

УДК 544.461:546.831.4

ГЕТЕРОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ ИЗ ОКСИХЛОРИДА ЦИРКОНИЯ

© 2019 г. А. В. Жуков¹, С. В. Чижевская^{1, *}, Пьяе Пью¹, В. А. Панов²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
ул. Героев Панфиловцев, 20, корп. 1, Москва, 125480 Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

*e-mail: chizh@rctu.ru

Поступила в редакцию 12.10.2018 г.

После доработки 23.02.2019 г.

Принята к публикации 26.02.2019 г.

Изучено влияние природы, концентрации основания и температуры процесса, а также соотношения реагентов на характеристики гидроксидов циркония, синтезированных гетерофазным методом из оксихлорида циркония. Установлен интервал концентраций основания, в котором происходит переход осадка из гелеобразного состояния в кристаллоподобное, сопровождающийся значительным уменьшением кажущегося объема. Показано, что синтезированный кристаллоподобный гидроксид циркония наследует морфологические особенности исходного оксихлорида циркония (является его анаморфозой).

Ключевые слова: гетерофазная конверсия, гидроксид циркония, наноструктурированные порошки

DOI: 10.1134/S0002337X19080190

ВВЕДЕНИЕ

Гидроксиды циркония используются в качестве прекурсоров наноструктурированных оксидов циркония, применяемых в производстве керамики, люминофоров, катализаторов и их носителей [1].

При осаждении гидроксидов циркония из растворов солей образуются гелеобразные осадки, которые плохо фильтруются и поэтому содержат большое количество примесей маточного раствора. Этим недостатком лишен метод гетерофазной конверсии, основанный на обработке твердой соли циркония (обычно кристаллогидрата) раствором основания [2, 3]. Несмотря на очевидные достоинства, метод до настоящего времени относительно мало изучен.

На примере гексафтороцирконата калия, получаемого при переработке циркона спеканием с гексафторосиликатом калия, установлены закономерности, связанные с влиянием на характеристики синтезированных гидроксидов и получаемых из них оксидов, природы и концентрации основания, температуры процесса и некоторых других факторов [3].

Из ряда соединений циркония, производимых в промышленных масштабах, значительный ин-

терес как прекурсор кристаллоподобного гидроксида циркония [2] (термин означает, что рентгеноаморфные частицы осадка по внешнему виду похожи на кристаллы соли) представляет оксихлорид циркония (ОХЦ), однако систематические исследования, связанные с влиянием условий гетерофазного синтеза на характеристики получаемых гидроксидов, не проводились.

ОХЦ, получаемый кристаллизацией из солянокислых растворов, представляет собой бесцветные кристаллы игольчатой формы. Эмпирическая формула ОХЦ – $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ – не отражает его истинный состав, так как ни в твердом состоянии, ни в растворах он не содержит цирконильную группировку ($Zr = O^{2+}$). Истинный состав ОХЦ отвечает формуле $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]Cl_8 \cdot 12H_2O$, или сокращенно $Zr(OH)_2Cl_2 \cdot 7H_2O$. В основе структуры ОХЦ лежит циклический тетрамер, в котором атомы циркония связаны двойными оловыми мостиками [4–6]. Тетрамерные комплексы окружены молекулами воды и ионами хлора.

Тетрамерный цикл как основная структурная единица в твердом октагидрате ОХЦ сохраняется и при растворении его в воде. При термообработке ОХЦ происходит постепенное удаление воды, сопровождающееся изменением структуры [6].

Условия процесса осаждения гидроксида (скорость добавления реагента, pH раствора и др.) влияют на фазовый состав диоксида циркония, образующегося при последующей термообработке. Образование гидроксида является следствием протекания процессов полимеризации и образования полиядерных частиц, в которых атомы циркония в структуре одного тетрамера связаны с атомами в структуре другого тетрамера посредством двойных оловых мостиков [7, 8]. При старении гидроксидов происходит их дегидратация и переход модификаций в последовательности: $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$, причем последняя сохраняется вплоть до 400–450°C, постепенно превращаясь в аморфный диоксид циркония [9, 10].

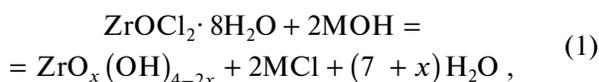
В случае получения прекурсора диоксида циркония путем гетерофазного синтеза состав и свойства гидроксида циркония и продукта его термообработки зависят от таких факторов, как природа и дисперсность твердого реагента, условия проведения топомхимической реакции, промывки и термообработки [3].

Целью настоящей работы являлось изучение закономерностей гетерофазного синтеза гидроксида циркония из $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ с участием растворов разных оснований, связанных с влиянием на характеристики прекурсоров ZrO_2 таких факторов, как концентрация основания, отношение его мольного количества к мольному количеству ОХЦ, температура.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного соединения для гетерофазного синтеза гидроксида циркония использовали перекристаллизованный $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (“х. ч.”, ТУ 6-09-3677-74), в качестве оснований – водные растворы NaOH (“х. ч.”, ГОСТ 4328-77), КОН (“х. ч.”, ГОСТ 24363-80) и аммиака (“ос. ч.”, ГОСТ 24147-80).

Обработку кристаллов ОХЦ растворами оснований проводили в термостатируемом реакторе, снабженном мешалкой (оптимальная скорость перемешивания фаз подобрана в предварительных экспериментах), в интервале температур от 25 до 85°C. Расчет стехиометрически необходимого количества основания для гетерофазного синтеза гидроксида циркония из ОХЦ проводили по уравнению реакции



где $M - K^+, Na^+, NH_4^+$, $x = 0-1.5$ с учетом возможных превращений стехиометрических форм гидроксидов в процессе старения из $Zr(OH)_4$ (α -фор-

ма) в $ZrO_{0.5}(OH)_3$ (β -форма), $ZrO(OH)_2$ (γ -форма) и в $ZrO_{1.5}(OH)$ (δ -форма).

Отношение мольного количества основания к мольному количеству ОХЦ (S) рассчитывали как

$$S = \frac{n(MOH)}{4n(Zr^{4+})}, \quad (2)$$

где n – количество вещества, моли, $M - K^+, Na^+, NH_4^+$. Стехиометрически необходимое количество соответствует $S = 0.5$.

В процессе эксперимента через определенное время перемешивание фаз прекращали и проводили их разделение фильтрованием. Твердую фазу трехкратно промывали на фильтре ацетоном или дистиллированной водой при соотношении фаз $T : Ж = 1 : 10$, промывные воды объединяли с фильтратом и в полученном растворе определяли содержание хлорид-иона кондуктометрическим титрованием раствором нитрата серебра.

Кажущуюся степень конверсии ОХЦ в гидроксид циркония (α) рассчитывали по уравнению:

$$\alpha = \frac{m_{Cl}^{\phi}}{m_{Cl}^H}, \quad (3)$$

где m_{Cl}^{ϕ} – масса хлорид-иона в фильтрате, объединенном с промывными водами, m_{Cl}^H – масса хлорид-иона в навеске, взятой для проведения эксперимента.

В экспериментах по установлению влияния условий гетерофазного синтеза на кажущийся объем осадка (V_k) контактирование ОХЦ с растворами оснований проводили в пробирках путем их встряхивания в течение 10 мин. После 15 мин отстаивания системы измеряли величину V_k . Относительный кажущийся объем ζ рассчитывали как отношение V_k к количеству вещества циркония в навеске исходного ОХЦ.

Гидроксиды анализировали на содержание OH-групп титриметрическим методом [11], влажность и содержание циркония – гравиметрическим методом. Термообработку предварительно высушенных продуктов гетерофазной конверсии (100°C, вакуумный сушильный шкаф DZF-6020, Labtex) осуществляли со скоростью нагрева 10°C/мин в муфельной печи KL 15/12 (Therm Conserp).

Дифференциальный термический анализ (ДТА/ТГ) образцов выполняли на дериватографе EXSTAR TG/DTA 7300 (SII) (корундовые тигли, нагрев с постоянной скоростью 25°C/мин). Состав газообразных продуктов, выделяющихся при нагревании, анализировали с помощью квадр-

польного масс-спектрометра THERMOSTAR (Pfeiffer Vacuum).

Рентгенофазовый анализ образцов, предварительно растертых в агатовой ступке, выполняли на дифрактометре D2 PHASER (Bruker) (Ni-фильтр, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Дифрактограммы снимали в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ с шагом 0.02° . Фазы идентифицировали с использованием базы данных JCPDS PDF2. Морфологию исходного ОХЦ, продуктов гетерофазного синтеза изучали с помощью оптического микроскопа МБС-2 и сканирующего электронного микроскопа Vega 3 (Tescan).

Гранулометрический состав образцов устанавливали с помощью лазерного гранулометра Analysette-22 (Fritsch), величину удельной поверхности — с помощью прибора Quadrasorb SI/Kr (Quantachrome) методом низкотемпературной адсорбции газа (БЭТ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оксихлорид циркония, перекристаллизованный из реактивного ОХЦ, по данным РФА, представлял собой однофазный продукт, отвечающий составу $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS № 72-1153). По данным оптической микроскопии, это прозрачные кристаллы призматической формы со средней длиной и шириной около 500 и 50 мкм соответственно.

Согласно [3], на характеристики гидроксида, синтезированного гетерофазной конверсией из гексафтороцирконата калия, значительное влияние оказывают природа основания и его концентрация. В связи с этим в процессе контакта кристаллов ОХЦ при комнатной температуре с водными растворами оснований их концентрацию варьировали от 0.1 до 5 моль/л, а мольное отношение реагентов S от 0.5 до 2.

На рис. 1 показано влияние концентрации оснований на относительный кажущийся объем осадка синтезированного гидроксида циркония ($S = 1$).

Согласно полученным результатам, наибольшее уменьшение относительного кажущегося объема осадка (в 5 раз) для всех использованных в работе оснований происходит в интервале концентраций от 0.1 до 1 моль/л (рис. 1). При более высоких концентрациях (от 1 до 5 моль/л) наблюдается незначительное изменение величины ζ . Полученные данные позволяют заключить, что переход осадка синтезированного гидроксида циркония из гелеобразного состояния в кристаллоподобное происходит преимущественно в ин-

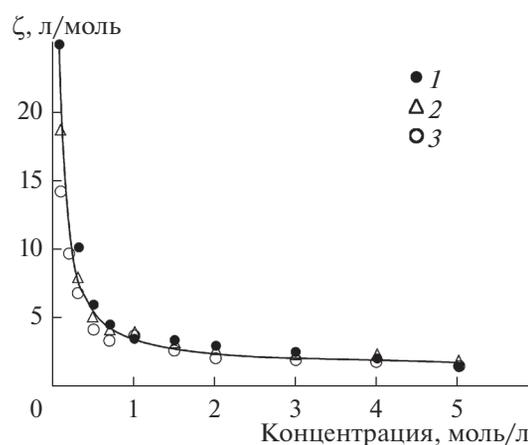


Рис. 1. Влияние концентрации основания на относительный кажущийся объем осадка гидроксида циркония: 1 — $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 — NaOH ; 3 — KOH .

тервале концентраций основания 0.3–0.5 моль/л независимо от природы основания.

Эксперименты по установлению влияния отношения реагентов на относительный кажущийся объем показали, что он мало зависит от величины S (полученные значения оказались близки к представленным на рис. 1).

Наглядное представление о влиянии концентрации основания на изменение морфологии частиц гидроксида при его переходе из гелеобразного в кристаллоподобное состояние дают результаты оптической микроскопии (рис. 2). Можно видеть, что гидроксид циркония, синтезированный с участием оснований с концентрацией 0.1 моль/л, представляет собой гелеобразный осадок, тогда как синтезированный при концентрации 0.5 моль/л и выше — кристаллоподобное вещество.

Эксперименты по конверсии ОХЦ в гидроксид концентрированными растворами оснований ($C = 2.7$ моль/л, $t = 25^\circ\text{C}$, $S = 2$) показали, что процесс протекает довольно быстро: он практически завершается уже через 5 мин (рис. 3), поэтому эксперименты по изучению влияния концентрации основания на степень конверсии ОХЦ ($t = 25^\circ\text{C}$, $S = 2$) проводили в течение 5 мин.

На рис. 4 представлена зависимость кажущейся степени конверсии ОХЦ в гидроксид от концентрации основания. Полученные результаты свидетельствуют о том, что природа основания практически не влияет на степень конверсии. Наблюдающееся в интервале концентраций оснований 0.1–0.5 моль/л снижение α (наиболее выражено для системы ОХЦ– KOH), совпадающее с переходом гидроксида из гелеобразного состояния в кристаллоподобное, связано, по нашему мнению, со сменой механизма процесса. После-

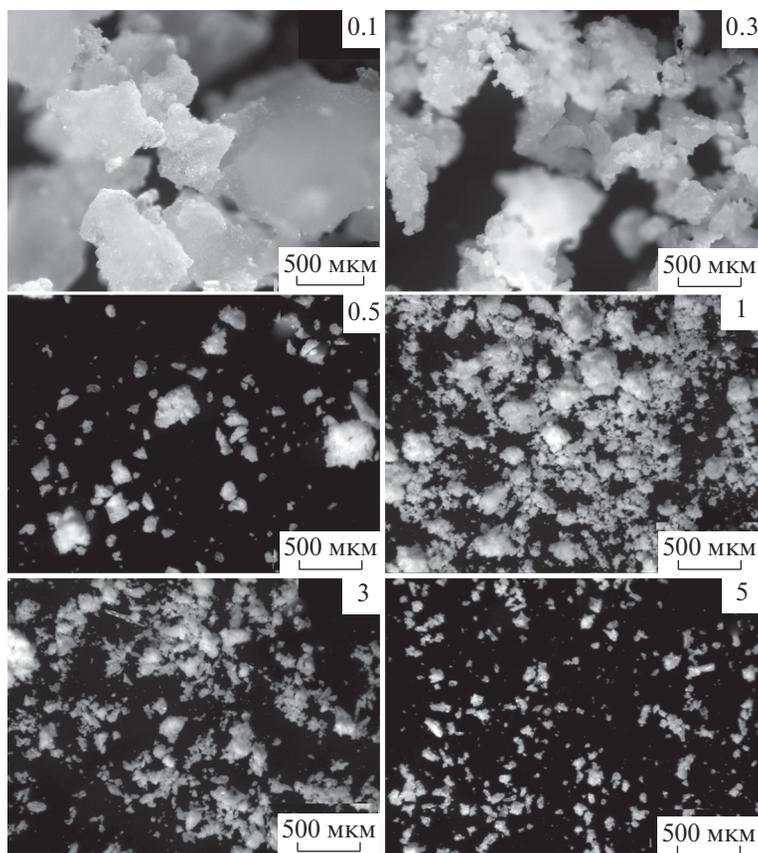


Рис. 2. Морфология гидроксидов циркония, синтезированных с участием оснований разной концентрации (моль/л).

дующее небольшое увеличение α (0.5–1.0 моль/л) остается практически постоянным во всех системах вплоть до концентрации оснований 5 моль/л.

Химический анализ продуктов гетерофазного синтеза (табл. 1) при варьировании concentra-

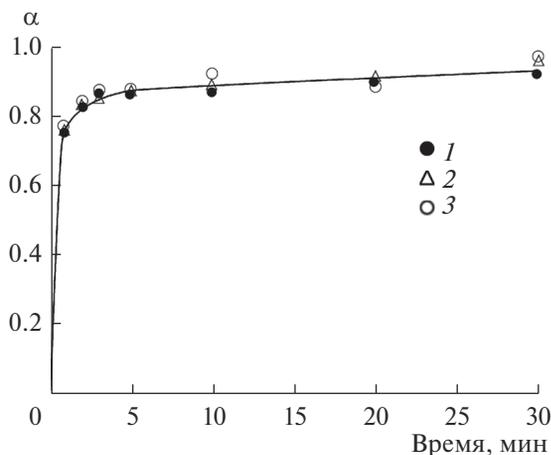


Рис. 3. Влияние длительности контактирования фаз на степень конверсии ОХЦ: 1 – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 – NaOH , 3 – KOH .

ции оснований позволяет проанализировать изменение состава осадков гидроксидов (неполнота удаления хлорид-ионов обусловлена, по-видимому, условиями промывки осадков). Можно видеть, что концентрация оснований оказывает значительное влияние на характеристики и состав продуктов синтеза. Влажность и содержание OH -групп в гидроксидах, синтезированных в системах с эквимольными растворами оснований снижается в ряду: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – NaOH – KOH . При увеличении концентрации оснований с 0.1 до 5 моль/л влажность гидроксидов циркония уменьшается с 71–78 до 27–43% (содержание диоксида циркония возрастает с 18–23 до 43–46%) и наблюдается выраженный процесс их старения: если состав гидроксидов в системах ОХЦ – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ приближается к γ -форме, то в системах ОХЦ – NaOH (KOH) наряду с γ -формой присутствует также δ -форма.

При изучении гетерофазной конверсии K_2ZrF_6 в гидроксид циркония растворами KOH было установлено, что повышение температуры раствора щелочи существенно ускоряет процесс [3]. В связи с этим можно было ожидать аналогичного эффекта в случае ОХЦ . Однако при повышении температуры раствора оснований с 25 до 85°C

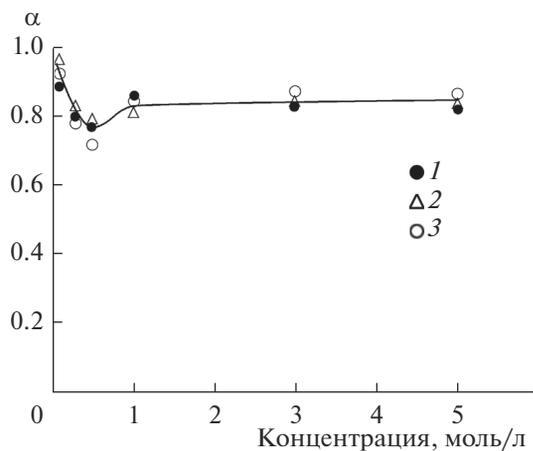


Рис. 4. Влияние концентрации основания на кажущуюся степень конверсии $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$: 1 – $NH_3 \cdot H_2O$, 2 – $NaOH$, 3 – KOH .

($\tau_k = 15$ мин) кажущаяся степень конверсии увеличилась незначительно (на 3–5%).

Повышение температуры раствора оснований с 25 до 85°C незначительно влияло на влажность,

содержание ZrO_2 и количество OH -групп, которое снизилось с 2.5–2.1 до 2.3–1.6. Следует отметить, что несмотря на это, размер первичных частиц, согласно результатам измерения удельной поверхности гидроксидов, высушенных при 100°C, в синтезированных гидроксидов уменьшился приблизительно в 2.5 раза (рис. 5).

С увеличением температуры растворов оснований в системах $OXC-MOH$ ($M - NH_4^+, Na^+, K^+$) с 25 до 85°C величина удельной поверхности сухих гидроксидов возрастала от ~100 до 250 м²/г ($M - Na^+, K^+$) и с 70 до 190 м²/г ($M - NH_4^+$).

По данным лазерной гранулометрии, средний размер агрегатов гидроксидов d_{50} , синтезированных в системах $OXC-MOH$ (2.7 моль/л), после 1 мин ультразвуковой обработки составил 30–32 мкм.

На кривых ДТА (рис. 6) синтезированных гидроксидов после сушки образцов проявляется ряд экзо- и эндотермических эффектов. Протяженный эндоэффект, начинающийся при 50°C и заканчивающийся при 300°C, обусловлен удалением воды и гидроксо-групп. Экзоэффект в интервале 400–550°C, связанный с кристаллизацией

Таблица 1. Влияние природы и концентрации основания на состав синтезированных гидроксидов циркония

Концентрация основания, моль/л	Основание	Относительная влажность, %	Содержание ZrO_2 , %	OH/Zr	O^{2-}/Zr	Состав
0.1	$NH_3 \cdot H_2O$	78	17.5	3.8	0.1	$0.8\alpha + 0.2\beta$
	$NaOH$	75	22.6	3.6	0.2	$0.6\alpha + 0.4\beta$
	KOH	71	22.7	3.6	0.2	$0.6\alpha + 0.4\beta$
0.3	$NH_3 \cdot H_2O$	73	21.4	3.5	0.25	$\alpha + \beta$
	$NaOH$	65	29.6	3.4	0.3	$0.4\alpha + 0.6\beta$
	KOH	58	35.1	3.5	0.25	$\alpha + \beta$
0.5	$NH_3 \cdot H_2O$	65	29.5	3.0	0.5	β
	$NaOH$	58	32.8	2.9	0.55	β
	KOH	56	36.2	3.0	0.5	β
1	$NH_3 \cdot H_2O$	53	39.0	2.9	0.55	β
	$NaOH$	44	40.4	2.7	0.65	$0.7\beta + 0.3\gamma$
	KOH	41	41.0	2.8	0.6	$0.8\beta + 0.2\gamma$
3	$NH_3 \cdot H_2O$	50	39.8	2.3	0.85	$0.3\beta + 0.7\gamma$
	$NaOH$	37	42.8	1.9	1.05	γ
	KOH	30	45.4	1.8	1.1	$0.8\gamma + 0.2\delta$
5	$NH_3 \cdot H_2O$	43	43.3	2.2	0.9	$0.2\beta + 0.8\gamma$
	$NaOH$	32	43.8	1.8	1.1	$0.8\gamma + 0.2\delta$
	KOH	27	46.1	1.6	1.2	$0.6\gamma + 0.4\delta$

Примечание. $\alpha - Zr(OH)_4$, $\beta - ZrO_{0.5}(OH)_3$, $\gamma - ZrO(OH)_2$, $\delta - ZrO_{1.5}(OH)$.

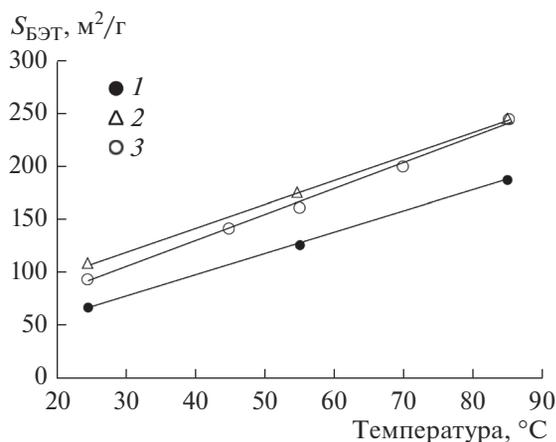
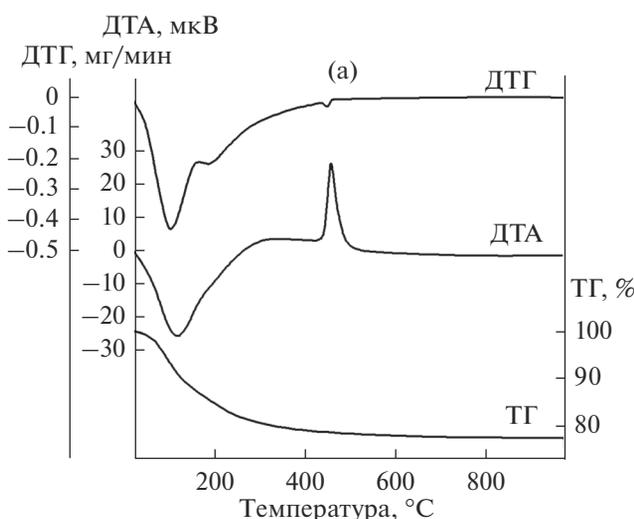


Рис. 5. Влияние температуры растворов оснований на величину удельной поверхности гидроксидов: 1 – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 – NaOH , 3 – KOH .

ZrO_2 , также сопровождается выделением небольшого количества воды (по данным масс-спектрометрии).

С увеличением температуры растворов NaOH и KOH наблюдается смещение максимума экзотермического эффекта на кривой ДТА образцов в низкотемпературную область, тогда как для гидроксидов, синтезированных с участием раствора аммиака, смещения максимума экзотермического эффекта не происходит. Следует отметить, что температура максимума экзотермического эффекта зависит от природы основания и для гидроксидов циркония, синтезированных в сопоставимых условиях, увеличивается в ряду $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – NaOH – KOH (рис. 6б).



По данным РФА, продукты гетерофазного синтеза после 1 мин взаимодействия являются рентгеноаморфными. Необходимо отметить, что на дифрактограммах гидроксидов, синтезированных в системах OXЦ – NaOH (KOH), после их промывки ацетоном присутствуют рефлексы примесных фаз (хлоридов натрия и калия), тогда как после промывки водой они исчезают.

На рис. 7 представлены дифрактограммы оксидов циркония, полученных термообработкой при 550°C (длительность изотермической выдержки 2 ч) гидроксидов циркония, синтезированных с участием разных оснований ($C = 2.7$ моль/л, $t = 25^\circ\text{C}$). При использовании раствора аммиака продуктами термообработки гидроксида циркония являются тетрагональный ZrO_2 (JCPDS № 79-1769) – 60% и моноклинный ZrO_2 (JCPDS № 89-9066) – 40%. Продукты термообработки гидроксидов, синтезированных в системах с NaOH и KOH , представлены только тетрагональной модификацией ZrO_2 . Размер кристаллитов тетрагонального ZrO_2 в образцах снижается с 34 (OXЦ – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) до 23 (OXЦ – NaOH) и 20 нм (OXЦ – KOH).

Как и следовало ожидать, ZrO_2 наследует основные морфологические особенности синтезированных гидроксидов циркония, которые являются анаморфозами кристаллов OXЦ (рис. 8).

По данным электронной микроскопии, в синтезированных гидроксидах можно выделить следующие группы агрегатов:

1) агрегаты призматической формы, по форме и размерам близкие к кристаллам OXЦ ;

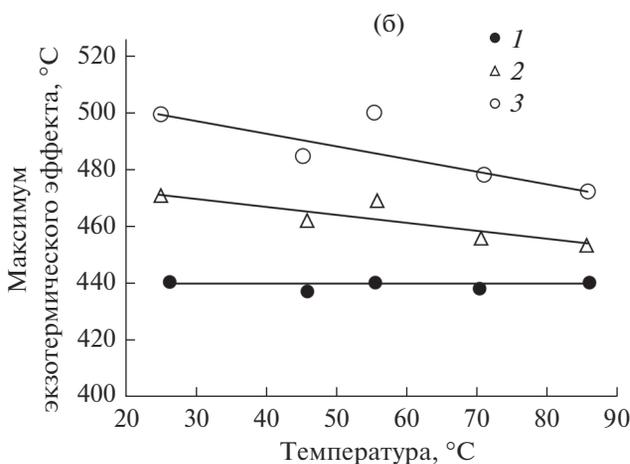


Рис. 6. Результаты термического анализа синтезированных гидроксидов циркония (а) и влияние температуры оснований на температуру максимума экзотермического эффекта (б): 1 – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 – NaOH , 3 – KOH .

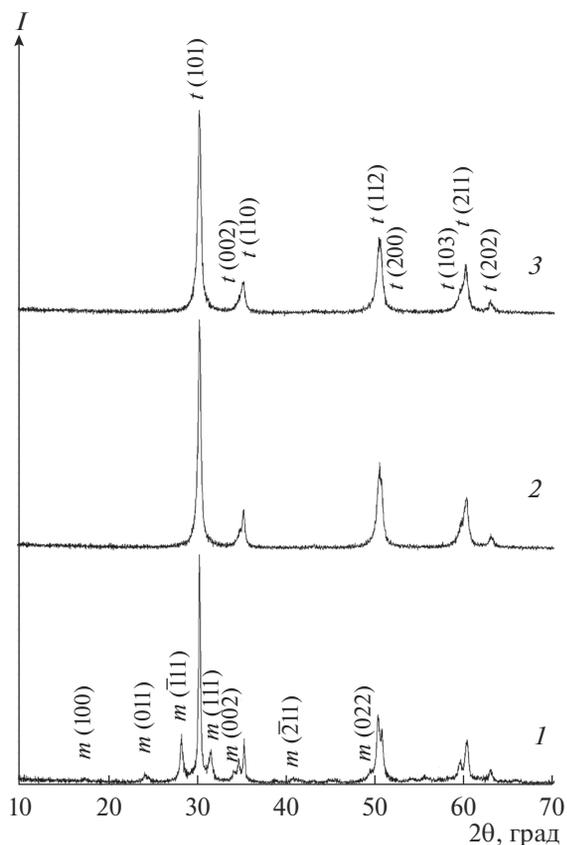


Рис. 7. Дифрактограммы ZrO_2 (550°C) из гидроксидов, синтезированных с участием разных оснований: 1 – $NH_3 \cdot H_2O$, 2 – $NaOH$, 3 – KOH (*m* – моноклинная, *t* – тетрагональная модификация).

2) агрегаты, являющиеся фрагментами агрегатов первого типа;

3) агрегаты неправильной формы, являющиеся “внутренним содержимым” агрегатов первого типа либо скоплениями фрагментов псевдокристаллов.

Анализ результатов просвечивающей оптической микроскопии отдельных кристаллов ОХЦ в системе с аммиаком показал, что уже через 1 мин по всему объему кристаллов проявляются микротрещины, образуемые, очевидно, вследствие поверхностных и объемных напряжений, связанных с образованием продукта реакции. Микротрещины облегчают доступ реагента внутрь кристалла, дальнейшее развитие процесса приводит к дроблению кристалла на более мелкие фрагменты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние природы и концентрации основания, температуры процесса, а также отношения реагентов на характеристики гидроксидов циркония, синтезированных методом гетерофазной конверсии из октагидрата оксихлорида циркония. Установлено, что переход осадка из гелеобразного состояния в кристаллоподобное происходит в интервале концентраций оснований 0.3–0.5 М, при этом кажущийся объем осадков уменьшается в 5 раз.

Синтезированные гидроксиды наследуют морфологические особенности исходного ОХЦ. Тип

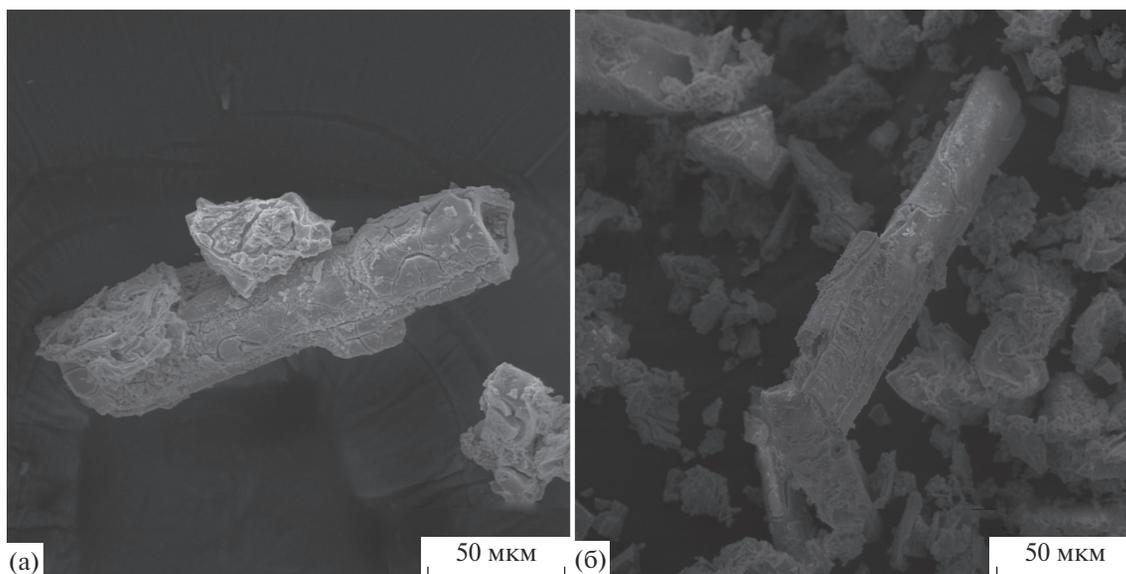


Рис. 8. Морфология синтезированного гидроксида (а) и полученного из него ZrO_2 (б).

основания и отношение реагентов мало влияют на процесс гетерофазной конверсии, который проходит быстро (в условиях эксперимента завершается через 5 мин). Температура основания оказывает значительное влияние на удельную поверхность гидроксидов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-60051).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fletcher A.* Zirconia. 3rd Edition. Oxford: Elsevier, 1993. 378 p.
2. *Сахаров В.В., Зайцев Л.М., Забелин В.Н. и др.* О свойствах гидроокисей гафния и циркония // Журн. неорган. химии. 1972. Т. 17. № 9. С. 2392–2398.
3. *Жуков А.В., Чижевская С.В., Пьяе Пьо.* Гетерофазная конверсия K_2ZrF_6 в гидроксид циркония // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 7. С. 762–768.
4. *Clearfield A., Vaughan P.A.* The Crystal Structure of Zirconil Chloride Octahydrate and Zirconil Bromide Octahydrate // Acta Crystallogr. 1956. V. 9. P. 555–558. <https://doi.org/10.1107/S0365110X56001558>
5. *Mak T.* Refinement of the Crystal Structure of Zirconil Chloride Octahydrate // Can. J. Chem. 1968. V. 46. P. 3491–3497. <https://doi.org/10.1139/v68-579>
6. *Scholz J., Scholz K., McQuillan A.J.* In Situ Infrared Spectroscopic Analysis of the Water Modes of $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ during the Thermal Dehydration of $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ // Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 7733–7741. <https://doi.org/10.1021/jp102589v>
7. *Jutson J.A., Richardson R.M., Jones S.L., Norman C.* Small Angle X-Ray Scattering Studies of Polymeric Zirconium Species in Aqueous Solution // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1990. V. 180. P. 123–128. <https://doi.org/10.1557/PROC-180-123P>
8. *Clearfield A.* The Mechanism of Hydrolytic Polymerization of Zirconil Solutions // J. Mater. Res. 1990. V. 5. № 1. P. 161–162. <https://doi.org/10.1557/JMR.1990.0161>
9. *Зайцев Л.М.* О гидроокисях циркония // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. № 7. С. 1684–1692.
10. *Зайцев Л.М., Шубина Т.Н.* Старение гидроокисей циркония // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1966. Т. 11. № 9. С. 1592–1598.
11. *Поспелова Л.А., Зайцев Л.М.* Карбонатные соединения циркония // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. № 8. С. 1863–1865.