ,  $Mg_i^{\bullet\bullet}$ ,  $Al_i^{\bullet\bullet\bullet}$ ,  $O_i^{\bullet}$ ,  $Mg'_{Al}$ ,  $Al^{\bullet}_{Mg}$ . Це або дефекти за Шотткі, або ж дефекти за Френкелем, або ж дефекти, які утворились за антиструктурним механізмом (рівняння 1 – 5, табл. 2) [16]:



## 1.2. Кристалоквазіхімічна модель дефектних оксидних підсистем.

Відомо, що будь-яка хімічна взаємодія є результатом атомних, йонних чи молекулярних зіткнень, які безперешкодно відбуваються в газових та рідких системах [17]. У твердофазних системах реакційна зона локалізована на границі поділу фаз, яка енергетично неоднорідна та містить активні центри, які виступають у ролі ініціаторів реакції. Одним з основних методів дослідження дефектного стану, нестехіометрії та механізму перетворень шпінельних сполук є кристалоквазіхімічний метод [18], який базується на інформації про кристалічну будову речовини.

Таблиця 2  
Енергія утворення різних типів дефектів у шпінельному  $MgAl_2O_4$

Дефекти	Енергія дефектів (з оточенням)/ еВ	Енергія дефектів (без оточення)/ еВ
$V^{\bullet\bullet}_{Mg}$	26,70	28,09
$V^{\bullet\bullet\bullet}_{Al}$	56,48	57,00
$V^{\bullet\bullet}_O$	25,00	25,48
$Mg_i^{\bullet\bullet}$	-15,30	-15,23
$Mg_i^{\bullet\bullet} - V^{\bullet\bullet}_{Mg} - Mg_i^{\bullet\bullet}$	-15,87	-15,71
$Al_i^{\bullet\bullet\bullet}$	-41,86	-40,97
$Al_i^{\bullet\bullet\bullet} - V^{\bullet\bullet}_{Mg} - Mg_i^{\bullet\bullet}$	-42,78	-41,91
$O_i^{\bullet}$	-13,04	-10,08
$O_i^{\bullet} - V^{\bullet\bullet}_O - O_i^{\bullet}$	-14,01	-13,00
$Mg'_{Al}$	29,98	29,94
$Al^{\bullet}_{Mg}$	-28,53	28,40

Метод кристалоквазіхімії передбачає резонанс кристалохімічної структури із антиструктурою шпінелі  $V^{\times}_A [V^{\times}_2]_B (V_4^{\bullet\bullet})_O$ , а також те, що йони  $Mg^{2+}$  мають високу спорідненість до тетраедричних позицій, а йони  $Al^{3+}$  розміщуються в октаедричних позиціях. Виходячи з цих міркувань, кристалоквазіхімічна формула магній – алюмінієвої шпінелі запишеться так:  $Mg^{\times}_A [Al^{\times}_2]_B (O_4^{\times})_O$ . Тут і далі хрестик ( $\times$ ) означає відносний нульовий ефективний заряд, крапка ( $\bullet$ ) і штрих ( $'$ ) – позитивний і негативний заряди (надлишкові) відповідно; кристалохімічна вакансія позначається квадратиком ( $\square$ ), а квазіхімічна – літерою V. Кристалоквазіхімічний склад, на відміну від кристалохімічного, дає нову важливу інформацію: дані про хімічні первні та вакансії, донорів і акцепторів, а також їх кристалографічні позиції, а це значною мірою визначає фізичні (магнітні, електричні, оптичні) та хімічні властивості матеріалів.

## II. Кристалоквазіхімічні рівняння утворення стехіометричного магній алюмініату

Відповідно до рівняння реакції утворення  $Mg - Al$  шпінелі відбувається взаємодія  $MgO$  та  $Al_2O_3$ , в результаті якої утворюється шпінельна фаза,

тобто створюється послідовність шарів  $MgO | MgAl_2O_4 | Al_2O_3$ .

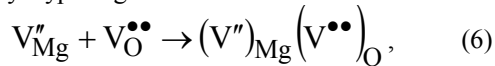
Коли розглядати процеси на поверхні  $MgO$  (матриця), тоді  $Al_2O_3$  буде виступати домішкою і в результаті утворюватиметься дефектна фаза магній оксиду. Коли ж розглядати процеси на поверхні  $Al_2O_3$  (матриця), тоді  $MgO$  – домішка, внаслідок чого утворюється дефектна фаза алюміній оксиду. Взаємодія дефектних фаз призводить до утворення магній алюмінату.

Розглянемо детальніше вищезгадані процеси з позицій кристалоквазіхімії.

## 2.1. Процеси, які відбуваються на поверхні $MgO$ .

### 2.1.1. Стехіометрія за аніоном.

Для отримання кристалоквазіхімічної формули сполук необхідно провести накладання (*суперпозицію*) кристалохімічної структури з антиструктурою. Антиструктура являє собою кристалічний вакуум, тобто вільні вакансії, які залишаються після того, як катіони та аніони покинуть свої позиції. Їх кількість еквівалентна кількості металу й аніону в матриці. Якщо катіон вважати за позитивно заряджену частинку, то вакансію слід вважати античастинкою. Якщо катіон має заряд “+”, то вакансія завжди буде мати заряд “-”. Аналогічно й у випадку аніонної вакансії. Антиструктура  $MgO$ :

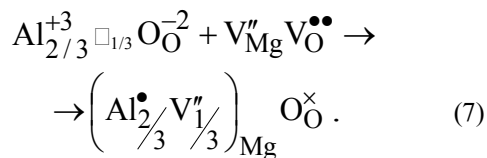


де  $V_{Mg}''$  – катіонна вакансія;

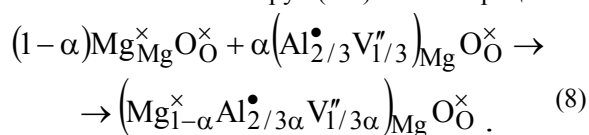
$V_O^{\bullet\bullet}$  – аніонна вакансія;

$(V'')_{Mg} (V^{\bullet\bullet})_O$  – антиструктура матриці (індекси внизу означають позиції, в яких розташовані дані атоми).

У випадку стехіометрії за аніоном необхідно, щоби кількість атомів Оксигену в  $Al_2O_3$  відповідала кількості атомів Оксигену в  $MgO$ , а тому необхідно взяти  $1/3 Al_2O_3$  або  $Al_{2/3}^{+3} O_{1/3}^{-2}$ . Метод кристалоквазіхімії полягає в тому, щоби провести накладання антиструктури матриці зі структурою домішки:



Тоді отримаємо кристалоквазіхімічний кластер з типом дефектів – катіонні вакансії. Для отримання оксиду з аналогічним типом дефектів візьмемо  $\alpha$  моль кластеру і  $(1-\alpha)$  моль матриці:

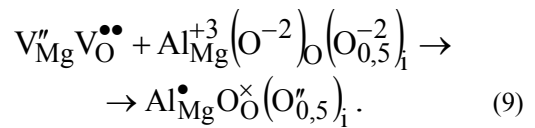


Отже, під час введення  $Al_2O_3$  йони  $Al^{3+}$  займають вузли, які належать йонам  $Mg^{2+}$ , тим самим утворюючи дефекти  $Al_{Mg}^{\bullet}$ . Їх позитивний заряд

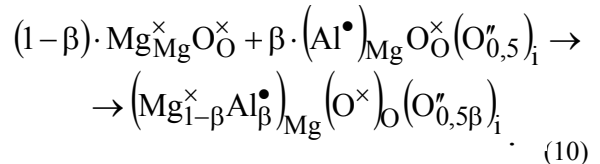
компенсується негативним зарядом катіонних вакансій у позиції Магнію. У результаті отримуємо дефектний магній оксид з катіонними вакансіями та електронними дефектами.

### 2.1.2. Стехіометрія за катіоном.

У цьому випадку необхідно взяти  $1/2 Al_2O_3$  або  $Al_{Mg}^{+3} (O^{-2})_O (O_{0,5}^{-2})_i$ , де  $(O_{0,5}^{-2})_i$  – вкорінені атоми Оксигену. Під час суміщення антиструктури зі стехіометричним за металом алюміній оксидом одержимо:



Оскільки матриця з кластером повинні разом складати 1 моль, то беремо для отримання магній оксиду  $\beta$  моль кластеру і  $1-\beta$  моль матриці:

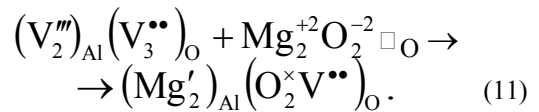


Відповідно утворюється магній оксид із дефектами вкорінений оксиген  $O''_i$  та електронними дефектами в підгратці магнію.

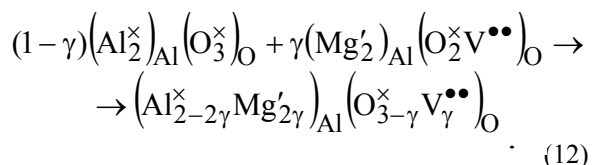
## 2.2. Процеси, які відбуваються на поверхні $Al_2O_3$ .

### 2.2.1. Стехіометрія за катіоном.

У даному випадку матрицею виступатиме алюміній оксид, а його антиструктура –  $(V_2''')_{Al} (V_3^{\bullet\bullet})_O$ . Стехіометричний за металом  $MgO$  матиме вигляд  $Mg_2O_2$ . При резонансі утвориться кластер із аніонними вакансіями:

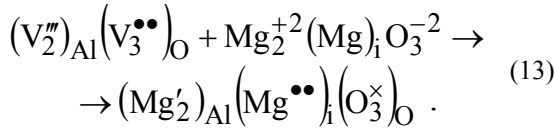


Під час сполучення  $\gamma$  моль кластеру з  $(1-\gamma)$  моль матриці, отримаємо 1 моль оксиду з аніонними вакансіями та атомами  $Mg$  в підгратці  $Al$ :

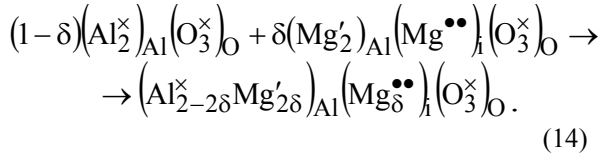


### 2.2.2. Стехіометрія за аніоном.

Стехіометричний за Оксигеном магній оксид матиме вигляд  $Mg_3O_3$ , тоді, за його суперпозицією з антиструктурою матриці, отримаємо відповідний кластер:



Для отримання 1 моль оксиду з природою дефекту типу вкоріненний метал, беремо  $\delta$  моль кластеру і  $(1 - \delta)$  моль матриці:



У результаті утворюється алюміній оксид із дефектами вкорінені атоми Mg та електронними дефектами в підгратці алюмінію.

Таким чином, на основі антиструктурної моделі спрогнозовано природу точкових дефектів під час утворення дефектних оксидів на межі поділу MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 3).

Із табл. 3 видно, що під час реакції на поверхні магній оксиду можливе утворення дефектної фази з катйонними вакансіями та вкоріненим аніоном, а процеси на поверхні алюміній оксиду супроводжуються утворенням дефектної фази з аніонними вакансіями та вкоріненим магнієм (табл. 4).

Таблиця 3

Типи дефектів у стехіометричному магній алюмініаті

Матриця	Домішка	Стехіометрія за катйоном	Стехіометрія за аніоном
MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>Mg</sub> <sup>•</sup> та O <sub>i</sub> <sup>''</sup>	Al <sub>Mg</sub> <sup>•</sup> та V <sub>Mg</sub> <sup>''</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Mg <sub>Al}</sub> <sup>'</sup> та V <sub>O</sub> <sup>••</sup>	Mg <sub>Al}</sub> <sup>'</sup> та Mg <sub>i</sub> <sup>••</sup>

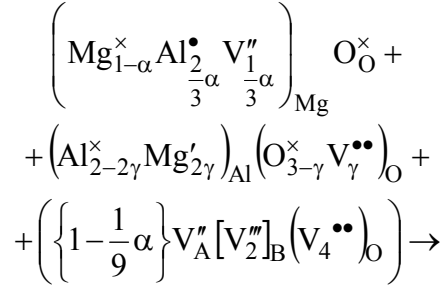
Таблиця 4

Типи дефектних оксидних фаз на поверхнях MgO та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Матриця	Домішка	Кристалоквазіхімічний кластер (дефектна оксидна фаза)	Позначення кластеру
MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$(Mg_{1-\alpha}^{\times} Al_{2/3\alpha}^{\bullet} V_{1/3\alpha}^{\prime\prime})_{Mg} O^{\times}_O$	(I)
		$(Mg_{1-\beta}^{\times} Al_{\beta}^{\bullet})_{Mg} (O^{\times})_O (O_{0,5\beta}^{\prime\prime})_i$	(II)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	$(Al_{2-2\gamma}^{\times} Mg'_{2\gamma})_{Al} (O_{3-\gamma}^{\times} V_{\gamma}^{\prime\prime})_O$	(III)
		$(Al_{2-2\delta}^{\times} Mg'_{2\delta})_{Al} (Mg_{\delta}^{\bullet\bullet})_i (O_3^{\times})_O$	(IV)

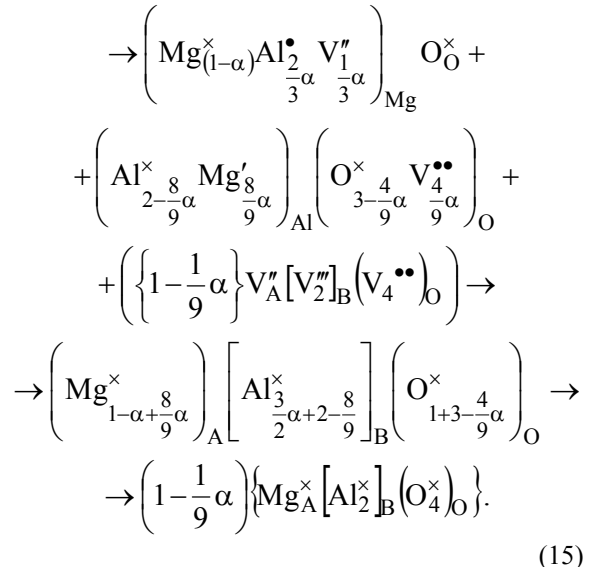
### 2.3. Механізм формування шпінельної структури магній алюмініату.

Внаслідок взаємодії кластерів (I) – (IV) дефектних оксидних фаз (табл. 4) проходять реакції утворення шпінельного магній алюмініату. Зокрема, кластер (I) з катйонними вакансіями взаємодіє з кластером (III) із аніонними вакансіями за схемою:

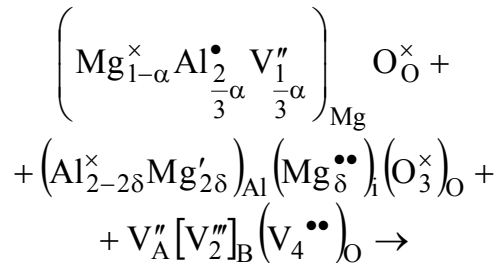


(якщо  $\gamma$  замінити на  $\alpha$  за умови, що на один атом Магнію в алюмініаті припадає два атоми Алюмінію, то  $1 - \alpha + 2\gamma = \left( \frac{2}{3}\alpha + 2 - 2\gamma \right) / 2$ ;  $\gamma = \frac{4}{9}\alpha$ ),

тоді схему процесу взаємодії продовжимо так:

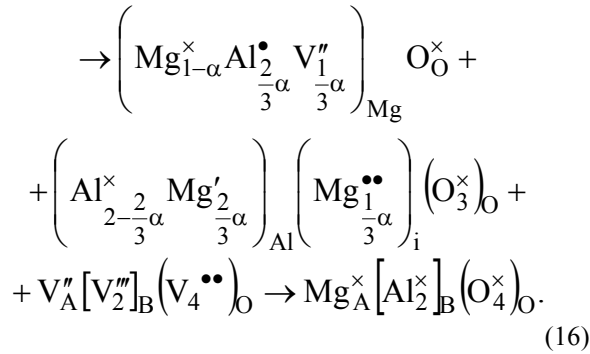


Взаємодія дефектних фаз оксидів з катйонними вакансіями (I) і вкоріненим магнієм (IV) запишеться наступним чином:

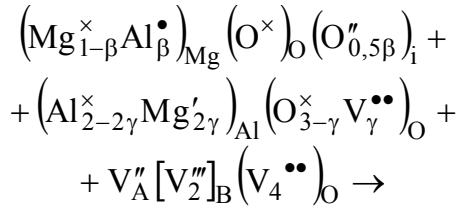


(після запису  $1 - \alpha + 2\delta + \delta = \frac{1}{3}\alpha - 1 - \delta$ ;  $\delta = \frac{1}{3}\alpha$ )

схему механізму взаємодії запишемо так:

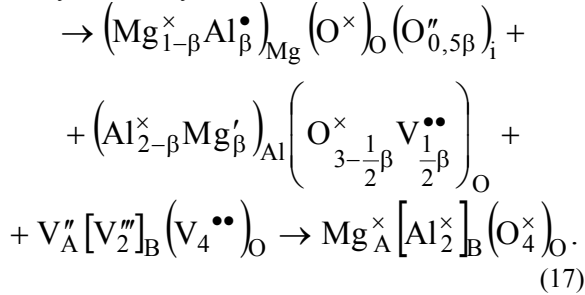


Взаємодія оксидів з вкоріненим аніоном (II) і аніонними вакансіями (III) виглядатиме за такою схемою:

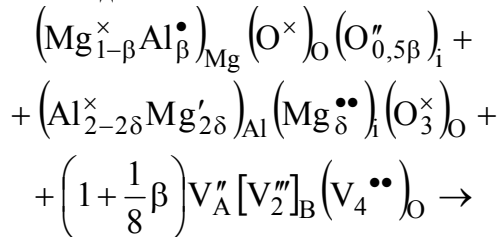


(після запису  $1-\beta+2\gamma = \frac{1}{2}\beta = 1-1\gamma$ ;  $\gamma = \frac{1}{2}\beta$ )

схему механізму взаємодії запишемо так:

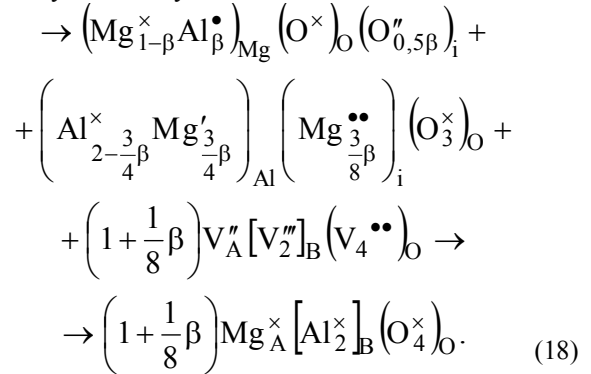


Взаємодія дефектних оксидів із вкоріненим аніоном (II) та вкоріненим магнієм (IV) матиме такий вигляд:



(після запису  $1-\beta+2\delta+\delta = \frac{1}{2}\beta+1-\delta$ ;  $\delta = \frac{3}{8}\beta$ )

схему механізму взаємодії запишемо так:



В усіх випадках внаслідок взаємодії дефектних фаз оксидів утворюється бездефектний шпінельний магній алюмінат стехіометричного складу  $\text{Mg}_{\text{A}}^{\times} [\text{Al}_2^{\times}]_{\text{B}} \left( \text{O}_4^{\times} \right)_O$ .

## Висновки

**1. Вперше на основі кристалоквазіхімічної моделі розглянуто механізм утворення стехіометричного бездефектного магній алюмінату, а також поверхневі явища, які відбуваються на межі розподілу фаз  $\text{MgO} | \text{Mg}_{\text{A}}^{\times} [\text{Al}_2^{\times}]_{\text{B}} \left( \text{O}_4^{\times} \right)_O | \text{Al}_2\text{O}_3$ .**

**2. Встановлено природу дефектів в оксидах магнію і алюмінію та описано кристалоквазіструктурний механізм утворення стехіометричного магній алюмінату через взаємодію дефектних фаз оксидів магнію та алюмінію.**

**3. Застосування квазіструктурної методики дає можливість набагато глибше пояснити механізм одержання шпінельного магнієвого алюмінату, що можна використати під час прогнозування його властивостей, зокрема при цілеспрямованому введенні донорних та акцепторних домішок металоксидів.**

**4. У науковий обіг введено нову модель механізму формування шпінельної структури в системі  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ .**

## Література

1. J.A. Ball, M. Pirzada, R.W. Grimes, M.O. Zacate, D.W. Price, B.P. Uberuaga, Journal of Physics: Condensed Matter, 17 (48), 7621 (2005).
2. F.F.Canova, A.S. Foster, M.K. Rasmussen, K. Meinander, F. Besenbacher, J.V. Lauritsen, Nanotechnology, 23 (13), 325703 (2012).
3. H. Kojitani, A. Enomoto, S. Tsukamoto, M. Akaogi, H. Miura, H. Yusa, Journal of Physics: Conference Series, 215 (4), 012098 (2010).
4. H. Fan, M. Knez, R. Scholz, K. Nielsch, E. Pippel, D. Hesse, U. Goësele, M. Zacharias, Nanotechnology, 17, 5157 (2006).
5. Е.Г. Ледовская, С.В. Габелков, Л.М. Литвиненко, Д.С. Логвинков, А.Г. Миронова, М.А. Одейчук, Н.С. Полтавцев, Р.В. Тарасов, Вопросы атомной науки и техники, 15 (1), 160 (2006).
6. R.A. Fregola, F. Bosi, H. Skogby, Periodico di Mineralogia, 80 (1), 27 (2011).

7. J. Shou-Yong, L. Li-Bin, H. Ning-Kang, Z. Jin, L. Yong, Journal of Materials Science Letters, 19, 225 (2000).
8. Г.И. Бельх, В.Т. Грицына, Л.В. Удалова, Вопросы атомной науки и техники, 85 (3), 101 (2004).
9. Z. Ding, M. Zhang, J. Han, Bulg. J. Phys., 30, 152 (2003).
10. C. Păcurariua, I. Lazăua, Z. Ecsedia, R. Lazăua, P. Barvinschib, G. Mărgineanc, Journal of the European Ceramic Society, 27 (2–3), 707 (2007).
11. A. Saberria, F. Golestani-Fardb, M. Willert-Poradaa, Z. Negahdaria, C. Liebscher, B. Gosslerd, Ceramics International, 35 (3), 933 (2009).
12. K. Prabhakaran, D.S. Patil, R. Dayal, N.M. Gokhale, S.C. Sharma, Materials Research Bulletin, 44 (3), 613 (2009).
13. З.З. Зиман, Основи структурної кристалографії (Харків, ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2008).
14. Икамура Я, Огнеупоры и их применение (Москва, Металлургия, 1984).
15. Ф. Крегер, Химия несовершенных кристаллов (Москва, Мир, 1969).
16. M. Leslie, "Technical report," Uk Science and Engineering Research Council - Daresbury Laboratory, Warrington (UK), 1982.
17. Ю.Д. Третьяков, В.И. Пуляев, Введение в химию твердофазных материалов (Москва, Наука, 2006).
18. С.С. Лисняк, Неорганические материалы, 28 (9), 1913 (1992).

**Татарчук Тетяна Романівна** – кандидат хімічних наук, доцент, член-кореспондент Академії технологічних наук України, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

**Мислін Мар'яна Вікторівна** – студентка 4 курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.

**Старко Ірина Юрійвна** – студентка 3 курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.