

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.032.5+544.034:[54.31+54.052]

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ГЕНЕРИРОВАНИЕ ЗАРЯДОВ В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ НИТРАТ- ОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТА ЛАНТАНА И ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

© 2022 г. А. А. Остроушко^а *, Т. Ю. Максимчук^а, А. Е. Пермякова^а, О. В. Русских^а

^аУральский федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru

Поступила в редакцию 27.10.2021 г.

После доработки 13.12.2021 г.

Принята к публикации 15.01.2022 г.

Изучены особенности процессов синтеза наноразмерных сложных оксидов перовскитного типа (манганит лантана), допированного диоксида церия в реакциях горения нитрат-полимерных прекурсоров в условиях генерирования электрических зарядов высокой плотности. Установлено влияние внешнего электромагнитного поля на генерирование зарядов, позволяющее изменять знак и величину заряда прекурсоров. Показано, что необходимым условием генерирования зарядов является лабильность степени окисления металлов, входящих в состав получаемых оксидов. Примеры оксидов алюминия, циркония иллюстрируют данный вывод отсутствием зарядов при горении прекурсоров. Создание инертной (N_2) или восстановительной газовой среды ($N_2 + CO$) препятствует обратимому окислению ионов марганца в перовските и церия в диоксиде, что, в свою очередь, препятствует возникновению зарядов. Введение оксидов азота (NO), углерода (CO) в азот как в среду горения, подавляющую формирование зарядов, не приводит к их увеличению, следовательно, заряды возникают непосредственно при выделении молекулярных частиц в процессе горения. Металлические носители прекурсоров снижают накапливаемый заряд за счет более высокой электрической емкости, а для пористых носителей — также диссипации зарядов.

Ключевые слова: сложные оксиды, наночастицы, синтез, реакции горения, органо-неорганические прекурсоры, генерирование электрических зарядов, влияние физико-химических факторов

DOI: 10.31857/S0044457X22060186

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксиды различных классов являются основой разнообразных функциональных материалов, используемых в устройствах преобразования энергии (фотоэлектрические преобразователи, твердооксидные топливные элементы) [1–7], сенсорике [8, 9], магнитной, сверхпроводящей и СВЧ-технике [10–19], катализе [18, 20–31] и других областях [8, 32–51]. Во многих случаях для создания указанных материалов используются наноразмерные сложные оксиды, получаемые методами так называемой “мягкой” химии [1, 5, 7–51]. Одним из активно используемых на практике методов синтеза широкого круга (с точки зрения структуры и состава) сложных оксидов является метод, основанный на процессах горения органо-неорганических композиций (прекурсоров) [1, 3, 7, 10–16, 18–20, 22–29, 32–39, 41–47, 51] — Solution Combustion Synthesis. Обычно для этого в качестве термически неустойчивых соле-

вых форм металлических компонентов сложных оксидов используются соответствующие нитраты. Эти соли, как правило, хорошо растворимы, что облегчает получение исходных рабочих растворов, а также они обеспечивают экзотермический эффект горения композиций после удаления растворителя как окислитель. Органическими окисляемыми компонентами прекурсоров служат соединения разных типов: низкомолекулярные и полимеры. К ним относятся, в частности, глицин [11–13, 22, 32, 35–37, 39] и другие аминокислоты, глицерин [3], мочевины [7, 27, 28, 43, 44], лимонная [4, 7, 17, 26] или винная кислота, целлюлоза, поливиниловый спирт [23, 24, 51], поливинилпирролидон [46, 51], полиакриламид и др. Кроме того, эти компоненты способны препятствовать кристаллизации солей в ходе удаления растворителя, в том числе за счет комплексообразования [51–57]. Результатом синтеза являются, как правило, порошки с агрегированными

частицами размером 10–50 нм, которые служат для получения керамики и функциональных покрытий.

Понятно, что при использовании вышеназванного метода целенаправленного синтеза сложных оксидов с заданными свойствами необходимо решение ряда вопросов, относящихся к неорганической химии и смежным областям. Такие аспекты включают, например, диаграммы фазового состояния органо-неорганических систем, ряд из которых был исследован ранее [51, 58] (в частности, в период 2001–2007 гг., главным образом в ЖНХ); изучение процессов взаимодействия солевых и органических компонентов на разных этапах синтеза [51, 59]. Важным моментом является изучение и собственно физико-химических особенностей процесса синтеза сложных оксидов в реакциях горения. Так, в свое время было обнаружено явление генерирования электрических зарядов в органо-неорганических прекурсорах в ходе их нагревания и горения. Первые подробные сообщения об этом эффекте были размещены в “Журнале неорганической химии” [60, 61]. В настоящее время изучение генерирования зарядов и его практическое использование получило дальнейшее развитие [34, 62–65]. Показано, что наличие указанного эффекта, когда разность потенциалов между прекурсором и землей достигает сотен вольт, существенно влияет не только на морфологию, но и на фазовый состав, целевые свойства сложных оксидов [63, 64], позволяет существенно снизить температуру спекания материалов [62] в процессе формирования керамики и покрытий. Причиной возникновения высоких электростатических зарядов является удаление в окружающую среду с газообразными продуктами ионизированных молекулярных частиц H_2O^- , NO^+ и др. [62], уносящих или, напротив, отдающих частицам прекурсора электроны. Ионизация прилегающей к прекурсор газовой среды была подтверждена ранее фотографическим методом [61]. Явление генерирования зарядов было обнаружено также при реализации процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), где разность потенциалов от сотых долей до 1–2 В возникала по разные стороны фронта горения [66–76] главным образом за счет разной подвижности носителей заряда положительного и отрицательного знака в зоне движения фронта. При реализации СВС также возникает хемоионизация среды [77].

Представляет интерес изучение процессов синтеза сложных оксидов, сопровождаемого генерированием зарядов, для различных систем, имеющих практическое значение. В частности, к таковым относятся перовскитоподобные материалы, например, допированный различными ионами манганит лантана [78–83], диоксид церия

со структурой типа флюорита [84–87]. По этим и некоторым родственным системам имеются данные относительно процессов генерирования зарядов в процессе синтеза в реакциях горения [34, 62–65]. Данные исследований на основе рентгенографического контроля показывают возможность синтеза в реакциях горения оксидных фаз и композиций заданного состава, при этом продукты в зависимости от назначения могут подвергаться дополнительной термообработке. Вместе с тем актуально продолжение исследований в рассматриваемой области. Так, важным моментом является изучение возможного влияния природы основного металла на генерирование зарядов при синтезе оксидных материалов. В перовскитоподобных манганитах и диоксиде церия подрешетки основного переходного металла имеют разнонаправленную тенденцию к повышению или, соответственно, понижению степени окисления ионов. Немаловажным фактором при этом представляется изучение влияния состава газовой среды, задаваемой в зоне горения. Указанная среда способна оказывать влияние на степень окисления ионов металлов. Нельзя исключить влияние на генерирование зарядов несущей поверхности, на которой реализуются процессы горения. Существенный аспект, который также способен, по-видимому, влиять на химизм реакций горения, природу и интенсивность выноса заряженных молекулярных частиц, — это наличие внешнего электромагнитного поля в зоне реакции [34, 88, 89]. Данные аспекты требуют более подробного изучения.

Цель настоящей работы — изучение влияния природы основного металла, состава газовой среды, несущей поверхности, на которой реализуются процессы горения, и внешнего электромагнитного поля в зоне реакции на процесс генерирования зарядов при синтезе оксидных материалов на основе манганита лантана и диоксида церия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процессы синтеза оксидных и сложнооксидных материалов изучали в реакционных сосудах в виде стандартных фарфоровых чашек емкостью 250 мл, керамических (фарфоровых), металлических (нержавеющая сталь 12Х18Н10Т или пеноникель) носителей. Пеноникель был предварительно подвергнут легкому окислению нагреванием на воздухе (500°C, 2 ч), рабочий раствор прекурсора наносили на него пропиткой по влажной поверхности. Горение композиций происходило под действием термического инициирования после предварительного удаления из них растворителя и формирования пленок или непосредственного в ходе упаривания рабочих растворов.

Для проведения исследований были приготовлены прекурсоры, рассчитанные на следующие

шие валовые составы оксидных материалов: ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , $Ce_{1-x}M_xO_{2\pm d}$ ($M = Ag, Mn$), $La_{0.9}M_{0.1}MnO_{3\pm y}$ ($M = Sr, Li, Na, K, Rb, Cs$).

В качестве исходных реагентов использовали следующие нитраты квалификации не ниже “ч. д. а.”: марганца(II) тетрагидрат $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$; церия(III) гексагидрат $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; лантана гексагидрат $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; серебра $AgNO_3$; стронция $Sr(NO_3)_2$; алюминия нонагидрат $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; натрия $NaNO_3$; калия KNO_3 ; цезия $CsNO_3$. Нитраты в заданных пропорциях растворяли в дистиллированной воде. Для приготовления растворов, содержащих цирконий, брали исходный реагент гидрокарбонат $Zr(OH)_2CO_3 \cdot xH_2O$, который после термогравиметрического определения содержания циркония растворяли в азотной кислоте квалификации “ос. ч.”. Для получения растворов нитратов лития и рубидия растворяли в азотной кислоте соответствующие карбонаты Li_2CO_3 и Rb_2CO_3 . Все вышеназванные реагенты имели квалификацию не ниже “ч. д. а.”. В качестве органического компонента использовали поливиниловый спирт (ПВС) марки 11/2 по ГОСТ 10779-78. ПВС также растворяли в дистиллированной воде на водяной бане и смешивали с растворами солей в соотношениях, соответствующих стехиометрии горения по реакциям с образованием в качестве газообразных продуктов воды, диоксида углерода и молекулярного азота [62]. Коэффициент стехиометрии $\varphi = 1$ соответствовал формальной реакции горения с образованием N_2 , CO_2 и H_2O . Избыток органического реагента соответствовал условиям с $\varphi > 1$. В реальных процессах горения имело место возникновение также некоторого количества монооксида углерода и оксидов азота [39, 51, 62]. Определение количества оксидов азота, монооксида углерода в выделяющихся при горении газообразных продуктах проводили с использованием газоанализатора Testo 350 XL (Германия). Состав среды в зоне горения в тех случаях, когда использовали не воздух, задавали путем непрерывной продувки реакционного сосуда, в частности, особо чистым азотом из баллона либо азотом с введением 5 об. % монооксида углерода CO или 5 об. % оксида азота(II) NO (использованы специальные поверочные газовые смеси).

Генерирование зарядов в композициях (прекурсорах) контролировали путем измерения разности потенциалов земля–прекурсор при помощи бесконтактного измерителя параметров электростатического поля ИПЭП-1 (Белоруссия), используя размещенный в прекурсоре проволоочный электрод из инертного проводящего материала, с выводом его конца на металлический экран. Ошибка измерений разности потенциалов для данного прибора в области от 10 В не превы-

шает 3–5 отн. %, а в области относительно малых значений – 5–10 отн. %. Это подтверждено данными контрольных опытов, в которых разность потенциалов задавали источником постоянного тока Б5-46. Регистрацию данных проводили с применением оригинальной автоматизированной системы компьютерной регистрации данных [34] с программой, реализованной на языке программирования Python с использованием библиотеки PySerial. Для измерения напряженности магнитной и электрической составляющей внешнего электромагнитного поля, воздействующего на образцы прекурсоров, использовали индикатор электромагнитных полей “Импульс” (SOEKS, Россия). Холостой опыт с регистрацией фонового сигнала в измерительной системе проводили в отсутствие прекурсора.

Рентгенографический анализ осуществляли при помощи дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия): CuK_α -излучение, интервал углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, шаг 0.04° . Изучение образцов методом сканирующей электронной микроскопии проводили на исследовательском комплексе AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss NTS, Германия; Уральский центр коллективного пользования “Современные нанотехнологии” УрФУ). Управление, контроль работы и анализ полученных данных осуществляли с использованием программного пакета Analysis Station, AURIGA series, Version 3.7.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Воспроизводимость измерений генерируемой разности потенциалов

Синтез оксидных материалов, сопровождаемый процессом генерирования зарядов, относится к достаточно новым и практически полезным явлениям. При исследовании новых эффектов, в частности генерирования зарядов, для установления возможности их реального использования возникает логичный вопрос о воспроизводимости получаемых данных. Это позволяет понять, насколько объективны получаемые данные. С целью установления воспроизводимости хода указанных процессов и измеряемых данных была выбрана система реагентов, где заряды генерируются достаточно интенсивно [62], а именно манганит лантана, допированный стронцием. Проведена регистрация экспериментальных кривых в нескольких параллелях с нагревом реакционных сосудов при помощи электрической плитки (рис. S1). Опыты показали неплохую воспроизводимость процессов генерирования зарядов, совпадение данных измерений в параллельных экспериментах и возможность дальнейшего получения объективной информации с ее обсуждением. Статистическая обработка полученных данных дала величину погрешности измерения

достигаемых значений разности потенциалов прекурсор–земля, не превышающую 15 отн. %. Это говорит об их достоверности. Максимум разности потенциалов на экспериментальных кривых (рис. S1) в меньшей мере связан с температурой прекурсора. Он отвечает максимальному выделению газообразных продуктов реакции и коррелирует в данном случае (генерирование в прекурсоре зарядов положительного знака) с уносом в окружающую среду отрицательно заряженных частиц [62] (вода, карбонатоподобные группировки).

Изучение влияния электромагнитного поля на генерирование зарядов

Как мы предположили выше, на процессы генерирования зарядов, реализующиеся за счет выноса в окружающую среду ионизированных молекулярных частиц, может оказывать влияние наличие внешнего электромагнитного поля. Для подтверждения этого были проведены эксперименты, в которых нагревание прекурсоров для реализации реакций горения проводили при воздействии и отсутствии внешнего переменного электромагнитного поля. В качестве источника такого поля с частотой 50 Гц была использована электрическая плитка с кварцевой поверхностью. Измеренная напряженность магнитной составляющей ее переменного поля по нормали к нагревающей поверхности дала величину порядка 8 микро-Тесла, что вполне значимо для воздействия на заряженные частицы, а электрическая составляющая показала значения ~ 1 кВ/м. Для реализации процессов горения в отсутствие значимого по величине поля в качестве источника тепла использовали спиртовую горелку. Кроме того, были проведены эксперименты с композициями, способными гореть самостоятельно, после их кратковременного поджигания открытым пламенем.

Опыты на системе $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_{3\pm y}$ (M – щелочной металл, $x = 0.1$) были проведены исходя из того, что в ней в зависимости от вводимого щелочного металла при получении твердых растворов на основе манганита лантана наблюдали различные значения разности потенциалов прекурсор–земля [62]. Это достаточно удобно для наблюдения влияния электромагнитного поля в целом. На рис. 1 приведены сравнительные данные по экспериментам с нагреванием прекурсоров в чашках на плитке и от спиртовки. Для сравнения (точки, соответствующие нагреванию при помощи плитки) использованы полученные нами ранее сведения [62] по зависимости разности потенциалов от количества $[\text{Mn}^{4+}]$ в образцах. На этом же рисунке обозначены данные настоящей работы для аналогичных образцов. Видно, что общий вид полученной ранее в условиях воздей-

ствия поля зависимости [62] разности потенциалов от количества $[\text{Mn}^{4+}]$ неплохо воспроизводится и для образцов, которые горели в отсутствие поля. При этом собственно значения измеренной разности потенциалов при использовании спиртовки закономерно сместились вниз, в том числе для некоторых образцов были достигнуты отрицательные величины. Следовательно, электромагнитное поле, создаваемое спиральным нагревателем плитки, воздействует на заряженные частицы, удаляющиеся из прекурсора. Если учесть, что первоначально носителем отрицательного заряда является электрон, который в силу короткого свободного пробега должен ионизировать молекулы, например воды, то вышеназванное поле воздействует на электрон более сильно (в том числе на выход из наноразмерных объектов), чем на более массивные положительно заряженные частицы. Поэтому электромагнитное поле, способствующее в большей степени уносу отрицательно заряженных частиц, сдвигает разность потенциалов в положительную сторону. Магнитная составляющая поля способна придавать заряженным частицам спиральные траектории за счет воздействия силы Лоренца, а электрическая – ускорять эти частицы, сочетание двух составляющих способно в большей степени влиять на эмиссию электронов. Это видно, в частности, на примере диоксида церия, содержащего при введении 0.1–0.3 мол. ед. серебра ошутимое количество изолированных металлических частиц Ag. В таких образцах наблюдались значительные положительные заряды за счет усиления эмиссии электронов с частиц металла, при этом разность потенциала достигала +54 В при воздействии электромагнитного поля и +14 В без него. Полученная в условиях воздействия электромагнитного поля разность потенциалов составляла 40–60 В. Отдельное воздействие магнитного поля напряженностью до 20 микро-Тесла от дополнительного источника не приводило к заметному изменению разности потенциалов прекурсор–земля относительно данных, полученных при нагревании от спиртовки, так как собственно магнитное поле не приводит к ускорению движения заряженных частиц.

Для подтверждения полученных при синтезе перовскитов закономерностей были проведены также эксперименты на другой системе – допированном марганцем диоксиде церия. Такая система, как и перовскитная, включала в себя ионы марганца также с образованием твердых растворов на основе диоксида церия [26]. В цитируемой работе речь шла о получении однофазных продуктов состава $\text{Ce}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_{2\pm d}$. В нашей работе при измерении относительно невысокого сигнала разности потенциалов в прекурсорах $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2\pm d}$ ($x = 0.1, 0.3$) учитывали результаты холостых опытов (без прекурсоров) для повыше-

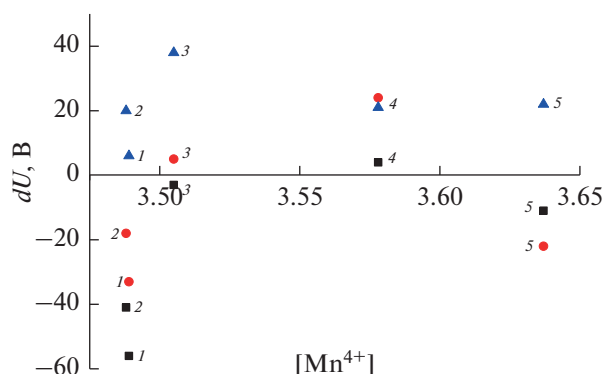


Рис. 1. Связь максимальной разности потенциала прекурсор–земля (dU), возникающей в процессе синтеза, и эффективного значения концентрации $[Mn^{4+}]$ в составе манганита лантана: $La_{0.9}Na_{0.1}MnO_{3 \pm y}$ (1), $La_{0.9}K_{0.1}MnO_{3 \pm y}$ (2), $La_{0.9}Rb_{0.1}MnO_{3 \pm y}$ (3), $La_{0.9}Li_{0.1}MnO_{3 \pm y}$ (4), $La_{0.9}Cs_{0.1}MnO_{3 \pm y}$ (5). Треугольники – данные для экспериментов в условиях воздействия электромагнитного поля при горении прекурсора ($\phi = 1$) [65]; квадраты – при горении прекурсоров ($\phi = 1$) без воздействия электромагнитного поля (нагревание на спиртовке); кружки – при горении прекурсоров ($\phi = 2$) без воздействия электромагнитного поля (нагревание на спиртовке).

ния достоверности измерений. На рис. 2 видно, что прекурсор для получения диоксида церия, содержащий ощутимое количество марганца, может приобретать существенный отрицательный заряд. При этом измеренные значения разности потенциалов были ниже, чем для экспериментов, проведенных с использованием тепла от электрической плитки, как и в предыдущем случае. Максимально достижимые заряды в присутствии электромагнитного поля (нагрев от плитки) имели положительный знак и достигали у разных прекурсоров следующих значений: 20 В для $CeO_{2 \pm d}$, 9 В – $Ce_{0.9}Mn_{0.1}O_{2 \pm d}$, 22 В – $Ce_{0.7}Mn_{0.3}O_{2 \pm d}$. Следует отметить, что образцы диоксида церия, допированного марганцем, в обоих случаях после отжига на воздухе ($650^{\circ}C$, 48 ч) представляли собой твердые растворы (рис. 3а). Это подтверждено рентгенографическим методом: проведенный анализ не выявил наличия примесей оксидов марганца. На данном образце также было проиллюстрировано, что, как и в случае перовскитных систем, образуются наноразмерные частицы (рис. 3б).

Прогнозируемый на основании полученных данных сдвиг получаемых значений разности потенциалов при воздействии поля или без такового позволяет использовать эффект влияния поля для управления процессами генерирования зарядов и свойствами получаемых материалов [62, 65]. Наноразмерные частицы в оксидных материалах при получении их в условиях интенсивного генерирования зарядов испытывают взаимное оттал-

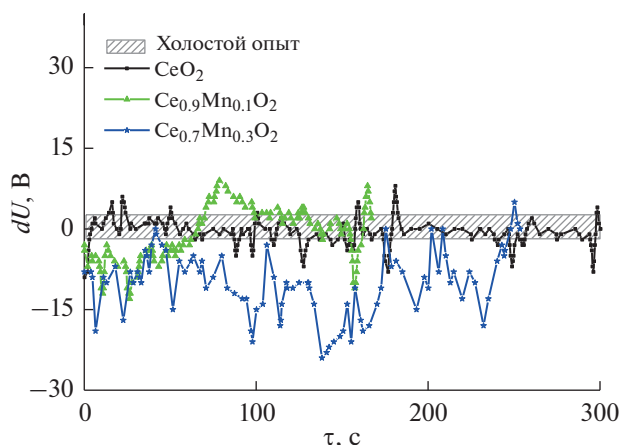


Рис. 2. Разность потенциалов прекурсор–земля (dU), возникающая при получении сложнooksидных материалов на основе $CeO_{2 \pm d}$ из прекурсоров с $\phi = 1$ на воздухе (горение без внешнего подвода тепла). Штриховкой выделен уровень значений разности потенциалов, полученный в холостых опытах.

кивание с возникновением лишь точечных контактов. Это приводит к увеличению поверхностной энергии, расходуемой в ходе дальнейшего спекания компактизированных порошков для получения керамики или покрытий. Для прекурсоров перовскитной системы $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3 \pm y}$, дающих высокие заряды, достигается снижение температуры интенсивного спекания на десятки и сотни градусов [62, 65]. На практике регулирование температуры спекания, помимо снижения энергозатрат, позволяет подгонять друг к другу температуры спекания разных по составу слоев, например, в композициях для получения твердооксидных топливных элементов. Операцию спекания многослойных изделий в таком случае можно реализовать в один цикл без растрескивания и взаимного отслаивания.

Влияние на генерирование зарядов поверхности носителя

Следует полагать, учитывая вынос в окружающую среду заряженных молекулярных группировок, что на величину зарядов способен влиять материал реакционного сосуда, в котором проводится процесс горения, или материал носителя композиции (табл. 1). По крайней мере, можно ожидать разницу в генерировании зарядов на проводящей и диэлектрической поверхности. В некоторых случаях на практике для синтеза используют металлические сосуды, реакции горения реализуют также на поверхности керамических и металлических носителей, в частности, с целью синтеза каталитических и других покрытий. Поэтому есть необходимость исследовать данный вопрос более детально. Материал, обла-

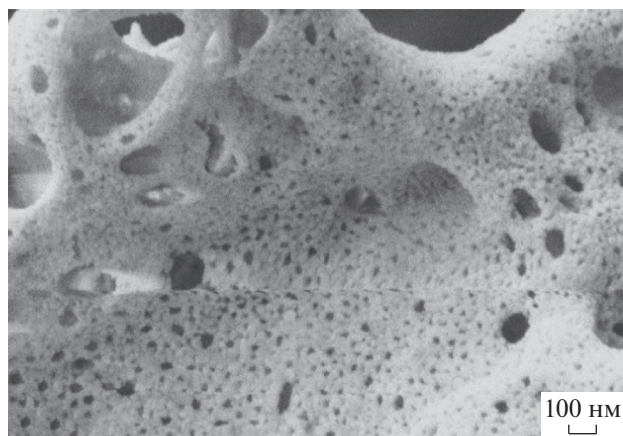
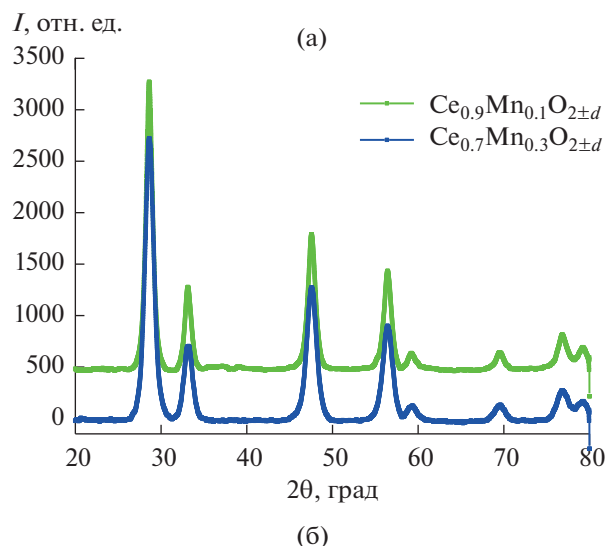


Рис. 3. Рентгенограммы сложнооксидных материалов $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2\pm d}$ ($x = 0.1; 0.3$), синтезированных из прекурсоров ($\phi = 1$) на воздухе (а); СЭМ-изображение сложнооксидного материала $\text{Ce}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{2\pm d}$, синтезированного из прекурсора ($\phi = 1$) на воздухе (б). Апертура 30 мкм, ускорение 20 кВ.

дающий сквозной проводимостью, помимо его более высокой теплопроводности, чем у диэлектрического сосуда или носителя, способен, с одной стороны, экранировать электромагнитное поле внешнего источника, а с другой — система, включающая металлический электрод, обладает более высокой электрической емкостью, что также способствует снижению эффективной величины разности потенциалов. И, наконец, наличие пористого металлического носителя, обладающего высокой шероховатостью, особенно в условиях повышенной температуры, может способствовать повышенной диссипации зарядов с выпуклых заостренных элементов поверхности. Понятно, что более высокая теплопроводность носителей интенсифицирует подвод тепла и процесс горения. Здесь следует указать также, что фоновый уровень разности потенциалов при ис-

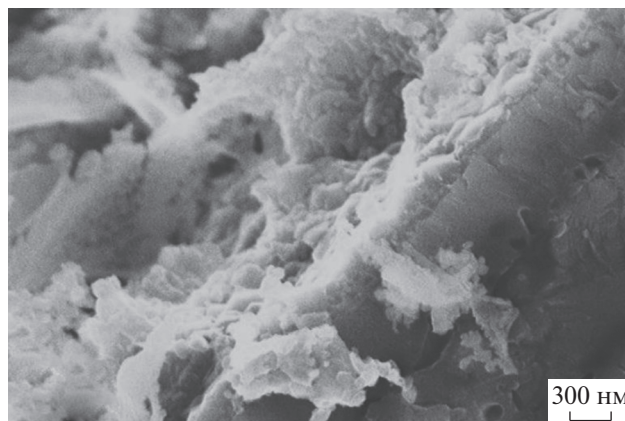


Рис. 4. СЭМ-изображение нанесенного на пеноникель сложнооксидного материала $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{MnO}_{3\pm\delta}$, синтезированного из прекурсора ($\phi = 1$) на воздухе. Апертура 30 мкм, ускорение 20 кВ.

пользовании металлических носителей был смещен в отрицательную сторону на 2–3 В, по-видимому, за счет возникновения контактной разности потенциалов между материалом носителя и измерительного электрода. Этот момент учитывался в ходе обработки результатов экспериментов.

Реализация второго и последующих циклов получения сложнооксидного материала на проводящих (металлических) пористых носителях, например для достижения необходимого количества каталитического покрытия, приводит к синтезу материала с преимущественно точечными контактами между наночастицами (рис. 4). Это объясняется тем, что первый (более плотный) слой частиц изолирует металлическую поверхность носителя, а это, по-видимому, приводит в последующих циклах синтеза к интенсификации генерирования зарядов и взаимного отталкивания наночастиц.

Влияние на процессы генерирования зарядов лабильности степени окисления основного металла

Важным моментом в проводимых исследованиях с точки зрения механизма формирования зарядов является природа основного металла, образующего исследуемую оксидную систему. Для установления наличия зарядов в процессе пиролиза прекурсоров, рассчитанных на получение оксида циркония ZrO_2 и оксида алюминия Al_2O_3 , проведены эксперименты, аналогичные описанным выше. С целью подвода тепла к прекурсорам использовали как электрическую плитку, так и спиртовку. Были проведены также холостые опыты с пустыми реакционными сосудами. Установлено отсутствие генерирования зарядов в изученных прекурсорах (табл. 2), пиролиз которых в

Таблица 1. Связь генерирования зарядов с материалом носителя*

№	Синтезируемый состав**	Материал носителя композиции	Генерирование зарядов, В
1	$\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$	Керамика	+8/–6
2	$\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$	Металл	+1/–3
3	$\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$	Пеноникель***	–1
4	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	Керамика	+6/–13
5	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	Металл	+2/–3
6	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$	Пеноникель	+1

* Источником тепла для инициирования процессов горения служила спиртовая горелка.

** Синтез проводили из композиций, содержащих стехиометрическое количество органического компонента и нитратов ($\phi = 1$).

*** Пеноникелевый носитель с диаметром пор 1–2 мм.

данном случае отличался малой интенсивностью. Слабая интенсивность окислительно-восстановительных процессов в этих композициях связана со стабильностью в условиях горения степени окисления входящих в них ионов металлов разного типа. Цирконий может быть отнесен к переходным металлам, а алюминий — нет, однако оба имеют стабильную степень окисления, и заряды в ходе горения композиций с их нитратами очень небольшие или практически отсутствуют. При этом ионы металлов, которые достаточно легко могут менять степень окисления в органо-неорганических композициях, весьма существенно катализируют окислительно-восстановительные реакции в композициях, интенсифицируют процессы горения [51, 59], в отличие от полимерсодержащих прекурсоров, включающих, например, только нитраты лантана, стронция [59]. По этой же причине практически не генерируются заряды в изученных в данной работе композициях с ионами в стабильной степени окисления (табл. 2), так как для реализации эффекта генерирования зарядов, очевидно, необходима возможность обратимого изменения степени окисления ионов металла, повышения лабильности электронов. Марганец, как основной компонент перовскитов, имеет тенденцию к повышению степени окисления, особенно при допировании подрешетки лантана малозарядными катионами, выступая донором электрона для молекулярных частиц. Церий, напротив, склонен к понижению степени окисления от максимальной (4+), принимая электрон, заряжая молекулярные группировки, например NO, положительным знаком с формированием в прекурсор отрицательного заряда. Соответственно, генерируемые в перовскитных системах на основе марганца заряды в большей степени тяготеют к положительным значениям, в особенности под влиянием электромагнитного поля. Естественно ожидать, что введение в диоксид циркония и оксид алюминия допантов с переменными степенями окисления должно привести к появлению зарядов при горении прекурсоров. В системах для получения ок-

сидов циркония и алюминия некоторый уровень генерирования зарядов фиксируется (табл. 2) лишь при значительном избытке органического компонента ($\phi = 4$) и может быть обусловлен, по-видимому, собственно его горением.

Изучение влияния на генерирование зарядов состава внешней газовой среды, в которой происходит горение

Создание в зоне горения прекурсоров для получения недопированного манганита лантана инертной газовой среды при непрерывном продувании реакционного сосуда азотом также приводило к практическому подавлению генерирования зарядов (табл. 2) по сравнению с процессами горения на воздухе (рис. 5). Этот факт подтверждает идею о том, что одним из условий генерирования зарядов является возможность обратимого изменения степени окисления ионов металла, входящего в состав сложного оксида. По-видимому, в отсутствие кислорода воздуха как внешнего окислителя при наличии восстановителя (остаточный углерод прекурсора [51, 90]) лабильность степени окисления марганца не реализуется в достаточной мере. При этом следует еще раз отметить, что прямая связь между максимальной температурой процесса горения и интенсивностью образования зарядов не обнаружена [62]. В случае введения стронция в подрешетку лантана также наблюдается подавление генерирования зарядов в инертной и восстановительной среде (рис. 5, табл. 2), но лишь частичное. При этом для обратимого генерирования ионов Mn^{4+} остается возможность, связанная с введением в подрешетку лантана ионов стронция, обладающих меньшим зарядом, чем лантан. Это и обеспечивает, скорее всего, неполное подавление генерирования зарядов для допированного стронцием состава. Аналогичным образом изменялась интенсивность генерирования зарядов (табл. 2) при введении в состав газовой среды помимо азота

Таблица 2. Зависимость генерирования зарядов от задаваемого состава газовой среды в зоне горения (органический компонент — ПВС)*

№ образца	Синтезируемый состав	Количество ПВС, ф	Состав газовой среды	Генерирование зарядов, В
1	$\text{LaMnO}_{3\pm y}$	1	Воздух	+4/–11
2	$\text{LaMnO}_{3\pm y}$	1	N_2	Не обнаружено**
3	$\text{LaMnO}_{3\pm y}$	1	$\text{N}_2 + 5 \text{ об. \% CO}$	Не обнаружено
4	$\text{LaMnO}_{3\pm y}$	1	$\text{N}_2 + 5 \text{ об. \% NO}$	Не обнаружено
5	$\text{LaMnO}_{3\pm y}$	2	Воздух	+13/–8
6	$\text{LaMnO}_{3\pm y}$	2	N_2	+1
7	$\text{LaMnO}_{3\pm y}$	2	$\text{N}_2 + 5 \text{ об. \% CO}$	Не обнаружено
8	$\text{LaMnO}_{3\pm y}$	2	$\text{N}_2 + 5 \text{ об. \% NO}$	Не обнаружено
9	$\text{LaMnO}_{3\pm y}$	4	$\text{N}_2 + 5 \text{ об. \% NO}$	–10
10	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm y}$	1	Воздух	+6/–13
11	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm y}$	1	N_2	–3
12	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm y}$	1	$\text{N}_2 + 5 \text{ об. \% NO}$	Не обнаружено
13	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm y}$	1	$\text{N}_2 + 5 \text{ об. \% CO}$	Не обнаружено
14	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm y}$	2	Воздух	+8/–2
15	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm y}$	2	N_2	+2/–1
16	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm y}$	2	$\text{N}_2 + 5 \text{ об. \% NO}$	+1/–1
17	$\text{CeO}_{2\pm d}$	1	Воздух	+20
18	$\text{CeO}_{2\pm d}$	1	N_2	+6
19	$\text{CeO}_{2\pm d}$	2	Воздух	+21
20	$\text{CeO}_{2\pm d}$	2	N_2	Не обнаружено
21	$\text{CeO}_{2\pm d}$	2	$\text{N}_2 + 5 \text{ об. \% NO}$	Не обнаружено
22	$\text{Ce}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{O}_{2\pm d}$	1	Воздух	+14
23	$\text{Ce}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{O}_{2\pm d}$	1	N_2	+6/–6
24	$\text{Ce}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{O}_{2\pm d}$	1	$\text{N}_2 + 5 \text{ об. \% NO}$	Не обнаружено
25	ZrO_2	1	Воздух	Не обнаружено
26	ZrO_2	2	Воздух	+1
27	ZrO_2	4	Воздух	–6
28	Al_2O_3	1	Воздух	Не обнаружено
29	Al_2O_3	2	Воздух	Не обнаружено
30	Al_2O_3	4	Воздух	+10/–6

* Источником тепла для инициирования процессов горения служила спиртовая горелка.

** Ниже пределов чувствительности используемого метода.

монооксида углерода CO в качестве восстановителя.

Проведение в среде азота процессов горения прекурсоров, предназначенных для получения

диоксида церия, также приводило к подавлению образования зарядов (табл. 2). Добавление 5 об. % оксида азота (NO) к газовой среде азота при синтезе как манганита лантана, так и диоксида це-

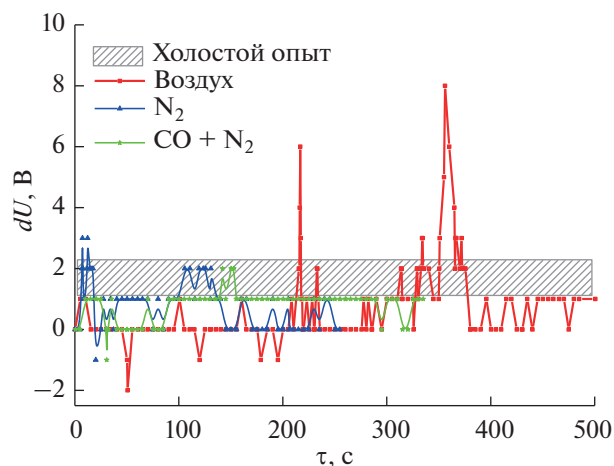


Рис. 5. Разность потенциалов прекурсор–земля (dU), возникающая при получении сложнооксидного материала $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$, синтезированного из прекурсора ($\phi = 2$) на воздухе и при продувке азотом или газовой смесью, содержащей 5 об. % CO в азоте. Источником тепла для инициирования процессов горения служила спиртовая горелка. Штриховкой выделен уровень значений разности потенциалов, полученный в холостых опытах.

рия, в том числе допированных составов, дополнительно не повлияло на процессы генерирования зарядов в этих системах (рис. 6, табл. 2). Наличие даже значительного количества NO не приводило к появлению зарядов. По этой причине можно предположить, что возникновение отрицательной разности потенциалов связано с приобретением положительного заряда молекулярными частицами типа NO именно в момент их

выделения из горящего прекурсора. Это и обеспечивает в данном случае наличие отрицательного заряда прекурсора. Наблюдаемые здесь и на некоторых других образцах колебания знака заряда могут быть обусловлены неодновременным горением пространственных зон прекурсора, а также несинхронным выделением газообразных продуктов разного состава, что было проиллюстрировано выше (рис. S1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена возможность генерирования в прекурсорах для получения наноразмерных сложных оксидов в реакциях горения зарядов как положительного, так и отрицательного знака. Ответственным за формирование зарядов является возникновение и удаление в газовую среду заряженных молекулярных группировок. Одним из важнейших факторов, который определяет наличие процессов генерирования зарядов, является присутствие в оксидном материале ионов металлов, способных к достаточно легкому изменению степени окисления. При реализации синтеза оксидов в реакциях горения в системах, где металлы имеют стабильную степень окисления, заряды практически не возникают, что показано на примере оксидов алюминия и циркония. К снижению генерирования зарядов в прекурсорах для синтеза материалов на основе манганита лантана (например, с +13 до +1 В для недопированного $\text{LaMnO}_{3\pm y}$) приводит поэтому и создание инертной или восстановительной газовой среды в зоне горения, не позволяющей ионам металлов обратимо окисляться кислородом. Показано влияние

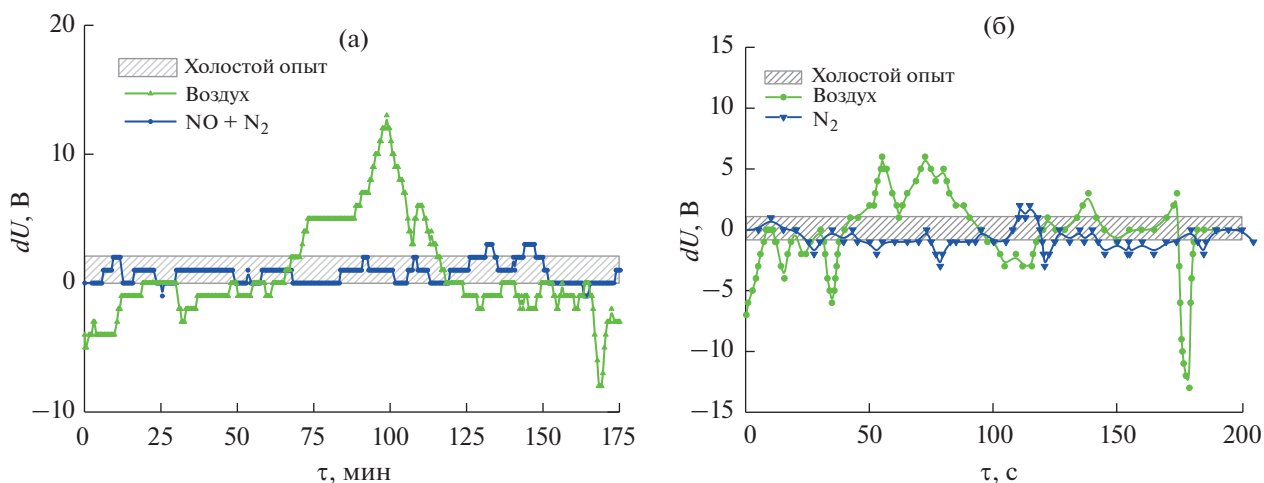


Рис. 6. Разность потенциалов прекурсор–земля (dU), возникающая на воздухе и при продувке газовой смесью 5 об. % NO в азоте в ходе получения сложнооксидного материала $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$, синтезируемого из прекурсора с $\phi = 2$ (а); $-dU$ для $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ при стехиометрическом количестве компонентов в прекурсоре ($\phi = 1$) (б). Источником тепла для инициирования процессов горения служила спиртовая горелка. Штриховкой выделен уровень значений разности потенциалов, полученный в холостых опытах.

внешнего электромагнитного поля на процессы генерирования зарядов: воздействие переменного поля на прекурсоры в изученных системах для получения перовскитоподобных манганитов и допированного диоксида церия приводит к снижению положительных значений заряда и переходу знака заряда в отрицательную область. Заряды изменялись, в частности, для системы $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_{3 \pm y}$ от +20 до –41 В соответственно. Это связано, по-видимому, с максимальным воздействием поля на эмиссию получаемыми наночастицами первично выделяемых легких отрицательно заряженных частиц – электронов, их скорость и энергию. Воздействие электромагнитного поля при синтезе, следовательно, дает возможность целенаправленно влиять на свойства получаемых сложных оксидов, такие как температура интенсивного спекания (снижение на 400°C (с 1150 до 750°C) для системы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3 \pm y}$) и усадка компактной заготовки при спекании (повышение для системы $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3 \pm y}$ с 5 до 21%) [62] за счет того, что наличие высоких зарядов приводит к взаимному отталкиванию наночастиц и сохранению высокой поверхностной активности. Наличие металлических носителей прекурсоров приводит к снижению по сравнению с керамическими или исчезновению зарядов за счет более высокой электрической емкости системы и диссипации зарядов, что особенно характерно для пористых носителей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00230) и госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № АААА-А20-120061990010-7). Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ (рег. № 2968) при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-677).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Рис. S1. Временные характеристики процесса горения на воздухе прекурсора $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3 \pm y}$ ($\phi = 2$), а – измеренные в параллельных опытах значения разности потенциалов прекурсор–земля (dU); б – концентрации выделяющихся газов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu C., Manukyan K.V., Adams R.A. et al. // Carbon. 2019. V. 142. P. 51.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.016>
2. Sadykov V.A., Ereemeev N.F., Sadovskaya E.M. et al. // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2022. V. 33. P. 100558.
<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100558>
3. Pikalova E., Kolchugin A., Zakharchuk K. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 32. P. 16932.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.007>
4. Pikalova E., Bogdanovich N., Kolchugin A. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 32. P. 16947.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.217>
5. Sadykov V.A., Pikalova E.Y., Kolchugin A.A. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 25. P. 13625.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.039>
6. Kalinina E.G., Pikalova E.Y. // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 12. P. 1179.
<https://doi.org/10.1070/RCR4889>
7. Khaliullin Sh.M., Koshkina A.A. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 9. P. 11942.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.035>
8. Marcomini A.L., Dias J.A., Morelli M.R., Bretas R.E. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 24642.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.196>
9. Proskurina O.V., Sokolova A.N., Sirotkin A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 163.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020157>
10. Teplykh A.E., Bogdanov S.G., Valiev E.Z. et al. // Phys. Solid State. 2003. V. 45. № 12. P. 2328.
<https://doi.org/10.1134/1.1635506>
11. Popkov V.I., Almjasheva O.V., Nevedomskiy V.N. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 17. P. 20906.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.097>
12. Tugova E., Yastrebov S., Karpov O., Smith R. // J. Cryst. Growth. 2017. V. 467. P. 88.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.03.022>
13. Wang X., Qin M., Fang F. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 719. P. 288.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.187>
14. Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Osipov A.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 9. P. 1843.
<https://doi.org/10.1134/S1070363219090196>
15. Popkov V.I., Almjasheva O.V., Semenova A.S. et al. // J. Mater. Sci.: Materials in Electronics. 2017. V. 28. № 10. P. 7163.
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-6676-1>
16. Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V., Gusev V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 10. P. 2256.
<https://doi.org/10.1134/S1070363216100030>
17. Layek S., Verma H.C. // Adv. Mat. Lett. 2012. V. 3. P. 533.
<https://doi.org/10.5185/amlett.2012.icnano.242>
18. Popkov V.I., Almjasheva O.V. // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. № 2. P. 167.
<https://doi.org/10.1134/S1070427214020074>
19. Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V. et al. // J. Nano Res. 2018. V. 20. P. 17.
<https://doi.org/10.1007/s11051-018-4125-6>

20. *Ostroushko A.A., Shubert E., Zhuravleva L.I. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2000. V. 73. № 8. P. 1311. WOS:000166725200016
21. *Ifrah S., Kaddouri A., Gelin P., Leonard D.* // Comptes Rendus Chimie. 2007. V. 10. P. 1216. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2007.08.002>
22. *Zaboeva E.A., Izotova S.G., Popkov V.I.* // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. № 8. P. 1228. <https://doi.org/10.1134/S1070427216080036>
23. *Ostroushko A.A., Russkikh O.V., Chezganov D.S.* // J. Surf. Invest. X-ray, Synch. Neut. Tech. 2015. V. 9. № 6. P. 1237. <https://doi.org/10.1134/S1027451015050390>
24. *Russkikh O.V., Ivanov D.V., Isupova L.A. et al.* // Kinet. Catal. 2016. V. 57. № 5. P. 712. <https://doi.org/10.1134/S0023158416050165>
25. *Farhadi S., Zaidi M.* // J. Mol. Catal. Chem. 2009. V. 299. P. 18. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.10.013>
26. *Farbun I.A., Romanova I.V., Khainakov S.A., Kirillov S.A.* // Surface. 2010. V. 2. № 17. P. 197. <http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/39335/20-Farbun.pdf?sequence=1>
27. *Delimaris D., Ioannides T.* // Appl. Catal. B: Environmental. 2008. V. 84. № 1. P. 303. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.04.006>
28. *Delimaris D., Ioannides T.* // Appl. Catal. B: Environmental. 2009. V. 89. № 1–2. P. 295. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.02.003>
29. *Rao G.R., Sahu H.R., Mishra B.G.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2003. V. 220. № 1. P. 261. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00080-3](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00080-3)
30. *Luo M.F., Ma J.M., Lu J.Q. et al.* // J. Catal. 2007. V. 246. № 1. P. 52. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.11.021>
31. *Porsin A.V., Alikin E.A., Bukhtiyarov V.I.* // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 5891. <https://doi.org/10.1039/C6CY00283H>
32. *Mahour L.N., Choudhary H.K., Kumar R. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 24625. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.194>
33. *Komlev A.A., Gusarov V.V.* // Inorg. Mater. 2014. V. 50. P. 1247. <https://doi.org/10.1134/S0020168514120103>
34. *Ostroushko A.A., Russkikh O.V., Gagarin I.D., Filonova E.A.* // Phys. Chem. Aspect. Stud. Clust. Nanostr. Nanomater. 2019. V. 11. P. 215. <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2019.11.215>
35. *Chick L.A., Pederson L.R., Maupin G.D. et al.* // Mater. Lett. 1990. V. 10. P. 6. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(90\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0167-577X(90)90003-5)
36. *Popkov V.I., Almjashveva O.V., Nevedomskiy V.N. et al.* // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2015. V. 6. № 6. P. 866. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2015-6-6-866-874>
37. *Chiu T.W., Yu B.S., Wang Y.R. et al.* // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 2933. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.162>
38. *Enikeeva M.O., Kenges K.M., Proskurina O.V. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. № 4. P. 540. <https://doi.org/10.1134/S1070427220040084>
39. *Khaliullin Sh.M., Bamburov V.G., Russkikh O.V. et al.* // Dokl. Chem. 2015. V. 461. № 4. P. 93. <https://doi.org/10.1134/S0012500815040011>
40. *Enikeeva M.O., Proskurina O.V., Danilovich D.P., Gusev V.V.* // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2020. V. 11. № 6. P. 705. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-6-705-715>
41. *Smirnova M.N., Goeva L.V., Simonenko N.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1301. <https://doi.org/10.1134/S0036023616100193>
42. *Lomanova N.A., Tomkovich M.V., Sokolov V.V. et al.* // J. Nanoparticle Res. 2018. V. 20. Art. 17. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4125-6>
43. *Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Beketov A.R. et al.* // Ceram. Int. 2013. V. 39 P. 1379. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.078>
44. *Khaliullin S.M., Zhuravlev V.D., Bamburov V.G.* // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2016. V. 25. P. 139. <https://doi.org/10.3103/S1061386216030031>
45. *Popkov V.I., Almjashveva O.V., Nevedomskiy V.N. et al.* // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2015. V. 6. № 6. P. 866. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2015-6-6-866-874>
46. *Ostroushko A.A., Mogil'nikov Y.V., Ostroushko I.P.* // Inorg. Mater. 2000. V. 36. № 12. P. 1256. <https://doi.org/10.1023/A:1026689816789>
47. *Popkov V.I., Almjashveva O.V., Schmidt M.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 10. P. 1193. <https://doi.org/10.1134/S0036023615100162>
48. *Gupta A., Prabhakar N., Singh R. et al.* // Thin Solid Films. 2010. V. 519. P. 1122. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.08.055>
49. *Popova N.R., Popov A.L., Shcherbakov A.B., Ivanov V.K.* // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2017. V. 8. № 2. P. 282. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-2-282-289>
50. *Popova N.R., Andreeva V.V., Khohlov N.V. et al.* // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2020. V. 11. № 1. P. 99. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-1-99-109>
51. *Ostroushko A.A., Russkikh O.V.* // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2017. V. 8. № 4. P. 476. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-4-476-502>
52. *Safronov A.P., Zyryanova A.N., Gabdrifikova Y.M., Ostroushko A.A.* // Polym. Scien., Ser. A. 2003. V. 45. № 10. P. 1052. <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=15272182>
53. *Safronov A.P., Gabdrifikova Y.M., Ukhulina O.L., Ostroushko A.A.* // Polym. Scien., Ser. A. 2004. V. 46. № 5. P. 541. <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=15792535>
54. *Ostroushko A.A., Zubarev A.Y., Bublik I.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. № 7. P. 1028. <https://doi.org/10.1134/S0036023615030158>
55. *Lileev A.S., Lyashchenko A.K., Ostroushko A.A., Sennikov M.Yu.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 4. P. 656. <https://doi.org/10.1134/S0036023606040267>
56. *Кузнецов А.Е., Градова Н.Б.* Научные основы эко-биотехнологии. М.: Мир, 504 с. <https://doi.org/10.1134/S0003683808020191>
57. *Помогайло А.Д.* Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988. 303 с.

58. *Ostroushko A.A., Vilkova N.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2001. V. 46. № 8. P. 1240. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13371842>
59. *Ostroushko A.A.* // Inorg. Mater. 2004. V. 40. № 3. P. 259. <https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000020524.35838.de>
60. *Ostroushko A.A., Sennikov M.Yu.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. V. 50. № 6. P. 933. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13500861>
61. *Ostroushko A.A., Sennikov M.Yu.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 8. P. 1172. <https://doi.org/10.1134/S0036023608080032>
62. *Ostroushko A.A., Russkikh O.V., Maksimchuk T.Yu.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 15. P. 21905. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.208>
63. *Filonova E.A., Russkikh O.V., Skutina L.S. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 72. P. 35910. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.008>
64. *Filonova E.A., Skutina L.S., Russkikh O.V. et al.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 748. P. 671. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.040>
65. *Остроушко А.А., Русских О.В.* Пат. РФ 2733966 // Бюл. изобр. 2020. № 28. 08.10.2020. <https://patenton.ru/patent/RU2733966C1.pdf>
66. *Martirosyan K.S., Filimonov I.A., Luss D.* // AIChE Journal. 2004 V. 50. № 1. P. 241. <https://doi.org/10.1002/aic.10022>
67. *Markov A.A., Filimonov I.A., Poletaev A.V. et al.* // Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2013. V. 22. № 2. P. 69. <https://doi.org/10.3103/S1061386213020052>
68. *Martirosyan K.S., Setoodeh M., Luss D.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. № 5. P. 054901. <https://doi.org/10.1063/1.2007847>
69. *Setoodeh M., Martirosyan K.S., Luss D.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. № 8. P. 084901. <https://doi.org/10.1063/1.2188028>
70. *Filimonov I.A., Luss D.* // AIChE J. 2004. V. 50. № 9. P. 2287. <https://doi.org/10.1002/aic.10195>
71. *Filimonov I.A., Kidin N.I.* // Proc. Combustion Inst. 2007. V. 31. P. 1991. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.055>
72. *Kuznetsov M.V., Belousova O.V., Morozov Yu.G., Shipa-kin S.Yu.* // Int. Sci. J. Alternative Energy and Ecology. 2014. V. 20(160). P. 38. <https://doi.org/10.15518/isjaee.2014.20.003>
73. *Martirosyan K.S., Filimonov I.A., Nersesyan M.D., Luss D.* // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150 J9. <https://doi.org/10.1149/1.1562936>
74. *Filimonov I.A., Kidin N.I.* // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2007. V. 16. P. 175. <https://doi.org/10.3103/S1061386207040024>
75. *Martirosyan K.S., Claycomb J.R., Miller Jr J.H., Luss D.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. P. 4632. <https://doi.org/10.1063/1.1788845>
76. *Martirosyan K.S., Filimonov I.A., Luss D.* // Int. J. Self-Propag. High Temp. Synth. 2002. V. 11. P. 325. ISSN: 1061-3862.
77. *Марков А.А., Филимонов И.А.* // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2020. Т. 17. № 2. С. 232.
78. *Xia W., Pei Z., Leng K., Zhu X.* // Nanoscale Res. Lett. 2020. V. 15. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3243-0>
79. *Kaur P., Singh K.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 5. P. 5521. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.066>
80. *Alami D.* // Environ. Eng. Res. 2013. V. 18. № 4. P. 211. <https://doi.org/10.4491/eer.2013.18.4.211>
81. *Xia W., Wu H., Xue P., Zhu X.* // Nanoscale Res. Lett. 2018. V. 13. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2553-y>
82. *Das D., Basu R.N.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 22. P. 15347. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.254>
83. *Arabi A., Fazli M., Ehsani M.H.* // Mater. Res. Bull. 2017. V. 90. P. 205. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.02.043>
84. *Schmitt R., Nenning A., Kraynis O. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. № 2. P. 554. <https://doi.org/10.1039/C9CS00588A>
85. *Pikalova E.Y., Kalinina E.G.* // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. № 6. P. 703. <https://doi.org/10.1070/RCR4966>
86. *Vita A.* // Catalysts. 2020. V. 10. № 5. P. 576. <https://doi.org/10.3390/catal10050576>
87. *Pikalova E.Y., Kolchugin A.A., Bamburov V.G.* // Int. J. Energy Production and Management. 2016. V. 1. № 3. P. 272. <https://doi.org/10.2495/EQ-V1-N3-272-283>
88. *Максимов Ю.М., Итин В.И., Смоляков В.К., Кудряшкин А.И.* // Вестник РФФИ. 2005. Т. 2(40). С. 8. ISSN 1605-8070; 2410-4639
89. *Габбасов Р.М., Трунов А.А.* // Докл. ТУСУР. 2006. № 5. <https://cyberleninka.ru/article/n/samoraspros-tranyayuschiysya-vysokotemperaturnyy-sintez-vo-vneshnem-vysokochastotnom-elektromagnitnom-pole>
90. *Ostroushko A.A.* // Mendeleev Chem. J. 1998. V. 42. № 1–2. P. 153.