

Состав и строение поверхности высокопористых материалов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия

© 2016 г. С.Е. Порозова, А.А. Сметкин, И.В. Солнышков

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 19.06.16 г., доработана 01.07.16 г., подписана в печать 04.07.16 г.

Методом дублирования полимерной матрицы получены высокопористые проницаемые материалы из нанопорошков диоксида циркония, стабилизированного 2, 3 и 7 мол.% оксида иттрия. Показано, что поверхность образцов имеет сложный рельеф, образованный спеченными агломератами порошков, полученными в результате агломерационной обработки. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что фазовый состав поверхности материалов идентичен фазовому составу исходных нанопорошков и во всех исследованных случаях представлен только тетрагональной модификацией. Показано, что при нанесении никеля (активного каталитического компонента) из растворов нитрата никеля или осаждением металлического никеля на поверхностях ZrO_2 , стабилизированного 3 мол.% Y_2O_3 , появляется моноклинная модификация. На поверхности высокопористых образцов из ZrO_2 , стабилизированного 2 и 7 мол.% Y_2O_3 , идентифицируется только тетрагональная модификация. С помощью операции разложения пиков зафиксирован сдвиг интегральной интенсивности пиков в сторону линий, характерных для моноклинной модификации.

Ключевые слова: диоксид циркония, оксид иттрия, поверхность, фазовый состав, тетрагональная модификация, моноклинная модификация, КР-спектры, никель.

Порозова С.Е. – докт. техн. наук, профессор кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29), ст. науч. сотр. Научного центра порошкового материаловедения (НЦПМ) ПНИПУ (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6). Тел.: (342) 239-11-27. E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.

Сметкин А.А. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры ПНИПУ, ст. науч. сотр. НЦПМ. E-mail: solid@pm.pstu.ac.ru.

Солнышков И.В. – аспирант той же кафедры ПНИПУ, мл. науч. сотр. НЦПМ. E-mail: arshava59@mail.ru.

Для цитирования: Порозова С.Е., Сметкин А.А., Солнышков И.В. Состав и строение поверхности высокопористых материалов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 4. С. 68–75. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-68-75.

Porozova S.E., Smetkin A.A., Solnyshkov I.V.

Composition and structure of the surface of highly porous materials based on zirconia stabilized with yttria

Highly porous permeable materials were obtained from zirconia nanopowders stabilized with 2, 3 and 7 mol.% of yttria by duplicating the polymer matrix. It was found that samples feature a complex surface relief formed by sintered powder agglomerates obtained as a result of sintering treatment. Raman spectroscopy showed that the phase composition of material surfaces is identical to the phase composition of initial nanopowders and was only presented by the tetragonal modification in all the reviewed cases. The study demonstrated that the application of nickel (active catalytic component) from nickel nitrate solutions or by metallic nickel deposition on the surface of ZrO_2 stabilized with 3 mol.% of Y_2O_3 led to a monoclinic modification. Only tetragonal modification was identified on the surface of highly porous ZrO_2 samples stabilized with 2 and 7 mol.% of Y_2O_3 . The peak decomposition procedure recorded a shift in the integrated intensity of peaks towards the lines typical for monoclinic modification.

Keywords: zirconia, yttria, surface, phase composition, tetragonal modification, monoclinic modification, Raman spectra, nickel.

Porozova S.E. – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of materials, technology and design of machines, Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomol'skii pr., 29), senior researcher of the Centre of powder material science of PNRPU (614013, Russia, Perm, Professora Pozdeeva str., 6). E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.

Smetkin A.A. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of materials, technology and design of machines, PNRPU, senior researcher of the Centre of powder material science of PNRPU. E-mail: solid@pm.pstu.ac.ru.

Solnyshkov I.V. – postgraduate student, Department of materials, technology and design of machines, PNRPU, senior researcher of the Centre of powder material science of PNRPU. E-mail: arshava59@mail.ru.

Citation: Porozova S.E., Smetkin A.A., Solnyshkov I.V. Sostav i stroenie poverkhnosti vysokoporistykh materialov na osnove dioksida tsirkoniya, stabilizirovannogo oksidom ittriya. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 4. С. 68–75. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-68-75.

Введение

Пористые проницаемые керамические материалы широко используются в различных отраслях человеческой деятельности от аэрокосмической индустрии до медицины и пищевой промышленности [1–5]. Способов получения их достаточно много: копирование синтетических и природных шаблонов, темплатный метод, метод вспенивания и др. [1, 4, 5].

Материалы с открытой пористостью свыше 80 % и уникальными теплофизическими и аэродинамическими характеристиками часто получают методом дублирования полимерной матрицы (копирования синтетического шаблона). Несмотря на то, что первые упоминания о нем в США и Великобритании относятся к началу 60-х годов XX в. [6], он актуален и в настоящее время [7, 8]. Как известно, для реализации этого метода суспензия должна быть тиксотропной, что обеспечивается при размере частиц 1–10 мкм [9, 10]. Температуру спекания керамических материалов в большинстве случаев снижают введением легкоплавких добавок, приводящим к появлению жидкой фазы при спекании и формированию гладкой поверхности перемычек. Обычно поверхность спеченного материала представляет собой копию поверхности выгоревшей органической матрицы (рис. 1).

Дисперсные керамические порошки, применяемые для получения тиксотропных шликеров, характеризуются удельной поверхностью ($S_{уд}$) до 20 м²/г. У высокопористых материалов с сетчато-ячеистым каркасом на начальных стадиях спекания $S_{уд} \sim 5 \div 10$ м²/г. Однако в результате процессов, происходящих при спекании, формируется конфигурация поверхности, определяемая условием минимума свободной энергии, что проявляется в резком снижении $S_{уд}$ до 0,1–0,5 м²/г [10]. В дальнейшем, например при использовании материала в качестве носителя каталитических композиций, часто требуется дополнительное развитие поверхности [11, 12].

Перспективным носителем катализаторов различных процессов, обладающим нередко и собственной каталитической активностью, является диоксид циркония с различными стабилизирующими добавками [13, 14]. Однако температура спекания порошков микронных размеров обычно составляет $(0,7 \div 0,8)T_{плавл.}$. Добавки же легкоплавких компонентов существенно меняют свойства поверхности высокопористого диоксида циркония.

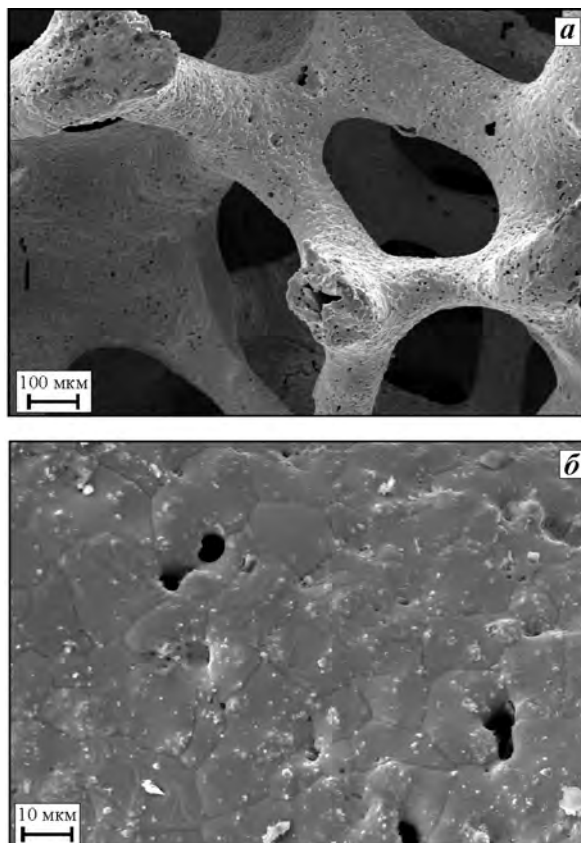


Рис. 1. СЭМ-изображения высокопористого материала с сетчато-ячеистым каркасом
а – общий вид ($\times 100$); б – поверхность перемычки ($\times 1000$)

Цель работы — исследование фазового состава и строения поверхности высокопористых проницаемых материалов из нанопорошков ZrO_2 , стабилизированных Y_2O_3 .

Методики исследований

Для создания высокопористых материалов синтезировали порошки системы $ZrO_2-Y_2O_3$ (содержание Y_2O_3 — 2, 3 и 7 мол.%), которые получали в лабораторных условиях в Научном центре порошкового материаловедения Пермского национального исследовательского политехнического университета. Их синтез осуществляли из водно-этанольных растворов солей циркония и иттрия с добавкой поливинилового спирта обратным осаждением аммиаком [15] с последующей термической обработкой коагулятов. Готовые порошки (согласно КР-спектроскопии — все тетрагональной модификации [16]) имели $S_{уд} = 60 \div 77$ м²/г, рассчитанный размер частиц составлял 13–16 нм. Пористые проницаемые материалы по-

лучали методом дублирования полимерной матрицы. Спекание проводили при $t = 1400 \div 1450$ °С на воздухе с изотермической выдержкой 2 ч.

Удельную поверхность порошков и пористых материалов определяли методом тепловой десорбции азота на приборе СОРБИ 4.1 (ЗАО «МЕТА», г. Новосибирск).

Реологические характеристики шликеров изучали на ротационном вискозиметре «Rheotest RN4.1» (Германия).

Фазовый состав поверхности полученных материалов исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии) — КР-спектры получали на многофункциональном спектрометре «Senterra» («Bruker», США) при длине волны излучающего лазера 532 нм.

Микроструктуру изломов и микрошлифов изучали с помощью сканирующих электронных микроскопов — автоэмиссионного «Ultra 55» («Carl Zeiss», Германия) и настольного «Phenom» («Phenom-World B.V.», Нидерланды).

Результаты и их обсуждение

Полученные нанопорошки ZrO_2 не могут быть использованы для непосредственного изготовления высокопористых проницаемых материалов методом дублирования полимерной матрицы, поскольку шликер на их основе отличается очень высоким содержанием дисперсионной среды и не обладает тиксотропными свойствами. Вместе с тем известно, что нанопорошки керамических материалов всегда в той или иной степени агломерированы. Зачастую агломераты образуются уже в процессе синтеза порошков, например при распылительной сушке [17].

Механохимическая активация (МА) порошков при осуществлении ряда условий также может привести к формированию агломератов [18]. Активацию проводили в водной среде с добавкой 0,5 мас.% поливинилового спирта при массовом соотношении шаров, порошка и раствора как 2 : 1 : 1. Порошки обрабатывали в течение 0,5–2,0 ч в планетарной мельнице САНД в халцедоновых барабанах с халцедоновыми мелющими телами при скорости вращения 160 об/мин. Варьированием времени МА ($\tau_{МА}$) изменяли размеры и прочность агломератов частиц, сохранявших в большинстве случаев осколочную форму. После МА-обработки $S_{уд} = 42 \div 46$ м²/г, а размеры агломератов, по данным

сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), составили в среднем 3 мкм ($\tau_{МА} = 0,5$ ч) и 10–20 мкм ($\tau_{МА} = 1$ ч). При большей длительности активации размеры агломератов вновь уменьшаются, однако при этом возрастает опасность загрязнения порошка материалом мелющих шаров и футеровки.

Приготовленный из МА-обработанных в течение 0,5–1,0 ч порошков шликер представлял собой тиксотропную суспензию с пластической вязкостью 1,2–2,5 Па·с, что позволило получить высокопористые заготовки из порошков с различным содержанием стабилизирующей добавки. Спекание образцов проводили на воздухе при $t = 1400 \div 1450$ °С с изотермической выдержкой 2 ч. Готовые материалы имели $S_{уд} = 1 \div 2$ м²/г, что в 5–10 раз больше удельной поверхности полученных ранее высокопористых материалов на основе кварцевого стекла, ультрафарфора, кордиерита и т.д. [10].

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения поверхности перемычек высокопористого материала из диоксида циркония с 3 мол.% оксида иттрия,

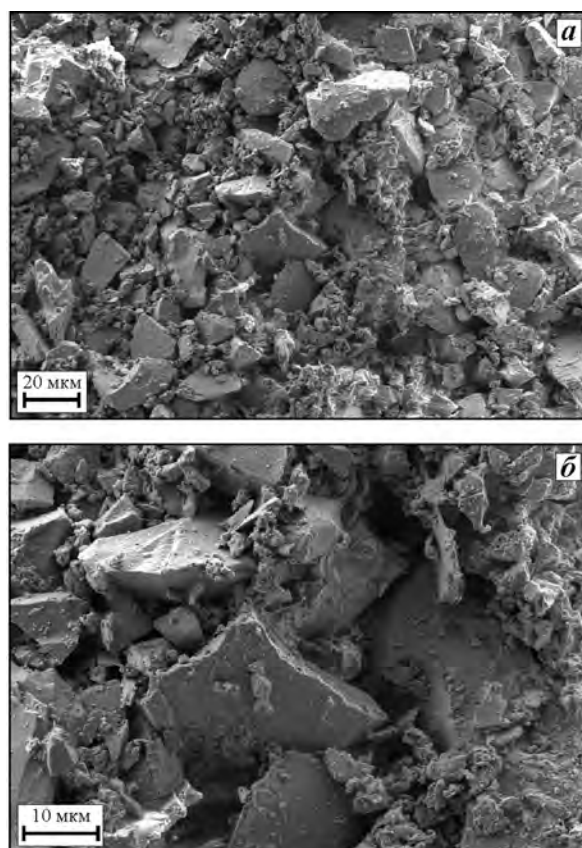


Рис. 2. СЭМ-изображения перемычки материала Увеличение – 554 \times (а) и 1500 \times (б)

прошедшего агломерационную обработку в течение 1 ч. Поверхность полученного материала существенно отличается от обычной поверхности материалов этого типа. При «мягком» воздействии в процессе получения шликера агломераты не разрушаются. Поверхность имеет сложный рельеф, характерный для спеченных в отсутствие жидкой фазы материалов.

Фазовый состав поверхности изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Моноклинная, тетрагональная и кубическая фазы в поликристаллическом диоксиде циркония хорошо идентифицируются в интервале $\nu = 100\div 1000 \text{ см}^{-1}$ различием моноклинного диполя (пики 181 и 192 см^{-1}), тетрагональных пиков (148 и 264 см^{-1}) и кубического пика (620 см^{-1}) [19]. Часто наблюдаемый сдвиг положения пиков объясняют наличием структурной неоднородности материала.

Спектры всех полученных материалов могут быть отнесены к тетрагональной модификации. Обработку фрагментов спектров проводили с использованием пакета программ OPUS-65 для сбора и обработки данных на Фурье-спектрометрах. Разложение контура осуществляли по методу Левенберга—Марквардта аппроксимацией функцией Лорентца (рис. 3).

Результаты обработки спектров приведены в табл. 1. Различие в содержании стабилизирующей добавки особенно хорошо может быть зафиксировано в интервале волновых чисел $550\text{—}650 \text{ см}^{-1}$. Так, появление кубической модификации определяется по наличию выраженного пика 627 см^{-1} и

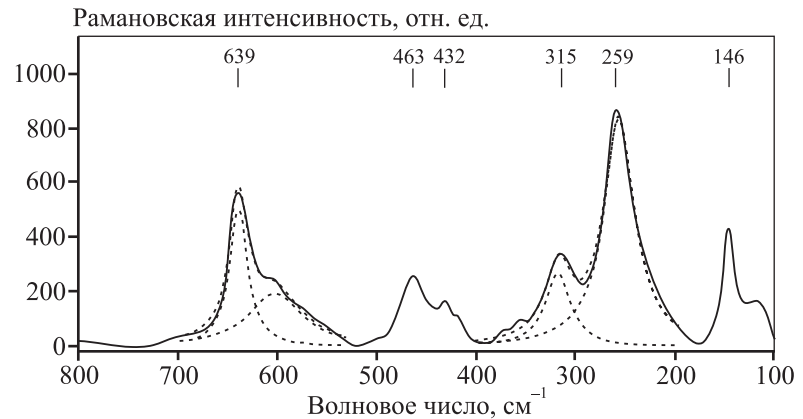


Рис. 3. КР-спектр поверхности перемычки высокопористого ZrO_2 , стабилизированного 2 мол.% Y_2O_3

Штриховыми линиями обозначены результаты обработки фрагментов спектра

существенному снижению интенсивности тетрагонального пика $637\text{—}641 \text{ см}^{-1}$. При этом появление моноклинной модификации на поверхности пористого материала не отмечено.

Проведенные в дальнейшем исследования поверхности материалов из порошков с содержанием оксида иттрия в интервале 3—5 мол.% показали, что при таком количестве стабилизирующей добавки на поверхности материала фиксируется образование моноклинной модификации. В случае 5 мол.% Y_2O_3 моноклинная фаза становится преобладающей. По-видимому, это связано с наличием нескольких разновидностей тетрагональной модификации в материалах на основе частично стабилизированного диоксида циркония. На поверхности же материалов, содержащих 2, 3 и 7 мол.% Y_2O_3 , отмечена только тетрагональная модификация.

Исследовано изменение фазового состава поверхности при нанесении никеля пропиткой солевыми растворами и осаждением металлического никеля.

Предварительно обработанные в растворе фос-

Таблица 1. Результаты обработки КР-спектров поверхности ZrO_2

Содержание Y_2O_3 , мол. %	Волновое число, см^{-1}	Интегральная интенсивность		Волновое число, см^{-1}	Интегральная интенсивность	
		отн. ед.	%		отн. ед.	%
2	257	49507	79	602	19975	53
	318	13029	21	639	17522	47
3	259	19975	80	602	53889	42
	320	17522	21	641	74678	58
7	256	43181	84	610	17549	46
	314	8244	16	627	13185	34
				637	7536	20

Таблица 2. Результаты обработки КР-спектров поверхности ZrO_2 с активным покрытием, нанесенным из раствора нитрата никеля

Содержание Y_2O_3 , мол. %	Волновое число, cm^{-1}	Интегральная интенсивность		Волновое число, cm^{-1}	Интегральная интенсивность	
		отн. ед.	%		отн. ед.	%
2	234	11894	40	611	49881	39
	259	136114	48	641	78206	61
	322	34910	12			
7	253	204930	84	574	74168	31
	316	39124	16	612	88378	37
				632	73646	32

форной кислоты с $pH = 1$, тщательно промытые дистиллированной водой и высушенные образцы пропитывали 0,5 М раствором нитрата никеля. Удаляли избыток раствора и проводили термообработку при $t = 800$ °С. Привес массы образцов составил 1,2–1,6 %. На рис. 4 представлены КР-спектры поверхности перемычек пористых материалов из порошков с содержанием 2 и 3 мол.% оксида иттрия с нанесенным активным покрытием. Наличие спектров с высокой интенсивностью указывает на отсутствие сплошного покрытия или на наличие очень тонкого слоя покрытия. Состав поверхности одного из образцов (см. рис. 4, а) практически не отличается от материала без нанесения (см. рис. 3).

Изменения формы и интенсивности пиков (табл. 2), по-видимому, связаны с наличием реакций поверхности с активными оксидными формами никеля, образующимися в процессе термообработки. Существенные изменения — появление интенсивных линий моноклинной фазы — отмечены у образца из порошка, стабилизированного 3 мол.% Y_2O_3 . Содержание моноклинной фазы рассчитано по следующей формуле [20]:

$$f_m = [I_m^{181} + I_m^{192}] / [k(I_t^{148} + I_t^{264}) + I_m^{181} + I_m^{192}],$$

где верхние индексы относятся к комбинационному смещению характеристических пиков, а нижние — показывают принадлежность пика соответственно к моноклинной или тетрагональной фазе. Коэффициент $k = 0,97$. Содержание моноклинной модификации составило 88 %.

Никелирование поверхности образцов проводили при комнатной температуре из раствора сернокислого никеля введением раствора гипофосфита натрия [21]. Нанесение осуществляли при одинаковых условиях на образцы одинакового размера. Равномерность осаждения никеля легко зафиксировать по изменению окраски. Белые образцы приобретают темно-серый оттенок. На рис. 5 приведен снимок части перемычки материала с нанесенным слоем никеля, полученный при съемке микрошлифа с помощью оптического микроскопа МЕТАМ-ЛВ (ОАО «ЛОМО», г. Санкт-Петербург) при 50-кратном увеличении. Слой

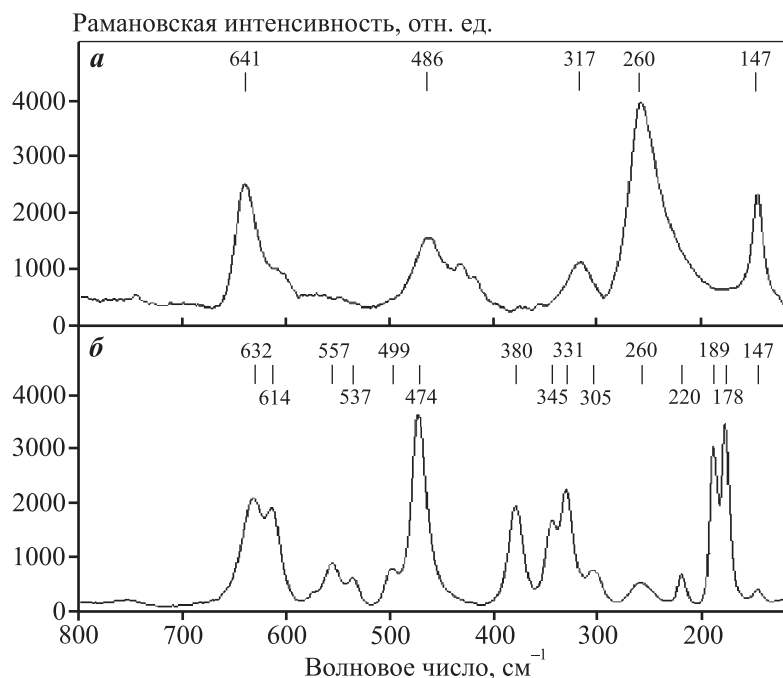


Рис. 4. КР-спектры поверхности перемычек высокопористого ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 с нанесенным активным покрытием Y_2O_3 , мол. %: а – 2, б – 3

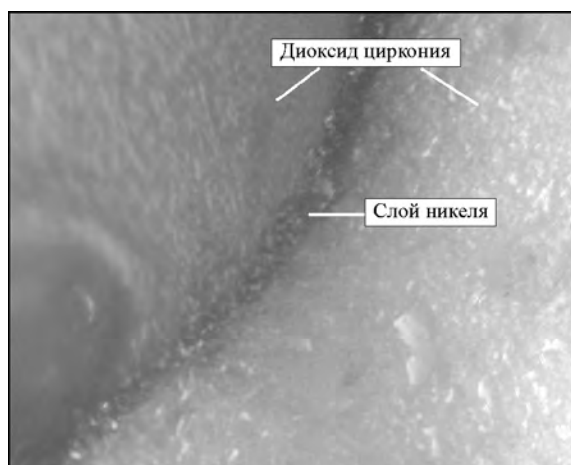


Рис. 5. Фрагмент поверхности перемычки ZrO_2 с нанесенным слоем металлического никеля ($\times 50$)

равномерно расположен на поверхности и не имеет ярко выраженных разрывов. Увеличение массы образцов составило 7–9 %.

Фазовый состав поверхности исследовали методом КР-спектроскопии. Интенсивность спектров образцов из порошка с 2 и 7 мол.% Y_2O_3 очень мала (примерно на порядок меньше, чем у образцов с 3 мол.% Y_2O_3), что свидетельствует о достаточно равномерном нанесении никеля в этих случаях. Образование каких-либо новых кристаллических соединений не зафиксировано. Идентифицируется только тетрагональная модификация. На поверхности ZrO_2 , стабилизированного 3 мол.% Y_2O_3 , отмечено появление моноклинной модификации, содержание которой составило 39 %.

Таким образом, при нанесении никеля пропиткой солевыми растворами или осаждением металлического никеля на поверхности ZrO_2 , стабилизированного 3 мол.% Y_2O_3 , формируется моноклинная модификация в количестве 88 и 39 % соответственно. На поверхности высокопористых образцов из ZrO_2 , стабилизированного 2 и 7 мол.% Y_2O_3 , идентифицируется только тетрагональная модификация вне зависимости от количества и метода нанесения активного каталитического слоя никеля. При этом форма пиков в интервале волновых чисел $250\text{--}350\text{ см}^{-1}$ (колебательные моды связей $Zr\text{--}Zr$ и $Zr\text{--}O$) и особенно в диапазоне $600\text{--}650\text{ см}^{-1}$ (колебательные моды связей $O\text{--}O$) [22] изменяется. С помощью операции разложения пиков зафиксирован сдвиг интегральной интенсивности пиков в сторону линий, характерных для моноклинной модификации.

Заключение

С использованием агломерационной обработки нанопорошков диоксида циркония, стабилизированного 2, 3 и 7 мол.% оксида иттрия, получены высокопористые проницаемые материалы методом дублирования полимерной матрицы. Показано, что поверхность образцов имеет сложный рельеф, образованный спеченными агломератами.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния исследован фазовый состав поверхности. Установлено, что он идентичен фазовому составу исходных нанопорошков и во всех исследованных случаях представлен только тетрагональной модификацией.

Показано, что при нанесении никеля (активного каталитического компонента) из растворов нитрата никеля или осаждением металлического никеля на поверхностях ZrO_2 , стабилизированного 3 мол.% Y_2O_3 , появляется моноклинная модификация. На поверхности высокопористых образцов из ZrO_2 , стабилизированного 2 и 7 мол.% Y_2O_3 , идентифицируется только тетрагональная модификация.

Литература

1. Studart André R., Gonzenbach Urs T., Tervoort Elena, Gauckler Ludwig J. Processing routes to macroporous ceramics: A review // J. Am. Ceram. Soc. 2006. Vol. 89. No. 6. P. 1771–1789. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x.
2. Пояснительная записка к дорожной карте «Нанотехнологии и наноматериалы для развития атомного энергопромышленного комплекса». URL: <http://www.rusnano.com/investment/roadmap/atom> (дата обращения: 30.07.2015).
3. Sufizar Ahmad, Marziana Abdoll Latif, Hariati Taib, Ahmad Fauzi Ismail. Short review: Ceramic foam fabrication techniques for wastewater treatment application // Adv. Mater. Res. 2013. Vol. 795. P. 5–8. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.795.5.
4. Colombo P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics // Philos. Trans. Royal Soc. A. 2006. Vol. 364. P. 109–124. DOI:10.1098/rsta.2005.1683.
5. Valdevit Lorenzo, Jacobsen Alan J., Greer Julia R., Carter William B. Protocols for the optimal design of multifunctional cellular structures: From hypersonics to micro-architected materials // J. Am. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94. P. 15–34. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04599.x.
6. Schwartzwalder Karl, Somers Arthur V. Method of making porous ceramic articles: Pat. 3090094 (USA). 1963.

7. *Vakifahmetoglu C., Menapace I., Hirsch A., Biasetto L., Hauser R., Riedel R., Colombo P.* Highly porous macro- and micro-cellular ceramics from a polysilazane precursor // *Ceram. Int.* 2009. Vol. 35. P. 3281–3290. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.05.022.
8. *Sister V.G., Ivannikova E.M., Semin M.A., Egorov A.A.* Preparation of highly porous cellular glass materials in the field of pyroxene crystallization // *Chem. Pet. Eng.* 2011. Vol. 46. No. 9–10. P. 631–633. DOI: 10.1007/s10556-011-9386-1.
9. *Добровольский А.Г.* Шликерное литье. М.: Металлургия, 1977.
10. Высокопористые проницаемые материалы / Науч. ред. В.Н. Анциферов. Екатеринбург, УрО РАН, 2002.
11. *Sifontes A.B., Urbina M., Fajardo F., Melo L., Garcia L., Mediavilla M., Carrión N., Brito J.L., Hernández P., Solano R., Melas G., Quintero A.* Preparation of γ -alumina foams of high surface area employing the polyuretane sponge replica method // *Latin Am. Appl. Res.* 2010. Vol. 40. No. 2. P. 185–191.
12. *Анциферов В.Н., Макаров А.М., Остроушко А.А.* Высокопористые проницаемые ячеистые материалы — перспективные носители катализаторов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006.
13. *Labaki M., Lamontier J.-F., Siffert S., Zhilinskaya E.A., Aboukais A.* Total oxidation of propene and toluene on copper/yttrium doped zirconia // *Kinet. Catal.* 2004. Vol. 45. No. 2. P. 227–233. DOI: 10.1023/B:KICA.0000023796.52228.44.
14. *Ayastuy J.L., Gurbani A., González-Marcos M.P., Gutiérrez-Ortiz M.A.* Selective CO oxidation in H₂ streams on CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: Correlation between activity and low temperature reducibility // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2012. Vol. 37. Iss. 2. P. 1993–2006. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.178
15. *Antsiferov V.N., Porozova S.E., Kul'met'eva V.B.* Effect of water soluble polymer additives on the phase composition and size of zirconia particles during precipitation from salt solutions // *Glass Phys. Chem.* 2012. Vol. 38. No. 3. P. 322–326. DOI: 10.1134/S1087659612030029.
16. *Porozova S.E., Solnyshkov I.V., Kul'met'eva V.B., Shokov V.O.* Features of ZrO₂–Y₂O₃ system nanopowders with a different Y₂O₃ content // *Refract. Ind. Ceram.* 2015. Vol. 56. No. 4. P. 333–336. DOI: 10.1007/s11148-015-9843-z.
17. *Galakhov A.V.* Agglomerates in nanopowders and ceramic technology // *Refract. Ind. Ceram.* 2009. Vol. 50. No. 5. P. 348–353. DOI: 10.1007/s11148-010-9212-x.
18. *Zigan'shin I.R., Porozova S.E., Karmanov V.I., Torsunov M.F., Hafizova R.M.* Change in the characteristics of the industrial powder of zirconium oxide and materials based on it by mechanochemical activation // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2010. Vol. 51. No. 4. P. 337–341. DOI: 10.3103/S1067821210040140.
19. *Ghosh A., Suri A.K., Pandey M., Thomas S., Mohan T.R.R., Rao B.T.* Nanocrystalline zirconia-yttria system — a Raman study // *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. P. 1170–1173. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.10.102.
20. *Liang Bo, Ding Chuanxian, Liao Hanlin, Coddet Christian.* Study on structural evolution of nanostructured 3 mol.% yttria stabilized zirconia coatings during low temperature ageing // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. Iss. 11. P. 2267–2273. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.01.002.
21. *Ямпольский А.М.* Меднение и никелирование / Под ред. М.П. Вячеславова. 4-е изд., перераб. и доп. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1977.
22. *Kumari Latha, Du G.H., Li W.Z., Vennila R. Selva, Saxena S.K., Wang D.Z.* Synthesis, microstructure and optical characterization of zirconium oxide nanostructures // *Ceram. Int.* 2009. Vol. 35 P. 2401–2408. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.02.007.

References

1. *Stuart André R., Gonzenbach Urs T., Tervoort Elena, Gauckler Ludwig J.* Processing routes to macroporous ceramics: A review. *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 89. No. 6. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x.
2. Poyasnitel'naya zapiska k dorozhnoi karte «Nanotekhnologii i nanomaterialy dlya razvitiya atomnogo energopromyshlennogo kompleksa» [Explanatory note to the road map «Annan's Nanotechnology and-rials for nuclear energy development»]. URL: <http://www.rusnano.com/investment/roadmap/atom> (accessed: 30.07.2015).
3. *Sufizar Ahmad, Marziana Abdoll Latif, Hariati Taib, Ahmad Fauzi Ismail.* Short review: Ceramic foam fabrication techniques for wastewater treatment application. *Adv. Mater. Res.* 2013. Vol. 795. P. 5–8. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.795.5.
4. *Colombo P.* Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. *Philos. Trans. Royal Soc. A.* 2006. Vol. 364. P. 109–124. DOI: 10.1098/rsta.2005.1683.
5. *Valdevit Lorenzo, Jacobsen Alan J., Greer Julia R., Carter William B.* Protocols for the optimal design of multi-functional cellular structures: From hypersonics to micro-architected materials. *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 94. P. 15–34. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04599.x.
6. *Schwartzwalder Karl, Somers Arthur V.* Method of making porous ceramic articles: Pat. 3090094 (USA). 1963.
7. *Vakifahmetoglu C., Menapace I., Hirsch A., Biasetto L., Hauser R., Riedel R., Colombo P.* Highly porous macro- and

- micro-cellular ceramics from a polysilazane precursor. *Ceram. Int.* 2009. Vol. 35. P. 3281—3290. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.05.022.
8. *Sister V.G., Ivannikova E.M., Semin M.A., Egorov A.A.* Preparation of highly porous cellular glass materials in the field of pyroxene crystallization. *Chem. Petr. Eng.* 2011. Vol. 46. No. 9—10. P. 631—633. DOI: 10.1007/s10556-011-9386-1.
 9. *Dobrovolskii A.G.* Shlikernoe lit'e [Slip casting]. Moscow: Metallurgiya, 1977.
 10. Vysokoporistye pronitsaemye materialy [Highly porous permeable materials]. Ed. V.N. Antsiferov. Ekaterinburg: UrO RAN, 2002.
 11. *Sifontes A.B., Urbina M., Fajardo F., Melo L., Garcia L., Mediavilla M., Carrión N., Brito J.L., Hernández P., Solano R., Melas G., Quintero A.* Preparation of γ -alumina foams of high surface area employing the polyurethane sponge replica method. *Latin Am. Appl. Res.* 2010. Vol. 40. No. 2. P. 185—191.
 12. *Antsiferov V.N., Makarov A.M., Ostroushko A.A.* Vysokoporistye pronitsaemye yacheistye materialy — perspektivnye nositeli katalizatorov [Highly porous permeable cellular materials — promising catalysts]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2006.
 13. *Labaki M., Lamonier J.-F., Siffert S., Zhilinskaya E.A., Aboukais A.* Total oxidation of propene and toluene on copper/yttrium doped zirconia. *Kinet. Catal.* 2004. Vol. 45. No. 2. P. 227—233. DOI: 10.1023/B:KI-CA.0000023796.52228.44.
 14. *Ayastuy J.L., Gurbani A., González-Marcos M.P., Gutiérrez-Ortiz M.A.* Selective CO oxidation in H_2 streams on $CuO/Ce_xZr_{1-x}O_2$ catalysts: Correlation between activity and low temperature reducibility. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2012. Vol. 37. Iss. 2. P. 1993—2006. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.178
 15. *Antsiferov V.N., Porozova S.E., Kul'met'eva V.B.* Effect of water soluble polymer additives on the phase composition and size of zirconia particles during precipitation from salt solutions. *Glass Phys. Chem.* 2012. Vol. 38. No. 3. P. 322—326. DOI: 10.1134/S1087659612030029.
 16. *Porozova S.E., Solnyshkov I.V., Kul'met'eva V.B., Shokov V.O.* Features of ZrO_2 — Y_2O_3 system nanopowders with a different Y_2O_3 content. *Refract. Ind. Ceram.* 2015. Vol. 56. No. 4. P. 333—336. DOI: 10.1007/s11148-015-9843-z.
 17. *Galakhov A.V.* Agglomerates in nanopowders and ceramic technology. *Refract. Ind. Ceram.* 2009. Vol. 50. No. 5. P. 348—353. DOI: 10.1007/s11148-010-9212-x.
 18. *Zigan'shin I.R., Porozova S.E., Karmanov V.I., Torsunov M.F., Hafizova R.M.* Change in the characteristics of the industrial powder of zirconium oxide and materials based on it by mechanochemical activation. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2010. Vol. 51. No. 4. P. 337—341. DOI: 10.3103/S1067821210040140.
 19. *Ghosh A., Suri A.K., Pandey M., Thomas S., Mohan T.R.R., Rao B.T.* Nanocrystalline zirconia-yttria system — a Raman study. *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. P. 1170—1173. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.10.102.
 20. *Liang Bo, Ding Chuanxian, Liao Hanlin, Coddet Christian.* Study on structural evolution of nanostructured 3 mol.% yttria stabilized zirconia coatings during low temperature ageing. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. Iss. 11. P. 2267—2273. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.01.002.
 21. *Yampolskii A.M.* Mednenie i nikelirovanie [The copper plating and nickel plating]. Ed. M.P. Vyacheslavov. Leningrad: Mashinostroenie. Leningradskoe otdelenie, 1977.
 22. *Kumari Latha, Du G.H., Li W.Z., Vennila R. Selva, Saxena S.K., Wang D.Z.* Synthesis, microstructure and optical characterization of zirconium oxide nanostructures. *Ceram. Int.* 2009. Vol. 35 P. 2401—2408. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.02.007.