УДК 548.4

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

# Використання системи характеристичних йонно-атомних відстаней для розрахунку кристалохімічних параметрів шпінельних сполук Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

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

Введення йону Ni<sup>2+</sup> у безбарвну матрицю MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> призводить до утворення твердих розчинів зі шпінельною структурою, яка характеризується розподілом катйонів між двома типами підграткок – тетраедричною та октаедричною. Йони Ni<sup>2+</sup> розміщуються у А-позиціях, у результаті чого утворені тверді розчини мають нормальну (звичайну) структуру  $\left(Mg_{l-x}^{+2}Ni_x^{+2}\right)_A \left[Al_2^{+3}\right]_B \left(O_4^{-2}\right)_O$ . Синтез твердих розчинів шпінелей  $Mg_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4$  (де x = 0...1 з кроком 0,1) проведено методом гідрокарбонатного співосадження подвійних солей. Розраховано кристалохімічні параметри кристалічної гратки, використовуючи систему характеристичних йонно-атомних відстаней: параметр чарунки (*a*), ефективні відстані катйон-анйон у тетраедричних (*a*) та октаедричних ( $\beta$ ) підгратках оксидної шпінелі, анйонний параметер (*u*), об'єм (V) та X-проміневу густину ( $\rho_{XRD}$ ) елементарної чарунки, кути хімічного зв'язку  $\angle AOB$  та  $\angle BOB$ .

Ключові слова: магній алюмінат, нікол алюмінат, шпінель, співосадження, анйонний параметр.

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

# Using the Characteristic Ion-Atomic Distances to Calculate the Crystallochemical Parameters of Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Compounds

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

The introduction Ni<sup>2+</sup> ion in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> colorless matrix leads to the formation of solid solutions with spinel structure, which is characterized by the distribution of cations between the two types sublattices - tetrahedral and octahedral. Ni<sup>2+</sup> ions located in A-positions, resulting in a formed solid solutions have a normal (conventional) structure. The spinel solid solution Mg<sub>(1-x)</sub> Ni<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (where x = 0 ... 1 with step by 0.1) was synthesized by co-precipitation method. Calculated crystal lattice parameters, using a system of characteristic ion-atomic distances: the cell parameter (*a*), effective cation-anion distances in tetrahedral ( $\alpha$ ) and octahedral ( $\beta$ ) sublattices oxide spinel, anionic parameter (*u*), volume (*V*) and density ( $\rho_{xRD}$ ) unit cell, the chemical bond angles *AOB* and *BOB*.

Key words: magnesium aluminate, nickel aluminate, spinel, co-precipitation, anion parameter.

Стаття поступила до редакції 05.09.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

## Вступ

Каталізатори та пігменти шпінельного типу знайшли широке застосування у промисловості, оскільки характеризуються стабільністю своїх властивостей під впливом різноманітних чинників. У якості активних компонентів каталізаторів використовують найбільш активні оксиди та оксидні сполуки перехідних металів, але змішані оксиди із шпінельною структурою мають перевагу над індивідуальними речовинами. Зокрема, ніколалюмінатна шпінель (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) використовується як носій каталізаторів через його стабільність, стійкість до дії кислот і лугів, і високу температуру топлення. Проте, в основному, для синтезу таких каталізаторів та пігментів використовують високотемпературні процеси спікання, тобто твердофазний синтез. Тому актуальним є пошук методу синтезу, який дозволив би знизити температуру отримання і, водночас, зберегти, а іноді й покращити, колірні властивості шпінельних пігментів [1-5].

Останнім часом зріс інтерес до нікол алюмінату як твердого носія каталізатора ніколу для дегідрохлорування 1,2,4-трихлорбензену в газовій фазі. Дана шпінель може бути використана як каталітична система реакцій гідрування в підготовці більш стійких відновлених каталізаторів [6-8]. Під час перетворення Ni/Al шаруватих подвійних гідроксидів в Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і Ni/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> одержано композити, які знайшли застосування в якості каталізаторів перетворення газів, багатих на СО, у метан [9-10]. Також було досліджено вплив температури відпалу на каталітичну активність і стабільність Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізаторів сухого риформінґу CH<sub>4</sub>. Синтез каталізаторів такого типу потребує контроль однорідності й чистоти продукту, обробку за нижчої температури, і контроль розмірів, форми та розподілу керамічних частинок. Крім того, хімічні методи часто використовують для отримання тонких плівок і волокон [11]. На сьогодні існують різноманітні шляхи синтезу шпінелі, зокрема: золь-гель метод, співосадження гідроксидів [12], синтез горіння [13], мікрохвильове нагрівання [14], звукохімічний метод [15] та інші методи [16-19].

#### I. Експериментальна частина

**1.1. Синтез керамічних пігментів складу** (1-*x*)MgO–*x*NiO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводився методом гідрогенкарбонатного осадження із наступних вихідних речовин:

• ніколамонійного шеніту (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O;

магнійамонійного шеніту (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O;
алюмоамонійних галунів.

Процес описується наступним хімічним рівнянням:

$$(1-x)(\mathrm{NH}_4)_2\mathrm{Mg}(\mathrm{SO}_4)_2\cdot 6\mathrm{H}_2\mathrm{O} + 2\mathrm{NH}_4\mathrm{Al}(\mathrm{SO}_4)_2\cdot 12\mathrm{H}_2\mathrm{O} + x(\mathrm{NH}_4)_2\mathrm{Ni}(\mathrm{SO}_4)_2\cdot 6\mathrm{H}_2\mathrm{O} + 8\mathrm{Na}\mathrm{HCO}_3 \rightarrow Mg_{1-x}\mathrm{Ni}_x\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_4 + 2(\mathrm{NH}_4)_2\mathrm{SO}_4 + 4\mathrm{Na}_2\mathrm{SO}_4 + 8\mathrm{CO}_2\uparrow + 30\mathrm{H}_2\mathrm{O}.$$
(1)

**1.2. Прекурсори (подвійні солі) отримували** за реакціями (2)-(3):

$$(NH_4)_2SO_4 + NiSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow$$
  

$$\rightarrow (NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O\downarrow + H_2O; \quad (2)$$
  

$$(NH_4)_2SO_4 + MgSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow$$
 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. (3)

**1.2.1. Ніколамонійний шеніт** одержували змішуванням гарячих (353 К) насичених розчинів, які містять стехіометричну кількість амоній сульфату  $(NH_4)_2SO_4$  і нікол (II) сульфату  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ . Оскільки розчинність шеніту менша, ніж розчиність сульфатів ніколу та амонію, то під час охолодження із розчину випадає осад  $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , забарвлений у блакитний колір. Осад відфільтровували на лійці Бюхнера, після чого кристали висушували на повітрі [20].

Кристалічна структура ніколамонійного шеніту (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O (a = 1,3516 нм; b = 1,2021 нм; c = 1,1768 нм;  $a = 89,999...^{\circ}$ ;  $\beta = 89,999...^{\circ}$ ;  $\gamma = 90,000...^{\circ}$ ) зображена на рис. 1.

**1.2.2. Магнійамонійний шеніт** одержували змішуванням гарячих (353 К) насичених розчинів, які містять стехіометричну кількість амоній сульфату (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і магній сульфату MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Під час охолодження із розчину випадає білий осад (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Осад відфільтровували на лійці Бюхнера, після чого кристали висушували на повітрі [20].

**1.3.** Гідрогенкарбонатне осадження є одним із типів хімічної гомогенізації. Цей метод оснований на осадженні малорозчинних сполук металів Mg, Al, Cr, Ni i Co (в даному випадку гідроксидів). Осадження проводили натрій гідрогенкарбонатом NaHCO<sub>3</sub>, який використовувався у 20%-ому надлишку в порівнянні зі стехіометричною кількістю з метою повного осадження йонів металів з розчину. Отримані гідроксиди промивали до повного видалення йонів CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> та SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (негативна проба на барій нітрат), висушували за температури 353К, надалі спікали в муфельній печі за температури 1173 К на протязі 4 год.



Рис. 1. Кристалічна структура ніколамонійного шеніту (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O (a = 1,3516 нм; b = 1,2021 нм; c = 1,1768 нм;  $a = 89,999...^{\circ}$ ;  $\beta = 89,999...^{\circ}$ ;  $\gamma = 90,000...^{\circ}$ ).

**1.4. Вищенаведені хімічні процеси** описуються наступними рівняннями:

$$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + 2NaHCO_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + Mg(OH)_2 + 2CO_2\uparrow + 6H_2O;$$
(4)

$$(\mathrm{NH}_{4})_{2}\mathrm{Ni}(\mathrm{SO}_{4})_{2}\cdot\mathrm{GH}_{2}\mathrm{O} + 2\mathrm{Na}\mathrm{HCO}_{3} \rightarrow (\mathrm{NH}_{4})_{2}\mathrm{SO}_{4} + \mathrm{Ni}_{2}^{\prime}\mathrm{OH}_{2}\mathrm{OH}_{2} + \mathrm{SO}_{2}^{\prime} + \mathrm{GH}_{2}\mathrm{OH}_{2}^{\prime} \rightarrow (\mathrm{SO}_{4})_{2}\mathrm{SO}_{4} + \mathrm{GH}_{2}\mathrm{OH}_{2}^{\prime} \rightarrow (\mathrm{SO}_{4})_{2}\mathrm{SO}_{4} + \mathrm{GH}_{2}\mathrm{OH}_{2}^{\prime} \rightarrow (\mathrm{SO}_{4})_{2}\mathrm{SO}_{4} + \mathrm{GH}_{2}\mathrm{OH}_{2}^{\prime} \rightarrow (\mathrm{SO}_{4})_{2}\mathrm{OH}_{2}^{\prime} \rightarrow (\mathrm{SO}_{4})_{2}^{\prime} \rightarrow (\mathrm{SO}_{4})_{2}^{\prime}$$

+ Ni(OH)<sub>2</sub>
$$\downarrow$$
 + 2CO<sub>2</sub> $\uparrow$  + 6H<sub>2</sub>O; (5)  
2NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:12H<sub>2</sub>O + 6N<sub>2</sub>HCO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +

$$+ 3Na_2SO_4 + 2Al(OH)_3 \downarrow + 6CO_2 \uparrow + 12H_2O; \quad (6)$$

$$Mg(OH)_2 \xrightarrow{T} MgO + H_2O;$$
 (7)

$$2\mathrm{Al}(\mathrm{OH})_3 \xrightarrow{\mathrm{T}} \mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3 + 3\mathrm{H}_2\mathrm{O}; \tag{8}$$

$$Ni(OH)_2 \xrightarrow{T} NiO + H_2O;$$
 (9)

$$(1-x)MgO + xNiO + Al_2O_3 \xrightarrow{t} Mg_{(1-x)}Ni_xAl_2O_4.$$
(10)

**1.5. Теоретичний розрахунок кристалохімічних параметрів** синтезованих шпінельних сполук  $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  проведено на основі системи характеристичних йонно-атомних відстаней [21] з використанням співвідношень (11)-(19):

$$\alpha_{e\varphi} = \frac{\sum n_i \alpha_i}{\sum n_i};$$
(11)

$$\beta_{e\varphi} = \frac{\sum n_i \beta_i}{\sum n_i}; \qquad (12)$$

$$a = 1,5396\alpha + 2,6667\beta;$$

$$a = 1,5396\alpha + 2,6667\beta;$$
(13)

$$U = \frac{\alpha}{a\sqrt{3}} + 0,25; \tag{14}$$

$$U = \frac{3}{8} + \delta; \tag{15}$$

$$\mathbf{V} = \boldsymbol{\alpha}^3; \tag{16}$$

$$\rho_{\rm XRD} = \frac{Z \cdot M}{N_{\alpha} \cdot \alpha^3}; \qquad (17)$$

$$\angle AOB = -355,6452 \cdot u + 258,4879;$$
 (18)

$$\angle BOB = 482,2581 \cdot u - 90,8952,$$
 (19)

де α (тетраедрична відстань) – відстань від центру тетраедричного катйона (А) до центру анйона (О);

β (октаедрична відстань) – відстань від центру октаедричного катйона (В) до центру анйона (О);

 $\alpha_{e\phi}, \beta_{e\phi}$  – величини ефективних відстаней;

**n**<sub>i</sub> – мольна частка *i*-того катйону в тетра- чи октапозиції;

α<sub>i</sub> і β<sub>i</sub> – йонно-атомні відстані *i*-того катйону;

 $\sum n_i = 1$  (для тетраедричних позицій шпінелі);

 $\sum n_i = 2$  (для октаедричних позицій шпінелі);

*а* – параметер елементарної чарунки, нм;

u – анйонний параметр елементарної чарунки;  $\delta$  – поправка анйонного параметру;

 $\rho_{\text{XRD}}$  – Х-промінева густина [кг/м<sup>3</sup>];

Z – число формульних одиниць (для оксидних сполук з кубічною шпінельною структурою Z=8);

М – молекулярна маса зразка, кг/моль;

 $N_a = 6,023 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> – стала Авогадро;

∠ *АОВ* та ∠ *ВОВ* – кути хімічного зв'язку.

# **II.** Результати та обговорення

**2.1.** Синтезовано 11 зразків, колір яких змінювався від білого (для зразка  $MgAl_2O_4$ ) до синьозеленого з різним відтінком. Хімічний склад та кристалохімічний розподіл йонів у твердих шпінельних розчинах загальної формули  $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  (де x – вміст домішки ніколу, яка вводиться в безбарвну матрицю маґній алюмінату) приведені в табл. 1.

Таблиця 1

Вміст домішки Ніколу (x)	Хімічна формула	Кристалохімічний розподіл
0	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$(Mg^{2+})_{A}[Al_{2}^{3+}]_{B}(O_{4}^{2-})_{O}$
0,1	$Mg_{0,9}Ni_{0,1}Al_2O_4$	$(Mg_{0,9}^{2+}Ni_{0,1}^{2+})_{A}[Al_{2}^{3+}]_{B}(O_{4}^{2-})_{O}$
0,2	$Mg_{0,8}Ni_{0,2}Al_2O_4$	$(Mg_{0,8}^{2+}Ni_{0,2}^{2+})_{A}[Al_{2}^{3+}]_{B}(O_{4}^{2-})_{O}$
0,3	$Mg_{0,7}Ni_{0,3}Al_2O_4$	$(Mg_{0,7}^{2+}Ni_{0,3}^{2+})_{A}[Al_{2}^{3+}]_{B}(O_{4}^{2-})_{O}$
0,4	$Mg_{0,6}Ni_{0,4}Al_2O_4$	$(Mg_{0,6}^{2+}Ni_{0,4}^{2+})_{A}[Al_{2}^{3+}]_{B}(O_{4}^{2-})_{O}$
0,5	$Mg_{0,5}Ni_{0,5}Al_2O_4$	$(Mg_{0,5}^{2+}Ni_{0,5}^{2+})_{A}[Al_{2}^{3+}]_{B}(O_{4}^{2-})_{O}$
0,6	$Mg_{0,4}Ni_{0,6}Al_2O_4$	$(Mg_{0,4}^{2+}Ni_{0,6}^{2+})_A[Al_2^{3+}]_B(O_4^{2-})_O$
0,7	$Mg_{0,3}Ni_{0,7}Al_2O_4$	$(Mg_{0,3}^{2+}Ni_{0,7}^{2+})_A[Al_2^{3+}]_B(O_4^{2-})_O$
0,8	$Mg_{0,2}Ni_{0,8}Al_2O_4$	$(Mg_{0,2}^{2+}Ni_{0,8}^{2+})_A[Al_2^{3+}]_B(O_4^{2-})_O$
0,9	$Mg_{0,1}Ni_{0,9}Al_2O_4$	$(Mg_{0,1}^{2+}Ni_{0,9}^{2+})_A[Al_2^{3+}]_B(O_4^{2-})_O$
1	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$(Ni^{2+})_{A}[Al_{2}^{3+}]_{B}(O_{4}^{2-})_{O}$

Хімічний склад та кристалохімічний розподіл йонів у твердих шпінельних розчинах Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

**2.2.** Розрахунок кристалохімічних параметрів системи  $Mg_{1-x}Ni_xAl_2O_4$  показав, що тетраедррична відстань А–О зменшується зі збільшенням вмісту йонів Ніколу ( $\alpha = 1,9375 - 1,921$ ), оскільки відбувається заміщення тетраедричних йонів Магнію меншими за розміром йонами  $Ni^{2+}$  (r ( $Mg^{2+}$ ) = 2,106, нм, r ( $Ni^{2+}$ ) = 2,088 нм [22]). Тетраедричні  $\alpha$  та октаедричні  $\beta$  йонно-атомні відстані шпінелей в системі  $xNiO - (1-x)MgO - Al_2O_3$  зображено на рис. 2.

**2.3. Параметр елементарної чарунки** твердих розчинів зменшується лінійно зі збільшенням вмісту Ni<sup>2+</sup> (*а* змінюється в межах від 0,8057 до 0,8032 нм). Зменшення параметра чарунки пов'язане з тим, що йон з меншим йонним радіусом (Ni<sup>2+</sup>) заміщує йон із більшим йонним радіусом (Mg<sup>2+</sup>). Зміна параметру елементарної чарунки зі збільшенням вмісту домішки Ніколу в магній алюмінаті зображена на рис. 3.

**2.4. Зі збільшенням кількості йону**  $Ni^{2+}$  у структурі магній алюмінату анйонний параметр, який враховує зміщення атомів Оксигену, так як і **б**, зменшується. Анйонний параметр *и* змінюється в межах 0,3888-0,3881 нм, а **б** змінюється в межах 0,0138-0,0131 нм. Залежність анйонного параметру (*и*) і його відхилення (**б**) від складу твердих керамічних речовин зображена на рис. 4.

**2.5.** Розглядаючи залежність параметра елементарної чарунки від анйонного параметра, спостерігається його лінійне збільшення зі збільшенням *u*. Залежність параметра чарунки (*a*) від анйонного параметра *u* зображена на рис. 5.

**2.6. Побудувавши залежність тетраедричних** та октаедричних відстаней від анйонного параметра видно, що тетраедрична відстань збільшується порівняно з октаедричною відстанню. Також видно, що до значення u = 0,38853 октаедрична відстань є меншою за тетраедричну, а при значеннях u > 0,38853 октаедрична відстань є більшою за тетраедричну. Дана особливість впливає на фізико-хімічні властивості шпінелі даного типу. Це призводить до самодифузії катйонів у кристалічній гратці. Залежність тетраедричної ( $\alpha$ ) та октаедричної ( $\beta$ ) відстані від анйонного параметра u зображена на рис. 6.



Рис. 2. Тетраедричні  $\alpha$  та октаедричні  $\beta$  йонноатомні відстані шпінелей в системі *x*NiO-(1*x*)MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $1 - \alpha$ ;  $2 - \beta$ .



Рис. 3. Зміна параметру елементарної чарунки зі збільшенням вмісту домішки Ніколу в магній алюмінаті.



Рис. 4. Залежність анйонного параметру (u) і його відхилення ( $\delta$ ) від складу твердих керамічних речовин: 1 – u; 2 –  $\delta$ .



Рис. 5. Залежність параметра чарунки (*a*) від анйонного параметра *u*.



Рис. 6. Залежність тетраедричної ( $\alpha$ ) та октаедричної ( $\beta$ ) відстані від анйонного параметра u:  $1 - \alpha, 2 - \beta$ .

#### Висновки

**1. На основі системи характеристичних** йонно-атомних відстаней розраховано кристалохімічні параметри шпінельних сполук Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, синтезованих методом хімічного співосадження. **2. Опиисано кристалохімічні параметри,** які визначатимуть атомні взаємодії у шпінельній структурі – параметр чарунки *a* та анйонний параметр *u*, тетраедричні та октаедричні ефективні відстані, а також кути між хімічними зв'язками, які визначатимуть їх фізико-хімічні властивості.

#### Література

- 1. J.M. Gaudon, L.C. Robertson, E. Lataste, M. Duttine, M. Ménétrier, A. Demourgues, Ceramics International, 40 (4), 5201 (2014).
- 2. S. Ahmed, S.A. Shama, H.A. Dessouki, A.A. Ali, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 81 (1), 324 (2011).
- 3. G. Costa, M.J. Ribeiro, W. Hajjaji, M.P. Seabra, J.A. Labrincha, M. Dondi, G. Cruciani, Journal of the European Ceramic Society, 29 (13), 2671 (2009).
- 4. H.E.H. Sadek, R.M. Khattab, A.A. Gaber, M.F. Zawrah, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 125 (5), 353 (2014).
- 5. С.И. Галанов, А.Ю. Водянкин, В.Н. Попов, И.Н. Мутас, Л.Н. Курина, Известия Томского политехнического университета, 308 (4), 109 (2005).
- 6. Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, J. E. Sueiras, J. Appl. Catal., 25, 213 (2000).
- 7. Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, J. E. Sueiras, J. Chem. Educ., 79, 489 (2002).
- 8. Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, J. E. Sueiras, J. Chem. Master., 12, 331 (2000).
- 9. E. D. Rodeghiero, J. Chisaki, E. P. Giannelis, J. Chem. Master., 9, 478 (1997).
- 10. H. Jin, T. Okamoto, M. Ishida, J. Ind. Eng. Chem. Res., 38, 126 (1999).
- 11. O-S. Joo, K-D. Jung, Bull. Korean Chem. Soc., 23, 1149 (2002).
- 12. I.E. Achouri, N.Abatzoglou, C. Fauteux-Lefebvre, N. Braidy, Catalysis Today, 207 (30), 13 (2013).
- 13. R. Ianoş, P. Barvinschi, Journal of the European Ceramic Society, 31 (5), 739 (2011).
- 14. M. M. Amini, L. Torkian, Materials Letters, 57 (3), 639 (2002).
- 15. P. Jeevanandam, Yu. Koltypin, A. Gedanken, Materials Science and Engineering: B, 90 (1-2), 125 (2002).
- 16. C. Ragupathi, J. J. Vijaya, P. Surendhar, L.J. Kennedy, Polyhedron, 72, 1 (2014).
- 17. Y.-L. E. Fung, H. Wang, Journal of Membrane Science, 450, 418 (2014).
- 18. Y.-L. E. Fung, H. Wang, Journal of Membrane Science, 444, 252 (2013).
- P. Hasin, N. Koonsaeng, A. Laobuthee, Maejo International Journal of Science and Technology, 2 (01), 140 (2008).
- 20. Д.О. Чаркин, А.И. Баранов, П.С. Бердоносов, Методическая разработка к практикуму «Начала химического эксперимента» (Москва, 2007).
- 21. С.С. Лісняк, М.П. Матківський, І.Й. Перкатюк, Укр. хим. журн., 69 (8), 88 (2003).
- 22. R.D. Shannon, Acta Crystallogr. Sect A: Found. Crystallogr., A32, 751-67 (1976).

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

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

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