

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 547.1+546.46+546.62+546.28

МАГНИЙОКСАНАЛЮМОКСАНСИЛОКСАНЫ:
СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ТЕРМОТРАНСФОРМАЦИЯ

© 2021 г. Г. И. Щербакова^{a, *}, А. С. Похоренко^a, П. А. Стороженко^a, А. И. Драчев^a,
М. Г. Кузнецова^a, М. С. Варфоломеев^{a, b}, А. А. Ашмарин^c

^aГосударственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений,
шоссе Энтузиастов, 38, Москва, 105118 Россия

^bМосковский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Волоколамское шоссе, 4, Москва, 125080 Россия

^cИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119991 Россия
*e-mail: galina7479@mail.ru

Поступила в редакцию 16.06.2020 г.

После доработки 22.07.2020 г.

Принята к публикации 03.08.2020 г.

Синтезированы магнийоксаналюмоксансилоксаны – предшественники высокочистой керамики кордиеритового состава. Изучены физико-химические свойства магнийоксаналюмоксансилоксанов и образцов керамики на их основе. Предложена расчетная модель группового и элементного состава олигомерной молекулы магнийоксаналюмоксансилоксана. Методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии выявлено, что пиролиз органомагнийоксаналюмоксансилоксанов при 1300°C приводит к образованию высокочистой мелкокристаллической многокомпонентной керамики на основе оксидов алюминия, магния и кремния (кордиерит и сапфирин). Показано, что магнийоксаналюмоксансилоксаны являются предкерамическими предшественниками компонентов (матриц, волокон, порошков) и могут быть использованы для создания нового поколения керамокомпозитов кордиеритового состава.

Ключевые слова: органоалюмоксаны, магнийоксаналюмоксансилоксаны, керамообразующие и волокнуобразующие олигомеры, керамика, кордиерит, сапфирин

DOI: 10.31857/S0044457X21010086

ВВЕДЕНИЕ

Среди разнообразных керамических материалов особое место занимает трехкомпонентная керамика на основе оксидов магния, алюминия и кремния. Построена компьютерная модель фазовой диаграммы системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, дающая ее полное геометрическое описание. На основании этой модели проанализирован микроструктурный состав [1, 2], в частности шпинельно-муллитный ($MgAl_2O_4 + 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), кордиерита $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$.

Кордиерит обладает низким коэффициентом термического расширения, высокой термостойкостью, высоким удельным сопротивлением и малой диэлектрической постоянной [3–33]. В качестве основной кристаллической фазы он обеспечивает высокую проницаемость для радиоволн, стойкость к термоудару и высокую прочность [13–15].

Кроме того, кордиеритовая керамика применяется в качестве носителей катализаторов для очистки выхлопных газов двигателей внутренне-

го сгорания, в термо- и каталитических преобразователях, изоляционных материалах, в фильтрах для очистки воды [16–20]. При модифицировании поверхности кордиеритовой керамики мелкодисперсными системами можно получить мембранно-разделительные материалы [21, 22].

Традиционно кордиерит получают из оксидов магния, алюминия и кремния, это требует высоких температур синтеза (>1350°C) и узкого интервала спекания (15–30°C) [10]. Данная технология не позволяет получать плотную мелкокристаллическую керамику, поэтому используют дорогие высокодисперсные и ультрадисперсные порошки, что ограничивает широкое практическое применение получаемых материалов [6, 23–27].

Кроме того, керамику кордиеритового состава можно получать по золь-гель технологии, позволяющей проводить работы с неустойчивыми коллоидными системами [4, 10, 11, 28–33].

Наиболее перспективным подходом к созданию современных керамических материалов заданного состава является использование в каче-

Таблица 1. Результаты элементного и термогравиметрического анализа этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана и эмпирические формулы основных олигомерных фрагментов [39, 40]

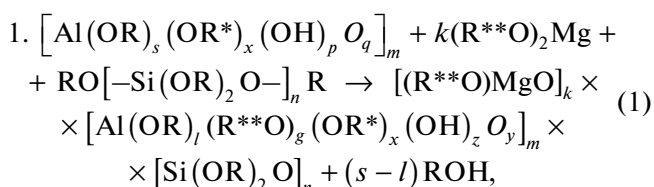
Вещество		Химический состав, мас. %				С, мас. % (ТГА)
		С	Н	Al	ОН	Al ₂ O ₃
Исходный этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксан		38.08	6.78	18.52	6.20	35.09
Вычисленные эмпирические формулы						
1	C ₂₀ H ₄₀ O ₁₄ Al ₄	39.22	6.54	17.65	5.56	33.33
2	C ₁₆ H ₃₂ O ₁₄ Al ₄	34.53	5.76	19.42	12.23	36.69
3	C ₂₂ H ₄₅ O ₁₆ Al ₅	37.71	6.43	19.29	4.86	36.43

стве исходных соединений предкерамических элементоорганических олигомеров. Получение керамики через такие олигомеры дает возможность управлять составом и строением керамических композиций на всех уровнях (микроструктурном, наноструктурном или аморфном), что невозможно осуществлять другими известными способами [34, 35].

Нами впервые синтезированы гидролитически устойчивые и растворимые в органических растворителях оргомагнийоксаналюмоксансилоксановые олигомеры, термотрансформация которых приводит к образованию высокочистой мелкокристаллической многокомпонентной керамики на основе оксидов алюминия, магния и кремния [36].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оргомагнийоксаналюмоксансилоксановые олигомеры с мольным отношением Al : Mg ~ 2 и Al : Si ~ 0.8 синтезировали методом соконденсации хелатированных алкоксиалюмоксанов (табл. 1), ацетилацетоната магния и олигоэтоксисилоксанов в органических растворителях (спирт, толуол) по схеме:



где $k \sim 2$, $m = 4-5$; $n \sim 5-6$; $s + x + 2q + p = 3$; $k/m + 1 + g + x + 2y + z = 3$;

R = C₂H₅; R* = C(CH₃)=CHC(O)OC₂H₅; R** = C(CH₃)=CHC(O)CH₃.

Синтез осуществляли следующим образом. К раствору оргоалюмоксана (этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана) [37] в органическом растворителе (этиловый спирт, толуол) порционно добавляли заданное количество Mg(асас)₂ в течение 1 ч при постоянном перемешивании и тем-

пературе 60–100°C. Далее реакционную массу выдерживали при постоянном перемешивании в течение 6 ч при 70–100°C. Затем в течение 1.5 ч при перемешивании и температуре 60–70°C дозировали олигоэтоксисилоксан, выдерживали 7 ч при 70–100°C, продолжая перемешивание. Далее при атмосферном давлении отгоняли растворитель и получали вязкую массу светло-желтого цвета, которую сушили в течение 3 ч при остаточном давлении (2–4 мм рт. ст.) и температуре до 150°C. В результате получили стеклообразный олигомер оранжевого цвета, пробы которого отобрали для физико-химических исследований методами ЯМР, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), термогравиметрического (ТГА), рентгенофазового (РФА) и элементного анализа.

Содержание алюминия определяли трилонометрически, магния – спектрофотометрически на атомно-абсорбционном спектрофотометре Spectr AA 240 FS KBr, кремния – спектрофотометрически в виде кремниймолибденового комплекса при длине волны 400 нм, содержание углерода и водорода определяли гравиметрическим методом – сожжением навески в токе кислорода на газоанализаторе Eurovector EA3000. Количество гидроксильных групп находили газометрическим методом.

ИК-спектры оргомагнийоксаналюмоксансилоксанов регистрировали на приборе Nicolet iS50R в интервале 400–4000 см⁻¹ с помощью универсальной приставки однократного НПВО Smart iTR (кристалл – алмаз).

Спектры ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C, ²⁷Al, ²⁹Si были измерены для растворов оргомагнийоксаналюмоксансилоксанов в дейтерохлороформе (CDCl₃) на спектрометре ЯМР AVANCE-600 фирмы Bruker. Рабочая частота на протонах составляла 600.13 МГц, внешний эталон – [Al(H₂O)₆]⁺, внутренний эталон – тетраметилсилан.

Термогравиметрический анализ оргомагнийоксаналюмоксансилоксанов проводили на

Таблица 2. Результаты элементного и термогравиметрического анализа органомагнийоксаналюмоксансилоксановых олигомеров

№	Мольное отношение		Химический состав органомагнийоксаналюмоксансилоксанов (найдено), мас. %						С, мас. % (ТГА)
	Al : Mg	Al : Si	С	Н	Al	Mg	Si	ОН	
1	~2	~0.8	38.0	6.2	8.16	3.63	10.58	1.54	43.90
2	~2	~0.8	36.2	5.2	7.39	3.30	9.58	1.15	40.69
3	~2	~0.8	40.4	5.5	5.82	2.55	7.55	1.67	34.57

Таблица 3. Эмпирические формулы основных олигомерных фрагментов органомагнийоксаналюмоксансилоксанов с Al : Mg ~ 2, Al : Si ~ 0.8

Формула	Химический состав (вычислено), мас. %						С, мас. %
	С	Н	Al	Mg	Si	ОН	
$C_{44}H_{87}O_{30}Al_4Mg_2Si_5$	37.96	6.25	7.76	3.45	10.06	0.00	41.98
$C_{42}H_{83}O_{30}Al_4Mg_2Si_5$	36.98	6.09	7.92	3.52	10.27	1.25	42.85
$C_{47}H_{89}O_{31}Al_4Mg_2Si_5$	39.03	6.16	7.47	3.32	9.69	0.00	40.41
$C_{46}H_{93}O_{33}Al_4Mg_2Si_6$	36.87	6.21	7.21	3.21	11.22	1.14	43.02
$C_{51}H_{99}O_{34}Al_4Mg_2Si_6$	38.76	6.27	6.84	3.04	10.64	0.00	40.78
$C_{42}H_{82}O_{30}Al_5Mg_2Si_5$	36.29	5.90	9.72	3.46	10.08	0.00	45.72
$C_{56}H_{107}O_{38}Al_5Mg_2Si_6$	38.67	6.16	7.77	2.76	9.67	0.98	39.99
$C_{46}H_{92}O_{33}Al_5Mg_2Si_6$	36.24	6.04	8.86	3.15	11.03	0.00	45.63
$C_{53}H_{105}O_{37}Al_5Mg_2Si_6$	37.77	6.24	8.02	2.85	9.98	1.01	41.27

приборе TGA/SDTA 851 Mettler Toledo со скоростью нагрева 10 град/мин до 1100°C в атмосфере воздуха.

Пиролиз органомагнийоксаналюмоксансилоксанов осуществляли в электропечи сопротивления СНОЛ 12/16 при 1000 и 1300°C в атмосфере воздуха, были получены образцы керамики $xMgO \cdot yAl_2O_3 \cdot zSiO_2$.

Морфологию поверхности и элементный состав органомагнийоксаналюмоксансилоксанов и образцов керамики на их основе изучали с помощью сканирующих электронных микроскопов FEI Quanta 250 и Philips SEM505, последний оснащен энергодисперсионным детектором SA-PIRE Si(Li) SEM10 и системой захвата изображения Micro Capture SEM3.0M.

РФА образцов керамики проводили на вертикальном рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 при комнатной температуре в монохроматизированном медном излучении с длиной волны $\lambda_{K\alpha_{cp}} = (2\lambda_{K\alpha_1} + \lambda_{K\alpha_2})/3 = 1.54178 \text{ \AA}$. Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных ICDD PDF-2 2003 г.

Характеристические температуры размягчения (t_1), волокнообразования (t_2), расплава или затвердевания (t_3) определяли по методу, разработанному в ГНИИХТЭОС [38].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами были синтезированы предкерамические органомагнийоксаналюмоксансилоксановые олигомеры с мольным отношением Al : Mg ~ 2 и Al : Si ~ 0.8, пиролизом которых можно получать чистую микрокристаллическую керамику состава $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (кордиерит).

Основные эмпирические формулы исходных органоалюмоксанов (этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксанов) представлены в табл. 1 [39, 40].

Первая стадия синтеза органомагнийоксаналюмоксансилоксановых олигомеров – соконденсация этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксанов с ацетилацетонатом магния с образованием органомагнийоксаналюмоксанов [39].

На второй стадии при соконденсации органомагнийоксаналюмоксанов и олигоэтоксисилоксанов образуются органомагнийоксаналюмоксансилоксаны, представляющие собой стеклообразные олигомеры желто-оранжевого цвета с заданным мольным отношением Al : Mg ~ 2 и Al : Si ~ 0.8 (табл. 2 и 3).

Рентгеноаморфность органомагнийоксаналюмоксансилоксанов не позволяет установить их строение, однако наличие приведенных структурных единиц в общей формуле подтверждается данными ЯМР 1H , ^{13}C , ^{27}Al , ^{29}Si , ИК-спектроскопии, ТГА, СЭМ и элементного анализа.

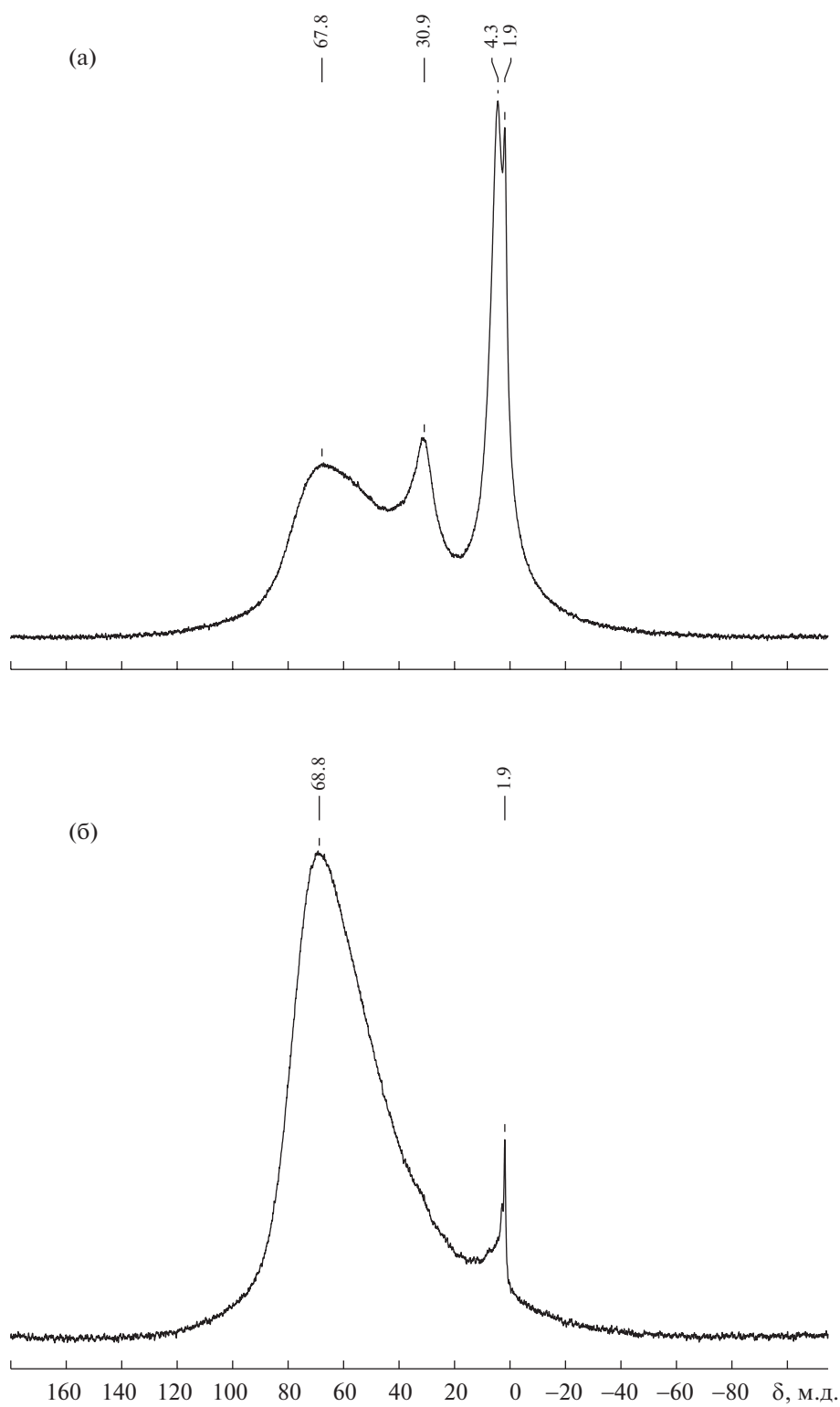


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{27}Al растворов органомагнийоксаналюмоксансилоксанов в CDCl_3 : а – концентрированных; б – разбавленных.

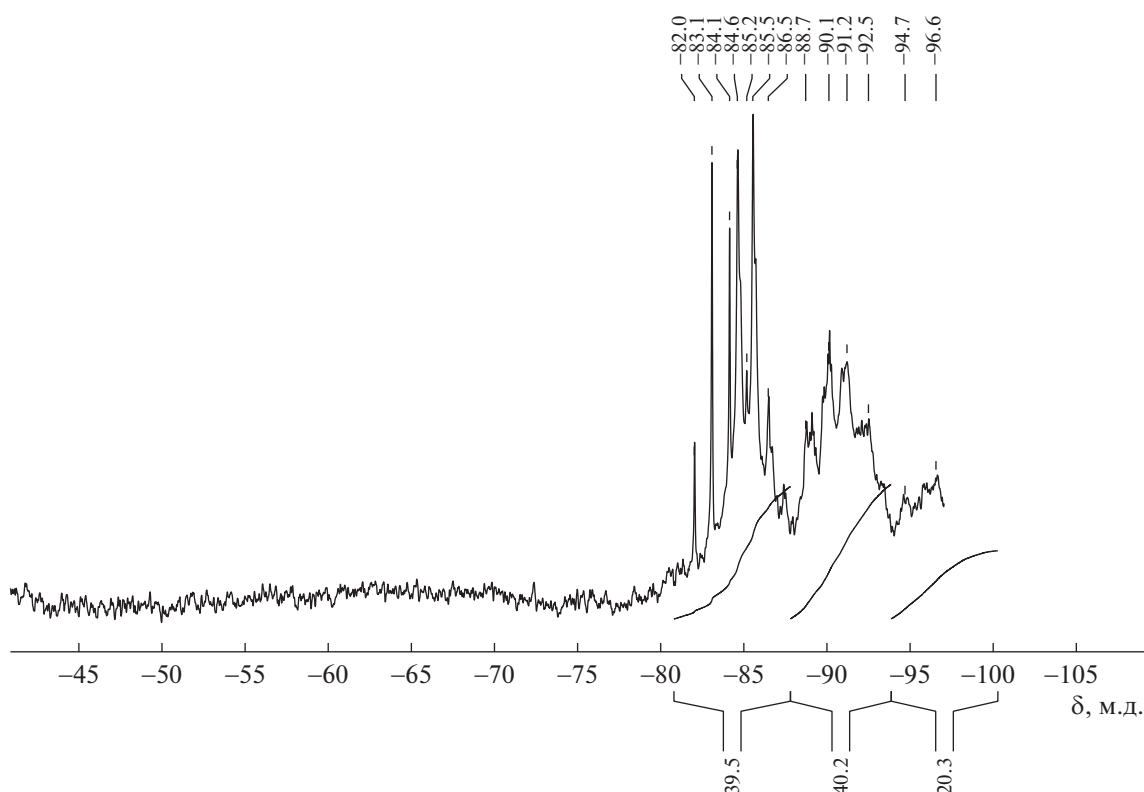


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{29}Si органомагнийоксаналюмоксансилоксанов в CDCl_3 .

В табл. 2 представлены экспериментальные значения, найденные с использованием элементного анализа и ТГА.

Вероятные эмпирические формулы, представленные в табл. 3, подтверждаются хорошим совпадением вычисленных значений по элементному составу для эмпирических формул и экспериментально найденных значений по данным элементного анализа (табл. 2).

В спектрах ЯМР ^{27}Al концентрированных растворов олигомеров зарегистрированы три типа сигналов: 65.0–70.0 м.д. (четырёхкоординационный), 30.0–33.0 (пятикоординационный), 1.0–6 м.д. (шестикоординационный) (рис. 1а).

В спектрах ЯМР ^{27}Al разбавленных растворов наблюдается интенсивный сигнал при 65.0–70.0 м.д. (четырёхкоординационный) и слабый сигнал в интервале 0.0–8.0 м.д. (шестикоординационный). Это, по-видимому, связано с разрывом координационных связей между атомом алюминия и карбонильными группами (рис. 1б).

Спектры ЯМР ^{29}Si содержат ряд сигналов, характерных для силикатного стекла в области от –82 до –98 м.д. Во всех спектрах можно выделить три группы сигналов: при –82...–87, –89...–93 и –96...–98 м.д., соответствующие группам $(\text{EtO})_3\text{SiO}$, $(\text{EtO})_2\text{SiO}_2$ и SiO_4 (рис. 2).

В спектрах ЯМР ^1H органомагнийоксаналюмоксансилоксанов наблюдаются сигналы метильных протонов EtO -групп (0.7...1.5 м.д.), метильных протонов ацетоксигрупп (1.5...2.4 м.д.), метиленовых протонов EtO -групп (3.5–4.5 м.д.), метиновых протонов ($=\text{CH}$)-групп (4.5–5.6 м.д.).

Спектры ЯМР ^{13}C органомагнийоксаналюмоксансилоксанов содержат сигналы метильных углеродов алкоксигрупп (13–20 м.д.), метильных углеродов ацетоксигрупп (24–27 м.д.), метиленовых углеродов этоксигрупп (57–61 м.д.), метиновых углеродов ($=\text{CH}$) ацетилацетонатных групп (99–103 м.д.), карбоксильных (170–175 м.д.) и карбонильных (184–195 м.д.) углеродов.

ИК-спектры органомагнийоксаналюмоксансилоксанов, cm^{-1} : 595 $\nu(\text{Mg}-\text{O}-\text{Al})$; 659, 688 $\nu(\text{Mg}-\text{O}, \text{Al}-\text{O}, \text{Si}-\text{O})$; 863 $\nu(\text{Al}-\text{O}-\text{Al})$; 940 $\nu(\text{Mg}-\text{O})$; 967 $\nu(\text{Al}-\text{O}_4, \text{Si}-\text{O})$; 1030, 1071, 1101, 1176 $\nu(\text{Mg}-\text{O}-\text{C}, \text{Al}-\text{O}-\text{C}, \text{Si}-\text{O}-\text{C})$; 787, 1268, 1291, 1303, 1398 $\delta\{\text{CH}, \text{C}(\text{CH}_3)\}$ и $\nu(\text{C}-\text{O})$; 1533 $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1602 $\nu(\text{C}=\text{O})$ от $[\text{CH}_3(\text{O})\text{CCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}]$; 1635 $\nu(\text{C}=\text{O})$, связанные координационной связью с атомом Al; 2899, 2927, 2977 $\nu(\text{CH})$; 3415 cm^{-1} $\nu(\text{OH})$, интерпретация несколько затруднена из-за схожести спектров исходных органоалюмоксанов, $\text{Mg}(\text{acac})_2$ и олигоэтоксисилоксанов.

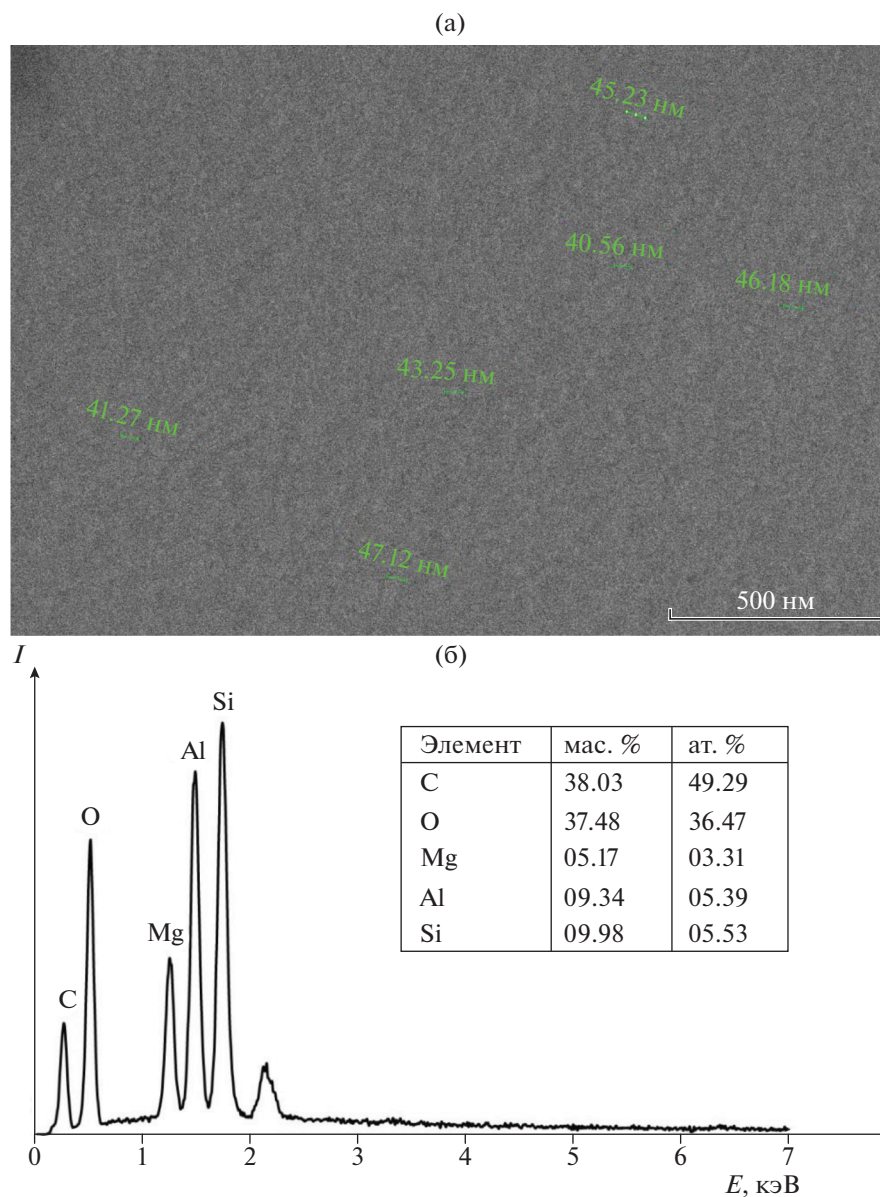


Рис. 3. Электронная микрофотография (а) и результаты рентгеновского элементного микроанализа (б) органомагний-оксаналюмоксансилоксанов.

Морфология поверхности и элементный состав органомагнийоксаналюмоксансилоксанов приведены на рис. 3. Олигомеры однородны, размер частиц 40–50 нм, а по химическому составу близки к заданному отношению Al : Mg ~ 2 и Al : Si ~ 0.8 (рис. 3).

Необходимо отметить, что органомагнийоксаналюмоксансилоксаны могут обладать волокнообразующими свойствами (характеристические температуры приведены в табл. 4). На рис. 4 представлены фото полимерных волокон, сформированных вручную.

На рис. 5 представлена типичная термограмма для органомагнийоксаналюмоксансилоксанов. Кривая ТГА показывает, что олигомер стабилен

Таблица 4. Характеристические температуры* волокнообразующих органомагнийоксаналюмоксансилоксанов

№ олигомера из табл. 2	$t_1, ^\circ\text{C}$	$t_2, ^\circ\text{C}$	$t_3, ^\circ\text{C}$
1	98	102–120	130
3	74	79–96	101

* t_1 – температура размягчения, t_2 – температура волокнообразования, t_3 – температура плавления или затвердевания.

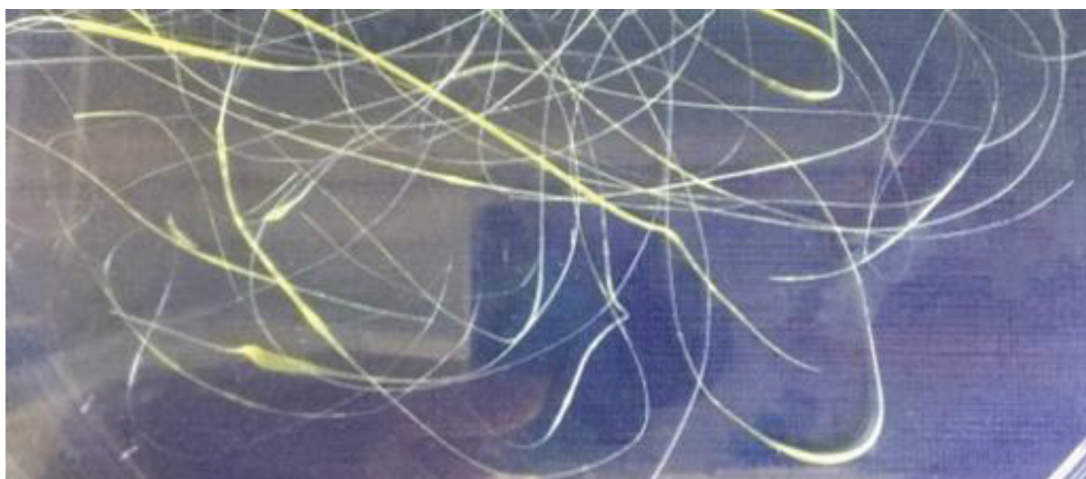


Рис. 4. Фото сформованных вручную полимерных волокон.

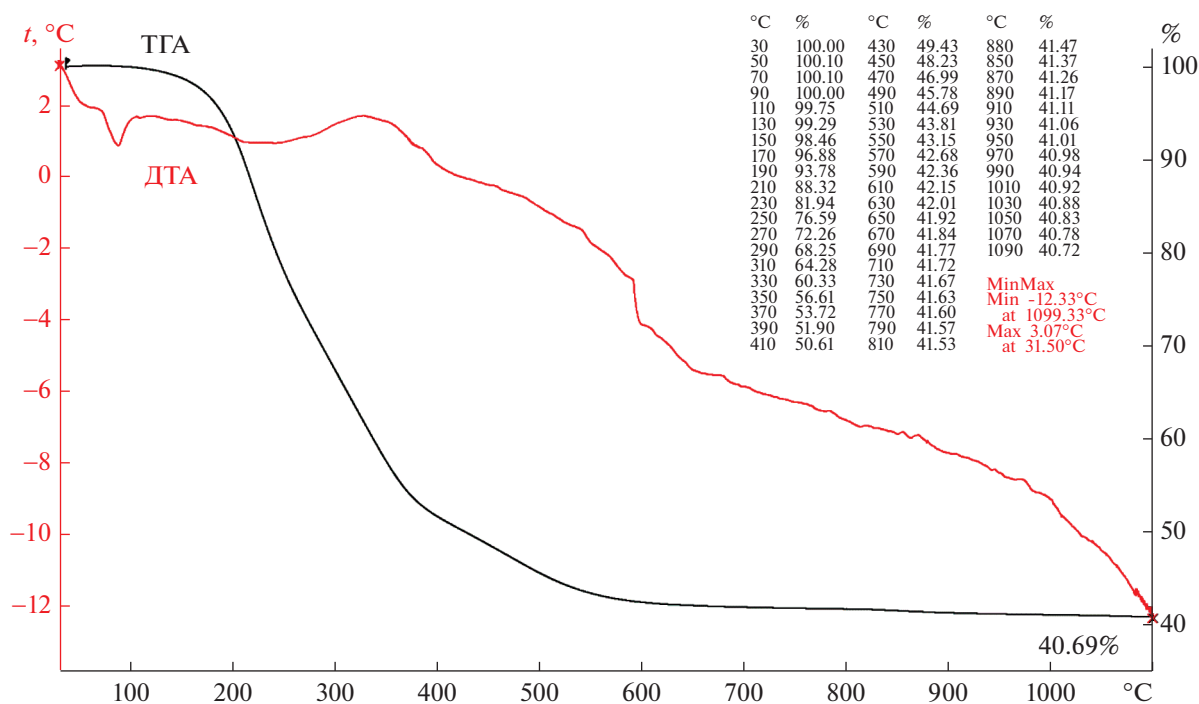


Рис. 5. Кривые ТГА и ДТА (олигомер № 2 в табл. 2).

при нагревании до $\sim 200^\circ\text{C}$. Основная потеря массы происходит в интервале температур $200\text{--}500^\circ\text{C}$ (остаток ~ 45 мас. %). Далее наблюдается удаление остаточных гидроксильных групп в виде паров H_2O , керамический остаток составляет ~ 40 мас. %, что соответствует теоретическим значениям (табл. 3).

Исследован процесс термотрансформации органиномагнийоксаналюмоксансилоксанов в керамические фазы в атмосфере воздуха при температуре до 1300°C . С помощью РФА и СЭМ изучены образцы полученной керамики.

Дифрактометрически показано, что формирование кристаллических фаз в процессе пиролиза органиномагнийоксаналюмоксансилоксанов начинается при 1000°C с образования силлиманита (Al_2SiO_5), кроме того, присутствует гало аморфной фазы (рис. 6а). Пиролиз органиномагнийоксаналюмоксансилоксанов при 1300°C приводит к образованию кордиерита ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \sim 72\%$) и сапфирина ($\text{Mg}_7\text{Al}_{18}\text{Si}_3\text{O}_{40} \sim 28\%$), наблюдаются следы Al_3Mg_2 (рис. 6б).

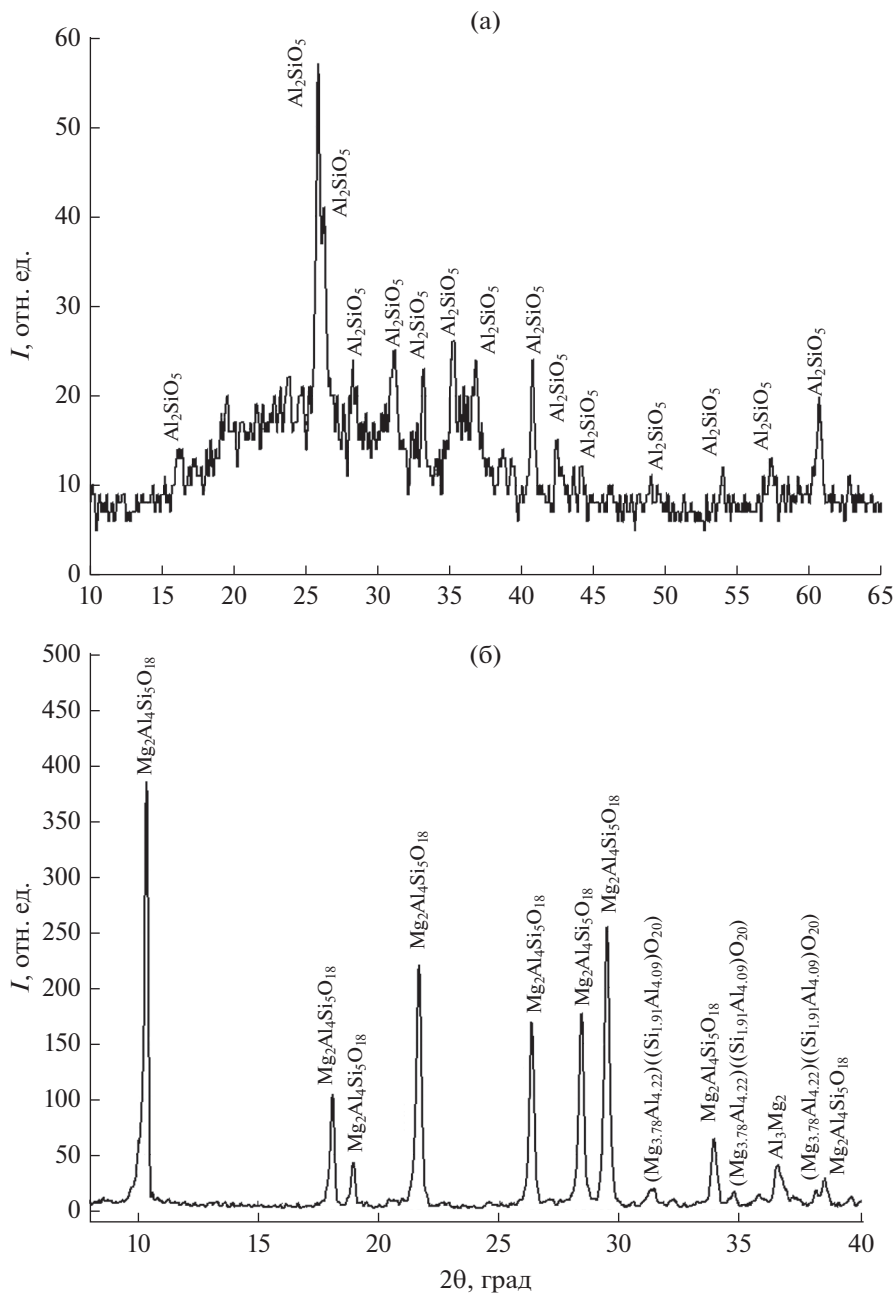
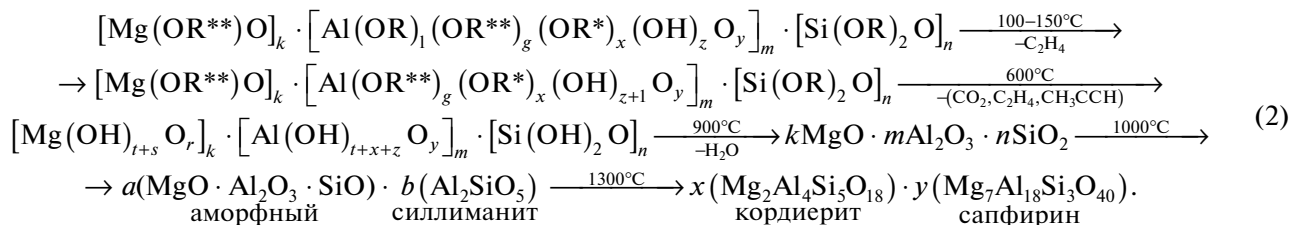


Рис. 6. Дифрактограммы образца керамики при 1000 (а) и 1300°C (б).

Следовательно, процесс термотрансформации органических осадков в атмосфере воздуха в интервале температур 20–1300°C можно представить схемой:



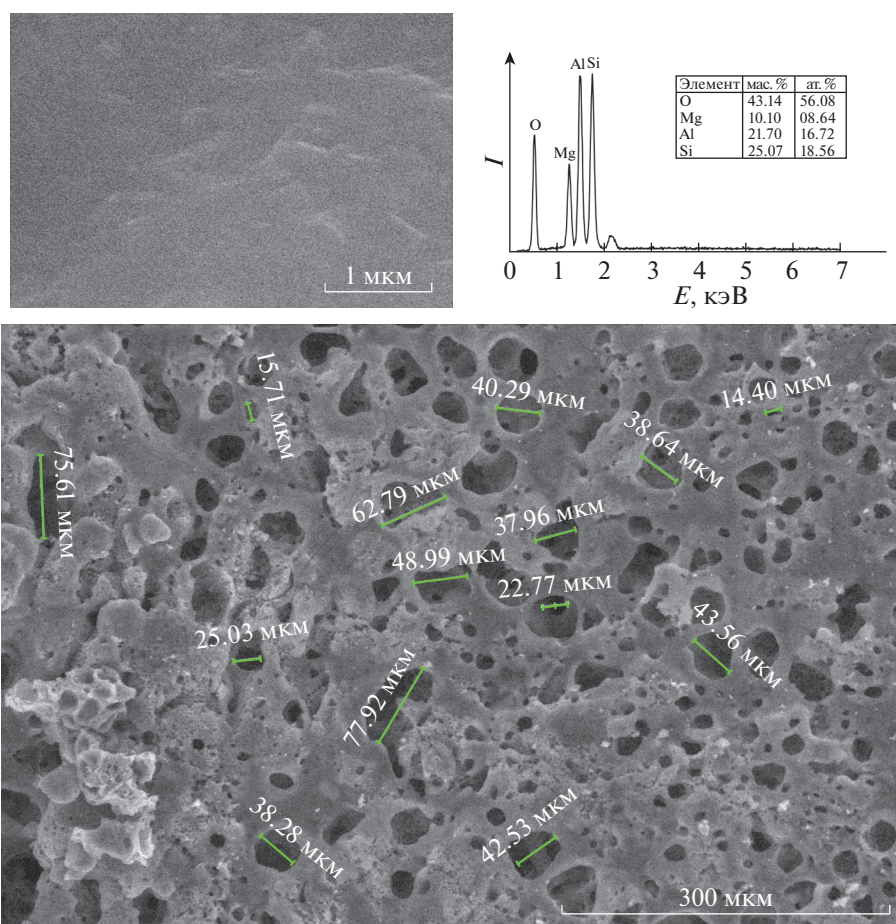


Рис. 7. Электронные микрофотографии и результаты рентгеновского элементного микроанализа образца керамики, полученного при 1300°C.

Необходимо отметить, что переход органика–неорганика представлен по аналогии с термотрансформацией органоитрийоксаналюмоксансилоксанов [34, 41], которые имеют те же органические лиганды. Термотрансформация органоитрийоксаналюмоксансилоксанов была детально изучена методом ДСК (от комнатной температуры до 1500°C в атмосфере воздуха) и синхронным термическим анализом с капиллярным квадрупольным масс-спектрометром [41].

Методом СЭМ показано, что образуется микропористая кордиеритовая керамика с размером пор 15–80 мкм (рис. 7), которая может быть использована и в качестве подложек для получения микрофильтрационных разделительных селективных мембран [20, 21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые синтезированы гидролитически устойчивые в атмосфере воздуха растворимые в органических растворителях керамообразующие и волок-

нообразующие органомагнийоксаналюмоксансилоксаны. Предложена расчетная модель группового и элементного состава олигомерной молекулы органомагнийоксаналюмоксансилоксана, которая подтверждена данными ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{27}Al , ИК-спектроскопии, СЭМ, ТГА и элементного анализа. Определены характеристические температуры волокнообразующих органомагнийоксаналюмоксансилоксанов. Представлена схема термотрансформации органомагнийоксаналюмоксансилоксанов в керамические фазы. Установлено, что пиролиз органомагнийоксаналюмоксансилоксанов при 1300°C приводит к образованию высокочистой мелкокристаллической многокомпонентной керамики на основе оксидов алюминия, магния и кремния (кордиерит и сапфирин). Следовательно, такие олигомеры являются предкерамическими предшественниками компонентов (матриц, волокон, порошков) и могут быть использованы для создания нового поколения керамокомпозитов кордиеритового состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луцык В.И., Зеленая А.Э. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 7. С. 925.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X18070140>
2. Луцык В.И., Зеленая А.Э. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 1050.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X18080135>
3. Miyake A. // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. № 1. P. 121.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00016.x>
4. He Y., Guo J.M., Zhang G.W. et al. // J. Ceram. Sci. Technol. 2015. V. 6. № 3. P. 201.
<https://doi.org/10.4416/JCST2015-00004>
5. Sembiring S., Simanjuntak W., Situmeang R. et al. // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 7. P. 8431.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.062>
6. Закалашный А.В., Сигаев В.Н., Савинков В.И., Алексеев Р.О. // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 7. С. 41.
7. Chowdhury A., Maitra S., Das H.S. et al. // InterCeram. 2007. V. 56. № 2. P. 98.
8. Winter W., Berger A., Miille G., Pannhorst W. // J. Eur. Ceram. Soc. 1995. V. 15. № 1. P. 65.
[https://doi.org/10.1016/0955-2219\(95\)91301-4](https://doi.org/10.1016/0955-2219(95)91301-4)
9. Pošarac-Marković M.B., Veljović Đ.N., Devečerski A. et al. // Mater. Tehnol. 2015. V. 49. № 3. P. 365.
<https://doi.org/10.17222/mit.2014.071>
10. Терещенко И.М., Попов Р.Ю., Кравчук А.П., Иващенко Л.С. // Стекло и керамика. 2009. № 4. С. 14. [Tereshchenko I.M., Popov R.Y., Kravchuk A.P., Ivashkevich L.S. // Glass and Ceramics. V. 66. № 3–4. P. 129.]
<https://doi.org/10.1007/s10717-009-9147-1>
11. Nogami M., Ogawa S., Nagasaka K. // J. Mater. Sci. 1989. V. 24. № 12. P. 4339.
<https://doi.org/10.1007/bf00544508>
12. Потешкина А.А., Уваренкова Ю.А., Иванова В.И., Иванов Д.М. // Вестник СПбГУ. 2015. Сер. 4. Т. 2 (60). № 3. С. 285.
13. Kamiya T., Mizutani T. // Proceedings. 2018. V. 10742, Optical Manufacturing and Testing XII. P. 1074205.
<https://doi.org/10.1117/12.2320931>
14. Obradović, N., Filipović, S., Đorđević, N. et al. // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 12. P. 13909.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.201>
15. Ивахненко Ю.А., Варрик Н.М., Максимов В.Г. // Тр. ВИАМ. 2016. № 5. С. 36.
16. Fuji M., Shiroki Y., Menchavez R.L. et al. // Powder Technol. 2007. V. 172. № 1. P. 57.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.10.029>
17. Подболотов К.Б., Дятлова Е.М., Волочко А.Т. // Новые огнеупоры. 2016. № 3. С. 139.
18. Al-Harbi O.A., Hamzawy E.M.A. // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 4. P. 5283.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.101>
19. Wu J., Lu C., Xu X. et al. // J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed. 2018. V. 33. № 3. P. 598.
<https://doi.org/10.1007/s11595-018-1867-z>
20. Yamuna A. // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. T. 24. № 1. P. 65.
[https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(03\)00269-3](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(03)00269-3)
21. Shyam A., Lara-Curzio E., Pandey A. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. № 5. P. 1682.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05125.x>
22. Shi W., Liu B., Deng X. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 14. P. 3465.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.05.035>
23. Redaouia D., Sahnoune F., Oualia A., Saheb N. // Acta Phys. Pol., A. 2018. V. 134 № 1. P. 71.
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.134.71>
24. Banjuraizah J., Mohamad H., Ahmad Z.A. // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. № 3. P. 687.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04144.x>
25. Sanad M.M.S., Rashad M.M., Abdel-Aal E.A. et al. // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 162. P. 299.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.05.071>
26. Андрианов Н.Т., Абдель-гавад С.Р., Зенкова Н.В. // Стекло и керамика. 2006. № 12. С. 19. [Andrianov N., Abdel-Gavad S., Zenkova N. // Glass and Ceramics. 2006. V. 63. № 11. P. 415.]
<https://doi.org/10.1007/s10717-006-0137-2>
27. Goren R., Gocmez H., Ozgur C. // Ceram. Int. 2006. V. 32. № 4. P. 407.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.03.016>
28. Ismail M.G.M.U., Tsunatori H., Nakai Z. // J. Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 3. P. 537.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06550.x>
29. Heinrich T., Tappert W., Lenhard W., Fricke J. // J. Sol-Gel. Sci. Technol. 1994. V. 2. № 1–3. P. 921.
<https://doi.org/10.1007/bf00486377>
30. Choo Y.P., Chow T.Y., Mohamad H. // AIP Conference Proceedings. 2008. V. 989. P. 161.
<https://doi.org/10.1063/1.2906055>
31. Xingrong W., Huihui W., Liaosha L. et al. // Trans. Indian Ceram. Soc. 2013. V. 72. № 3. P. 197.
<https://doi.org/10.1080/0371750X.2013.851622>
32. Eskandari M., Jahantigh F., Malekfar R. // J. Aust. Ceram. Soc. 2017. V. 54. № 2. P. 243.
<https://doi.org/10.1007/s41779-017-0147-2>
33. Tabit K., Waqif M., Saâdi L. // J. Aust. Ceram. Soc. 2019. V. 55. № 2. P. 469.
<https://doi.org/10.1007/s41779-018-0253-9>
34. Абакумов Г.А., Пискунов А.В., Черкасов В.К. и др. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 5. С. 393 (430). [Abakumov G.A., Piskunov A.V., Cherkasov V.K. et al. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 5. P. 393 (429).]
<https://doi.org/10.1070/RCR4795>
35. Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Apukhtina T.L. et al. // NMPT-4. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. V. 525. № 1. P. 012057.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/0120573>

36. Щербакова Г.И., Похоренко А.С., Кривцова Н.С. и др. Пат. РФ № 2726365 // Бюл. изобр. 2020. № 20.
37. Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Цирлин А.М. и др. // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 3. С. 373. [Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I., Tsirlin A.M. et al. // Inorg. Mater. 2007. V. 43. № 3. P. 320.] <https://doi.org/10.1134/s002016850703020x>
38. Щербакова Г.И., Апухтина Т.Л., Кривцова Н.С. и др. // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 3. С. 253. <https://doi.org/10.1134/S0020168515030140> [Shcherbakova G.I., Apukhtina T.L., Krivtsova N.S. et al. // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 3. P. 206.] <https://doi.org/10.1134/S0020168515030140>
39. Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Apukhtina T.L. et al. // Polyhedron. 2017. V. 135. P. 144. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.07.006>
40. Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Жигалов Д.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. № 5. С. 875. [Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Zhigalov D.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 875.] <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2844-1>
41. Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Кутинова Н.Б. и др. // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 3. С. 331. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14030117> [Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Kutinova N.B. et al. // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 3. P. 306.] <https://doi.org/10.1134/S002016851403011X>