

УДК 621.762.01-022.532 : 544.77

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-11-16

## Исследование растворимости нанопорошков системы $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ в водной среде при различном pH

© 2016 г. **Е.Н. Макарова, И.В. Анциферова**

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Статья поступила в редакцию 01.07.16 г., доработана 11.09.16 г., подписана в печать 13.09.16 г.

Исследованы нанопорошки систем  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  и  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$  с целью изучения влияния pH дисперсионной среды на растворимость частиц нанопорошков сложного состава в водной среде после мембранной фильтрации и центрифугации для получения в дальнейшем стабильных дисперсий, необходимых для токсикологических исследований наночастиц. Методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой измерены концентрации элементов, оставшихся в супернатанте после пробоподготовки, включающей в себя мембранную фильтрацию и центрифугацию. Установлено, что наибольшей агрегативной устойчивости дисперсии нанопорошка без добавки  $Al_2O_3$  соответствует оптимальный диапазон pH = 5,5÷9,5, а с добавкой  $Al_2O_3$  – область pH = 7,0. Полученные результаты свидетельствуют, что при диспергировании данных порошков происходит образование гидрозоля оксигидроксида иттрия, который растворяется при pH < 6,0. При растворении в воде порошка с добавкой  $Al_2O_3$  в нейтральной среде образуется гидроксид алюминия, в кислой (pH < 6) – его заменяют основные растворимые соли алюминия, а в щелочной (pH > 7) – амфотерный гидроксид алюминия растворяется из-за образования алюминатов.

**Ключевые слова:** наночастицы, размер, степень агломерации, система  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ , биоинертная керамика, растворение, водные дисперсии, гидрозоль оксигидроксида иттрия, агрегативная устойчивость, метод оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, токсичность, нанотоксикология, высокоскоростная седиментация, практические рекомендации.

**Макарова Е.Н.** – аспирант кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» Пермского национального исследовательского политехнического университета (ПНИПУ) (614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29).

E-mail: Katimak59@gmail.com.

**Анциферова И.В.** – докт. техн. наук, профессор кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин», кафедры «Менеджмент и маркетинг» ПНИПУ. E-mail: iranciferova@yandex.ru.

**Для цитирования:** Макарова Е.Н., Анциферова И.В. Исследование растворимости нанопорошков системы  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$  в водной среде при различном pH // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 4. С. 11–16. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-11-16.

Makarova E.N., Antsiferova I.V.

### **Studying of the dissolution process of $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ nanopowders system in aqueous media at different pH**

The paper examines nanopowders of  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  and  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$  systems in order to study the influence of a dispersion medium pH on the solubility of complex nanopowder particles in aqueous media after filtration and centrifugation for preparation of stable dispersions for further toxicological tests of nanoparticles. The concentration of elements remaining in the supernatant after sample preparation which includes membrane filtration and centrifugation is determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. The paper defines main characteristics of dispersions of synthesized nanopowders such as the point zero of charge and zeta potential. It is found that the highest aggregate stability of nanopowder dispersion without  $Al_2O_3$  additive lies in the optimal pH range from 5,5 to 9,5, while the highest aggregate stability of nanopowder dispersion with  $Al_2O_3$  additive is at pH = 7,0. The obtained results indicate that dispersion of these powders leads to formation of yttrium oxyhydroxide hydrosol dissolved at pH < 6,0. Aluminum hydroxide is formed when the powder with  $Al_2O_3$  additive is dissolved in neutral aqueous media, while in acidic media (pH < 6) basic soluble salts are formed instead of aluminum hydroxide, and in alkaline media (pH > 7) amphoteric aluminum hydroxide is dissolved due to the formation of aluminates.

**Keywords:** nanoparticles, size, agglomeration degree,  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$  system, bioinert ceramics, solubility, aqueous dispersions, yttrium oxyhydroxide hydrosol, aggregate stability inductively coupled plasma optical emission, toxicity, nanotoxicology, differential centrifugal sedimentation, practical recommendations.

**Макарова Е.Н.** – postgraduate student, Perm National Research Polytechnic University (PNRPU), Department «Materials, technologies and design of machines» (614990, Russia, Perm, Komsomol'skii pr., 29). E-mail: Katimak59@gmail.com.

**Анциферова И.В.** – Dr. Sci. (Eng.), prof., Department «Materials, technologies and design of machines», Department «Management and marketing», PNRPU. E-mail: iranciferova@yandex.ru.

**Citation:** Makarova E.N., Antsiferova I.V. Issledovanie rastvorimosti nanoporoshkov sistemy  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$  v vodnoi srede pri razlichnom pH. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 4. С. 11–16. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-11-16.

## Введение

Керамические материалы на основе диоксида циркония ( $ZrO_2$ ), стабилизированного оксидами иттрия, церия и др., обладают высокой прочностью и вязкостью разрушения благодаря эффекту трансформационного упрочнения, а также низким коэффициентом трения, высокой химической стойкостью и биоинертностью. Они находят применение в различных областях техники в качестве конструкционных и функциональных материалов [1–3]. Отсутствие реакций с живым организмом позволяет использовать биоинертную керамику на основе  $ZrO_2$  в качестве замены пар трения тазобедренных суставов и цельнокерамических конструкций в ортопедической стоматологии, но, тем не менее, предполагает проведение токсикологических тестов [4, 5]. Одно из препятствий на пути анализа данных о безопасности наноматериалов — технические проблемы, связанные с получением надежных и воспроизводимых результатов оценки токсичности. В токсикологических исследованиях последних лет [6–9] было наглядно продемонстрировано применение нестабильных и агломерированных дисперсий наночастиц, что привело в дальнейшем к неточной оценке токсичности и даже к выводам, вводящим в заблуждение.

Установление корреляций между агрегативной стабильностью дисперсий синтезированных нанопорошков и их коллоидно-химическими свойствами позволит лучше понять закономерности стабилизации дисперсий дисперсантами различной природы и выработать практические рекомендации для приготовления биосовместимых водных дисперсий нанопорошков системы  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ , подходящих для токсикологических испытаний.

Цель работы — исследование влияния pH дисперсионной среды на растворимость в водной среде частиц нанопорошков систем  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  и  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ .

## Исходные материалы

Для решения поставленной задачи в качестве исходных материалов применяли порошки систем  $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$  и  $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2-3Al_2O_3$ . Для синтеза нанопорошков были использованы: нитрат иттрия  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , оксихлорид циркония  $ZrOCl \cdot 8H_2O$ , нитрат церия  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , нитрат алюминия  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , этиловый спирт, 25 %-ный водный раствор аммиака  $NH_4OH$ .

## Методики и объекты исследования

Синтез порошков осуществляли методом обратного осаждения: свежеприготовленные 0,5 М растворы солей гомогенизировали на магнитной мешалке при комнатной температуре и фильтровали. Синтез проводили при комнатной температуре, добавляя в водный раствор аммиака капельным путем растворы солей при быстром перемешивании. Полученные гелеобразные осадки отмывали от маточного раствора дистиллированной водой. Для отделения осадка использовали вакуумную фильтрацию. После каждого цикла промывки порошок подвергали обработке ультразвуком для разрыва цепей агломератов порошка в суспензии. В конце хорошо промытый порошок обрабатывали этиловым спиртом и сушили в потоке теплого воздуха.

После сушки и отжига порошки подвергали измельчению в мельнице планетарного типа «Санд» (Россия) в течение 1 ч при скорости вращения 160 об/мин в среде этилового спирта. Соотношение масс порошка, мелющих тел и этилового спирта составляло 1 : 2 : 1. Высушенные порошки отжигали на воздухе при температуре 500 °С с изотермической выдержкой 2 ч. Содержание оксида алюминия в шихте варьировали от 0 до 3 мас. %.

Фазовый состав изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света «Senterra» («Burker», Германия). Спектры получали при длине волны излучающего лазера 532 нм.

Растворимость частиц нанопорошков систем  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  и  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$  исследовали методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой ICP-OES «Optima 5300DV» («Perkin Elmer», США). Пробоподготовка включала мембранную фильтрацию (центрифужный концентратор «Vivaspin 20», PES-мембрана 50,000 Da, США) и центрифугацию супернатанта.

Потенциометрическое титрование дисперсий изучаемых порошков было проведено при помощи анализатора «Zetasizer Nano ZS» («Malvern Instruments Inc.», Великобритания) с использованием динамического рассеяния света и электрофоретического рассеяния света.

Статистическую обработку экспериментальных данных, полученных методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES), проводили с приме-

нением компьютерной программы «Excel 2007» («Microsoft Inc.», 1999). Для каждого исследуемого образца рассчитывали среднее арифметическое и стандартное среднеквадратичное отклонение. Достоверность различий между средними величинами оценивали при помощи *t*-критерия Стьюдента для уровня значимости  $\alpha = 0,05$ . Результаты исследования, включая статистическую обработку данных, приведены ниже.

## Результаты и их обсуждение

По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света, фазовый состав синтезированных порошков систем  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  и  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-3 \text{ мас.}\%Al_2O_3$  состоит в основном из диоксида циркония тетрагональной модификации вне зависимости от температуры спекания. Положение пиков находится между положениями пиков, относящихся к  $ZrO_2$ , стабилизированному  $Y_2O_3$ , и  $ZrO_2$ , стабилизированному  $CeO_2$  (см. таблицу).

В предыдущих работах [10–12] были рассмотрены и изучены такие важные характеристики, как агломерация синтезированных порошков в водной среде и их стабилизация. В результате данных исследований было обнаружено, что дисперсия наночастиц порошков систем  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  и  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$  не является полностью стабильной при различных способах стабилизации — как электростатической, так и пространственной. Максимально полученное значение стабильности приготовленных дисперсий составляло 25 % от общего теоретически ожидаемого количества частиц (при стабилизации как электролитом, так и Na-карбоксиметилцеллюлозой и белками). Для того чтобы изучить данную проблему, было решено провести еще одно исследование — по определению влияния уровня pH на агрегативную устойчивость дисперсий данных порошков. Мы предполагаем, что приготовить стабильную дисперсию не получается из-за того, что при нахо-

ждении в водной среде полученных комплексных соединений, состоящих из большого количества элементов, происходят различные химические реакции с синтезированными порошками (такие, как пептизация, коагуляция, растворение или осаждение) — это может приводить к сосуществованию в смешанной системе индивидуальных частиц исходных гидрозолей и самого комплексного гидрозоля частиц порошка [13, 14].

Агрегативная устойчивость — одна из важнейших коллоидно-химических характеристик дисперсионных систем. Она зависит от многих факторов, среди которых большое значение имеет pH дисперсионной среды. Возможность перемены знака заряда частиц при изменении pH является особенностью гидрозолей оксидов и гидроксидов. Обычно интервал pH, в котором они устойчивы к коагуляции и пептизации, совсем небольшой и составляет 1–3 единицы pH.

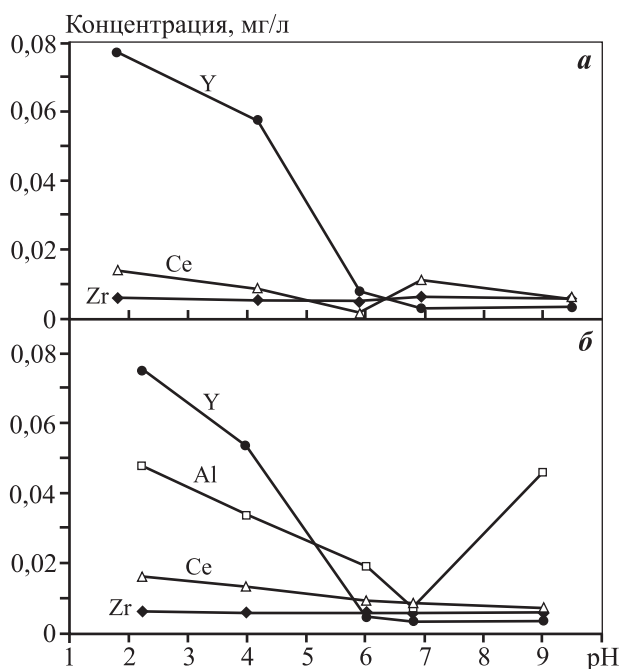
Для выявления диапазона pH, в котором дисперсии синтезированных порошков сохраняют агрегативную устойчивость, было проведено исследование влияния pH дисперсионной среды на растворимость частиц изучаемых порошков после мембранной фильтрации и центрифугации.

На рисунке приведены зависимости концентраций химических элементов, содержащихся в супернатанте после фильтрации и центрифугации, от pH. Видно (см. рис. а), что в эксперименте с порошком без  $Al_2O_3$  концентрации ионов почти всех элементов (таких, как  $Zr^{4+}$ ,  $Ce^{4+}$ ) минимальны — менее 0,02 мг/л, за исключением ионов иттрия. Содержание ионов иттрия максимально (0,08 мг/л) при pH = 2, далее оно постепенно снижается и в области pH = 5,5 составляет менее 0,02 мг/л, сохраняясь далее ниже этого значения при дальнейшем увеличении pH. Было установлено, что чувствительность метода оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) в данном случае не превышает 0,02 мг/л.

Аналогичным образом ведет себя иттрий и в дисперсии частиц порошка с 3 %-ной добавкой

### Рамановские характеристики порошков на основе $ZrO_2$ с различными стабилизаторами после отжига

Состав керамики	Положение пиков, $cm^{-1}$						Источник
t-3Y-TZP	146	260	325	473	613	641	[10]
$ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$	147	260	319	462	603	638	Наст. работа
$ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-3\%Al_2O_3$	148	264	318	466	603	640	Наст. работа
t- $Ce_{0,16}Zr_{0,84}O_2$	140	252	312	458	595	625	[10]



Изменение концентраций химических элементов, содержащихся в коллоидном растворе после фильтрации и центрифугации, в зависимости от pH

*a* – дисперсия наноразмерного порошка системы  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ ;

*b* – системы  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$

оксида алюминия (см. рис. *b*). Концентрации, полученные для иттрия в обоих экспериментах, совпадают.

Исходя из полученных данных (см. рисунок), мы можем предположить, что оксид иттрия, содержащийся в комплексных оксидах  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  и  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ , подвергается гидролизу в водной среде, превращаясь в гидрозолю оксигидроксида иттрия с формулой  $YO_2OH$ , который не растворяется в щелочной среде ( $pH > 6$ ). Однако в кислых средах ( $pH < 6$ ) взаимодействие с водой приводит к растворению осадка оксигидроксида  $YO_2OH$  и переходу ионов  $Y^{3+}$  в надосадочную жидкость (супернатант), чем и объясняется увеличение концентрации ионов иттрия в кислой среде (см. рисунок).

Анализ зависимостей для иттрия (см. рисунок) позволяет проанализировать поведение гидрозоля оксигидроксида иттрия. В области pH от 5,5–6,0 до 9,0 уровень концентраций ионов иттрия соответствует нулевому значению (уровню шума), свидетельствующему об агрегативной устойчивости данного гидрозоля, так как концентрация ионов иттрия в указанном интервале pH практически

не изменяется. На основе результатов нескольких исследований [15–17] также можно предположить, что частицы этого гидрозоля при  $pH > 7$  коагулируют. При коагуляции происходят агрегация частиц и увеличение размера гидрозоля – данный процесс приводит к тому, что частицы становятся больше, чем размер поры в фильтрационной мембране (6,6 нм), и не попадают в надосадочную жидкость при фильтрации и центрифугации, т.е. размер гидрозоля превышает 6,6 нм. При  $pH < 6$  концентрация ионов иттрия в исследуемой дисперсии постепенно возрастает, что может быть вызвано растворением частиц дисперсионной фазы гидрозоля оксигидроксида иттрия, и при достижении  $pH \sim 2$  образуется истинный раствор, что также было подтверждено в исследовании [16].

Анализируя растворимость синтезированного порошка с добавкой 3 %  $Al_2O_3$  в водной среде (см. рис. *b*), можно отметить, что концентрации таких элементов, как  $Zr^{4+}$ ,  $Ce^{4+}$ , минимальны – менее 0,02 мг/л. Содержание алюминия максимально (0,05 мг/л) при  $pH \sim 2$ , затем оно постепенно снижается и при  $pH \sim 7$  составляет  $< 0,02$  мг/л. При дальнейшем увеличении pH концентрация алюминия вновь растет и при  $pH = 9$  достигает 0,5 мг/л, т.е. возвращается на прежний уровень, как и при  $pH \sim 2$ .

При диспергировании в дистиллированной воде порошка с добавкой оксида алюминия сначала происходит ступенчатый гидролиз с получением гидроксида алюминия  $Al(OH)_3$ . Последний обладает амфотерными свойствами. При изменении pH среды (путем добавления NaOH) имеет место растворение этого гидроксида с образованием алюминатов. В щелочной среде формируется анион метаалюминиевой кислоты  $AlO^-$ . Метаалюминат натрия как соль, образованная слабой кислотой и сильным основанием, вновь подвергается гидролизу с получением  $Al(OH)_3$ . На данном свойстве алюминия, например, основано его использование в качестве коагулянта при очистке воды. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в кислой среде ( $pH < 6$ ) вместо гидроксида алюминия образуются его основные растворимые соли, а в щелочной ( $pH > 7$ ) – амфотерный гидроксид алюминия растворяется из-за образования алюминатов.

Наименьшая концентрация ионов алюминия, согласно рис. *b*, лежит в области  $pH = 7$ . Это можно объяснить тем, что при значениях pH в пре-

делах 6,5–7,5 степень диссоциации гидроксида алюминия минимальна, он находится в изоэлектрическом состоянии и его коллоидные частицы или заряжены незначительно, или вовсе не имеют заряда, поэтому быстро коагулируют, слипаясь в хлопья. Одновременно с автокоагуляцией коллоидных частиц гидроксида алюминия происходит слипание их с частицами коллоидных примесей воды. Двойной электрический слой защищает частицы взвеси только от слипания между собой, но не препятствует их слипанию с частицами гидроксида алюминия, в результате чего разнородные частицы соединяются в хлопья. Поэтому при попытках стабилизации дисперсии порошка, содержащего оксид алюминия, в области, где значение pH дисперсионной среды близко к изоэлектрической точке гидроксида алюминия, процесс коагуляции идет достаточно быстро. Таким образом, в области pH = 7 происходит коагуляция частиц, которая препятствует прохождению частиц гидрозоля в надосадочную жидкость через наномембранную мембрану при фильтрации и центрифугации (т.е. размер гидрозоля превышает размер поры, составляющей 6,6 нм).

## Выводы

1. При исследовании растворимости в водной среде порошков без добавки и с 3 %-ной добавкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  было установлено, что в обоих случаях в области pH от 5,5–6,0 до 9,0 величина концентрации ионов иттрия соответствует нулевому значению (уровню шума), свидетельствующему об агрегативной устойчивости гидрозоля оксогидроксида иттрия. Частицы данного гидрозоля при pH > 7 коагулируют. При pH < 6 происходит равномерное увеличение концентрации ионов иттрия в исследуемых дисперсиях, что может быть вызвано постепенным растворением частиц дисперсионной фазы гидрозоля оксогидроксида иттрия, и при pH ~ 2 образуется истинный раствор.

2. Показано, что для дисперсии порошка, содержащего 3 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , минимальная концентрация ионов алюминия лежит в области pH = 7. В кислой среде (pH < 6) вместо гидроксида алюминия образуются его основные растворимые соли, а в щелочной (pH > 7) — амфотерный гидроксид алюминия растворяется с появлением алюминатов.

3. Измеренная изоэлектрическая точка при потенциометрическом титровании дисперсии порошка системы  $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—CeO}_2$  равна 4,2, а для

системы  $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—CeO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$  она соответствует 7.

4. Полученные результаты важны при подготовке дисперсий наночастиц для токсикологических исследований *in vitro* или *in vivo* и для объяснения биологических реакций, а также для оптимизации процесса шликерного формования, используемого при изготовлении керамических изделий сложной формы.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-08-01631 «Исследование влияния нанодисперсных легирующих добавок на свойства порошковых материалов, применяемых в охране окружающей среды, оценка влияния применяемых в технологическом процессе наноматериалов на объекты окружающей среды на протяжении всего жизненного цикла продукции и разработка стратегических подходов в обеспечении безопасности».*

## Литература

1. Chevalier J., Gremillard L. What future for zirconia as a biomaterial? // *Biomaterials*. 2006. Vol. 27. P. 535–543.
2. Chevalier J. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. P. 1245–1255.
3. Palmero P. Structural ceramic nanocomposites; a review of properties and powders' synthesis methods // *Nanomaterials*. 2015. Vol. 5. P. 656–696.
4. Antsiferova I.V. The potential risks of exposure of nano-dispersed metal and non-metallic powders on the environment and people // *World Appl. Sci. J.* 2013. Vol. 22 (special issue on techniques and technologies). P. 34–39.
5. Antsiferova I.V. Nanomaterials and potential environmental risks // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2011. Vol. 52. No. 1. P. 127–131.
6. Elsaesser A., Howard C.V. Toxicology of nanoparticles // *Adv. Drug Delivery Rev.* 2012. Vol. 64. P. 129–137.
7. Uliana De Simone, Elisa Roda, Cinzia Signorini, Teresa Cocchini. An integrated in vitro and in vivo testing approach to assess pulmonary toxicity of engineered cadmium-doped silica nanoparticles // *Am. J. Nanomater.* 2015. Vol. 3. No. 2. P. 40–56.
8. Shvedova A.A., Kisin E.R., Mercer R., Murray A.R., Johnson V.J., Potapovich A.I. Unusual inflammatory and fibrogenic pulmonary responses to single-wall carbon nanotubes in mice // *Am. J. Physiol. Lung Cell Mol. Physiol.* 2005. Vol. 298. No. 5. P. 698–708.
9. Warheit D.B., Laurence B.R., Reed K.L., Roach D.H., Reynolds A.M., Webb T.R. Comparative pulmonary toxicity assessment of single-wall carbon nanotubes in rats // *Toxicol. Sci.* 2004. Vol. 77. No. 1. P. 117–125.
10. Порозова С.Е., Макарова Е.Н., Кульметьева В.Б. Влияние малых добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на свойства керамики системы  $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—CeO}_2$  // *Изв. Самар. науч. центра РАН*. 2015. Т. 17. No. 2 (4). С. 874–880.

11. Makarova E., Antsiferova I., Antsiferov V., Suzdaleva G., Nagibina N., Esaulova I. Study of agglomeration process of nanocrystalline powder  $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$  in aqueous media by means of dynamic light scattering technique // Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci. 2016. Vol. 7. No. 2. P. 1553—1562.
12. Makarova E.N., Antsiferova I.V. Factors influencing the stability of aqueous dispersions of nanocrystalline systems  $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$  optionally modified with  $Al_2O_3$ . Preparing for the future in-vivo studies // Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci. 2016. Vol. 7. No. 1. P. 1086—1098.
13. Белова И.А., Саркисян И.С., Попова И.В. Киенская К.И. Влияние нитрата натрия на агрегацию частиц в гидрозольях оксигидроксида иттрия // Успехи в химии и хим. технологии. 2008. Т. 22. No. 3 (83). С. 68—72.
14. Школьников Е.В. Растворимость и амфотерность оксидов и гидроксидов IIIВ группы в водных средах // Изв. Санкт-Петербург. гос. лесотехн. академии. 2015. Вып. 210. С. 156—164.
15. Экоян Е.З., Белова И.А., Жилина О.В. Синтез и некоторые коллоидно-химические свойства гидрозоль, полученных из нитрата иттрия // Успехи в химии и хим. технологии. 2014. Т. 23. No. 2. С. 131—133.
16. Белова И.А., Киенская К.И., Назаров В.В. Получение гидрозоля оксигидроксида иттрия и исследование его коллоидных свойств // Успехи в химии и хим. технологии. 2007. Т. 21. No. 3 (71). С. 36—40.
17. Ростокина Е.Е. Получение особо чистых ультрадисперсных порошков алюмоиттриевого граната золь-гель методом: Автореф. дис. ... канд. хим. наук // Н. Новгород: НГУ, 2015.
8. Shvedova A.A., Kisin E.R., Mercer R., Murray A.R., Johnson V.J., Potapovich A.I. Unusual inflammatory and fibrogenic pulmonary responses to single-wall carbon nanotubes in mice. *Am. J. Physiol. Lung Cell Mol. Physiol.* 2005. Vol. 298. No. 5. P. 698—708.
9. Warheit D.B., Laurence B.R., Reed K.L., Roach D.H., Reynolds A.M., Webb T.R. Comparative pulmonary toxicity assessment of single-wall carbon nanotubes in rats. *Toxicol. Sci.* 2004. Vol. 77. No. 1. P. 117—125.
10. Porozova S.E., Makarova E.N., Kul'met'eva V.B. Vliyanie malykh dobavok  $Al_2O_3$  na svoystva keramiki sistemy  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ . *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiiskoi akademii nauk.* 2015. Vol. 17. No. 2 (4). P. 874—880.
11. Makarova E., Antsiferova I., Antsiferov V., Suzdaleva G., Nagibina N., Esaulova I. Study of agglomeration process of nanocrystalline powder  $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$  in aqueous media by means of dynamic light scattering technique. *Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci.* 2016. Vol. 7. No. 2. P. 1553—1562.
12. Makarova E.N., Antsiferova I.V. Factors influencing the stability of aqueous dispersions of nanocrystalline systems  $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$  optionally modified with  $Al_2O_3$ . Preparing for the future in-vivo studies. *Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci.* 2016. Vol. 7. No. 1. P. 1086—1098.
13. Belova I.A., Sarkisyan I.S., Popova I.V. Kienskaya K.I. Vliyanie nitrata natriya na agregatsiyu chastits v gidrozolyakh oksogidroksida ittriya [Effect of sodium nitrite on the aggregation of particles in hydrosols oxyhydroxide yttrium]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2008. Vol. 22. No. 3 (83). P. 68—72.
14. Shkol'nikov E.V. Rastvorimost' i amfoternost' oksidov i gidroksidov IIIВ gruppy v vodnykh sredakh [Solubility and amphoteric oxides and hydroxides of Group IIIВ in aqueous media]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoi gosudarstvennoi lesotekhnicheskoi akademii.* 2015. Vol. 210. P. 156—164.
15. Ekonyan E.Z., Belova I.A., Zhilina O.V. Sintez i nekotorye kolloidno-khimicheskie svoystva gidrozolei, poluchennykh iz nitrata ittriya [Synthesis and chemical properties of colloidal hydrosols obtained from yttrium nitrate]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2014. Vol. 23. No. 2. P. 131—133.
16. Belova I.A., Kienskaya K.I., Nazarov V.V. Poluchenie gidrozolya oksogidroksida ittriya i issledovanie ego kolloidnykh svoystv [Obtaining the hydrosol oxyhydroxide yttrium and investigation of its colloidal properties]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2007. Vol. 21. No. 3(71). P. 36—40.
17. Rostokina E.E. Poluchenie osobo chistyykh ul'tradispersnykh poroshkov alyumoittriyevoogo granata zol'-gel' metodom [Obtaining of highly pure ultrafine powders of yttrium aluminum garnet by sol-gel method]: Abstract of the dissertation of PhD (Chem.). Nizhnii Novgorod: NGU, 2015.

## References

1. Chevalier J., Gremillard L. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials.* 2006. Vol. 27. P. 535—543.
2. Chevalier J. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. P. 1245—1255.
3. Palmero P. Structural ceramic nanocomposites; a review of properties and powders' synthesis methods. *Nanomaterials.* 2015. Vol. 5. P. 656—696.
4. Antsiferova I.V. The potential risks of exposure of nanodispersed metal and non-metallic powders on the environment and people. *World Appl. Sci. J.* 2013. Vol. 22 (special issue on techniques and technologies). P. 34—39.
5. Antsiferova I.V. Nanomaterials and potential environmental risks. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2011. Vol. 52. No. 1. P. 127—131.
6. Elsaesser A., Howard C.V. Toxicology of nanoparticles. *Adv. Drug Delivery Rev.* 2012. Vol. 64. P. 129—137.
7. Uliana De Simone, Elisa Roda, Cinzia Signorini, Teresa Cocchini. An integrated in vitro and in vivo testing approach to assess pulmonary toxicity of engineered cadmium-doped