

Глава 9. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ И КОМПОЗИТОВ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ РАСТВОРОВ

¹Подболотов К.Б., ¹Волочко А.Т., ²Хорт А.А.

¹Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

²Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь, E-mail: *k.podbolotov@yahoo.com

Введение

Наноматериалы различной химической природы и фазового состава привлекают к себе значительный исследовательский интерес благодаря своим уникальным физическим свойствам, которые обычно не наблюдаются в соответствующих крупноразмерных частицах. Основой новых физико-химических свойств наноматериалов является, в первую очередь, большое отношение удельной площади поверхности материала к их объему [1, 2]. В этом случае более половины атомов отдельной частицы материала располагается вблизи ее поверхности или границы раздела фаз. Это оказывает сильное влияние на уровни поверхностной энергии, электронную структуру, реакционную способность и другие физические и химические свойства таких наноструктур [2-5]. Металлические и композиционные металлокерамические наноматериалы являются объектами, представляющими большой научный интерес в современной физике, химии и технологии материалов, благодаря широкому спектру их практического применения в таких областях, как наноэлектроника, оптика, фотохимия, катализ и др. [6-11]. Наноматериалы на основе металлического никеля, кобальта и меди привлекают значительный интерес благодаря возможности их успешного применения для создания ферромагнитных жидкостей, элементов памяти, биомедицине, катализе и др. [12-22].

Так, например, металлический Со востребован как магнитный материал благодаря высоким значениям намагниченности насыщения ($\sim 168 \text{ Ам}^2/\text{кг}$) [23]. В то же время его низкая коэрцитивная сила ($\sim 10^{-3} \text{ Т}$) существенно ограничивает его практическое применение в устройствах хранения данных и для микроволновых экранов. Данную проблему можно решить с помощью наноразмерных материалов. Известно [24-26], что коэрцитивная сила суперпарамагнетиков сильно зависит от анизотропии формы и магнитокристаллической анизотропии наночастиц. Например, Жао и др. [27] синтезировали трехмерные кобальтовые микросферы с высокой степенью анизотропии формы частиц и коэрцитивной силой 0,01 Т. В другом эксперименте при помощи сольвотермического процесса были получены магнитные микросферы, характеризующиеся более высокой коэрцитивной силой ($\sim 0,02 \text{ Т}$). Такие значения были достигнуты благодаря сочетанию в микросферах анизотропии формы, ориентации зерна и размера наночастиц [28]. В работах Грасса и Старка [29–31] были широко исследованы наноструктуры кобальта с углеродным и полимерным покрытием, характеризующиеся высокой коэрцитивной силой ($\sim 0,03\text{-}0,05 \text{ Т}$). Чжан с сотрудниками [32] обнаружили, рост коэрцитивной силы в наночастицах кобальта до более чем 0,1 Т в нановалокнах Со, проявляющейся благодаря сильному квантовому эффекту. Однако максимальна намагниченность насыщения в этом случае была менее $10 \text{ Ам}^2/\text{кг}$.

Значительный интерес представляет разработка одностадийного экзотермического метода синтеза композиционных металлокерамических наноматериалов, в которых реализована структура типа ядро – оболочка. В таких структурах в зависимости от области применения и условий использования наночастицы металла могут быть как «посажены» на более крупную частицу или изделие из керамики, выступающую в качестве инертного носителя – матрицы, так и наоборот – наночастицы могут быть окружены оболочкой из керамического материала. В первом случае такие материалы могут найти применение в качестве катализаторов химических процессов, а во втором, например, могут быть использованы для создания на их основе ферромагнитных абразивных жидкостей для прецизионной полировки деталей оптических приборов.

В настоящее время существует множество различных подходов к получению металлических наночастиц Ni, Со и Си и др. включая электрохимическое осаждение,

термическое восстановление, золь-гель методы и др. [33–38]. Среди них особое место занимают разнообразные методы экзотермического синтеза, такие как – газопламенный синтез [39], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [40,41], синтез при горении растворов [42] и др. Они имеют ряд преимуществ: малая энергоёмкость, высокая скорость синтеза и малое время, необходимое на подготовку прекурсоров, возможность синтеза частиц с высокой удельной поверхностью и высокой анизотропией формы [43,44].

Несмотря на то, что чистые металлы, такие как никель, медь и кобальт, были успешно получены различными методами экзотермического синтеза ранее [45–50], для получения большинства из них требуется применение инертной атмосферы (N_2 , Ar и др.) в процессе синтеза для предотвращения окисления металлов или проведения дополнительного восстановления полученных нанопорошков оксидов металлов в атмосфере водорода после завершения основного процесса синтеза. Подобные технические сложности приводят к удорожанию технологического оборудования и трудоёмкости процесса синтеза наноматериалов.

В настоящее время в открытой научной прессе представлен лишь небольшой круг работ, посвящённых одностадийному синтезу чистых металлических наноматериалов (Ni, Co и Cu) в обычном атмосферном воздухе или без дополнительного последующего восстановления. В качестве восстановителя таким процессом чаще всего применяют глицин [51, 52]. Возможности применения других восстановителей, а также влияния их характеристик на параметры процесса синтеза, а также на структуру и свойства получаемых наноматериалов практически отсутствуют.

В свою очередь весьма ограничен также круг исследований, посвящённых методам одностадийного экзотермического синтеза металлокерамических композитных наноматериалов. Это связано с тем, что в результате проведения подобных процессов сложно добиться выделения заданных фаз, а также избежать образования оксидов металлов и шпинелей.

В данной работе представлены результаты исследований, направленных на разработку технологии одностадийного синтеза методом горения растворов металлических и композиционных металлокерамических наноматериалов.

Методология работы

Характеристика сырьевых компонентов и веществ, применяемых в работе Для синтеза материалов в данной работе в качестве основных компонентов применялись следующие химические реагенты:

нитраты металлов – $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$;

органические соединения – карбамид (CH_4N_2O), глицин ($C_2H_5NO_2$), лимонная кислота ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), гексаметилентетрамин ($C_6H_{12}N_4$)¹;

функциональные добавки – водный раствор аммиака (NH_4OH).

Реагенты, применяемые при синтезе, имеют чистоту не ниже ч.д.а. и соответствуют нормативным документам (ГОСТ, ТУ) на них.

Изготовление образцов и методика синтеза материалов

Для приготовления раствора компоненты взвешивались на электронных весах с точностью до 0,01 г и переносились при одновременном перемешивании в стакан с водой, который подогревался для улучшения растворения до температуры 60–80 °С.

После завершения растворения и гомогенизации раствора путем перемешивания его в течение 5–10 мин, обеспечивали pH раствора на уровне 6–7 путем добавления водного раствора аммиака. После чего проводилась микроволновая обработка раствора до частичного удаления воды и получения пены.

Для инициирования процесса синтеза приготовленный раствор в термостойком стакане помещался в нагретую до температуры 500–600 °С муфельную печь. После

¹ - далее по тексту приняты следующие обозначения восстановителей: карбамид (CH_4N_2O) – U, глицин ($C_2H_5NO_2$) – G, лимонная кислота ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) – CA, гексаметилентетрамин ($C_6H_{12}N_4$) – HMT.

помещения раствора в печь происходит прогрев удаление воды, затем, при дальнейшем повышении температуры наблюдается воспламенение пены и ее сгорание, сопровождающиеся ярким свечением. После окончания реакции горения полученный материал извлекался из печи и подвергался дальнейшему исследованию. Схема процесса получения приведена на рисунке 1.

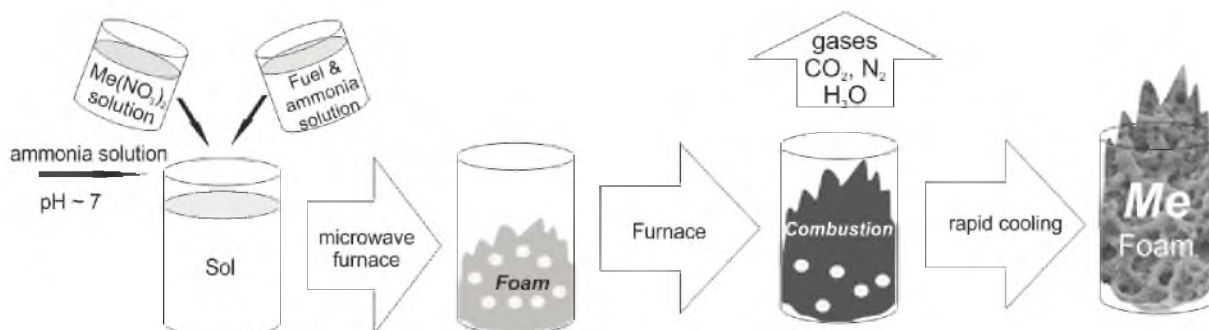
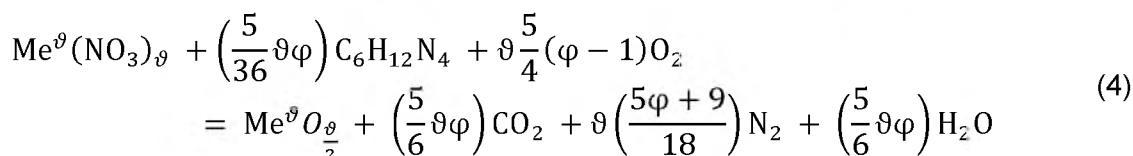
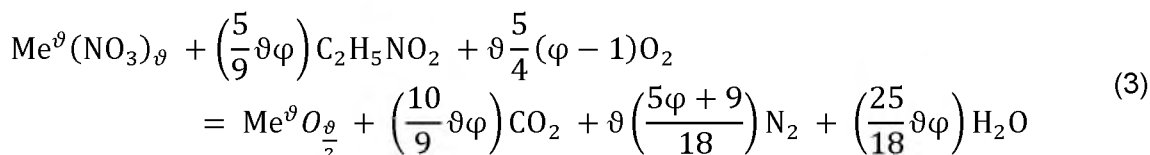
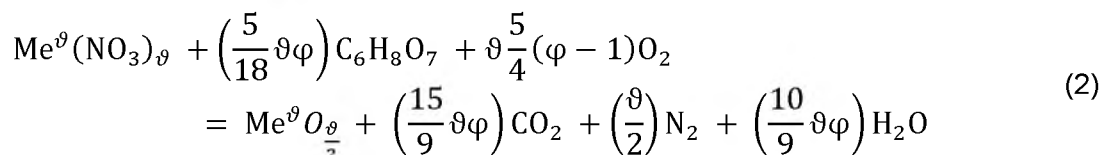
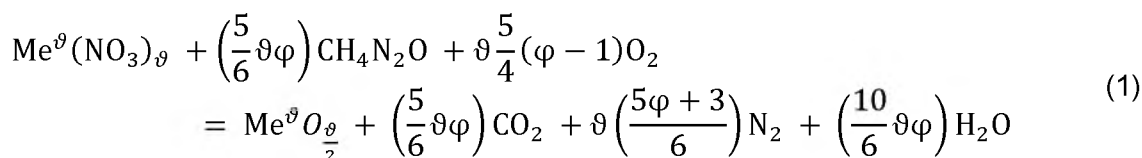


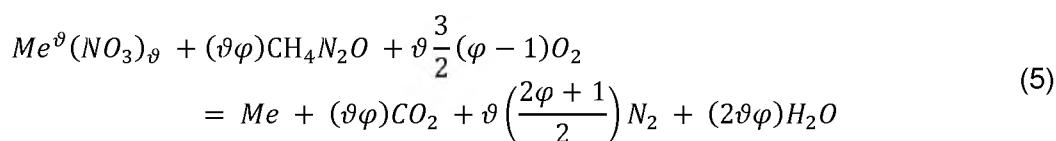
Рисунок 1 – Схема синтеза при получении металлических материалов

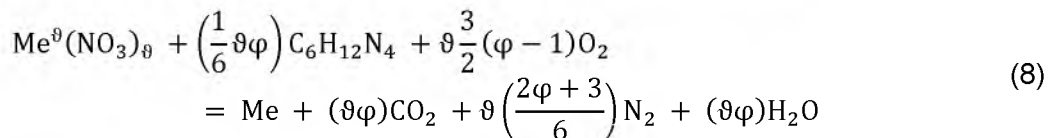
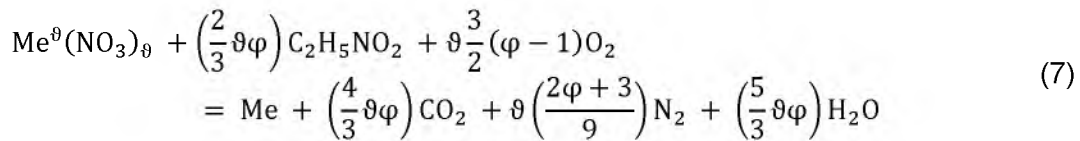
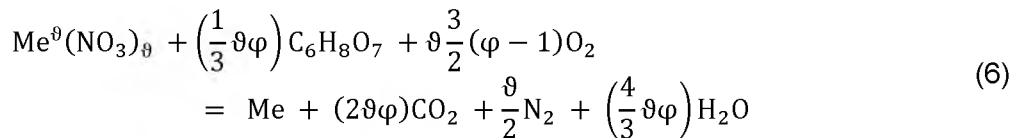
Реакции синтеза с участием различных восстановителей можно представить в виде следующих реакций (1-8):

- для получения оксидов алюминия, магния и др. (Me–Al, Mg и др.)



- для получения металлов (Me – Cu, Co, Fe, Ni и др.)





где φ – отношение восстановителя к окислителю, ϑ – валентность металла.

Отношение восстановителя к окислителю определяет количество восстановителя относительно стехиометрически необходимого для восстановления окислителя. Так $\varphi=1$ отвечает стехиометрии, в этом случае не требуется подвода атмосферного кислорода для завершения окисления, $\varphi>1$ ($\varphi<1$) отвечает случаю избытка (или недостатка) восстановителя. В случае $\varphi>1$ формируется восстановительная атмосфера из продуктов неполного окисления восстановителя, что способствует, в случае синтеза металла, получению чистого металла в обычных условиях (без специального создания восстановительной или инертной атмосферы).

Методы исследования структурно-фазовых изменений в материалах

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных веществ и продуктов синтеза проводился на установке ДРОН-3 с ионизационной регистрацией рентгеновских лучей при использовании медного Cu-K_α катода и детектора – счётчика Гейгера, а также на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия). Для идентификации кристаллических фаз использовались международная картотека Joint Committee on Powder Diffraction Standards 2003 и программное обеспечение DIFFRACPLUS фирмы «Bruker». Обработка профиля дифрактограмм осуществлялась с применением программного обеспечения WinPlotr, входящего в пакет FullProfSuite.

Исследование микроструктуры проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO-1450 с встроенным анализатором INCAENERGY 350 (EDS) (ИСМАН РАН, г. Черноголовка) и с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения ULTRApplus (Германия, Карл Цейс) (МИСиС, г. Москва). Просвечивающая электронная микроскопия проводилась на микроскопе FEITitanThermis 200, 300кВ и JeolJEM-2100, 200 кВ LaB6.

Термодинамическое моделирование СВС-процессов

В работе для термодинамического моделирования процессов СВС использовалась универсальная программа АСТРА-4, разработанная в МГТУ им. Баумана [53]. В ней поиск равновесного состава гетерофазной многокомпонентной системы осуществляется путем нахождения локального экстремума энтропии при наличии ограничений (условие сохранения массы каждого элемента и полной внутренней энергии системы) при заданном исходном составе и термодинамическом режиме (изобарно-изотермическом, изохорно-изотермическом, адиабатическом и др.). В базе данных системы АСТРА-4 находится информация о термодинамических свойствах (зависимость потенциала Гиббса от температуры с учетом фазовых превращений) многих неорганических соединений.

Результаты экспериментов и их обсуждение*Термодинамическое моделирование в исследуемых системах*

При проведении термодинамического моделирования смесей для синтеза материалов взяты различные отношения восстановителя к окислителю (φ), которые составляли от 0,8 до 2,0 для смесей синтеза металлов и от 0,8 до 1,5 – для оксида алюминия. Результаты расчетов, полученные при проведении термодинамического моделирования, сведены в таблицы 1–5. Равновесный состав приведен для основных компонентов смеси (если их содержание для любого состава превышало 0,5 %).

Таблица 1 – Результаты термодинамического моделирования смесей для получения оксида алюминия (система компонентов $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – восстановитель)

Восстановитель	φ	Тад, К	Равновесный состав, %					
			O_2	H_2O	N_2	CO	CO_2	Al_2O_3
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	0,8	1900,4	7,10	21,56	29,33	0,03	26,36	15,31
	1,0	2116,9	0,56	24,48	30,80	0,82	28,99	14,05
	1,5	1429,2	0,00	22,52	33,56	11,00	20,36	11,64
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	0,8	2089,8	7,57	19,01	19,25	0,22	37,11	16,29
	1,0	2275,0	1,29	21,66	19,25	2,15	39,98	15,08
	1,5	1647,9	0,00	21,93	19,23	16,59	28,83	12,73
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	0,8	2431,0	9,45	13,27	23,02	1,53	31,45	19,63
	1,0	2597,9	3,35	15,17	23,80	6,20	30,76	18,79
	1,5	2327,0	0,00	15,75	25,62	24,56	16,26	16,96
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	0,8	2106,3	7,04	13,94	12,21	0,34	51,06	14,95
	1,0	2267,5	1,44	15,72	11,20	2,55	54,95	13,67
	1,5	1683,5	0,00	16,68	9,28	18,17	44,26	11,25

Таблица 2 – Результаты термодинамического моделирования смесей для получения никеля (система компонентов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ – восстановитель)

Восстановитель	φ	Тад, К	Равновесный состав, %						
			O_2	H_2O	N_2	CO	CO_2	Ni	NiO
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	0,8	2091,5	1,36	20,43	26,04	0,34	24,68	0,00	26,55
	1,0	1889,3	0,01	23,45	27,73	0,90	27,60	16,32	3,86
	1,5	1191,4	0,00	20,54	30,86	8,70	22,67	16,20	0,00
	2,0	842,9	0,00	15,16	33,09	6,12	28,72	13,90	0,00
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	0,8	2227,3	1,88	17,84	16,26	1,02	34,06	0,00	27,57
	1,0	2096,5	0,18	20,83	16,49	1,55	38,99	17,08	4,30
	1,5	1396,5	0,00	20,12	16,83	14,33	30,29	17,66	0,00
	2,0	927,7	0,00	13,46	17,07	15,11	36,83	15,35	0,00
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	0,8	2420,5	4,71	12,32	19,29	1,77	29,13	7,16	20,90
	1,0	2444,9	1,94	14,71	20,19	3,69	32,48	22,04	0,00
	1,5	2050,5	0,00	14,69	22,15	22,67	16,50	23,14	0,00
	2,0	1472,4	0,00	8,73	23,65	33,66	10,74	21,27	0,00
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	0,8	2227,3	1,93	13,14	9,76	1,34	47,21	0,00	25,50
	1,0	2112,8	0,20	15,15	9,01	2,15	53,20	14,34	5,42
	1,5	1446,2	0,00	15,43	7,48	16,43	44,55	15,68	0,00
	2,0	975,1	0,00	10,53	6,39	20,41	47,97	13,39	0,00

Таблица 3 – Результаты термодинамического моделирования смесей для получения кобальта (система компонентов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ – восстановитель)

Восстановитель	φ	Тад, К	Равновесный состав, %						
			O_2	H_2O	N_2	CO	CO_2	Co	CoO
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	0,8	2079,6	1,30	20,45	26,03	0,32	24,71	0,00	26,75
	1,0	1851,9	0,00	22,27	27,72	3,90	22,90	6,27	16,72
	1,5	1181,5	0,00	20,45	30,85	8,62	22,80	16,24	0,00
	2,0	840,9	0,00	15,16	33,08	6,02	28,77	13,94	0,00
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	0,8	2175,1	1,63	17,97	16,26	0,77	34,45	0,00	28,32
	1,0	2068,3	0,00	19,79	16,49	6,57	31,11	2,37	23,26
	1,5	1380,7	0,00	20,01	16,82	14,24	30,43	17,70	0,00
	2,0	923,8	0,00	13,39	17,06	14,96	36,99	15,40	0,00
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	0,8	2523,9	3,36	12,16	19,27	3,32	26,69	0,00	32,20
	1,0	2487,7	0,25	13,88	20,26	9,29	23,69	0,00	28,45
	1,5	2029,3	0,00	14,62	22,13	22,66	16,52	23,21	0,00
	2,0	1450,6	0,00	8,62	23,64	33,56	10,90	21,33	0,00
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	0,8	2178,6	1,66	13,24	9,76	1,04	47,68	0,00	26,12
	1,0	2083,0	0,01	14,58	9,01	7,70	44,47	0,00	23,93
	1,5	1429,3	0,00	15,36	7,47	16,37	44,64	15,72	0,00
	2,0	969,5	0,00	10,44	6,38	20,29	48,14	13,43	0,00

Таблица 4 – Результаты термодинамического моделирования смесей для получения меди (система компонентов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – восстановитель)

Восстановитель	φ	Тад, К	Равновесный состав, %							
			O_2	H_2O	N_2	CO	CO_2	$\text{Cu}(\text{газ})$	Cu	CuO
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	0,8	1964,5	4,00	20,20	25,57	0,07	24,66	0,35	0,00	24,83
	1,0	2056,0	0,44	23,16	27,25	0,54	27,71	1,35	19,27	0,00
	1,5	1369,8	0,00	21,23	30,45	10,04	20,07	0,00	17,31	0,00
	2,0	919,2	0,00	15,01	32,71	9,51	25,66	0,00	14,88	0,00
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	0,8	2116,9	4,48	17,74	15,95	0,31	34,51	1,58	0,00	24,86
	1,0	2185,4	0,89	20,49	16,18	1,33	38,62	3,66	18,27	0,00
	1,5	1593,9	0,00	20,65	16,59	15,37	27,88	0,01	18,84	0,00
	2,0	1079,0	0,00	15,32	16,85	18,85	30,81	0,00	16,42	0,00
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	0,8	2339,3	6,81	12,37	18,86	0,96	29,71	10,07	2,42	16,99
	1,0	2404,1	1,82	14,63	19,78	3,13	32,55	17,00	9,10	0,00
	1,5	2206,3	0,00	14,62	21,72	22,55	15,68	4,95	19,41	0,00
	2,0	1713,1	0,00	9,32	23,24	34,17	8,81	0,04	22,59	0,00
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	0,8	2126,0	4,25	13,08	9,59	0,45	47,75	1,59	0,00	22,80
	1,0	2185,7	1,00	14,94	8,84	1,65	53,09	3,35	16,64	0,00
	1,5	1632,8	0,00	15,80	7,39	17,08	42,62	0,01	16,75	0,00
	2,0	1133,9	0,00	12,32	6,32	23,25	42,71	0,00	14,35	0,00

При синтезе меди для $\varphi \leq 1,0$ отмечается наличие газообразной фазы меди за счет ее испарения при синтезе.

Таблица 5 – Результаты термодинамического моделирования смесей для получения железа (система компонентов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ – восстановитель)

Восстановитель	φ	Тад, К	Равновесный состав, %							
			O_2	H_2O	N_2	CO	CO_2	Fe	FeO	Fe_3O_4
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	0,8	1952,9	1,95	22,30	28,24	0,11	27,18	0,00	0,00	19,99
	1,0	1768,5	0,00	23,95	29,86	4,01	24,96	0,00	17,01	0,00
	1,5	1088,7	0,00	18,72	32,81	9,90	23,09	0,00	14,04	0,00
	2,0	836,6	0,00	13,90	34,87	6,64	27,76	0,00	0,00	12,83
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	0,8	2140,4	2,33	19,67	17,72	0,58	37,96	0,00	0,00	21,26
	1,0	2002,4	0,00	21,83	17,86	5,37	36,43	0,00	18,24	0,00
	1,5	1277,9	0,00	18,76	17,99	17,12	29,60	0,00	15,39	0,00
	2,0	892,4	0,00	12,21	18,08	15,46	37,90	0,00	13,26	0,00
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	0,8	2484,9	4,99	13,66	21,35	2,73	31,10	0,00	16,63	7,40
	1,0	2536,9	0,77	15,54	22,33	8,73	28,56	0,00	21,53	0,00
	1,5	1905,5	0,00	12,93	24,21	28,05	12,92	0,00	20,60	0,00
	2,0	1331,8	0,00	8,78	25,65	35,50	13,25	14,63	0,00	0,00
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	0,8	2148,3	2,28	14,38	10,56	0,82	52,09	0,00	0,00	19,47
	1,0	2029,6	0,01	15,99	9,68	5,54	52,11	0,00	16,49	0,00
	1,5	1327,9	0,00	14,67	7,93	20,11	43,09	0,00	13,56	0,00
	2,0	915,0	0,00	9,00	6,72	21,53	49,41	0,00	11,48	0,00

Как следует из данных таблицы 1, во всех случаях наблюдается формирование оксида алюминия. При этом максимум адиабатической температуры горения приходится на стехиометрию $\varphi=1$, и в зависимости от восстановителя составляет 2116–2597 К. Следует отметить, что в реальных условиях синтеза данная температура значительно ниже, что связано с тепловыми потерями и уносом теплоты с большим количеством газообразных продуктов.

Для расчетов получения металлов, за исключением железа, адиабатическая температура синтеза при повышении значений φ более 1,0 снижается, что связано с избытком восстановителя относительно стехиометрии и затратами энергии на его разложение при высоких температурах. При анализе равновесного состава продуктов синтеза, можно отметить, что образование металлов, за исключением железа, в чистом виде отмечается только при $\varphi \geq 1,5$. В свою очередь, согласно результатам термодинамических расчетов для восстановления железа необходимо применение гексаметилентерамина при $\varphi=2,0$.

Основными компонентами газовой фазы при синтезе в адиабатических условиях являются пары воды, монооксид и диоксид углерода и азот. В реальных условиях, ввиду высокой температуры синтеза и наличия воздуха происходит воспламенение и сгорание монооксида углерода.

На основе проведенных расчетов можно сделать вывод, что применение составов с $\varphi < 1,5$, не приводит к получению металлов. Это в целом подтверждается экспериментальными данными.

Синтез и исследование металлов

Экспериментальные температурно-временные профили процесса синтеза в системах $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ –восстановитель (Me–Ni, Co, Cu) приведены на рисунках 2–4.

Для исследований применяли образцы смесей, приготовленные из растворов при их обезвоживании до состояния геля. Для всех составов на температурно-временных кривых наблюдается участки, для которых температура с течением времени меняется незначительно, что отвечает удалению воды из гелей и вспениванию. При температуре отвечающей температуре воспламенения смеси ($T_{\text{иг}}$), на кривых наблюдается возрастание температуры, что отвечает началу процесса горения смесей. После достижения максимума температуры (T_{max}), на кривых наблюдается перегиб отвечающий завершению горения и охлаждению смесей.

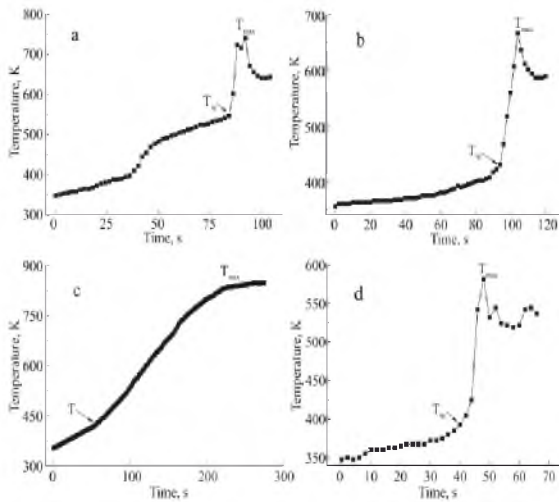


Рисунок 2 – Температурно-временные профили для системы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ – восстановитель (а – U, б – G, в – CA, д – HMT)

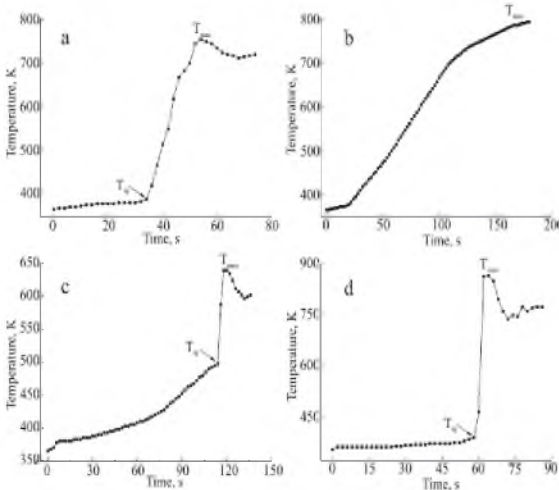


Рисунок 3 – Температурно-временные профили для системы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ – восстановитель (а – G, б – CA, в – U, д – HMT)

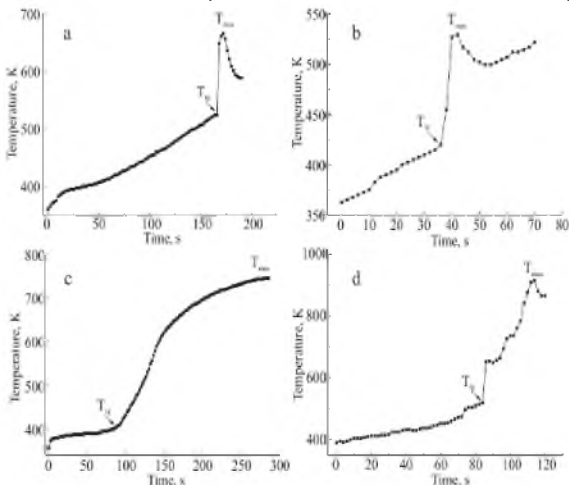


Рисунок 4 – Температурно-временные профили для системы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – восстановитель (а – U, б – G, в – CA, д – HMT)

Для системы нитрат никеля – восстановитель температуры начала горения для составов с восстановителями G и HMT соответствуют 430 K и 393 K. Также наблюдается незначительный подъем температуры при 410 K в случае применения карбамида, а температура начала горения регистрируется только при 547 K. В случае использования лимонной кислоты наблюдается плавный подъем температуры от 398 K, что говорит об отсутствии процесса горения и переходе взаимодействия в режим тления. Максимальные температуры горения T_{max} составляют ~740 K, 666 K и 582 K для U-, G- и HMT-смесей соответственно. В случае образца смеси с CAT_{max} приблизительно равна температуре печи (843 K).

Для системы нитрат кобальта – восстановитель температуры начала горения для составов с восстановителями G и HMT соответствуют 385 K и 387 K. В случае использования карбамида незначительное увеличение температуры происходит при ~410 K с началом горения при 497 K. В случае использования лимонной кислоты наблюдается плавный подъем температуры аналогично вышеописанному для системы, содержащей нитрат никеля. Максимальные температуры горения T_{max} составляют ~753 K, 639 K и 863 K для G-, U- и HMT-смесей соответственно.

Для системы нитрат меди – восстановитель температуры начала горения для составов с восстановителями U, G и HMT соответствуют 524 K, 419 K и 519 K. Для лимонной кислоты наблюдается более резкий подъем температуры от 400 K, однако типичного процесса горения не наблюдается. Максимальные температуры горения T_{max} составляют ~666 K, 529 K и 915 K для U-, G- и HMT-смесей соответственно.

Форма температурно-временных кривых находится в зависимости от типа восстановителя. Известно [54], что при

быстром нагревании смесей с мочевиной она плавится и дегидратируется. После чего разлагается с формированием нитрата мочевины, биурета и горючей смеси газообразных оксидов азота, HNCO и NH_3 . При этом также идет формирование пены содержащей циануровую кислоту, полимерные нитраты и др. которые горючи. При

достижении температуры воспламенения, инициируется процесс горения смеси с резким повышением температуры. В результате формируются газообразные продукты из смеси паров воды, N_2 , CO , CO_2 и твердые продукты.

В системе с применением глицина идет процесс разложение глицина и нитратов приведенный в [55–56]. Главными продуктами разложения являются MeO , N_2O , NH_3 и CO_2 . В последующем происходит экзотермическая реакция между N_2O и NH_3 , а также восстановление металла.

В системе с гексаметилентетрамином наблюдается одностадийное разложение последнего с образованием азота, монооксида углерода и аммиака [57-58]. Которые формируют с продуктами разложения нитрата металла газообразную горючую смесь.

Процесс горения в системах нитрат металла – лимонная кислота более сложный. При нагревании смеси идет процесс разложения лимонной кислоты с образованием комплекса кислот и ангидридов, а также газообразных CO , CO_2 и паров воды. Окисление происходит медленно и не перерастает в горения.

Результаты рентгенофазового анализа полученных порошков из смесей нитратов кобальта, меди, никеля и железа с различными восстановителями при $\varphi=2$ приведены на рисунках 5–8. Установлено, что при соотношении $\varphi < 2$ взаимодействие приводит к образованию продуктов с относительно высоким содержанием примесей оксидов ввиду протекания процессов окисления продуктов синтеза кислородом воздуха.

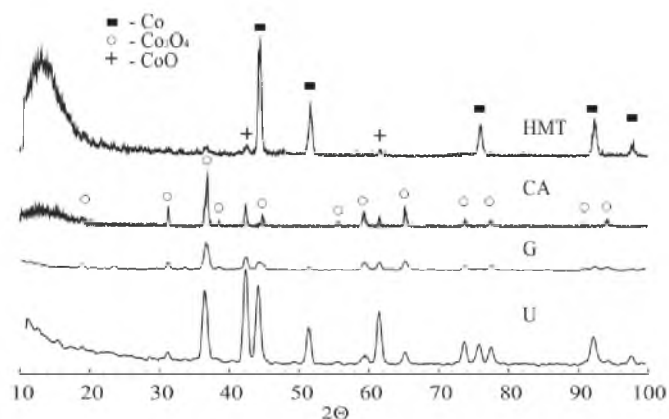


Рисунок 5 – Результаты рентгенофазового анализа полученных порошков из смесей нитрата кобальта с различными восстановителями при $\varphi=2$

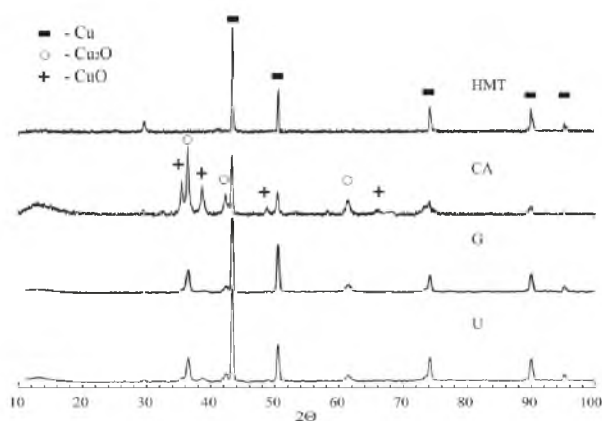


Рисунок 6 – Результаты рентгенофазового анализа полученных порошков из смесей нитрата меди восстановителями при $\varphi=2$

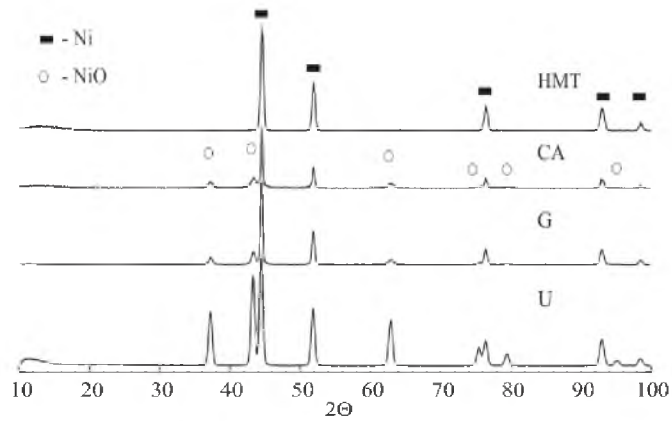


Рисунок 7 – Результаты рентгенофазового анализа полученных порошков из смесей нитрата никеля с различными восстановителями при $\phi=2$

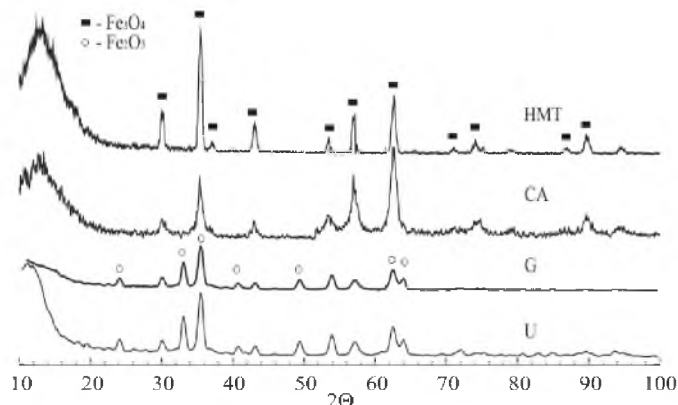


Рисунок 8 – Результаты рентгенофазового анализа полученных порошков из смесей нитрата железа с различными восстановителями при $\phi=2$

Как следует из данных РФА при получении металлов оптимально использование в качестве восстановителей гексаметиленetetрамина – для кобальта, никеля и меди, а также глицина – для никеля и меди. Получение железа затруднено вследствие его высокой активности по отношению к воздуху, окисление происходит непосредственно после синтеза. В связи с этим образуется смесь оксидов железа. Для синтеза металлического железа необходимо создание восстановительной либо нейтральной среды.

Расчет по данным РФА области когерентного рассеяния показал, что ее размеры для полученных порошков металлов составляют: Co–40,3 нм, Ni–20,6 нм, Cu–67,2 нм.

Снимки микроструктуры при различном увеличении порошков, полученных с применением гексаметиленetetрамина в качестве восстановителя, приведены на рисунках 9–11.

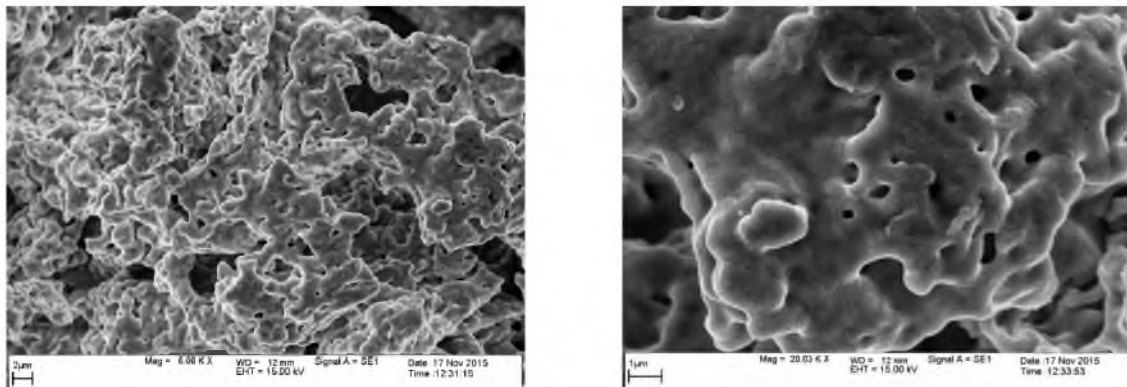


Рисунок 9 – ЭМ порошков, полученных из смесей нитрата никеля с гексаметилентетрамином при $\phi=2$

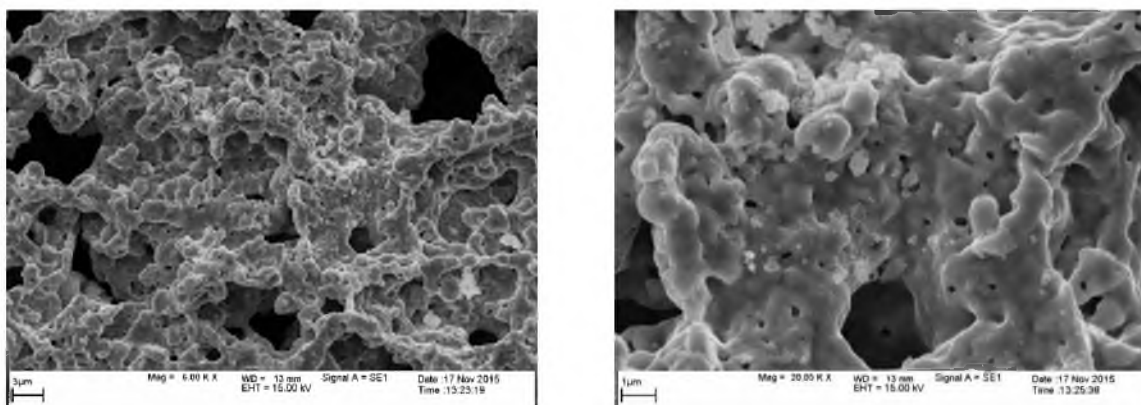


Рисунок 10 – ЭМ порошков, полученных из смесей нитрата кобальта с гексаметилентетрамином при $\varphi=2$

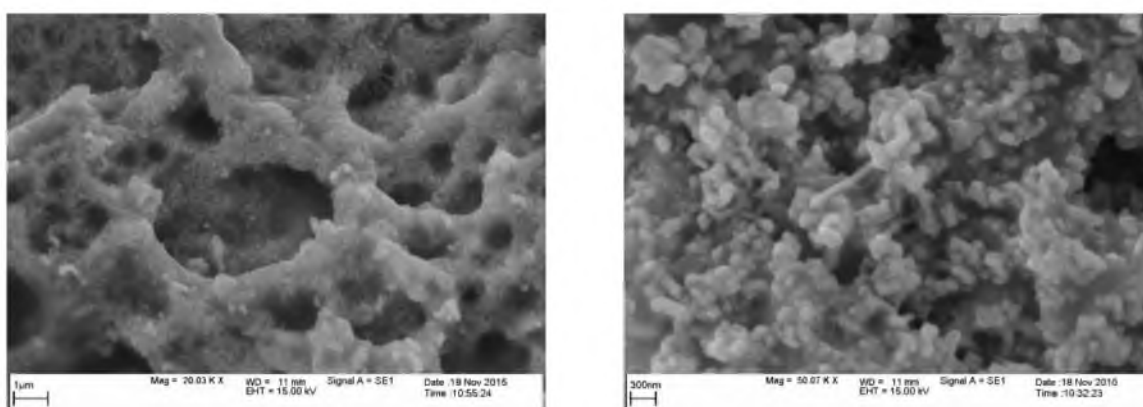


Рисунок 11 – ЭМ порошков, полученных из смесей нитрата меди с гексаметилентетрамином при $\varphi=2$

Как следует из представленных данных, полученные металлы имеют структуру высокопористой пены со средним размером кристаллических образований 30–80 нм.

На рисунке 12 представлены данные ПЭМ образцов.

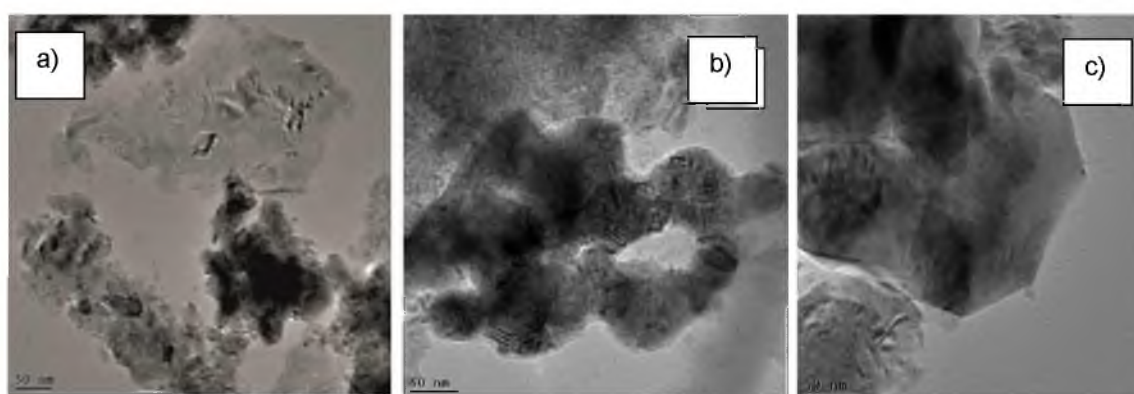


Рисунок 12 – ПЭМ полученных металлов: а – Ni, б – Co, с – Cu.

Просвечивающая электронная микроскопия показывает наличие наночастиц с широким диапазоном размеров (~5-70 нм) и образующих хлопьевидные агрегаты с высокой степенью анизотропии формы. Очевидно, форма частиц и неоднородности размеров являются типичными для материалов полученных методом горения растворов.

Данные по определению размеров частиц синтезированных металлов приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Размеры зерен синтезированных металлов рассчитанные по уравнению Шеррера и измеренный по снимкам ПЭМ

Металл	Размер зерен, нм	
	рассчитанный	измеренный
Co	40,3	5-40
Cu	67,1	10-70
Ni	18,8	5-20

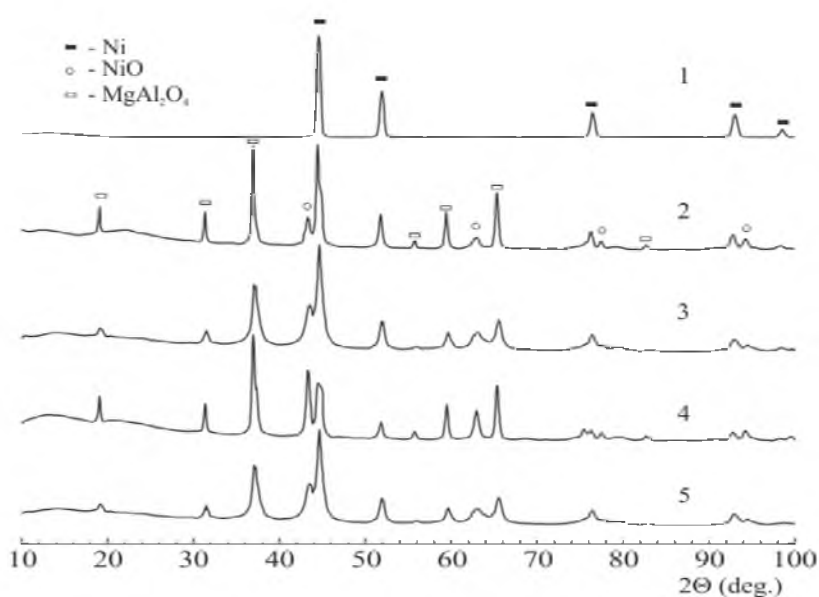
Синтез металлокерамических композитов при горении растворов и установление особенностей физико-химических процессов их получения при микроволновом нагреве

Для проведения исследования по влиянию микроволнового нагрева (MW) на особенности синтеза металлокерамических композиций при горении растворов были выбраны составы на основе нитратов никеля, в качестве металлообразующего компонента, а также нитратов магния и алюминия, для получения матриц алюмомагниевого шпинели ($MgAl_2O_4$) и оксида алюминия (Al_2O_3). В качестве восстановителя выбраны смеси карбамид (U)с глицином (G) или гексаметилентетрамина (НМТ) при общем соотношении восстановителя к окислителю (Ф) равного 2. Выбор композиций обусловлен тем, что, как показали ранее проведенные исследования, получение металлического никеля на керамической матрице прямым синтезом при термическом нагреве (ТН) из растворов не представляет сложностей.

Для проведения синтеза композитных материалов были приготовлены составы, содержащие смеси восстановителей, нитраты алюминия (в случае матрицы Al_2O_3) или нитраты магния и алюминия (в случае матрицы $MgAl_2O_4$), а также нитрат никеля. Ранее было установлено, что минимальное соотношение шпинели к металлу, при котором обеспечивается синтез продукта не включающего в большем количестве фаз шпинельных соединений синтезируемых металлов, составляет 2:1. При синтезе металлокерамических композиций на основе оксида алюминия исходные компоненты были взяты в количествах, обеспечивающих содержания конечных фаз $Al_2O_3:Ni$ в соотношениях (9–1):1.

Результаты рентгенофазового анализа порошков, полученных при микроволновом нагреве в сравнении с порошками, синтезированными при термическом нагреве, приведены на рисунках 13–15.

По результатам проведенных исследований было установлено, что в случае синтеза металлокерамических композиций с использованием алюмомагниевого шпинели основными кристаллическими фазами во всех композициях являлись металлический никель в кубической сингонии, $MgAl_2O_4$ и оксид никеля. Также на рентгенограммах отмечается наличие полей Гало, указывающие на присутствие значительного количества аморфизированной фазы. Следует отметить, что при использовании для синтеза микроволнового нагрева дифракционные максимумы оксида никеля менее выражены, чем в случае материалов, полученных при термическом нагреве в печи.



Восстановители: 1 – HMT; 2 и 3–U+HMT; 4 и 5–U+G

Рисунок 13 – Дифрактограммы металлокерамических композитов алюмомагниевого шпинели и никеля, синтезированных при термическом (2 и 4) и микроволновом (3 и 5) нагреве, в сравнении с синтезированным ранее металлом (1)

Результаты расчета области когерентного рассеяния по данным РФА синтезированных металлокерамических композиций на основе алюмомагниевого шпинели и никеля приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Расчеты ОКР для образцов металлокерамических композиций на основе алюмомагниевого шпинели и никеля

Номер образца	Восстановители	Способ нагрева	ОКР, нм	
			Ni	MgAl ₂ O ₄
2	U+HMT	ТН	30,5	37,7
3	U+HMT	MW	29,2	26,4
4	U+G	ТН	31,1	38,9
5	U+G	MW	28,5	25,9

Размеры ОКР основных фаз всех образцов достаточно близки, однако, следует отметить, что материалы, синтезированные с использованием микроволнового нагрева в целом характеризуются большей дисперсностью, в сравнении с материалами, полученными при термическом нагреве. Это может быть вызвано тем, что при микроволновом нагреве гели исходных композиций прогреваются по всему объему равномерно и одновременно, что способствует возникновению большого числа центров начала горения по всему реакционному объему. В этом случае образует большое количество зародышевых кристаллов, которые в последствие мало подвержены процессам роста. В свою очередь, термический нагрев характеризуется определенной степенью временной инерции и не обеспечивает одновременного прогрева всего реакционного объема. В таком случае в объеме материала возникает несколько волн горения, которые перемещаются с достаточно медленной скоростью и способствуют укрупнению отдельных зерен материала.

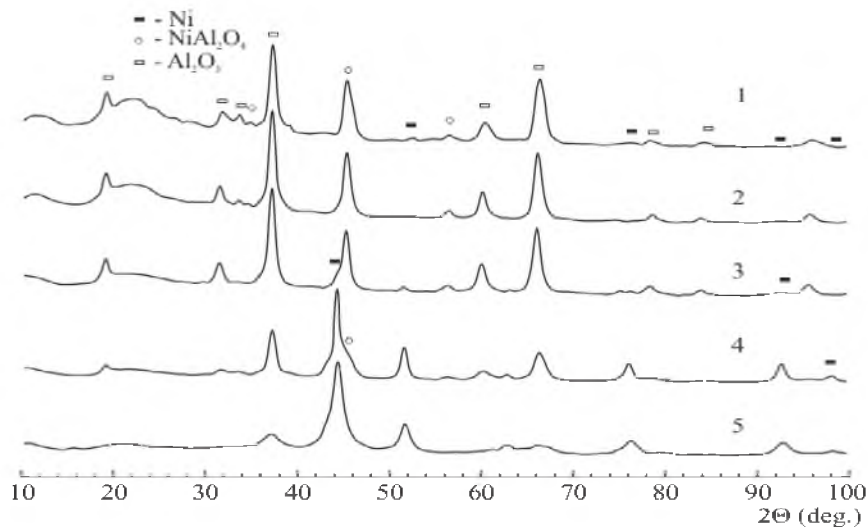


Рисунок 14 – Диффрактограммы металлокерамических композитов, полученных с использованием термического нагрева (ТН) из растворов нитратов никеля и алюминия взятых в стехиометрии соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ni}$ составляющей: 1 – 9:1; 2 – 6:1; 3 – 4:1; 4 – 2:1; 5 – 1:1

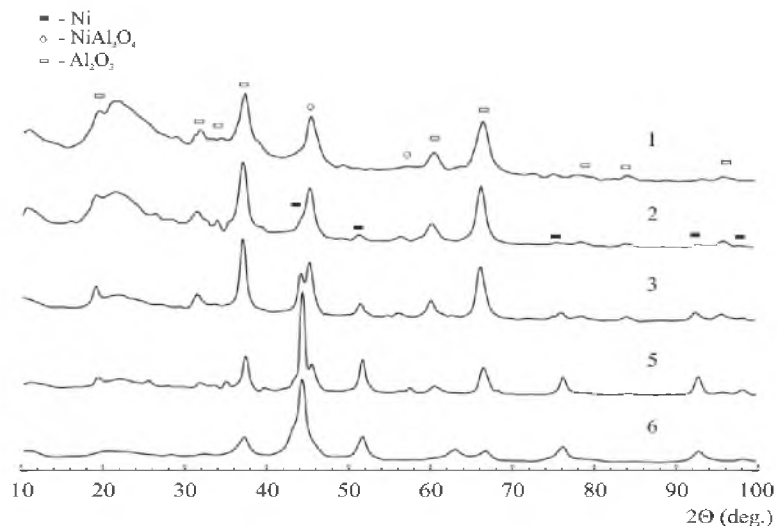


Рисунок 15 – Диффрактограммы металлокерамических композитов, полученных с использованием микроволнового нагрева (MW) из растворов нитратов никеля и алюминия взятых в стехиометрии соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ni}$ составляющей: 1 – 9:1; 2 – 6:1; 3 – 4:1; 4 – 2:1; 5 – 1:1

При анализе данных РФА образцов материалов, полученных на основе металлокерамических композиций, содержащих оксид алюминия видно, что как при синтезе с применением термического горения, так и при микроволновом горении при малых концентрациях никеля ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ni}$ менее 6:1) основными кристаллическими фазами являются оксид никеля и алюмоникелевая шпинель NiAl_2O_4 . Также можно отметить наличие значительного количества аморфизированной кристаллической фазы. При повышении содержания никеля наблюдается выделение фазы металлического никеля, одновременно с фазой NiAl_2O_4 при соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ni}=6:1$ для микроволнового нагрева и при соотношении 4:1 для термического нагрева образцов. Дальнейшее повышение содержания никеля приводит к полному исчезновению фазы шпинели и выделению чистой фазы металлического никеля наряду с фазой оксида алюминия.

Из представленных данных видно, что горении при микроволновом нагреве за счет более равномерного подогрева реакционного объема эффективно способствует прямому одностадийному синтезу металлокерамических композиций на основе оксида алюминия и металлического никеля без образования дополнительных кристаллических фаз и с меньшим содержанием металла.

Расчет по данным РФА области когерентного рассеяния показал, что ее размеры для полученных металлокерамических композиций, синтезированных с применением термического нагрева составляют: Ni–31–32 нм, Al₂O₃–39–40 нм. Для материалов, полученных при микроволновом нагреве размеры ОКР составили 27–28 и 34–36 нм для Ni и Al₂O₃ соответственно.

Таким образом, при проведении исследований, показана возможность получения наноразмерных металлокерамических композиций на основе керамических алюмосодержащих матриц и металлического никеля при термическом и микроволновом нагреве растворов. Установлено, что микроволновой нагрев является более эффективным, за счет быстрого и равномерного прогревания всего реакционного объема. При этом полученные металлокерамические композиции характеризуются более высокой степенью дисперсности в сравнении с материалами аналогичных составов, синтезированных с применением термического нагрева.

Заключение

В работе установлены закономерности формирования фазового состава, структуры получаемых нанокристаллических материалов, а также параметров экзотермических процессов во взаимосвязи с изменением различных факторов при получении наноразмерных металлов и металлокерамики. Получены металлы – никель, кобальт и медь, а также композиты шпинель – никель и оксид алюминия – никель. Установлены оптимальные восстановители для получения данных материалов и условия их получения. Установлено, что горение при микроволновом нагреве за счет более равномерного подогрева реакционного объема эффективно способствует прямому одностадийному синтезу металлокерамических композиций на основе оксида алюминия и металлического никеля без образования дополнительных кристаллических фаз и с меньшим содержанием металла.

Полученные материалы могут применяться в перспективных направлениях: для создания функциональных покрытий на основе нанокристаллических металлов на пористых носителях; для изготовления катализаторов в синтезе углеродных нанотрубок, конверсии спиртов и др.; нанокристаллических порошков для аддитивных технологий; при изготовлении магнитных жидкостей и сорбентов и др.

Список литературы:

1. H.M. Chen, R.-S. Liu, Architecture of Metallic Nanostructures: Synthesis Strategy and Specific Applications, The Journal of Physical Chemistry C 115(9) (2011) 3513-3527.
2. M. Wautelet, Nanotechnologies, The Institution of Engineering and Technology, London, 2009.
3. Y. Yamamoto, T. Miura, M. Suzuki, N. Kawamura, H. Miyagawa, T. Nakamura, K. Kobayashi, T. Teranishi, H. Hori, Direct observation of ferromagnetic spin polarization in gold nanoparticles, Physical Review Letters 93(11) (2004) 116801.
4. P.K. Jain, X. Huang, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed, Review of Some Interesting Surface Plasmon Resonance-enhanced Properties of Noble Metal Nanoparticles and Their Applications to Biosystems, Plasmonics 2(3) (2007) 107-118.
5. C. Di Paola, R. D'Agosta, F. Baletto, Geometrical Effects on the Magnetic Properties of Nanoparticles, Nano Letters 16(4) (2016) 2885-9.
6. M. Mandal, S. Kundu, T.K. Sau, S.M. Yusuf, T. Pal, Synthesis and Characterization of Superparamagnetic Ni–Pt Nanoalloy, Chemistry of Materials 15(19) (2003) 3710-3715.
7. L.P. Zhou, K. Ohta, K. Kuroda, N. Lei, K. Matsuishi, L. Gao, T. Matsumoto, J. Nakamura, Catalytic functions of Mo/Ni/MgO in the synthesis of thin carbon nanotubes, Journal of Physical Chemistry B 109(10) (2005) 4439-47.
8. J.M. Yan, X.B. Zhang, S. Han, H. Shioyama, Q. Xu, Synthesis of longtime water/air-stable ni nanoparticles and their high catalytic activity for hydrolysis of ammonia-borane for hydrogen generation, Inorganic Chemistry 48(15) (2009) 7389-93.
9. I. Balti, A. Mezni, A. Dakhlaoui-Omrani, P. Léone, B. Viana, O. Brinza, L.-S. Smiri, N. Jouini, Comparative Study of Ni- and Co-Substituted ZnO Nanoparticles: Synthesis, Optical, and Magnetic Properties, The Journal of Physical Chemistry C 115(32) (2011) 15758-15766.

10. N. Toshima, T. Yonezawa, Bimetallic nanoparticles – novel materials for chemical and physical applications, *New Journal of Chemistry* 22(11) (1998) 1179-1201.
11. T.O. Ely, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Verelst, M. Respaud, J.-M. Broto, Synthesis of Nickel Nanoparticles. Influence of Aggregation Induced by Modification of Poly(vinylpyrrolidone) Chain Length on Their Magnetic Properties, *Chemistry of Materials* 11(3) (1999) 526-529.
12. H. Mistry, A.S. Varela, C.S. Bonifacio, I. Zegkinoglou, I. Sinev, Y.W. Choi, K. Kisslinger, E.A. Stach, J.C. Yang, P. Strasser, B.R. Cuenya, Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene, *Nat Commun* 7 (2016) 12123.
13. M. Tamura, T. Kitanaka, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Cu Sub-Nanoparticles on Cu/CeO₂ as an Effective Catalyst for Methanol Synthesis from Organic Carbonate by Hydrogenation, *ACS Catalysis* 6(1) (2016) 376-380.
14. J. Gong, H. Yue, Y. Zhao, S. Zhao, L. Zhao, J. Lv, S. Wang, X. Ma, Synthesis of ethanol via syngas on Cu/SiO₂ catalysts with balanced Cu⁰-Cu⁺ sites, *J Am Chem Soc* 134(34) (2012) 13922-5.
15. L.C. Grabow, M. Mavrikakis, Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO₂ and CO Hydrogenation, *ACS Catalysis* 1(4) (2011) 365-384.
16. R. Banerjee, P.A. Crozier, In Situ Synthesis and Nanoscale Evolution of Model Supported Metal Catalysts: Ni on Silica, *The Journal of Physical Chemistry C* 116(21) (2012) 11486-11495.
17. A.C. Johnston-Peck, J. Wang, J.B. Tracy, Synthesis and structural and magnetic characterization of Ni(core)/NiO(shell) nanoparticles, *ACS Nano* 3(5) (2009) 1077-84.
18. M.P. Pileni, Magnetic Fluids: Fabrication, Magnetic Properties, and Organization of Nanocrystals, *Advanced Functional Materials* 11(5) (2001) 323-336.
19. K.-B. Lee, S. Park, C.A. Mirkin, Multicomponent Magnetic Nanorods for Biomolecular Separations, *Angewandte Chemie International Edition* 43(23) (2004) 3048-3050.
20. P. Jana, V.A. de la Peña O'Shea, J.M. Coronado, D.P. Serrano, H₂ production by CH₄ decomposition over metallic cobalt nanoparticles: Effect of the catalyst activation, *Applied Catalysis A: General* 467 (2013) 371-379.
21. T. Fu, J. Lv, Z. Li, Effect of Carbon Porosity and Cobalt Particle Size on the Catalytic Performance of Carbon Supported Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53(4) (2014) 1342-1350.
22. H. Fei, J. Dong, M.J. Arellano-Jimenez, G. Ye, N. Dong Kim, E.L. Samuel, Z. Peng, Z. Zhu, F. Qin, J. Bao, M.J. Yacaman, P.M. Ajayan, D. Chen, J.M. Tour, Atomic cobalt on nitrogen-doped graphene for hydrogen generation, *Nat Commun* 6 (2015) 8668.
23. R. Pauthenet, Experimental verification of spin-wave theory in high fields (invited), *Journal of Applied Physics* 53(11) (1982) 8187.
24. S.L. Wen, Y. Liu, X.C. Zhao, Z.Z. Fan, Synthesis, permeability resonance and microwave absorption of flake-assembled cobalt superstructure, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 385 (2015) 182-187.
25. X.M. Lin, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis, Temperature Dependence of Morphology and Magnetic Properties of Cobalt Nanoparticles Prepared by an Inverse Micelle Technique, *Langmuir* 14(25) (1998) 7140-7146.
26. C. Petit, M.P. Pileni, Cobalt Nanosized Particles Organized in a 2D Superlattice: Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties, *The Journal of Physical Chemistry B* 103(11) (1999) 1805-1810.
27. X. Zhou, F. Cao, J. Li, F. Chen, J. Liu, W. Shen, Three-dimensional cobalt microspheres composed of nanosheets assembled via facile hydrothermal method, *Materials Letters* 182 (2016) 269-272.
28. C. Xu, D. Nie, H. Chen, G. Zhao, Y. Liu, Fabrication of cobalt hollow microspheres via a PVP-assisted solvothermal process, *Materials Letters* 110 (2013) 87-90.
29. Q.M. Kainz, R. Linhardt, R.N. Grass, G. Vilé, J. Pérez-Ramírez, W.J. Stark, O. Reiser, Palladium Nanoparticles Supported on Magnetic Carbon-Coated Cobalt Nanobeads: Highly Active and Recyclable Catalysts for Alkene Hydrogenation, *Advanced Functional*

Materials 24(14) (2014) 2020-2027.

30. C.J. Hofer, V. Zlateski, P.R. Stoessel, D. Paunescu, E.M. Schneider, R.N. Grass, M. Zeltner, W.J. Stark, Stable dispersions of azide functionalized ferromagnetic metal nanoparticles, *Chem Commun (Camb)* 51(10) (2015) 1826-9.

31. F.H. Starsich, A.M. Hirt, W.J. Stark, R.N. Grass, Gas-phase synthesis of magnetic metal/polymer nanocomposites, *Nanotechnology* 25(50) (2014) 505602.

32. Z.-d. Zhang, H. Wang, C. Qin, S. Chen, X. Ji, K. Sun, M. Chen, R.-h. Fan, X. Han, Fabrication and magnetic properties of electrospun cobalt nanofibers, *Materials & Design* 89 (2016) 543-548.

33. Y. Jiang, S. Yang, Z. Hua, H. Huang, Sol-gel autocombustion synthesis of metals and metal alloys, *Angewandte Chemie International Edition* 48(45) (2009) 8529-31.

34. C. Parada, E. Morán, Microwave-Assisted Synthesis and Magnetic Study of Nanosized Ni/NiO Materials, *Chemistry of Materials* 18(11) (2006) 2719-2725.

35. G. Yue, Q. Xu, G. Meng, X. He, F. Han, L. Zhang, Electrochemical synthesis and magnetic properties of single-crystal and netlike poly-crystal Ni nanowire arrays, *Journal of Alloys and Compounds* 477(1-2) (2009) L30-L34.

36. X. Guo, F. Zheng, M. Guo, M. Zhang, K.-C. Chou, Preparation and UV property of size-controlled monodisperse nickel nanoparticles (<10 nm) by reductive method, *Rare Metals* 32(2) (2013) 179-185.

37. D. Zhang, G. Li, J.C. Yu, Synthesis of Size-Tunable Monodispersed Metallic Nickel Nanocrystals without Hot Injection, *Crystal Growth & Design* 9(6) (2009) 2812-2815.

38. H. Winnischofer, T.C. Rocha, W.C. Nunes, L.M. Socolovsky, M. Knobel, D. Zanchet, Chemical synthesis and structural characterization of highly disordered N colloidal nanoparticles, *ACS Nano* 2(6) (2008) 1313-9.

39. P. Roth, Particle synthesis in flames, *Proceedings of the Combustion Institute* 31(2) (2007) 1773-1788.

40. A. Huczko, M. Kurcz, A. Dąbrowska, P. Baranowski, A. Bhattarai, S. Gierlotka, Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of crystalline nanomaterials, *Journal of Crystal Growth* 401 (2014) 469-473.

41. S.T. Aruna, A.S. Mukasyan, Combustion synthesis and nanomaterials, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 12(3-4) (2008) 44-50.

42. A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, S.T. Aruna, Combustion synthesis in nanostructured reactive systems, *Advanced Powder Technology* 26(3) (2015) 954-976.

43. A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan, *Combustion for Material Synthesis*, CRC Press, Taylor & Francis Group 2015.

44. K.C. Patil, M.S. Hegde, T. Rattan, S.T. Aruna, *Chemistry of nanocrystalline oxide materials. Combustion synthesis, properties and applications*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2008.

45. C.S. Lin, F.L.-Y. Lam, X. Hu, W.Y. Tam, K.M. Ng, Synthesis of Metallic Nanostructures Using Chemical Fluid Deposition, *The Journal of Physical Chemistry C* 112(27) (2008) 10068-10072.

46. A. Querejeta-Fernández, M. Parras, A. Varela, F. del Monte, M. García-Hernández, J.M. González-Calbet, Urea-Melt Assisted Synthesis of Ni/NiO Nanoparticles Exhibiting Structural Disorder and Exchange Bias, *Chemistry of Materials* 22(24) (2010) 6529-6541.

46. A. Kumar, A.S. Mukasyan, E.E. Wolf, Combustion synthesis of Ni, Fe and Cu multi-component catalysts for hydrogen production from ethanol reforming, *Applied Catalysis A: General* 401 (2011) 20-28.

47. S.I. Roslyakov, D.Y. Kovalev, A.S. Rogachev, K. Manukyan, A.S. Mukasyan, Solution Combustion Synthesis: Dynamics of Phase Formation for Highly Porous Nickel, *Physical Chemistry* 449 (2012) 48-51.

48. T.Y. Jeon, M. Watanabe, K. Miyatake, Carbon segregation-induced highly metallic Ni nanoparticles for electrocatalytic oxidation of hydrazine in alkaline media, *ACS Applied Materials & Interfaces* 6(21) (2014) 18445-9.

49. A. Kumar, A. Cross, K. Manukyan, R.R. Bhosale, L.J.P. van den Broeke, J.T. Miller, A.S. Mukasyan, E.E. Wolf, Combustion synthesis of copper-nickel catalysts for hydrogen production from ethanol, *Chemical Engineering Journal* 278 (2015) 46-54.

50. G.V. Trusov, A.B. Tarasov, E.A. Goodilin, A.S. Rogachev, S.I. Roslyakov, S. Rouvimov, K.B. Podbolotov, A.S. Mukasyan, Spray Solution Combustion Synthesis of Metallic Hollow Microspheres, *The Journal of Physical Chemistry C* 120(13) (2016) 7165-7171.

51. A. Kumar, E.E. Wolf, A.S. Mukasyan, Solution combustion synthesis of metal nanopowders: Nickel-Reaction pathways, *AIChE Journal* 57(8) (2011) 2207-2214.

52. A. Kumar, E.E. Wolf, A.S. Mukasyan, Solution Combustion Synthesis of Metal Nanopowders: Copper and Copper/Nickel Alloys, *Reactors, Kinetics, And Catalysis* 57 (2011) 3473-3479.

53. Г.В. Белов, Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы, М.: Научный мир (2002) 184.

54 K.C. Patil, M.S. Hegde, T. Rattan, S.T. Aruna, *Chemistry of nanocrystalline oxide materials. Combustion synthesis, properties and applications*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2008.

55. G.V. Trusov, A.B. Tarasov, E.A. Goodilin, A.S. Rogachev, S.I. Roslyakov, S. Rouvimov, K.B. Podbolotov, A.S. Mukasyan, Spray Solution Combustion Synthesis of Metallic Hollow Microspheres, *The Journal of Physical Chemistry C* 120(13) (2016) 7165-7171.

56. K.V. Manukyan, A. Cross, S. Roslyakov, S. Rouvimov, A.S. Rogachev, E.E. Wolf, A.S. Mukasyan, Solution Combustion Synthesis of Nano-Crystalline Metallic Materials: Mechanistic Studies, *The Journal of Physical Chemistry C* 117(46) (2013) 24417-24427.

57. P.A. Chernavskii, P.V. Afanas'ev, G.V. Pankina, N.S. Perov, Formation of Co Nanoparticles in the Process of Thermal Decomposition of the Cobalt Complex with Hexamethylenetetramine $(\text{NO}_3)_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HMTA})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$, *Russian Journal of Physical Chemistry A* 82(13) (2008) 2176-2181.

58. D.M. Yufanyi, A.M. Ondoh, J. Foba-Tendo, K.J. Mbadcam, Effect of Decomposition Temperature on the Crystallinity of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite) Obtained from an Iron(III)-Hexamethylenetetramine Precursor, *American Journal of Chemistry* 5(1) (2015) 1-9.

59. X. Shen, K. Cao, M. Jing, C. Zhang, Metal Fe, Ni and Fe-Ni fine fibers derived from the organic gel-thermal reduction process, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 22(4) (2007) 577-581.

60. K. Van Werde, D. Mondelaers, G. Vanhoyland, D. Nelis, M.K. Van Bael, J. Mullens, L.C. Van Poucke, B. Van Der Veken, H.O. Desseyne, Thermal decomposition of the ammonium zinc acetate citrate precursor for aqueous chemical solution deposition of ZnO, *Journal of Materials Science* 37(1) (2002) 81-88