

УДК 546.831;643

І.П. Биков, В.Г. Верещак

СТРУКТУРНО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДАННЯ СУМІСНО ОСАДЖЕНИХ ГІДРОКСИДІВ ЦИРКОНІЮ З ДОМІШКАМИ ІТРИЮ(III), СКАНДІЮ(III), ЦЕРІЮ(IV)

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ
ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпропетровськ

Методом ЯМР досліджено вплив домішкових елементів Ітрию(III), Скандію(III) та Церію(IV), а також таких водневмісних лігандів, як вода і ОН-групи, на структурно-хімічні особливості продуктів термічного розкладу сумісно осаджених гідроксидів цирконію(IV) та ітрию(III), цирконію(IV) та скандію(III), цирконію(IV) та церію(IV) і стабілізацію високотемпературних модифікацій діоксиду цирконію.

Вступ

Метод сумісного осадження є одним з найпоширеніших методів в технології нанорозмірних порошків стабілізованого діоксиду цирконію [1,2]. При введенні у вихідні розчини цирконію(IV) домішок стабілізуючих елементів, останні в залежності від умов осадження (рН середовища, хімічних властивостей катіона, що співосаджується, концентрації розчинів, температури осадження) взаємодіють з основною матрицею (гідроксидом цирконію), і можуть утворювати механічну суміш гідроксидів $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O + MeO(OH)_2 \cdot nH_2O$, поверхневі сполуки за рахунок адсорбційних сил, або відповідні комплекси типу $Zr_{1-x}Me_xO(OH)_y \cdot nH_2O$ [3,4]. Подальше термічне оброблення сумісних осадів приводить до утворення твердих розчинів заміщення типу $Zr_{(1-x)}Me_xO_y$, які в технології називають стабілізованим діоксидом цирконію [2]. Так, як процес синтезу твердого розчину є дифузійно лімітованою реакцією, то важливо знати, як впливають домішки елементів, а також такі водневмісні ліганди, як вода і ОН-групи, на структурно-хімічні особливості продуктів термічного розкладання сумісно осаджених гідроксидів цирконію(IV) та ітрию(III), цирконію(IV) та скандію(III), цирконію(IV) та скандію(IV) та їх вплив на стабілізацію високотемпературних модифікацій діоксиду цирконію.

Метою даної роботи було дослідження методом ЯМР впливу домішкових елементів, а також таких водневмісних лігандів, як вода і ОН-групи, на структурно-хімічні особливості термічного розкладу сумісно осаджених гідроксидів цирконію(IV) та ітрию(III) та цирконію(IV) і скандію(III), цирконію(IV) та церію(IV) і стабілізацію високотемпературних модифікацій діоксиду цир-

конію.

Методика досліджень

Об'єктами дослідження були зразки $Zr_{0,92}Sc_{0,08}O(OH)_{0,5} \cdot nH_2O$ (зразок 1), $Zr_{0,92}Y_{0,08}O(OH)_{0,5} \cdot nH_2O$ (зразок 2) і чотири зразки складу $Zr_{1-x}Ce_xO(OH)_{0,5} \cdot nH_2O$ (де x – відповідно Ce в перерахунку на SeO_2 в кількості 2, 4, 6 і 8 мол.%, зразки 3, 4, 5, 6). Всі зразки одержані і прожарені в інтервалі температур 20–1200°C протягом однієї години. Одержання зразків виконували за методикою [5]. Дослідження здійснені з використанням ЯМР MAS 1H і стаціонарного ЯМР ^{45}Sc . Спектри ЯМР записувалися за допомогою радіоспектрометра «Avance-400» (виробництво фірми «Bruker»). Визначення втрати маси при прожарюванні зразків визначалось методами термогравіметричного аналізу. Визначення фазового складу виконували методами рентгенівського фазового аналізу.

Результати досліджень і їх обговорення

Як видно з рис. 1 спектри ЯМР MAS 1H для оксидів цирконію з домішкою Sc(III) істотно змінюються при термічному обробленні зразка. Спектр вихідного зразка складається з одиначної лінії, зміщеної у бік високих частот на $\delta=83,6$ м.ч. (мільйонна частка) відносно частоти Лармора і шириною на половину висоти ($\Delta\nu_{1/2}=2,4$ м.ч.). Підігрівання зразка до 100°C призводить до зміщення лінії на $\delta=84,4$ м.ч і до його розширення ($\Delta\nu_{1/2}=6,8$ м.ч.). При прогріванні зразка до 150°C відбувається подальше зміщення цієї лінії у бік більш високих частот на $\delta=85,4$ м.ч. без зміни її ширини.

Крім того, на фоні широкої лінії чітко виявляються принаймні три відносно вузькі компоненти рівної ширини ($\Delta\nu_{1/2}=1$ м.ч.) з хімічними

зміщеннями $\delta_1=85,66$; $d_2=84,43$ і $d_3=83,26$ м.ч. і співвідношенням інтенсивностей 6:3:1 відповідно (рис. 1). Прожарювання зразка до 250°C приводить до зміщення всього спектра у бік низьких частот, зменшення його інтенсивності, збереження мультиплетності і співвідношення інтенсивностей між вузькими компонентами. Прожарювання зразка до 400°C приводить до подальшого зміщення спектра у бік низьких частот, зменшення інтенсивності триплету, який повністю зникає у зразку, прожареному при 500°C.

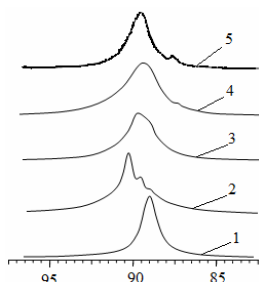


Рис. 1. Спектри ЯМР MAS ^1H зразка

$\text{Zr}_{0,92}\text{Sc}_{0,08}\text{O}(\text{OH})_{0,5}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, прожарених при температурах, °C: 1 – 20; 2 – 150; 3 – 400; 4 – 500; 5 – 700

У спектрі протонного резонансу зразка, прогрітого в інтервалі температур 500–700°C (рис. 1, кр. 5,4) спостерігаються три слабо дозволені компоненти на $d=83,5$ м.ч. Зміна всього спектра з початку прожарювання у бік високих частот, потім у бік низьких частот і знову у бік високих частот пов'язана зі зміною об'ємної магнітної сприйнятливості зразка при дегідратації і дегідроксиляції. Поява при температурах до 150°C і зникнення при 400°C триплету пов'язана зі змінами в структурі протонних угруповань оксиду цирконію при його прожарюванні.

Для оцінювання кількості різних протонних угруповань виконувався контроль втрат маси у всьому температурному інтервалі. Порівнюючи дані ЯМР і втрати при прожарюванні, можна виділити різні угруповання та їх термічну стабільність. Так, більша частина (29,56%) втрат маси відбувається до температури 150°C, що пов'язано з десорбуванням молекул води з поверхні нанокристалів ZrO_2 . З іншого боку, в спектрах ЯМР ^1H спостерігалось зміщення лінії в бік високих частот і їх розширення. Це вказує на те, що на поверхні кристалів присутні ОН-групи, а між ними і молекулами води відбувається інтенсивний протонний обмін, який уповільнюється при втраті значної частини молекул води. Інші протонні угруповання виділяються при більш високих температурах в три етапи: 150–400°C, 400–600°C і 600–800°C і становлять 9,22, 2,42 та 0,82 мас.% відповідно (рис. 2)

Ці три етапи повністю корелюють із трьома етапами змін у протонних спектрах (рис. 1, 3). Самим незвичайним є поява триплету при про-

жарюванні зразка до 150°C. Це вказує на те, що в ZrO_2 , при значній втраті води утворилися своєрідні протонні угруповання, які проявляються в спектрі ЯМР у вигляді триплету. Необхідно з'ясувати, є цей триплет спіновим мультиплетом, або це три компоненти від структурно нееквівалентних протонів.

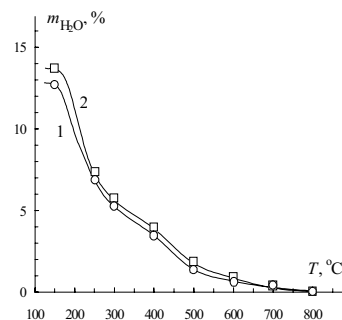


Рис. 2. Загальні втрати ($\text{H}_2\text{O}+\text{OH}$) в зразках $\text{Zr}_{0,92}\text{Sc}_{0,08}\text{O}(\text{OH})_{0,5}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ – 1 і $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}(\text{OH})_{0,5}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ – 2 в залежності від температури прожарювання

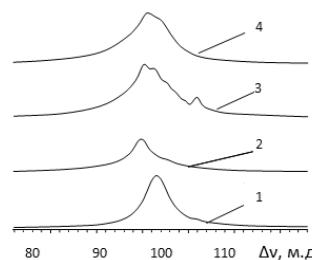


Рис. 3. Спектри ЯМР MAS ^1H зразків складу $\text{Zr}_{0,92}\text{Y}_{0,08}\text{O}(\text{OH})_{0,5}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, прожарених при температурах, °C: 1 – 20; 2 – 150; 3 – 400; 4 – 500

Відомо, що в умовах повільного обміну компоненти мультиплету спіни чітко розділені [6]. Але за мірою того, як швидкість обміну зростає, вони розширюються і починають перекриватися, поки зрештою не з'явиться одна лінія, що відповідає високій швидкості обміну. Для існування в спінах мультиплетів необхідно, щоб взаємодіючі ядра зберігали постійну орієнтацію векторів магнітних моментів в перебіг часу більшого $1/J$, де J константа спин-спінової взаємодії. Будь-який процес обміну, який безперервно переміщує взаємодіючі ядра з ядрами довільної орієнтації, приводить до зміщення стану спінів і зникнення мультиплету. Це трактування справедливе, якщо хімічне зрушення велике в порівнянні із спин-спіновою взаємодією. В даному випадку це не виконується і, крім того, розщеплювання між компонентами дещо різне, тому можна говорити або про дублет спіну із співвідношенням інтенсивностей 2:1 і третин компонентів, або всі три компоненти є окремі лінії від різних протонних угруповань. На окремі лінії вказує те, що спин-спінове розщеплювання $J_{\text{H-H}}=400$ Гц, яке спостерігається

в триплеті, дуже велике для внутрішньо молекулярних взаємодій. Звичайно $J_{\text{н-н}}$ у протонних спектрах знаходиться в інтервалі 1–10 Гц [6,7]. На користь окремих ліній свідчить і той факт, що в протонних спектрах ZrO_2 з домішками ітрію такий триплет не виявляється у зразках прожарених при 150°C (рис. 3). Підвищення температури до 400°C також показало помітні відмінності в поведінці вузьких компонент для зразків 1 і 2, що проявляються на тлі широкої компоненти. Для зразка 2, прожареного при 150–250°C, проявляється тільки компонента на $\delta=85,0$ м.ч., а компоненти на $\delta=83,6$ і $\delta=82,4$ проявляється тільки у зразках, прожарених при 300°C, приблизно рівній інтенсивності. Крім того, при цій температурі, чітко виявилася компонента на $\delta=79$ м.ч., яка пов'язана з домішкою іншої фази (можливо $\text{Y}(\text{OH})_3$), оскільки вона зникає для зразка, прожареного при 350°C.

Таким чином, мультиплетна структура спектрів ЯМР обумовлена окремими лініями, які відображають молекули води, що локалізовані у відкритих мезопорах різного діаметра. Інтенсивність високочастотної компоненти на $\delta=85$ м.ч. вказує на кількість дрібніших пор, а інтенсивності компоненти в районі $\delta=83$ і 82 м.ч. відображають кількість молекул води в макропорах. Це витікає з того, що в мікропорах молекули води міцніше зв'язані з поверхнею, а значить, протони сильніше екрановані електронами оксиду цирконію. Відкритість пор виходить з того, що в вихідних зразках відбувається інтенсивний протонний обмін між різними протонними угрупованнями і перемішування молекул води на відкритій поверхні і в мезопорах. Кількість всіх типів протонівмісних угруповань дещо більше в зразку 2 (45,8 мас.%) в порівнянні зі зразком 1 (38,75 мас.%).

Порівнюючи дані ЯМР і втрати води у інтервалі температур 150–400°C, одержимо кількість води в мезопорах зразків 1 і 2, яка складає 9,22 і 10,2 мас.% відповідно.

Другий етап виділення води відповідає інтервалу температур (400–600°C) і проявляється в спектрах ЯМР обох зразків слабо дозволеними двома компонентами з $\delta=84,2$ і $83,0$ м.ч. Компонента з меншим хімічним зсувом відноситься до ОН-груп локалізованих на поверхні часток ZrO_2 , а з великим зсувом до ОН-груп, які знаходяться всередині структури кристалів.

Третій етап виділення води відповідає інтервалу температур (600–800°C) і проявляється в спектрах ЯМР обох зразків одиночною компонентою на $\delta=84,2$ м.ч. і шириною $\Delta\nu_{1/2}=3,2$ м.ч. Ця компонента відноситься до структурних ОН-груп. Їх кількість в обох зразках є приблизно однаковою і дорівнює 0,8%, тобто корелюється з кількістю домішкових іонів Sc(IV) і Y(III). Це вказує на те, що при гетеровалентному ізоморфізмі за схемою $\text{Zr}(\text{IV})-\text{Me}(\text{III})$ не вистачає заряду для

досягнення електронейтральності, компенсується заміщенням в аніонній частині структури діоксиду цирконію O^{2-} на OH^- . Це припущення підтверджується і даними, отриманими для ZrO_2 з домішкою CeO_2 .

Три етапи виділення високотемпературної (150–800°C) води спостерігаються і в зразках 3, 4, 5, 6 діоксиду цирконію з домішками 2, 4, 6 і 8% CeO_2 відповідно (рис. 3, 4). Спектри ЯМР ^1H для зразків 2 і 6 виявилися практично ідентичними. Прожарювання зразків до 150°C не приводить до появи чіткого триплету, тобто в зразках 6, як і в зразках 2 переважали мікропори. Температурний інтервал виділення порової води для зразка 6 (150–400°C співпадає з інтервалом для зразків 1, 2, 3, 4 та 5. Кількість порової води в зразках 3–6, за винятком зразка 4, помітно більше, ніж в зразках з домішками скандію та ітрію. Так, в зразках 3–6 кількість порової води складає 10,2; 5,3; 12,2 і 9,3%, а в зразках 1 і 2 7,5 і 7,9% відповідно.

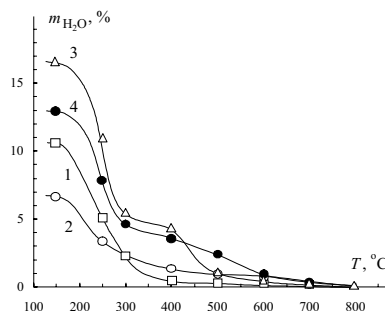


Рис. 4. Загальні втрати ($\text{H}_2\text{O}+\text{OH}$) в зразках $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}(\text{OH})_{0,5}n\text{H}_2\text{O}$ в залежності від температури прожарювання (x – концентрація церію в перерахунку на CeO_2 , мол.%; 1 – 2; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 8

Другий етап виділення води в зразках 3–6 пов'язаний з поверхневими ОН-групами і показує тенденцію збільшення їх кількості зі зростанням кількості домішкових іонів церію, яка змінювалась у ряді 0,27; 0,97; 3,63 і 2,70 відповідно.

Третій етап виділення структурних ОН-груп із зразків 3–6 показав практично лінійне зростання їх кількості (0,1; 0,31; 0,64 і 0,87%) відповідно із зростанням кількості CeO_2 . Примітно, що кількість поверхневих і структурних ОН-груп для зразків з однаковою кількістю домішкових іонів Sc, Y і Ce (зразки 1, 2, 6) співпадає. Це вказує на те, що валентність іона домішка не є основною причиною появи ОН-груп в матриці ZrO_2 . Структурні ОН-групи місточкового типу ($\text{Mo}-\text{OH}-\text{Zr}$ і $\text{W}-\text{OH}-\text{Zr}$) спостерігалися і при входженні в решітку ZrO_2 шестивалентних Mo і W [8].

Для перевірки припущення про наявність ОН-груп місточкового типу в ZrO_2 з домішкою Sc(III) були записані спектри статичного ЯМР на ядрах ^{45}Sc .

Спектр вихідного зразка складається з оди-
ничної компоненти шириною на половині висоти
 $\Delta\nu_{1/2}=226$ м.ч., зміщеною в область високих частот
на $\delta=126$ м.ч. від частоти Лармора (97,199 МГц)
(рис. 3, 5). Прожарювання зразка при температу-
рах 150, 400 і 700°C, а при температурах коли
практично повністю виділяються поверхнева, по-
рова вода і ОН-групи, показав наступне: пара-
метри вузької компоненти практично не зміню-
валися при нагріванні до 1200°C, а в спектрі зраз-
ка, прожареного при 150°C спочатку виявляється
ширша (~1000 м.ч.) компонента, інтенсивність якої
щодо вузької компоненти зростала із підвищен-
ням температури і склала 1:2 при 700°C і не зміню-
валася до 1200°C (рис. 3, 5). Збільшувалася і її
ширина до 3000 м.ч при нагріванні до 700°C і не
змінювалася при продовженні нагрівання. Підви-
щення температури прожарювання зразків не ви-
явило помітних змін в спектрі ЯМР ^{45}Sc . Відпал
при 700°C також привів до зміщення широкої ком-
поненти в область високих частот на $\delta=500$ м.ч.
При подальшому прожарюванні хімічний зсув
практично не змінювався.

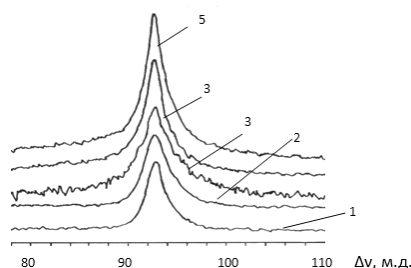


Рис. 5. Спектри ЯМР ^{45}Sc зразків $\text{Zr}_{0,92}\text{Sc}_{0,08}\text{O}(\text{OH})_{0,5}\cdot n\text{H}_2\text{O}$,
прожарених при температурах, °C: 1 – 20; 2 – 150;
3 – 400; 4 – 700; 5 – 900

Суворі інтерпретації змін в спектрах ЯМР
скандію має труднощі через те, що його ядра ма-
ють власний квадрупольний момент. У правиль-
них кубічних кристалах, де квадрупольна взаємодія
відсутня, спостерігаються одиночні зее-
манівські лінії. Дефекти кристалу: дислокації, на-
пруги, вакансії, міжвузельні і чужорідні атоми
створюють в місцях розташування ядра квадру-
польні градієнти, які від місця до місця зміню-
ють не тільки орієнтацію, але й впливають на
форму лінії [8]. Як правило, в дефектних криста-
лах в спектрах ЯМР квадрупольних ядер спосте-
рігаються тільки компоненти, обумовлені цен-
тральними ($-1/2 \leftrightarrow +1/2$) переходами ядерного
магнітного моменту, які в першому наближенні
не потерпають квадрупольного розширення.

Проте, квадрупольні ефекти другого поряд-
ку можуть приводити до значних розширень цен-
тральної лінії. В роботі [9] наведено спектр ЯМР
 ^{91}Zr ($I=5/2$) в ZrSiO_4 , який складається з оди-
ночної складної форми і шириною – 300 кГц.

Кількість ОН-груп на поверхні зразка 1 –

2,42%, а на поверхні зразка 2 – 3,04%. Порівню-
ючи низькотемпературні втрати маси (до 150°C)
для зразка 1 (29,56%) і зразка 2 (32,43%), і втра-
ти, пов'язані з поровою водою 7,5% і 7,97%, і
гідроксильними групами на поверхні, бачимо по-
в'язані з більшою питомою поверхнею зразка 2.

Отримані спектри ЯМР ^{45}Sc в ZrO_2 , пов'я-
зані з центральними лініями (рис. 5), обумовлені
двома нееквівалентними положеннями іонів скан-
дію.

При порівнянні даних ЯМР на протонах і на
скандії вузьку компоненту в спектрі скандію можна
віднести до чисто кисневого оточення цих іонів в
середині структури кристалів ZrO_2 . Це витікає з
того, що нагрівання до 1200°C не впливає ні на її
хімічне зміщення, ні на її ширину. Широка ком-
понента пов'язана з іонами Sc(III), розташовани-
ми ближче до поверхні, а частина яких знахо-
диться на поверхні нанокристалів. На це вказує
те, що електронна густина на ядрах цих іонів за-
лежна від видаленої порової води і особливо ви-
далення поверхневих і структурних ОН груп. Ви-
далення ОН груп супроводжується появою ані-
онних вакансій і пониженням локальної симетрії
поблизу іонів домішки, а значить приводить до
розширення лінії ЯМР. Характерно, що інтен-
сивність вузької компоненти при нагріванні прак-
тично не змінюється, при цьому з'являється і
зростає за інтенсивністю ширша компонента.

Причому, ця компонента чітко виявляється
у зразка, нагрітого до 400°C, тобто, при темпера-
турі видалення молекул води, зв'язаних сильним
водневим зв'язком з поверхнею мезопор. Це оз-
начає, що молекули води створюють в місцях роз-
ташування більшої частини іонів скандію сильні
і неоднорідні градієнти електричного поля, які
внаслідок квадрупольного розширення приводять
до зникнення компоненти в спектрі ЯМР ^{45}Sc .
Видалення молекул води приводить до частково-
го зменшення квадрупольного розширення, по-
яви широкої компоненти та хімічного зсуву вузь-
кої компоненти. При цьому не відбувається істот-
ної зміни електронного оточення в обох групах
іонів скандію. Видалення поверхневих і струк-
турних ОН-груп приводить не до істотного квад-
рупольного розширення (ширина і інтенсивність
другої компоненти збільшувалася до 700°C), про-
те істотно збільшує електронне екранування по-
близу більшої частини іонів Sc(III), яке приво-
дить до зсуву даної компоненти в область висо-
ких частот. Ширина компоненти спектра ЯМР
Sc, локалізованого поблизу поверхні і на поверхні
нанокристалів ZrO_2 , обумовлена значним розки-
дом їх хімічних зсувів. Це витікає з того, що при
припиненні термічних (700–1200°C) змін побли-
зу поверхні і на поверхні не відбувається не спо-
стерігаються і зміни в спектрі ЯМР скандію.

Таким чином, добавка іонів скандію в струк-
туру ZrO_2 призводить до того, що після видален-

ня порової води і ОН-груп утворюється сильно дефектна структура поверхні нанокристалів, яка насичена іонами домішки, але не у вигляді окремої фази Sc_2O_3 , або ОВРА подібного складу. Спектр ЯМР ^{45}Sc в Sc_2O_3 (рис. 6) істотно відрізняється від вищеописаних спектрів. Утворення такої дефектної поверхні є основною перешкодою для утворення великих кристалів і фазових перетворень в діоксиді цирконію. Цей висновок виходить з даних ЯМР ^1H і ^{45}Sc , але можна вважати, що аналогічний розподіл відбувається для Y (III) і Ce (III), оскільки для них отримані близькі криві втрати маси при прожаренні і близькі спектри ЯМР ^1H [9].

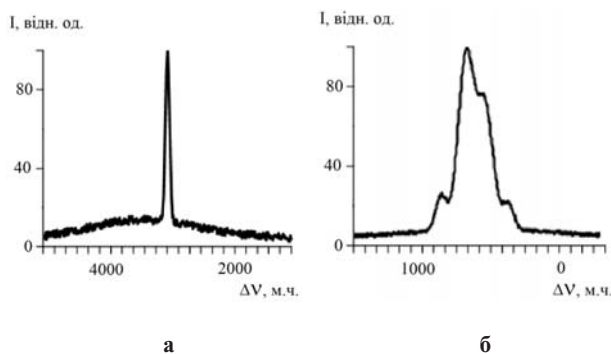


Рис. 6. Спектр ЯМР ^{45}Sc зразка 1, прожареного при 1200°C – а, і оксиду скандію (Sc_2O_3) при 20°C – б

Висновки

При формуванні ZrO_2 з сумісно осаджених гідроксидів цирконію– Sc (III), цирконію– Y (III) і цирконію– Ce (IV) шляхом їх термічного зневоднення в проміжних сполуках утворюються два типи молекул води і два типи ОН-груп. Низькотемпературна вода (до 150°C) на поверхні кристалів і високотемпературна (до 400°C) вода в порах. Низькотемпературні (до 600°C) ОН-груп на поверхні і високотемпературні (до 800°C) ОН-групи в структурі кристалу.

Кількість ОН-груп в структурі кристалу ZrO_2 з домішкою 2, 4, 6 і 8% CeO_2 корелює з кількістю домішкових іонів, що вказує на можливість утворюють місточкових зв'язків типу $\text{Ce}-\text{OH}-\text{Zr}$. Місточкові ОН-групи утворюються також і поблизу іонів Sc (III) і Y (IV). Наявність місточкових

ОН-групи в досліджених системах вказує на можливість формування на стадії осадження складних гідроксополімерних комплексів типу $\text{Zr}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}(\text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Методом ЯМР на ^{45}Sc показано, що в структурі гідроксидів цирконію з домішкою 8% Sc_2O_3 після видалення порової води і структурних ОН-груп супроводжується утворенням двох структурно нееквівалентних положень іонів Sc (III) з кількісним співвідношенням 1:2 – чисто кисневі поліедри та поліедри з ОН-груп з аніонними вакансіями. Значна дефектність поверхні нанокристалів є основною перешкодою для утворення великих кристалів і фазових перетворень.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью (состав, структура, фазовые превращения). – М.: Наука, 1987. – 160 с.
2. *Solid Oxide Fuel Cells (Materials Properties and Performance)* / J.W. Fergus, R. Hui, Xianguo Li, D.P. Wilkinson, J. Zhang. – CRC Dotes. – London, New York, 2009. – 300 p.
3. Пасенко О.О., Верещак В.Г., Ніколенко Н.В. Термодинамічний аналіз процесу сумісного осадження гідроксидів цирконію з рідкісноземельними елементами // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 5. – С.107-109.
4. Пасенко О.О., Верещак В.Г., Ніколенко Н.В. Закономірності осадження та співосадження гідроксидів металів з гідроксидом цирконію // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. – № 1. – С.123-126.
5. Синтез нанодисперсных порошков диоксида циркония стабилизированного скандием / Верещак В.Г., Носов К.Н, Баскевич А.С, Бричевский Н.Н., Васильев Н.Н. // Вопр. химии и хим. техн.– 2007.– №5.– С.80-84.
6. Емалі Дж., Фіней Дж., Саткліф Л. Спектроскопія ЯМР високого дозволу. – М.: Мир. 1968. – Т.1. – 630 с.
7. Абрагам А. Ядерний магнетизм. М.: Мир. – 196 с.
8. Влияние отжига на ЭПР-характеристики наноразмерных порошков диоксида циркония с разным составом примесей / Быков И.Н., Брик А.Б., Багмут Н.Н, и др. // Физика твердого тела. – 2009. – Т.51. Вып.6. – С.1177-1182.
9. ЯМР в соединениях переменного состава / Р.Н. Плетнев, Л.В. Золотухи, Р.Н. Губанів, А.А. Ивакин. – М.: Наука, 1983.– 168 с.

Надійшла до редакції 29.01.2013