

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723.212

ВЛИЯНИЕ СВЧ ОБРАБОТКИ НА АДСОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ $\text{AlZr}(\text{Yb})$

© 2023 г. Н. Е. Вахрушев^{а, *}, И. И. Михаленко^{б, **}, А. А. Ильичева^а, А. А. Коновалов^а

^аИнститут металлургии и материаловедения РАН, Ленинский проспект, 49, Москва, 119334 Россия

^бРоссийский университет дружбы народов, улица Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

*e-mail: vakhrushevni@yandex.ru

**e-mail: mikhalkenko_ii@pfur.ru

Поступила в редакцию 16.03.2022 г.

После доработки 03.04.2022 г.

Принята к публикации 13.04.2022 г.

Представлены результаты изучения сорбции анионоактивного красителя и дихромат-ионов из водных растворов порошками состава 35 мол. % Al_2O_3 –65% [ZrO_2 –3% Yb_2O_3], синтезированными золь–гель методом при температуре 10°C в присутствии поливинилпирролидона. Полученные гидрогели высушивали традиционным способом при 180°C и с СВЧ сушкой без прокаливания и с прокаливанием при 500°C. Сорбенты были охарактеризованы методами ТГ/ДСК, РФА, ИК-спектроскопии, БЭТ/БДХ и протестированы в условиях длительной и динамической сорбции. Прокаленный образец с СВЧ сушкой показал увеличенную степень извлечения тестовых молекул и активность поверхности — начальную скорость и предельную адсорбцию, рассчитанных по модели двухточечной формы адсорбции веществ.

DOI: 10.31857/S0044185623700328, EDN: SEZGVV

ВВЕДЕНИЕ

В глобальном масштабе загрязнение воды выросло из-за развития промышленного и сельскохозяйственного секторов [1]. Удаление и/или дезактивация загрязнителей стало насущной необходимостью для предотвращения нежелательных последствий. Одним из эффективных методов очистки водной среды от токсичных веществ является их сорбция высокопористыми материалами, при которой проявляются разные механизмы: электростатические взаимодействия веществ с поверхностью сорбента, π - π взаимодействия и объемного заполнения пор сорбатом [2]. Увеличение адсорбции наблюдается при введении специальных добавок в состав сорбента и на его поверхность, а также созданием дефектов. Альтернативой угольным сорбентам являются глинистые минералы, силикагели, алюмогели, природные и синтетические цеолиты, иониты, а также оксиды и гидроксиды металлов [3], хорошо зарекомендовавшие себя в удалении из водной среды неорганических [4] и органических загрязнителей [5].

Оксиды циркония и алюминия и их гидратированные формы, являются кислотами Льюиса, т. е. обладают сильным сродством к электроотрицательным лигандам. В смешанных оксидных системах сумма преимуществ отдельного компо-

нента, а также синергетический эффект могут обеспечить наиболее высокие показатели сорбции [6].

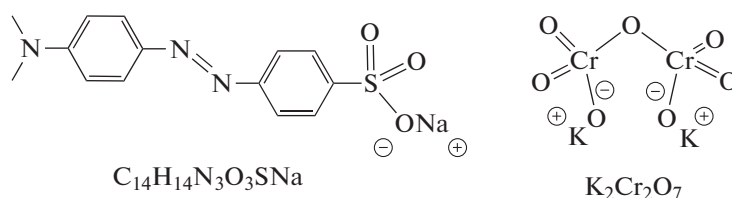
Введение в диоксид циркония катионов РЗЭ способствует стабилизации его высокотемпературных форм (тетрагональной или кубической), имеющих более высокую ионную проводимость [7]. Это обстоятельство может оказать влияние на образование независимых активных центров поверхности, тем самым воздействуя на адсорбционную способность ионов [8].

Традиционные твердофазные реакции получения порошковых систем оксидов, не обеспечивают необходимой для сорбционных процессов большой площади поверхности [9]. Для получения высокодисперсных порошков оксидов преимущества имеет золь–гель метод [10], в котором золь–форма прекурсоров получается из жидкой фазы путем гидролиза исходных солей с последующей поликонденсацией, приводящих к образованию гелеобразного материала. Введение в золь–гель синтез (ЗГС) полимерного структурообразующего агента стабилизирует сетку геля, формируя высокую пористость материала [11], новые центры адсорбции и катализа [5]. Дополнительным регулятором дисперсности и пористости порошковых оксидных систем выступает

температура ЗГС: снижение температуры ЗГС благоприятствует образованию мелких агрегаций частиц [12]. Важной стадией в технологии приготовления оксидных нанопорошков является высушивание геля. Чаще всего используют традиционную тепловую (конвекционную) сушку в сушильных шкафах с естественной вентиляцией. Представляет большой интерес микроволновая (СВЧ) сушка, обладающая высокой эффективностью преобразования электромагнитной энергии в тепловую энергию [13]. СВЧ обработка геля способствует его равномерному прогреву, поскольку градиенты температуры совпадают с направлением удаления влаги, которое начинается

с центральной части. Микроволновое электромагнитное поле обеспечивает дополнительную движущую силу, приводящую к ускоренному переносу массы вещества посредством электромагнитной активации, что значительно ускоряет протекание процессов сушки [14–16].

Цель работы — установить влияние СВЧ сушки алюмоциркониевых гидрогелей, полученных при 10°C, на адсорбционную способность порошков $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—}[\text{ZrO}_2\text{—Yb}_2\text{O}_3]$ при удалении из водного раствора красителя метиленового оранжевого и дихромат-ионов.



Выбор модельных поллютантов обусловлен отрицательным зарядом органического и неорганического сорбата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки смешанного оксида состава (мольные %) 35% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—}65\%[\text{ZrO}_2\text{—}3\%\text{Yb}_2\text{O}_3]$, были получены гидролизным золь–гель синтезом при температуре 10°C длительностью 1 ч, используя прекурсоры $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ квалификации “х. ч.”. В водный раствор солей добавляли раствор гидроксида аммония, содержащий структурообразующий полимер (поливинилпирролидон PVP) в количестве 0.1 мас. % относительно указанного выше состава. Отличием синтеза от методик [17, 18] являлось проведение ЗГС при температуре ниже комнатной. Одну часть полученного гидрогеля высушивали в сушильном шкафу в конвекционных условиях в течение 2-х часов при 180°C (1), другую с использованием микроволнового излучения (2) в течение 6 мин (частота магнетрона 2.45 ГГц, мощность излучения 600 Вт). После высушивания по 1 и 2-ому вариантам 1/2 часть ксерогелей подвергли прокаливанию 1 ч при 500°C (образцы 1* и 2*).

В гидратированных образцах 1 и 2 наряду с нестехиометрическими оксидами возможно присутствие $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{AlO}(\text{OH})$, а в 1* и 2* уже метастабильные формы оксида алюминия и оксида циркония.

Синхронный термический анализ проводили на приборе Netzsch STA 409 PC/P при скорости нагрева образца 15 град/мин.

Фазовый анализ образцов проводили с использованием дифрактометра Ultima IV ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) с высокоскоростным детектором D/teX фирмы Rigaku в интервале углов $2\theta = 20^\circ\text{—}80^\circ$ с шагом сканирования 0.02° .

ИК спектры образцов, таблетированных с KBr (Specac, Spectroscopic grade KBr powder), регистрировали на ИК спектрометре ФСМ 1202 (Инфраспек). При отнесении полос поглощения использовали литературные данные [19, 20].

Для измерения удельной поверхности порошков применялся метод низкотемпературной адсорбции-десорбции Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), (адсорбционно-структурный анализатор TriStar-3000). Анализ пористости проведен методом Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ) по десорбционной ветви изотермы.

Характеристики равновесной и динамической адсорбции тест-веществ при комнатной температуре — степень извлечения (1), адсорбция по Гиббсу (2), (3), определялись фотометрическим методом (спектрофотометр Эковью УФ1200, толщина кюветы $x = 1$ см) по снижению оптического поглощения раствора до и после адсорбции ($A_0 - A$).

$$\beta = \frac{A_0 - A}{A_0}, \quad (1)$$

$$\Gamma_m = \frac{(A_0 - A)V}{mEx}, \quad (2)$$

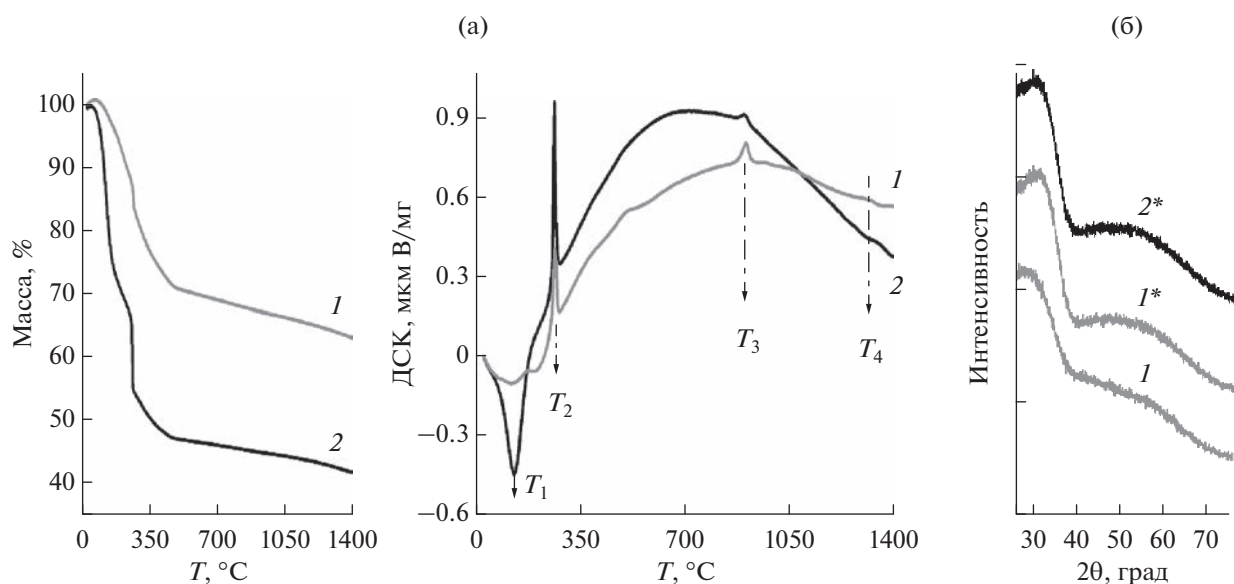


Рис. 1. Профили ТГ/ДСК анализа (а) и дифрактограммы (б) порошков оксидов AlZr(Yb) с разным способом сушки гидрогелей: 1 – традиционная сушка при 180°C , 2 – СВЧ сушка; 1*, 2* – образцы 1, 2 после прокаливании при 500°C .

$$\Gamma_s = \frac{\Gamma_m}{S_{\text{уд}}} \quad (3)$$

Масса сорбента и объем раствора сорбтива составляли для красителя $V = 5$ мл, $m = 20$ мг; для дихромата калия $V = 10$ мл, $m = 20$ мг. Аналитическая полоса поглощения, экстинкция E ($\text{см}^{-1} \text{M}^{-1}$), начальная концентрация раствора C_0 имели следующие значения: 462 нм, 18800, 0.075 мМ для метиленового оранжевого и 368 нм, 4890, 0.30 мМ для $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Длительная адсорбция определялась через 24 ч выдерживания адсорбционных систем. Кинетику адсорбции регистрировали в течение 10 мин с интервалом измерений в 30 с в условиях *in situ* ($V = 5$ мл, $m = 20$ мг).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики сорбентов

Данные ТГ/ДСК анализа представлены на рис. 1а. На термограммах имеется три области с различным наклоном линий массопотерь: первая область до 263°C , вторая от 263 до 478°C и третья после 478°C , где потеря массы практически не наблюдается. Как первая, так и вторая области имеют большую массопотерю образца с СВЧ сушкой, разница потери массы между образцами 1 и 2 в конце второй и третьей областей составляла 22%. Исходя из профилей ТГ и данных ДСК анализа, была выбрана температура прокаливании 500°C . По данным дифференциальной сканирующей калориметрии эндо-эффект при температуре $T_1 = 138^\circ\text{C}$ у образцов 1 и 2 связан с удалением ад-

сорбционной воды, экзо-эффект при $T_2 = 263^\circ\text{C}$ с превращением гидроксида в аморфный оксид, кристаллизация $t\text{-ZrO}_2$ при температуре T_3 происходит при 903°C (образец 1) и 895°C (образец 2), а кристаллизация при T_4 формы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 1318°C (1) и 1329°C (2). Все ксерогели оксидов AlZr(Yb) были рентгеноаморфные. На дифрактограммах прокаленных порошков (рис. 1б) фиксируется предкристаллизационное состояние, т.е. дальний порядок кристаллической структуры дефектного характера. Галодифрактограмма имеет два сегмента, указывающих на формирование метастабильных форм оксида алюминия и твердого раствора на основе ZrO_2 .

В ИК спектрах образцов 1 и 2 (рис. 2) присутствуют линии колебаний нитро-группы ($\nu_{\text{NO}_3^-} = 1385 \text{ см}^{-1}$), которые у прокаленных образцов отсутствуют. Только у образца 2 имеется полоса поглощения ионов аммония ($\nu_{\text{NO}_4^+} = 3290 \text{ см}^{-1}$). Следовательно, более насыщен остаточными группами NH_4^+ и NO_3^- образец с СВЧ сушкой. Также у образца 2 сильнее выражены полосы поглощения воды ($\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 1353 \text{ см}^{-1}$) и гидроксильного покрова (суперпозиция гидроксильных групп) с частотой $\nu_{\text{NO}_3^-} = 3436 \text{ см}^{-1}$, что и определяет разницу в массопотерях на ТГ кривых в температурном интервале до 478°C (рис. 1). Только у образца 2 в низкочастотной области есть мало интенсивные пики, отвечающие полимеризации циркония ($\nu_{\text{Zr-O-Zr}} = 1050 \text{ см}^{-1}$). ИК спектры про-

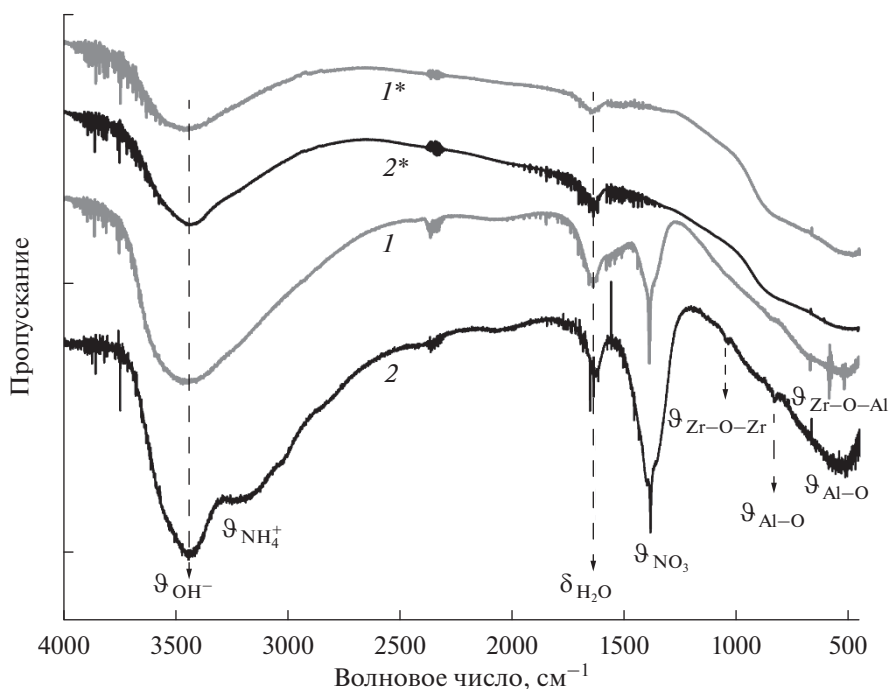


Рис. 2. ИК спектры (а) порошков оксидов AlZr(Yb) с традиционной сушкой (1) и СВЧ сушкой (2) без прокаливания и с прокаливанием при 500°C (1*, 2*).

каленных образцов имеют одинаковый вид, и у прокаленных образцов интенсивность полос $\nu_{\text{OH}} = 3436$ и $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 1353 \text{ см}^{-1}$ меньше.

Поскольку адсорбционная способность связана с наличием развитой поверхностью и пор определенного размера, текстурные характеристики исследуемых систем имеют первостепенное значение. Данные низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ/БДХ) представлены на рис. 3 и в табл. 1. Порошки ксерогелей AlZr(Yb) являются мезопористыми материалами, на изотермах адсорбции-десорбции азота всех образцов есть гистерезис. Образцы 1 и 2 имеют похожий вид изотерм типа H_3 (плоско-параллельные частицы, щелевидные поры) и у образца 2 мезопор меньше (рис. 3). Гистерезис изотермы прокаленного образца 1* имеет усредненный вид между типами H_1 (плотнупакованные сферические агломераты) и H_3 с широким распределением мезопор, тогда как у прокаленного образца 2* гистерезис типа H_2 , ха-

рактерный для глобулярных систем с неоднородной формой пор. Размер пор всех образцов практически одинаковый и составляет ~4 нм. Удельная поверхность и пористость образца 2 (СВЧ сушка, без прокаливания) в 3.4 и 3.8 раза меньше по сравнению с образцом сравнения 1. Но после прокаливания значение $S_{\text{уд}}$ образца 2 не уменьшилось, как в случае образца 1, а объем пор даже увеличился в 2 раза (табл. 1). Средний диаметр индивидуальных частиц после прокаливания образцов составляет 6 нм (1*) и 8 нм (2*). С учетом полученных данных можно ожидать существенные различия в адсорбционной активности порошков оксидного композита AlZr(Yb).

Адсорбция метилоранжа и дихромат ионов

В табл. 2 приведены характеристики длительной адсорбции веществ. Видно, что степень извлечения и значения адсорбции Γ_m на порошках ксерогелей AlZr(Yb) с традиционной (1) и СВЧ

Таблица 1. Удельная поверхность и пористость порошков оксидов AlZr(Yb)

Способ сушки		До прокаливания			После прокаливания (500°C)		
		$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_{\text{пор}}, \text{ нм}$	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_{\text{пор}}, \text{ нм}$
1	180°C	427	0.326	4	176	0.242	4
2	СВЧ	125	0.085	4	131	0.162	4

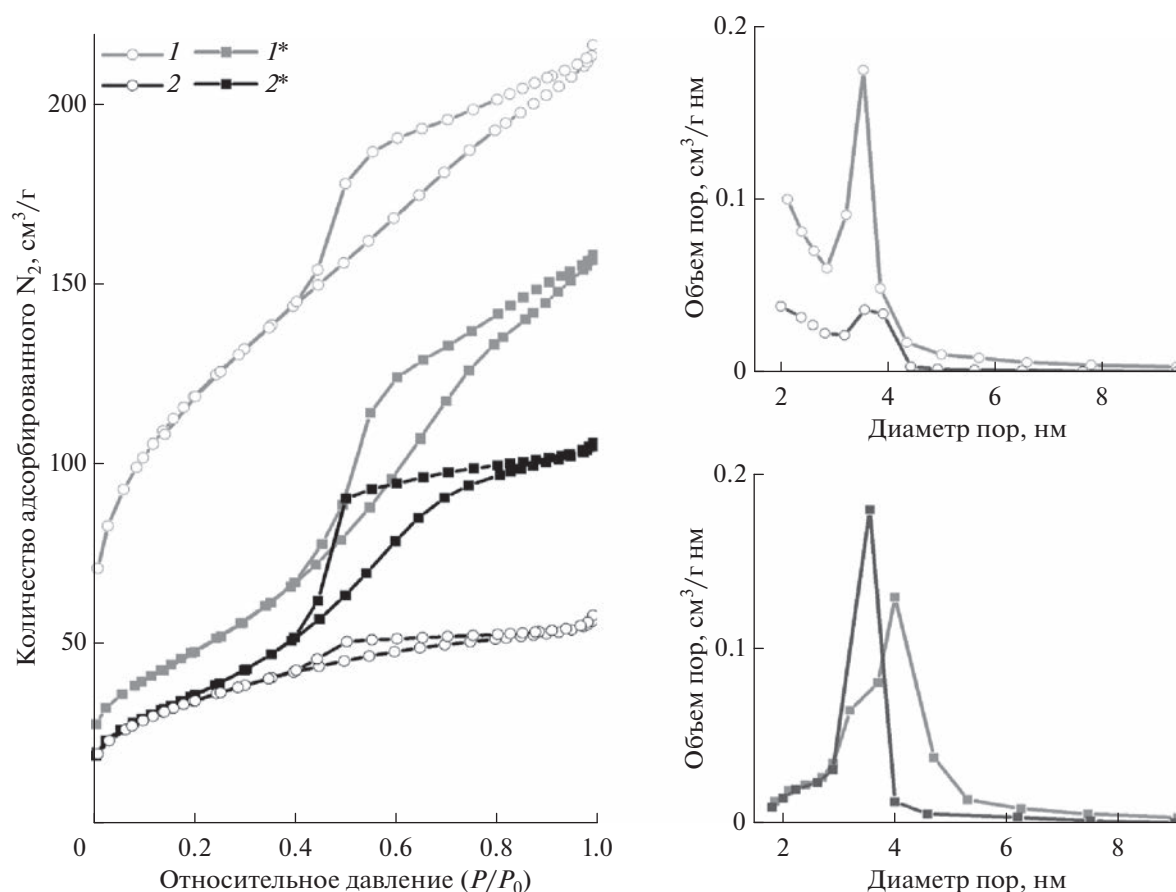


Рис. 3. Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размеру для порошков оксидов AlZr(Yb) с традиционной сушкой (1) и СВЧ сушкой (2) без прокаливания и с прокаливанием при 500°C (1*, 2*).

(2) сушками имеют близкие величины, а у красителя значения β и Γ_m даже выше значений образца 1, несмотря на снижение удельной поверхности образца 2. Это можно объяснить эффектом, сходным с явлением набухания: в водной среде щелевидные поры непрокаленного ксерогеля расширяются за счет сорбции анионоактивного красителя и анионов шестивалентного хрома. Величина адсорбции Γ_s образца AlZr(Yb) с СВЧ

сушкой существенно выше по сравнению с контрольным образцом 1 (рост в 4 раза для МО и в 3.4 раза для ДХ). У прокаленных образцов мы также видим повышенные показатели сорбции — рост β на 12% и рост Γ_m для образца 2* в сравнении с 1*. Увеличение сорбции красителя Γ_s составляет ~50%, а дихромат-ионов ~22%.

Анализируя характеристики длительной адсорбции тест-веществ на порошках оксидов

Таблица 2. Адсорбция метилоранжа (МО) и дихромат-ионов (ДХ) на порошках оксидов AlZr(Yb): степень извлечения вещества β в %, адсорбция, отнесенная к единице массы сорбента Γ_m (мкмоль/г) и к единице поверхности Γ_s (мкмоль/м²)

Способ сушки	До прокаливания						После прокаливания при 500°C					
	МО			ДХ			МО			ДХ		
	β	Γ_m	Γ_s	β	Γ_m	Γ_s	β	Γ_m	Γ_s	β	Γ_m	Γ_s
1. 180°C	62	11.6	0.027	70	114	0.267	76	14.2	0.081	71	119	0.675
2. СВЧ	75	13.9	0.111	70	114	0.912	85	15.9	0.121	79	129	0.870

Таблица 3. Кинетические параметры адсорбции МО и ДХ на порошках оксидов AlZr(Yb) до (1, 2) и после прокаливания (I^* , 2^*) в модели двухточечной адсорбции

Сорбат	Метиленовый оранжевый (МО)				Дихромат калия (ДХ)			
Образец	1	2	I^*	2^*	1	2	I^*	2^*
$\Gamma_{\max}$, мкмоль Γ^{-1}	9.7 ^a ; 6.0 ^b	7.2	1.9 ^a ; 2.6 ^b	7.9	7.9	5.8	27	15 ^a ; 31 ^b
W^0 , мкмоль Γ^{-1} мин ⁻¹	2.6 ^a ; 6.5 ^b	6.7	2.6 ^a ; 0.6 ^b	7.3	11	7.0	54	31 ^a ; 3.9 ^b
k_2 , г мкмоль ⁻¹ мин ⁻¹	0.03 ^a ; 0.2 ^b	0.13	0.7 ^a ; 0.1 ^b	0.1	0.2	0.2	0.07	0.15 ^a ; 4×10^{-3b}

AlZr(Yb) с обычной (1) и СВЧ (2) сушкой можно сделать заключение о том, что прокалывание не снижает и даже повышает степень извлечения и сорбцию анионов красителя и Cr(VI). На значения β , Γ_m и адсорбционную способность единицы поверхности Γ_s образца с СВЧ сушкой прокалывание влияет меньше по сравнению с образцом 1.

Для исследования адсорбционной активности поверхности в начальной стадии взаимодействия *адсорбат–адсорбент* с наиболее активными и доступными центрами поверхности были получены кинетические зависимости адсорбции тест-молекул, которые имели нелинейный вид (рис. 4а, 4б). Уравнения формальной кинетики адсорбции первого и второго порядка по веществу А не соответствовали опытным данным, поэтому было проверено часто используемое в литературе уравнение (4) *псевдо*-второго порядка [21]. Данное уравнение является результатом интегрирования уравнения скорости $W = k_2(C_A)^0(C_s)^2$ поверхностного процесса $A(\text{раствор}) + 2s \rightarrow A(\text{адс})$ в предположении нулевого порядка по веществу А и двухточечной формы адсорбции, достигающей предельного значения $\Gamma_{\max}$ с константой скорости k_2 . Линейный вид данного кинетического уравнения представлен формулой (5).

$$\Gamma = \frac{k_2 \Gamma_{\max} t}{k_2 \Gamma_{\max} t + 1}, \quad (4)$$

$$\frac{t}{\Gamma} = \frac{1}{k_2 \Gamma_{\max}^2} + \frac{t}{\Gamma_{\max}} = \frac{t}{W^0} + \frac{t}{\Gamma_{\max}}. \quad (5)$$

В координатах $t/\Gamma - t$ отрезок прямой, отсекаемый по оси ординат, равен обратному значению начальной скорости адсорбции W^0 . Линейные анаморфозы кинетических зависимостей адсорбции красителя и дихромат ионов также представлены на рис. 4 в, 4г, а значения параметров приведены в табл. 3. Видно, что модель двухточечной адсорбции соответствует экспериментальные данные, но для адсорбционных систем МО-1,

МО-1*, ДХ-2* на интервале до 10 мин имеется два линейных участка, что говорит о неоднородности центров быстрой адсорбции, поэтому в табл. 3 для этих систем указаны два значения $\Gamma_{\max}$, k_2 и W^0 с индексами ^a и ^b.

Непрокаленный и прокаленный образцы 1, I^* имеют два (а и б) типа центров быстрой адсорбции красителя. Максимальное содержание таких центров (значение $\Gamma_{\max}$) после прокалывания уменьшается в 5 раз (а) и 2.6 (б) раза, что объясняется снижением удельной поверхности сорбента (табл. 1). Однако, константа скорости адсорбции на центрах а (k_2^a) увеличивается в $0.7/0.03 = 23$ раза при снижении k_2^b в 2 раза. Только один тип центров быстрой адсорбции МО имеется у образца с СВЧ сушкой, и он устойчив к термообработке при 500°C, так как значения $\Gamma_{\max}$, k_2 и W^0 образцов 2 и 2^* практически одинаковые.

Другие результаты мы видим для адсорбции дихромат-ионов: образец 1 имеет один тип центров с увеличением после термообработки значений $\Gamma_{\max}$ и W^0 в 3 и 5 раз соответственно и снижением k_2 в 3 раза. Неоднородность центров быстрой адсорбции ДХ характерна для образца, полученного с СВЧ сушкой. Сравнивая значения параметров кинетики адсорбции ДХ на образцах 2 и 2^* (центры а), можно отметить рост $\Gamma_{\max}$ в 2.5 раза и W^0 в 4.5 раза после прокалывания с небольшим уменьшением константы скорости k_2 .

Полученные результаты указывают на то, что центры адсорбции органического и неорганического аниона, по-видимому, различные, и после термообработки при 500°C происходит их трансформация с изменением активности. В случае образцов без прокалывания возможно влияние на сорбцию остаточных нитрат-ионов и ионов NH_4^+ , которые после термообработки при 500°C удаляются.

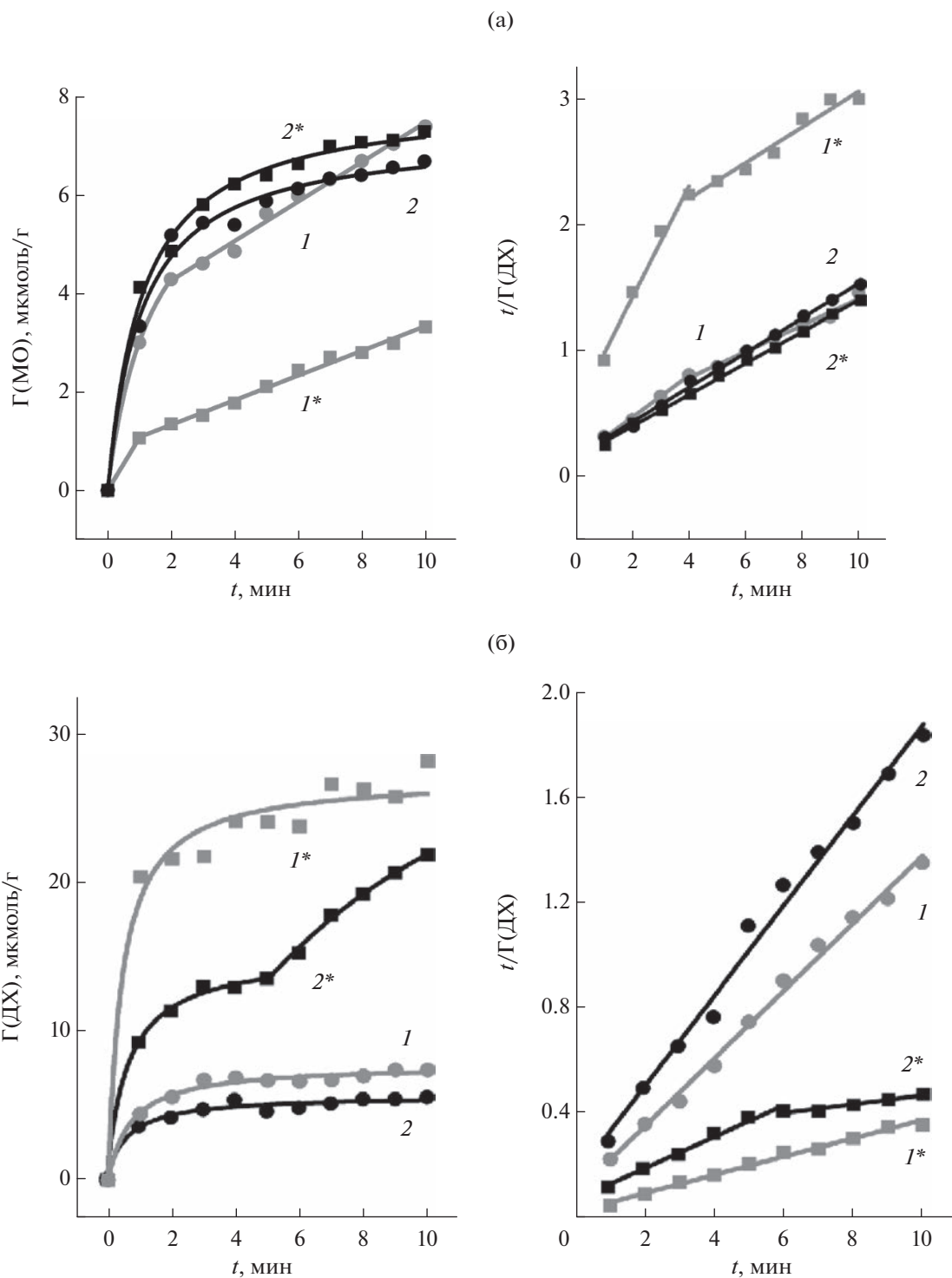


Рис. 4. Временные зависимости адсорбции Γ (мкмоль/г) красителя метиленового оранжевого (а) и дихромат-ионов (б) на порошках оксидов $\text{AlZr}(\text{Yb})$ с традиционной (1) и с СВЧ (2) сушками гидрогелей до (1, 2) и после прокаливании при 500°C (1^* , 2^*) и их линейаризация в координатах t/Γ – t по модели двухточечной формы адсорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Порошки состава 35 мол. % Al_2O_3 –65% $[\text{ZrO}_2$ –3% $\text{Yb}_2\text{O}_3]$ были получены с использованием традиционного и СВЧ высушивания гидрогеля, син-

тезированного при температуре 10°C в присутствии поливинилпирролидона. Удельная поверхность ксерогеля с СВЧ сушкой формируется после прокаливании в отличие от контрольного образца с длительной сушкой при 180°C . Непро-

каленные и прокаленные оксидные сорбенты AlZr(Yb) с СВЧ сушкой, имеющие одинаковый с контрольным образцом диаметр пор ~4 нм, показали более высокие значения равновесной и динамической адсорбции из водной среды модельных поллютантов-ионов разной природы. Из кинетических данных следует, что молекулы красителя и ионы шестивалентного хрома координируются по модели двухточечной адсорбции (хемосорбции) и центры могут быть разной активности. В случае образцов с СВЧ сушкой первичные центры двухточечной хемосорбции дихромат-ионов однородные, но после прокаливания становятся неоднородными, при этом начальная скорость хемосорбции возрастает в 4.5 раза, а предельная адсорбция в 2.5 раза при сохранении значения константы скорости адсорбции. После прокаливания наблюдается 5-ти кратный рост этих показателей и для контрольного образца. Нанопористый, алюмоциркониевый аморфизированный и гидратированный оксид (35 мол. % Al_2O_3), полученный золь-гель методом при температуре 10°C с СВЧ сушкой и низкотемпературным прокаливанием (500°C), можно рассматривать как активный сорбент загрязнителей анионного типа.

Работа выполнена в соответствии с планом НИОКР секции “Адсорбционные явления” Научного совета РАН по физической химии на 2021 г., номер темы 21-03-460-18.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alagarsamy A., Chandrasekaran S., Manikandan A.* // J. Molecular Structure. 2022. V. 1247. A. 131275.
2. *Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Школин А.В., Стриженов Е.М., Пулин А.Л.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 4. С. 345.
3. *Rana A., Qanungo K.* // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 47. P. 19.
4. *Shehzad K., Ahmad M., Xie C. et al.* // J. Hazardous Materials. 2019. V. 373. P. 75–84.
5. *До М., Михаленко И.И.* // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 9(158). С. 58–60.
6. *Jha R., Jha U., Dey R.K. et al.* // Desalination and Water Treatment. 2015. V. 53. № 8. P. 2144–2157.
7. *Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Плинер С.Ю.* Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония М.: Металлургия, 1985. 136 с.
8. *Kulebyakina A.V., Borika M.A., Kuritsyna I.E. et al.* // J. Crystal Growth. 2020. V. 547. A. 125808.
9. *Sonal S., Mishra B.K.* // Chemical Engineering J. 2021. V. 424. A. 130509.
10. *Hench L.L., West J.K.* // Chemical Reviews. 1990. V. 90. № 1. P. 33–72.
11. *Бакунов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С. и др.* // Оксидная керамика: спекание и ползучесть М. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 584 с.
12. *Мараракин М., Макаров Н., Вартамян М.* // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 3. С. 66–68.
13. *Presenda Á., Salvador M.D., Peñaranda-Foix F.L. et al.* // Ceramics International. 2015. V. 41. P. 7125–7132.
14. *Zuo F., Badev A., Saunier S. et al.* // J. European Ceramic Society. 2014. V. 34. P. 3103–3110.
15. *Zuo F., Carry C., Saunier S. et al.* // J. American Ceramic Society. 2013. V. 96. P. 1732–1737.
16. *Janney M.A., Kimrey H.D.* // Materials Research Society symposia proceedings. 1990. V. 189. P. 215–227.
17. *Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Михайлина Н.А. и др.* // Перспективные материалы. 2017. № 2. С. 27–33.
18. *Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Кутузова В.Е.* // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1063–1069.
19. *Santos H., Ferreira J.A., Osiro D. et al.* // Applied Surface Science. 2020. V. 531. P. 147206.
20. *Вольхин В.В., Жарныльская А.Л., Леонтьева Г.В.* // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 5. С. 723–728.
21. *Douven S., Paez C. A., Gommès C. J.* // J. Colloid and Interface Science. 2015. № 448. P. 437–450.