

УДК 543.4;546.831.4

*В.Г. Верещак<sup>a</sup>, О.С. Баскевич<sup>a</sup>, Є.М. Бродніковський<sup>b</sup>***ОДЕРЖАННЯ СТАБІЛІЗОВАНОГО ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ ІЗ ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ МЕТАНСУЛЬФОНАТНИХ КОМПЛЕКСІВ ЦИРКОНІЮ(IV)**<sup>a</sup> ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро<sup>b</sup> Інститут проблем матеріалознавства НАН України ім. І.М. Францевича, м. Київ

Досліджено процес стабілізації ітрієм(III) високотемпературної тетрагональної та кубічної модифікацій діоксиду цирконію з використанням гетерометалічних метансульфонатних комплексів цирконію(IV) та ітрію(III). Гетерометалічні метансульфонатні комплексні сполуки цирконію(IV)  $Zr_{(1-x)}Y_xO(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$  ( $x=0,01-0,1$ ) одержували методом сумісної кристалізації водних розчинів  $ZrO(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$  та  $Y(CH_3SO_3)_3 \cdot 4H_2O$ . Одержані комплексні солі піддавали процесам вакуумного сушіння та прожарювання в інтервалі температур 150–750°C. За даними фізико-хімічного аналізу, порошкової дифрактометрії та диференційної сканувальної калориметрії встановлено, що термоліз комплексних сполук  $Zr_{(1-x)}Y_xO(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$  відбувається за складним хімічним механізмом і закінчується при температурі 540–550°C з утворенням нанокристалічних порошків діоксиду цирконію тетрагональної або кубічної структури з розмірами первинних частинок 20–30 нм, розмірами агрегатів 100–200 нм та питомою поверхнею 32 м<sup>2</sup>/г. Утворення тетрагональної або кубічної структури визначається кількістю ітрію(III), що входить до складу вихідного комплексу  $Zr_{(1-x)}Y_xO(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$ .

**Ключові слова:** метансульфонова кислота, нанокристалічні порошки, метансульфонатний комплекс, цирконій, оксид, ІЧ-спектри.

DOI: 10.32434/0321-4095-2018-121-6-5-11

**Вступ**

Діоксид цирконію, стабілізований оксидами рідкісноземельних елементів [1], завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям є одним із найбільш досліджуваних матеріалів, на основі якого розроблено нове покоління керамічних конструкційних і функціональних матеріалів [2], каталізаторів [3] і адсорбентів [4]. Використання порошків стабілізованого діоксиду цирконію в нанодисперсному стані для виготовлення даних матеріалів є основним чинником значного підвищення їх функціональних, технологічних і експлуатаційних характеристик. Стабілізований діоксид цирконію з хімічної точки зору є твердим розчином в матриці кристалічної решітки оксиду цирконію ( $Zr_{(1-x)}M_xO_2$ ). Введення в матрицю діоксиду цирконію рідкісноземельних елементів (Y, Sc, Ce) є необхідним для запобігання фазового переходу  $ZrO_2$  з тетрагональної або кубічної сингонії в моноклінну при температурах експлуатації цирконієвих ма-

теріалів. Технологічно цей процес здійснюють шляхом синтезу типу:  $ZrO_2 + xY_2O_3 \rightarrow Zr_{(1-x/2)}Y_xO_2$ . Сучасні методи синтезу стабілізованого діоксиду цирконію [5] спрямовані на одержання його порошків в нанорозмірному стані з розміром первинних частинок 20–100 нм. Виготовлення нанодисперсних порошків є однією з важливих проблем сучасної хімії твердого тіла та викликає потребу в розробці, дослідженні та застосуванні нових фізико-хімічних підходів для їх розв'язання.

Одним з напрямів одержання нанорозмірних порошків стабілізованого діоксиду цирконію є застосування металоорганічних сполук цирконію(IV) з наступним їх гідролізом, термогідролізом або звичайним термічним розкладанням в окиснювальній атмосфері [5–8]. Найбільш поширеними органічними сполуками цирконію, які використовуються для одержання нанодисперсних порошків діоксиду цирконію, є алкоголяти (етоксиди та пропоксиди), гліцерати та

ацетилацетонати цирконію(IV) [4–8]. Гідроліз цих сполук дозволяє одержувати малоагреговані, високоякісні нанопорошки стабілізованого діоксиду цирконію [8]. Основним недоліком даних сполук, як прекурсорів для одержання нанодисперсних порошків, є громіздкість органічних лігандів, які при термогідролізі та термічному розкладанні залишають карбон та ін., складність технології їх одержання та велика вартість виробництва.

Перспективними органічними сполуками для одержання нанорозмірних порошків простих і складних оксидів різного функціонального призначення є солі метансульфонової кислоти ( $M_x(\text{CH}_3\text{SO}_3)_y$ ) [9–11].

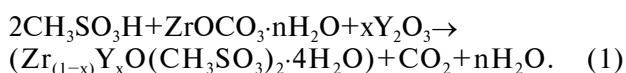
Роботи з одержання, вивчення фізико-хімічних властивостей та практичного застосування в сучасному матеріалознавстві простих метансульфонатів елементів II–IV груп і, в першу чергу цирконію, титану, гафнію, феруму, нікелю тощо, були вперше започатковані в ДВНЗ УДХТУ.

Мета роботи полягала в дослідженні процесу одержання порошків стабілізованого діоксиду цирконію окиснювальним термолізом гетерометалічних метансульфонатних комплексів  $Zr_{(1-x)}Y_xO(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  та вивченні їх основних фізико-хімічних властивостей.

#### **Методи дослідження**

В якості вихідних матеріалів використовували: метансульфонову кислоту  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  виробництва фірми BASF, цирконій(IV) оксокарбонат ( $Zr\text{OCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (ТУ 6-09-3677-74) виробництва Вільногірського ГМК, ітрій(III) оксид ( $Y_2O_3$ ) кваліфікації «х.ч.», дистильовану воду.

Вихідні зразки одержували шляхом взаємодії метансульфонової кислоти (МСК) з цирконій(IV) оксокарбонатом та ітрій(III) оксидом:



При постійному перемішуванні цирконій(IV) оксокарбонат поступово додавали до підігрітого до 30–60°C розчину МСК. Процес здійснювали до повного розчинення розрахованої наважки. В одержаний розчин при 60–80°C додавали ітрій(III) оксид до повного його розчинення. Кількість ітрій(III) оксиду ( $x$ ) змінювали від 0,01 до 0,1 мол.% відповідно до формули одержуваного комплексу, а охолоджені розчини піддавали фільтрації. Гетерометалічний метансульфонатний комплекс у твердому стані

одержували шляхом сумісної кристалізації при повному видаленні розчинника вакуумним випарюванням.

Для синтезу стабілізованого діоксиду цирконію одержані за даною методикою гетерометалічні метансульфонатні комплекси цирконію(IV) піддавали прожарюванню при температурі 750°C протягом 1 год.

Фазовий склад продуктів синтезу визначали за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН–2, дослідження процесу термічного розкладання одержаних сполук виконувалося на дериватографі Q–1500D системи Ф. Паулік, Дж. Паулік і А. Ердей та методом сканувальної калориметрії. Структуру і розмір часток одержаних порошків досліджували методами просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ) на електронному мікроскопі (JOEL). Величину питомої поверхні встановлювали методом БЕТ (Quantachrome 4200e).

#### **Результати досліджень та їх обговорення**

Одержані зразки метансульфонатних сполук  $Zr_{(1-x)}Y_xO(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  являють собою білі, відносно гігроскопічні, дрібнокристалічні речовини з питомою вагою, яка за даними пікнометричних досліджень дорівнює 2,2 г/см<sup>3</sup>. Дані сполуки відносно добре розчиняються у воді, частково в етиловому та ізопропіловому спиртах. На рис. 1 наведені дифрактограми індивідуальних сполук метансульфонату цирконію(IV) й ітрію(III) та продукту їх сумісної кристалізації характеризується набором міжплощинних відстаней характерних для метансульфонату цирконію(IV), що вказує на розчинення Y(III) в матриці  $ZrO(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  з утворенням твердого розчину типу  $Zr_{(1-x)}Y_xO_2$  і загальним лігандом  $[(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2]^{-2}$ .

На рис. 2 наведений оглядовий ІЧ-спектр метансульфонатної комплексної сполуки складу  $Zr_{(1-x)}Y_xO(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Однією із найбільш інтенсивних смуг є смуга при 3500–3400 см<sup>-1</sup>, яка відповідає за коливання молекул води. Інтенсивна смуга 3530 см<sup>-1</sup> відноситься до коливань зв'язаних гідроксильних груп, а смуга деформаційних коливань води має частоту 1620 см<sup>-1</sup> (рис. 2). Поряд з частотами коливань води в ІЧ-спектрах синтезованого продукту на ділянці 1300–900 см<sup>-1</sup> присутні смуги: 990, 1010, 810 і 780 см<sup>-1</sup>. Поглинання при 1000–1100 см<sup>-1</sup> відповідає за деформаційні коливання гідроксильних груп M–ОН, що утворюють місточкові зв'язки між двома атомами металу M–O–M. Смуги в низькочастотному діапазоні при 594,37; 580,07;

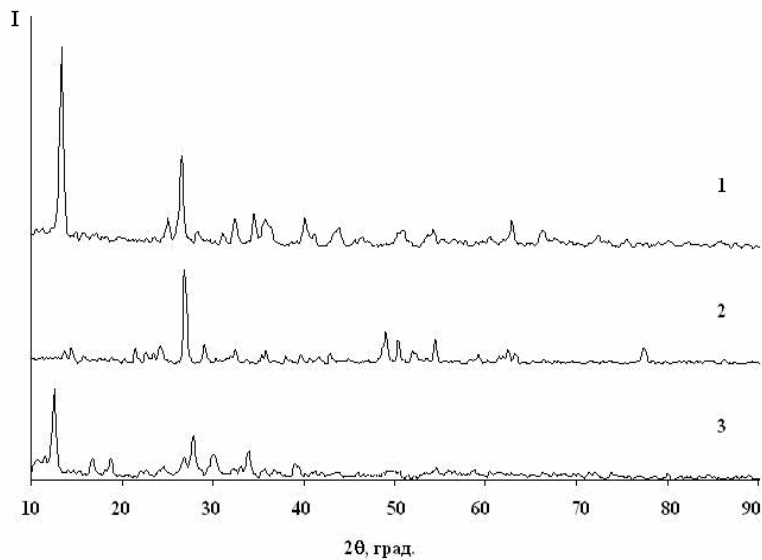


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми метансульфонатів: 1 –  $ZrO(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ; 2 –  $Y(CH_3SO_3)_3 \cdot 4H_2O$ ; 3 –  $Zr_{0,92}Y_{0,08}(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$

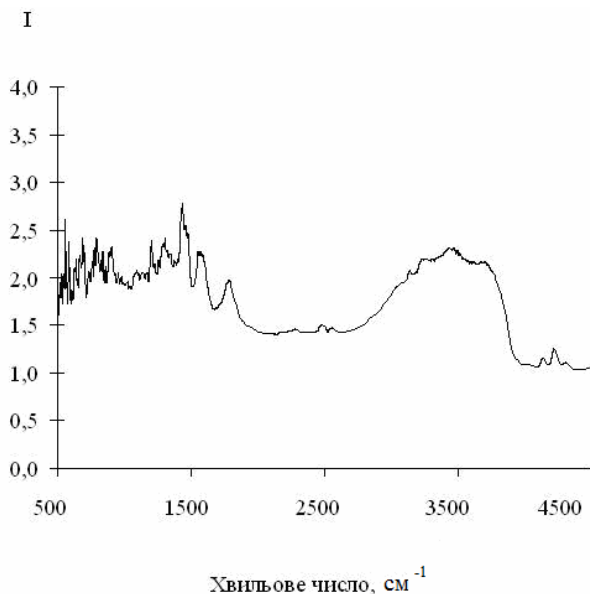


Рис. 2. Інфрачервоний спектр  $Zr_{(1-x)}Y_xO(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$

542,94; 520,79; 481,06; 466,19  $cm^{-1}$  відповідають зв'язкам M–O.

Кристалічна структура метансульфонату цирконію  $Zr_{0,95}Y_{0,05}(CH_3SO_3)_y \cdot nH_2O$ , вірогідно, являє собою безкінечні ланцюгові структури, в яких атоми Цирконію пов'язані між собою місточковими OH-групами, а метансульфонатний ліганд координується з позитивно зарядженим гідросокомплексом цирконію.

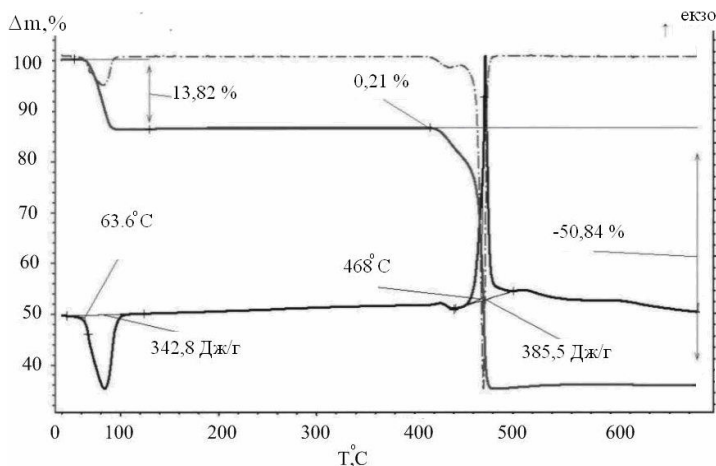
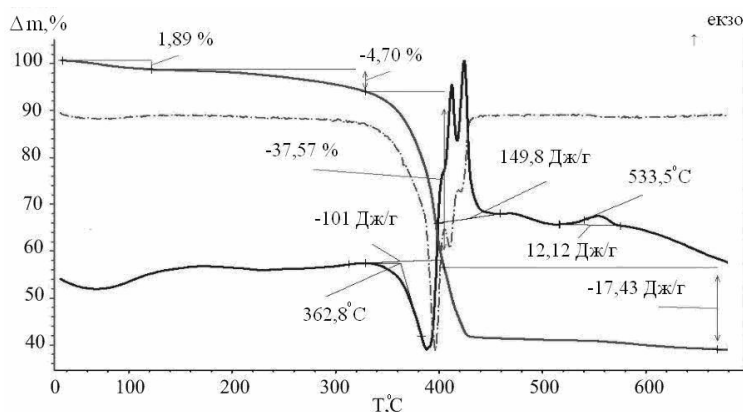
Для дослідження термічних властивостей комплексних сполук метансульфонатів цирконію та ітрію здійснювали диференційну скану-

вальну калориметрію (ДСК). Термічне розкладання одержаного зразка, як видно з кривих ДСК, протікає в декілька стадій, які фіксуються на кривих диференційно-термічного аналізу і диференційної зміни ваги. Аналіз сукупності кривих дозволив виявити складний характер цього процесу. Окремі піки при температурах 120°C і 220°C на кривій диференційно-термічного аналізу пов'язані з виділенням гідратної води, пік при температурі 378°C є екзотермічним піком, а два ендотермічних піки при температурах 380°C і 390°C пов'язані з виділенням метансульфонатного аніона та його розкладанням. Розкладання аніонного комплексу пов'язане зі складними процесами окислення метильної групи та сірчаного ангідриду. Теплоти процесів, які відбуваються при термічному аналізі наведені на рис. 3 і рис. 4.

Відомо, що кількість стабілізуючого елемента, який вводиться в ґратку діоксиду цирконію суттєво впливає на її параметри і відповідно на кристалічну структуру одержуваних порошків [12].

Результати досліджень вмісту Ітрію(III) в складі метансульфонатного комплексу  $Zr_{(1-x)}Y_xO(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$  на фазовий склад цільових продуктів і параметри кристалічної решітки стабілізованого оксиду цирконію наведені на рис. 5, 6.

На рис. 5 наведені профілі дифракційних максимумів (400) порошків (2–10 мол.%  $Y_2O_3$ ), прожарених при 900°C протягом однієї години. Дифракційна картина порошку зі вмістом

Рис. 3. Крива ДСК термічного розкладання  $Y(CH_3SO_3)_3 \cdot 4H_2O$ Рис. 4. Крива ДСК термічного розкладання  $Zr_{(1-x)}Y_xO(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 

2 мол.%  $Y_2O_3$  характеризується чітким тетрагональним розщепленням профілів дифракційних ліній в площинах (004) і (400). Чітке розділення максимумів (004) і (400) свідчить про збереження в цих порошках високого ступеня однорідності за складом.

Аналіз отриманих даних показав, що флюоритна фаза (кубічний твердий розчин  $Y_2O_3$  в  $ZrO_2$ ) у всіх зразках починає з'являтися уже при вмісті 2–3 мол.%  $Y_2O_3$ , а утворення тетрагональної модифікації  $\beta$ - $ZrO_2$  спостерігається при введенні в метансульфонатні комплекси цирконію(IV) 1–2 мол.%  $Y(III)$ . Повну стабілізацію кубічної структури визначали за зникненням на дифрактограмах тетрагонального розщеплення ліній (311) і (113). Стабілізація кубічної структури  $ZrO_2$  досягається при введенні у вихідний метансульфонатний комплекс цирконію(IV) до 8%  $Y(III)$  (рис. 5). Подальше підвищення концентрації  $Y(III)$  збільшує параметр кристалічної решітки при постійному стані ступеня тетрагональності  $c/a=1$  (рис. 7).

Побудова залежності Вільямса-Холла в координатах  $(\cos\theta/\lambda - \sin\theta/\lambda)$  є одним з методів, який можна застосовувати для вивчення флуктуацій за складом в твердих розчинах. Розширення рентгенівського максимуму, в основному, пов'язане з можливістю уточнення розміру кристалітів і деформацією решітки. Холл показав, що вплив розміру кристалітів і деформації решітки можливо виділити за допомогою наступного рівняння:

$$\beta \cos\theta = \lambda/d + 2\eta \sin\theta, \quad (2)$$

де  $\theta$  – брегівський кут;  $\beta$  – інтегральна ширина;  $\lambda$  – довжина рентгенівських променів;  $d$  – розмір кристаліту і  $\eta$  – деформація кристалічної решітки.

У разі твердого розчину, типу системи  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ , флуктуації за вмістом порошку приводять до безперервної зміни параметрів кристалічної решітки, а згодом – і до виникнення деформації решітки. Оскільки порошок на ос-

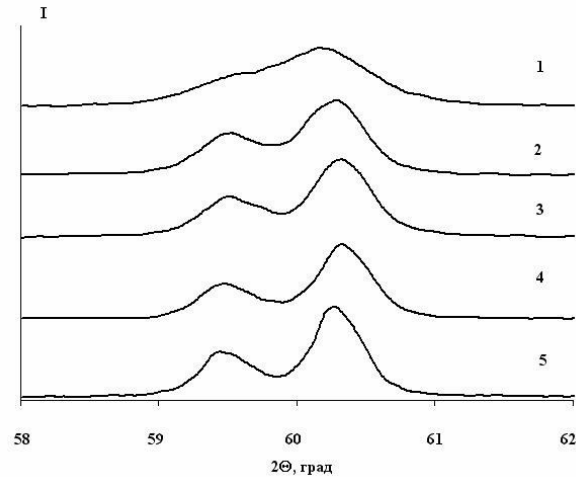


Рис. 5. Рентгенівські дифракційні максимуми для площин віддзеркалення (004) і (400)  $Y_2O_3$ , мол.%. 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 6; 5 – 8. Cu-K $\alpha$ , випромінювання

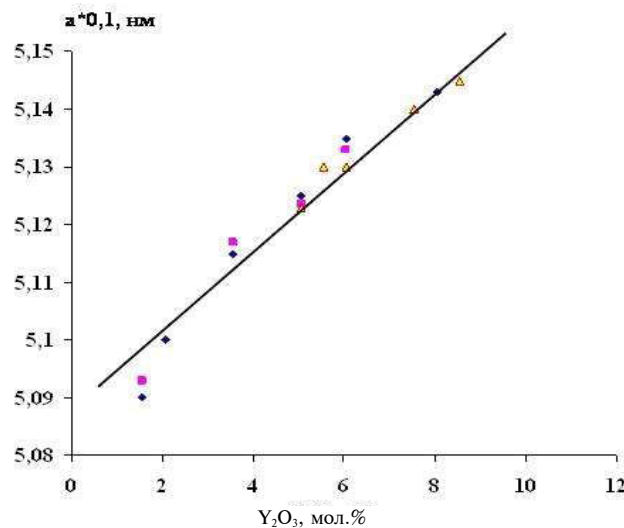


Рис. 6. Вплив концентрації Y(III) на параметр кристалічної решітки

нові системи  $ZrO_2-Y_2O_3$  був одержаний методом розпилювального піролізу, то деформацією решітки, пов'язаної з зовнішніми напруженнями і дефектами упаковки, можна нехтувати. При цих умовах основною причиною деформації решітки буде флуктуація складу порошку, яка вираховувалась згідно з рівнянням (2). На рис. 8 надані результати розрахунків для порошоків на основі системи  $ZrO_2-Y_2O_3$ , що складаються тільки з тетрагональної або кубічної фази.

На рис. 9 наведено ПЕМ знімок порошку стабілізованого діоксиду цирконію складу  $Zr_{0,92}Y_{0,08}O_2$ , одержаного термолізом метансульфонатних комплексних сполук складу  $Zr_{(1-x)}Y_xO(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$ . Утворювані в процесі термолізу метансульфонатних комплексів цирконію(IV) порошки діоксиду цирконію скла-

даються з окремих агрегатів розміром 50–200 нм. Розмір первинних часток становить 10–30 нм. Питома поверхня порошоків, визначена за методикою BET, становить 30–38 м<sup>2</sup>/г.

#### Висновки

1. Встановлено, що гетерометалічні метансульфонатні комплекси цирконію(IV) та ітрію(III) є ефективними прекурсорами для одержання нанокристалічних порошоків стабілізованого діоксиду цирконію.

2. Термоліз комплексних сполук



протікає за складним хімічним механізмом і завершується при температурі 540–550°C з утворенням нанокристалічних порошоків діоксиду

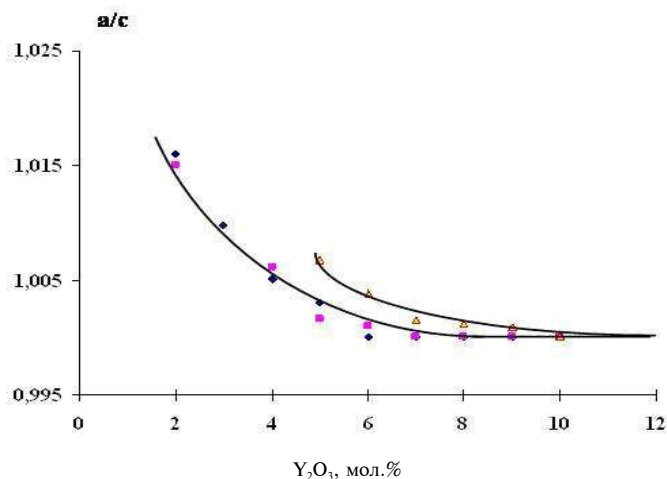


Рис. 7. Вплив концентрації Y(III) на ступінь тетрагональності (a/c) кристалічної решітки

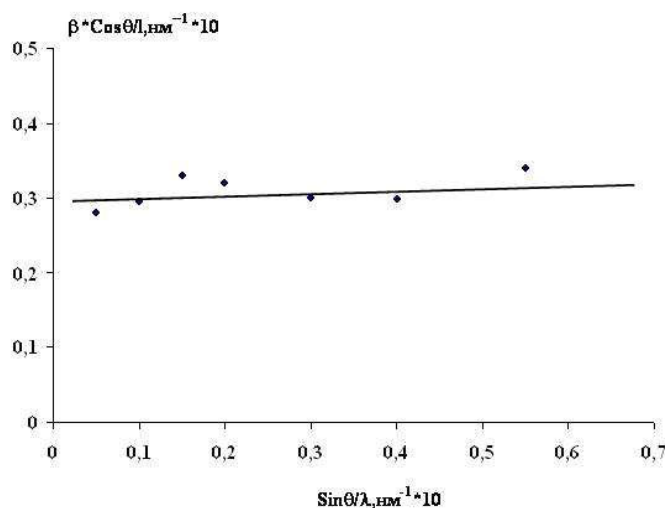


Рис. 8. Залежність Вільямса-Холла для порошків складу  $Zr_{0,92}Y_{0,08}O_2$ , одержаних із гетерометалічних метансульфонатних комплексних сполуки  $Zr_{(1-x)}Y_xO(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$

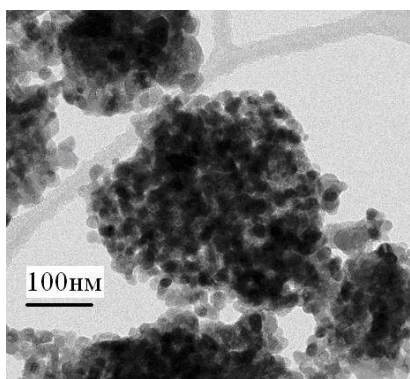


Рис. 9. ПЕМ зображення порошку стабілізованого діоксиду цирконію складу  $Zr_{0,92}Y_{0,08}O_2$ , отриманого із метансульфонатної комплексної сполуки  $Zr_{(1-x)}Y_xO(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$

цирконію тетрагональної або кубічної структури з розмірами первинних частинок 20–30 нм, розмірами агрегатів 50–200 нм та питомою поверхнею 30–38 м<sup>2</sup>/г. Формування або тетрагональної, або ж кубічної структури визначається кількістю Ітрію(III), що входить до складу вихідного комплексу  $Zr_{(1-x)}Y_xO(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$ .

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Winciewicz K.C., Cooper J.S.* Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives // *J. Power Sources*. – 2005. – Vol.140. – P.280-296.
2. *From powder to power: Ukrainian way / Vasylyev O.D., Brodnikovskiy Y.M., Brychevskiy M.M., Polishko I.O.,*

Ivanchenko S.E., Vereshchak V.G. // *SF J. Mater. Chem. Eng.* – 2018. – Vol.1. – P.1001-1011.

3. Kar K.K. *Composite materials: processing, applications, characterizations.* – Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2017. – 686 p.

4. Sorochkina K, Smotraiev R., Chepurina I. Zirconium and aluminum oxyhydroxides particles formation during sol-gel process // *Colloids Surf. A.* – 2015. – Vol.484. – P.56-61.

5. Астрелін І.М., Донцова Т.А., Феденко Ю.Н. Структура і морфологія порошоків оксида цирконія(IV), отриманих термічним методом із різних прекурсорів // *Научні Весті НТУУ “Київський Політехнічний Інститут”.* – 2012. – № 3. – С.133-136.

6. Novel mononuclear zirconium and hafnium alkoxides, improved precursors for the MOCVD of ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> / Williams P.A., Roberts J.L., Jones A.C., Chalker P.R., Bickley J.F., Steiner A., Davies H.O., Leedham T.J. // *J. Mater. Chem.* – 2002. – Vol.12. – No. 2. – P.165-167.

7. Collins D.E., Bowman K.J. Influence of atmosphere on crystallization of zirconia from a zirconium alkoxide // *J. Mater. Res.* – 1998. – Vol.13. – No. 5. – P.1230-1237.

8. Yoldas B.E. Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds // *J. Mater. Sci.* – 1977. – Vol.12. – No. 6. – P.1203-1208.

9. Environmental benefits of methanesulfonic acid: comparative properties and advantages / Gernon M.D., Wu M., Buszta T., Janney P. // *Green Chem.* – 1999. – Vol.1. – No. 6. – P.127-140.

10. Synthesis and characterization of the germanium sulfonate Ge(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – a 3D coordination network solid / Preda A.M., Kitschke P., Ruffer T., Lang H., Mehring M. // *J. Inorg. Gen. Chem.* – 2016. – Vol.642. – P.467-471.

11. Logemann C., Kluner T., Wickleder M.S. The tetrakis-(trifluoromethanesulfonato)-aurate anion: syntheses and properties of M[Au(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (M=Li–Rb, Ag) // *J. Inorg. Gen. Chem.* – 2013. – Vol.639. – P.485-492.

12. Duwez P., Brown F.H., Odell F. The zirconia-yttria system // *J. Electrochem. Soc.* – 1951. – Vol.98. – No. 9. – P.356-362.

Надійшла до редакції 05.10.2018

## PRODUCTION OF STABILIZED ZIRCONIA FROM HETEROMETALIC METHANESULFONATE COMPLEXES OF ZIRCONIUM(IV)

V.G. Vereschak<sup>a</sup>, A.S. Baskevich<sup>a</sup>, E.M. Brodnikoskyi<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

<sup>b</sup> I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

We investigated the process of stabilizing high-temperature tetragonal and cube modifications of zirconia by yttrium (III) with the use of heterometallic methanesulfonate complexes of zirconium

(IV) and yttrium (III). Heterometallic methanesulfonate complex of zirconium (IV) Zr<sub>(1-x)</sub>Y<sub>x</sub>O(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (x=0.01–0.1) was prepared by the method of the concurrent crystallization of ZrO(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O and Y(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O aqueous solutions. The fabricated complex salts were exposed to a vacuum drying and calcining at the temperatures in the range of 150 to 750°C. According to the data of physicochemical analysis, powder-like diffractometry and differential scanning calorimetry, the thermolysis of the complex compounds of Zr<sub>(1-x)</sub>Y<sub>x</sub>O(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O occurs via a complicated chemical mechanism and ends at the temperature of 540–550°C with the formation of nanocrystalline zirconia powders with tetragonal or cube structures; the sizes of primary nanoparticles are ca. 20–30 nm, the sizes of aggregates are equal to 100–200 nm and the specific surface is 32 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. The formation either tetragonal or cube structure is determined by the amount of yttrium (III) that is introduced into the composition of initial Zr<sub>(1-x)</sub>Y<sub>x</sub>O(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O complex.

**Keywords:** methanesulfonic acid; nanocrystalline powders; methanesulfonate complex; zirconium; oxide; IR-spectra.

## REFERENCES

1. Wincewicz K.C., Cooper J.S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *Journal of Power Sources*, 2005, vol. 140, pp. 280-296.

2. Vasylyev O.D., Brodnikovskiy Y.M., Brychevskiy M.M., Polishko I.O., Ivanchenko S.E., Vereshchak V.G. From powder to power: Ukrainian way. *SF Journal of Material and Chemical Engineering*, 2018, vol. 1, article no. 1001.

3. Kar K.K., *Composite materials: processing, applications, characterizations.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2017. 686 p.

4. Sorochkina K, Smotraiev R., Chepurina I. Zirconium and aluminum oxyhydroxides particles formation during sol-gel process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, vol. 484, pp. 56-61.

5. Астрелін І.М., Донцова Т.А., Феденко Ю.Н. Структура і морфологія порошоків оксида цирконія(IV), отриманих термічним методом із різних прекурсорів [Structure and morphology of powder of zirconium (IV) prepared by thermal method from different precursors]. *Научні Весті НТУУ «Київський Політехнічний Інститут»*, 2012, no. 3, pp.133-136. (in Russian).

6. Williams P.A., Roberts J.L., Jones A.C., Chalker P.R., Bickley J.F., Steiner A., Davies H.O., Leedham T.J. Novel mononuclear zirconium and hafnium alkoxides; improved precursors for the MOCVD of ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, vol. 12, pp. 165-167.

7. Collins D.E., Bowman K.J. Influence of atmosphere on crystallization of zirconia from a zirconium alkoxide. *Journal of Materials Research*, 1998, vol.13, no. 5, pp. 1230-1237.

8. Yoldas B.E. Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds. *Journal of Materials Science*, 1977, vol. 12, no. 6, pp. 1203-1208.

9. Gernon M.D., Wu M., Buszta T., Janney P. Environmental benefits of methanesulfonic acid. Comparative properties and advantages. *Green Chemistry*, 1999, vol. 1, pp. 127-140.

10. Preda A.M., Kitschke P., Ruffer T., Lang H., Mehring M. Synthesis and characterization of the germanium sulfonate Ge(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – a 3D coordination network solid. *Journal of Inorganic and General Chemistry*, 2016, vol. 642, pp. 467-471.

11. Logemann C., Kluner T., Wickleder M.S. The tetrakis-(trifluoromethanesulfonato)-aurate anion: syntheses and properties of M[Au(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (M=Li–Rb, Ag). *Journal of Inorganic and General Chemistry*, 2013, vol. 639, pp. 485-492.

12. Duwez P., Brown F.H., Odell F. The zirconia-yttria system. *Journal of the Electrochemical Society*, 1951, vol. 98, pp. 356-362.