
УДК 544.653.22: 544.015.4: 544.778.4

**ПРЕКУРСОРЫ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ $Al_2O_3-ZrO_2-Ln_xO_y$,
ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫХ РЕАГЕНТОВ**

© 2024 г. Петрова Е. В.*, Дресвянников А. Ф., Кашфразьева Л. И.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Россия, 420015, Казань, ул. К. Маркса, 68*

**e-mail: katrin-vv@mail.ru*

Поступила в редакцию 25.05.24

После доработки 10.09.24

Принята к публикации 13.09.24

Разработаны научные основы синтеза прекурсоров наноструктурированных оксидных систем $Al_2O_3-ZrO_2-Ln_xO_y$ ($Ln = Dy, Nd$). Изучены особенности их формирования в условиях быстрого смешения электрогенерированных реагентов, реализуемого в бездиафрагменном коаксиальном реакторе-электролизере. Методами потенциодинамических поляризационных кривых, рентгеновской дифрактометрии, рентгенофлуоресцентного, синхронного термического анализов и лазерной дифракции исследованы анодные процессы, протекающие в электролизере, морфология сформированных в растворе и трансформируемых в процессе термообработки частиц, фазовый, гранулометрический и элементные составы прекурсоров и оксидных систем. Предлагаемый подход позволяет получать модифицированные редкоземельными элементами оксидные системы на основе бинарной системы $Al_2O_3-ZrO_2$, характеризующиеся наличием в них стабилизированной фазы тетрагонального диоксида циркония. Присутствующие в исследуемых системах атомы РЗЭ – Nd и Dy – стабилизируют $t-ZrO_2$ и, по всей видимости, занимают позиции узлов кристаллической решетки, изоморфно замещая Zr^{4+} . На последнее указывает уширение соответствующих рефлексов рентгеновских дифрактограмм. Оно косвенно указывает и на наличие микронапряжений в микрокристаллах фаз. Последние могут быть вызваны искажениями кристаллических решеток оксидов алюминия и циркония в результате замещения атомов металлов атомами РЗЭ.

Ключевые слова: высокодисперсная оксидная система, электрогенерированные реагенты, анодное растворение, прекурсоры оксидных систем, оксид алюминия, диоксид циркония, оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ)

DOI: 10.31857/S0132665124060065, **EDN:** DVULDK

ВВЕДЕНИЕ

Получение оксидных систем $Al_2O_3-ZrO_2-Ln_xO_y$ ($Ln = Dy$ и Nd) является актуальной задачей, поскольку такие системы применяются в качестве основы керамики специального назначения, твердых электролитов, люминесцентных материалов [1–4]. Для их получения используют сольво- или гидротермальный синтез, золь-гель технологии, химическое осаждение [5–8]. Порошки оксидных систем зачастую получают либо высокотемпературным гидролизом различных

соединений непосредственно в автоклаве, либо гидротермальной обработкой продуктов реакции при комнатной температуре [5, 6]. В исследованиях [9, 10] показано, что модифицирование ионами иттрия и других элементов алюмоциркониевых оксидных систем оказывает влияние на их фазовые превращения и механические свойства.

Однако существенным недостатком химических способов получения [5–8] подобных оксидных систем является неравномерное распределение атомов элементов в объеме формирующегося материала. Для решения этой проблемы при получении прекурсоров оксидных систем на основе алюминия и циркония предлагается использовать электрохимический метод, позволяющий за счет газлифта осуществлять интенсивное перемешивание реакционной смеси и формирующейся суспензии из первичных частиц твердой фазы и, в конечном итоге, получать дисперсные прекурсоры целевой оксидной системы. Большое значение в данном случае приобретает электрогенерирование реагентов, которые фактически заменяют необходимые для осуществления процесса и привносимые извне вещества [11]. Для этой цели применяли коаксиальный электрохимический реактор с растворимым алюминиевым анодом и узкоцилиндрическим катодом, позволяющий благодаря интенсивному газовыделению на центральном электроде осуществлять турбулентное движение жидкости в направлениях: от центра к периферии и снизу-вверх [12]. Такое движение электролита способствует возникновению локальных вихрей, способствующих хорошему смешению реагентов—ионов Al^{3+} , OH^- , компонентов раствора [13]. Однако изучение формирования электрохимическим способом прекурсоров алюмоциркониевых систем, допированных ионами неодима и диспрозия, ранее не проводилось. В этой связи цель работы заключается в изучении влияния условий электролиза с растворимым алюминиевым анодом водных растворов хлорида натрия с добавками нитратов циркония, РЗЭ (неодима и диспрозия) на состав, морфологию и фазовые превращения продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическое соосаждение прекурсоров алюмоциркониевых оксидных систем проводили в коаксиальном бездиафрагменном электролизере, обеспечивающем интенсивное смешение компонентов электролита и продуктов электродных реакций за счет конвективного массопереноса [14]. В качестве катода использовали стержень толщиной 1 мм из стали X18H10T, а растворимым анодом служил цилиндр из алюминия марки А7 ($S_{\text{катода}} < S_{\text{анода}}$). Плотность анодного тока во время процесса электролиза составляла $\sim 70\text{--}75 \text{ А/м}^2$, что позволило обеспечить достаточно равномерное растворение анода. Хлорид натрия выбран в качестве основного компонента электролита, так как хлорид-ионы являются сильнейшими активаторами процесса анодного растворения пассивирующихся металлов, способствуют трансформации поверхностного оксидного слоя и растворению алюминия [15]. В качестве модифицирующих добавок в состав электролита добавляли нитраты циркония и соответствующего лантаноида (Dy или Nd) (табл. 1). Содержание модифицирующих добавок варьировали за счет изменения концентрации соответствующих ионов в электролите.

Образующийся в процессе электролиза осадок выдерживали в маточном растворе в течение 48 ч с целью обеспечения более полной кристаллизации, затем отфильтровывали и высушивали при температуре $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Для получения устойчивых форм оксидов образцы прокаливали при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

Таблица 1. Условия электролиза с алюминиевым анодом водного раствора хлорида натрия, содержащего нитраты циркония и РЗЭ

№	$I, \text{A}/\text{M}^2$	Состав электролита, моль/л			
		NaCl	Zr(NO ₃) ₄	Dy(NO ₃) ₃ ×5H ₂ O	Nd(NO ₃) ₃ ×6H ₂ O
1	73.0	0.5	0.0300	0.0050	–
2	74.0			0.0101	–
3	71.4			–	0.0056
4	71.4			–	0.0112

Для оценки электрохимического поведения алюминиевого анода в исследуемых растворах использовали метод поляризационных кривых, который осуществляли в трехэлектродной электролитической ячейке с разделенным катодным и анодным пространствами при температуре 20 ± 1 °С в условиях естественной аэрации. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод, в качестве электрода сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ-1 ($E = 0.222$ В). Поляризацию рабочего электрода и соответствующие измерения проводили с помощью потенциостата Р-301М (Ellins).

Элементный анализ синтезированных образцов осуществляли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра S1 TITAN (Bruker). Измерение ξ -потенциала проводили с помощью анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern) с использованием U-образной капиллярной кюветы. Термические исследования проводили с помощью синхронного термического анализа (ТГ-ДТГ, ДТА) на термоанализаторе STA 6000 (Perkin Elmer) в интервале 30–1000 °С со скоростью 10 град/мин в воздушной среде. Определение фазового состава синтезированных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 в геометрии Брегга–Брентано с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ с бета-фильтром, режим работы рентгеновской трубки – 40 кВ/20 мА. Дифрактограмма сканировалась в диапазоне углов 2θ от 5 до 130° с шагом 0.05° и экспозицией в точке 5 с. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли путем сопоставления полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными, приведенными в международной картотеке базы PDF-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки эффективности электрогенерирования ионов алюминия(III) оценивали кинетику растворения алюминиевого анода методами поляризационных кривых и хронопотенциограмм в исследуемых растворах 5 и 10 мас. % с содержанием РЗЭ. Следует заметить, что характер кривых (рис. 1) практически идентичен, все они демонстрируют достаточно активное растворение анода. Отличие заключается в электрохимическом поведении алюминиевого электрода в зависимости от содержания ионов РЗЭ в растворах эквивалентного состава с одинаковым соотношением базовых компонентов. Они демонстрируют разный характер, что косвенно указывает, в том числе, на влияние природы катионов. Для сравнения в качестве реперного использован раствор, содержащий 5 и 10 мас. % Al(III), при этом наблюдается отличие в наклоне и стационарном потенциале поляризационных кривых.

Алюминиевый анод в исследуемых условиях подвергается интенсивному растворению в гальваностатическом режиме в пределах заданных плотностей тока.

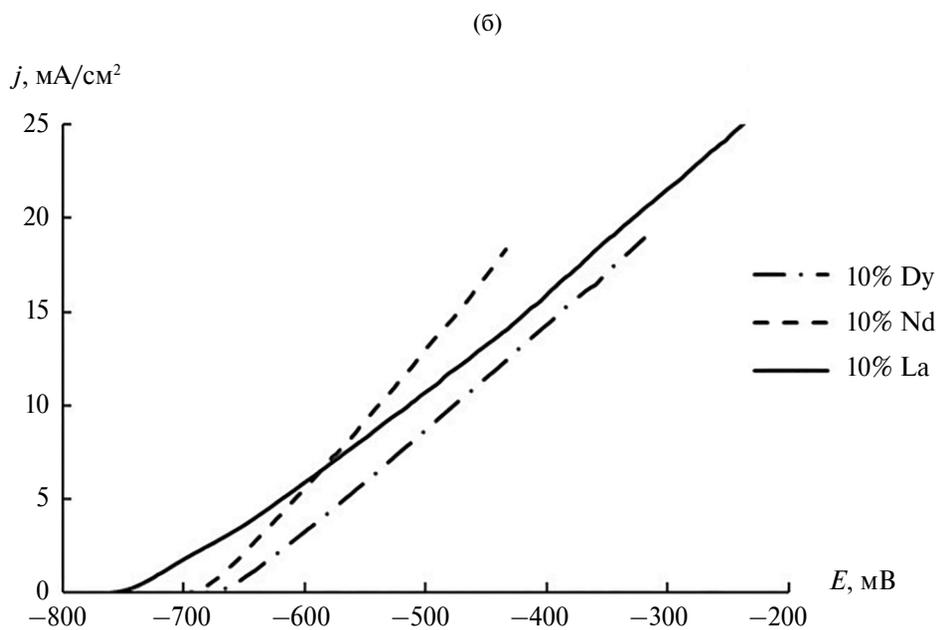
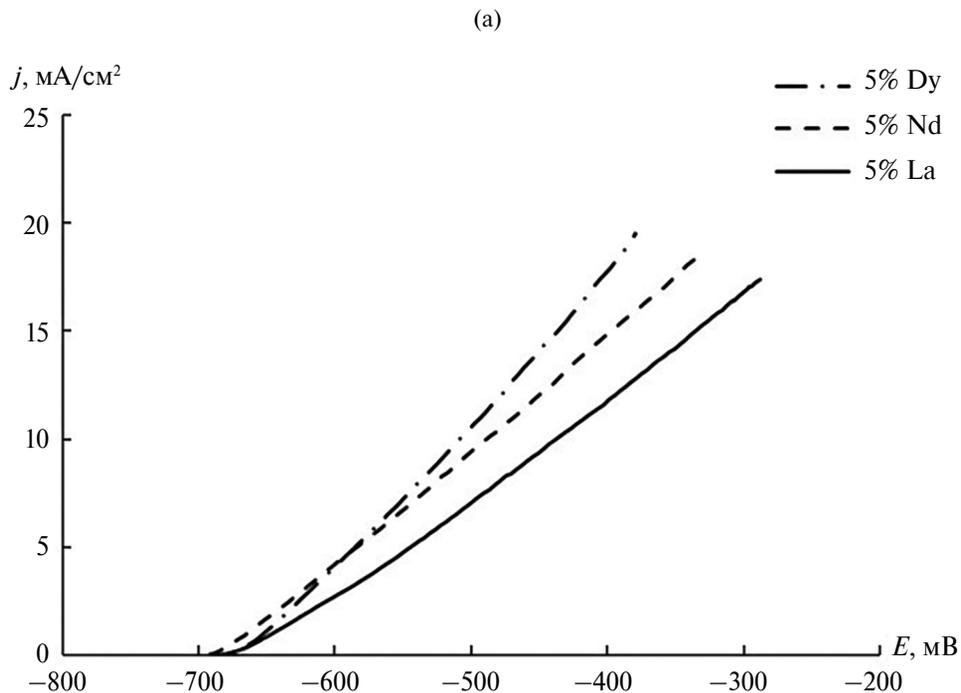


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые алюминия А5 в растворах с содержанием РЗЭ5 (а) и 10 мас. % (б) для получения прекурсоров оксидных систем (скорость развертки потенциала 1 мВ/с).

Таблица 2. Выход по току (ВТ) и характеристики прекурсоров оксидных систем $Al_2O_3-ZrO_2-Ln_xO_y$ ($Ln = Dy, Nd$)

№	ξ , мВ	ВТ, %	Состав образцов в пересчете на оксиды, ω , мас. %			
			Al_2O_3	ZrO_2	Dy_2O_3	Nd_2O_3
1	5.23	122	75.29	23.76	0.95	—
2	5.55	121	71.01	27.97	1.02	—
3	9.03	121	70.25	28.78	—	0.97
4	23.00	121	61.13	37.75	—	1.12

В силу различных ионных составов электролитов (табл. 1) значения стационарного потенциала алюминиевого электрода существенно отличаются. Это обусловлено, по-видимому, разными адсорбционными способностями ионов РЗЭ, а также особенностями их взаимодействия с двойным электрическим слоем анода. Согласно классическим представлениям на аноде образуются поверхностные комплексы металлов [15], которые являются растворимыми и с течением времени переходят в электролит.

Результаты электролиза, включающие химический состав осадка в пересчете на оксиды, а также конечные значения ξ — потенциала дисперсных систем и величины выхода по току анода при их синтезе, приведены в табл. 2.

Выход по току процесса анодного растворения алюминия превышает 120% (табл. 2). Это можно объяснить влиянием отрицательного дифференц-эффекта [16], при этом существенный вклад вносят химические процессы, наиболее ярко выраженным из которых является выделение водорода за счет химического взаимодействия активированного алюминия с молекулами воды.

Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о том, что повышение концентрации ионов РЗЭ (табл. 1) в растворе в исследуемых пределах не приводит к увеличению содержания индивидуальных кристаллических оксидных фаз этих элементов в исследуемых образцах (табл. 2). Однако общее содержание РЗЭ в осадках различается: оно достигает нескольких процентов, как в случае присутствия в образце неодима, так и в случае присутствия диспрозия. По-видимому, это связано с замещением части атомов алюминия и циркония в решетках их оксидов атомами РЗЭ, что можно объяснить близостью размеров [17] ионов Nd^{3+} (100 ± 5 пм) и Dy^{3+} (92 ± 6 пм) к размеру иона Zr^{4+} (92 ± 7 пм) в кристаллической структуре. Это обуславливает возможность изоморфного замещения Zr^{4+} в решетке диоксида циркония.

Поскольку алюминий покрыт пассивной пленкой, ее трансформация в растворе с учетом образования растворимых комплексов обуславливает локальное растворение электрода [18, 19]. Далее, согласно результатам многих исследований [20–22], протекает гидролиз продуктов растворения анода с образованием ряда гидроксоаквакомплексов алюминия, претерпевающих реакцию поликонденсации с образованием полимерных цепей и, в конечном итоге, первичных частиц твердой фазы, которые, взаимодействуя друг с другом, формируют более крупные частицы осадка. Некоторые авторы [23, 24] считают, что образование нанокристаллов прекурсоров твердой фазы в растворе происходит вследствие агрегирования малых или первичных частиц (кластеров). Дальнейший рост может происходить за счет агрегации и ориентированного срастания нанокристаллов. В ряде работ

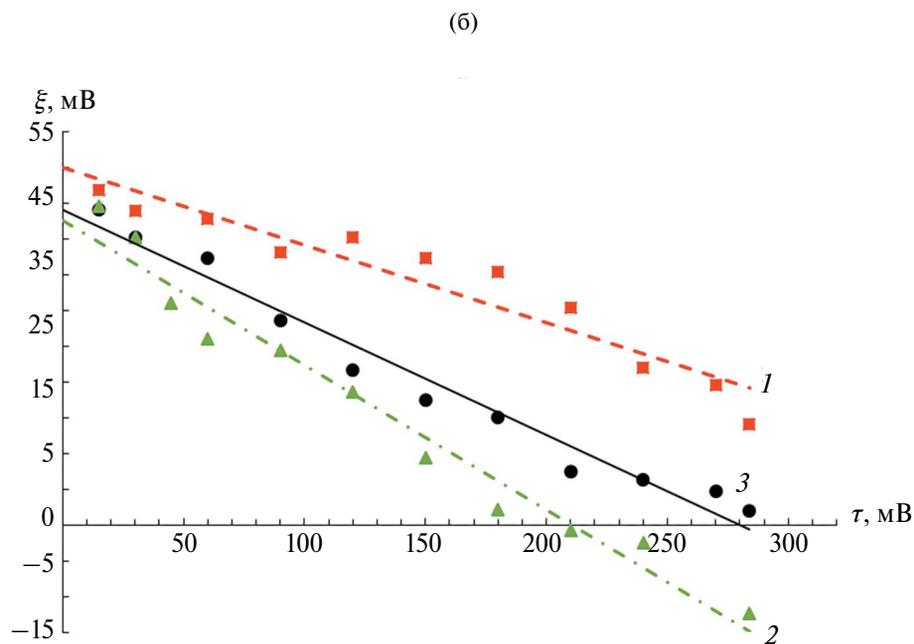
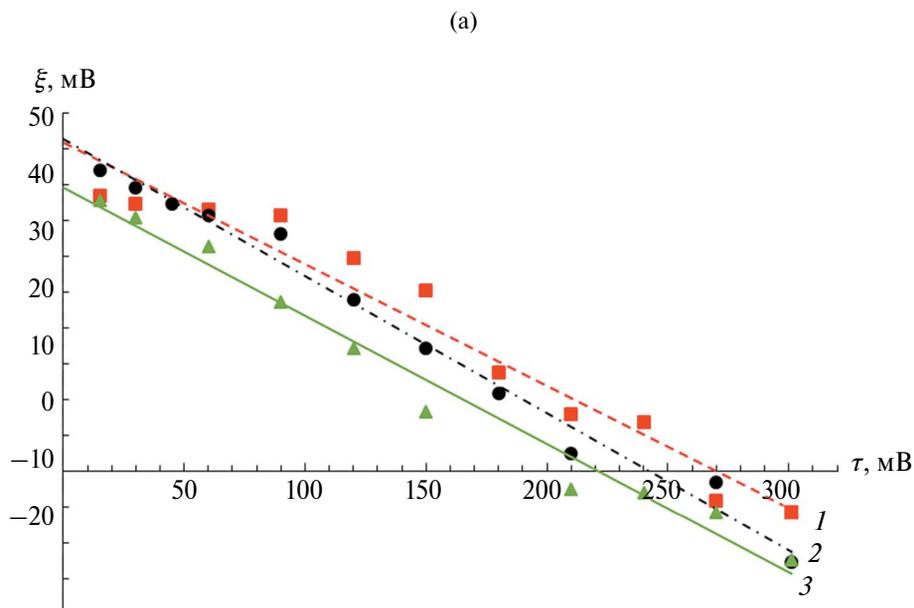


Рис. 2. Зависимость ζ -потенциала раствора с частицами прекурсоров алюмоциркониевых оксидных систем с РЗЭ от времени: 1 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$, 2 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, 3 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$, при содержании РЗЭ в растворе, 5 (а) и 10 мас. % (б).

[25, 26] показано, что наряду с условиями синтеза прекурсора оксидной системы, состоянием реагентов и среды, значительное влияние на скорость формирования, структуру, морфологию и дисперсный состав образующихся частиц оказывает характер внешнего воздействия. Известно, что агрегационный механизм зародышеобразования предполагает использование кластеров в качестве основных строительных блоков [20]. Такой механизм приводит к потенциально высокой скорости зародышеобразования за счет переноса ионов к центру нуклеации. Известно также, что ионы PЗЭ в структуре ZrO_2 стабилизируют *t*-кристаллическую модификацию диоксида циркония аналогично молекулам воды [27–29].

Для оценки устойчивости сформированных частиц и агрегатов в электролите измеряли изменение ζ -потенциала и размеров частиц во времени. Зависимости средних значений ζ -потенциала исследуемых образцов оксидных систем от времени представлены на рис. 2. Для сравнения дополнительно представлены данные о системе $Al_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$, полученной описанным выше способом из электролита состава NaCl 0. моль/л, $Zr(NO_3)_4$ (0.0300 моль/л) и $La(NO_3)_3$ (0.0058 моль/л) (рис. 2а, кривая 2) и аналогичного состава, отличающаяся содержанием $La(NO_3)_3$ (0.0115 моль/л) (рис. 2б, кривая 2). Очевидно, что поведение прекурсоров оксидной системы, содержащей неодим, отличается большей агрегативной устойчивостью.

Размеры частиц прекурсоров оксидных систем с неодимом, полученных из растворов с 10%-ной массовой концентрацией ионов этого элемента в электролите, крупнее по сравнению с таковыми, полученными из растворов с 5%-ной массовой концентрацией. Такого различия не наблюдается в случае прекурсоров оксидных систем с диспрозием, полученных из электролитов с аналогичной концентрацией. Результаты измерений размеров частиц, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии и локального элементного анализа поверхности образцов, приведены на рис. 3. Локальная концентрация редкоземельных элементов на поверхности частиц может варьироваться в достаточно широких пределах. Наибольшее содержание PЗЭ на отдельных участках поверхности частиц зафиксировано у оксидных систем, содержащих неодим. Кроме того, можно отметить несколько меньший размер агрегатов у образцов, содержащих диспрозий (25–55 нм), по сравнению с таковым у частиц образцов, содержащих неодим (40–60 нм и более), и достаточно сильно различающиеся формы частиц: имеющая более четко выраженные грани у частиц алюмоциркониевооксидных систем с диспрозием (рис. 3а, б) и более сглаженная у частиц оксидных систем с неодимом (рис. 3в, г).

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что исходные прекурсоры алюмоциркониевооксидных систем, высушенные при 80 °С, представлены в основном фазами байерита, со следовыми количествами (<3 мас. %) нордстрандита в случае оксидных систем $Al_2O_3-ZrO_2-Dy_2O_3$ и бемита в случае систем $Al_2O_3-ZrO_2-Nd_2O_3$.

Обнаружено, что рентгеновские дифрактограммы образцов, прокаленных при 1100 °С, характеризуются уширенными пиками, описывающими оксиды разных кристаллических структур алюминия ($\theta-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$) и циркония (*t*- ZrO_2) (рис. 4).

Сопоставление этих данных с результатами локального микроанализа позволяет заключить, что в исследуемых образцах диспрозий и неодим содержатся в достаточно значимых количествах (до 3 ат. % Dy и 8 ат. % Nd). По всей видимости, атомы этих элементов включены большей частью в решетку оксидов циркония, на что, как и упоминалось выше, указывает уширение рефлексов на рентгенограммах (рис. 4).

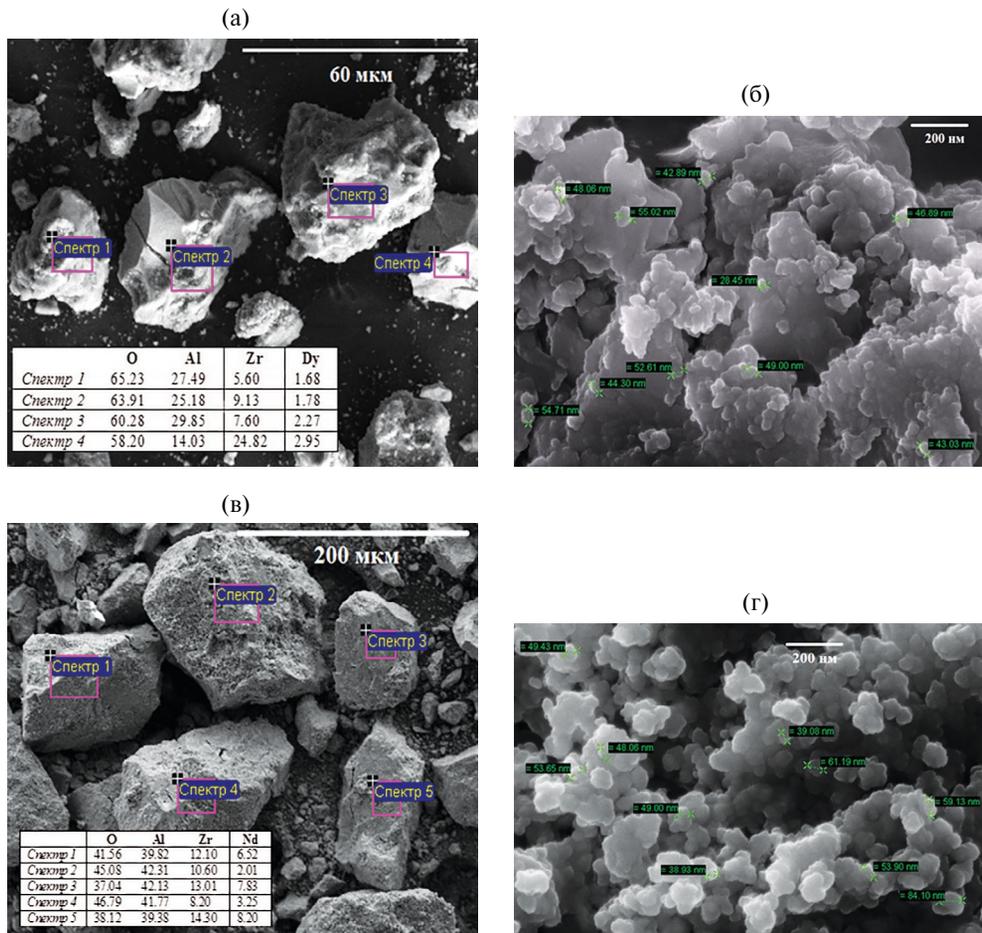


Рис. 3. Микрофотографии и результаты локального микроанализа дисперсных алюмоциркониевооксидных систем с РЗЭ: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$ (а, б); $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$, $150\ 000\times$ (в, г).

Уширение пиков дифрактограмм косвенно связано с наличием микронапряжений в микрокристаллах фаз. Они могут быть вызваны искажениями кристаллических решеток оксидов алюминия и циркония в результате замещения атомов металлов атомами РЗЭ. Так, в случае оксидной системы с Nd микронапряжения распределяются следующим образом: $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 - 0.00822 \pm 0.00030$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - 0.00256 \pm 0.00015$, $t\text{-ZrO}_2 - 0.00766 \pm 0.00025$; в случае оксидной системы с Dy так: $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 - 0.00667 \pm 0.00022$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - 0.00168 \pm 0.00010$, $t\text{-ZrO}_2 - 0.00326 \pm 0.00012$. Очевидно, что атомы Nd входят в состав фаз дисперсных алюмоциркониевооксидных систем в большем количестве, чем атомы Dy.

Данные фазовых превращений подтверждаются и данными термического анализа (табл. 3). При этом потеря массы исследуемых образцов обусловлена удалением при нагревании преимущественно конституционной и конденсационной воды.

Структурные превращения $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ в области $270\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$ можно рассматривать как химические реакции дегидратации. Это подтверждает роль воды

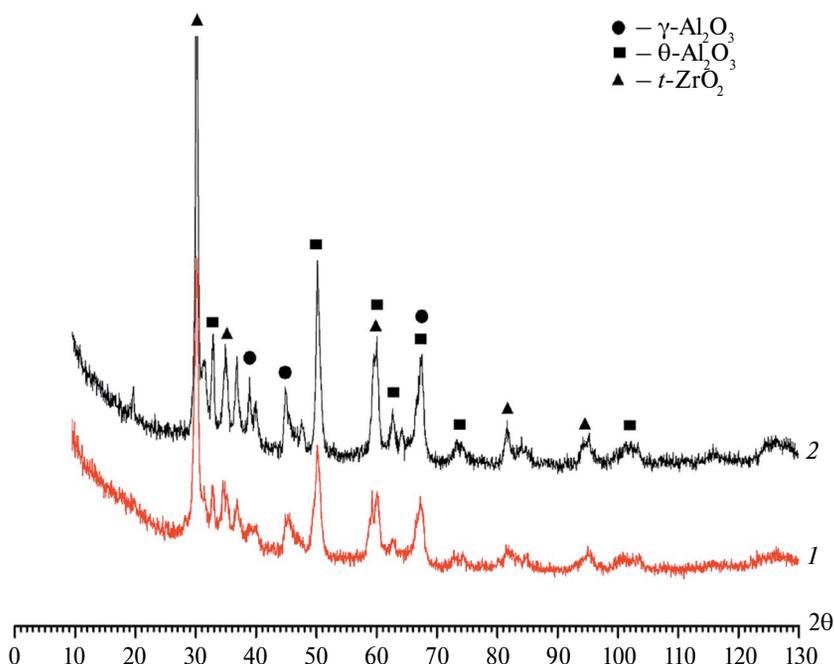


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы образцов прекурсоров оксидных систем после термической обработки при 1100 °С: 1 – Al₂O₃–ZrO₂–Nd₂O₃, 2 – Al₂O₃–ZrO₂–Dy₂O₃.

Таблица 3. Результаты исследования образцов прекурсоров оксидных систем ТГ-ДТГ методом

№ обр.	Интервалы температур (максимум эффекта, °С), потеря массы Δm*, мас. %				ΣΔm**, мас. %	n(H ₂ O)***, моль/г
	30-210 (93) 10	210-330 (271) 14	330-480 (-) 2	480-850 (-) 2		
1	30-210 (93) 10	210-330 (271) 14	330-480 (-) 2	480-850 (-) 2	31	0.029
2	30-210 (92) 10	210-330 (271) 14	330-480 (-) 5	480-850 (-) 2	32	0.021
3	30-210 (91) 12	210-330 (270) 12	330-480 (-) 2	480-850 (-) 3	32	0.024
4	30-210 (88) 22	210-330 (270) 8	330-480 (-) 5	480-850 (-) 3	38	0.044

*Δm – потеря массы в интервале температур;

**ΣΔm – общая потеря массы после нагревания до температуры 1000 °С;

***n(H₂O) – количество воды в образце.

при стабилизации неравновесной фазы *t*-ZrO₂ [29]. Изменение координационного окружения атомов алюминия, связанное со структурными превращениями полиморфных модификаций оксида алюминия, происходит одновременно с изменением их состава [30]. Их в какой-то степени можно рассматривать как реакции дегидроксилирования, при которых меняется состав и происходит перераспределение между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями координационного окружения Al³⁺.

Компенсация заряда в катионной подрешетке при замещении ионов Zr на ионы PЗЭ может быть осуществлена замещением ионов кислорода на ионы OH^- . В этом случае может иметь место увеличение значений параметров элементарной ячейки, что также сопровождается ростом числа кислородных вакансий. Известно также, что изоморфное замещение Zr^{4+} на Ln^{3+} приводит к генерации дефектов в анионной подрешетке, стабилизирующей диоксид циркония флюоритоподобной модификации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование электрохимического синтеза в коаксиальном бездиафрагменном электролизере-реакторе с растворимым алюминиевым анодом, реализующем быстрое смешение реагентов за счет турбулентного вихревого режима в результате интенсивного газовыделения на центральном узкоцилиндрическом электроде, позволяет получать прекурсоры алюмоциркониевооксидных систем с PЗЭ. Данные прекурсоры состоят, в случае системы с диспрозием, преимущественно из байерита с примесью нордстрандита и с примесью бемита в случае системы с неодимом. При нагревании до $1100\text{ }^\circ\text{C}$ они превращаются в оксидные системы алюминия и циркония (в основном состоящие из фаз: $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $t\text{-ZrO}_2$). Присутствующие в исследуемых системах атомы PЗЭ – Nd и Dy – стабилизируют $t\text{-ZrO}_2$ и, по всей видимости, занимают позиции узлов кристаллической решетки, изоморфно замещая Zr^{4+} . На последнее указывает уширение соответствующих рефлексов рентгеновских дифрактограмм. Уширение пиков дифрактограмм косвенно связано и с наличием микронапряжений в микрорешетках фаз. Они могут быть вызваны искажениями кристаллических решеток оксидов алюминия и циркония в результате замещения атомов металлов атомами PЗЭ. Из экспериментальных данных следует, что атомы Nd в большей степени включены в состав фаз синтезированных с использованием электрогенерированных реагентов дисперсных алюмоциркониевооксидных систем, чем атомы Dy, что и отражается в значениях микронапряжений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. (№ 075-01508-23-00.) Тема исследования «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bálsamo N., Mendieta S., Heredia A., Crivello M.* Nanoclays as dispersing precursors of La and Ce oxide catalysts to produce high-valued derivatives of biodiesel by-product // *Molecular Catalysis*. 2020. V. 481. № 110290.
2. *Bünzli J.-C.G., Eliseeva S.V.* Intriguing aspects of lanthanide luminescence // *Chemical Science*. 2013. V. 4. № 5. P. 1939–1949.

3. Seliverstov E.S., Golovin S.N., Lebedeva O.E. Layered double hydroxides containing rare earth cations: Synthesis and applications // *Frontiers in Chemical Engineering*. 2022. V. 4. № 867615.
4. Япрынецев А.Д., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов: новый класс слоистых анионообменных неорганических материалов // *Успехи химии*. 2020. Т. 89. № 6. С. 629–666.
5. Patil A.S., Patil A.V., Dighavkar Ch.G., Adole V.A., Tupe U.J. Synthesis techniques and applications of rare earth metal oxides semiconductors: A review // *Chemical Physics Letters*. 2022. V. 796. № 139555.
6. Шуклина А.И., Альмяшева О.В. Формирование в гидротермальных условиях и строение нанокмпозитов в системе $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ // *Журнал неорганической химии*. 2022. Т. 67. № 6. С. 843–851.
7. Malka I.E., Danelska A., Kimmel G. The Influence of Al_2O_3 Content on $ZrO_2-Al_2O_3$ Nanocomposite Formation – The Comparison between Sol-Gel and Microwave Hydrothermal Methods // *Mater. Today: Proc.* 2016. V. 3. № 8. P. 2713–2724.
8. Федоренко Н.Ю., Кудряшова Ю.С., Мякин С.В., Шилова О.А., Калинина М.В., Здравков А.В., Абиев Р.Ш. Сравнительные характеристики ксерогелей на основе диоксида циркония, полученных методом совместного осаждения гидроксидов в объеме и микрореакторе со встречными закрученными потоками // *Физика и химия стекла*. 2022. Т. 48. № 2. С. 189–194.
9. Zhang Y., Chen J., Hu L., Liu W. Pressureless-sintering behavior of nanocrystalline $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ system // *Materials Letters*. 2006. V. 60. № 17–18. P. 2302–2305.
10. Yıldız B.K., Yılmaz H., Tür Y.K. Influence of nickel addition on the microstructure and mechanical properties of $Al_2O_3-5vol\%ZrO_2$ ceramic composites prepared via precipitation method // *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2019. V. 26. P. 908–914.
11. Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Хайруллина А.И. Синтез сложных оксидных систем $Al_2O_3-ZrO_2-M_xO_y$ ($M = Mg, La$) с использованием электрогенерированных реагентов и их физико-химические свойства // *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. № 5. С. 926–933.
12. Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Хайруллина А.И., Межевич Ж.В. Физико-химические свойства оксида алюминия, синтезированного с использованием электрогенерированных реагентов // *Журнал физической химии*. 2019. Т. 93. № 7. С. 1103–1110.
13. Dresvyannikov A.F., Petrova E.V., Kashfrazzyeva L.I. Electrochemical synthesis of precursors of $Al_2O_3-ZrO_2$ ceramic stabilized with cerium oxide and magnesium aluminate // *Inorganics*. 2022. V. 10(5). № 57.
14. Дресвянников Ф.Н., Ситников С.Ю., Дресвянников А.Ф. Моделирование процесса конвективного массопереноса в коаксиальном электролизере // *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*. 2003. № 11–12. С. 54–63.
15. Попов Ю.А. Основные аспекты современной теории пассивного состояния металлов // *Успехи химии*. 2005. Т. 74. № 5. С. 435–451.
16. Самарцев В.М., Караваева А.П., Зарцын И.Д., Маршаков И.К. Отрицательный дифференц-эффект на алюминии в галидсодержащих средах // *Защита металлов*. 1992. Т. 28. № 5. С. 774–779.
17. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации // *Вестник Московского ун-та. Сер. 2. Химия*. 2008. Т. 49. № 6. С. 363–384.
18. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. О механизме влияния анионов раствора на кинетику растворения металлов // *Электрохимия*. 1973. Т. 20. № 9. С. 624–629.
19. Попов Ю.А. Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой. М.: Наука, 1995. 199 с.
20. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: Академкнига, 2006. 309 с.

21. *Xu Y., Wang D., Lui H. et al.* Optimization of the separation and purification of Al_{13} // *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2003. V. 231. № 1. P. 1–9.
22. *Popov V.V., Petrunin V.F., Korovin S.A. et al.* Formation of nanocrystalline structures in the Ln_2O_3 - MO_2 systems ($Ln = Gd, Dy; M = Zr, Hf$) // *Russ. J. Inorg.Chem.* 2011. V. 56. № 10. P. 1538–1544.
23. *Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Романов Д.П., Гусаров В.В.* Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава // *Журн. общей химии*. 2002. Т. 72. № 6. С. 910–914.
24. *Almjasheva O.V.* Heat-stimulated transformation of zirconium dioxide nanocrystals produced under hydrothermal conditions // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2015. V. 6. № 5. P. 697–703.
25. *Malka I.E., Danelska A., Kimmel G.* The Influence of Al_2O_3 content on ZrO_2 - Al_2O_3 nanocomposite formation the comparison between sol-gel and microwave hydrothermal Methods // *Materials Today: Proceedings*. 2016. V. 3. P. 2713–2724.
26. *Третьяков Ю.Д.* Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов // *Успехи химии*. 2004. Т. 73. С. 899–916.
27. *Олейников Н.Н., Пентин И.В., Муравьева Г.П., Кецо В.А.* Исследование метастабильных высокодисперсных фаз, формируемых на основе ZrO_2 // *Журнал неорганической химии*. 2001. Т. 46. № 9. С. 1413–1420.
28. *Калинина М.В., Федоренко Н.Ю., Арсентьев М.Ю., Тихонов П.А., Шилова О.А.* Получение керамики ZrO_2 –3 мол. % Y_2O_3 с различной степенью тетрагональности и исследование низкотемпературной деградации // *Физика и химия стекла*. 2021. Т. 47. № 4. С. 456–467.
29. *Xie Sh., Iglesia E., Bell A.T.* Water-Assisted Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation of ZrO_2 at Low Temperatures // *Chemistry of Materials*. 2000. V. 12. № 8. P. 2442–2447.
30. *Sen S., Youngman R.E.* High-Resolution Multinuclear NMR Structural Study of Binary Aluminosilicate and Other Related Glasses // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. № 23. P. 7557–7564.