

УДК 541.183,544.638

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРЕКУРСОРОВ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ и $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2023 г. А. Ф. Дресвянников¹ *, Е. В. Петрова¹, Л. И. Кашфразьева¹, А. И. Хайруллина¹¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015 Россия

*e-mail: a.dresvyannikov@mail.ru

Поступила в редакцию 15.02.2023 г.

После доработки 05.05.2023 г.

Принята к публикации 10.05.2023 г.

Исследование посвящено получению прекурсоров сложных оксидных систем электрохимическим методом, основанным на процессе анодного растворения титана в электролите, содержащем ионы Cl^- , NO_3^- , Al^{3+} , Zr^{4+} и Y^{3+} в присутствии электрогенерируемых на катоде OH^- -ионов, взаимодействии продуктов электродных реакций, их гидролизе, соосаждении гидролизированных форм. Синтез осуществляли в коаксиальном бездиафрагменном электрохимическом реакторе с существенно различающимися по площади электродами с последующим формированием первичных частиц прекурсоров оксидных фаз за счет гидролиза, поликонденсации и кристаллизации. Предлагаемый подход позволяет получать сложные системы на основе оксида титана в виде фаз анатаза и брукита, стабильных в диапазоне температур 80–550°C, а введение ионов Al^{3+} дополнительно приводит к появлению фазы бемита, не претерпевающей изменений вплоть до 550°C. После термообработки осадков при 1100°C повышается степень кристалличности образцов, причем во всех синтезированных оксидных системах обнаружены фазы рутила (TiO_2) и сложного оксида TiZrO_2 . Появление $\text{Ti}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ позволяет стабилизировать сформированную в процессе электролиза кубическую фазу диоксида циркония, которая обеспечивает высокую механическую прочность, коррозионную устойчивость и спекаемость частиц керамики на основе диоксидов титана и циркония, модифицированных оксидами алюминия и иттрия.

Ключевые слова: диоксид титана, фазовый состав, анодное растворение, высокодисперсная сложная оксидная система

DOI: 10.31857/S0002337X23070035, EDN: PUHRDG

ВВЕДЕНИЕ

Наноструктурированные материалы на основе диоксида титана благодаря своим уникальным свойствам широко востребованы в качестве фотокатализаторов, сорбентов и прекурсоров керамических изделий [1, 2]. Керамика на основе титаната циркония широко используется в электронике, где требуются термостабильные диэлектрические материалы с низким уровнем потерь. Диэлектрические резонаторы применяются для микроволновых компонентов, микроволновых фильтров и генераторов постоянной частоты. При создании новых материалов на основе диоксида титана в ряде случаев используют их наноразмерные композиты с диоксидом циркония, реакционная активность, поведение, строение, свойства которых в значительной мере определяются составом прекурсора и размерами частиц [3]. Известно, что диоксид циркония существует в виде нескольких кристаллических модификаций: моноклинной, тетра-

гональной и кубической. Свойства различных типов керамики на основе ZrO_2 определяются в основном фазовым составом и микроструктурой. Существенное повышение механической прочности и ударной вязкости диоксид-циркониевой керамики достигнуто за счет реализации фазового перехода мартенситного типа метастабильной тетрагональной модификации ($t\text{-ZrO}_2$) в стабильную моноклинную фазу ($m\text{-ZrO}_2$) под воздействием напряжений. Для снижения температуры превращения тетрагональной фазы диоксида циркония в моноклинную наиболее эффективной модифицирующей добавкой зарекомендовал себя оксид иттрия Y(III) [4]. Это обусловлено близостью радиуса вводимого катиона со степенью окисления $3+$ ионному радиусу Zr^{4+} . Главной особенностью керамики, стабилизированной оксидом иттрия, является мелкозернистая структура. Для изготовления конденсаторной керамики имеет значение не только титанат циркония, но и составы, лежащие

Таблица 1. Условия получения и состав синтезированных образцов в пересчете на оксиды

Образец	j , А/м ²	C(NaCl), моль/л	ω , мас. %			
			TiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Y ₂ O ₃
1	125	0.5	98.00	—	2.00	—
2	125		95.00	—	5.00	—
3	125	0.10	65.85	—	33.64	0.51
4	250		83.91	—	15.46	0.62
5	125		77.37	7.35	15.08	0.21

в области твердых растворов системы $ZrTiO_x-TiO_2$. Меняя соотношение фаз, можно получить ряд материалов с монотонно меняющимися значениями диэлектрической проницаемости.

Присутствие оксида иттрия в оксидной керамике и его взаимодействие с другими компонентами обеспечивает достижение хороших механических свойств — прочности и отсутствия растрескивания, связанных с фазовыми переходами при охлаждении материала [5–8]. Введение Al_2O_3 также обеспечивает высокую прочность и химическую стойкость керамики в агрессивных средах.

Подобные оксидные системы получают преимущественно химическим осаждением из растворов солей, золь–гель- и сольвотермальными методами [9, 10]. Существенным недостатком перечисленных методов является сложность управления процессом, в результате чего получаемые оксидные системы характеризуются значительным разбросом частиц по размерам, присутствием примесей, в т. ч. и органических, что в конечном итоге влияет на физико-химические свойства конечного продукта. Одним из подходов, позволяющих решить эту проблему, является применение электрохимических способов, включающих электрогенерирование реагентов, их взаимодействие с компонентами раствора и осаждение прекурсоров оксидов, в ходе которого в растворе формируются первичные частицы, а на их основе — кристаллические фазы. Трансформация этих фаз при термическом воздействии обуславливает полезные физико-механические свойства технической керамики.

Однако к настоящему времени практически отсутствует информация о получении прекурсоров на основе диоксида титана, модифицированных оксидами циркония, алюминия и редкоземельных элементов в ходе одноактного электрохимического процесса.

Целью данного исследования является выявление закономерностей формирования прекурсоров сложных оксидных систем $TiO_2-ZrO_2-Y_2O_3$ и $TiO_2-Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$, полученных электрохимическим методом, и установление их фазового состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата Р-2Х в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 при температуре $20.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$. Объектом исследования являлись пластины из титанового сплава марки ВТ1-0 с содержанием основного компонента 98.33 мас. % размером 20×20 мм и толщиной 0.5 мм. Образцы металла предварительно обезжиривали в стандартном растворе, промывали дистиллированной водой, далее бидистиллятом. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ — ИМЗ; вспомогательным электродом служил проволочный платиновый электрод.

Электрохимическое соосаждение прекурсоров оксидных систем проводили в коаксиальном бездиафрагменном реакторе-электролизере путем анодного растворения титана ВТ1-0 в хлоридсодержащем электролите в присутствии электрогенерируемых OH^- -ионов [11]. Содержание оксидов алюминия, циркония и иттрия в дисперсных образцах регулировали за счет варьирования объемного содержания $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Zr(NO_3)_4$ и $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в электролите. Образующиеся осадки выдерживали в маточном растворе в течение 48 ч с целью обеспечения более полной кристаллизации осадка, затем отфильтровывали и высушивали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 80°C . Для получения устойчивых кристаллических форм оксидов синтезированные образцы подвергали высокотемпературной обработке при 550°C .

Элементный анализ синтезированных образцов проводили с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра S1 TITAN, Bruker (табл. 1).

Термические исследования проводили с использованием синхронного термоанализатора STA 6000, Perkin Elmer; нагревание образцов осуществляли в корундовом тигле на воздухе в интервале температур $30-850^\circ\text{C}$ со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Фазовый состав синтезированных образцов определяли методом порошковой дифрактометрии (D2 PHASER, Bruker). Идентификацию кристаллических фаз проводили путем сопоставления полученных экспериментальных значений

межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными, приведенными в международной картотеке PDF-2. Размеры кристаллитов $D(\text{ОКР})$ рассчитывали с помощью программы DIFRAC.SUITE EVA по базовому уравнению Селякова—Шеррера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для формирования представления о динамике анодного процесса, протекающего на титановом электроде в растворах NaCl децимолярной концентрации, содержащих катионы соответствующих металлов, снимали анодные поляризационные кривые (рис. 1). Согласно известным воззрениям [12], адсорбция поверхности титанового электрода хлорид-ионов, приводящая к замещению связи Ti—O в пассивной пленке связью Ti—Cl и образованию в конечном итоге растворимого поверхностного комплексного соединения, протекает при потенциалах, более положительных чем 1 В (пики тока на кривых рис. 1). Возможно образование сверхстехиометрических соединений — оксидов титана в наиболее высоких степенях окисления — на поверхности анода, что характеризуется в некоторых случаях вторым пиком тока (потенциал более 2 В) на анодных поляризационных кривых. Далее имеет место некоторая стабилизация анодного тока, обусловленная растворением поверхностного комплекса и трансформацией оксидной пленки, приводящей к ионизации и транспорту ионов металла (локальному растворению) через дефекты оксидного слоя, а также встречному движению кислорода к поверхности металла, при этом данный процесс носит диффузионный характер.

Очевидно, что катионный состав электролита оказывает некоторое влияние на процессы адсорбции хлорид-ионов и ионизации титана путем конкурирующей адсорбции или образования соответствующих поверхностных соединений, незначительно смещая потенциал электрода при поляризации.

В результате взаимодействия электрогенерированных OH^- -ионов и гидратированных ионов металлов в объеме электролита формируются аквагидроксокомплексы, а с течением процесса и полиядерные комплексы, которые участвуют в процессах поликонденсации [13]. Рост полимеризованного иона приводит к образованию первичных частиц, формирующих аморфные структуры, претерпевающие кристаллизацию.

Фазовые превращения гидроксидов при нагреве определяются стадиями удаления физически связанной воды и формированием кристаллической структуры гидроксида, оксигидроксида или оксида. В свою очередь последний процесс

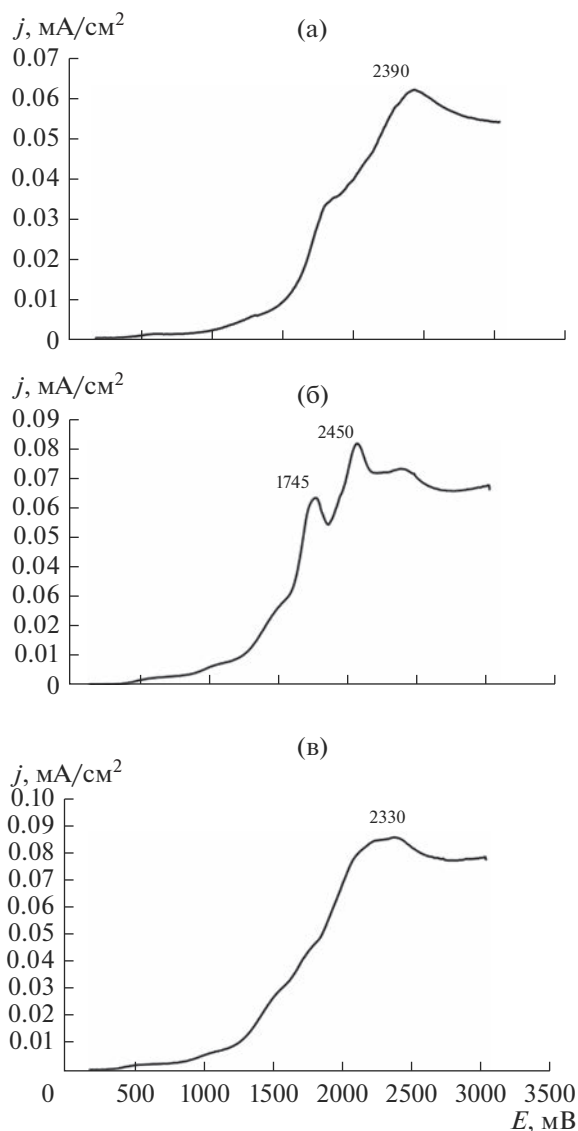


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые титанового сплава BT1-0 в электролите 0.1 М NaCl с добавками: 0.092 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0.017 М $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (а), 0.045 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0.008 М $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б), 0.090 М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + 0.030 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0.008 М $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (в) (скорость развертки потенциала 10 мВ/с).

заключается в перестройке кислородного каркаса и миграции катионов [14, 15].

Как следует из результатов термического анализа систем на основе диоксида титана, синтезированных с применением электрогенерированных реагентов, дополнительно модифицированных оксидами циркония, алюминия и иттрия (табл. 2), основные фазовые превращения образцов протекают вплоть до температуры 850°C. Можно отметить, что интенсификация анодного растворения металла за счет увеличения плотности анодного тока до 250 А/м² способствует снижению со-

Таблица 2. Характерные термические эффекты прекурсоров сложных оксидных систем

Образец	Интервал температур (максимум эффекта), °С/изменение массы, мас. %			Δm , мас. %
3	$\frac{30-230 (87)}{17.16}$	$\frac{230-450 (299)}{4.93}$	$\frac{450-850 (-)}{0.77}$	22.86
4	$\frac{30-250 (94)}{10.65}$	$\frac{250-630 (-)}{3.33}$	$\frac{630-850 (-)}{0.05}$	14.03
5	$\frac{30-240 (88)}{13.30}$	$\frac{240-450 (376)}{4.92}$	$\frac{450-850 (-)}{0.64}$	18.86

Примечание. Нумерация образцов соответствует табл. 1.

Таблица 3. Фазовый состав и размер ОКР компонентов дисперсных оксидных систем, высушенных при 80°С

Образец	Содержание фазы, мас. %/ОКР, нм		
	анатаз TiO_2	рутил TiO_2	бемит AlOOH
3	97/11	3/—	—
4	99/10	1/—	—
5	98/11	1/—	2/—

Примечание. Нумерация образцов соответствует табл. 1.

держания воды в исследуемых образцах примерно в 1.6 раза. Введение ионов алюминия(III) в состав электролита также приводит к снижению содержания воды в составе конечного продукта в 1.2 раза.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа, во всех синтезированных системах основным компонентом является диоксид титана (табл. 1). Согласно имеющимся данным [16, 17], полиморфные изменения диоксида титана инициируются при достижении температуры 300°С, а завершаются фазовые превращения, как правило, при температурах выше 500°С, в результате чего формируются устойчивые полиморфные модификации TiO_2 : анатаз, рутил (обе тетрагональной сингонии), брукит (орторомбическая сингония) или их смесь.

Для исследуемых оксидных систем $\text{TiO}_2\text{—ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ и $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ эндоэффекту, наблюдаемому при 30–230°С (табл. 2), соответствуют процессы десорбции физически связанной воды. В интервале температур 230–550°С происходит атомная реорганизация, которая включает фазовые изменения, претерпеваемые оксидом титана при переходе из аморфного состояния в анатаз. В этом же температурном диапазоне происходит дегидратация гидроксида циркония с образованием диоксида циркония кубической модификации [18]. Стоит заметить, что для сложной оксидной системы $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ эндоэффекты в интервале температур 190–500°С обусловлены также формированием фазы бемита [18, 19]. Эндоэффект в интервале температур 500–1000°С является адди-

тивным, обусловленным дегидратацией псевдобемита и фазовыми переходами диоксидов титана и циркония.

Согласно данным рентгенофазового анализа, для всех исследуемых образцов при 80°С (рис. 2) характерны фазы анатаза и рутила, а также присутствие аморфной составляющей, о чем свидетельствует завышенный уровень фона в области малых углов. В случае прекурсоров сложной оксидной системы $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ обнаружено незначительное количество бемита AlOOH (табл. 3).

После термообработки оксидной системы $\text{TiO}_2\text{—ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ при 550°С (рис. 3) образец, полученный при $j = 125 \text{ А/м}^2$, содержит метастабильные формы оксида титана: анатаз и брукит (их массовое соотношение в образце составляет ~1 : 1), на фоне которых наблюдаются низкоинтенсивные рефлексы стабильной кристаллической модификации оксида титана — рутила, кубической фазы $c\text{-ZrO}_2$ и сложного оксида TiZrO_2 со структурой шриланкита. В составе образцов 3, 4, 5 обнаружены следовые количества $c\text{-ZrO}_2$. Повышение плотности анодного тока в два раза способствует увеличению доли брукита (примерно в 1.5 раза) и приводит к незначительному росту размеров кристаллитов. Отмечено также повышение кристалличности фазы бемита в случае системы $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ (табл. 4).

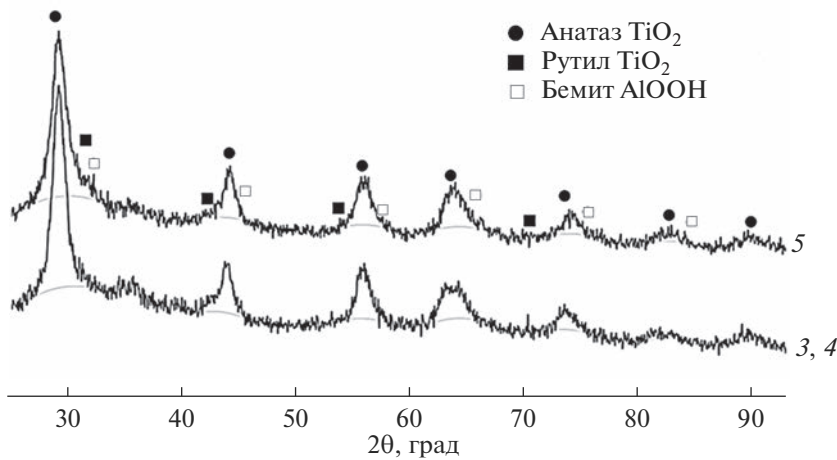


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы дисперсных образцов, высушенных при 80°С (номера образцов соответствуют табл. 1).

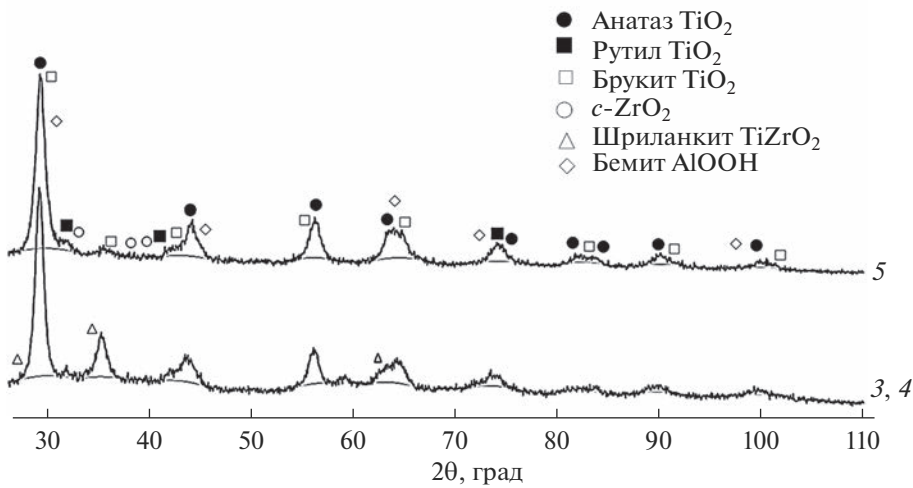


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов, термообработанных при 550°С (номера образцов соответствуют в табл. 1).

После термообработки при 1100 °С степень кристалличности образцов повышается, о чем косвенно свидетельствуют вид дифрактограмм и величина ОКР (рис. 4). Во всех синтезированных образцах обнаружены фазы рутила, тетрагонального диоксида циркония, сложного оксидного соединения TiZrO_2 .

В составе оксидной системы $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, синтезированной при плотности анодного тока 125 А/м², обнаружены: рутил, сложные оксиды TiZrO_2 и $\text{Ti}_2\text{Y}_2\text{O}_7$, кубическая фаза диоксида циркония, которая не проявляется при проведении синтеза при $j = 250 \text{ А/м}^2$ (табл. 1 и табл. 5). Введе-

Таблица 4. Фазовый состав и размер ОКР компонентов дисперсных оксидных систем, высушенных при 550°С

Образец	Содержание фазы, мас. %/ОКР, нм					
	анатаз TiO_2	брукит TiO_2	рутил TiO_2	c- ZrO_2	шриланкит TiZrO_2	бемит AlOOH
3	48/11	47/11	2/—	1/—	2/—	—
4	31/16	61/15	2/—	1/—	1/—	—
5	38/12	59/12	2/—	1/—	—	5/193

Примечание. Нумерация образцов соответствует табл. 1.

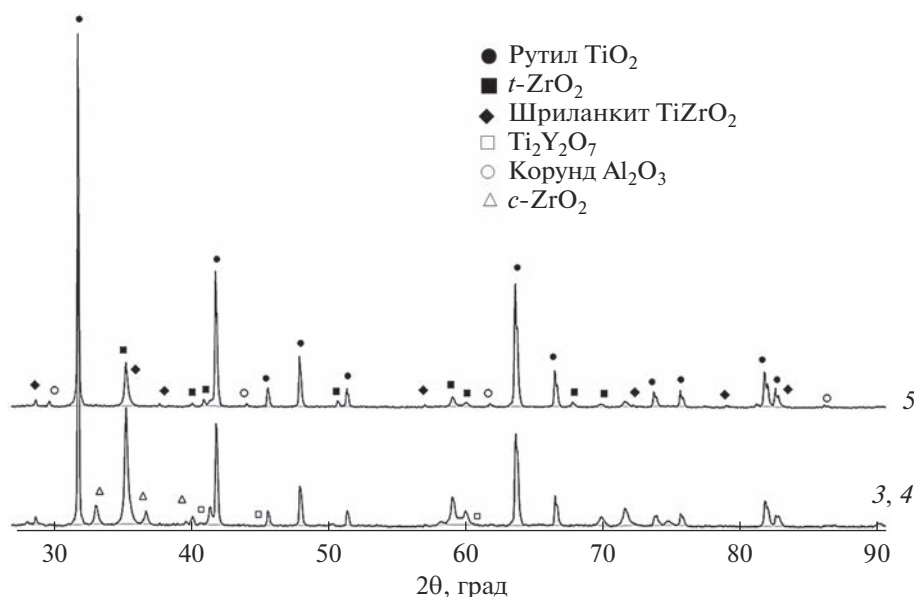


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы образцов, термообработанных при 1100°C (номера образцов соответствуют табл. 1).

Таблица 5. Фазовый состав и размер ОКР компонентов дисперсных оксидных систем, высушенных при 1100°C

Образец	Содержание фазы, мас. %/ОКР, нм					
	рутил TiO_2	$t\text{-ZrO}_2$	$c\text{-ZrO}_2$	шриланкит TiZrO_2	$\text{Ti}_2\text{Y}_2\text{O}_7$	корунд Al_2O_3
3	68/77	10/45	7/40	10/45	5/45	—
4	71/70	12/41	—	11/41	6/41	—
5	78/80	11/42	—	7/42	—	4/93

Примечание. Нумерация образцов соответствует табл. 1.

ние ионов Al(III) в состав электролита, также повышает стабильность тетрагонального диоксида циркония.

Можно заключить, что фазовые превращения оксидных систем $\text{TiO}_2\text{—ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ и $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ в значительной степени зависят от условий получения: плотности анодного тока и ионного состава электролита. Присутствие TiZrO_2 со структурой шриланкита способствует стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония, характеризующейся относительно однородным распределением частиц по размерам. Полученный путем высокотемпературной обработки прекурсоров, синтезированных электрохимическим способом, сложный оксид TiZrO_2 характеризуется улучшенными механическими свойствами по сравнению с образцами на основе механической смеси ZrO_2 и TiO_2 и может быть использован для получения прочных волокнистых материалов [20–23], обладающих фотокаталитической активностью. Формирование бинарного кислородного соединения

$\text{Ti}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ в системе $\text{TiO}_2\text{—ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ способствует фазовому переходу с возникновением кубической фазы диоксида циркония после термической обработки при 1100°C и ее стабилизации. Бинарный оксид $\text{Ti}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ в системе $\text{TiO}_2\text{—ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ может способствовать повышению механической прочности, коррозионной устойчивости и спекаемости керамики на основе оксидов титана и циркония [24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен электрохимический способ получения прекурсоров высокодисперсных оксидных систем на основе диоксида титана, в основу которого положен электролиз с титановым анодом водных растворов, содержащих хлорид-ионы, ионы алюминия(III), циркония(IV) и иттрия(III).

В ходе анализа полученных оксидных систем выявлено, что присутствие в электролите ионов Ti^{4+} и Zr^{4+} способствует появлению в процессе термообработки осадка сложного оксида TiZrO_2 ,

а также стабилизации высокотемпературной модификации $t\text{-ZrO}_2$. Введение ионов Y^{3+} в исходный электролит обуславливает формирование фазы $Ti_2Y_2O_7$ в оксидных системах $TiO_2\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2O_3\text{--ZrO}_2$ при повышенных температурах.

Предложенный электрохимический метод синтеза прекурсоров сложных оксидных систем на основе диоксида титана позволяет получать керамические материалы с улучшенными свойствами, которые зависят преимущественно от их структуры и фазового состава.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № 075-01508-23-00 “Создание научных основ получения новых multifunctional материалов широкого спектра применения”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nadeem M., Tungmunthithum D., Hano Ch., Haider Abasi B., Salman Hashmi S., Ahmad W., Zahir A. The Current Trends in the Green Syntheses of Titanium Oxide Nanoparticles and Their Applications // *Green Chem. Lett. Rev.* 2018. V. 11. № 4. P. 492–502. <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1538430>
2. Степанов А.Ю., Сотникова Л.В., Владимиров А.А. и др. Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе TiO_2 // *Вестн. Кемеровского гос. ун-та.* 2013. Т. 54. № 2–1. С. 249–255.
3. Василевская А.К., Альмяшева О.В. Особенности фазообразования в системе $ZrO_2\text{--}TiO_2$ в гидротермальных условиях // *Наносистемы: физика, химия, математика.* 2012. Т. 3. № 4. С. 75–81.
4. Flegler A.J., Burye Th.E., Yang Q., Nicholas J.D. Cubic Ytria Stabilized Zirconia Sintering Additive Impacts: A Comparative Study // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. № 10B. P. 16323–16335. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.071>
5. Curioni M., Scenini F. The Mechanism of Hydrogen Evolution During Anodic Polarization of Aluminium // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 180. P. 712–721. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.076>
6. Бардаханов С.П., Ким А.В., Лысенко В.И., Номоев А.В. Свойства керамики, полученной из нанодисперсных порошков // *Неорган. материалы.* 2009. Т. 45. № 3. С. 379–384.
7. Коленько Ю.В., Бурухин А.А., Чурагулов Б.Р., Олейников Н.Н. Фазовый состав нанокристаллического диоксида титана, синтезированного в гидротермальных условиях из различных соединений титана // *Неорган. материалы.* 2004. Т. 40. № 8. С. 942–949.
8. Kolen'ko Yu.V., Maximov V.D., Garshev A.V., Meskin P.E., Oleynikov N.N., Churagulov B.R. Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline and Mesoporous Titania from Aqueous Complex Titanil Oxalate Acid Solutions // *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 388. № 4–6. P. 411–415. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.03.042>
9. Мурашкевич А.Н., Алисиенок О.А., Жарский И.М., Коробко Е.В., Журавский Н.А., Новикова З.А. Физико-химические и электрореологические свойства диоксида титана, модифицированного оксидами металлов // *Коллоид. журн.* 2014. Т. 76. № 4. С. 506–512. <https://doi.org/10.7868/S0023291214040119>
10. Xiaojing Xu, Xiqing Xu, Jiachen Liu, Wenhui Hong, Haiyan Du, Feng Hou Low-Temperature Fabrication of $Al_2O_3\text{--}ZrO_2$ (Y_2O_3) Nanocomposites through Hot Pressing of Amorphous Powders // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 1. P. 15065–15071. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.168>
11. Хайруллина А.И., Кашфразьева Л.И., Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Ахметова А.Н. Электрохимическое получение прекурсоров оксидных систем на основе титана // *Вестн. технол. ун-та.* 2022. Т. 25. № 6. С. 33–37. https://doi.org/10.55421/1998-7072_2022_25_6_33
12. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1986. 350 с.
13. Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Хайруллина А.И., Межевич Ж.В. Физико-химические свойства оксида алюминия, синтезированного с использованием электрогенерированных реагентов // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 7. С. 1103–1110. <https://doi.org/10.1134/S0044453719070227>
14. Дресвянников А.Ф., Петрова Е.В., Хайруллина А.И. Синтез высокодисперсных образцов системы $Al_2O_3\text{--}ZrO_2\text{--}MgO$ с использованием электрогенерированных реагентов // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 3. С. 264–270. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19030060>
15. Дресвянников А.Ф., Петрова Е.В., Хайруллина А.И. Физико-химические закономерности SPS-компактирования алюмоциркониевых высокодисперсных оксидов, полученных электрохимическим способом // *Физика и химия обраб. материалов.* 2017. № 3. С. 56–63.
16. Иванов-Павлов Д.А., Конаков В.Г., Голубев С.Н., Ануфриков Ю.А. Исследование взаимосвязи фазового состава керамик $Y_2O_3\text{--}TiO_2\text{--}ZrO_2$ и их электрохимических характеристик // *Вестн. Санкт-Петербургского ун-та.* 2010. Т. 4. № 1. С. 142–148.
17. Zhang D., Zeng F. Structural, Photochemical and Photocatalytic Properties of Zirconium Oxide Doped TiO_2 Nanocrystallites // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 257. № 3. P. 867–871. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.083>
18. Leverkoehne M., Janssen R., Claussen C. Phase Development of $Zr_xAl_{1-x}O_3$ Composites during Reaction Sintering of $Al/ZrO_2/Al_2O_3$ Powder Mixtures // *J. Mater. Sci. Lett.* 2002. V. 21. № 2. P. 179–183. <https://doi.org/10.1023/A:1014213719402>
19. Jerebtsov D., Mikhailov G., Sverdina S. Phase Diagram of the System $Al_2O_3\text{--}ZrO_2$ // *Ceram. Int.* 2000. V. 26. № 8. P. 821–830. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(00\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00023-7)

20. *Yasin A.S., Obaid M., El-Newehy M.H., Al-Deyab S.S., Barakat Nasser A.M.* Influence of $\text{Ti}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$ Nanofibers Composition on the Photocatalytic Activity toward Organic Pollutants Degradation and Water Splitting // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 9. P. 11876–11885. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.156>
21. *Yu G., Zhu L., Zhang G., Qin G., Fu H., Ji F., Zhao J.* Preparation and Characterization of the Continuous Titanium-Doped ZrO_2 Mesoporous Fibers with Large Surface Area // *J. Porous Mater.* 2014. V. 21. P. 105–112. <https://doi.org/10.1007/s10934-013-9753-8>
22. *Song J., Wang X., Yan J., Yu J., Sun G., Ding B.* Soft Zr-Doped TiO_2 Nanofibrous Membranes with Enhanced Photocatalytic Activity for Water Purification // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01969-w>
23. *Barakat N.A.M., Hassan A.A.Y., Matar S.M.E.-S., Awad M.O.A., Ali A.S.Y.* $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ Nanofiber Catalyst for Effective Liquefaction of Agricultural Wastes in Subcritical Methanol // *Sep. Sci. Technol.* 2018. V. 53. P. 2628–2638. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1458876>
24. *Manan Dholakia, Sharat Chandra, Mathi Jaya S.* Properties of Y_2TiO_5 and $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Crystals: Development of Novel Interatomic Potentials // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 739. P. 1037–1047. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.244>