

УДК 544.478.02+544.478.1+544.478.01+544.478.41+544.478.42

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА, СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2024 г. А. С. Федотов^{1, *}, Д. Ю. Грачев¹, Р. Д. Капустин²

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка Московской обл., 142432 Россия

*E-mail: alexey.fedotov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 22.10.2024 г.

После доработки 25.11.2024 г.

Принята к публикации 26.11.2024 г.

В настоящей статье подробно рассмотрена современная классификация пористых керамических материалов, а также приведены описания различных подходов к их изготовлению и практическому применению. Проиллюстрированы перспективные пути научного и технологического развития для решения поставленных задач. Обзор предназначен для широкого круга специалистов, работающих в области материаловедения, мембранного разделения и гетерогенного катализа.

DOI: 10.31857/S0028242124040031, EDN: MVQTSV

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ГДЭ – газодиффузионный электрод

КТР – коэффициент термического расширения

МТЭ – микробиологический топливный элемент

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПК – поликарбонат

ПКМ – пористые керамические материалы

ПММА – полиметилметакрилат

ППК – протон-проводящая керамика

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез

ТОТЭ – твердооксидные топливные элементы

ЭСФ – электростатический фильтр

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry (Международный союз теоретической и прикладной химии)

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время во всем мире ощутимо возрос интерес к пористым керамическим материалам (ПКМ), что связано с их уникальными физико-химическими свойствами. Важнейшие из них с точки зрения практического использования – механическая прочность и значительная устойчивость к высоким температурам и агрессивным химическим средам [1, 2]. Такое сочетание делает пористые керамические материалы незаменимыми при изготовлении износостойких изделий и термостабильных изоляторов, применении в фильтрационных системах и гетерогенно-каталитических процессах (рис. 1).

К наиболее распространенным ПКМ относят оксиды Si, Al, Ti, Mg и Zr [3]. Определяю-

щую роль в свойствах ПКМ играет морфология их структуры, главным образом пористость, размер пор и их форма, пространственная организация, удельная поверхность, извилистость и протяженность каналов [4, 5]. Принципиальное влияние на формирование этих свойств оказывают природа, дисперсность и характеристики исходных компонентов в порошковой смеси, соотношение заполнителя и связующих (твердых и жидких), параметры компактирования, а также эволюция фазового состава в процессе синтеза при воздействии температур [6]. Как правило, для получения пор требуемого среднего размера, диаметр характерных частиц заполнителя в составе шихты должен отличаться в большую сторону приблизительно в 2–10 раз.

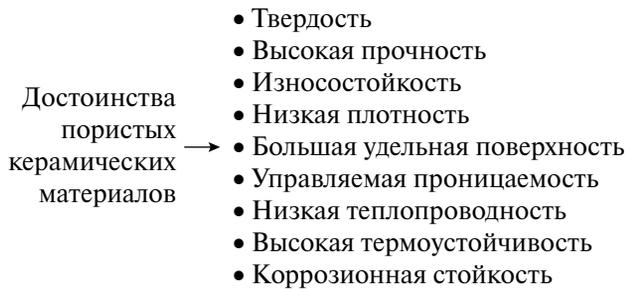


Рис. 1. Главные достоинства и основные свойства пористых керамических материалов.

Природная особенность керамических материалов состоит в том, что по сравнению с полимерами или металлами они содержат большее количество каналов с высокой извилистостью. При этом ПКМ выдерживают тепловые нагрузки до 2000°C, а также обладают высокой коррозионной стойкостью, что значительно расширяет их функциональные области применения [7–9]. Благодаря этому ПКМ сейчас широко используют в сфере энергетики и металлургии, экологии, биологии и медицины в составе различных очищающих фильтров, а также в химической промышленности в качестве носителей катализаторов [10–15].

1. ПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ИХ ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

1. Классификация пористых керамических материалов

Пористые керамические материалы не имеют общепринятой классификации, а подразделяются, главным образом, в соответствии с направлениями их практического использования. Но ввиду того, что основные свойства ПКМ все же сильно зависят от их структурных особенностей, можно попытаться провести систематизацию по ряду основных параметров (рис. 2) [6, 15]:

1. По природе происхождения материала ПКМ делятся на натуральные и искусственные. Свойства натуральных керамических материалов определяются их месторождением. Характеристики искусственных керамических материалов зависят от способа производства, поэтому их можно технологически контролировать [16].

2. По химическому составу структурообразующих компонентов ПКМ бывают силикатными, оксидными, алюмосиликатными и др. [16].

3. По характеру пористой структуры керамические материалы бывают волокнистыми, ячеистыми и гранулированными.

4. По пористости ПКМ делятся на: сверхвысокопористые — доля пористости более 75%, высокопористые — от 60 до 75% пор и материалы с умеренной пористостью — от 30 до 50%. При этом пористость бывает двух типов: закрытая и открытая [17]. Закрытые поры не сообщаются с окружающей средой [18]; открытые же поры, напротив, сообщаются с окружающей средой и делятся на сквозные и тупиковые. Сочетание (сумма) открытой и закрытой пористости называется общей пористостью.

5. По размеру пор ПКМ подразделяются на микропористые (менее 2 нм), мезопористые (от 2 до 50 нм) и макропористые (более 50 нм).

1.1. Способы направленного формирования пористости керамических материалов

На данный момент известны следующие способы управления (направленного формирования) параметрами керамических материалов (такими как пористость, размер пор, удельная поверхность, извилистость и др.) на стадии их приготовления:

1. Подбор компонентов формовочной смеси с фракцией гранул заполнителя требуемого размера и морфологии поверхности частиц, а также их соотношения.

2. Включение в формовочную смесь натуральных или синтетических наполнителей.

3. Введение в формовочную смесь специальных добавок с последующим их удалением путем выпаривания, сублимации, растворения и т.д.

4. Термическая обработка формовочной смеси с целью увеличения ее объема.

5. Механическая обработка формовочной смеси для насыщения воздухом керамической суспензии.

6. Пропитка полимерной ячеистой матрицы приготовленной керамической суспензией с ее последующим прессованием, сушкой и термической обработкой.

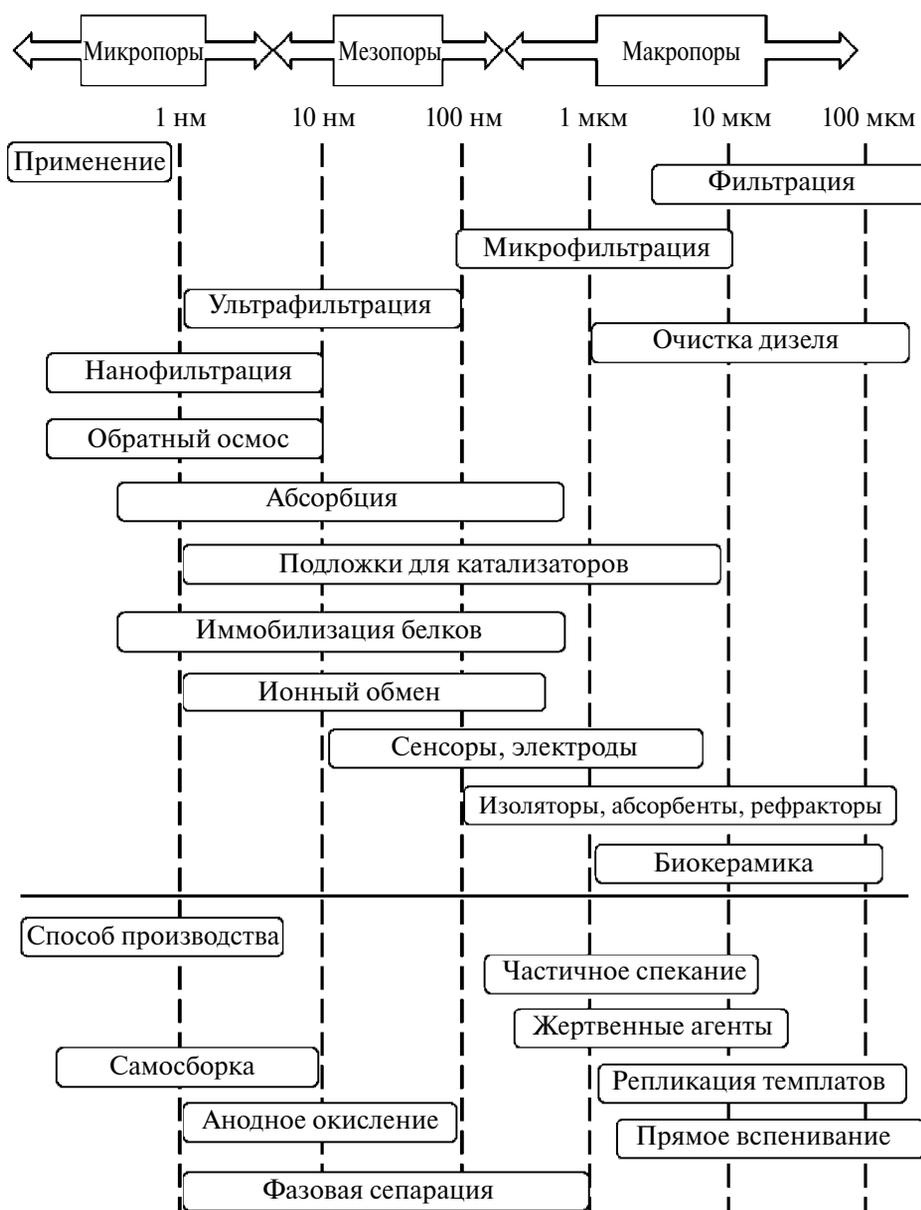


Рис. 2. Классификация пористых керамических материалов по размерам пор, областям применения и способам производства.

7. Добавление керамических волокон в формовочную смесь с ее последующей термической обработкой.

8. Формирование ячеистой структуры экструзией пластифицированной керамической смеси.

9. Осуществление фазовых превращений компонентов формовочной смеси в процессах термохимического синтеза пористых керамических

материалов в заданных условиях (температура, давление и др.).

2. Способы получения пористых керамических материалов

2.1. Введение порообразующих агентов

Порошки

Пористую структуру керамических материалов можно направленно формировать на стадии

их приготовления, в том числе с привлечением различных порообразующих агентов, которые изначально вводятся в формовочную смесь, а потом удаляются из синтезированного материала тем или иным способом. Количество вводимых порообразующих агентов оказывает значительное влияние на размер, объем, извилистость и распределение пор. Чем их содержание больше, тем больше выходная доля открытой пористости.

Так, например, выпаривание летучих порообразователей при высоких температурах позволяет получать ПКМ с высокоразвитой пористой структурой. С этой же целью в шихту можно добавлять углеродные порошки и волокна, отходы деревообработки, такие как древесная мука, опилки, различные виды углей, продукты коксования, шелуха злаков, горючие сланцы, пустотелые полимерные гранулы и др. [19–21]. Введение подобных выгорающих добавок приводит к значительному увеличению пористости материала. Однако при этом необходимо учитывать, что содержание этих добавок не должно быть слишком велико, дабы не допустить разрыхления структуры материала и потому потери им прочности. В то же время увеличение температуры спекания порошков приводит к уменьшению пористости и повышению плотности керамического материала, что, очевидно, увеличивает его прочность.

Примечательно, что в качестве порообразующих агентов могут выступать не только углеродистые вещества, но и неорганические соли. В силу тугоплавкости последних их извлечение из готового материала возможно только путем растворения.

Ввиду того, что керамический материал содержит как крупные поры, так и поры очень малых размеров, введение полимерных порошков не позволяет обеспечивать точный контроль

проницаемости конечного продукта. Схематическое представление процесса порообразования в ходе приготовления пористых керамических материалов показано на рис. 3 [22].

Пористый гидроксипатит получают с использованием таких порообразующих агентов, как олефины, нафталин и полиметилметакрилат (ПММА). В данном случае при подборе порообразователей важно иметь в виду, что с нагреванием коэффициент термического расширения (КТР) некоторых агентов может до 10 раз превышать КТР минерала гидроксипатита при температуре его термического разложения. Это означает, что дальнейшее увеличение КТР может привести к образованию большого количества трещин в керамическом материале и, как следствие, к уменьшению его прочности [23].

Однако в случае углеродных порошков их КТР приблизительно равен КТР гидроксипатита, в результате чего образуется гораздо меньшее количество трещин, что положительно сказывается на механической прочности синтезированного материала. Таким образом, пористый гидроксипатит, обладающий улучшенной спекаемостью и прочностью, получают включением в формовочную смесь порообразующих агентов на основе углерода и органического стекла. Для этого формовочную смесь готовят путем комбинирования связующих компонентов, порошков гидроксипатита, органического стекла, углеродных порошков и диспергаторов с их последующим измельчением в шаровой мельнице, сушкой, прессованием и изостатическим формованием. Как правило, порообразующие агенты имеют размер частиц в пределах 120–150 мкм, а их содержание по объему составляет около 30%. Диспергатором в данном случае, как правило, выступает фосфорорганика с температурой спекания около 1200°C. В качестве порообразующе-

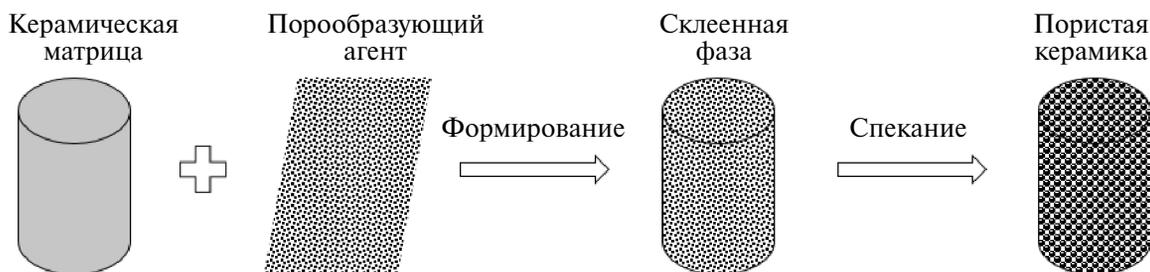


Рис. 3. Схематическое изображение процесса образования пористого керамического материала с применением порообразующего агента.

го агента используют ПММА. Готовый керамический материал обладает порами менее 200 мкм и пористостью менее 50%.

Суспензии

В качестве порообразующих агентов в керамические суспензии можно добавлять углеродные порошки или летучие органические вещества, которые в процессе спекания компакта либо выгорают, либо испаряются. Примером такого порообразующего агента является крахмал. На начальном этапе синтеза ПКМ крахмал замешивают с водной керамической суспензией. Далее полученным раствором заполняют форму, которую нагревают до температуры 50–70°C [24]. В этих условиях крахмал с поглощением воды набухает, а керамическая суспензия затвердевает. В результате получается конечный продукт, пористость и размер пор которого зависят от количества и размера частиц порошка крахмала. Данный метод имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными, а именно простоту исполнения, низкую стоимость и возможность эффективного контроля пористости материала на этапе его приготовления. Вместо крахмала в качестве порообразующего агента также можно рассматривать порошки, приготовленные из риса либо картофеля, или же их комбинацию.

К другим полезным свойствам крахмальных порошков относятся связывание, гелеобразование, уплотнение и способность к образованию мембран. Кроме того, крахмал не растворим в воде при температуре ниже 50°C, поэтому его можно использовать и в данных условиях без влияния эффекта набухания, укрупняющего поры в структуре синтезируемого материала. Данным способом производятся теплоизоляторы и фильтры, камеры сгорания, биокерамика и т.д.

2.2. Метод лиофильной сушки

Лиофильная сушка, также известная как лиофилизация, или криодессикация, — метод, суть которого заключается в удалении воды из керамической суспензии последовательным замораживанием, нагреванием и испарением при низком давлении. В результате получается компакт, спекание которого приводит к образованию ПКС с развитой структурой пор.

Процесс включает в себя три этапа. На этапе предварительной обработки производят концен-

трацию продукта, модификацию состава, уменьшение содержания растворителя или увеличение площади поверхности продукта. На втором этапе осуществляют замораживание материала до температуры ниже его тройной точки, чтобы обеспечить сублимацию без плавления кристаллов. Затем следует первичная сушка, в процессе которой давление в камере понижают до нескольких миллибар, и к материалу подводят количество тепла, необходимого для начала процесса возгонки. На этом этапе сублимируется до 95% воды. При повторной сушке повышают температуру для удаления остатков воды и понижают давление для стимулирования десорбции.

Важно отметить, что температуры заморозки и спекания оказывают непосредственное влияние на формирование структуры образующихся пор и их распределение по размерам. По сравнению с замораживанием растворов данный метод дает лучшие результаты, выражающиеся в малой усадке компакта, хорошей механической прочности готового продукта, широком диапазоне возможностей регулирования его пористости на стадии приготовления. Кроме того, данный подход весьма экологичен. Структура ПКМ, изготовленных методом лиофильной сушки, показана на рис. 4.

2.3. Пропитка пенопластов

Метод пропитки пенопластов запатентован в 1963 г. [25] и по настоящее время является одним из наиболее распространенных способов получения ПКМ с открытой пористой структурой.

В целях синтеза сначала готовят керамическую суспензию на основе керамических порошков, которой затем пропитывают пенопласты. Далее пропитанную матрицу обжигают, в результате чего получают пористый керамический материал. Помимо керамических суспензий также можно использовать и коллоидные растворы.

Схематическое изображение метода пропитки пенопластов приведено на рис. 5. Важное достоинство данного метода — получаемые при этом пористые керамические материалы обладают высокой долей открытой пористости, достигающей 70–95%, и, кроме того, этот способ относительно прост и малозатратен [26]. Отличительной особенностью метода пропитки пенопластов является то, что получаемая пористая структура продукта весьма схожа со структурой пенопласта.

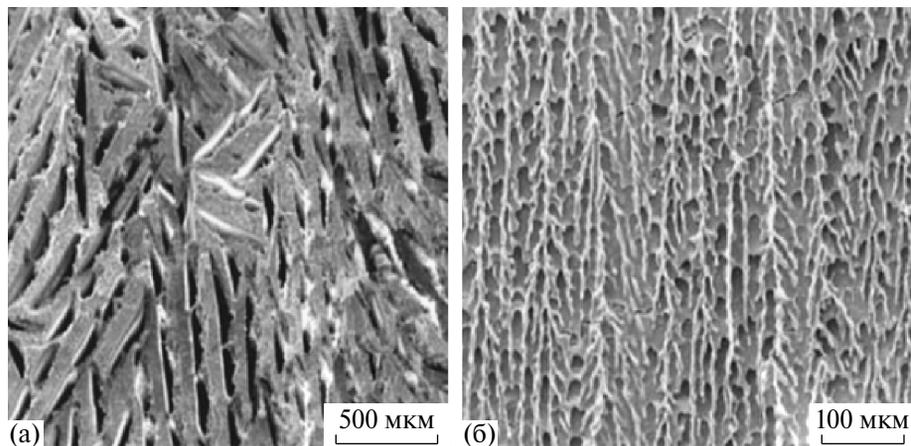


Рис. 4. Микроструктура пористых керамических материалов, полученных методом лиофильной сушки.

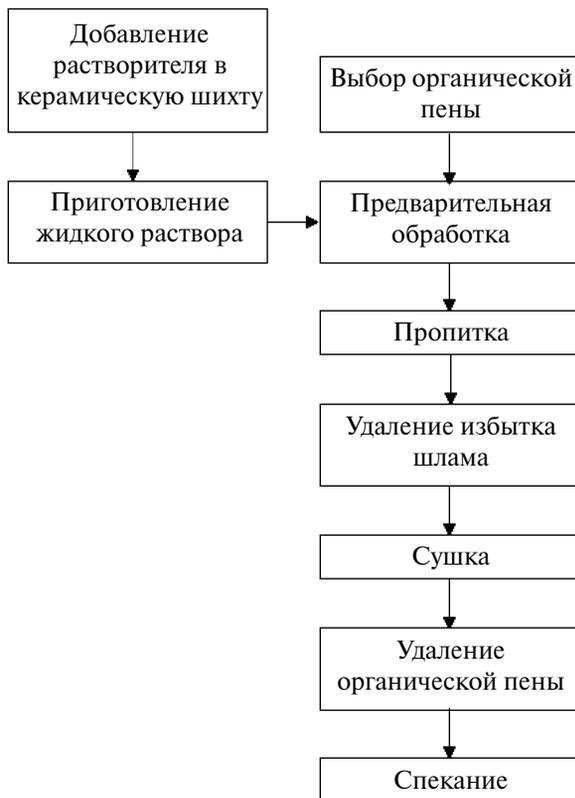


Рис. 5. Стадии получения пористых керамических материалов с использованием метода пропитки пенопластов.

Структура пенопластов и их характеристики определяют размер пор в готовом материале, толщину пористого слоя, скорость высыхания

суспензии, а также ее усадку в пенопластовых порах в процессе спекания.

Выбор формообразующих пенопластов и их предварительная обработка

Размер пор формообразующих пенопластов имеет принципиальное значение, поскольку ими определяются структурные характеристики получаемых керамических изделий [26]. Кроме того, пенопласты достаточно эластичны, а температура их испарения ниже температуры спекания керамической суспензии. Важнейшими характеристиками пенопластов являются:

- достаточная эластичность, что позволяет с легкостью удалять излишки пропиточной керамической суспензии;
- гидрофильный пористый материал с развитой сетью открытых каналов обеспечивает необходимую пропитку керамической суспензией;
- испарение при температуре ниже температуры спекания керамической суспензии позволяет избегать образования примесей в готовом изделии.

К пенопластам, обладающим перечисленными характеристиками, относятся полиуретан, целлюлоза, поливинилхлорид и т.д. [26, 27]. Морфология структуры кремнеземных керамических материалов с порами различных размеров, полученных пропиткой пенопластов, показана на рис. 6 [28].

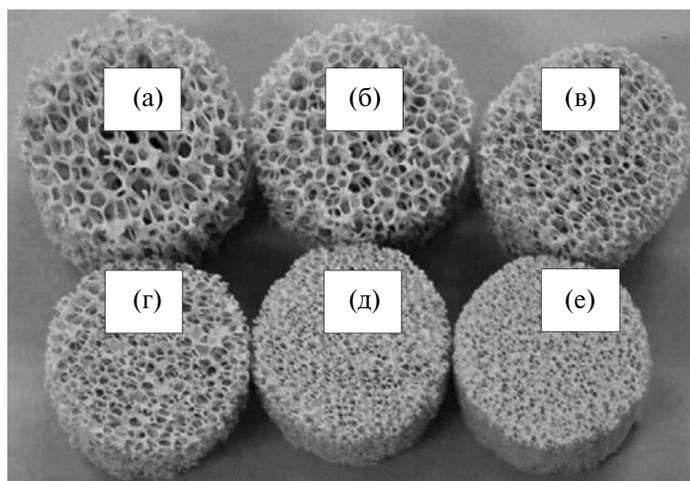


Рис. 6. Морфология пористого кремниевого керамического материала с различным диаметром пор и пористостью: (а) 5.7 мм / 78 об.%; (б) 5.3 мм / 77.8 об.%; (в) 4.4 мм / 77.3 об.%; (г) 3.2 мм / 76.2 об.%; (д) 2.4 мм / 74.9 об.%; (е) 2.2 мм / 74.6 об.%.

Приготовление керамических суспензий и пропитка ими пористых матриц

Подбор керамических порошков, жидких растворителей и добавок для приготовления суспензий — важный этап синтеза пористых материалов [26]. Как правило, в качестве растворителей используют воду и этанол, а из добавок — пластификаторы, поверхностно-активные вещества, связующие компоненты, антивспенивающие агенты и диспенсеры. При этом содержание твердой фазы в керамической суспензии должно быть максимально возможным. Это необходимо в целях контроля усадки сырца и предотвращения растрескивания продукта, которые могут произойти в процессе формования и сушки, а также для повышения содержания структурообразующего материала в формируемом объеме пенопласта. Концентрация твердой фазы в керамической суспензии может составлять от 50 до 70%, а растворителя — от 10 до 40% [26].

Использование связующих агентов повышает механическую прочность компакта в процессе сушки, а также защищает структуру спеченного материала от разрушения при удалении органических компонентов шихты. Связующие агенты бывают органическими и неорганическими. К распространенным органическим связующим относят поливиниловый спирт, а к неорганическим — силикаты калия и натрия, а также фосфаты, бораты и пр. Тип связующего агента влияет на свойства конечных продуктов.

Другим важным фактором является реология суспензии. Суспензия должна быть текучей и тиксотропной. Текучесть суспензии обеспечивает однородность пропитки пористой матрицы, а тиксотропность ускоряет процесс формования. После формования вязкость суспензии увеличивается, в то время как текучесть уменьшается. Благодаря хорошей адгезии керамическая суспензия закрепляется на стенках пористой матрицы и затвердевает.

Поверхностно-активные вещества также играют важную роль в процессе приготовления керамических суспензий. Если материал пенопласта обладает низкой смачиваемостью, в области его поперечного сечения вязкость суспензии будет повышенной. Это может вызвать растрескивание материала при его спекании и снизить прочность ПКМ. Избежать этого помогает использование ПАВ, увеличивающих адгезию [12].

Следующим этапом после приготовления керамической суспензии является пропитка ею пористой матрицы. При этом воздух, содержащийся во внутреннем объеме пенопластов, подлежит предварительному удалению; по завершении пропитки излишки суспензии из пенопласта удаляют [27]. Необходимо отметить, что в данном методе важную роль играет этап формования суспензии в объеме пенопласта.

Сушка и спекание компакта

По завершении экструзии керамической суспензии необходимо удалить ее избыток из пропитываемой формы и высушить полученный компакт, после чего можно приступать к спеканию. Содержание воды в сухом компакте не должно превышать 1%, в противном случае в процессе спекания ее пары вызовут образование микротрещин, что в результате приведет к снижению прочности готового материала.

Спекание сухого компакта осуществляют последовательно в два этапа. На первом этапе компакт медленно нагревают до умеренных температур с целью полного удаления пенопласта. А на втором, высокотемпературном этапе, при быстром нагревании, в результате разложения органических добавок выделяется большее количество газа, который разрыхляет структуру материала [26].

Как уже было сказано, прочность пористого керамического материала является весьма важным фактором. Она может быть повышена путем увеличения концентрации керамической суспензии в пропитываемой форме, закалки и силицирования, а также за счет повторения этих стадий. Ниже приведена последовательность стадий пропитки пористой матрицы суспензией:

- 1) подготовка суспензии;
- 2) нанесение первого слоя и удаление избытка суспензии;
- 3) сушка;
- 4) нанесение второго слоя суспензии;
- 5) удаление избытка суспензии на центрифуге;
- 6) сушка;
- 7) спекание при повышенных температурах в атмосфере азота.

Процесс получения пен

В 70-х гг. XX в. разработан способ получения ПКМ с добавлением вспенивающих агентов, таких как гидроксид кальция, сульфат алюминия, пероксид водорода и др. Изначально вспенивающий агент использовали для приго-

товления полиуретановых пен с однородным распределением в них керамических порошков. Для этого подготовленную форму заполняли керамическим порошком и нагревали до температуры 900–1000°C в воздушной среде под давлением. В этих условиях порошки спекаются, а пенообразующие агенты выделяют газ, разрыхляющий структуру материала. После охлаждения получается пористый керамический материал. Существуют различные варианты проведения этого процесса, как, например, вспенивание компакта, вспенивание суспензии и т.д.

Стоит отметить, что метод вспенивания суспензии является недорогим и наиболее предпочтительным способом получения высокопрочных ПКМ. Для его осуществления готовят керамическую суспензию, в состав которой входит вода, керамические порошки, полимерные связующие, гели и ПАВ. Важно отметить, что применение анионных ПАВ предпочтительно по причине их большей стабильности и хорошей пенообразующей способности. Пена может быть получена механическим вспениванием суспензии, за счет газовыделения экзотермической реакции, применением пенообразующих агентов, испарением растворителя с низкой температурой плавления и т.д.

Метод получения ПКМ при нормальных условиях изобретен в 1978 г. В нем в качестве исходных материалов используют кислоты, фосфаты, щелочи, силикаты металлов, стабилизаторы пены и т.д. Керамические пены получают вспениванием водного раствора карбонатов и фосфатов металлов [29, 30]. Суспензия, образующаяся в результате выделения диоксида углерода из карбонатов и оксидов, выступает в качестве отверждающего агента, вязкость которого определяется количественным содержанием воды. Чем меньше воды содержится в суспензии, тем ниже вероятность усадки компакта.

ПКМ с частично закрытыми порами получают из керамических суспензий с добавлением ПАВ, силикагеля и метанола. Затем в приготовленный раствор вводят вспенивающий агент – фреон, дожидаясь затвердевания, после чего спекают [31]. Увеличивая содержание твердых компонентов, можно добиться улучшения механических свойств продукта. Однако их чрезмерное количество может критически сказаться на вязкости суспензии, что ухудшит ее формуемость и приве-

дет к образованию трещин в готовом материале. Одно из основных преимуществ метода вспенивания — то, что он позволяет легко менять форму, плотность и составготавливаемых ПКМ. На рис. 7 а–в представлены фотомикрографии пористой структуры корундового керамического материала, изображения перегородки поры и ее стенки. Рис. 7 г, д иллюстрирует хорошую проницаемость данного материала по воде и этанолу.

Особенность метода вспенивания заключается в том, что таким образом можно получать ПКМ как с открытыми, так и с закрытыми порами, тогда как пропиткой пенопластов получают только материалы с открытыми порами. Использование ПАВ обусловлено тем, что они стабилизируют границу раздела фаз суспензии. Кроме того, ПАВ влияют на плотность и пористость вспененного керамического материала.

2.4. Золь–гель метод

Применение золь–гель метода позволяет получать керамические материалы с высокорегулярными порами нанометровых размеров. Золь–гель метод состоит из нескольких стадий

[32]. Сперва готовят водно-спиртовые растворы алкоксидов металлов, которые затем подвергают гидролизу, переводя их в оксидный золь. Затем полученный золь превращают в аморфный гель поликонденсацией взвешенных наноразмерных частиц посредством регулирования рН раствора. Далее гель прокачивают через пористый керамический материал, который впоследствии подвергают термообработке для удаления органических лигандов и растворителей (рис. 8). В процессе образуются вспененные продукты, пузырьки в которых стабилизируются за счет увеличения вязкости среды при превращении золя в гель [26].

Вспениванием гелей на основе диоксида кремния можно получить множество видов пористых керамических материалов, например коллоидный диоксид кремния, диоксид циркония (получают путем химической обработки минерала циркония $ZrSiO_4$) и бёмит.

Темплаты

Существует множество видов темплатов, которые играют важную роль при осуществлении золь–гель метода. Ниже приведены два примера с их использованием.

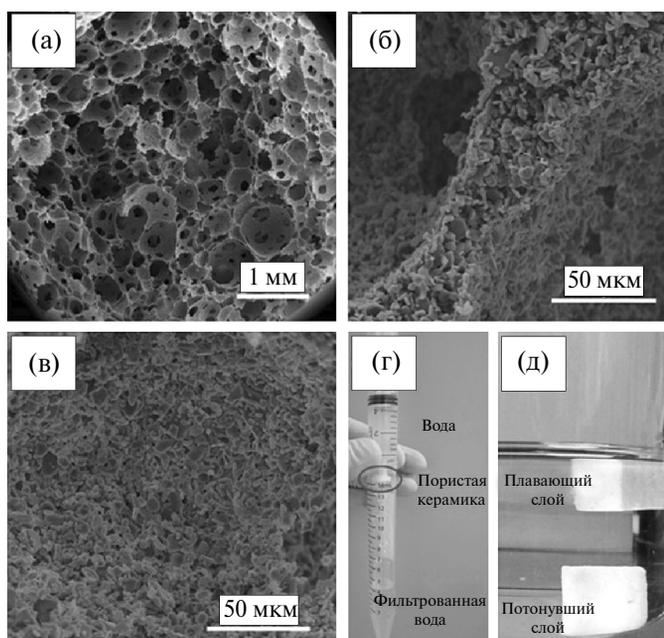


Рис. 7. Фотомикрографии пористого керамического материала на основе Al_2O_3 : (а) структура материала; (б) межпорочная перегородка; (в) стенка пор; а также демонстрация его свойств: (г) хорошая проницаемость по воде; (д) различная плавучесть в этаноле (всплывает) и без наружного силиконового слоя (погружается).

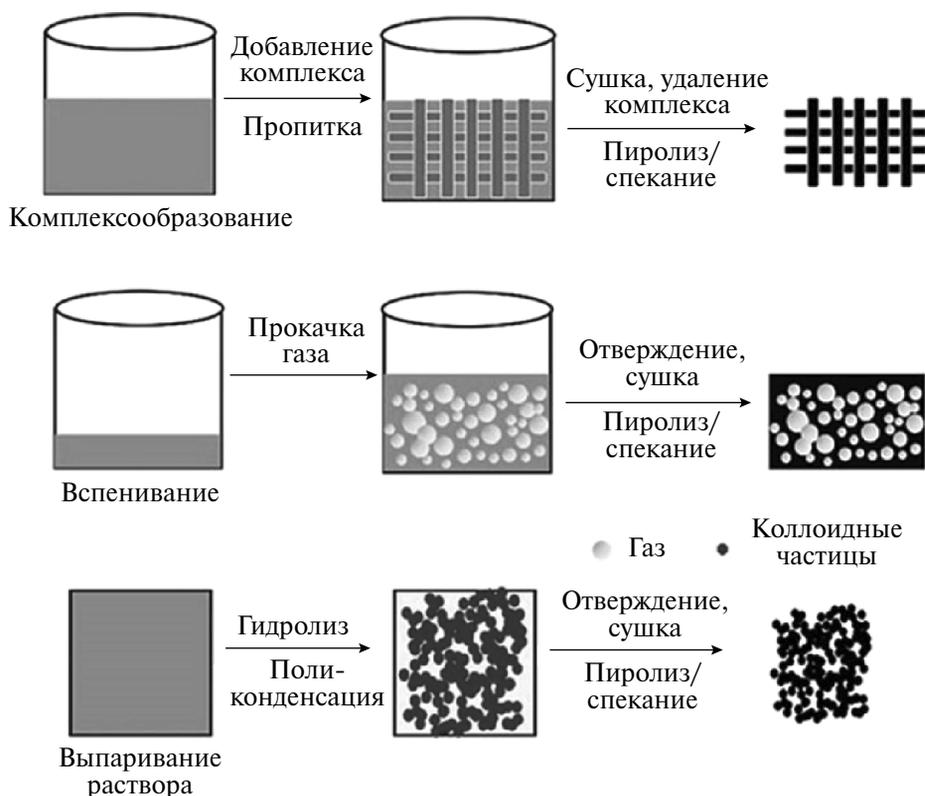


Рис. 8. Схематическое изображение золь-гель метода.

а) Осаждение кристаллов из коллоидных растворов темплатов

В последнее время повышенное внимание уделяется искусственным материалам, имеющим то же строение, что и природные опалы (аморфные кремнеземы $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, гидраты диоксида кремния). В основе их синтеза лежит принцип осаждения кристаллов из коллоидных растворов соответствующих темплатов [33]. Для получения этих темплатов сперва готовят коллоидный раствор, который затем фильтруют на гладкой фильтровальной мембране до момента его кристаллизации. Далее полученный кристаллический слой промывают катионным поверхностно-активным веществом. Таким образом получают пористые материалы на основе циркония, титана, диоксида кремния и пр.

б) Пропитка пенопластов темплатами

Материалы и изделия с пористостью около 97% и размером пор менее 200 мкм могут быть получены золь-гель методом или пропиткой пенопластов коллоидными растворами [34, 35]. Для этого пенопласт погружают в колло-

идный раствор; при этом объем пенопласта увеличивается по мере впитывания раствора. Пропитанный пенопласт отжимают для удаления избытка раствора, а затем высушивают в различных температурных режимах, после чего спекают.

2.5. Другие способы получения пористых керамических материалов

Пропитка пористых заготовок гелем

Данный метод подходит для получения высокоплотных керамических материалов с практически сетчатой структурой [36]. Основные этапы данного метода: приготовление пропиточного геля, заполнение им пористой заготовки, ее сушка и, наконец, спекание. В ходе процесса мономер, введенный в керамическую суспензию, полимеризуется *in situ* с образованием гелевых структур, которые предотвращают разрушение вспененной массы. Благодаря этому пористый материал приобретает высокую прочность. Схематическое изображение данного метода приведено на рис. 9 [37].



Рис. 9. Схематическое изображение метода пропитки гелем пористых заготовок.

Однородную пропиточную суспензию готовят смешиванием керамических порошков, диспергаторов, воды и различных мономеров. Затем в вакуумированную емкость добавляют ПАВ, в результате чего образуется суспензия. Помимо этого, в систему примешивают инициаторы и катализаторы реакций полимеризации. Для реализации данного способа обычно используют керамические порошки на основе гидроксиапатита, алюминия, циркония и др.

Использование ПАВ обусловлено необходимостью стабилизации газовых пузырьков в суспензии. Как известно, молекулы ПАВ содержат гидрофильные и гидрофобные окончания [38]. В процессе спекания эти молекулы располагаются по границе раздела фаз газ–жидкость, при этом гидрофобный компонент ПАВ ориентируется к поверхности газа, тем самым уменьшая поверхностное натяжение, что и приводит к стабилизации пузырьков. В этом методе, как правило, используют неионогенные ПАВ.

Метод гелевой пропитки обладает рядом полезных свойств, такими как управляемость процесса на этапах пропитки и затвердевания, возможность введения большого количества крупнозернистых порошков, высокая прочность и простота формования компакта, а также малая усадка материала при его сушке и спекании [39].

Керамические материалы на древесной основе

Керамические материалы на древесной основе представляют собой пористый композит, получаемый в результате физической или химической обработки древесины [40]. В качестве сырья используют отходы деревообработки, бамбук, макулатуру и пр. Такие керамические материалы бывают двух типов: на углеродной основе и на основе карбида кремния.

Керамические материалы на *углеродной основе* представляют собой пористые материалы, получаемые путем высокотемпературной карбонизации древесины, пропитанной термореактивной фенольной смолой, или древесных порошков с последующей сушкой и отверждением. Высокопрочный аморфный углерод образуется в результате карбонизации пористых древесных порошков.

В настоящее время набирает популярность производство ПКМ *на основе карбида кремния*, полученных высокотемпературным пиролизом древесины в атмосфере инерта с последующим внедрением пиролизата в жидкий кремний при температуре 1600°C. Получаемый термостойкий материал обладает высокой механической прочностью, а также термической и коррозионной стойкостью [5, 60]. По этой причине

его широко применяют в качестве компонентов конструкционных материалов, фильтров и носителей для катализаторов [5].

Спекание полых сфер

Этот простой и широко распространенный способ производства керамических материалов с закрытыми порами (рис. 10) заключается в прессовании полых сферических гранул и их последующем спекании микроволновым нагревом в инертной газовой среде [41, 42].

Спекание на воздухе возможно путем добавления глицерина и различных связующих, увеличивающих поглощение энергии керамической суспензией. На рис. 11 приведена фотомикрография полого сферического кремнезема и летучей золы [43].

Высокотемпературное компактирование гранул

Изготовление ПКМ данным способом осуществляют путем краевого спекания частиц гранулированного заполнителя. Для этого ис-

пользуют гранулированные фракции связующих компонентов, содержащие соразмерные с заполнителем частицы, а также различные добавки с сопоставимым коэффициентом термического расширения, способные вступать в высокотемпературные твердофазные реакции с основными компонентами формовочной смеси. Образование объемной пористой керамической структуры происходит путем пограничного спекания отдельных гранул шихты.

Использование крупных частиц заполнителя приводит к образованию в синтезируемом материале более крупных пор. Чем меньше спекаемые частицы, тем больше распределение пор по размеру в готовом керамическом материале, и наоборот. Твердофазное спекание, то есть когда краевое сплавление гранул происходит ниже температуры плавления материала, возможно в случае работы с порошками низкой плотности. Как правило, процесс спекания реализуется не полностью, поэтому приготовление керамических материалов с размером пор более 50 нм возможно в режиме изотермического статического прессования [32].

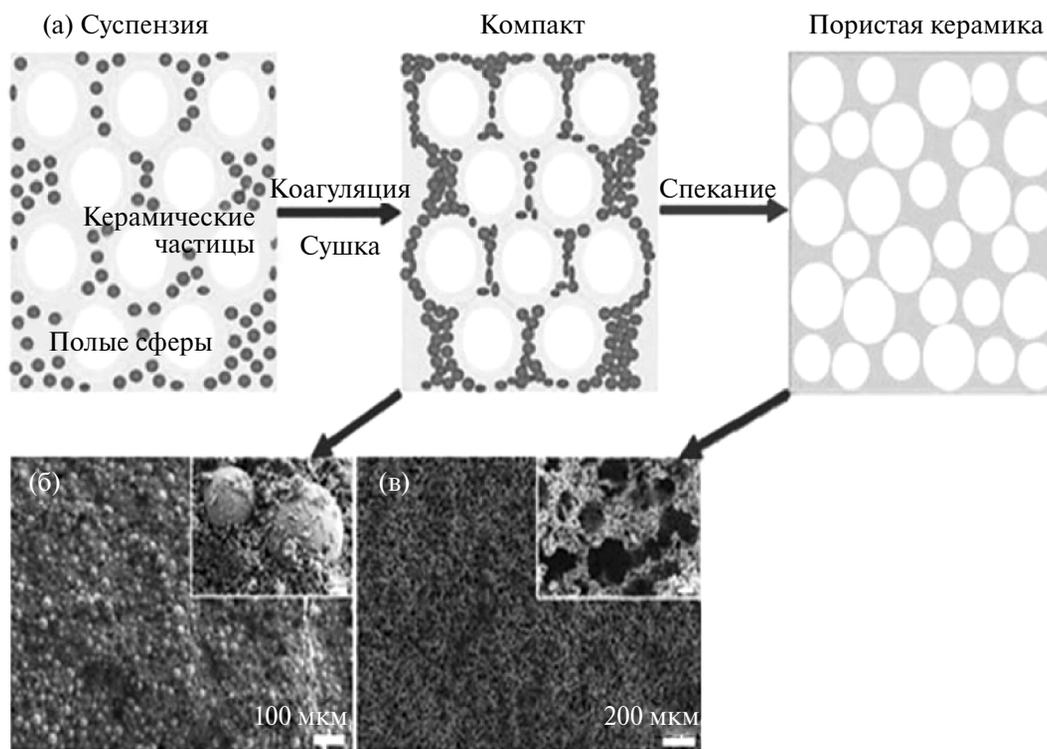


Рис. 10. Схематическое изображение: (а) процесс изготовления пористых керамических материалов методом полых сфер; (б) СЭМ-изображение компакта; (в) СЭМ-изображение готового пористого керамического материала.

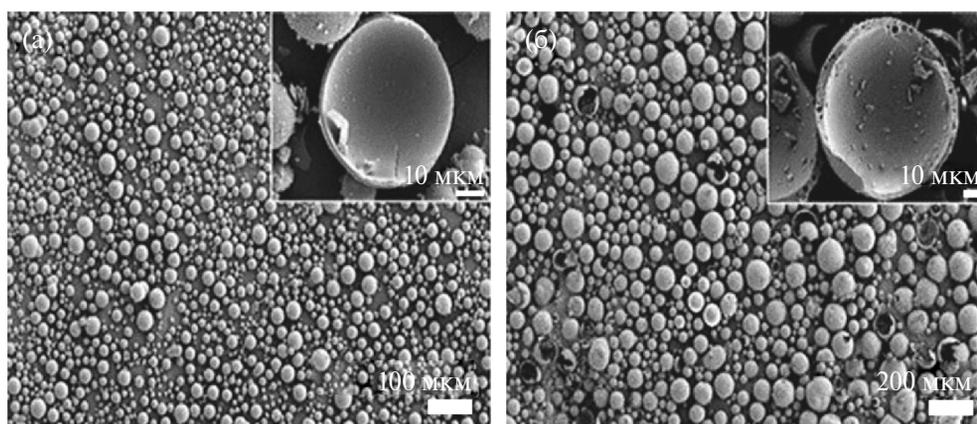


Рис. 11. СЭМ-изображение полого сферического кремнезема (а) и летучей золы (б).

ПКМ, обладающие повышенной устойчивостью к различным деформациям и малым весом, обычно используют в конструкционных материалах [44]. Необходимую для этого низкую пористость (менее 0.4) достигают путем плотного прессования керамических порошков, а плотность корректируется за счет регулирования их количества. Изменения, происходящие с гранулированным материалом в процессе его спекания, изображены на рис. 12 [45].

Компактирование с последующим термохимическим синтезом или самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС)

Сочетание методов компактирования (прессование, экструзия), технологического горения и/или СВС позволяет обеспечивать энергоэффективность синтеза высокопористых керамических мембран с заданным размером пор на основе тугоплавких, инертных к спеканию компонентов. Комбинация методик позволяет получать материалы высокой чистоты и изделия

на их основе наиболее эффективным образом без применения высоких температур для их спекания и упрочнения. В зависимости от условий осуществления синтеза спекание частиц заполнителя может происходить во всем объеме сразу (в режиме технологического горения или теплового взрыва) или послойно (в фронте волнового горения). В компактах на основе порошковых смесей, обеспечивающих высокую экзотермичность и реализацию процессов твердопламенного горения, синтез пористых керамических материалов может производиться в режиме СВС-спекания в чистом виде.

На начальной стадии реализации большинства механизмов спекания порошковых компактов подобного состава формируются первичные связи между частицами исходной порошковой смеси и растет число контактов между ними. Затем зоны контакта между частицами, возникшие на начальной стадии, увеличиваются в размере за счет поверхностной диффузии. Дальнейшая активизация процессов синтеза приводит к образованию жидких фаз, которые смачивают по-

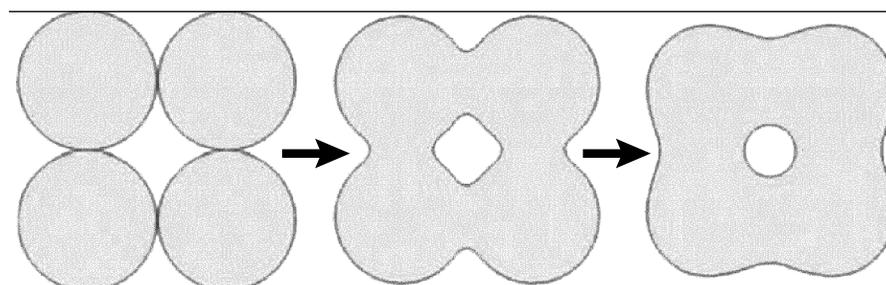


Рис. 12. Этапы образования пористого материала в процессе спекания гранулированных частиц шихты.

верхность зерен наполнителя. С понижением температуры в процессах кристаллизации образуется прочный каркас структуры пористого керамического материала.

В процессах синтеза некоторых материалов в среде воздуха формирование пор в образцах происходит в результате действия двух процессов: созревания Оствальда [46] и объемного расширения частиц. В результате первого процесса наиболее окисленные ультрадисперсные частицы прикрепляются к крупным частицам наполнителя в виде сателлитов, в результате чего в образцах формируются более крупные поры. Второй процесс по мере повышения температуры спекания инспирирует объемное расширение частиц за счет образования оксидов на их поверхности, что приводит к уменьшению пустот между ними.

3. Керамические сотовые структуры

Керамические сотовые структуры получают с использованием технологии экструзионного формования, которая состоит из стадий подготовки сырья, экструзии, сушки и обжига. На этапе подготовки сырья готовят порошковую смесь, состоящую из связующих, пластификаторов, оксидных керамических и смазочных материалов. Затем компакт некоторое время выдерживают до образования однородной жидкой фазы. Далее методом экструзии с использованием сотовой формирующей головки выдавливают компакт, после сушки и спекания которого получают керамические соты правильной формы. Основным недостатком таких материалов является их низкая прочность, приводящая к быстрой деформации изделий в результате образования в них пузырьков и трещин.

Топология экструдированных и спеченных керамических [47] и железо-хром-алюминиевых сот [48] показана на рис. 13. Изготавливаемые керамические соты имеют параллельные каналы, которые, как правило, бывают квадратной, треугольной и шестиугольной формы. В качестве сырья для производства керамических сот используют титанат алюминия, кордиерит, цеолиты и др. Сотовые керамические материалы обладают высокой удельной площадью поверхности, коррозионной стойкостью и низким коэффициентом теплового расширения. Впрочем, металлические соты предпочтительней керамических, поскольку обладают высокой теплопроводностью и устойчивостью к образованию трещин [47].

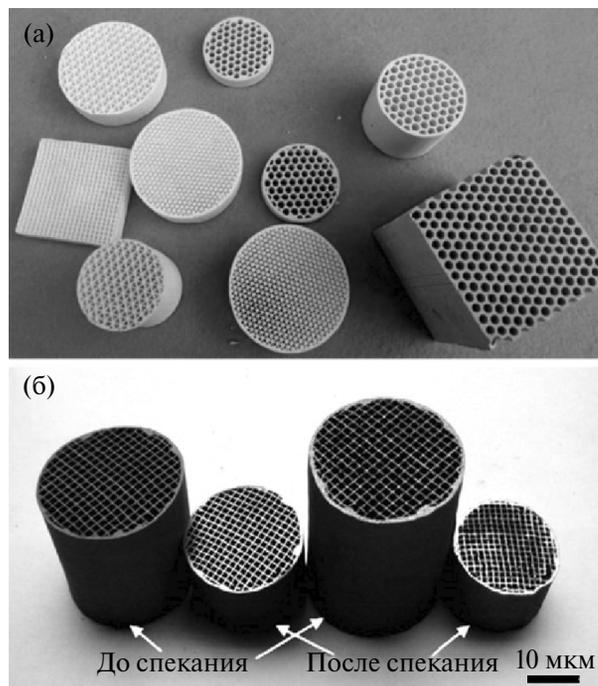


Рис. 13. Топология экструдированных и спеченных керамических (а) и фехральных (б) сот.

4. Пористые керамические композиты

Пористые керамические композиты бывают простыми и армированными. Армированные композиты получают внедрением некоторых добавок в керамическую основу ПКМ, обладающих открытыми порами. Как правило, в качестве таких добавок используют медь, карбид кремния, графит.

II. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

К настоящему времени ПКМ получили довольно широкое применение благодаря своим уникальным свойствам, главными из которых являются химическая и термическая стабильность, высокая механическая прочность и значительная устойчивость к истиранию [49, 50]. Кроме того, большая проницаемость и высокая селективность пористых керамических материалов по смесям, а в некоторых случаях и по индивидуальным компонентам, указывает на возможности их практического использования в процессах селективного разделения и фильтрации. Как было сказано выше, ПКМ обладают как открытой, так и закрытой пористостью [51, 52]. Их соотношение, а также размер и структура пор являются ключевыми элементами при выборе

технологии изготовления пористых керамических материалов, главными из которых являются следующие:

1. Прямое вспенивание керамической шихты газом, подаваемым из внешних источников или же получаемым непосредственно в процессе синтеза в результате протекания химической реакции.
2. Частичное спекание пористого материала в особых условиях термической обработки (например, пониженная температура или же небольшое время спекания).
3. Использование вспенивающих темплатов.
4. Аддитивное производство, такое как 3D-печать, – новая развивающаяся технология, позволяющая создавать легкие и прочные изделия с необходимой пористой структурой.

На рис. 14 приведены вышеперечисленные методы синтеза пористых керамических материалов в соответствии с размером получаемых пор и долей открытой пористости [53]. Дополнительно указаны возможные области их применения.

1. Ионный обмен

В условиях интенсивного роста промышленности проблемы, связанные с защитой окружаю-

щей среды, становятся все более актуальными. Одной из важнейших экологических опасностей является биоаккумуляция водорастворимых токсичных загрязнителей живыми организмами [54, 55]. Продолжительное воздействие тяжелых металлов, таких как мышьяк (As), свинец (Pb), кадмий (Cd), ртуть (Hg) и хром (Cr), может оказывать крайне негативное влияние на функционирование нервной и пищеварительной систем, а также вызывать различные кожные заболевания, в том числе и онкологические [56–59]. В связи с этим извлечение тяжелых металлов из водной среды является крайне важным вопросом. В этих целях ионный обмен считается одним из наиболее эффективных методов.

Впервые фундаментальные принципы ионного обмена описаны английскими учеными Уэйем и Томпсоном в 1850 г. Ими установлено, что: (i) ионный обмен отличается от физической адсорбции, (ii) он происходит в эквивалентном количестве, (iii) ионный обмен обратим, (iv) обмен одними ионами протекает предпочтительнее, чем другими. Однако в начале становления этой технологии возникли серьезные осложнения, связанные с поиском ионообменных смол, устойчивых к агрессивным химическим средам. Восемьдесят пять лет спустя английские химики Адамс и Холмс получили первые катионообменные смолы на органической основе, что

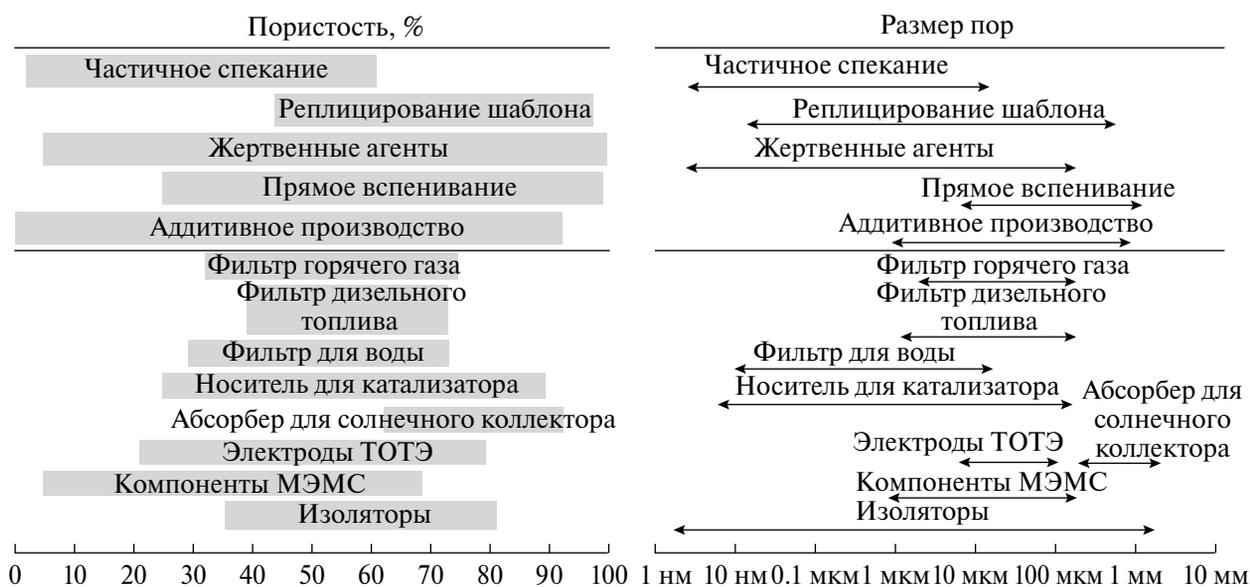


Рис. 14. Данные по пористости (отмечено цветом) и распределению пор (стрелки) по размерам в пористых керамических материалах для различных технологий изготовления и областей применения.

дало старт интенсивному развитию процессов ионного обмена.

Поверхность ионообменных смол несет на себе одноименно заряженные ионы, которые, будучи погруженными в водную среду, электрически нейтрализуются находящимися в ней подвижными противоионами.

В ионообменном комплексе одноименно заряженные ионы, также называемые ионогенными или функциональными группами, ковалентно присоединяются к нерастворимой фазе, а противоионы, способные к обмену, проникают через нерастворимую фазу, где комплекс нейтрален по отношению к со- и противоионам; емкость ионообменного комплекса обусловлена фиксированной концентрацией соионов. На рис. 15 показана схема катионообменных смол с функциональной группой сульфоновой кислоты и противоионами натрия.

1.1. Мышьяк, цинк, кадмий, цезий

Мышьяк и его водорастворимые соединения представляют собой повышенную опасность здоровью человека [60]. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), самый высокий уровень содержания мышьяка в питье-

вой воде составляет 10 нг/л [61]. В работах [62] и [63] показана возможность извлечения ионов мышьяка, кадмия, цезия и цинка в нормальных условиях с использованием плоских керамических мембран с ионообменными волокнами.

1.2. Литий

В последние годы огромное внимание уделяется поиску новых эффективных способов извлечения лития, потребность в котором продолжает расти в связи со значительным увеличением спроса на изготавливаемые из него аккумуляторные батареи [64, 65]. В решении поставленной задачи весьма успешно себя показали оригинальные стеклокерамические литий-ионпроводящие мембраны, коэффициент селективности которых для Li^+/Na^+ и Li^+/K^+ при температуре $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ составляет 376 и 364 соответственно [66]. На рис. 16 приведена селективность по извлечению ионов лития с применением такой мембраны. Прочие же ионы, например натриевые, при этом отбраковываются.

1.3. Натрий

Одним из наиболее важных применений метода ионного обмена является удаление ионного материала из пенокерамики для повыше-

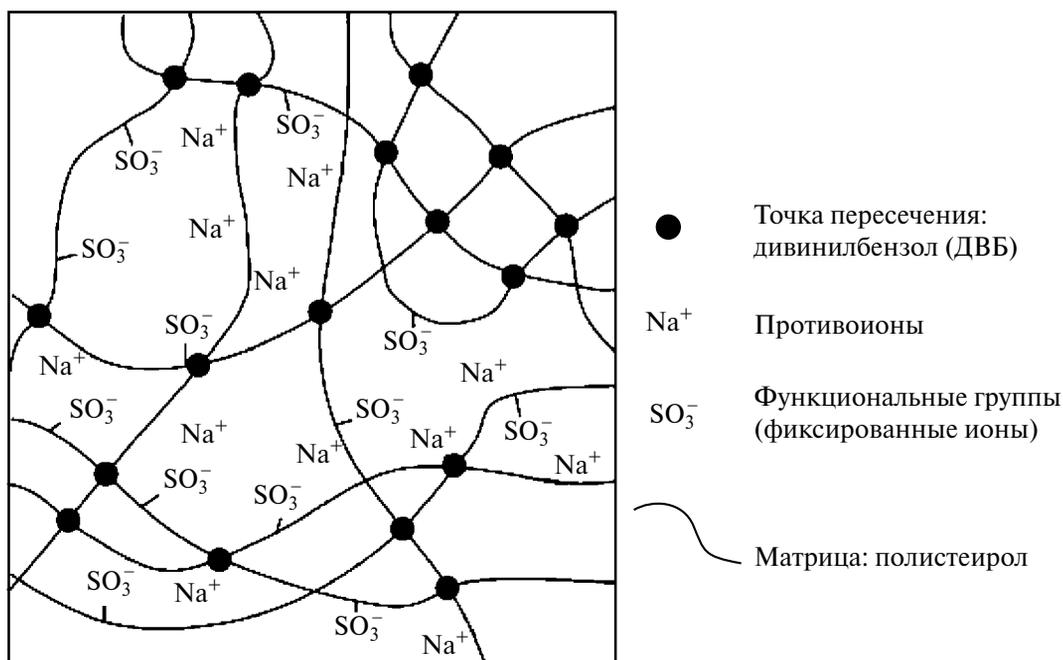


Рис. 15. Схема катионного обмена.

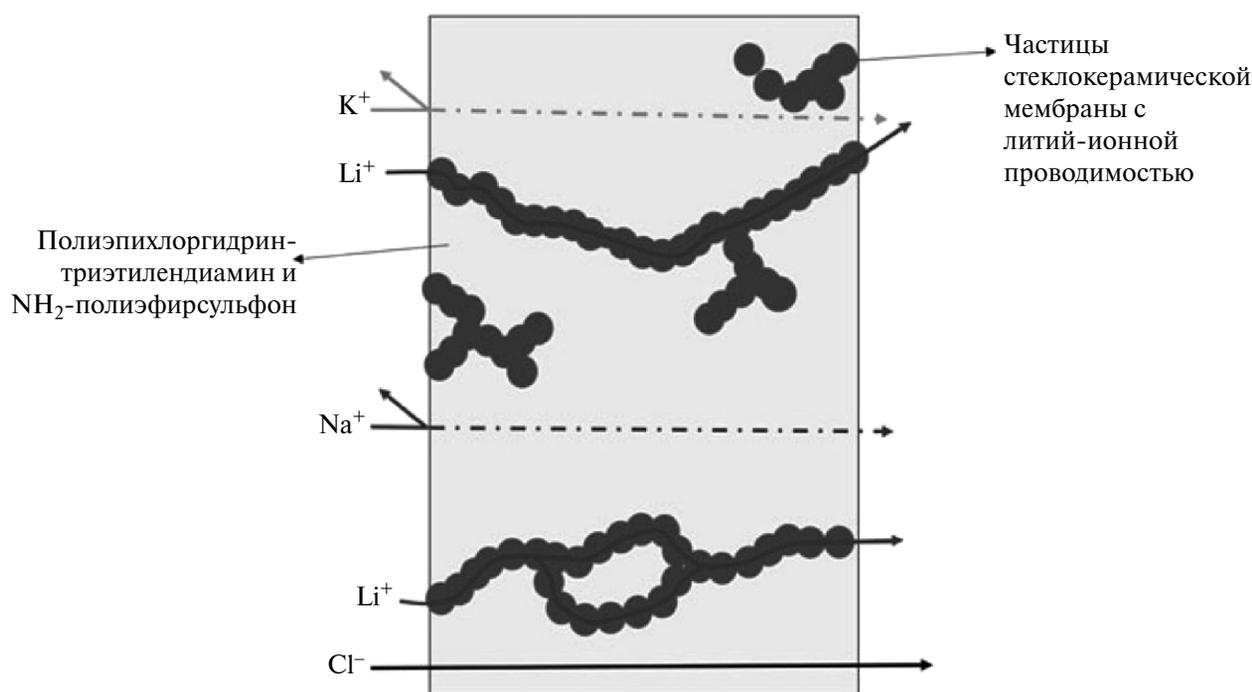


Рис. 16. Селективность литиевых ионов через частицы стеклокерамической мембраны.

ния ее эксплуатационных характеристик. Ионы некоторых щелочных металлов, такие как Na^+ и K^+ , могут занимать пустоты в кристаллической структуре, что приводит к образованию фельдшпатоидной фазы. Так, ионы Na^+ удаляют из сырых пенопластов в процессе получения высокопористых кордиеритовых пенопластов. Для этого в работе [67] использовали 0.1 М раствор NH_4NO_3 , в который погружали пенопласт, состоящий из метакаолина, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и порошка талька, на 24 ч перед сушкой и керамизацией. Керамические материалы на основе кордиерита $(\text{Mg, Fe})_2[\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ продемонстрировали превосходные соотношения прочности и плотности.

1.4. Аммоний

Другим серьезным загрязнителем водных ресурсов, который не только пагубно влияет на водную среду обитания живых организмов, но и снижает эффективность обеззараживания воды, а также ускоряет коррозию конструктивных металлов, является аммиак [68, 69]. Природные цеолиты, представляющие собой недорогие керамические мембраны, являются подходящим вариантом для удаления аммиака [70]. Керамические полволоконные мембраны на основе

натуральных цеолитов с ионообменным наполнителем обеспечивают адсорбцию аммиака с селективностью более 96%. Есть данные, что этот показатель может быть повышен путем уменьшения размера формовочного цеолитного порошка [71].

1.5. Ион кислорода

Еще одно современное и интенсивно развивающееся направление — очистка кислорода, необходимая в фармацевтике, медицине и нанoeлектронике. Внедрение ионообменных технологий позволяет понизить рабочую температуру процесса без потери производительности [72]. В свою очередь в работе [73] показана возможность выделения кислорода из воздуха при температуре 790°C на пористом керамическом материале состава Co_2SiO_4 с нанесенным тонкопленочным слоем плотного композита на основе Co_3O_4 и V_2O_5 . В другом исследовании этой же научной группы достигнута селективность кислород/азот, равная 1000, с использованием композита состава $\text{NiO} - 30 \text{ мас.}\%$, $\text{Ag} - 40 \text{ мас.}\%$ V_2O_5 при температуре 725°C [74]. В исследовании [75] использована мембрана Руддлсдена–Поппера (RP), состоящая из $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{4+\delta}$ и работающая при температуре 900°C с повышенной

степенью извлечения кислорода из смесей с CO_2 . Полученные результаты продемонстрировали высокие кислородпроводящие качества керамических материалов, легированных Мо, а также стабильность мембран.

2. Носители для катализаторов

В настоящее время разработка керамических подложек и носителей вызывает большой интерес благодаря повышенной термической и химической стабильности материалов на основе керамики, а также их многофункциональности, низкой стоимости и безопасности для окружающей среды [76]. Результаты последних научных исследований в области синтеза керамических материалов повысили их практическую значимость. Несмотря на то что без катализаторов невозможно эффективное осуществление большинства химических процессов, не следует пренебрегать и ролью их носителей. Для большинства каталитических процессов используют носители с высокой удельной поверхностью, для максимально возможного размещения на ней каталитического компонента. Сложная микроструктура носителей обеспечивает большую площадь поверхности и, следовательно, высокую скорость массообмена, что имеет большое значение в случае работы с газообразными реагентами. Хотя основными целями использования носителей считаются диспергирование и стабилизация катализатора, их физико-химическое взаимодействие с активными центрами также влияет на процесс [77]. На рис. 17 изображен носитель, на котором каталитические центры равномерно распределены для увеличения площади активной поверхности.

Различные керамические композиции, такие как муллит, оксид алюминия и кордиерит,



Рис. 17. Каталитические центры, распределенные по поверхности носителя.

используют в качестве керамических подложек как в стационарных, так и в мобильных каталитических установках [78]. Из-за своей большой площади удельной поверхности ПКМ являются одними из лучших вариантов подложек и носителей для катализаторов.

Ниже рассмотрены некоторые области применения ПКМ в качестве носителей катализаторов.

Стирол — мономер, который играет важнейшую роль в производстве таких полимеров, как пенопласт, АБС-пластик, модифицированные полиэфир. Годовые объемы производства полистирола составляют более 30 млн т. В настоящий момент оптимальным способом получения стирола является каталитическое дегидрирование этилбензола. Так, Федотов и соавторы [79] использовали ПКМ на основе корунда, содержащие вольфрамовый катализатор, нанесенный методом пропитки, для получения стирола дегидрированием этилбензола. В другом исследовании ими использованы такие же системы, но уже для дегидрирования кумола в α -метилстирол [80].

Каталитическая переработка зарекомендовала себя как эффективный способ очистки отходящих промышленных газов и сточных вод от различных органических загрязнителей и парниковых газов. Коррозионная стойкость, высокая термическая стабильность, низкая насыпная плотность и средняя теплопроводность делают ПКМ отличным выбором в качестве носителей для катализаторов [81–86]. Нанесение наночастиц золота на гранулированные ПКМ из гидроксипапитовой нанопроволоки при комнатной температуре позволяет эффективно разлагать нитробензолные соединения до соответствующих аминопроизводных [87].

Для удаления масел из сточных вод синтезированы карбид-кремниевые керамические материалы на муллитовой основе, которые получают методом твердофазной каталитической реакции в присутствии MoO_3 [88]. Донг и соавторы [89] применили углеродные нанотрубки в качестве катализатора, нанесенного на пористые сепиолитовые керамические материалы для отделения масла от воды как при высоких, так и при низких температурах. В другом исследовании для обработки нефтесодержащего осадка при температуре 500°C использовали мембрану из никелевого керамического материала [90].

В других работах для водоочистки применяли каталитическую керамическую мембрану состава $\text{CuMn}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, на которой разложение бензофенона-4 (BP-4) и бромата (BrO_3^-) протекает при температуре окружающей среды [91].

На рис. 18 приведена схема процесса каталитического озонирования с использованием каталитической керамической мембраны для очистки воды. Предложен вариант использования оксида титана, нанесенного на керамическую мембрану в качестве катализатора десульфуризации и разложения родамина [92, 93]. Катализатор на основе оксида меди, нанесенный на керамическую мембрану, состоящую из 96% Al_2O_3 и 4% TiO_2 [94], применяли в реакции активации пероксимоносульфата при очистке питьевой воды. На рис. 19 проиллюстрировано разложение загрязняющих веществ.

Как известно, различные летучие органические соединения также могут быть весьма токсичны [95, 96]. Каталитическое окисление представляет собой один из наиболее эффективных способов их разложения [97]. Так, например, толуол разлагается в присутствии оксидов Cu-Mn-Се , нанесенных на пористую керамическую мембрану, изображенную на рис. 20 [98]. В дру-

гом исследовании никель-фосфорный катализатор использовали на алюмооксидном керамическом материале, полученном методом 3D-печати при температуре 800°C для риформинга метана и смолы, а также для каталитического разложения различных летучих органических соединений. Кривошапкина и др. [99] использовали $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ на основе каолинита (с пористостью 40%) и кордиерита (с пористостью 25%) для окисления монооксида углерода

3. Пористые электроды и мембраны

Протон-проводящая керамика (ППК) — класс материалов, обеспечивающих протонную проводимость при относительно высоких температурах ($400\text{--}700^\circ\text{C}$). ППК может обладать смешанной протон-электронной проводимостью или же тройной проводимостью, то есть обеспечивать перенос протонов, ионов кислорода и электронных дырок [100]. ППК имеет различные варианты практического применения и используется, например, в газовых датчиках [101, 102], водородселективных мембранах [103, 104], топливных элементах [101, 105–108], а также в сравнительно новом электрохимическом способе синтеза аммиака [109], превращении метана в ароматические углеводороды [110] и термоэлектрохимиче-



Рис. 18. Каталитическая озонирующая керамическая мембрана для очистки воды.

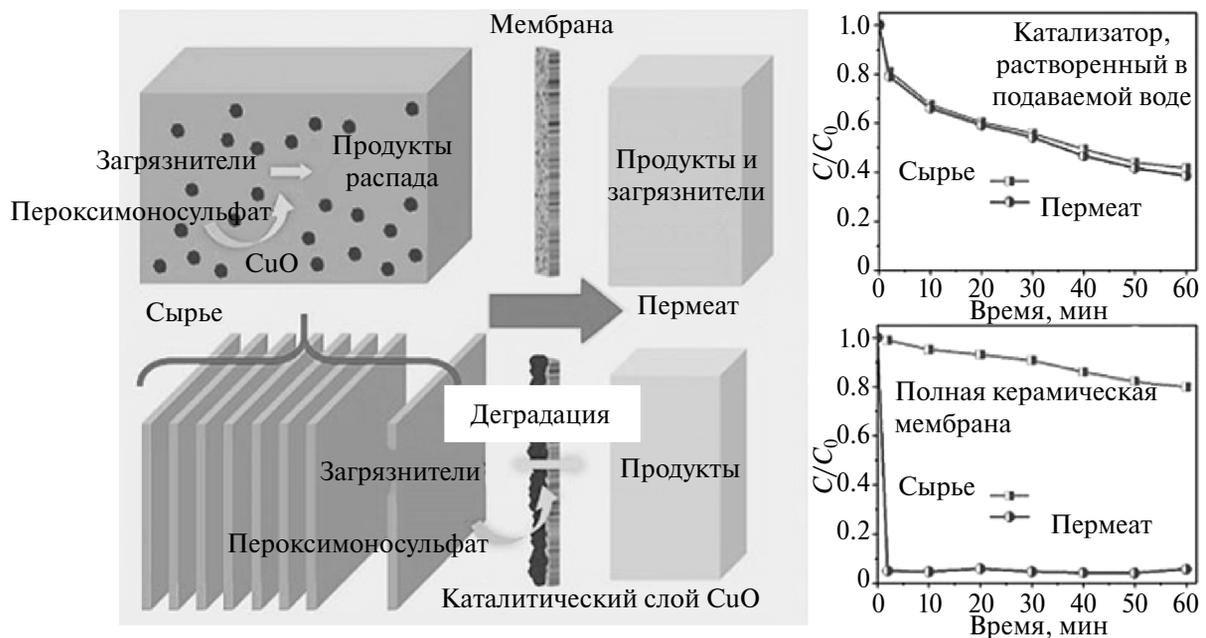


Рис. 19. Сравнение процессов разложения загрязнителей с использованием катализатора, диспергированного в исходной воде, и катализатора, иммобилизованного на керамической полволоконной мембране.

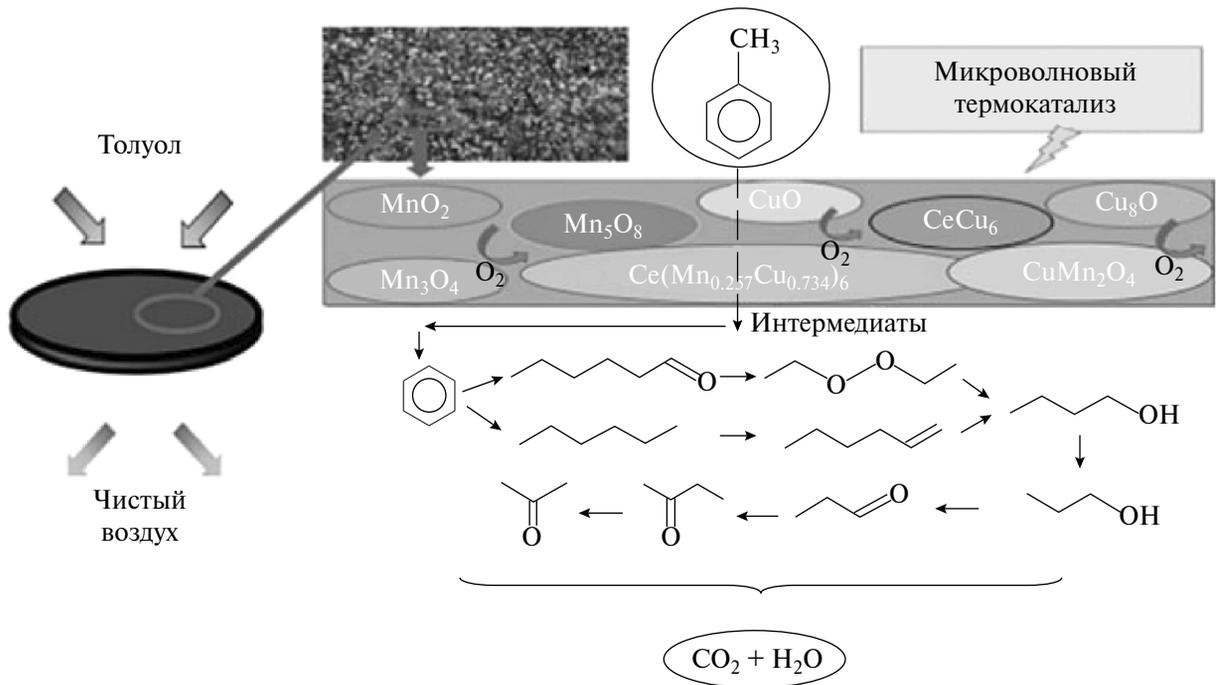


Рис. 20. Механизм каталитического окисления толуола.

ском разложении метана на водород и углерод [111]. Отдельный интерес представляет направление получения водорода для водородных автомобилей. Протоно-керамические

топливные элементы обеспечивают повышенную эффективность и меньшую стоимость по сравнению с твердооксидными топливными элементами (ТОТЭ) в отношении рабочих

температур (300–600°C) и (800–1000°C) соответственно [112].

К основным проблемам ППК относятся повышенное сопротивление на границе раздела фаз, пониженная стабильность электролита и химическое сопротивление системы электрод-электролит, которые играют ключевую роль в разработке протон-проводящих электролизеров [113, 114] и протон-проводящих топливных элементов [115, 116]. Решение этих задач находится в приоритете разработки эффективных энергоёмких материалов [117].

4. Аккумуляторы

С момента открытия литий-ионных аккумуляторов в 1991 г. они стали наиболее распространёнными системами хранения энергии, главным образом благодаря своей высокой энергоёмкости и низкой стоимости [118, 119]. Несмотря на то что данные аккумуляторы обладают рядом преимуществ, в то же время их использование сопряжено с серьёзной опасностью, а именно, возможности самовоспламенения органического электролита из-за внутреннего короткого замыкания или перегрузки [120, 121].

С другой стороны, окислительное разложение и образование твердой непроницаемой поверхности раздела на катоде, что сокращает срок службы батареи, а также нехватка Li^+ в жидком электролите привели к тому, что вместо этого стали использоваться твердополимерные аккумуляторы, в которых твердый электролит представляет собой физический барьер между анодом и катодом, позволяя ионам Li^+ проникать внутрь. Твердый электролит обладает способностью работать в широком диапазоне температур, что является его важным преимуществом. Также важна и высокая химическая стабильность, позволяющая избежать нежелательных реакций на электродах и обеспечить хорошую устойчивость при работе с высоким напряжением [122].

Хотя полимерные материалы обладают многими преимуществами, в то же время у них есть и ряд серьёзных ограничений. Ионная проводимость и электронная изоляция являются двумя обязательными свойствами твердых электролитов, в то время как большинство полимерных материалов обладают невысокой электронной проводимостью и при этом демонстрируют низкую величину катионного переноса. Более того, низкая механическая прочность, быстрый из-

нос в случае соединения с литий-металлическими анодами и ограниченный перенос катионов, которые могут привести к локальным неоднородностям на границе раздела электродов, что, следовательно, может привести к образованию дендритов и последовательной потере проводимости [123], являются другими ограничениями для использования полимеров в качестве твердого электролита.

Проведена серия исследований, направленная на улучшение механических свойств полимерных электролитов. В результате было отмечено, что чем выше механические свойства, тем ниже ионная проводимость [124]. С целью решения данной проблемы могут быть задействованы неорганические твердые электролиты, например оксиды ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [125], $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-3x}\text{TiO}_3$ [126]), а также сульфиды ($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [127], $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ [128]) и фосфаты ($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [129], $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [130]), являющиеся разновидностью ПКМ, которые обладают свойством литий-ионной проводимости, обеспечивая при этом лучшую механическую прочность [122].

Железо-воздушные аккумуляторы – еще один тип батарей, в которых газодиффузионный электрод (ГДЭ) управляет процессом переноса кислорода [131]. Большинство коммерческих ГДЭ представляют собой двухслойную структуру, одна из которых макропористая, а другая микропористая, с нанесенным электрокатализатором [132–134]. Использование пористых проводящих керамических материалов из оксикарида кремния в качестве катодного газодиффузионного слоя вместо углеродных нанотрубок позволяет увеличить скорость диффузии кислорода и срок службы батареи [135].

5. Фотокаталитический процесс Фентона

Увеличение количества микрозагрязнителей в сточных, грунтовых и поверхностных водах, а также на свалках в настоящее время является серьёзной проблемой [136–140]. Устойчивость некоторых микрозагрязнителей к разложению заставила ученых искать способы усовершенствования процессов окисления этих загрязнителей с образованием неселективных и высокореактивных радикалов, таких как OH^\cdot , $\text{SO}_4^{\cdot-}$ и Cl^\cdot [141–143]. В настоящее время фотокаталитический процесс Фентона является одним из наиболее продвинутых процессов окисления. Для его осуществления используют фотореактивную

мембрану Фентона, представляющую собой пористую керамическую мембрану с покрытием из фотокатализатора – гётита ($\alpha\text{-FeOOH}$). Данная мембрана позволяет удалить до 16% 1,4-диоксиана в присутствии H_2O_2 и ультрафиолетового излучения [144].

6. Топливные элементы

Топливные элементы потенциально применимы как в стационарных, так и в транспортных, а также портативных источниках питания. Они бывают разных типов, работают в различных температурных условиях и обычно называются в соответствии с типом используемого электролита или же топлива. Повышенная эффективность, обусловленная высокой плотностью энергии, низким уровнем выбросов загрязнителей и широкой вариативностью топлив – вот некоторые из их преимуществ [145]. Пористые керамические мембраны идеально подходят для использования в ячейках топливных элементов из-за их ионопроводящей способности, а также стабильности при высоких температурах.

7. Твердооксидные топливные элементы

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – разновидность термохимических источников электроэнергии, использующих в качестве топливных газов H_2 и CO . Рабочая температура топливных элементов данного типа составляет от 700 до 1000°C. При этих темпера-

турах ионы кислорода переносятся через электролит к аноду и вступают в реакцию с H_2 и/или CO с образованием воды и CO_2 , как показано на рис. 21. Так, повышение эффективности ТОТЭ на металлической основе возможно путем использования тонкого пористого керамического материала с повышенной проводимостью $10\text{Sc}1\text{CeSZr}$ (цирконий, стабилизированный скандием) с добавлением 10% скандия (Sc) и 1% церия (Ce) вместо обычного, стабилизированного иттрием диоксида циркония. Замена катодного катализатора на модифицированный никелем Pr_6O_{11} позволит достичь пиковой мощности в 1.56 Вт/см^2 в воздушной среде при температуре 700°C [146].

8. Микробиологический топливный элемент

Благодаря воздействию экзоэлектрогенов с применением микробиологических топливных элементов возможна выработка электроэнергии из загрязнителей сточных вод [147], что, следовательно, способствует их очистке. Самой большой проблемой при использовании данных топливных элементов является высокая стоимость их производства [148]. В связи с этим был разработан экономичный микробиологический топливный элемент с катодом-катализатором, не содержащим ртути, в котором использован трубчатый микробиологический топливный элемент с пористым керамическим материалом, приготовленным методом литья под давлением,

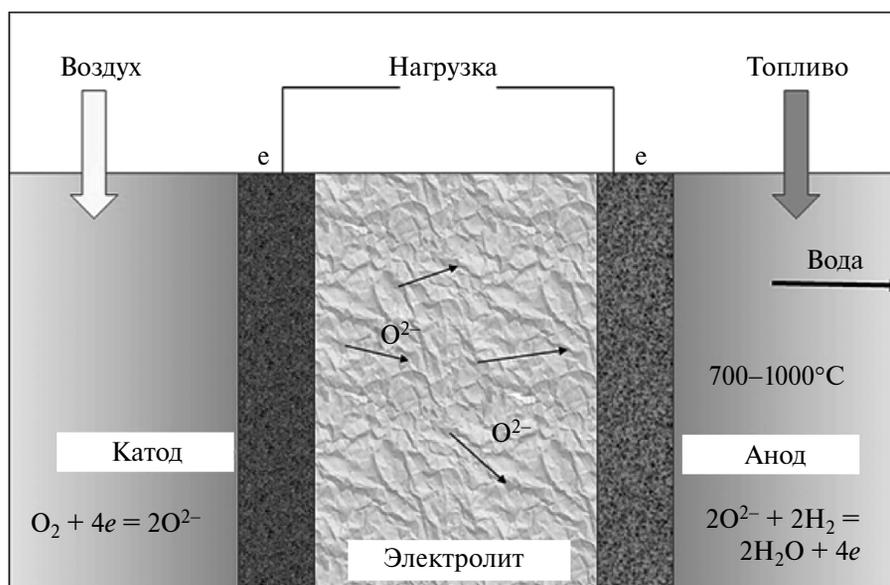


Рис. 21. Схема работы твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ).

и катализатором на основе CuO. Как было показано, данное устройство обладает на 40% большей удельной мощностью, чем существующие альтернативные варианты [149].

9. Фильтрация и разделение

Фильтрация и разделение — два основных направления практического применения керамических материалов, как пористых, так и плотных. Данные возможности обуславливаются размерами пор, толщиной пористого слоя и пористостью поверхности. Пористость материала определяет механизм фильтрации.

Согласно классификации Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC), керамические мембраны бывают четырех типов: в макропористых мембранах с размером пор более 100 нм просеивание является доминирующим механизмом фильтрации, в то время как в мезопористых (с размером пор от 2 до 50 нм), микропористых (с размером пор менее 2 нм) и плотных керамических мембранах (не обладающих пористостью) механизмами фильтрации соответственно являются кнудсеновская, вязкостная и твердофазная диффузия [150].

Керамические мембраны, как правило, состоят из макропористого слоя, являющегося подложкой, одного или двух слоев мезопористого материала, необходимого для компенсации разницы в пористости, и микропористого селективного или же плотного ион-проводящего слоя. Эти мембраны могут быть изготовлены либо из одного материала, либо из комбинации разных; наиболее распространенными веществами для изготовления керамических мембран являются Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 и др. оксиды. Получение таких многослойных мембран осуществляют в многоступенчатом процессе.

В зависимости от назначения керамические мембраны изготавливают в различных форм-факторах, таких как пластины, диски, трубки и т.д. Одна из целей применения различных форм — увеличение отношения площади поверхности к объему для достижения более высокой эффективности разделения. Одним из подходов к увеличению площади поверхности является создание многоканальных мембран [151]. Другие способы увеличения поверхности — изготовление керамических трубок, ячеистых каналов, многослойных листов с прокладками и полволоконных модулей, с различным соот-

ношением площадей внешней и внутренней поверхности [152].

10. Фильтрация горячего газа

В последнее время отмечается повышенный интерес к разработке способов удаления твердых частиц из горячего газа ввиду существования ряда преимуществ по сравнению с холодной фильтрацией, к которым относятся: (1) очень высокая точка росы; (2) энергосбережение; (3) защита блоков рекуперации тепла ниже по потоку; (4) простота реализации процесса [153]. Кроме того, есть и другие плюсы, например пониженный перепад давления во время фильтрации, а также возможность удаления прочих загрязняющих веществ и примесей, таких как SO_2 и HCl [154, 155]. Предпочтительно также использование катализаторов для увеличения функциональности процессов, удаления летучих органических загрязнителей, продуктов их окисления, а также оксидов азота. По причине высоких температур горячих газов, достигающих $1000^\circ C$, традиционные методы, такие как пылеудаление и фильтрация циклонами, тканевыми рукавными фильтрами и электростатическими фильтрами (ЭСФ), не могут обеспечить требуемую эффективность удаления и рекуперацию энергии. По этим причинам разработка новых подходов и фильтрационных материалов для очистки горячих газов является очень важным вопросом. Одними из материалов, обладающими как необходимыми фильтрационными свойствами, так и достаточной термоустойчивостью, являются ПКМ. С этой целью были разработаны мембраны для одновременного пылеудаления и адсорбции загрязняющих веществ из синтез-газа. Процесс осуществляют при температуре $350-500^\circ C$, а перепад давления между входом и выходом с фильтра составляет около $1-2$ кПа. Оценка производительности данных показала, что их можно использовать на первых стадиях очистки синтез-газа [156].

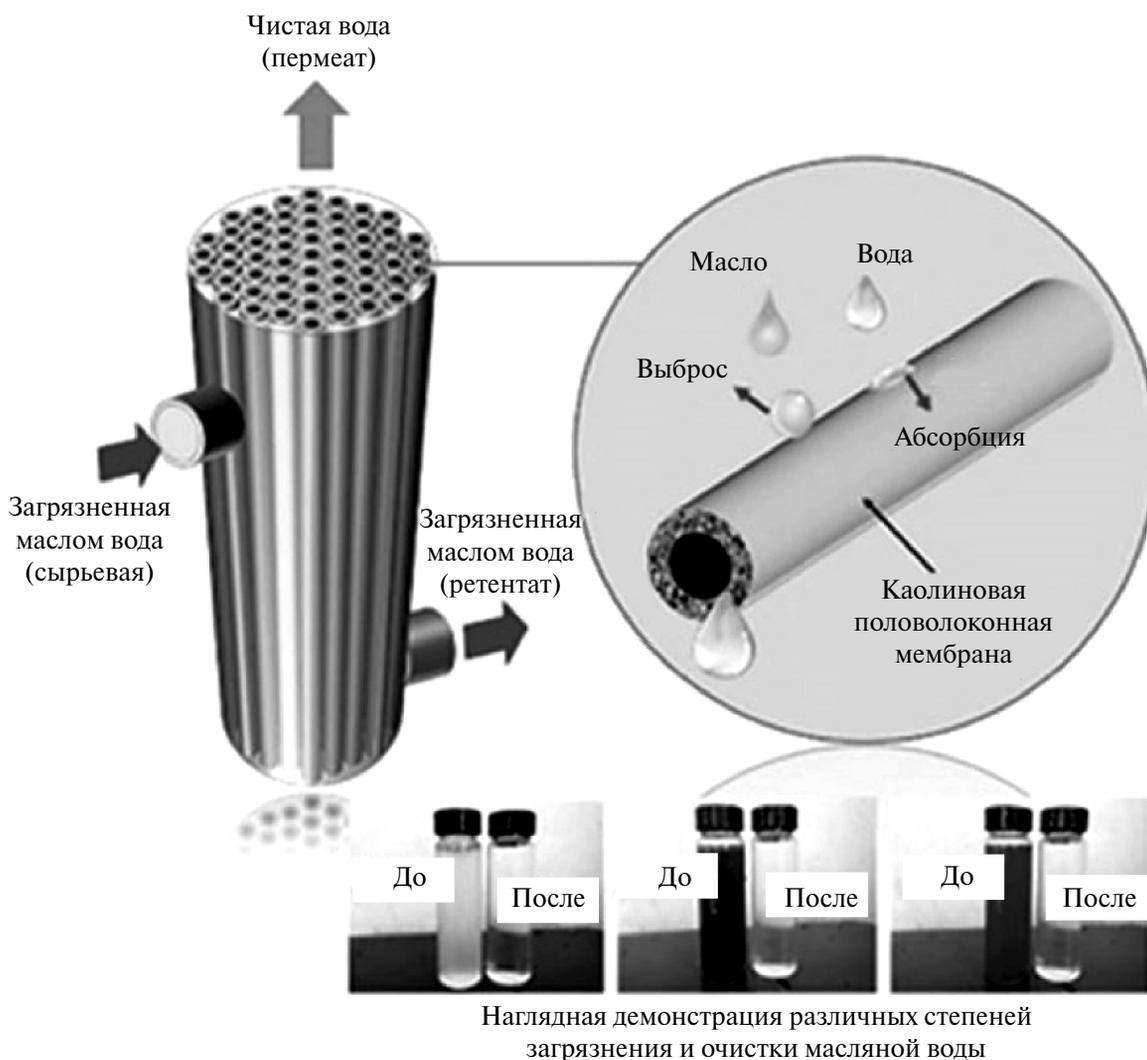
В работе по разделению смесей H_2/CO_2 использована нанокompозитная трубчатая мембрана содалит / $\alpha-Al_2O_3$ ($3Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2NaCl / \alpha-Al_2O_3$), полученная путем гидротермального синтеза с закупоркой пор. Эксперименты проводили при разных температурах как для монокомпонентных, так и для различных бинарных смесей. В результате опытов установлена температурная зависимость проницаемости водорода для данных систем [157].

Другое направление применения фильтрации горячего газа с использованием пористых керамических мембран связано с повышенным спросом на очищенный кислород. Извлечение кислорода из различных газовых сред, таких как воздух и CO_2 , осуществляют при температурах выше 800°C . В данных условиях использование пористых керамических материалов позволяет выделять кислород с высокой селективностью.

11. Разделение жидкостей

Разделение жидкостей – основное направление использования пористых керамических мембран. В последние годы одной из серьезных проблем является загрязнение воды разливами

нефти [158, 159]. Среди традиционных методов разделения наибольшее распространение получили деэмульгирование, воздушная флотация, гравитационное разделение, коагуляция и флокуляция [160–163]. Однако низкая эффективность, сложность осуществления и высокие затраты обращают внимание на возможность потенциального применения пористых, главным образом керамических, мембран [164]. Для разделения нефтесодержащих сточных вод эффективно применение каолиновых полуволоконных мембран, работающих при комнатной температуре и давлении 0.2 МПа, что позволяет извлекать до 99.99% масла из воды. Схема процесса и использованные в работе образцы приведены на рис. 22 [165].



Наглядная демонстрация различных степеней загрязнения и очистки масляной воды

Рис. 22. Очистка воды, загрязненной маслом, с применением каолиновых полуволоконных мембран.

В другом исследовании Лю и соавт. [166] использовали двухслойную керамическую композитную половолоконную мембрану, чтобы добиться удаления 97.5% нефти из воды. Раджи и др. [167] с использованием недорогой керамической половолоконной мембраны из магний-бентонитового волокна смогли удалить из воды около 97% масла. Процесс осуществляли при давлении 0.35 МПа с производительностью около 544 л/м² ч. Создание керамической половолоконной мембраны с использованием метакаолина и золы кукурузных початков позволило увеличить производительность до 1359.93 л/м² ч при эффективности удаления масла 74.73% [168].

С точки зрения минимализации негативных последствий от сжигания ископаемого топлива важное значение имеет поиск возобновляемых источников энергии, разработка процессов с пониженными выбросами загрязняющих веществ и улавливанием горячих газов [169]. Биодизель, представляющий собой биоразлагаемое и нетоксичное топливо, при этом имеет большое сходство с нефтяным, а его низкая стоимость и доступность сделали его хорошим выбором для использования в энергетике будущего [170–172]. В своем исследовании Морейра и соавторы [173] использовали пористую керамическую мембрану состава $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$; процесс разделения, проводимый при температуре 50°C и скорости потока 700 л/ч, показал высокую эффективность разделения и значительное снижение расхода воды на очистку 1 г биодизельного топлива в сравнении с традиционными методами.

В других областях применения разделения жидкостей с помощью пористой керамической мембраны были использованы цеолитовые мембраны для разделения этанола и воды при температуре 75°C [174].

Перенос воды через пористые керамические среды аналогичен естественным процессам [175]. Почвы и горные породы являются типичными примерами таких природных систем. В промышленных процессах водоочистки методом мембранной дистилляции с использованием пористых гидрофобных мембран осуществляют опреснение океанской воды [176–177].

В одном из последних исследований проведена оценка потенциала супергидрофобных нанопористых керамических материалов для мембранной дистилляции при прямом контак-

те. С этой целью использовали нанопористую керамическую мембрану из анодированного оксида алюминия для опреснения морской воды при температуре 70°C с подачей деионизированной воды при температуре 19°C с обратной стороны [178].

12. Фильтрация расплавов металлов и сплавов

Как известно, неметаллические включения могут влиять на такие механические свойства металлов, как прочность, вязкость и обрабатываемость. Поэтому удаление этих включений из расплавов металлов является важным шагом на пути к получению высококачественных изделий [179]; к сожалению при этом высокая температура рабочей среды ограничивает использование многих методов фильтрации.

Пенокерамические фильтры представляют собой открытую систему соединенных между собой ячеек (сот). При течении металла в пенокерамическом фильтре происходит образование местных завихрений и частое изменение направления течения. В результате этого присутствующие включения часто вступают в контакт со стенками фильтра и налипают на них. Данная система предназначена для проведения глубокой фильтрации, при которой улавливаются мелкие частицы размером до 3–5 мкм. Включения, размеры которых значительно меньше размеров пор, улавливаются стенками и соединяются друг с другом, образуя „мостики“, которые налипают на стенки фильтра.

Благодаря своей высокой термостойкости и механической прочности пенокерамические фильтры подходят для очистки различных расплавов металлов. Пористость материалов, из которых изготавливают пенокерамические фильтры, довольно высока и составляет 80–90% при диаметре пор 1–5 мм и их плотности на дюйм от 4 до 60. Ниже представлены некоторые аспекты практического применения различных пенокерамических фильтров.

12.1. Алюминий

Для фильтрации расплавленного алюминия и алюминиевых сплавов подходит пенокерамический фильтр на основе Al_2O_3 с бентонитом. Сетчатая керамическая мембрана, изготовленная с использованием технологии репликации, с включением бентонита в качестве связующего агента, показала лучшие ха-

рактеристики, относительно сотовых керамических фильтров [180].

Существуют различные способы удаления примесей, такие как введение некоторых реагентов, использование форсунок для отжима, обработка флюсом в печи и т.д. [181]. Эффективное извлечение щелочных и щелочноземельных металлов из расплавленного алюминия возможно с использованием AlF_3 [180].

При сравнении керамических фильтров, изготовленных на основе карбида кремния и оксида алюминия, показано, что смачиваемость фильтров из SiC выше, чем у фильтров из Al_2O_3 , в то время как фильтрующие свойства мембран из оксида алюминия лучше, чем у фильтров из карбида кремния. Несмотря на это, карбид-кремниевые керамические фильтры требуют меньшего перепада давления в процессе фильтрации, что делает очевидным выбор в их пользу [182].

12.2. Сталь

Пенокерамические мембраны, изготовленные из диоксида циркония и оксида алюминия со связующим углеродом, уже много лет используются для фильтрования расплавленной стали. Однако известный недостаток, проявляющийся в ползучести в фильтрах из диоксида циркония и усадкой в фильтрах со связующим углеродом, приводит к снижению проницаемости стали [183]. Комбинирование керамических материалов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—C}$ и MgO—C приводит к образованию шпинели, которая, благодаря расширению материала, противодействует усадке фильтра [184–187]. Разработанный метод образования шпинели *in situ* из керамических пен Cb—MgO—C для фильтрации расплавленной стали показал, что образование шпинели в результате повышения температуры в процессе фильтрации уменьшает общую усадку фильтра и предотвращает снижение проницаемости. С другой стороны, это позволяет нормализовать скорость потока относительно существующих фильтров и упрощает задачу по изготовлению термостойких мембран большего размера и большей производительности [183].

Как упоминалось ранее, керамический фильтр на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—C}$ является одним из наиболее часто применяемых для очистки расплавленной стали. Его главные достоинства — высокая устой-

чивость к ползучести, малый вес и теплоемкость. Однако химическая реакция между материалом фильтра и фильтруемой сталью приводит к образованию углекислого газа, а также поглощению сталью углерода и образованию новой фазы [188]. Чтобы преодолеть эту проблему, Гере и соавторы [189] представили два покрытия для пенокерамических фильтров на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—C}$. Они сравнили пористый оксид алюминия, покрытый методом шликерного напыления, и плотный оксид алюминия, покрытый методом газопламенного напыления. Результаты показали, что в шликерном покрытии оксида алюминия появились трещины, небольшие кристаллы пластинчатой структуры, а также стекловидный слой, содержащий оксид алюминия, в то время как в покрытии, нанесенном методом газопламенного напыления, такие проблемы отсутствовали. В обоих случаях в расплаве наблюдалось снижение содержания кислорода, и это снижение было значительней для покрытия, полученного методом газопламенного напыления. Все это позволило использовать алюмооксидное покрытие, синтезированное методом газопламенного напыления, для получения алюмографитовых керамических пенофильтров, востребованных в сталелитейной промышленности.

13. Микрофильтрация

В большинстве водоемов содержится большое количество органических и неорганических примесей, потенциально опасных для здоровья человека, что порождает повышенный спрос на качественную водоочистку. Создание централизованных водоочистных сооружений, особенно необходимых для питьевых целей, является сложной задачей из-за их дороговизны, потребности в обслуживающем персонале, особенностей эксплуатации и технического обеспечения [190]. Для этих целей наиболее эффективными, недорогими и простыми в эксплуатации материалами являются пористые керамические мембраны [191–194]. Так, авторы статьи [195] при изготовлении антибактериального фильтра для очистки речной воды, используемой в питьевых целях, применяли пористую керамическую мембрану на основе глины и летучей золы с различными добавками. Для этого они спекали различные формовочные смеси при температуре 700°C и фильтровали воду через приготовленную таким образом мембрану при различных давлениях. Эксперименты показали, что смесь, состоящая из 40% глины и 60% золы, позволяет удалять до 99.048% кишечной палочки при рабочем давлении около 0.25 бар.

Несмотря на то что использование пористых керамических мембран весьма перспективно, оно также сопряжено с рядом серьезных трудностей. Одна из них – удержание в фильтре микрозагрязнителей [196]. Ситуация усугубляется тем, что со временем засоренность фильтров только усиливается, что резко снижает их проницаемость, а значит, и производительность. В исследовании [197] высокопроницаемая алюмооксидная керамическая мембрана, синтезированная с применением метода ультрафиолетовой сушки, была использована для фильтрации суспензии TiO_2 . Результаты показали, что, несмотря на высокую проницаемость, с течением времени проникающий поток заметно уменьшался. По этой причине преодоление этой проблемы является важной задачей.

В работе [198] для удаления кишечной палочки из питьевой воды использовали пористый керамический дисковый фильтр, модифицированный наноккомпозитом Fe/TiO_2 . Наночастицы TiO_2 представляют собой полупроводники с фотокаталитическими характеристиками, которые обладают бактерицидными свойствами [199]. Композит Fe/TiO_2 получен путем химического восстановления NaBH_4 [200, 201], который наносили на пористый керамический фильтр, изготовленный из рисовой шелухи и глины. Эксперименты, проведенные с использованием и без использования ультрафиолетового излучения (300–800 нм), показали, что применение моди-

фицированных фильтров может повысить эффективность удаления бактерий благодаря пористой среде и бактерицидному действию Fe/TiO_2 . Механизм извлечения показан на рис. 23.

В другом исследовании Сайфуллин и др. [202], работали над усовершенствованием пористой мембраны, изготовленной из глины и модифицированной активированным углем и цеолитом, и использовали ее для удаления Fe , Mn и бактерий *E. coli* из торфяной воды. Сочетание цеолита и активированного угля, улучшающих химические и механические свойства пористой керамической мембраны, позволило практически полностью удалять ионы Fe^{2+} и Mn^{2+} , при этом мутность раствора снизилась на 95.65% [202].

Авторами исследования [203] разработана пористая керамическая мембрана, в которую введены наночастицы серебра, обладающие антимикробным действием. Показано, что наночастицы серебра размером 50–80 нм равномерно распределяются по поверхности, что повышает антибактериальную активность, а также стабильность серебра и устойчивость мембраны к биологическому обрастанию при фильтрации сквозь нее бычьего сывороточного альбумина и кишечной палочки.

Необходимым условием для фильтрующих мембран является высокая проницаемость и селективность. Получение высокой проницае-

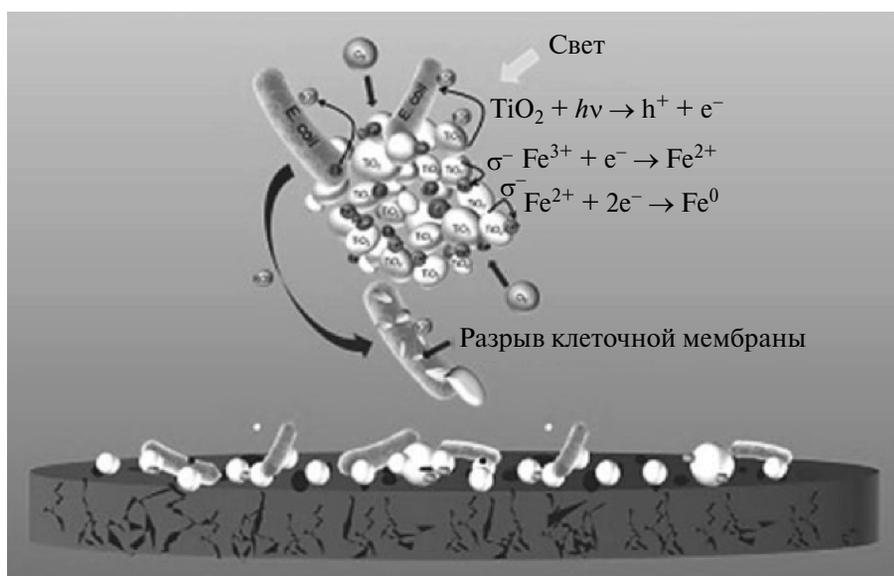


Рис. 23. Механизм удаления кишечной палочки на пористой керамической мембране, функционализированной Fe/TiO_2 .

мости возможно путем использования крупнозернистого материала на стадии изготовления пористой мембраны [204]. При этом нужно иметь в виду, что спекание крупнозернистого материала требует повышенной температуры и приводит к образованию более рыхлого и менее прочного материала, в то время как применение мелкодисперсных частиц позволяет заметно улучшить его механические свойства. Авторами работы [204] проведено исследование влияния размера частиц алюмооксидного порогового волокна на характеристики мембраны, используемой в процессе отделения белка. Было показано, что использование крупнодисперсных частиц приводит к образованию высокопористой среды в мембране, а применение более мелких частиц способствует улучшению ее механических свойств. В результате достигнута степень выделения бычьего сывороточного альбумина в 66%. Упомянутый процесс схематично изображен на рис. 24.

Рост загрязнения атмосферы в крупных городах и промышленных зонах — одна из важнейших проблем, со временем приобретающая все большее значение. Увеличение концентрации вредных газов и твердых частиц во вдыхаемом воздухе оказывает серьезное негативное влияние на здоровье людей [205]. В связи с этим качественная фильтрация частиц пыли, выбрасываемых цементными заводами, металлургическими предприятиями и тепловыми электростанциями, крайне необходима. Однако в некоторых услови-

ях применение традиционных очистных систем не представляется возможным [206, 207]. В этих случаях применяют некоторые другие методы, такие как электрофильтрация [208]. Стоимость таких систем достаточно высока, однако они обеспечивают необходимую степень очистки.

Альтернативным высокоэффективным и недорогим способом решения этой проблемы является использование пористых керамических мембран. Так, для удаления твердых частиц из газа хорошо подходят керамические мембраны с низким сопротивлением газовому потоку и высокой эффективностью фильтрации, приготовленные с использованием коротких волокон. Так, при сравнении двух различных керамических мембран, изготовленных из порошков Al_2O_3 и керамических волокон $CaO-MgO-SiO_2$, покрытых карбоксиметилцеллюлозой, показано, что мембрана, изготовленная из коротких керамических волокон, обладает отличными фильтрующими свойствами, а ее регенерация значительно проще, чем для мембран, изготовленных из керамических порошков [209].

14. Функциональные материалы

По направлению применения ПКМ делятся на две основные группы: структурные и функциональные. При этом в развитии современных технологий очистки ключевая роль отводится именно функциональной группе. Объемы ее производства втрое превышают объемы строительной керамики. Функциональные керамические материалы изготавливают с добавлением цинка, кремния, титана, лития, марганца, галлия, индия, меди, алюминия и бора и используют в различных отраслях промышленности, таких как производство смарт-этикеток, печатных плат компьютерных компонентов, телекоммуникационных устройств и приборов космической техники.

С другой стороны, учитывая растущее использование ПКМ в различных областях — от авиации и аэрокосмической промышленности до химических процессов и фильтрации — возникает необходимость улучшения свойств этих мембран для достижения наилучших характеристик. Несмотря на неоспоримо полезные качества, такие как легкий вес, высокая прочность [210, 211] и термостойкость, сложные процессы формования, а также низкая ударная вязкость относятся к их основным и существенным недостаткам [212–214]. Высокоточные методы 3D-печати облегчают изготовление пористых керамиче-

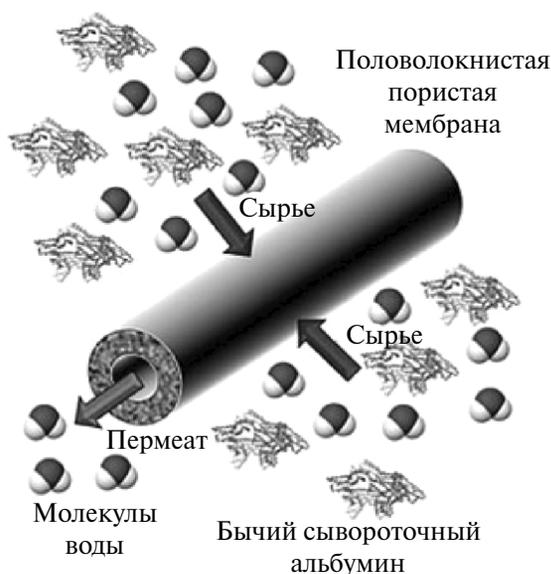


Рис. 24. Фильтрация бычьего сывороточного альбумина на половолоконной пористой мембране.

ских мембран сложной структуры [215–219]. Мей и соавторы [220] занимались исследованием структуры и температуры спекания пористой керамической мембраны, напечатанной на 3D-принтере, с целью увеличения ее прочности, а также оценки перспективности данного способа для изготовления изделий высокого качества. В работе отмечено, что с повышением температуры спекания прочность получаемых керамических материалов значительно улучшается. Они также показали, что прочность на сжатие конструкций с координационным числом 6 выше, чем у прочих, а также треугольная пусто-

тая конструкция с углом поворота 0° продемонстрировала наилучшую несущую способность среди других [220]. На рис. 25 показаны трехмерные пористые структуры с различными координационными числами, а на рис. 26 приведены структуры с различными углами поворота.

Для улучшения структуры и свойств пористых керамических мембран Юань и др. [221] представили новый метод сублимационной сушки геля на основе пектина для получения гексаалюмината кальция. Они исследовали влияние содержания твердых веществ на свойства конечного продук-

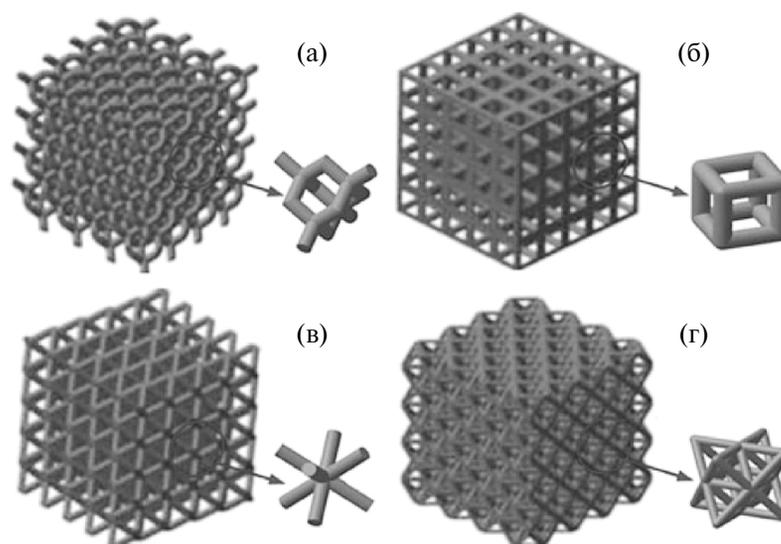


Рис. 25. Различные структуры с координационными числами 4, 6, 8 и 12 соответственно, изготовленные методом 3D-печати.

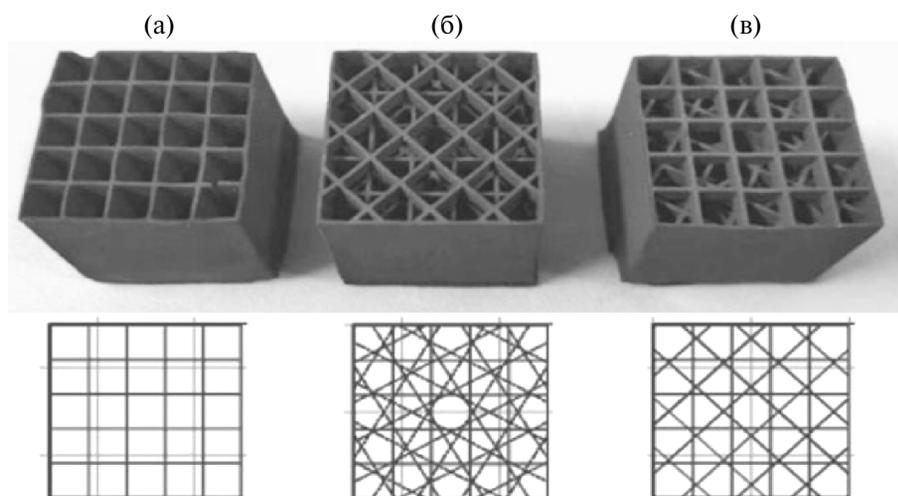


Рис. 26. 3D-печатные структуры с углами поворота (а) 0° , (б) 30° и (в) 45° .

та и обнаружили, что мембрана обладает высокой степенью пористости и при этом низкой теплопроводностью и хорошей прочностью на сжатие [221].

Одной из областей применения ПКМ, вызывающих повышенный интерес, является ортодонтическая техника. Ортодонтические изделия из поликристаллического и монокристаллического оксида алюминия в настоящее время активно используются для изготовления несъемных ортодонтических брекетов [222]. Здесь керамические материалы заняли место полимерных материалов, в связи с их склонностью обесцвечиваться с поглощением воды, а также по причине низкой износостойкости и ползучести [223–226]. С другой стороны, высокая твердость и износостойкость керамических материалов [227–229] имеет неблагоприятные последствия для зубной эмали, разрушая ее поверхность [223, 231]. Для минимизации негативных эффектов Аль-Джавуш и др. [222] разработали композиционный материал на основе оксида алюминия и поликарбоната (Al_2O_3 –ПК), чтобы добиться удачного сочетания прочности и пластичности. Результаты показали, что новый композит достаточно износостойкий и обеспечивает надежную фиксацию по месту использования. Это также позволило повысить надежность и устранить ползучесть, которая наблюдалась в полимерных материалах.

15. Гибкие пористые керамические материалы

Поскольку ПКМ редко бывают гибкими, перспективным является поиск способа функционализации керамических мембран для одновременного обеспечения гибкости, а также таких свойств, как термическая стабильность, износостойкость, устойчивость к ползучести и коррозии. Нитрид кремния (Si_3N_4) относится к классу керамических материалов, обладающих сбалансированными прочностными и механическими характеристиками [232–234]. Кроме того, он также обладает гибкостью, которая, однако, снижается при спекании, высоком давлении и высокой температуре, что приводит к охрупчиванию [235, 236]. Объединение твердого нитрида кремния с эластичными нановолокнами MnO_2 позволяет получать гибкие керамические мембраны. Гибкие мембраны изготавливают с применением простого метода вакуумной фильтрации. Они обладают высокой пористостью, хорошей гибкостью и высокой стабильностью границы раздела [237].

16. Диэлектрический, сегнетоэлектрический и пьезоэлектрический эффекты

Применение пористых керамических мембран в микроэлектронике требует наличия у материалов ряда специфических свойств [238]. Так, например, пористость уменьшает акустическое сопротивление, что необходимо в медицинской ультразвуковой диагностике и гидролокаторах [239, 240]. В приводах с высокой нагрузкой и сегнетоэлектрической памятью пористость влияет на усталостные характеристики материала при многократных изменениях поляризации [241]. Функциональные свойства не содержащей свинца пьезоэлектрической пористой керамики $\text{BaZr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ изучены Куречериу с соавт. Исследование, в ходе которого пористый материал был получен с использованием полиметилметакрилатных микросфер, показало, что путем контроля взаимосвязанности пор и анизотропии можно влиять на характеристики диэлектрической проницаемости и перестраиваемости пористых керамических материалов [242].

17. Применение пористых керамических материалов в процессах горения

Энергоэффективность – актуальный вопрос современности. В этой связи использование пористых сред в процессах горения представляет собой интересную и востребованную задачу. Однако подбор термостойкого материала со стабилизирующими пламя свойствами представляет собой определенную трудность [243–247]. Несмотря на это, выигрыш от решения данной проблемы весьма значителен, ибо позволяет увеличить глубину переработки опасных загрязнителей, неизбежно образующихся в результате производственных химических процессов, и значительно уменьшить их выбросы в окружающую среду.

Есть два подхода к решению проблемы опасных выбросов. Первый, более сложный и дорогостоящий, предполагает извлечение опасных веществ из загрязненного воздуха, а второй (более дешевый и простой) способ заключается в их сжигании. Бубнович и соавторы, чтобы решить эту проблему, представили двухслойную пористую керамическую горелку. Они исследовали различные типы пористых сред для достижения лучшей производительности горелки. В результате они достигли минимального соотношения пропан–воздух, равного 0.5 для стабилизации пламени. При этом не происходило значительных выбросов CO и NO_x , поскольку они

практически полностью сгорали в ходе процесса [248, 249].

18. Повышение огнестойкости композитов

Коэффициент теплопроводности пенопласта отвечает за его огнестойкость. Увеличение времени выдержки материала до критической температуры обусловлено его низкой теплопроводностью, и это дает больше времени не подвергшейся воздействию части материала для достижения высоких температур. Например, оксидные покрытия на поверхности алюминиевых пен при воздействии высокой температуры действуют как тепловой барьер и предотвращают разрушение структуры материала, даже если температура внутри материала превышает температуру плавления твердой фазы пенопласта [250].

Рашад в своем подробном обзоре [251] исследовал пористый керамзитобетон, используемый в качестве строительного материала. Он представляет собой негорючую керамическую пену, обладающую повышенной огнестойкостью, а также хорошими теплоизоляционными свойствами благодаря своей низкой теплопроводности. С другой стороны, при комбинировании керамзитобетона с другими материалами возможно повышение огнестойкости получаемого композита. Помимо этого, хорошей огнестойкостью обладают и керамические пенопласты. Они хорошо гасят взрывную волну, что делает их пригодными для использования в тех областях, где есть потребность в применении материалов подобного типа [252].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уникальные свойства пористых керамических материалов, такие как простота изготовления, механическая прочность, химическая стойкость и пр., делают их весьма востребованными во многих практических областях. При этом пористость является одной из важнейших характеристик материалов данного типа.

Существует множество методов изготовления пористых керамических материалов, как, например, спекание частиц, добавление пенообразователей, пропитка пенопластов, золь–гель метод, вспенивание, гелевое формование, лиофильная сушка и т.д. Среди них наиболее востребованным методом изготовления пористых керамических материалов является метод пропитки пенопластов. Каждый метод обладает своими преимуществами и недостатками.

Одной из основных проблем при изготовлении керамических материалов, требующих повышенного внимания исследователей, является экология производства. Сочетание методов компактирования (прессование, экструзия), технологического горения и/или СВЧ позволяет обеспечивать энергоэффективность синтеза высокопористых керамических мембран с заданным размером пор на основе тугоплавких, инертных к спеканию, компонентов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Соглашение № 23-13-00085).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Федотов Алексей Станиславович, д.х.н., доц.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8550-7921>

Грачев Данил Юрьевич, асп., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0003-4548-6051>

Капустин Роман Дмитриевич, к.т.н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-8932-7709>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eom J.H., Kim Y.W., Raju S.* Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review // *J. of Asian Ceramic Societies*. 2013. V. 1. № 3. P. 220–242.
<https://doi.org/10.1016/j.jascer.2013.07.003>
2. *Colombo P.* In praise of pores // *Science*. 2008. V. 322. № 5900. P. 381–383.
<https://doi.org/10.1126/science.1162962>
3. *Colombo P.* Ceramic foams: fabrication, properties and applications // *Key Engineering Materials*. 2002. V. 206–213. P. 1913–1918.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.206-213.1913>
4. *Sakka Y., Tang F., Fudouzi H., Uchikoshi T.* Fabrication of porous ceramics with controlled pore size by colloidal processing // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2005. V. 6. № 8. P. 915.
<https://doi.org/10.1016/j.stam.2005.07.006>
5. *Liu P.S., Chen G.F.* Fabricating porous ceramics // *Porous materials*. 2014. P. 221–302.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407788-1.00005-8>

6. *Ohji T., Fukushima M.* Macro-porous ceramics: processing and properties // *Int. Materials Reviews*. 2012. V. 57. № 2. P. 115–131.
<https://doi.org/10.1179/1743280411Y.0000000006>
7. *Studart A.R., Gonzenbach U.T., Tervoort E., Gauckler L.J.* Processing routes to macroporous ceramics: a review // *J. of the Am. Ceramic Soc.* 2006. V. 89. № 6. P. 1771–1789.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x>
8. *Guzman I.Y.* Certain principles of formation of porous ceramic structures. Properties and applications (a review) // *Glass and Ceramics*. 2003. V. 60. P. 280–283.
<https://doi.org/10.1023/B:GLAC.0000008227.85944.64>
9. *Gauckler L.J., Studart A.R., Tervoort E., Gonzenbach U.T., Akartuna I.* Ultrastable particle-stabilized foams and emulsions // Patent USA № 897530. 2015.
<https://patents.google.com/patent/US8975301B2/en> tecture, manufacturing, properties and applications. – John Wiley & Sons, 2006.
<https://doi.org/10.1002/3527606696>
10. *Scheffler M., Colombo P.* (ed.). Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications. – John Wiley & Sons, 2006.
<https://doi.org/10.1002/3527606696>
11. *Pokhrel A., Seo D.N., Lee S.T., Kim I.J.* Processing of porous ceramics by direct foaming: a review // *J. of the Korean Ceramic Soc.* 2013. V. 50. № 2. P. 93–102.
<https://doi.org/10.4191/kcers.2013.50.2.093>
12. *Uthaman A., Lal H.M., Thomas S.* Fundamentals of silver nanoparticles and their toxicological aspects // *Polymer nanocomposites based on silver nanoparticles: synthesis, characterization and applications*. 2021. P. 1–24.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-44259-0_1
13. *Ly Y., Liu H., Wang Z., Liu S., Hao L., Sang Y., Liu D., Wang J., Boughton R.I.* Silver nanoparticle-decorated porous ceramic composite for water treatment // *J. of Membrane Science*. 2009. V. 331. № 1–2. P. 50–56.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.01.007>
14. *Lal H.M., Thomas S., Li T., Maria H.J.* In: *Polymer Nanocomposites Based on Silver Nanoparticles*. Springer, 2021. P. 247–265.
<https://doi.org/10.1007/978-3-030-44259-0>
15. *Al-Naib U.M.B.* Introd. A brief introduction to porous ceramic. Recent advances in porous ceramics. IntechOpen, 2018.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.74747>
16. *Gaydardzhiev S., Gusovius H., Wilker V., Ay P.* Gel-casted porous Al₂O₃ ceramics by use of natural fibres as pore developers // *J. of Porous Materials*. 2008. V. 15. P. 475–480.
<https://doi.org/10.1007/s10934-007-9099-1>
17. *German R.M., Suri P., Park S. J.* Liquid phase sintering // *J. of materials science*. 2009. V. 44. P. 1–39.
<https://doi.org/10.1007/s10853-008-3008-0>
18. *Misyura S.Y.* The influence of porosity and structural parameters on different kinds of gas hydrate dissociation // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. № 1. P. 30324.
<https://doi.org/10.1038/srep30324>
19. *Nishida T., Morimoto A., Yamamoto Y., Kubuki S.* Waste water purification using new porous ceramics prepared by recycling waste glass and bamboo charcoal // *Applied Water Science*. 2017. V. 7. № 8. P. 4281–4286.
<https://doi.org/10.1007/s13201-017-0561-1>
20. *Gregorová E., Pabst W.* Porous ceramics prepared using poppy seed as a pore-forming agent // *Ceramics International*. 2007. V. 33. № 7. P. 1385–1388.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.05.019>
21. *Mocciaro A., Lombardi M.B., Scian A.N.* Ceramic material porous structure prepared using pore-forming additives // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2017. V. 58. № 1. P. 65–68.
<https://doi.org/10.1007/s11148-017-0055-6>
22. *Ribeiro G.C., Fortes B.A., Silva L.D., Castro J.A., Ribeiro S.* Evaluation of mechanical properties of porous alumina ceramics obtained using rice husk as a porogenic agent // *Cerâmica*. 2019. V. 65. P. 70–74.
<https://doi.org/10.1590/0366-6913201965S12604>
23. *Yao X.M., Tan H.T., Jiang D.L.* Preparation of porous hydroxyapatite ceramics // *J. Inorg. Mater.* 2000. V. 15. P. 467–472.
<https://doi.org/10.3321/j.issn:1000-324X.2000.03.016>
24. *Bowden M.E., Rippey M.S.* Porous ceramics formed using starch consolidation // *Key Engineering Materials*. 2002. V. 206. P. 1957–1960.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.206-213.1957>
25. *Karl S., Somers A.V.* Method of making porous ceramic articles // Patent USA № 3090094. 1963.
<https://patents.google.com/patent/US3090094A/en>
26. *Zhu X.W., Jiang D.L.* The Polymeric sponge impregnation process. A Type of economic and suitable process for preparing porous ceramics // *Bull. Chin. Ceram. Soc.* 2000. V. 19. № 3. P. 45–51.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1625.2000.03.012>
27. *Montanaro L., Jorand Y., Fantozzi G., Negro A.* Ceramic foams by powder processing // *Journal of the European Ceramic Society*. 1998. V. 18. № 9. P. 1339–1350.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00063-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00063-6)
28. *Wen Z., Han Y., Liang L., Li J.* Preparation of porous ceramics with controllable pore sizes in an easy and low-cost way // *Materials characterization*. 2008. V. 59. № 9. P. 1335–1338.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.11.010>

29. *Hirschfeld D.A., Li T.K., Liu D.M.* Processing of porous oxide ceramics // *Key Engineering Materials*. 1995. V. 115. P. 65–80. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.115.65>
30. *Yoshino A., Iwami I.* Inorganic foam and preparation thereof // Patent USA № 4207113. 1980. <https://patents.google.com/patent/US4207113A/en>
31. *Fujiu T., Messing G.L., Huebner W.* Processing and properties of cellular silica synthesized by foaming sol-gels // *J. of the Am. Ceramic Soc.* 1990. V. 73. № 1. P. 85–90. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05095.x>
32. *Nettleship I.* Applications of porous ceramics // *Key Engineering Materials*. 1996. V. 122. P. 305–324. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.122-124.305>
33. *Velev O.D., Kaler E.W.* Structured porous materials via colloidal crystal templating: from inorganic oxides to metals // *Advanced Materials*. 2000. V. 12. 7. P. 531–534. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200004\)12:7<531::AID-ADMA531>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<531::AID-ADMA531>3.0.CO;2-S)
34. *Brown J.J., Hirschfeld D.A., Li T.K.* Alkali corrosion resistant coatings and ceramic foams having a superfine cell structure and method of processing // Patent USA № 5268199 США. 1993. <https://vtechworks.lib.vt.edu/server/api/core/bitstreams/bda1b5f0-f39c-4437-96d7-5193f254c4fd/content>
35. *Hirschfeld D.A., Li T.K., Liu D.M.* Processing of porous oxide ceramics // *Key Eng. Mater.* 1996. V. 115. P. 65–80. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.115.65>
36. *Yanagisawa K., Ioku K., Yamasaki N.* Formation of anatase porous ceramics by hydrothermal hot-pressing of amorphous titania spheres // *J. of the Am. Ceramic Soc.* 1997. V. 80. № 5. P. 1303–1306. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02982.x>
37. *Hooshmand S., Nordin J., Akhtar F.* Porous alumina ceramics by gel casting: Effect of type of sacrificial template on the properties // *Int. J. of Ceramic Engineering & Science*. 2019. V. 1. № 2. P. 77–84. <https://doi.org/10.1002/ces2.10013>
38. *Uthaman A., Lal H. M., Li C., Xian G., Thomas S.* Mechanical and water uptake properties of epoxy nanocomposites with surfactant-modified functionalized multiwalled carbon nanotubes // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 5. P. 1234. <https://doi.org/10.3390/nano11051234>
39. *Wang H.T., Liu X.Q., Meng G.Y.* Porous α -Al₂O₃ ceramics prepared by gelcasting // *Materials research bulletin*. 1997. V. 32. № 12. P. 1705–1712. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(97\)00152-9](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(97)00152-9)
40. *Qian J.-M., Jin Z.-H., Qiao G.-J.* Recent Progress in Research on Woodceramics // *J. Inorg. Mater.* 2003. V. 18. P. 716–724. <https://doi.org/10.3321/j.issn:1000-324X.2003.04.002>
41. *Hirschfeld D.A., Li T.K., Liu D.M.* Processing of porous oxide ceramics // *Key Eng. Mater.* 1996. V. 115. P. 65–80. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.115.65>
42. *Green D.J.* Fabrication and mechanical properties of lightweight ceramics produced by sintering of hollow spheres // *J. of Am. Ceramic Soc.* 1985. V. 68. № 7. P. 403–409. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb10153.x>
43. *Zhang X., Huo W., Lu Y., Gan K., Yan S., Liu J., Yang J.* Porous Si₃N₄-based ceramics with uniform pore structure originated from single-shell hollow microspheres // *J. Materials Science*. 2019. V. 54. P. 4484–4494. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-3118-2>
44. *Yang J.F., Zhang G.J., Ohji T.* Porosity and microstructure control of porous ceramics by partial hot pressing // *J. Materials Research*. 2001. V. 16. № 7. P. 1916–1918. <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0262>
45. *Dorozhkin S.V.* Calcium orthophosphate-based bio-ceramics // *Materials*. 2013. V. 6. № 9. P. 3840–3942. <https://doi.org/10.3390/ma6093840>
46. *Sigl L.S., Kleebe H.* Core/Rim structure of liquid-phase-sintered silicon carbide // *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. V. 76. P. 773–776. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03677.x>
47. *Zhang Q., Yang X., Li P., Huang G., Feng S., Shen C., Han B., Zhang X., Jin F., Xu F., Lu T.J.* Bioinspired engineering of honeycomb structure—Using nature to inspire human innovation // *Progress in Materials Science*. 2015. V. 74. P. 332–400. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.05.001>
48. *Zhou Y., Zuo X.Q., Sun J.H., Mei J., Sun J.L.* Effects of sintering parameters on the structures of Fe–Cr–Al extruded honeycombs // *Materials Science and Engineering: A*. 2007. V. 457. № 1–2. P. 329–333. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.117>
49. *Obada D.O., Doodoo-Arhin D., Dauda M., Anafi F.O., Ahmed A.S., Ajayi O.A.* Pressureless sintering and gas flux properties of porous ceramic membranes for gas applications // *Results in physics*. 2017. V. 7. P. 3838–3846. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.10.002>
50. *Ohji T., Fukushima M.* Macro-porous ceramics: processing and properties // *Int. Materials Reviews*. 2012. V. 57. № 2. P. 115–131. <https://doi.org/10.1179/1743280411Y.0000000006>

51. *German R.M., Suri P., Park S.J.* Liquid phase sintering // *J. of materials science*. 2009. Т. 44. P. 1–39.
<https://doi.org/10.1007/s10853-008-3008-0>
52. *Misyura S.Y.* The influence of porosity and structural parameters on different kinds of gas hydrate dissociation // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. № 1. P. 30324.
<https://doi.org/10.1038/srep30324>
53. *He X., Su B., Tang Z., Zhao B., Wang X., Yang G., Qiu H., Zhang H., Yang J.* The comparison of macroporous ceramics fabricated through the protein direct foaming and sponge replica methods // *J. of Porous Materials*. 2012. V. 19. P. 761–766.
<https://doi.org/10.1007/s10934-011-9528-z>
54. *Miretzky P., Cirelli A.F.* Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review // *J. Hazardous Materials*. 2010. V. 180. № 1–3. P. 1–19.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.060>
55. *Sarin V., Pant K.K.* Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark // *Bioresource technology*. 2006. V. 97. № 1. P. 15–20.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.010>
56. *Dong H., Lin Z., Wan X., Feng L.* Risk assessment for the mercury polluted site near a pesticide plant in Changsha, Hunan, China // *Chemosphere*. 2017. V. 169. P. 333–341.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.084>
57. *Rehman Z.U., Khan S., Brusseau M.L., Shah M.T.* Characterization of Cr(VI) binding and reduction to Cr(III) by the agricultural byproducts of Avena monida (Oat) biomass // *J. of Hazardous Materials*. 2000. V. 80. № 1–3. P. 175–188.
[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00301-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00301-0)
58. *Rehman Z.U., Khan S., Brusseau M.L., Shah M.T.* Lead and cadmium contamination and exposure risk assessment via consumption of vegetables grown in agricultural soils of five-selected regions of Pakistan // *Chemosphere*. 2017. V. 168. P. 1589–1596.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.152>
59. *Vo T.S., Hossain M.M., Jeong H.M., Kim K.* Heavy metal removal applications using adsorptive membranes // *Nano convergence*. 2020. V. 7. № 1. P. 36.
<https://doi.org/10.1186/s40580-020-00245-4>
60. *Pilicita V., Pérez Fajardo G.J., Ormaza R., Piper L.F.J., Silva-Yumi J.* Filter design for arsenic species in aqueous environments: An ab initio optimization of the absorbing capacity of magnetite-based arsenic filters // *Materials Letters*. 2021. V. 295. ID 129794.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129794>
61. USEPA. Federal Register, 2001. P. 6976–7066.
<https://www.govinfo.gov/app/details/FR-2001-01-22/01-1668>
62. *Choi N.C., Cho K.H., Kim M.S., Park S.J., Lee C.G.* A hybrid ion-exchange fabric/ceramic membrane system to remove As(V), Zn (ii), and turbidity from wastewater // *Applied Sciences*. 2020. V. 10. № 7. P. 2414.
<https://doi.org/10.3390/app10072414>
63. *Chen J.H., Liu P.S., Cheng W.* PBA-loaded albite-base ceramic foam in application to adsorb harmful ions of Cd, Cs and As(V) in water // *Multidiscipline Modeling in Materials and Structures*. 2019. V. 15. № 3. P. 659–672.
<https://doi.org/10.1108/MMMS-07-2018-0140>
64. U.S. Geological Survey: Mineral Commodity Summaries 2019. <https://pubs.usgs.gov/publication/70202434>
65. *Choubey P.K., Kim M.S., Srivastava R.R., Lee J.C., Lee J.Y.* Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources // *Minerals Engineering*. 2016. V. 89. P. 119–137.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.010>
66. *Ounissi T., Damak L., Larchet C., Fauvarque J.-F., Selmane Bel Hadj Hmida E.* Novel lithium selective composite membranes: synthesis, characterization and validation tests in dialysis // *J. of Materials Science*. 2020. V. 55. P. 16111–16128.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05147-8>
67. *Romero A.R., Elsayed H., Bernardo E.* Highly porous cordierite ceramics from engineered basic activation of metakaolin/talc aqueous suspensions // *J. of the European Ceramic Society*. 2020. P. 40. № 15. P. 6254–6258.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.072>
68. *Atkins Jr P.F., Scherger D.A.* A review of physical-chemical methods for nitrogen removal from wastewaters // *Proceedings of the conference on nitrogen as a water pollutant*. – Pergamon, 2013. P. 713–719.
<https://doi.org/10.1016/B978-1-4832-1344-6.50051-4>
69. *Adam M.R., Othman M.H.D., Hubadillah S.K., Abd Aziz M.H., Jamalludin M.R.* Corrosion behavior of bulk nanocrystalline copper in ammonia solution // *Materials Letters*. 2011. P. 65. № 5. P. 857–859.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.12.014>
70. *Kouvelos E., Kesore K., Steriotis T., Grigoropoulou H., Bouloubasi D., Theophilou N., Tzintzos S., Kanelopoulos N.* High pressure N₂/CH₄ adsorption measurements in clinoptilolites // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2007. P. 99. № 1–2. P. 106–111.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.07.036>

71. Adam M.R., Othman M.H.D., Kurniawan T.A., Puteh M.H., Ismail A.F., Khongnakorn W., Rahman M.A., Jaafar J. Influence of the natural zeolite particle size toward the ammonia adsorption activity in ceramic hollow fiber membrane // *Membranes*. 2020. P. 10. № 4. P. 63. <https://doi.org/10.3390/membranes10040063>
72. Yaroslavtsev A.B. Solid electrolytes: main prospects of research and development // *Russian Chemical Reviews*. 2016. V. 85. № 11. P. 1255. <https://doi.org/10.1070/RCR4634>
73. Solovieva A.A., Kulbakin I.V. The obtaining and properties of asymmetric ion transport membrane for separating of oxygen from air // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2018. V. 347. № 1. ID 012036. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/347/1/012036>
74. Kulbakin I.V., Fedorov S.V. Promising NiO–30 wt% Ag–40 wt% Bi₂O₃ membrane material for separation of oxygen from air // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2018. V. 9. P. 868–872. <https://doi.org/10.1134/S2075113318050180>
75. Han N., Wei Q., Zhang S., Yang N., Liu S. Rational design via tailoring Mo content in La₂Ni_{1-x}Mo_xO_{4+δ} to improve oxygen permeation properties in CO₂ atmosphere // *J. of Alloys and Compounds*. 2019. V. 806. P. 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.209>
76. Bardhan P. Ceramic honeycomb filters and catalysts // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1997. V. 2. № 5. P. 577–583. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(97\)80048-4](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(97)80048-4)
77. Labhsetwar N., Doggali P., Rayalu S., Yadav R., Mistushashi T., Haneda H. Ceramics in environmental catalysis: applications and possibilities // *Chinese J. of Catalysis*. 2012. V. 33. № 9–10. P. 1611–1621. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(11\)60440-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60440-3)
78. Cerri I., Saracco G., Specchia V. Methane combustion over low-emission catalytic foam burners // *Catalysis today*. 2000. V. 60. № 1–2. P. 21–32. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00313-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00313-8)
79. Fedotov A.S., Uvarov V.I., Tsodikov M.V., Paul S., Simon P., Marinova M., Dumeignil F. Production of styrene by dehydrogenation of ethylbenzene on a [Re, W]/γ-Al₂O₃ (K, Ce)/α-Al₂O₃ porous ceramic catalytic converter // *Chem. Engineering and Processing-Process Intensification*. 2021. V. 160. P. 108265. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108265>
80. Fedotov A.S., Uvarov V.I., Tsodikov M.V., Paul S., Simon P., Marinova M., Dumeignil F. Dehydrogenation of cumene to α-methylstyrene on [Re, W]/γ-Al₂O₃ (K, Ce)/α-Al₂O₃ and [Fe, Cr]/γ-Al₂O₃ (K, Ce)/α-Al₂O₃ porous ceramic catalytic converters // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. P. 1268–1283. <https://doi.org/10.1134/S0965544120110080>
81. Fraga M.C., Sanches S., Crespo J.G., Pereira V.J. Assessment of a new silicon carbide tubular honeycomb membrane for treatment of olive mill wastewaters // *Membranes*. 2017. V. 7. № 1. P. 12. <https://doi.org/10.3390/membranes7010012>
82. Fraga M.C., Sanches S., Crespo J.G., Pereira V.J. Morphological, chemical surface and filtration characterization of a new silicon carbide membrane // *J. of the European Ceramic Society*. 2017. V. 37. № 3. P. 899–905. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.10.007>
83. Judkins R.R., Stinton D.P., DeVan J.H. A review of the efficacy of silicon carbide hot-gas filters in coal gasification and pressurized fluidized bed combustion environments // *J. Eng. Gas Turbines Power*. 1996. V. 118. № 3. P. 500–506. <https://doi.org/10.1115/1.2816676>
84. Ledoux M.J., Hantzer S., Huu C.P., Guille J., Desaneaux M.P. New synthesis and uses of high-specific-surface SiC as a catalytic support that is chemically inert and has high thermal resistance // *J. of Catalysis*. 1988. V. 114. № 1. P. 176–185. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90019-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90019-X)
85. Taslicukur Z., Balaban C., Kuskonmaz N. Production of ceramic foam filters for molten metal filtration using expanded polystyrene // *J. of the European Ceramic Soc.* 2007. V. 27. № 2–3. P. 637–640. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.129>
86. Wei G.C. Method for forming fibrous silicon carbide insulating material. – Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Oak Ridge, TN (United States) // Patent US № 4481179. 1984. <https://patents.google.com/patent/US4481179A/en>
87. Li J., Wu M., Du H., Wang B., Li Y., Huan W. Highly effective catalytic reduction of nitrobenzene compounds with gold nanoparticle-immobilized hydroxyapatite nanowire-sintered porous ceramic beads // *New J. of Chemistry*. 2021. V. 45. № 10. P. 4601–4610. <https://doi.org/10.1039/D0NJ06209J>
88. Das D., Nijhuma K., Gabriel A.M., Daniel G.P.F., Murilo D.D.M.I. Recycling of coal fly ash for fabrication of elongated mullite rod bonded porous SiC ceramic membrane and its application in filtration // *J. of the European Ceramic Soc.* 2020. V. 40. № 5. P. 2163–2172. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.034>
89. Dong L., Zhang H., Zhang J., Wu W., Jia Q. Carbon nanotube modified sepiolite porous ceramics for high-efficient oil/water separation. Wuji Cailiao Xuebao // *J. Inorg. Mater.* 2020. V. 35. P. 689–696. <https://doi.org/10.15541/jim20190382>
90. Gao N., Li J., Quan, C., Wang X., Yang Y. Oily sludge catalytic pyrolysis combined with fine particle removal

- using a Ni-ceramic membrane // *Fuel*. 2020. V. 277. ID 118134.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118134>
91. *Liu Y., Song Z., Wang W., Wang Z., Zhang Y., Liu C., Wang Y., Li A., Xu B., Qi F.* A CuMn₂O₄/g-C₃N₄ catalytic ozonation membrane reactor used for water purification: Membrane fabrication and performance evaluation // *Separation and Purification Technology*. 2021. V. 265. ID 118268.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118268>
 92. *de Araujo Scharnberg A.R., de Loreto A.C., Wermuth T.B., Alves A.K., Arcaro S., dos Santos P.A.M., Rodriguez A.D.A.L.* Porous ceramic supported TiO₂ nanoparticles: Enhanced photocatalytic activity for Rhodamine B degradation // *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2020. V. 59. № 6. P. 230–238.
<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.12.001>
 93. *Wu Z., Hou Y., Li X., Li Y., Cao H.* Pilot study on catalyzed oxidation-ceramic membrane-high pressure reverse osmosis for desulfurization wastewater recovery // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – IOP Publishing, 2021. V. 668. № 1. ID 012033.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/668/1/012033>
 94. *Wang S., Tian J., Jia L., Jia J., Shan S., Wang Q., Cui F.* Removal of aqueous organic contaminants using submerged ceramic hollow fiber membrane coupled with peroxymonosulfate oxidation: Comparison of CuO catalyst dispersed in the feed water and immobilized on the membrane // *J. of Membrane Science*. 2021. V. 618. ID 118707.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118707>
 95. *Bari M.A., Kindziński W.B.* Ambient volatile organic compounds (VOCs) in Calgary, Alberta: sources and screening health risk assessment // *Science of the Total Environment*. 2018. V. 631. P. 627–640.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.023>
 96. *Gallon V., Le Cann P., Sanchez M., Dematteo C., Le Bot B.* Emissions of VOCs, SVOCs, and mold during the construction process: Contribution to indoor air quality and future occupants' exposure // *Indoor air*. 2020. V. 30. № 4. P. 691–710.
<https://doi.org/10.1111/ina.12647>
 97. *Zagoruiko A.N., Mokrynskiy V.V., Veniaminov S.A., Noskov A.S.* On the performance stability of the MnO_x/Al₂O₃ catalyst for VOC incineration under forced adsorption-catalytic cycling conditions // *J. of environmental chemical engineering*. 2017. V. 5. № 6. P. 5850–5856.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.019>
 98. *Feng S., Liu J., Gao B., Bo L., Cao L.* The filtration and degradation mechanism of toluene via microwave thermo-catalysis ceramic membrane // *J. of Environmental Chemical Engineering*. 2021. V. 9. № 2. ID 105105.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105105>
 99. *Krivoshapkina E.F., Vedyagin A.A., Krivoshapkin P.V., Desyatykh I.V.* Carbon monoxide oxidation over microfiltration ceramic membranes // *Petrol. Chemistry*. 2015. V. 55. P. 901–908.
<https://doi.org/10.1134/S0965544115100096>
 100. *Duan C., Tong J., Shang M., Nikodemski S., Sanders M., Ricote S., Almansoori A., O'Hayre R.* Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures // *Science*. 2015. V. 349. № 6254. P. 1321–1326.
<https://doi.org/10.1126/science.aab3987>
 101. *Iwahara H.* Proton conducting ceramics and their applications // *Solid State Ionics*. 1996. V. 86. P. 9–15.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00087-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00087-2)
 102. *Molenda J., Kupecki J., Baron R., Blesznowski M., Brus G., Brylewski T., Bucko M., Chmielowiec J., Cwieka K., Gazda M.* Status report on high temperature fuel cells in Poland—Recent advances and achievements // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. № 7. P. 4366–4403.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.087>
 103. *Phair J.W., Badwal S.P.S.* Review of proton conductors for hydrogen separation // *Ionics*. 2006. V. 12. № 2. P. 103–115.
<https://doi.org/10.1007/s11581-006-0016-4>
 104. *Tao Z., Yan L., Qiao J., Wang B., Zhang L., Zhang J.* A review of advanced proton-conducting materials for hydrogen separation // *Progress in Materials Science*. 2015. V. 74. P. 1–50.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.04.002>
 105. *Coors W.G.* Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane // *J. of Power Sources*. 2003. V. 118. № 1–2. P. 150–156.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00072-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00072-7)
 106. *Duan C., Tong J., Shang M., Nikodemski S., Sanders M., Ricote S., Almansoori A., O'Hayre R.* Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures // *Science*. 2015. V. 349. № 6254. P. 1321–1326.
<https://doi.org/10.1126/science.aab3987>
 107. *Norby T.* Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects // *Solid State Ionics*. 1999. V. 125. № 1–4. P. 1–11.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00152-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00152-6)
 108. *Sakai T., Matsushita S., Matsumoto H., Okada S., Hashimoto S., Ishihara T.* Int. temperature steam electrolysis using strontium zirconate-based protonic conductors // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. № 1. P. 56–63.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.10.011>

109. *Marnellos G., Stoukides M.* Ammonia synthesis at atmospheric pressure // *Science*. 1998. V. 282. № 5386. P. 98–100.
<https://doi.org/10.1126/science.282.5386.98>
110. *Morejudo S.H., Zanón R., Escolástico S., Yuste-Tirados I., Malerød-Fjeld H., Vestre P.K., Coors W.G., Martínez A., Norby T., Serra J.M.* Direct conversion of methane to aromatics in a catalytic co-ionic membrane reactor // *Science*. 2016. V. 353. № 6299. P. 563–566.
<https://doi.org/10.1126/science.aag0274>
111. *Malerød-Fjeld H., Clark D., Yuste-Tirados I., Zanón R., Catalán-Martínez D., Beeff D., Morejudo S.H., Vestre P.K., Norby T., Haugrud R.* Thermo-electrochemical production of compressed hydrogen from methane with near-zero energy loss // *Nature Energy*. 2017. V. 2. № 12. P. 923–931.
<https://doi.org/10.1038/s41560-017-0029-4>
112. *Løken A., Ricote S., Wachowski S.* Thermal and chemical expansion in proton ceramic electrolytes and compatible electrodes // *Crystals*. 2018. V. 8. № 9. P. 365.
<https://doi.org/10.3390/cryst8090365>
113. *Lei L., Zhang J., Yuan Z., Liu J., Ni M., Chen F.* Progress report on proton conducting solid oxide electrolysis cells // *Advanced Functional Materials*. 2019. V. 29. № 37. ID 1903805.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201903805>
114. *Medvedev D.* Trends in research and development of protonic ceramic electrolysis cells // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. № 49. P. 26711–26740.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.130>
115. *Duan C., Huang J., Sullivan N., O'Hayre R.* Proton-conducting oxides for energy conversion and storage // *Applied Physics Reviews*. 2020. V. 7. № 1. ID 011314.
<https://doi.org/10.1063/1.5135319>
116. *Kim J., Sengodan S., Kim S., Kwon O., Bu Y., Kim G.* Proton conducting oxides: A review of materials and applications for renewable energy conversion and storage // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019. V. 109. P. 606–618.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.042>
117. *Chiara A., Giannici F., Pipitone C., Longo A., Aliotta C., Gambino M., Martorana A.* Solid–solid interfaces in protonic ceramic devices: a critical review // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020. V. 12. № 50. P. 55537–55553.
<https://doi.org/10.1021/acsmi.0c13092>
118. *Ortiz-Vitoriano N., Drewett N.E., Gonzalo E., Rojo T.* High performance manganese-based layered oxide cathodes: overcoming the challenges of sodium ion batteries // *Energy & Environmental Science*. 2017. V. 10. № 5. P. 1051–1074.
<https://doi.org/10.1039/C7EE00566K>
119. *Terada N., Yanagi T., Arai S., Yoshikawa M., Ohta K., Nakajima N., Yanai A., Arai N.* Development of lithium batteries for energy storage and EV applications // *J. of Power Sources*. 2001. V. 100. № 1–2. P. 80–92.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00885-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00885-0)
120. *Li W., Dahn J.R., Wainwright D.S.* Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes // *Science*. 1994. V. 264. № 5162. P. 1115–1118.
<https://doi.org/10.1126/science.264.5162.1115>
121. *Liu D., Zhu W., Trottier J., Gagnon C., Barray F., Guerfi A., Mauger A., Groult H., Julien C.M., Goodenough J.B.* Spinel materials for high-voltage cathodes in Li-ion batteries // *Rsc Advances*. 2014. V. 4. № 1. P. 154–167.
<https://doi.org/10.1039/C3RA45706K>
122. *Campanella D., Belanger D., Paolella A.* Beyond garnets, phosphates and phosphosulfides solid electrolytes: New ceramic perspectives for all solid lithium metal batteries // *J. of Power Sources*. 2021. V. 482. P. 228949.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228949>
123. *Brissot C., Rosso M., Chazalviel J.-N., Lascaud S.* Dendritic growth mechanisms in lithium/polymer cells // *J. of power sources*. 1999. V. 81. P. 925–929.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00242-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00242-0)
124. *Snyder J.F., Carter R.H., Wetzel E.D.* Electrochemical and mechanical behavior in mechanically robust solid polymer electrolytes for use in multifunctional structural batteries // *Chemistry of materials*. 2007. V. 19. № 15. P. 3793–3801.
<https://doi.org/10.1021/cm070213o>
125. *Murugan R., Thangadurai V., Weppner W.* Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // *Angewandte Chemie-International Edition in English*. 2007. V. 46. № 41. P. 7778.
<https://doi.org/10.1002/anie.200701144>
126. *Inaguma Y., Liqun C., Itoh M., Nakamura T., Uchida T., Ikuta H., Wakihara M.* High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate // *Solid State Communications*. 1993. V. 86. № 10. P. 689–693.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90841-A](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90841-A)
127. *Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y., Hirayama M., Kanno R., Yonemura M., Kamiyama T., Kato Y., Hama S., Kawamoto K.* A lithium superionic conductor // *Nature materials*. 2011. V. 10. № 9. P. 682–686.
<https://doi.org/10.1038/nmat3066>
128. *Braga M.H., Murchison A.J., Ferreira J.A., Singh P., Goodenough J.B.* Glass-amorphous alkali-ion solid electrolytes and their performance in symmetrical cells // *Energy & Environmental Science*. 2016. V. 9. № 3. P. 948–954.
<https://doi.org/10.1039/C5EE02924D>

129. *Fu J.* Fast Li⁺ ion conducting glass-ceramics in the system Li₂O–Al₂O₃–GeO₂–P₂O₅ // *Solid State Ionics*. 1997. V. 104. № 3–4. P. 191–194. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00434-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00434-7)
130. *Fu J.* Superionic conductivity of glass-ceramics in the system Li₂O–Al₂O₃–TiO₂–P₂O₅ // *Solid State Ionics*. 1997. V. 96. № 3–4. P. 195–200. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00018-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00018-0)
131. *Dhanushkodi S.R., Capitano F., Biggs T., Merida W.* Understanding flexural, mechanical and physico-chemical properties of gas diffusion layers for polymer membrane fuel cell and electrolyzer systems // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. № 46. P. 16846–16859. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.033>
132. *Jayakumar A., Singamneni S., Ramos M., Al-Jumaily A.M., Pethaiah S.S.* Manufacturing the gas diffusion layer for PEM fuel cell using a novel 3D printing technique and critical assessment of the challenges encountered // *Materials*. 2017. V. 10. № 7. ID 796. <https://doi.org/10.3390/ma10070796>
133. *Omrani R., Shabani B.* Gas diffusion layers in fuel cells and electrolyzers: A novel semi-empirical model to predict electrical conductivity of sintered metal fibres // *Energies*. 2019. V. 12. № 5. P. 855. <https://doi.org/10.3390/en12050855>
134. *Ozden A., Alaefour I.E., Shahgaldi S., Li X., Colpan C.O., Hamdullahpur F.* Gas diffusion layers for PEM fuel cells: ex-and in-situ characterization // *Exergetic, energetic and environmental dimensions*. 2018. P. 695–727. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813734-5.00040-8>
135. *Moni P., Deschamps A., Schumacher D., Rezwan K., Wilhelm M.* A new silicon oxycarbide based gas diffusion layer for zinc-air batteries // *J. of colloid and interface science*. 2020. V. 577. P. 494–502. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.05.041>
136. *Adamson D.T., Piña E.A., Cartwright A.E., Rauch S.R., Anderson R.H., Mohr T., Connor J.A.* 1,4-Dioxane drinking water occurrence data from the third unregulated contaminant monitoring rule // *Science of the Total Environment*. 2017. V. 596. P. 236–245. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.085>
137. *Karges U., Becker J., Püttmann W.* 1,4-Dioxane pollution at contaminated groundwater sites in western Germany and its distribution within a TCE plume // *Science of the Total Environment*. 2018. V. 619. P. 712–720. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.043>
138. *McElroy A.C., Hyman M.R., Knappe D.R.U.* 1, 4-Dioxane in drinking water: emerging for 40 years and still unregulated // *Current opinion in environmental science & health*. 2019. V. 7. P. 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2019.01.003>
139. *Sun M., Lopez-Velandia C., Knappe D.R.U.* Determination of 1, 4-dioxane in the Cape Fear River watershed by heated purge-and-trap preconcentration and gas chromatography–mass spectrometry // *Environmental Science & Technology*. 2016. V. 50. № 5. P. 2246–2254. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05875>
140. *Tian G.-P., Wu Q.-Y., Li A., Wang W.-L., Hu H.-Y.* Promoted ozonation for the decomposition of 1, 4-dioxane by activated carbon // *Water Science and Technology: Water Supply*. 2017. V. 17. № 2. P. 613–620. <https://doi.org/10.2166/ws.2016.071>
141. *Mao J., Quan X., Wang J., Gao C., Chen S., Yu H., Zhang Y.* Enhanced heterogeneous Fenton-like activity by Cu-doped BiFeO₃ perovskite for degradation of organic pollutants // *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2018. V. 12. P. 1–10. <https://doi.org/10.1007/s11783-018-1060-9>
142. *Varanasi L., Coscarelli E., Khaksari M., Mazzoleni L.R., Minakata D.* Transformations of dissolved organic matter induced by UV photolysis, Hydroxyl radicals, chlorine radicals, and sulfate radicals in aqueous-phase UV-Based advanced oxidation processes // *Water Research*. 2018. V. 135. P. 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.015>
143. *Wei S., Zeng C., Lu Y., Liu G., Luo H., Zhang R.* Degradation of antipyrine in the Fenton-like process with a La-doped heterogeneous catalyst // *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2019. V. 13. P. 1–11. <https://doi.org/10.1007/s11783-019-1149-9>
144. *Xue S., Sun S., Qing W., Huang T., Liu W., Liu C., Yao H., Zhang W.* Experimental and computational assessment of 1, 4-Dioxane degradation in a photo-Fenton reactive ceramic membrane filtration process // *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2021. V. 15. P. 1–13. <https://doi.org/10.1007/s11783-020-1341-y>
145. *Badwal S.P.S., Giddey S., Munnings C., Kulkarni A.* Review of progress in high temperature solid oxide fuel cells // *ChemInform*. 2014. V. 50. № 1. P. 23–37. <https://doi.org/10.1002/chin.201531316>
146. *Dogdibegovic E., Wang R., Lau G.Y., Tucker M.C.* High performance metal-supported solid oxide fuel cells with infiltrated electrodes // *J. of Power Sources*. 2019. V. 410. P. 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.004>
147. *Do M.H., Ngo H.H., Guo W., Chang S.W., Nguyen D.D., Liu Y., Varjani S., Kumar M.* Microbial fuel cell-based biosensor for online monitoring wastewater quality: a critical review // *Science of the Total Environment*. 2020. V. 712. ID 135612. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135612>

148. *Gajda I., Obata O., Salar-Garcia M.J., Greenman J., Ieropoulos I.A.* Long-term bio-power of ceramic microbial fuel cells in individual and stacked configurations // *Bioelectrochemistry*. 2020. V. 133. ID 107459. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2020.107459>
149. *Rodríguez J., Mais L., Campana R., Piroddi L., Mascia M., Gurauskis J., Vacca A., Palmas S.* Comprehensive characterization of a cost-effective microbial fuel cell with Pt-free catalyst cathode and slip-casted ceramic membrane // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 51. P. 26205–26223. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.066>
150. *Koros W.J., Ma Y.H., Shimidzu T.* Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996) // *Pure and Applied Chemistry*. 1996. V. 68. № 7. P. 1479–1489. <https://doi.org/10.1351/pac199668071479>
151. *Hsieh H.P., Bhave R.R., Fleming H.L.* Microporous alumina membranes // *J. of membrane science*. 1988. V. 39. № 3. P. 221–241. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80931-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80931-X)
152. *Dyer P.N., Richards R.E., Russek S.L., Taylor D.M.* Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production // *Solid State Ionics*. 2000. V. 134. № 1–2. P. 21–33. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00710-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00710-4)
153. *Li S., Baeyens J., Dewil R., Appels L., Zhang H., Deng Y.* Advances in rigid porous high temperature filters // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. V. 139. ID 110713. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110713>
154. *Deng Y., Ansart R., Baeyens J., Zhang H.* Flue gas desulphurization in circulating fluidized beds // *Energies*. 2019. V. 12. № 20. ID 3908. <https://doi.org/10.3390/en12203908>
155. *Sobolewski A., Iluk T., Szul, M.* SRF gasification in GazEla pilot fixed bed gas generator for CHP units // *J. Power Technol.* 2017. V. 97. № 2. P.158–162. <https://papers.itc.pw.edu.pl/index.php/JPT/article/view/984>
156. *Szul M., Iluk T., Sobolewski A.* High-temperature, dry scrubbing of syngas with use of mineral sorbents and ceramic rigid filters // *Energies*. 2020. V. 13. № 6. P. 1528. <https://doi.org/10.3390/en13061528>
157. *Eterigho-Ikelegbe O., Bada S.O., Daramola M.O.* Preparation and evaluation of nanocomposite sodalite/ α - Al_2O_3 tubular membranes for H_2/CO_2 separation // *Membranes*. 2020. V. 10. № 11. V. 312. <https://doi.org/10.3390/membranes10110312>
158. *Dong H., Li J., Li Y., Hu L., Luo D.* Improvement of catalytic activity and stability of lipase by immobilization on organobentonite // *Chem. Engineering J.* 2012. V. 181. P. 590–596. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.095>
159. *Hofs B., Ogier J., Vries D., Beerendonk E.F., Cornelissen E.R.* Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water // *Separation and Purification Technology*. 2011. V. 79. № 3. P. 365–374. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.03.025>
160. *Bensadok K., Belkacem M., Nezzal G.* Treatment of cutting oil/water emulsion by coupling coagulation and dissolved air flotation // *Desalination*. 2007. V. 206. № 1–3. P. 440–448. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.02.070>
161. *Binner E.R., Robinson J.P., Kingman S.W., Lester E.H., Azzopardi B.J., Dimitrakis G., Briggs J.* Separation of oil/water emulsions in continuous flow using microwave heating // *Energy & Fuels*. 2013. V. 27. № 6. P. 3173–3178. <https://doi.org/10.1021/ef400634n>
162. *Stack L.J., Carney P.A., Malone H.B., Wessels T.K.* Factors influencing the ultrasonic separation of oil-in-water emulsions // *Ultrasonics sonochemistry*. 2005. V. 12. № 3. P. 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2003.10.008>
163. *Zhong J., Sun X., Wang C.* Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration // *Separation and Purification Technology*. 2003. V. 32. № 1–3. P. 93–98. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00067-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00067-4)
164. *Koros W.J., Mahajan R.* Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies? // *J. of Membrane Science*. 2000. V. 175. № 2. P. 181–196. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00418-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00418-X)
165. *Hubadillah S.K., Othman M.H.D., Rahman M.A., Ismail A.F., Jaafar J.* Preparation and characterization of inexpensive kaolin hollow fibre membrane (KHFM) prepared using phase inversion/sintering technique for the efficient separation of real oily wastewater // *Arabian J. of Chemistry*. 2020. V. 13. № 1. P. 2349–2367. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.04.018>
166. *Liu J., Zhang Y., Hong Z., Liu H., Wang Sh., Gu X.* Fabrication of dual-layer hollow fiber ceramic composite membranes by Co-extrusion // *J. of Inorg. materials*. 2020. V. 35. № 12. P. 1333–1339. <https://doi.org/10.15541/jim20200182>
167. *Raji Y.O., Othman M.H.D., Nordin N.A.H.S.M., ShengTai Z., Usman J., Mamah S.C., Ismail A.F., Rahman M.A., Jaafar J.* Fabrication of magnesium bentonite hollow fibre ceramic membrane for oil-water

- separation // *Arabian J. of Chemistry*. 2020. V. 13. № 7. P. 5996–6008.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.05.001>
168. *Kamarudin N.H., Harun Z., Othman M.H.D., Abdullahi T., Syamsul Bahri S., Kamarudin N.H., Yunos M.Z., Wan Salleh W.N.* Waste environmental sources of metakaolin and corn cob ash for preparation and characterisation of green ceramic hollow fibre membrane (h-MCa) for oil-water separation // *Ceramics Int. J.* 2020. V. 46. № 2. P. 1512–1525.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.118>
169. *Shuit S.H., Ong Y.T., Lee K.T., Subhash B., Tan S.H.* Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production: a review // *Biotechnology advances*. 2012. V. 30. № 6. P. 1364–1380.
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.02.009>
170. *Atadashi I.M., Aroua M.K., Aziz A.A.* Biodiesel separation and purification: a review // *Renewable Energy*. 2011. V. 36. № 2. P. 437–443.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.07.019>
171. *di Bitonto L., Pastore C.* Metal hydrated-salts as efficient and reusable catalysts for pre-treating waste cooking oils and animal fats for an effective production of biodiesel // *Renewable Energy*. 2019. V. 143. P. 1193–1200.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.100>
172. *Fonseca J.M., Teleken J.G., de Cinque Almeida V., da Silva C.* Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification // *Energy Conversion and Management*. 2019. V. 184. P. 205–218.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.01.061>
173. *Moreira W.M., da Igreja G., Viotti P.V., Baptista C.M.S.G., Gimenes M.L., Gomes M.C.S., Pereira N.C.* Soybean biodiesel purification through an acid-system membrane technology: effect of oil quality and separation process parameters // *J. of Chem. Tech. & Biotechnology*. 2020. V. 95. № 7. P. 1962–1969.
<https://doi.org/10.1002/jctb.6395>
174. *Wang X.-L., Zhang Y.-T., Gao B., Zhang C., Gu X.-H.* Preparation and characterization of NaA zeolite membranes on inner-surface of four-channel ceramic hollow fibers // *J. Inorg. Mater.* 2018. V. 33. P. 339–344.
<https://doi.org/10.15541/jim20170174>
175. *Fisher J.B., Melton F., Middleton E., Hain C., Anderson M., Allen R., McCabe M. F., Hook S., Baldocchi D., Townsend P.A.* The future of evapotranspiration: Global requirements for ecosystem functioning, carbon and climate feedbacks, agricultural management, and water resources // *Water resources research*. 2017. V. 53. № 4. P. 2618–2626.
<https://doi.org/10.1002/2016WR020175>
176. *Drioli E., Ali A., Macedonio F.* Membrane distillation: Recent developments and perspectives // *Desalination*. 2015. V. 356. P. 56–84.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.028>
177. *Khayet M.* Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review // *Advances in colloid and interface science*. 2011. V. 164. № 1–2. P. 56–88.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.09.005>
178. *Wang P., Chung T.S.* Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring // *J. of Membrane Science*. 2015. V. 474. P. 39–56.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.016>
179. *Hoppach D., Werzner E., Demuth C., Löwer E., Lehmann H., Ditscherlein L., Ditscherlein R., Peucker U.A., Ray S.* Experimental investigations of the depth filtration inside open-cell foam filters supported by high-resolution computed tomography scanning and pore-scale numerical simulations // *Advanced Engineering Materials*. 2020. V. 22. № 2. ID 1900761.
<https://doi.org/10.1002/adem.201900761>
180. *Demir A.* Fabrication of alumina ceramic filters and performance tests for aluminium castings // *Polish Acad Sciences Inst Physics*. 2018.
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.134.332>
181. *Damoah L.N.W., Zhang L.* AlF₃ reactive Al₂O₃ foam filter for the removal of dissolved impurities from molten aluminum: Preliminary results // *Acta Materialia*. 2011. V. 59. № 3. P. 896–913.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.09.064>
182. *Bao S., Syvertsen M., Nordmark A., Kvithyld A., Engh T., Tangstad M.* Plant scale investigation of liquid aluminium filtration by Al₂O₃ and SiC ceramic foam filters // *Light Metals 2013*. 2016. P. 981–986.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-65136-1_166
183. *Emmel M., Aneziris C.G., Sponza F., Dudezic S., Colombo P.* In situ spinel formation in Al₂O₃–MgO–C filter materials for steel melt filtration // *Ceramics International*. 2014. V. 40. № 8. P. 13507–13513.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.033>
184. *Bavand-Vandchali M., Sarpoolaky H., Golestani-Fard F., Rezaie H.R.* Atmosphere and carbon effects on microstructure and phase analysis of in situ spinel formation in MgO–C refractories matrix // *Ceramics International*. 2009. V. 35. № 2. P. 861–868.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.07.009>
185. *Mazzoni A.D., Sainz M. A., Caballero A., Aglietti E.F.* Formation and sintering of spinels (MgAl₂O₄) in reducing atmospheres // *Materials chemistry and physics*. 2003. V. 78. № 1. P. 30–37.
[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00333-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00333-4)

186. *Sainz M.A., Mazzoni A.D., Aglietti E.F., Caballero A.* Thermochemical stability of spinel ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) under strong reducing conditions // *Materials Chemistry and physics*. 2004. V. 86. № 2–3. P. 399–408. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.04.007>
187. *Tripathi H.S., Ghosh A.* Spinelisation and properties of Al_2O_3 – MgAl_2O_4 –C refractory: Effect of MgO and Al_2O_3 reactants // *Ceramics International*. 2010. V. 36. № 4. P. 1189–1192. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.12.011>
188. *Khanna R., Kongkarat S., Seetharaman S., Sahajwalla V.* Carbothermic reduction of alumina at 1823 K in the presence of molten steel: a sessile drop investigation // *ISIJ international*. 2012. V. 52. № 6. P. 992–999. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.52.992>
189. *Gehre P., Schmidt A., Dudezic S., Hubáľková J., Aneziris C.G., Child N., Delaney I., Rancoule G., DeBastiani D.* Interaction of slip-and flame-spray coated carbon-bonded alumina filters with steel melts // *J. of Am. Chem. Soc.* 2018. V. 101. № 7. P. 3222–3233. <https://doi.org/10.1111/jace.15431>
190. *Mkandawire T., Banda E.* Assessment of drinking water quality of Mtopwa village in Bangwe Township, Blantyre // *Desalination*. 2009. V. 248. № 1–3. P. 557–561. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.05.101>
191. *Abebe L.S., Chen X., Sobsey M.D.* Chitosan coagulation to improve microbial and turbidity removal by ceramic water filtration for household drinking water treatment // *Int. J. of Environmental Research and Public Health*. 2016. V. 13. № 3. P. 269. <https://doi.org/10.3390/ijerph13030269>
192. *Huang J., Huang G., An C., He Y., Yao Y., Zhang P., Shen J.* Performance of ceramic disk filter coated with nano ZnO for removing Escherichia coli from water in small rural and remote communities of developing regions // *Environmental Pollution*. 2018. V. 238. P. 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.008>
193. *Farrow C., McBean E., Huang G., Yang A., Wu Y., Liu Z., Dai Z., Fu H., Cawte T., Li Y.* Ceramic water filters: A point-of-use water treatment technology to remove bacteria from drinking water in Longhai City, Fujian Province // *J. of Environmental Informatics*. 2018. V. 32. № 2. P. 63–68. <https://doi.org/10.3808/jei.201800388>
194. *Thuy P.T., Anh N.V., Van der Bruggen B.* Low-cost technologies for safe drinking water in south-east asia: overview and application to the north of vietnam // *Environmental Engineering and Management J.* 2013. V. 12. № 11. P. 2051–2060. <https://doi.org/10.30638/eemj.2013.256>
195. *Diana S., Fauzan R., Elfiana E.* Removing Escherichia coli bacteria in river water using ceramic membrane from mixed clay and fly ash material // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2019. V. 536. № 1. ID 012089. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/536/1/012089>
196. *Murphy H.M., McBean E.A., Farahbakhsh K.* A critical evaluation of two point-of-use water treatment technologies: can they provide water that meets WHO drinking water guidelines? // *J. of water and health*. 2010. V. 8. № 4. P. 611–630. <https://doi.org/10.2166/wh.2010.156>
197. *Liu Y., Zhu W., Guan K., Peng C., Wu J.* Preparation of high permeable alumina ceramic membrane with good separation performance via UV curing technique // *RSC advances*. 2018. V. 8. № 24. P. 13567–13577. <https://doi.org/10.1039/C7RA13195J>
198. *Zhao Y., Huang G., An C., Huang J., Xin X., Chen X., Hong Y., Song P.* Removal of Escherichia Coli from water using functionalized porous ceramic disk filter coated with Fe/TiO₂ nano-composites // *J. of Water Process Engineering*. 2020. V. 33. ID 101013. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101013>
199. *Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., Falaras P., Kontos A.G., Dunlop P.S.M., Hamilton J.W.J., Byrne J.A., O'Shea K.* A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. V. 125. P. 331–349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
200. *Diao Z.-H., Xu X.-R., Jiang D., Liu J.-J., Kong L.-J., Li G., Zuo L.-Z., Wu Q.-H.* Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and ciprofloxacin oxidation over TiO₂/Fe₀ composite under aerobic conditions: performance, durability, pathway and mechanism // *Chem. Engineering J.* 2017. V. 315. P. 167–176. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.006>
201. *Liu L., Chen F., Yang F., Chen Y.* Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenol using nanoscale Fe/TiO₂ // *Chem. Engineering J.* 2012. V. 181. P. 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.060>
202. *Saifuddin S., Lisa A., Amalia Z., Faridah F., Elfiana E.* Applications of micro size anorganic membrane of clay, zeolite and active carbon as filters for peat water purification // *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2020. V. 1450. № 1. ID 012010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1450/1/012010>
203. *Peng S., Chen Y., Jin X., Lu W., Gou M., Wei X., Xie J.* Polyimide with half encapsulated silver nanoparticles grafted ceramic composite membrane: Enhanced silver stability and lasting anti-biofouling performance // *J. of Membrane Science*. 2020. V. 611. ID 118340. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118340>

204. *Awang Chee D.N., Ismail A.F., Aziz F., Mohamed Amin M.A., Abdullah N.* The influence of alumina particle size on the properties and performance of alumina hollow fiber as support membrane for protein separation // *Separation and Purification Technology*. 2020. V. 250. ID 117147.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117147>
205. *Shi Y., Matsunaga T., Yamaguchi Y., Li Z., Gu X., Chen X.* Long-term trends and spatial patterns of satellite-retrieved PM_{2.5} concentrations in South and Southeast Asia from 1999 to 2014 // *Science of the Total Environment*. 2018. V. 615. P. 177–186.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.241>
206. *Saleem M., Krammer G.* Optical in-situ measurement of filter cake height during bag filter plant operation // *Powder Technology*. 2007. V. 173. № 2. P. 93–106.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.12.008>
207. *Zhou R., Shen H., Zhao M.* Simulation studies on protector of pulse-jet cleaning filter bag // *Energy Procedia*. 2012. V. 16. P. 426–431.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.01.069>
208. *Gallimberti I.* Recent advancements in the physical modelling of electrostatic precipitators // *J. of electrostatics*. 1998. V. 43. № 4. P. 219–247.
[https://doi.org/10.1016/S0304-3886\(98\)00009-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3886(98)00009-6)
209. *Song X., Jian B., Jin J.* Preparation of porous ceramic membrane for gas-solid separation // *Ceramics International*. 2018. V. 44. № 16. P. 20361–20366.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.026>
210. *Hwa L.C., Rajoo S., Noor A.M., Ahmad N., Uday M.B.* Recent advances in 3D printing of porous ceramics: A review // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2017. V. 21. № 6. P. 323–347.
<https://doi.org/10.1016/j.cossms.2017.08.002>
211. *Zocca A., Elsayed H., Bernardo E., Gomes C.M., Lopez-Heredia M.A., Knabe C., Colombo P., Günster J.* 3D-printed silicate porous bioceramics using a non-sacrificial preceramic polymer binder // *Biofabrication*. 2015. V. 7. № 2. ID 025008.
<https://doi.org/10.1088/1758-5090/7/2/025008>
212. *Ben Y., Zhang L., Wei S., Zhou T., Li Z., Yang H., Wong C., Chen H.* Improved forming performance of β -TCP powders by doping silica for 3D ceramic printing // *J. of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017. V. 28. P. 5391–5397.
<https://doi.org/10.1007/s10854-016-6199-1>
213. *Eckel Z.C., Zhou C., Martin J.H., Jacobsen A.J., Carter W.B., Schaedler T.A.* Additive manufacturing of polymer-derived ceramics // *Science*. 2016. V. 351. № 6268. P. 58–62.
<https://doi.org/10.1126/science.aad2688>
214. *Li S., Duan W., Zhao T., Han W., Wang L., Dou R., Wang G.* The fabrication of SiBCN ceramic components from preceramic polymers by digital light processing (DLP) 3D printing technology // *J. of the European Ceramic Society*. 2018. V. 38. № 14. P. 4597–4603.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.046>
215. *An D., Li H., Xie Z., Zhu T., Luo X., Shen Z., Ma J.* Additive manufacturing and characterization of complex Al₂O₃ parts based on a novel stereolithography method // *Intern. J. of Applied Ceramic Technology*. 2017. V. 14. № 5. P. 836–844.
<https://doi.org/10.1111/ijac.12721>
216. *Doreau F., Chaput C., Chartier T.* Stereolithography for ceramic part manufacturing // *Ceramics—Processing, Reliability, Tribology and Wear*. 2000. V. 12. P. 69–74.
<https://doi.org/10.1002/3527607293.ch12>
217. *Mei H., Huang W., Zhao Y., Cheng L.* Strengthening three-dimensional printed ultra-light ceramic lattices // *J. of the Am. Ceramic Soc.* 2019. V. 102. № 9. P. 5082–5089.
<https://doi.org/10.1111/jace.16403>
218. *Ngo T.D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K.T.Q., Hui D.* Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges // *Composites Part B: Engineering*. 2018. V. 143. P. 172–196.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>
219. *Owen D., Hickey J., Cusson A., Ayeni O.I., Rhoades J., Deng Y., Zhang Y., Wu L., Park H.-Y., Hawaldar N.* 3D printing of ceramic components using a customized 3D ceramic printer // *Progress in additive manufacturing*. 2018. V. 3. P. 3–9.
<https://doi.org/10.1007/s40964-018-0037-3>
220. *Mei H., Tan Y., Huang W., Chang P., Fan Y., Cheng L.* Structure design influencing the mechanical performance of 3D printing porous ceramics // *Ceramics International*. 2021. V. 47. № 6. P. 8389–8397.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.203>
221. *Yuan L., Jin E., Li C., Liu Z., Tian C., Ma B., Yu J.* Preparation of calcium hexaluminate porous ceramics by novel pectin based gelcasting freeze-drying method // *Ceramics International*. 2021. V. 47. № 7. P. 9017–9023.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.024>
222. *Al-Jawoosh S., Ireland A., Su B.* Characterisation of mechanical and surface properties of novel biomimetic interpenetrating alumina-polycarbonate composite materials // *Dental Materials*. 2020. V. 36. № 12. P. 1595–1607.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2020.09.016>
223. *Arici S., Regan D.* Alternatives to ceramic brackets: the tensile bond strengths of two aesthetic brackets compared ex vivo with stainless steel foil-mesh bracket

- bases // British journal of orthodontics. 1997. V. 24. № 2. P. 133–137.
<https://doi.org/10.1093/ortho.24.2.133>
224. *Faltermeier A., Behr M., Müßig D.* In vitro colour stability of aesthetic brackets // European J. of Orthodontics. 2007. V. 29. № 4. P. 354–358.
<https://doi.org/10.1093/ejo/cjm020>
225. *Feldner J.C., Sarkar N.K., Sheridan J.J., Lancaster D.M.* In vitro torque-deformation characteristics of orthodontic polycarbonate brackets // Am. J. of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics. 1994. V. 106. № 3. P. 265–272.
[https://doi.org/10.1016/S0889-5406\(94\)70046-X](https://doi.org/10.1016/S0889-5406(94)70046-X)
226. *Göhring T.N., Gallo L., Lüthy H.* Effect of water storage, thermocycling, the incorporation and site of placement of glass-fibers on the flexural strength of veneering composite // Dental Materials. 2005. V. 21. № 8. P. 761–772.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.01.013>
227. *Eliades T.* Orthodontic materials research and applications. Part 2. Current status and projected future developments in materials and biocompatibility // Am. J. of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics. 2007. V. 131. № 2. P. 253–262.
<https://doi.org/10.1016/j.ajodo.2005.12.029>
228. *Karamouzos A., Athanasiou A.E., Papadopoulos M.A.* Clinical characteristics and properties of ceramic brackets: a comprehensive review // American journal of orthodontics and dentofacial orthopedics. 1997. V. 112. № 1. P. 34–40.
[https://doi.org/10.1016/S0889-5406\(97\)70271-3](https://doi.org/10.1016/S0889-5406(97)70271-3)
229. *Meguro D., Hayakawa T., Kawasaki M., Kasai K.* Shear bond strength of calcium phosphate ceramic brackets to human enamel // Angle Orthodontist. 2006. V. 76. № 2. P. 301–305.
[https://doi.org/10.1043/0003-3219\(2006\)076\[0301:SBSOCP\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1043/0003-3219(2006)076[0301:SBSOCP]2.0.CO;2)
230. *Buzzitta V.A.J., Hallgren S.E., Powers J.M.* Bond strength of orthodontic direct-bonding cement-bracket systems as studied in vitro // Am. J. of Orthodontics. 1982. V. 81. № 2. P. 87–92.
[https://doi.org/10.1016/0002-9416\(82\)90031-8](https://doi.org/10.1016/0002-9416(82)90031-8)
231. *Douglass J.B.* Enamel wear caused by ceramic brackets // American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics. 1989. V. 95. № 2. P. 96–98.
[https://doi.org/10.1016/0889-5406\(89\)90387-9](https://doi.org/10.1016/0889-5406(89)90387-9)
232. *Qin H., Li Y., Nie X., Yan M., Jiang P., Xue W.* Combined effect of Fe-Si alloys and carbon on Si₃N₄ stability at elevated temperatures // Ceramics International. 2019. V. 45. № 3. P. 3290–3296.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.238>
233. *Yuan Y., Li Z., Cao L., Tang B., Zhang S.* Modification of Si₃N₄ ceramic powders and fabrication of Si₃N₄/PTFE composite substrate with high thermal conductivity // Ceramics International. 2019. V. 45. № 13. P. 16569–16576.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.194>
234. *Zeuner M., Pagano S., Schnick W.* Nitridosilicates and oxonitridosilicates: from ceramic materials to structural and functional diversity // Ceramics Science and Technology. 2013. P. 373–413.
<https://doi.org/10.1002/9783527631971.ch10>
235. *Li B., Li G., Chen J., Chen H., Xing X., Hou X., Li Y.* Formation mechanism of elongated β-Si₃N₄ crystals in Fe-Si₃N₄ composite via flash combustion // Ceramics International. 2018. V. 44. № 8. P. 9395–9400.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.155>
236. *Zhang T., Kong L., Dai Y., Yue X., Rong J., Qiu F., Pan J.* Enhanced oils and organic solvents absorption by polyurethane foams composites modified with MnO₂ nanowires // Chemical Engineering J.. 2017. V. 309. P. 7–14.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.085>
237. *Yue X., Zhang T., Yang D., Qiu F.* Fabrication of flexible ceramic membranes derived from hard Si₃N₄ and soft MnO₂ nanowires // Ceramics International. 2020. V. 46. № 6. P. 8478–8482.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.226>
238. *Khachatryan R., Zhukov S., Schultheiß J., Galassi C., Reimuth C., Koruza J., Von Seggern H., Genenko Y.A.* Polarization-switching dynamics in bulk ferroelectrics with isometric and oriented anisometric pores // J. of Physics D: Applied Physics. 2016. V. 50. № 4. ID 045303.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa519c>
239. *Bosse P.W., Challagulla K.S., Venkatesh T.A.* Effects of foam shape and porosity aspect ratio on the electromechanical properties of 3-3 piezoelectric foams // Acta Materialia. 2012. V. 60. № 19. P. 6464–6475.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.07.051>
240. *Challagulla K.S., Venkatesh T.A.* Electromechanical response of piezoelectric foams // Acta Materialia. 2012. V. 60. № 5. P. 2111–2127.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.12.036>
241. *Jiang Q.Y., Cross L.E.* Effects of porosity on electric fatigue behaviour in PLZT and PZT ferroelectric ceramics // J. of materials science. 1993. V. 28. P. 4536–4543.
<https://doi.org/10.1007/BF01154968>
242. *Curecheriu L., Lukacs V.A., Padurariu L., Stoian G., Ciomaga C.E.* Effect of porosity on functional properties of lead-free piezoelectric BaZrO₃ 15TiO₃ porous ceramics // Materials. 2020. V. 13. № 15. P. 3324.
<https://doi.org/10.3390/ma13153324>
243. *Gao H.B., Qu Z.G., Feng X.B., Tao W.Q.* Methane/air premixed combustion in a two-layer porous burn-

- er with different foam materials // *Fuel*. 2014. V. 115. P. 154–161.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.06.023>
244. *Howell J.R., Hall M.J., Ellzey J.L.* Combustion of hydrocarbon fuels within porous inert media // *Progress in Energy and Combustion Science*. 1996. V. 22. № 2. P. 121–145.
[https://doi.org/10.1016/0360-1285\(96\)00001-9](https://doi.org/10.1016/0360-1285(96)00001-9)
245. *Trimis D.* Stabilized combustion in porous media-applications of the porous burner technology in energy-and heat-engineering // *Fluids 2000 conference and exhibit*. 2000. C. 2298.
<https://doi.org/10.2514/6.2000-2298>
246. *Trimis D., Durst F.* Combustion in a porous medium-advances and applications // *Combustion science and technology*. 1996. V. 121. № 1–6. P. 153–168.
<https://doi.org/10.1080/00102209608935592>
247. *Zheng C.-H., Cheng L.-M., Li T., Luo Z.-Y., Cen K.-F.* Filtration combustion characteristics of low calorific gas in SiC foams // *Fuel*. 2010. V. 89. № 9. P. 2331–2337.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.12.020>
248. *Bubnovich V., Hernandez H., Toledo, M., Flores C.* Experimental investigation of flame stability in the premixed propane-air combustion in two-section porous media burner // *Fuel*. 2021. V. 291. ID 120117.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.120117>
249. *Hashemi S.A., Alsulaiei Z.M.A., Mollamahdi M.* Experimental analysis of the effects of porous wall on flame stability and temperature distribution in a premixed natural gas/air combustion // *Heat Transfer*. 2020. V. 49. № 4. P. 2282–2296.
<https://doi.org/10.1002/htj.21720>
250. *Coquard R., Rochais D., Baillis D.* Conductive and radiative heat transfer in ceramic and metal foams at fire temperatures: contribution to the special issue “materials in fire” Guest Editor K. Ghazi Wakili // *Fire technology*. 2012. V. 48. P. 699–732.
<https://doi.org/10.1007/s10694-010-0167-8>
251. *Rashad A.M.* Lightweight expanded clay aggregate as a building material—An overview // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 170. P. 757–775.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.009>
252. *Saremi O., Ghaani M.R., Keshavarz L.* English Niall J. Application of Porous Ceramics. A. Uthaman et al. (eds.). *Advanced Functional Porous Materials, Engineering Materials*. Springer Nature Switzerland AG? 2022. P. 499–537.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-85397-6_17