

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 гидролизованных 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: PUNRDG

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	$j, \text{A}/\text{m}^2$	$C(\text{NaCl}),$ моль/л	$\omega, \text{мас. \%}$			
			TiO_2	Al_2O_3	ZrO_2	Y_2O_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 $\text{ZrTiO}_x\text{--TiO}_2$. 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 $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ и $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, полученных электрохимическим методом, 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 обезжировали 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 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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 $30\text{--}850^\circ\text{C}$ 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 поверхностного 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

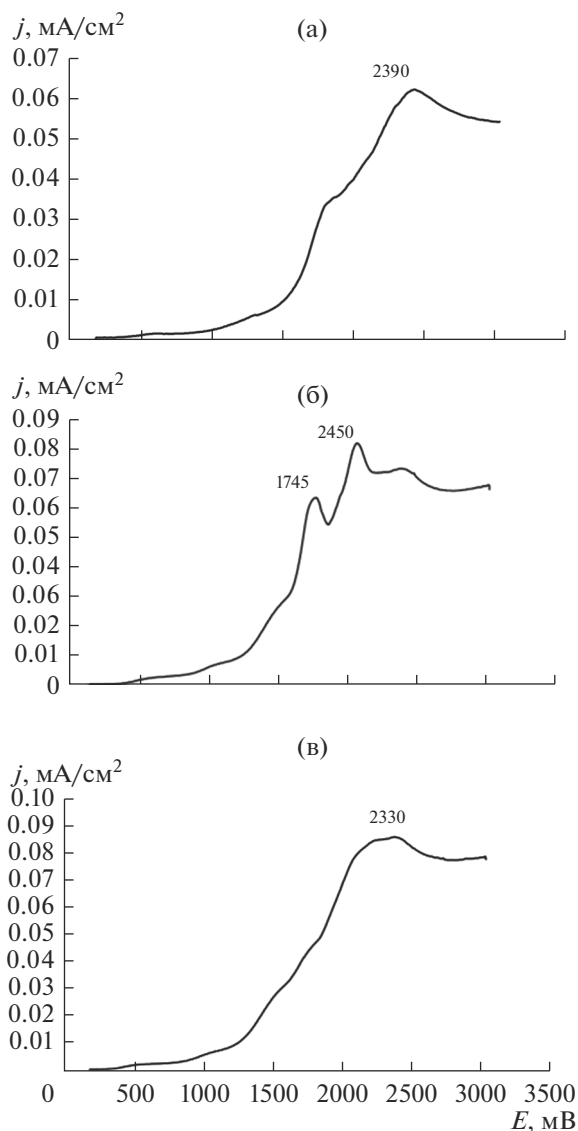


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые титанового сплава ВТ1-0 в электролите 0.1 М NaCl с добавками: 0.092 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0.017 М $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (а), 0.045 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0.008 М $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б), 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 TiO₂: анатаз, рутил (обе тетрагональной сингонии), брукит (орторомбическая сингония) или их смесь.

Для исследуемых оксидных систем TiO₂–ZrO₂–Y₂O₃ и TiO₂–Al₂O₃–ZrO₂–Y₂O₃ 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 гидроксидов циркония с образованием диоксида циркония кубической модификации [18]. Стоит заметить, что для сложной оксидной системы TiO₂–Al₂O₃–ZrO₂–Y₂O₃ 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 TiO₂–Al₂O₃–ZrO₂–Y₂O₃ обнаружено незначительное количество бемита AlOOH (табл. 3).

После термообработки оксидной системы TiO₂–ZrO₂–Y₂O₃ при 550°С (рис. 3) образец, полученный при $j = 125$ А/м², 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*-ZrO₂ и сложного оксида TiZrO₂ со структурой шриланкита. В составе образцов 3, 4, 5 обнаружены следовые количества *c*-ZrO₂. 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 TiO₂–Al₂O₃–ZrO₂–Y₂O₃ (табл. 4).

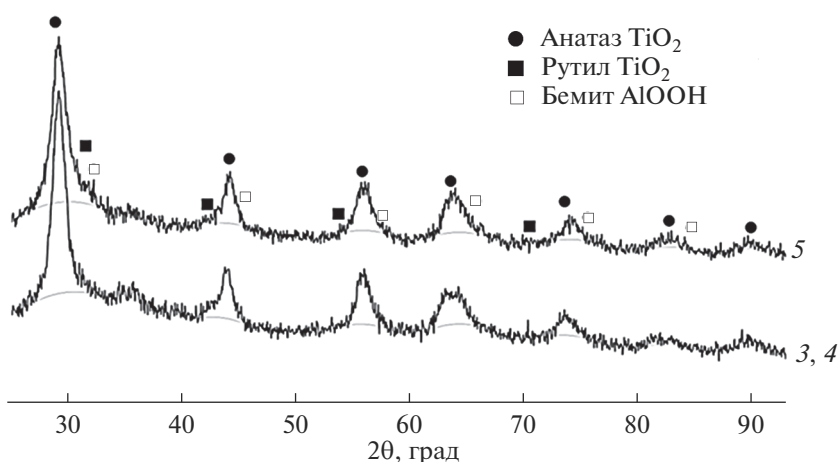


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы дисперсных образцов, высушенных при 80°C (номера образцов соответствуют табл. 1).

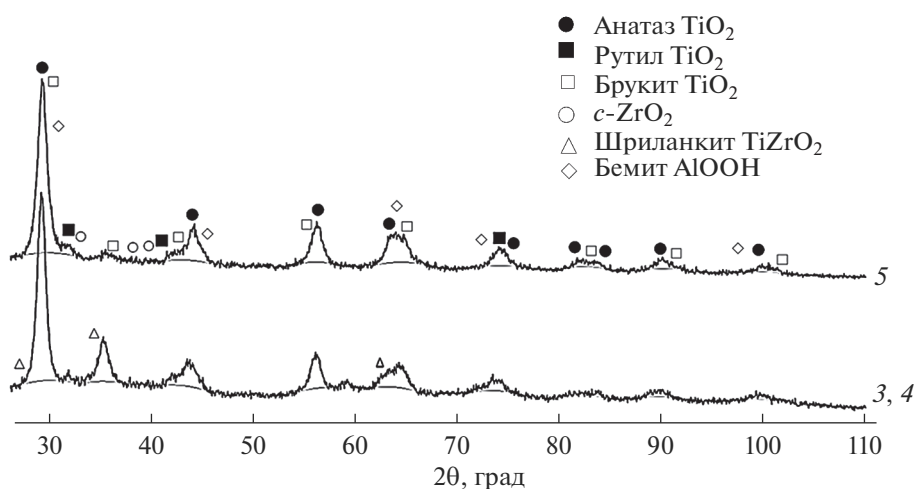


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов, термообработанных при 550°C (номера образцов соответствуют в табл. 1).

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 A/m^2 , 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 $j = 250 \text{ A}/\text{m}^2$ (табл. 1 и табл. 5). Введе-

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

Образец	Содержание фазы, мас. %/ОКР, нм					
	анатаз TiO_2	брукит TiO_2	рутил TiO_2	<i>c</i> - 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.

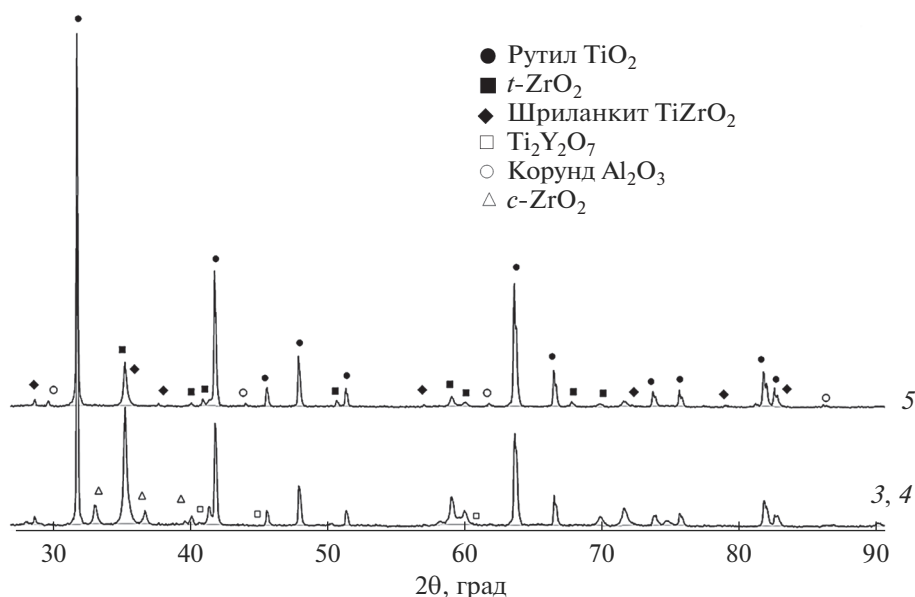


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы образцов, термообработанных при 1100°C (номера образцов соответствуют табл. 1).

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

Образец	Содержание фазы, мас. %/ОКР, нм					
	рутил TiO ₂	<i>t</i> -ZrO ₂	<i>c</i> -ZrO ₂	шриланкит TiZrO ₂	Ti ₂ Y ₂ O ₇	корунд Al ₂ O 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 TiO₂–ZrO₂–Y₂O₃ и TiO₂–Al₂O₃–ZrO₂–Y₂O₃ в значительной степени зависят от условий получения: плотности анодного тока и ионного состава электролита. Присутствие TiZrO₂ 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 TiZrO₂ характеризуется улучшенными механическими свойствами по сравнению с образцами на основе механической смеси ZrO₂ и TiO₂ и может быть использован для получения прочных волокнистых материалов [20–23], обладающих фотокаталитической активностью. Формирование бинарного кислородного соединения

Ti₂Y₂O₇ в системе TiO₂–ZrO₂–Y₂O₃ способствует фазовому переходу с возникновением кубической фазы диоксида циркония после термической обработки при 1100°C и ее стабилизации. Бинарный оксид Ti₂Y₂O₇ в системе TiO₂–ZrO₂–Y₂O₃ 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 Ti⁴⁺ и Zr⁴⁺ способствует появлению в процессе термообработки осадка сложного оксида TiZrO₂,

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 мультифункциональных 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 нанодispersных 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 титанила // *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., Кашфразыева 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 $Zr_xAl_y\text{-Al}_2O_3$ 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 $Ti_xZr_{(1-x)}O_2$ 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.* ZrO_2/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 $Y_2Ti_2O_7$ 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>