

---

---

## СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРОВ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫХ РЕАГЕНТОВ

© 2021 г. А. Ф. Дресвянников<sup>1, \*</sup>, Е. В. Петрова<sup>1</sup>, А. Н. Ахметова<sup>1</sup>,  
Л. И. Кашфразьева<sup>1</sup>, И. Д. Твердов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015 Россия

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

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.

После доработки 23.04.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2021 г.

Разработаны научные основы синтеза прекурсоров наноструктурированных оксидных систем  $Al_2O_3-ZrO_2-M_xO_y$  ( $M = Mg, Y$ ). Изучены процессы, протекающие при формировании прекурсоров таких систем на основе оксидов алюминия и циркония в условиях быстрого смешения электрогенерированных реагентов, реализуемые в бездиафрагменном коаксиальном реакторе-электролизере. С использованием методов лазерной дифракции, рентгеновской дифрактометрии, потенциометрических измерений, рентгенофлуоресцентного и термического анализов исследованы анодные процессы, морфология частиц, фазовый, гранулометрический и элементный составы прекурсоров и оксидных систем. Предлагаемый подход позволяет получать сложные оксидные системы на основе бинарной системы  $Al_2O_3-ZrO_2$ , характеризующиеся наличием в них фазы тетрагонального диоксида циркония, стабильной в широком диапазоне значений температуры.

**Ключевые слова:** высокодисперсная оксидная система, электрогенерированные реагенты, анодное растворение, оксид алюминия, диоксид циркония

DOI: 10.31857/S0132665121050061

### ВВЕДЕНИЕ

Основными компонентами технической керамики являются оксиды и бескислородные соединения металлов. При этом следует подчеркнуть, что оксиды алюминия и циркония являются важнейшими компонентами современной конструкционной керамики. Ключевым аспектом является кристаллическая модификация оксида, которая присутствует в составе керамики. В зависимости от термодинамических условий,  $ZrO_2$  может присутствовать в виде одной из трех кристаллических модификаций: моноклинной ( $m-ZrO_2$ ), тетрагональной ( $t-ZrO_2$ ) и кубической ( $c-ZrO_2$ ). Моноклинная фаза является устойчивой при комнатной температуре и может спонтанно превращаться в тетрагональную при механических напряжениях или при повышении температуры. Существует ряд способов управления фазовым составом керамик, которые включают диоксид циркония. Главные из них заключаются в легировании получаемой оксидной системы оксидами металлов с другой степенью окисления и термообработке [1–3].

Возможность получения высокопрочной керамики связана с открытием эффекта трансформационного упрочнения за счет контролируемого фазового перехода  $t-ZrO_2 \rightarrow$

→  $m\text{-ZrO}_2$ , сущность которого вытекает из явления полиморфизма диоксида циркония и возможности стабилизации высокотемпературных  $t$ -,  $c$ -фаз, а также мартенситного характера  $t$ – $m$ -перехода. Эффект трансформационного упрочнения реализуется в случае, когда спеченный материал имеет в своем составе частицы  $t\text{-ZrO}_2$ , способные превращаться в  $m\text{-ZrO}_2$ . Возникающие при нагружении трещины распространяются в материале до тех пор, пока вблизи фронта распространения не оказывается зерно фазы  $t\text{-ZrO}_2$  [2].

К настоящему времени установлены оптимальные условия стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония, которые при комнатной температуре соответствуют сочетанию вводимого катиона со степенью окисления III и достаточной близости его радиуса с радиусом Zr(VI), например, оксидом иттрия Y(III) и оксидами большого числа других редкоземельных элементов [4, 5].

При выборе оптимальных условий стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония в составе керамики важным фактором является применение относительно простых и малозатратных способов получения, обеспечивавших однородность фазового состава сложной оксидной системы и малый размер зерен, зависящих преимущественно от химического и фазового состава прекурсора.

В работах [6, 7] было показано, что однородности и нанодисперсности прекурсоров сложных оксидных систем на основе оксидов алюминия и циркония можно достичь путем применения коаксиального реактора-электролизера, обеспечивающего протекание реакций между электрогенерированными реагентами и ингредиентами электролита.

Цель исследования – это разработка способа получения сложных систем на основе бинарной оксидной системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ , содержащих иттрий(III) и магний(II), с применением электрогенерированных реагентов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез прекурсоров оксидных систем проводили в коаксиальном бездиафрагменном электролизере, с существенно различающимися площадями электродов ( $S_{\text{катода}} \ll S_{\text{анода}}$ ), где катодом служил стержень из стали X18H10T, а растворимым анодом – алюминиевый цилиндр (Al марки А7). В качестве базового электролита использовали раствор хлорида натрия с концентрацией 0,1, 0,5 М (NaCl марки “х. ч.”). Регулирование состава оксидных форм при получении прекурсоров многокомпонентных оксидных систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--MgO--Y}_2\text{O}_3$  осуществляли за счет введения в электролит соединений: 0,014 М  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ , 0,025 М  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 0,002 М  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Электрохимическое соосаждение проводили при плотностях анодного тока 70 и 150 А/м<sup>2</sup>. Образующийся осадок выдерживали в маточном растворе в течение 48 ч, с целью обеспечения полноты кристаллизации осадка, затем отфильтровывали и высушивали при температуре 80°C.

Для получения устойчивых форм оксидов образцы подвергали высокотемпературной обработке при 550°C. Выбранные условия получения сложных оксидных систем приведены в табл. 1.

Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата Elins Р-2Х и электрохимической ячейки ЯСЭ-2 в потенциодинамическом режиме при скоростях развертки 1 и 10 мВ/с. Анодные поляризационные кривые снимали от установившегося стационарного потенциала электрода из алюминиевой фольги (А7) относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Вспомогательным электродом служил проволочный платиновый электрод. Измерения проводили в растворах с содержанием NaCl 0,1 и 0,5 моль/л с последующим введением в исследуемый раствор в зависимости от условий эксперимента  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ .

**Таблица 1.** Условия получения дисперсных сложных оксидных систем

Номер образца	$I, \text{A}/\text{M}^2$	Состав электролита С, моль/л			
		NaCl	Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1	75	0.5	0.0450	0.0082	—
2		0.1	0.0300	0.0087	0.047
3	150	0.5	0.0300	0.0084	0.047

Размер частиц дисперсии и величину  $\xi$ -потенциала определяли методом динамического светорассеяния с помощью анализатора ZetasizerNano ZS, Malvern. Определение гранулометрического состава полученного порошка осуществляли с помощью лазерного анализатора Mastersizer 2000, Malvern.

Рентгенофлуоресцентный анализ для контроля элементного состава исследуемых образцов проводили с помощью портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра S1 TITAN, Bruker. Определение фазового состава проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab (угловой интервал 3°–65°, шаг сканирования 0.02, экспозиция 1 с в точке). Идентификацию кристаллических фаз осуществляли путем сопоставления полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с кристаллографической базой данных ICDD PDF-2. Количественное содержание фазового состава осадка рассчитывали по методу корундовых чисел. Расчет ОКР проводился после полнопрофильного описания экспериментальной дифрактограммы методом Паули.

Термический анализ проводили с использованием синхронного термоанализатора STA 6000, Perkin Elmer; нагревание образцов осуществляли в корундовом тигле в воздушной среде в интервале значений температуры 30–1000°C со скоростью 10°C/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор конфигурации электролизера объясняется симметричным распределением силовых линий электрического поля и существенной разницей – в 2–3 порядка – площадей катода и анода. Анализ теоретических зависимостей показывает, что на газовыделение существенно влияют электрохимические характеристики процесса и форма электролизера. Исследования [8, 9] подтверждают выводы о пропорциональности скорости газовой выделению плотности тока. Чем выше напряженность поля и величина заряда, тем больше пондеромоторные силы, отрывающие пузырек газа от электрода, и меньше размер пузырьков. Движущиеся по направлению снизу-вверх, пузырьки газа интенсифицируют перемешивание и обеспечивают движение потока жидкости в данном направлении.

В результате интенсивное выделение водорода на центральном электроде (катоде) приводит к гидродинамическим потокам, изначально направленным вдоль электрода, что обеспечивает перенос продуктов реакции по торообразной траектории по направлению от центра к периферийному электроду (аноду). Это позволяет в течение короткого времени доставлять продукты катодной реакции, например, OH<sup>-</sup> – ионы, радикалы и т.п. в объеме электролита вплоть до поверхности анода и, в тоже время, препятствовать агрегированию формирующихся частиц [8, 9]. Следует отметить, что при подщелачивании раствора перенапряжение выделения водорода уменьшается. Оно снижается и с ростом температуры электролита, который обусловлен выделением в процессе электролиза джоулева тепла.

Для оценки влияния ионного состава раствора методом поляризационных измерений исследовали кинетику анодного растворения алюминия в зависимости от состава

**Таблица 2.** Физико-химические характеристики синтезированных дисперсных оксидных систем

Номер образца	Состав синтезированных образцов в пересчете на оксиды $\omega$ , мас. %				$\xi$ , мВ	ВТ, %
	$Al_2O_3$	$ZrO_2$	$MgO$	$Y_2O_3$		
1	79.43	18.24	—	2.33	12.0	125.3
2	90.47	4.37	1.84	3.33	36.5	135.7
3	93.44	1.94	2.79	1.83	11.5	147.2

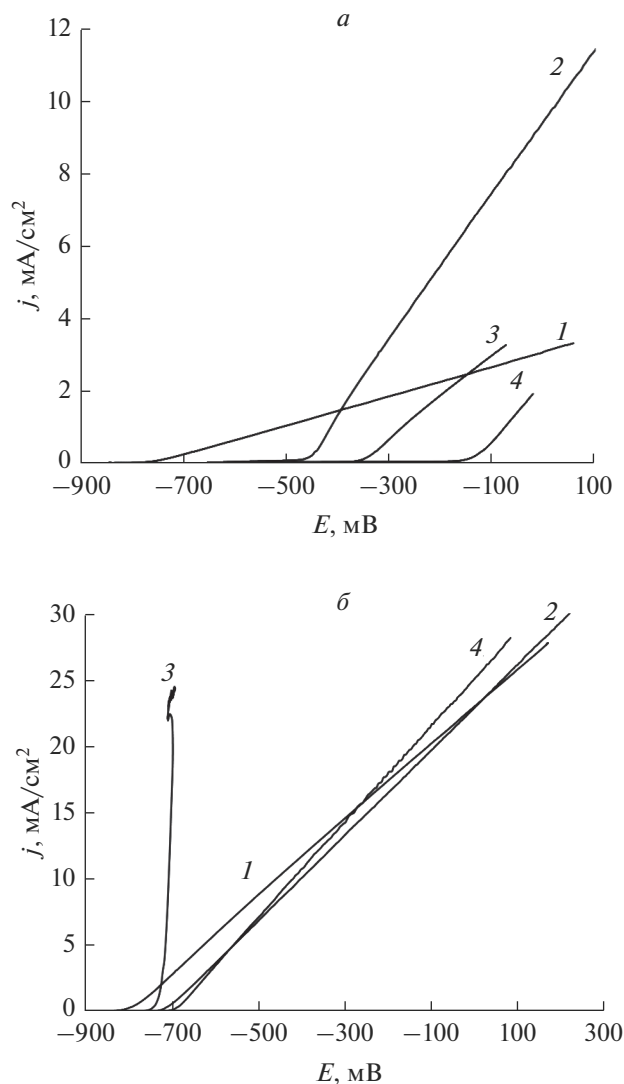
электролита. При отсутствии других компонентов в растворе хлорида натрия, на поверхности алюминиевого электрода могут динамически функционировать пассивные и активные участки, что косвенно отражается в виде флуктуаций электродного потенциала. Следует заметить, что хлорид-ионы являются сильнейшими активаторами процесса анодного растворения пассивирующихся металлов, способствуют трансформации поверхностного оксидного слоя и растворению алюминия. Можно констатировать, что совместное присутствие ионов циркония, магния, иттрия, нитрат- и хлорид-ионов в электролите способствует более интенсивному растворению металла, о чем свидетельствует характер анодных поляризационных кривых (рис. 1).

Анализ потенциодинамических поляризационных кривых (рис. 1) показывает, что введение в электролит ионов  $Zr(IV)$  приводит к смещению значения стационарного потенциала, потенциала пробоя и потенциала пассивации в область более положительных значений. Наибольшее смещение потенциала алюминиевого анода в сторону более положительных величин наблюдается в случае получения прекурсоров оксидной системы  $Al_2O_3-ZrO_2-MgO-Y_2O_3$ . Константа Тафеля для анодного процесса на алюминиевом электроде в 0.5 М NaCl в случае его контакта с электролитом, содержащем катионы  $Al(III)$ ,  $Zr(IV)$ ,  $Mg(II)$ , и  $Y(III)$  при получении прекурсоров сложной оксидной системы имеет наибольшую величину — 100 мВ, что, по всей видимости, связано с природой процессов, протекающих на электроде. Таким образом, подщелачивание объема раствора, рост концентрации ионов алюминия приводит к образованию аквагидроксикомплексов алюминия и других металлов, ионы которых присутствуют в электролите.

В результате совокупности процессов при анодном растворении алюминия, взаимодействия ионов гидроксила с ионами металлов (электрогенерированными и присутствующими в электролите) в объеме реактора имеет место формирование полиядерных аквагидроксикомплексов и, далее, на их основе — первичных частиц высокодисперсных прекурсоров оксидов данных металлов. Состав синтезированных дисперсных систем в пересчете на оксиды приведен в табл. 2.

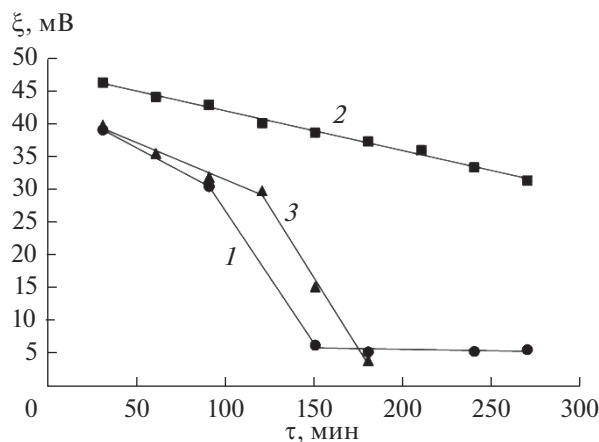
Значение выхода по току алюминиевого анода в случае синтеза прекурсоров исследуемых оксидных систем существенно превышает 100%, что связано с явлением дифференц-эффекта и влиянием катионов металлов на анодное растворение алюминия [9].

Устойчивость суспензии к агрегированию характеризуется значениями  $\xi$ -потенциала, который зависит от размера частиц, химического и фазового состава, а также природы дисперсионной среды. При получении прекурсора сложной оксидной системы на основе  $Al_2O_3-ZrO_2$  в реакторе-электролизере формируются положительно заряженные частицы, заряд и знак которых изменяются с течением времени в результате гидроксидирования поверхности этих частиц вследствие непрерывного генерирования  $OH^-$ -ионов на катоде [9]. Ионы  $Zr^{4+}$  в комбинации с ионами  $Mg(II)$ ,  $Y(III)$  влияют на поведение дисперсной системы в целом, снижая величину  $\xi$ -потенциала со временем, что свидетельствует о метастабильности (лабильности) исследуемых формирований (рис. 2).



**Рис. 1.** Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99.5%) в растворах NaCl 0.1 (а) и 0.5 (б) моль/л (скорость развертки потенциала 10 мВ/с) при получении прекурсоров оксидных систем: 1 – Al(III), 2 – Al(III)–Zr(IV), 3 – Al(III)–Zr(IV)–Y(III), 4 – Al(III)–Zr(IV)–Mg(II)–Y(III)).

Как уже было отмечено, избыток  $\text{OH}^-$ -ионов, поступающих от катода, постепенно приводит к гидроксированию поверхности частиц, сообщая им отрицательный заряд, а одновременное присутствие в составе электролита разновалентных ионов металлов, отличающихся коагулирующей способностью, может привести к адсорбции противоионов в сверхэквивалентных количествах. Совокупность этих факторов определяет склонность частиц к изменению  $\xi$ -потенциала. Для системы № 2, условия получения которой отличаются более низким содержанием  $\text{Cl}^-$ -ионов в электролите, предлагаемый ионный состав способствует формированию наиболее устойчивых ча-



**Рис. 2.** Изменение  $\xi$ -потенциала прекурсоров исследуемых оксидных систем во времени, номер кривой соответствует номеру образца в табл. 1.

стиц. При росте концентрации хлорид-ионов до 0.5 М в электролите, после двух часов обработки суспензии электрическим полем, величина  $\xi$ -потенциала снижается в 3–3.5 раза, что связано, в том числе, и с фарадеевским увеличением содержания гидратированных полиионов  $Al^{3+}$ .

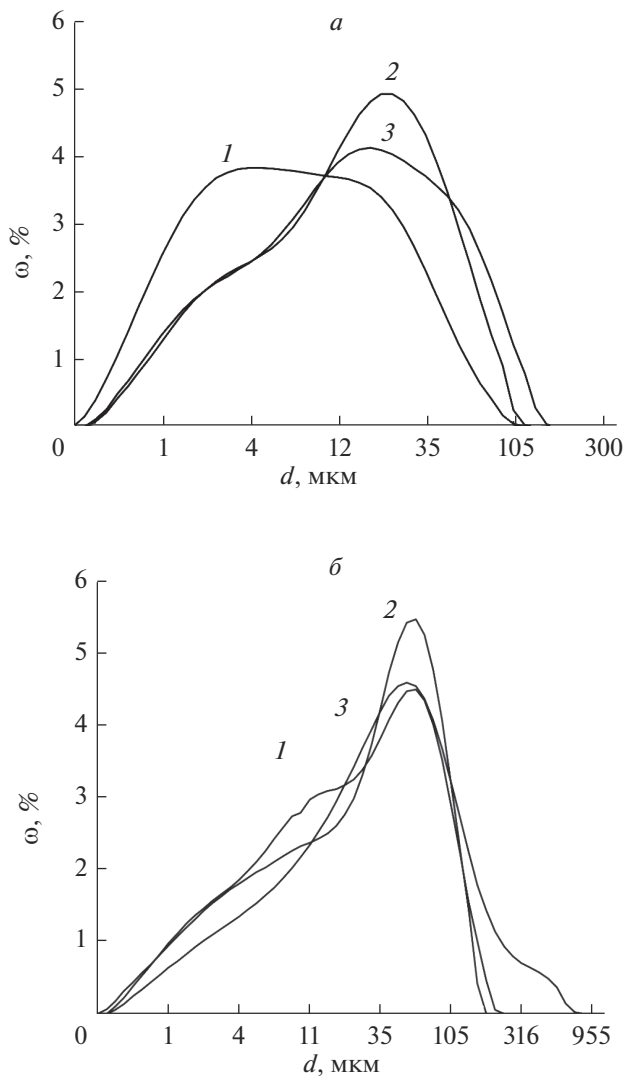
Распределение по размерам частиц прекурсоров сложных оксидных систем приведено на рис. 3. Полученные данные свидетельствуют о том, что введение ионов  $Mg^{2+}$  в электролит приводит к росту среднего размера частиц примерно в  $\sim 1.8$  раза. Интенсификация процесса анодного растворения за счет повышения концентрации хлорида натрия с 0.1 до 0.5 моль/л и анодного тока с 75 до 150  $A/m^2$  приводит к незначительному уменьшению (примерно в 1.15 раза) среднего размера частиц (рис. 3а).

Термическое воздействие на образец (рис. 3б), как и следовало ожидать, способствует росту среднего размера частиц и, соответственно, смещению максимума кривой распределения в сторону больших значений.

Из данных ДСК (рис. 4, табл. 3) следует, что вследствие взаимодействия поверхности частиц прекурсоров сложных оксидных систем с непрерывно электрохимически генерируемыми  $OH^-$ -ионами, дегидратация протекает постепенно и непрерывно. Исходя из данных термического анализа можно заключить, что во всех рассматриваемых случаях первому эндоэффекту в области температур 25–200°C соответствуют процессы десорбции физически связанной воды (адсорбированной и кристаллизационной). Наличие второго эндоэффекта в интервале температур 180–330°C обусловлено удалением координационно-связанной воды из структуры байерита, и формированием двух фаз: бемита и низкотемпературного оксида алюминия ( $\eta-Al_2O_3$ ).

В этом же температурном диапазоне происходит дегидратация гидроксида циркония с образованием кубической модификации диоксида циркония. В реакторе-электролизере идет постоянное генерирование  $OH^-$ -ионов на катоде, наиболее вероятным представляется протекание реакции образования гидроксида иттрия в растворе с сохранением остаточного количества исходного соединения (нитрата иттрия). При нагревании осадка до температуры, превышающей 200°C, наблюдаются тепловые эффекты, вклад в которые вносят дегидратация гидроксида и разложение нитрата иттрия.

Высокотемпературный эндоэффект в области 300–500°C характеризует удаление воды из структуры бемита и образование  $\gamma-Al_2O_3$ . В этом же диапазоне происходит фа-



**Рис. 3.** Распределение по размерам частиц прекурсоров сложных оксидных систем, термообработанных при 80°C (*а*) и 550°C (*б*). Номер кривой соответствует номеру образца в табл. 1.

зовое превращение кубического диоксида циркония в тетрагональный. Третий низкоинтенсивный пик на кривых ДСК при температуре около 500–1000°C является аддитивным эффектом, обусловленным дегидратацией псевдобемита и фазовым переходом диоксида циркония.

Синтезированные образцы имеют более четко выраженные эндотермические эффекты чем образец, в котором отсутствует магний. Общая потеря массы имеет один порядок и связана, по всей видимости, с удалением хемосорбированной воды. В любом случае, предлагаемый подход позволяет получать оксидную систему, состоящую из стабилизированного  $t\text{-ZrO}_2$ , алюминийсодержащей фазы ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , либо алюмомагнезиальной шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) с малым (2–3 мас. %) содержанием  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , что подтвер-

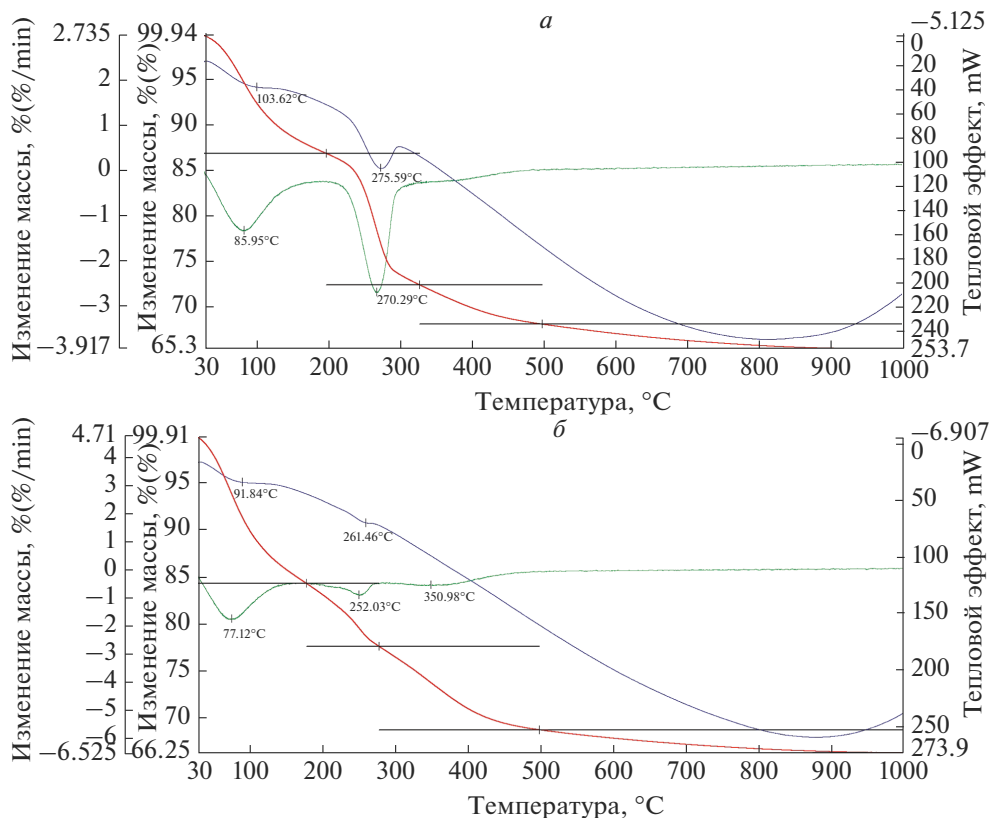


Рис. 4. Термоаналитические кривые ТГ, ДТГ, ДТА образцов № 1 (а) и № 3 (б).

ждается данными рентгенофазового анализа (рис. 5, табл. 4). Введение ионов  $Mg^{2+}$  в электролит, обуславливающее появление фазы алюмомагнезиальной шпинели, характеризующейся ОКР со средним размером 78 нм и повышение плотности анодного тока в два раза, практически не влияют на изменение размеров кристаллов  $t-ZrO_2$ .

На основании результатов исследований можно констатировать, что предлагаемый подход позволяет получать сложные оксидные системы на основе бинарной системы  $Al_2O_3-ZrO_2$ , характеризующиеся наличием в них фазы тетрагонального диоксида циркония, стабильной в широком диапазоне значений температуры. Это подход отли-

Таблица 3. Характерные термические эффекты прекурсоров сложных оксидных систем

Номер образца	Интервал температур (максимум эффекта), °C				$\Delta m$ , мас. %
	Изменение массы, мас. %				
1	30–200 (86)	200–330 (270)	330–500 (–)	500–1000 (–)	34.46
	12.96	14.41	4.31	2.78	
3	30–180 (77)	180–280 (252)	280–500 (351)	500–1000 (–)	33.20
	15.61	6.68	8.49	2.42	



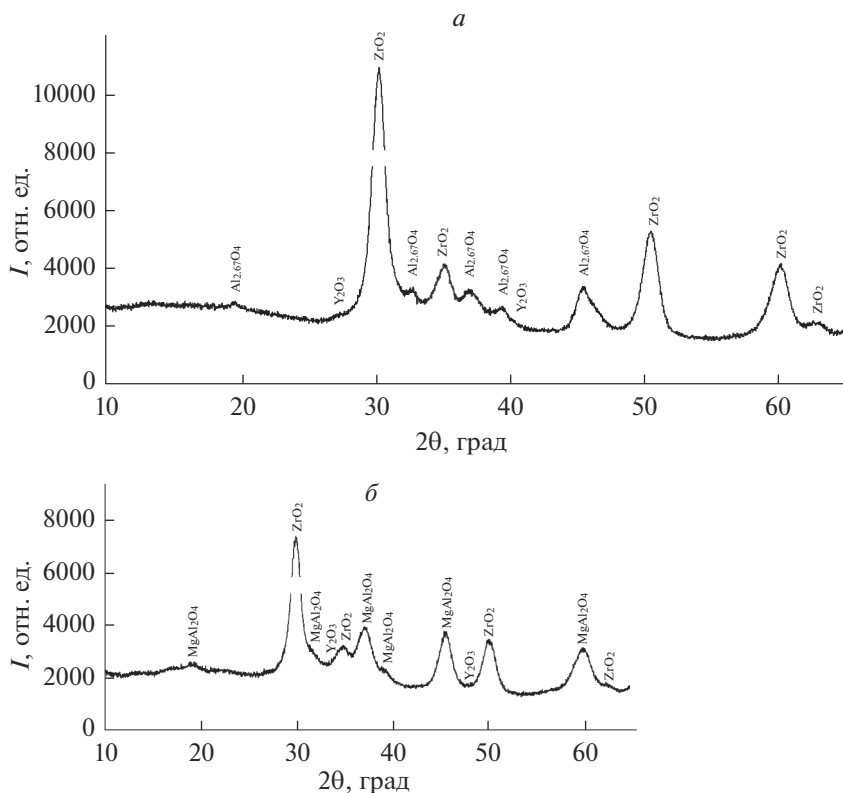


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образцов № 1 (а) и № 3 (б) после термообработки при температуре 550°C.

чается внутренним генерированием реагентов для реакционной смеси, непрерывным перемешиванием раствора за счет интенсивного газовыделения, а также стабилизацией получаемых дисперсий в результате непрерывного гидроксирования поверхности формирующихся наночастиц прекурсоров оксидных систем, что в конечном итоге препятствует их агрегированию.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый подход к получению прекурсоров сложных оксидных систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--M}_x\text{O}_y$  (где  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Y}$ ), основанный на электрогенерировании и взаимо-

Таблица 4. Фазовый состав и размер ОКР сложных оксидных систем

Номер образца	Фазовый состав	$\omega$ , мас. %	ОКР, нм
1	$\gamma\text{-Al}_{2,67}\text{O}_4$	73	$16.0 \pm 0.4$
	$t\text{-ZrO}_2$	24	$64.0 \pm 1.2$
	$\text{Y}_2\text{O}_3$	3	$16.0 \pm 0.3$
3	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	87	$78.0 \pm 0.8$
	$t\text{-ZrO}_2$	10	$57.0 \pm 1.4$
	$\text{Y}_2\text{O}_3$	2	$72.0 \pm 0.9$

действии реагентов с компонентами электролита в условиях специфического гидродинамического режима в коаксиальном реакторе-электролизере с существенно различающимися по площади электродами, который обеспечивает гомогенизацию суспензии за счет турбулентности, возникающей в результате интенсивного перемещения в замкнутом пространстве потоков пузырьков газа и жидкости по направлениям вверх и в противоположные стороны относительно центрального электрода.

Введение катионов металлов ( $Zr^{4+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ) и нитрат-аниона в исходный раствор электролита приводит к росту поляризующего тока (примерно в три раза) по сравнению с исходным раствором 0.5 М хлорида натрия и составляет около  $\sim 600$  мА/см<sup>2</sup>. Показано, что для синтезированных сложных оксидных систем величина выхода анодного процесса по току превышает 100%, что обусловлено дифференц-эффектом, а также влиянием ионного состава электролита на анодное растворение алюминия. Интенсификация процесса анодного растворения за счет повышения концентрации NaCl с 0.1 до 0.5 моль/л и анодного тока с 75 до 150 А/м<sup>2</sup> приводит к незначительному уменьшению ( $\sim 1.15$  раза) среднего размера частиц, при этом введение ионов  $Mg^{2+}$  в раствор электролита приводит к росту среднего размера частиц в  $\sim 1.8$ –2 раза и формированию дисперсной системы с более однородным распределением частиц по размерам.

Введение в состав электролита указанных выше ионов влияет на поведение формирующихся дисперсных прекурсоров оксидных систем, что отражается в изменении величины  $\xi$ -потенциала во времени и свидетельствует о метастабильности (лабильности) исследуемых систем. Предлагаемый подход позволяет получать сложные оксидные системы, состоящие из стабилизированного *t*- $ZrO_2$ , алюминийсодержащей фазы  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , либо алюмомагнезиальной шпинели  $MgAl_2O_4$  с малым (2–3 мас. %) содержанием  $Y_2O_3$ , что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Наноматериалы и нанотехнологии” Казанского национального исследовательского технологического университета в рамках государственного задания № 075-00315-20-01 “Катализ в нефтепереработке и нефтегазохимии” на 2020–2022 гг.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Oelgardt C., Anderson J., Heinrich J.G., Messing G.L.* Sintering, microstructure and mechanical properties of  $Al_2O_3$ – $Y_2O_3$ – $ZrO_2$  (AYZ) eutectic composition ceramic microcomposites // *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. V. 30. № 3. P. 649–656.
2. *Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C.* Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // *J. American Ceramic Society*. 2000. V. 83. № 3. P. 461–487.
3. *Морозова Л.В., Панова Т.И., Дроздова И.А., Шилова О.А.* Особенности получения нанокерамики на основе стабилизированного диоксида циркония различного функционального назначения // *Перспективные материалы*. 2011. № 513. С. 561–568.
4. *Yinping Ye, Jiangong Li, Huidi Zhou, Jianmin Chen* Microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized  $ZrO_2/Al_2O_3$  nanocomposite ceramics // *Ceramics International*. 2008. V. 34. P. 1797–1803.
5. *Морозова Л.В., Дроздова И.А., Калинина М.В.* Синтез и исследование композиционных материалов в системе  $ZrO_2(Y_2O_3)$ – $MgAl_2O_4$  // *Физика и химия стекла*. 2019. Т. 45. № 5. С. 485–496.
6. *Petrova E.V., Dresvyannikov A.F., Khairullina A.I.* Synthesis of  $Al_2O_3$ – $ZrO_2$ – $M_xO_y$  ( $M = Mg, La$ ) complex oxide systems using electrogenerated reagents and their physicochemical properties // *Russian Chemical Bulletin*. 2020. Т. 69. № 5. С. 926–933.
7. *Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Дарякенари М.А., Хайруллина А.И.* Физико-химические свойства прекурсоров оксидной керамики  $Al_2O_3$ – $ZrO_2$ , полученных электрохимическим методом // *Журн. физической химии*. 2016. Т. 90. № 5. С. 762–767.
8. *Матов Б.М.* К определению электрического заряда газовых пузырьков, выделяющихся при электролизе // *Электрохимия*. 1973. Т. 9. № 10. С. 1495–1498.
9. *Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Хайруллина А.И., Межевич Ж.В.* Физико-химические свойства оксида алюминия, синтезированного с использованием электрогенерированных реагентов // *Журн. физической химии*. 2019. Т. 93. № 7. С. 1103–1110.