



УДК 546.13:546.571:546.05+53.091

http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_253-59

¹Ф.Х. Уракаев, ²М.М. Буркитбаев, ²Б.Б. Татыкаев, ²Б.М. Уралбеков *

¹Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН, Россия, г. Новосибирск

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: bulat.ural@gmail.com

Получение наночастиц хлорида серебра механической обработкой системы $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{AgNO}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3$

Реализацией обменной механохимической реакции $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{AgNO}_3 + z \text{NH}_4\text{NO}_3 = (z+1) \text{NH}_4 \text{NO}_3 + \text{AgCl}$ при $z = z_1 = 7.22$ и $z = z_2 = 3.64$ получены наночастицы хлорида серебра в матрице нитрата аммония - разбавителя и одного из конечных продуктов реакции. Показано образование двойной соли $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ - промежуточного продукта механической активации. Рассмотрены возможности получения свободных наночастиц AgCl , обусловленные высокой термической стабильностью хлорида серебра по сравнению с другими компонентами системы и установлено достаточно широкое распределение наночастиц по размерам. Рассчитаны фазовый состав продукта механической активации и размеры блоков когерентного рассеяния L для наночастиц AgCl : $L(z_2) = 132$ нм; $L(z_1) = 151$ нм.

Ключевые слова: механохимия; метод разбавления конечным продуктом; нитраты аммония и серебра; хлорид аммония; хлорид серебра; наночастицы.

Ф.Х. Уракаев, М.М. Буркитбаев, Б.Б. Татыкаев, Б.М. Уралбеков

$\text{NH}_4\text{Cl}-\text{AgNO}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3$

жүйесін механикалық өңдеу арқылы күміс хлориді нанобөлшектерін алу

$z=z_1= 7.22$ және $z = z_2 = 3.64$ жағдайында $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{AgNO}_3 + z \text{NH}_4\text{NO}_3 = (z+1) \text{NH}_4 \text{NO}_3 + \text{AgCl}$ алмасу механохимиялық реакциясын жүзеге асыру нәтижесінде реакцияның соңғы өнімдерінің бірі және сұйылтқыш болып табылатын аммоний нитраты матрицасында күміс хлориді нанобөлшектері синтезделді. Механикалық активтеудің аралық өнімі - $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ қостұзының түзілуі көрсетілді. Жүйенің басқа компоненттерімен салыстырғанда күміс хлоридінің жоғары термиялық тұрақтылығына ие AgCl -ң бос нанобөлшектерін алу мүмкіндігі көрсетілді және нанобөлшектердің шамасы бойынша кең ауқымда біркелкі таралғандығы анықталды. Механикалық активтеу өнімінің фазалық құрамы және AgCl нанобөлшектері блоктарының когерентті шашырауының шамалары L анықталды : $L(z_2) = 132$ нм; $L(z_1) = 151$ нм.

Түйін сөздер: механохимия; соңғы өніммен араластыру әдісі; аммоний және күміс нитраттары; аммоний хлориді; күміс хлориді; нанобөлшектер.

F.Kh. Urakaev, B.B. Tatykaev, M.M. Burkitbayev, B.M. Uralbekov *

Preparation of silver chloride nanoparticles by a mechanical treatment of
the system $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{AgNO}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3$

Silver chloride nanoparticles dispersed within ammonium nitrate matrix have been prepared through exchange mechanochemical reaction $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{AgNO}_3 + z \text{NH}_4\text{NO}_3 = (z+1) \text{NH}_4 \text{NO}_3 + \text{AgCl}$ at various z coefficients $z_1 = 7.22$ and $z_2 = 3.64$. The intermediate compound of $\text{NH}_4\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ were recorded after mechanochemical processing of studied

system. By using simultaneous TG and DSC measurements possibilities to prepare silver chloride in its free form have been discussed by using thermal treatment. Also, broad distribution of nanoparticle sizes was shown. Phase composition of the product of mechanical activation and block sizes of coherent scattering L for AgCl nanoparticles: $L(z_2) = 132 \text{ nm}$; $L(z_1) = 151 \text{ nm}$ were calculated.

Key words: mechanochemistry; dilution method with end product; ammonium and silver nitrate; ammonium chloride; silver chloride; nanoparticles.

Введение

Известны всего два метода получения наночастиц галогенидов серебра, в которых используются методы механохимии. В первом [1, 2] наночастицы иодида серебра были получены длительной механической активацией (МА) в планетарной мельнице AgI, полученного из водного раствора. Во втором [3] наноразмерные кристаллиты $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{I}$ были получены растиранием порошковой смеси йода, меди и серебра.

В представленной статье для механохимического синтеза наночастиц хлорида серебра впервые предлагается использовать метод МакКормика [4, 5], имеющий коммерческое

значение [6] и основанный на разбавлении растворимых в воде исходных реагентов также водно-растворимым нецелевым продуктом реакции [7-12].

Эксперимент

Для получения наночастиц хлорида серебра реакцией $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{AgNO}_3 + z \text{NH}_4\text{NO}_3 = (z+1) \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{AgCl}$ были использованы следующие методы МА исходной шихты: растирание в ступке, см. например [3]; обработка в лабораторной вращающейся мельнице, ее кинематика и динамика мелющих тел представлена в [13].

Значения параметра разбавления z рассчитывались по известным формулам [10, 14]:

$$z_1 = \rho_3 [\rho_2 M_1 - 0.0937 \rho_1 M_2] / 0.0937 \rho_1 \rho_2 M_3 = 7.22; \quad (1)$$

$$z_2 = 2.28 \rho_3 (\rho_2 M_1 + \rho_1 M_2) / \rho_1 \rho_2 M_3 = 3.64, \quad (2)$$

где M_i и ρ_i – молекулярные веса и плотности реагентов ($i=1, \text{NH}_4\text{Cl}, M_1 = 53.49, \rho_1 = 1.53 \text{ г/см}^3$; $i=2, \text{AgNO}_3, 169.87, 4.35$) и разбавителя ($i=3, \text{NH}_4\text{NO}_3, 80.04, 1.72$). Укажем, что формулы (1) и (2) были выведены на основе сопоставления значений твердости (h) реагентов, $h(\text{NH}_4\text{Cl})$ и $h(\text{AgNO}_3)$, и разбавителя, $h(\text{NH}_4\text{NO}_3)$. Если материал разбавителя самый твердый или не самый пластичный, допустим, например, что соотношение твердости компонентов смеси такое: $h(\text{NH}_4\text{NO}_3) \approx h(\text{AgNO}_3) > h(\text{NH}_4\text{Cl})$, тогда нужно использовать значение z по (1). При равных значениях твердости компонентов рекомендуется также применять значение $z = z_1$. Если же материал разбавителя имеет наименьшую твердость, например, $h(\text{NH}_4\text{Cl}) \approx h(\text{AgNO}_3) > h(\text{NH}_4\text{NO}_3)$, тогда допустимо использование значения z по (2). К сожалению, в литературе нам не удалось найти значение твердости AgNO_3 , поэтому в опытах применялись оба значения z .

Растирание в агатовой ступке

Опыт проводился при $z = z_2$. Массы исходных компонентов были: $m_1 = 70.2 \text{ мг}$; $m_2 = 224.6 \text{ мг}$; $m_3 = 381 \text{ мг}$. Навеска шихты составляла $m = m_1 + m_2 + m_3 = 832.2 \text{ мг}$. Суммарное время растирания было 30 минут.

Обработка в лабораторной вращающейся мельнице

Опыт проводился при $z = z_1$. Применялся цилиндрический (внешний диаметр 8.54 см, объем 300 см³) фарфоровый барабан. В качестве подвижных мелющих тел были использованы керамические цельпесбы (цилиндры с закругленными торцами, диаметром 1.25 см, высотой 1.32 см, средней массой 7.62 г и числом 46, общий вес загрузки составлял 350.49 г). Навески исходных компонентов были $m_1 = 467 \text{ мг}$, $m_2 = 1484 \text{ мг}$, $m_3 = 5049 \text{ мг}$, шихты $m = 7000 \text{ мг}$. МА проводилась 4 часа при числе оборотов барабана в минуту, равном 120 (меньше критического значения [13]).

Термический анализ (термогравиметрия, ТГ, и дифференциальный сканирующий анализ, ДСК) осуществлялся прибором NETZSCH 449F3A-0372-M в диапазоне температур 20–1000°C при скорости нагрева 10°K/мин в атмосфере азота. Другие характеристики: прободержатель – DSC/TGStdS/S; тигель – DSC/TG pan Al₂O₃; пределы корр. / диап. измер. – ТГ, 000/35000 мг, ДСК – 000/5000 мкВ. В качестве примера на рисунке 1 показаны результаты анализа продуктов МА исследуемой системы.

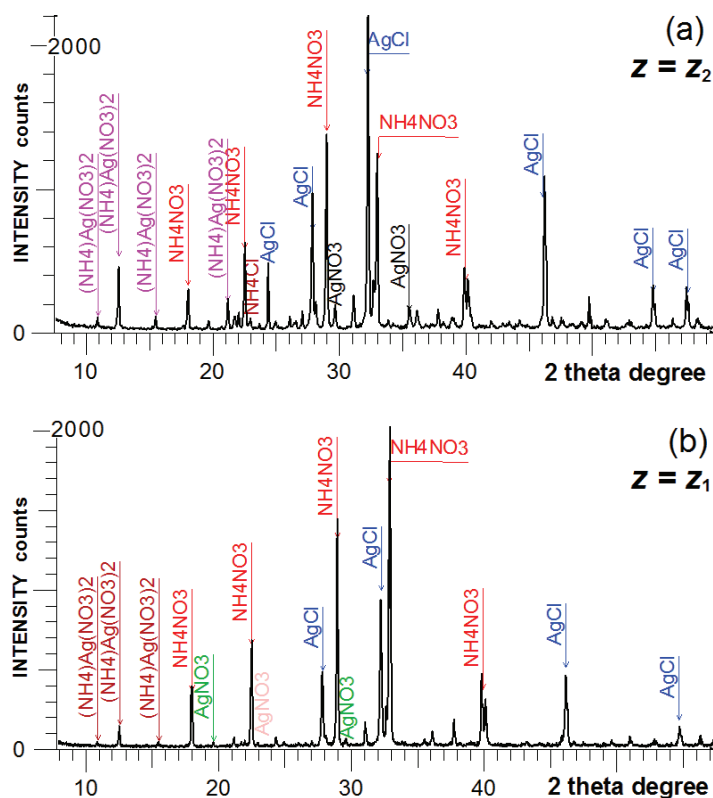


Рисунок 1 – Результаты рентгенофазового анализа в диапазоне углов $2\theta = 8\div 58^\circ$ для МА образцов после: (а) - растирания; (б) - обработки во вращающейся мельнице

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов был получен на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS) с использованием медного излучения с монохроматором на дифрагированном пучке. Режим съемки образца: напряжение на рентгеновской трубке 40 кВ при токе 40 мА. Шаг сканирования $2\theta = 0.02^\circ$, время информации в точке при этом шаге 1 секунда. Во время съемки осуществлялось вращение образца в своей плоскости со скоростью 60 об/мин. Предварительная обработка данных РФА для определения углового положения, интенсивностей рефлексов и фазового состава проводилась программой EVA.exe. Также при проведении фазового анализа использовалась программа PCPDFWIN с базой данных PDF-2. Полуколичественный анализ фазового состава образца проводился безстандартным методом ссылочных интенсивностей (Reference Intensity Ratio, RIR).

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) образцов производилась прибором SEM Quanta 3D 200i (FEI company) в условиях высокого вольтажа и вакуума.

Результаты и обсуждение

Проведенные эксперименты и анализ полученных результатов свидетельствуют, что в исследуемой системе достаточно легко и быстро инициируется механически стимулированная реакция синтеза хлорида серебра. В этом смысле интерес представляет тщательное изучение данных рисунка 2, поскольку продукты МА могут содержать как исходные, так и конечные компоненты реакции, некоторые из которых, в частности частицы AgCl , ожидаются в наноструктурированном состоянии. Поэтому сопоставление результатов термического анализа продуктов МА с таковыми для исходных компонентов системы могут дать исключительно ценную информацию.

Отметим некоторые важные свойства компонентов изучаемой системы на рисунке 2:

- *хлорид аммония* (рисунок 2а) – наряду с ориентационным фазовым переходом [15,16], см. первый пик, имеет место общеизвестная и полная сублимация (возгонка) при $\sim 340^\circ\text{C}$;

- *нитрат серебра* испытывает ряд фазовых переходов [16], плавится при $\sim 210^\circ\text{C}$, а выше 300°C разлагается преимущественно по реакции $\text{AgNO}_3 = \text{Ag} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$, что подтверждается эндотермическим эффектом плавления серебра $\sim 960^\circ\text{C}$ (рисунок 2b);

- *нитрат аммония*, наряду с хлоридом аммония (рисунок 2a), является термически нестабильным компонентом [17] и разлагается без остатка при $\sim 320^\circ\text{C}$ (рисунок 2c);

- *хлорид серебра* светочувствителен, но термически устойчив [18], плавится при $\sim 455^\circ\text{C}$ и находится в жидком состоянии (рисунок 2d)

вплоть до кипения при $\sim 1550^\circ\text{C}$.

Поразительное отличие свойств водно-нерастворимого целевого продукта (AgCl) от остальных компонентов системы дает нам возможность получать его в свободном виде, в том числе и наночастицы, как методом промывки продуктов МА водой [7-12], так и термическим отжигом [19]. Ниже будут рассмотрены термические свойства, фазовый состав и морфология продуктов МА, полученных вышеописанными методами.

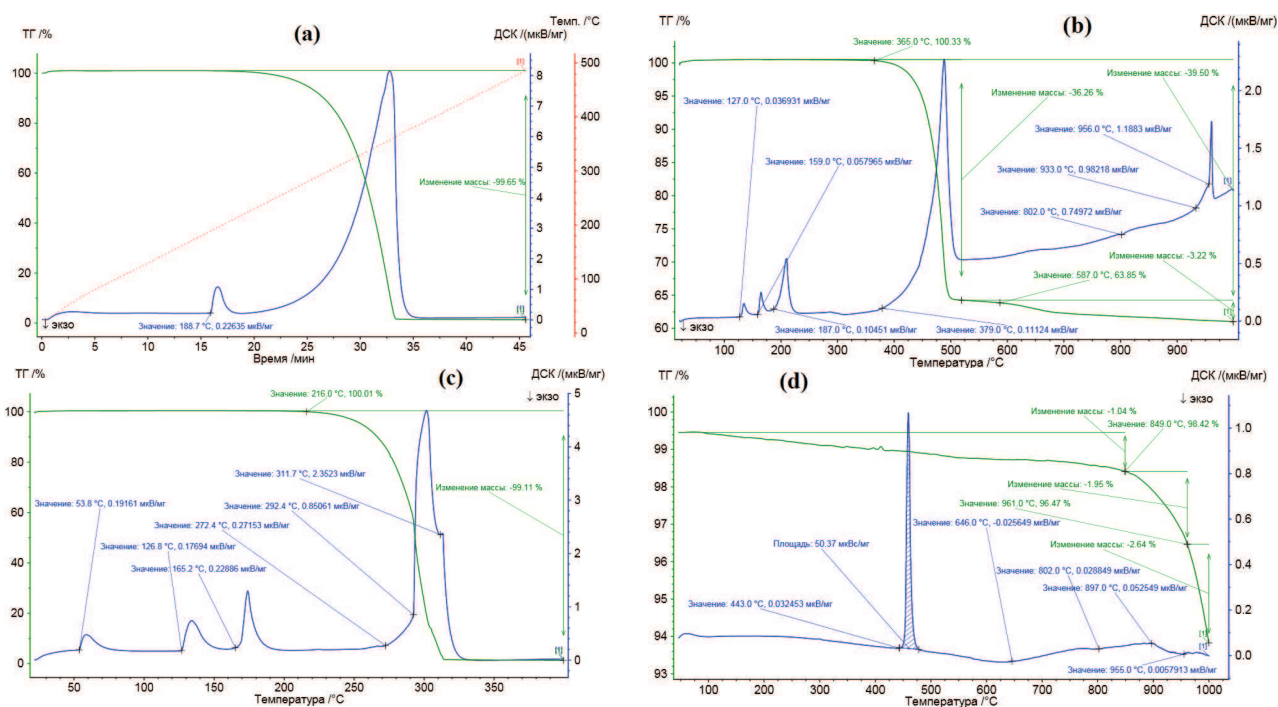


Рисунок 2 – Данные термического анализа исходных и конечных компонентов исследуемой системы: (a) - NH_4Cl ; (b) - AgNO_3 ; (c) - NH_4NO_3 ; (d) - AgCl (порошок, полученный нами стандартным методом осаждения из водного раствора)

Растирание в ступке

На рисунке 1 показаны линии РФА продуктов МА. При обработке данных рисунка 1a были получены следующие результаты полуколичественного расчета фазового состава: NH_4NO_3 – 74.9%; AgCl – 12.6%; $(\text{NH}_4)\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ – 6.6%; AgNO_3 – 3.0%; NH_4Cl – 2.9%. Видно, во-первых, что реакция не прошла до конца, а во-вторых, обнаруживается образование промежуточного продукта МА – двойной соли $(\text{NH}_4)\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ [20].

Что касается морфологии целевого продукта AgCl , то приведем другие результаты обра-

ботки данных рисунка 1a, в частности, размеры кристаллитов L и микродеформации кристаллической решетки ε для AgCl составили: $L = 132$ нм; $\varepsilon = 0.2\%$. Таким образом, можно констатировать образование наночастиц AgCl даже при использовании практически важного для различных применений метода растирания порошков [21].

Термический анализ продуктов МА показан на рисунке 3. Для продукта растирания (рисунок 3a) видно, что данные ТГ и ДСК представляют собой некую суперпозицию таковых для компонентов

изучаемой системы, см. рисунок 2. Для продукта растирания отличия обусловлены двумя обстоятельствами: наличием двойной соли $(\text{NH}_4)\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$; различием в количественном соотношении компонентов системы. Сопоставляя данные рисунков 2b и 2c с рисунком 3a, можно

отметить, что термические свойства двойной соли подобны таковым свойствам исходных реактивов – AgNO_3 и NH_4NO_3 , поскольку температурный интервал после разложения и двойной соли до температуры плавления AgCl существенно не изменился.

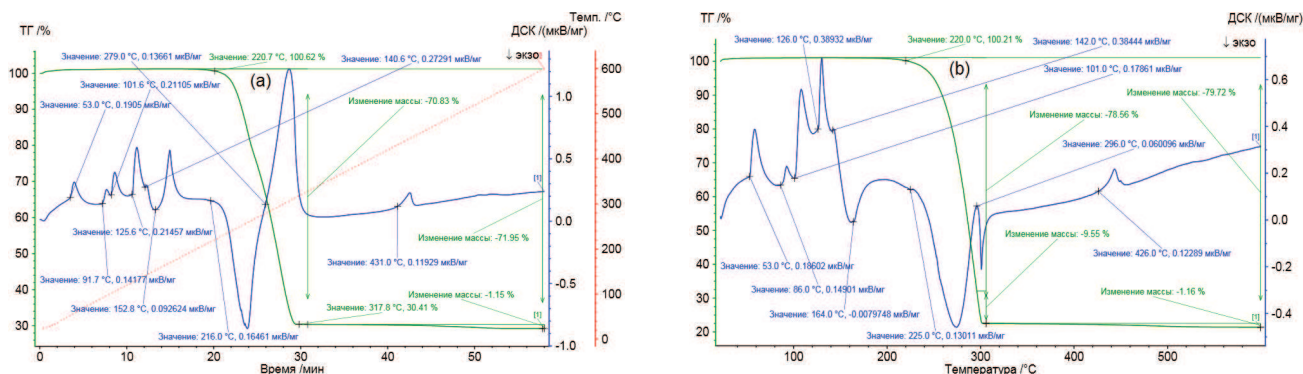


Рисунок 3 – Результаты термического анализа механически активированных образцов после: (a) - растирания; (b) - обработки во вращающейся мельнице

Лабораторная вращающаяся мельница

Судя по соответствующим сравнительным характеристикам рисунков 1a и 3a с рисунками 2b и 3b, различия в исследуемых свойствах продуктов растирания ($z = z_2$) и обработки в лабораторной вращающейся мельнице ($z = z_1$) незначительны. Отличия обусловлены только существенно отличающимися расчетными значениями z , повлекшими за собой подобные изменения и в количественном соотношении компонентов системы.

Обработка данных рисунка 1b дает следующие значения полуколичественного расчета фазового состава для МА образца: NH_4NO_3 – 88.8%; AgCl – 6.9%; $(\text{NH}_4)\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ – 2.2%; AgNO_3 – 1.1%; NH_4Cl – 1.0%. Видно, что реакция также не прошла до конца. Размеры блоков когерентного рассеяния L и микро-искажений ε для наночастиц AgCl составили: $L = 151$ нм; $\varepsilon = 0.18\%$. При обсуждении полученных результатов, как при растирании, так и обработке во вращающейся

мельнице, сделаем акцент на снимки СЭМ и кривые ТГ. Анализ изображений СЭМ (рисунок 4) численно подтверждает измеренные размеры наночастиц AgCl таковым, рассчитанным методом РФА из данных рисунка 1a и рисунка 1b. Снимки СЭМ имеют одинаковый размер, но морфология продуктов МА должна определяться параметром разбавления z : рисунок 4a, $z = z_2 = 3.64$; рисунок 4b, $z = z_1 = 7.22$. Поэтому кажущаяся одинаковая плотность наночастиц, показанных на этих фотографиях иллюзорна, поскольку масштабные метки отличаются по размерам примерно так же, как отношение z_1/z_2 (при увеличении масштабной метки на рисунке 4b плотность наночастиц уменьшится). На снимках также видно, см. численные метки, что имеется достаточно широкий интервал распределения частиц по размерам: от десятков до сотен нм.

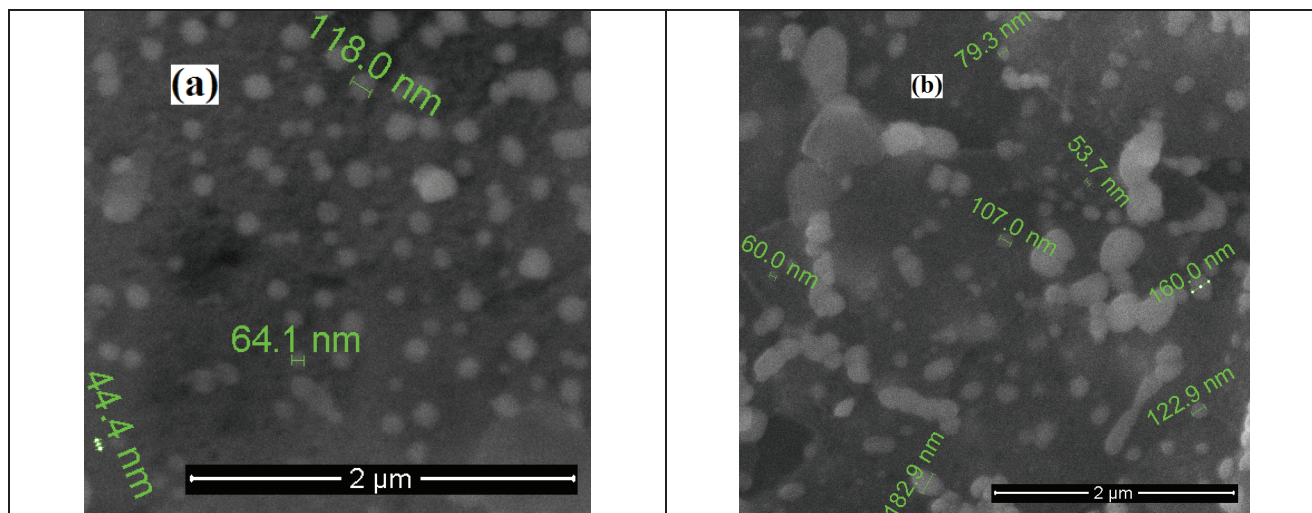


Рисунок 4 – Изображения МА образцов, снятые сканирующей электронной микроскопией: (a) - растирание; (b) - обработка во вращающейся мельнице

При сопоставлении рисунка 3а (потеря веса образца до температуры плавления AgCl равна 70.83%, после плавления – 71.95%) и рисунка 3б (78.56% и 79.72%, соответственно) видно, что отличие в потерях весов обусловлено только разными значениями параметра разбавления z . Остаточный продукт, скажем, после достижения температуры 400°C будет представлять не только наночастицы AgCl , но и серебро (рисунок 2б), поскольку в продуктах МА имеется хоть и небольшое, но достаточное количество (в %) двойной соли, $(\text{NH}_4)\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ – 6.6 / 2.2, и нитрата серебра, AgNO_3 – 3.0 / 1.1%, обусловленное не полнотой механохимического синтеза. Поэтому для получения наночастиц AgCl в свободном виде методом отжига продукта МА необходимо добиваться полного протекания исследуемой реакции. Это было достигнуто механической активацией в планетарной мельнице, эффективность механического воздействия в которой на 1-2 порядка величин превышает таковые при растирании и во вращающейся мельнице. Результаты этих исследований составят предмет следующего сообщения.

Заключение

Растиранием порошков ($z = z_2 = 3.64$) и обработкой в лабораторной вращающейся мельнице ($z = z_1 = 7.22$) осуществлен синтез наночастиц хлорида серебра по реакции $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{AgNO}_3 + z \text{NH}_4\text{NO}_3 = (z+1) \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{AgCl}$ методом разбавления конечным продуктом. По данным рентгенофазового анализа рассчитаны фазовый состав продукта механической активации и размеры блоков когерентного рассеяния L для наночастиц AgCl : $L(z_2) = 132$ нм; $L(z_1) = 151$ нм. Полученные значения подтверждены данными электронной сканирующей микроскопии, и установлено достаточно широкое распределение наночастиц по размерам. По результатам термического анализа компонентов системы и продуктов механической активации определен температурный интервал для получения наночастиц AgCl в свободном виде.

Благодарности

Авторы выражают искреннюю признательность В.И. Антонюку и Н.Р. Гусейнову за помощь и содействие в проведении аналитических работ.

Литература

- 1 Hawari N.L., Johan M.R. Synthesis and characterizations of AgI nanoparticles via mechanochemical reaction // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol.509, Is.5. – P.2001-2006.
- 2 Johan M.R., Leng T.S. Hawari N.L., Suan S. Phase transition and complex impedance studies of mechano-chemically synthesized AgI-CuI solid solutions // International Journal of Electrochemical Science. – 2011. – Vol.6, Is.12. – P.6235-6243.
- 3 Mohan D.B., Sunandana C.S. Nanophases in mechanochemically synthesized AgI-CuI system: Structure, phase stability and phase transitions // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2004. – Vol.65, Is.10. – P.1669-1677.

- 4 McCormick P.G., Tsuzuki T., Robinson J.S., Ding J. Nanopowders synthesized by mechanochemical processing // *Advanced Materials*. – 2001. – Vol.13, Is.12-13. – P.1008-1010.
- 5 McCormick P.G., Tsuzuki T. Recent developments in mechanochemical nanoparticle synthesis // *Materials Science Forum*. – 2002. – Vol.386-388. – P. 377-386.
- 6 Tsuzuki T. Commercial scale production of inorganic nanoparticles // *International Journal of Nanotechnology*. – 2009. – Vol.6, Is.5-6. – P.567-578.
- 7 Dodd A.C., McCormick P.G. Factors affecting the particle size of powders synthesised by mechanochemical processing // *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*. – 2003. – Vol.15-16. – P.545-552.
- 8 Tsuzuki T., McCormick P.G. Mechanochemical synthesis of nanoparticles // *Journal of Materials Science*. – 2004. – Vol.39, Is.16-17. – P.5143-5146.
- 9 Tsuzuki T., Schäffel F., Muroi M., McCormick P.G. α -Fe₂O₃ nano-platelets prepared by mechanochemical/thermal processing // *Powder Technology*. – 2011. – Vol.210, Is.3. – P.198-202.
- 10 Urakaev F.Kh. Scientific principles for preparation nanoscale particles by the exchange mechanochemical reactions (overview) // *International Journal of Computational Materials Science and Surface Engineering*. – 2011. – Vol.4, Is.4. – P.347-373.
- 11 Achimovičová M., Godočíková E., Baláž P., Kováč J., Šatka A. Influence of soluble salt matrix on mechanochemical preparation of PbS nanoparticles // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2008. – Vol.18, Is.3. – P.216-220.
- 12 Sompech S., Nuntiya A. Influence of soluble salt matrix on mechanochemical synthesis of lanthanum cobaltate nanoparticles // *Oriental Journal of Chemistry*. – 2012. – Vol.28, Is.1. – P.319-325.
- 13 Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Катранова З.А., Кетеменов Т.А. Моделирование влияния формы мелющих тел на процессы механической активации веществ // *Материаловедение*. – 2007. – № 3. – С. 13-17.
- 14 Urakaev F.Kh. Mechanochemical synthesis of nanoparticles by a dilution method: optimization of the composition of a powder mixture // *Mendelevov Communications*. – 2011. – Vol. 21, Is.5. – P.266-269.
- 15 Балагуров А.М., Козленко Д.П., Савенко Б.Н., Глазков В.П., Соменков В.А. Нейтронографическое исследование структурных изменений в галогенидах аммония ND₄Bг и ND₄Cl при высоких давлениях // *Физика твердого тела*. – 1998. – Т.40, №1. – С.142-146.
- 16 Olszak-Humienik M. On the thermal stability of some ammonium salts // *Thermochimica Acta*. – 2001. – Vol.378, Is.1-2. – P.107-112.
- 17 Zamali H., Rogez J., Bergman C., Mathieu J.C. Heat capacities and enthalpies of transition of AgNO₃ // *Thermochimica Acta*. – 1998. – Vol.311, Is.1-2. – P.37-41.
- 18 Tiwari J.P., Rao C.R.K. Template synthesized high conducting silver chloride nanoplates // *Solid State Ionics*. – 2008. – Vol.179, Is.9-10. – P.299-304.
- 19 Billik P., Čaplovičová M. Synthesis of nanocrystalline SnO₂ powder from SnCl₄ by mechanochemical processing // *Powder Technology*. – 2009. – Vol.191, Is.3. – P.235-239.
- 20 Zobetz E. Die Kristallstruktur der isotypen Verbindungen KAg(NO₃)₂, NH₄Ag(NO₃)₂ und RbAg(NO₃)₂ // *Monatshefte für Chemie*. – 1980. – Vol.111, Is.6. – P.1253-1263.
- 21 Исаков П.М. Качественный химический анализ руд и минералов методом растирания порошков. – М.: Госгеологтехиздат, 1955. – 183 с.

References

- 1 Hawari NL, Johan MR (2011) *J Alloy Compd* 509:2001-2006.
- 2 Johan MR, Leng TS Hawari NL, Suan S (2011) *Int J Electrochem Sc* 6:6235-6243.
- 3 Mohan DB, Sunandana CS (2004) *J Phys Chem Solids* 65:1669-1677.
- 4 McCormick PG, Tsuzuki T, Robinson JS, Ding J (2001) *Adv Mater* 13:1008-1010.
- 5 McCormick PG, Tsuzuki T (2002) *Mater Sci Forum* 386-388:377-386.
- 6 Tsuzuki T (2009) *Int J Nanotechnol* 6:567-578.
- 7 Dodd AC, McCormick PG (2003) *J Metastab Nanocryst* 15-16:545-552.
- 8 Tsuzuki T, McCormick PG (2004) *J Mater Sci* 39:5143-5146.
- 9 Tsuzuki T, Schäffel F, Muroi M, McCormick PG (2011) *Powder Technol* 210:198-202.
- 10 Urakaev FKh (2011) *International Journal of Computational Materials Science and Surface Engineering* 4:347-373.
- 11 Achimovičová M, Godočíková E, Baláž P, Kováč J, Šatka A (2008) *Rev Adv Mater Sci* 18:216-220.
- 12 Sompech S, Nuntiya A (2012) *Oriental Journal of Chemistry* 28:319-325.
- 13 Urakaev FKh, Shevchenko VS, Katranova ZA, Keteменов TA (2007) *Materials Science [Materialovedenie]* 3:13-17.
- 14 Urakaev FKh (2011) *Mendelevov Commun* 21:266-269.
- 15 Balagurov AM, Kozlenko DP, Savenko BN, Glazkov VP, Somenkov VA (1998) *Phys Solid State* 40:127-131. <http://dx.doi.org/10.1134/1.1130251>
- 16 Olszak-Humienik M (2001) *Thermochim Acta* 378:107-112.
- 17 Zamali H, Rogez J, Bergman C, Mathieu JC (1998) *Thermochim Acta* 311:37-41.
- 18 Tiwari JP, Rao CRK (2008) *Solid State Ionics* 179:299-304.
- 19 Billik P, Čaplovičová M (2009) *Powder Technol* 191:235-239.
- 20 Zobetz E (1980) *Monatsh Chem* 111:1253-1263.
- 21 Isakov PM (1955) *Qualitative chemical analysis of ores and minerals by powders triturating [Kachestvennyiy himicheskiy analiz rud i mineralov metodom rastiraniya poroshkov]*. Gosgeologtekhizdat, Moscow, Russia. ISBN: 200000045678