# Синтез в реакциях SCS, энергетика и выбросы в окружающую среду. Лучшие параметры для превосходных материалов.

Francesca Deganello, Avesh Kumar Tyagi

## Опубликовано

в Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 64 (2018) 23-61.

## Введение:

В эту эпоху, когда слова «устойчивость», «зеленый», «экосовместимость», «экологичный», «экологические преимущества», «энергосбережение», «возобновляемая», «экономика замкнутого цикла» звучат наиболее ярко [1]. –5], человечество осознало, что польза для окружающей среды и энергосбережение начинаются уже с подготовки материалов. С этой точки зрения экологические и энергетические проблемы касаются не только применения, но и синтеза самого материала.

Постепенно возникает потребность в экологически безопасных методологиях получения неорганических материалов, особенно когда они используются в энергетических и экологических целях. Общая тенденция, в соответствии с последними концепциями циркулярной экономики [2,3,5], заключается в замене «коммерческого» сырья природным и полученным из отходов [6–13]. В связи с этим высказывание Пола Коннетта «Природа не создает устойчивых вещей... и мы не должны этого делать» [14••] дает химикам прочную основу для устойчивого будущего.

Еще одно важное слово, тесно связанное с другими уже упомянутыми, является «эффективность», которая крайне необходима для успешной процедуры синтеза. Эффективность высока для максимальной производительности, минимальной энергии, минимального времени и минимального количества отходов. С другой точки зрения, эффективность высока, если ученый хорошо знает процесс и его максимальные возможности и ограничения. В этом смысле знания и опыт в процедуре синтеза делают процесс «эффективным», потому что тогда синтез выполняется с оптимальными параметрами, что приводит к достижению лучших характеристик материала.

Исходя из этих соображений, важность получения знаний о процедуре синтеза очевидно. Например, при получении катализаторов знания, необходимые для эффективной процедуры синтеза, связаны с такими понятиями, как параметры синтеза, структура, текстура, микроструктура, морфология, окислительно-восстановительное поведение, поверхностные и каталитические характеристики. Учитывая крайнюю сложность этих связей, знания о методологии синтеза достигаются только в результате системного исследования, которое однозначно свидетельствует о влиянии одного параметра, сохраняя другие важные параметры строго постоянными [15••—20].

С точки зрения эффективности не все растворные методики равноценны. Каждый метод мягкой химии, включая такие способы, как SCS, метод золь-гель, аналоги процесса Печини, процесс соосаждения и гидротермальный синтез, имеет свои достоинства и недостатки по сравнению с другими. Большинство этих процессов используют дорогостоящие исходные материалы и страдают от проблемы промежуточных продуктов, которые, как правило, чувствительны к влаге. Иногда возникают проблемы с масштабируемостью, и эффективность может различаться в зависимости от состава/свойство получаемого материала. Например, золь-гель метод, использующий прекурсоры алкооксидов, несомненно, является эффективным синтезом порошков на основе диоксида кремния, оксида алюминия или диоксида титана с регулируемой пористостью [21••, 22], хотя

он требует много времени и не очень эффективен для многокомпонентных компози-ций, где предпочтительны другие методологии [23].

Таким образом, выбор соответствующего синтеза должен достигать следующие цели:

- экономия энергии, времени и затрат,
- повышение эффективности,
- внедрение экологически чистых прекурсоров,
- минимизация образования отходов,
- получение знаний о взаимосвязях синтез-свойства,
- производство материалов с пользой для энергии, окружающей среды, общества.

## 1.1. Синтеза в реакциях сжигания раствора (SCS)

Среди мягких химических методов SCS является превосходным методом синтеза с точки зрения простоты, экономичности и качества порошка продукта. SCS основан на быстрой и самоподдерживающейся окислительно-восстановительной реакции между горючим и окислителем в присутствии катионов металлов. Обычно окислителями являются соли металлов, например, нитраты металлов, а топливом является любой органическое соединение, например, лимонная кислота, мочевина и глицин, способные образовывать комплексы с интересующими ионами металлов. SCS происходит из золь-гель химии [21••] и химии ракетного топлива [24•], но в нем используется более быстрая процедура, чем в зольгель методах [25•], и он рекомендуется для получения многокомпонентных оксидов [26,27].

SCS - это методология экономии времени и энергии для приготовления разнообразных неорганических нанопорошков с высокой реакционной способностью и специализированными дефектами [15••, 28•–35]. Конечные продукты, которые получают с помощью SCS, имеют высокую фазовую чистоту и превосходные характеристики порошка, такие как большая площадь поверхности, узкое распределение частиц по размерам, оптимальная агломерация и лучшие свойства спекания [26, 36-39]. Еще одним важным преимуществом является то, что его можно использовать с различными прекурсорами, как растворимыми [15••,40••–45], так и нерастворимыми [9,46-49•]. В связи с этим процесс горения широко используется для синтеза различных оксидов в нанокристаллической форме. SCS в последнее время активно используется для получения пленок для электроники [50–52].

Общая процедура описана в обзорах [15••, 28•—31••, 33••, 53]. Процесс состоит из трех основных этапов, (1) образование горючей смеси, (2) образование геля, (3) горение геля (рис. 1.1.1). Выбранные прекурсоры (катионов) металлов (см. также раздел 3) смеши-вают в водном растворе с органическим топливом. Гелевая сетка образуется в растворе при его обезвоживании. Процесс сгорания между топливом и окислителем (т. е. нитратами), тесно связанными в гелевой сетке, инициируется тепловым или электрическим источником. Разложение геля предпочтительно должно происходить в одну стадию, равномерно, быстро и в узком диапазоне температур, чтобы гарантировать отсутствие образования нежелательных продуктов. Через несколько секунд получается пушистый порошок, особенности которого строго связаны с выбранными параметрами синтеза, такими как тип топлива, соотношение восстановителей и окислителей (Ф), , отношение топлива к катионам металла (F/M), и многие другие параметры. Топливо обычно представляет собой органическое соединение, и оно играет центральную роль в оптимизации свойств материалов. Топливо часто выполняет тройную функцию восстановителя, комплексообразователя и микроструктурного шаблона [54••]. Как природа топлива, так и его содержание в реакции

определяют экзотермичность реакции и, в свою очередь, направляют процесс к получению желаемого порошка продукта с точки зрения фазовых и порошковых свойств.

При использовании в качестве топлива лимонной кислоты SCS можно рассматривать как вариант метода Печини, который обычно относят к неорганическому золь-гель методу. основе Pechini органические соединения с функциональ-ными карбоксилатными, гидроксильными И аминогруппами добавляются качестве хелатирующих агентов для образования гелевой сети с предшественниками нитратов металлов [21 • • , 23]. Поэтому, в принципе, все условия, необходимые для процесса горения, эффективно присутствуют в синтезах на основе Печини. На самом деле между методологиями, основанными на Печини, и методологиями, основанными на SCS, есть некоторые сходства и некоторые различия, которые стоит упомянуть. Обычно количество топлива в методе Печини настолько велико по отношению к катионам металлов (которые также представляют собой окислители из-за окислительного действия их анионов), что отноше-ние восстановителей к окислителям Ф, находится вне диапазона горения и процесс горения не происходит даже при высокотемпературной обработке [55,56]. Иногда перед термической обработкой нитрат-анионы разлагают в вакууме [23], чтобы не оставалось окислителя для горения. В некоторых вариантах процесса Печини без добавления ЭДТА, нитраты не разлагают перед термической обработкой [23,57] или проводят поджиг [55], может происходить более или менее интенсивный процесс горения.

. . . .

Помимо химии ракетного топлива [24•] и золь-гель химии [21••], важным предшественником метода SCS является синтез в реакциях горения твердых реагентов [59••], (рис. 1.1.2). Такое твердофазное горение, часто называемое SHS - самоподдерживающийся высокое-температурный синтез - [60a••,61,62] или как SP-CS - Solid Phase Combustion Synthesis – [32••], можно считать «бабушкой» SCS, являясь первым примером применения топлива химических концепций синтезу материалов [63]. (в отечественной литературе он носит название само распространяющегося высокотемпературного синтеза, СВС). По этой методике смесь порошкообразных элементов обычно прессуют в цилиндрические Настоящая химическая реакция между различными элементами затем инициируется при комнатной температуре быстрым и интенсивным источником тепла, как в фейерверке. Волна горения распространяется по материалу самоподдерживающимся образом. Такое самораспространение не требует подвода энергии. Поэтому энергосбережение — лишь одно из многих преимуществ этих простых реакций. По отношению к СВС, который в основном используется для получения металлов и сплавов, SCS исполь-зуется для синтеза оксидов металлов. Другие важные преимущества SCS заключаются в том, что производится большое количество газа, происходит зародышеобразование без роста, может использоваться широкий спектр видов топлива и существует конкретная возможность масштабирования [39,64].

Между 1985 и 1993 годами, Патил и его коллеги [25•,65,66а]впервые связали химию ракетного топлива с SCS наноматериалов, исследуя образования комплексов между топливом и катионами металлов. Это дало импульс последующим исследованиям метода SCS и положило начало эффективному его использованию для быстрого и эффективного синтеза неорганических оксидов [30••]. С начала 80-х годов было опубликовано огромное количество исследований роли различных компонентов о топливах, связующих веществах, химических превращениях при горении и образовании моно- и полиоксидов [24•, 25•]. В 2003 году Аруна и Раджам обсудили оптимизацию процесса, включая такие виды топлива, как мочевина и ацетаты аммония [606]. Многие исследовательские группы изучали реакции горения из растворов, углубляясь в понимание химических процессов, термодинамики, чтобы сформулировать, количественно оценить и предоставить подробный механизм сложного

процесса горения раствора [59••,60а••,62–65,66а]. Учитывая контекстуальную важность этой темы, некоторые исследователи разработали и испытали различные модели для оценки воспламеняемости горючих материалов. В частности, были разработаны новые добавки, которые замедляли/ингибировали воспламенение различных материалов, чтобы способствовать управляемой реакции и, следовательно, контролируемому синтезу, понимая влияние таких добавок на различные свойства материалов, в первую очередь как изменение скорости волны горения, снижения температуры перехода и именьшения размера частиц конечного продукта [66b].

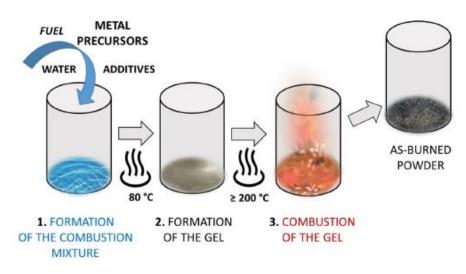


Рис.1.1.1. Схема процесса SCS

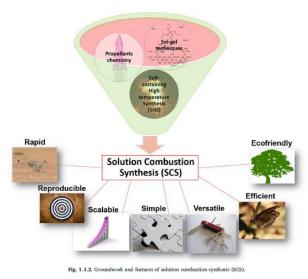


Рис.1.1.2. Происхождение и достоинства метода SCS

Очень интересная ретро перспектива о происхождении SCS из CBC была опубликована в статье 2008 г с анализом вклада разных ученых [67\*]. Высокая универсальность SCS и его огромные преимущества были оценены очень быстро, что способствовало созданию новых вариантов SCS. В существующих вариантах метода, задействованы химические механизмы, влияние таких параметров как тип пламени, образующиеся газы, температура, атмосфера реакции. И все наиболее важные термодинамические, термохимические и механистические аспекты SCS широко обсуждались в монографиях [68], статьях [69,70] и обзорах [15••,28•–32••,60а••,71•].

Согласно базе Scopus по статистике публикаций о «синтезе горения» (в названии статьи) за последние 20 лет только за последние 10 лет опубликовано около 5000 статей, что соответствует примерно 200—300 публикаций в год. Согласно базе данных Web of Science, количество цитирований в год линейно растет, достигнув в прошлом году 4500 цитирований. В частности, за последние десять лет было опубликовано несколько интересных статей, охватывающих несколько аспектов SCS, связанных с энергетическими и экологическими приложениями [15••, 28•-31••, 33••]. Большое количество публикаций и цитирований свидетельствует о высоком интересе научного сообщества к данной методике подготовки.

Использование SCS позволяет получить многие однофазные соединения, которые в противном случае было бы трудно синтезировать обычными методами. Например, Сайед и др. пытался синтезировать PrScO3, фотокатализатор, как в твердом состоянии, так и с помощью глицин-нитратной реакции горения при различных соотношениях окислителя и топлива для получения нанопорошков: твердофазный синтезированный образец давал нечистый продукт, тогда как стехиометрический гель-синтезированный стабилизировал чистую фазу PrScO3 за одну стадию [72]. Стабилизация некоторых метастабильных соединений является еще одним аспектом, в котором синтез сжиганием превосходит традиционные методы. Например, стабильность структуры флюорита в системе Gd2xCexZr2-xAlxO7 (0,0 $\le x\le 2$ ,0) объясняется, помимо химического состава, неравновесным характером синтеза горения раствора и нанокристаллической природой соединения [73]. Таким образом, можно заметить, что с помощью метода SCS можно повысить растворимость (область замещения), создать новые метастабильные твердые растворы и соединения. Подобные фазы типа флюорита обнаружены в системе YIn1-xFexO3 (0,0≤x≤1,0) [74].

. . . .

Количество вариантов SCS, помимо химического состава, настолько велико, что трудно найти две статьи, описывающие одну и ту же процедуру. Кроме того, существует общая путаница в терминологии, связанной с типом синтеза горения и параметрами. В Таблице 1.1.1 для информации приведены наиболее часто используемые альтернативные названия для синтеза в реакциях горения в (из)растворе(а).

Table 1.1.1 Alternative terminology used in the literature for solution combustion synthesis.

·

Alternative names of solution combustion synthesis

\_\_\_\_\_\_

Gel combustion [76,77,78]

Sol-gel combustion [79,80,81]

Sol-gel auto-combustion [82,83,84]

Combustion [85]

Combustion synthesis [10,26,32••,37,38,47,48,59••,60••,62,64,65,67•,68,86–98]

(Aqueous, wet) combustion synthesis [99–103•]

Combustion method [104–111]

Combustion-based (method, route) [112,113]

Combustion (process, approach) [25•,36,114•,115]

Auto-combustion (synthesis, process, method) [15••,55,57,116–118]

Self-sustained combustion (synthesis, route) [119,120]

Self-combustion [121]

Self-propagating combustion" [122]

Auto ignition synthesis [39,123•]

Combustion agent-mediated flash synthesis [124]

Citrate-nitrate process [125]
Glycine-nitrate precursor (method, process) [9,126,127]
Acetate-nitrate combustion [128]
Combustion of citrate and nitrate precursors [129]
Pyrolysis of oxalate precursors [130]

Иногда предел между горением и разложением зависит только от соотношения окислителя и топлива: если добавить избыток топлива, горения не происходит, а происходит простое разложение. Например, Subramania et al. [131] называют свой процесс синтеза с ПВС (поливиниловым спиртом) и лимонной кислотой (уротропин, мочевина) «золь-гель термолизом», так как содержание окислителя слишком мало для иницирования самосгорания [131]. ( но это не означает, что реакция, пусть частично, не является окислительно-восстановительной реакцией + термолиз).

......

В данном обзоре обсуждаются критерии выбора основных параметров SCS и даются полезные сведения и предложения тем, кто хочет использовать SCS для подготовки материалов. В частности, показаны наиболее важные взаимосвязи между синтезом и свойствами, как основы для общей эффективной и экологически чистой стратегии получения материалов с оптимизированными свойствами, что дает более широкое пред-ставление о возможностях и ограничениях этой широко используемой методологии. В частности, новейшие знания о методах получения наноматериалов для энергетики и окружающей среды, основанных на сжигании растворов, включая катоды, аноды и электролиты для ТОТЭ, электроды для металловоздушных батарей, катализаторы и фотокатализаторы.

#### 2. Топливо

Топливом обычно считают любое органическое соединение, способное реагировать с окислителем, запуская процесс горения. Во время горения топливо окисляется окислителями до газообразных продуктов, тогда как катионы металлов забирают кислород у окислителей и превращаются в оксиды. В SCS топливо имеет еще две важных функции (рис. 2.1): оно должно быть также хелатирующим агентом и микроструктурным шаблоном.

Хелатирующая способность по отношению к катионам металлов необходима для обеспечения его взаимодействия с металлическими прекурсорами, что является фундаментальным требованием к успешному SCS. Если топливо способно образовывать комплексы с катионами металлов, то при испарении воды (между стадией 1 и стадией 2 рис. 1.1.1) легко образуется сначала золь, а затем гелевая сетка. Роль этой сетки состоит в том, чтобы поддерживать однородное фиксирование катионов металлов в их положении во время процесса сгорания и устанавливать хорошую связь между топливом и остатками окислителя.

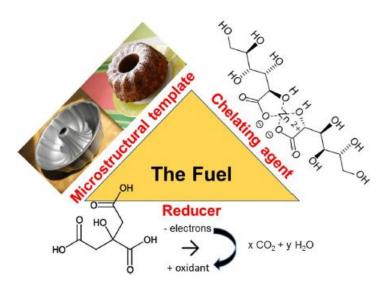


Рис. 2.1. Три главных функции топлива в SCS

SCS является быстрым процессом, и его кинетика препятствует спеканию частиц и поддерживает определенную пористость порошка. Кроме того, в процессе синтеза выделяется огромное количество газов, что способствует получению пористых порошков. В зависимости от типа и количества топлива влияние на микроструктуру конечного мате-риала может меняться в зависимости от типа гелевой сетки и характеристик разложения молекул топлива [138, 140]. Другой важной функцией топлива для SCS является действие в качестве микроструктурного шаблона (рис. 2.1,). Например, при использовании лимонной кислоты или сахарозы в качестве топлива наблюдались различные микроструктуры и текстуры порошков электролитов топливных элементов с твердым оксидом церия, леги-рованных Sm, при идентичном химическом составе, поскольку сахароза является лучшим топливом для получения хорошо уплотненных, с низкой границей зерна и высоким содер-жанием кислорода. проводящих электролиты [141]. В литературе также отмечено, взаимодействие лимонной кислоты с катионами металлов происходит через образование хелатов металлов, образующих гелевую сетку, в которой катионы металлов распределены равномерно [21••, 56]. По предположению Подболотова и соавт. [140] в случае лимонной кислоты зародышеобразование металлических частиц прееобладает при росте зерен, т.к. процесс разложения лимонной кислоты более сложен, чем разложение гексаметилентетрамина. Дин и др. [57] также заметили, что способность топлива к микроструктурированию в основном зависит от химии золь-геля, определяемой скоростью зародышеобразования и скоростью роста частиц. Хадке и др. [103•] сравнивали нанопорошки NiO, полученные методом SCS из глицина или мочевины. Они обнаружили, что глицин, способный очень хорошо взаимодействовать с катионами металлов, имел более интенсивное горение, разветвленную структуру ваты с более мягкими агломератами и более низким остаточным углеродом, но и большим размером кристаллов и более низкой способностью к уплотнению чем с мочевиной [103•]. Сахароза и углеводы в целом, с их большими и громоздкими молекулами, имеют тенденцию оставлять большие пустоты при горении, благоприятствуя порошкам с высокой пористостью и большой площадью поверхности [45]. Как правило, кристаллы небольшого размера получаются при использовании сахарозы в качестве топлива [41], а агломерация ограничена для глюкозы [142], тогда как амилоза дает более крупные зерна [142]. Типичное влияние сахарозы на микроструктуру связано с постоянным количеством остаточного углерода, остающегося после любого процесса сжи-гания с участием углеводов, который сам выступает в качестве шаблона микроструктуры при сжигании и последующей термической обработке [113].

В случае полимеров и поверхностно-активных веществ молекулы топливо обычно захватывает катионы металлов, размер и природа комплексов зависят от типа и молекулярной массы полимерного соединения [21••, 143]. Полимеры очень эффективно ограничивают рост кристаллов, особенно если они используются в сочетании с другими видами топлива, такими как, например, сахароза [144]. Фатхи и др. [138] показана (рис. 2.2) возможная схема того, что происходит с микроструктурой порошка при использовании глицина или мочевины в SCS для синтеза оксида Fe3O4. В этом случае мочевина способ-ствует осаждению катионов металлов внутри геля во время горения, вызывая зародышеобразование частиц и агломерацию после горения [138] (рис. 2.2). Наоборот, глицин вызывает тлеющее горение с обильным газовыделением и высокой температурой, образуя губчатые порошки с большим размером кристаллов и пористостью, чем у мочевины [138] (рис. 2.2). Другие примеры микроструктурного эффекта различных топлив доступны в недавней литературе [42].

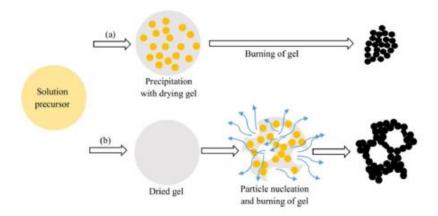


Рис. 2.2. Различие микроструктуры при SCS с мочевиной (а) и глицином(б)

Образцы сферического ванадата висмута (BiVO4) микронного размера были синтезированы путем сжигания раствора и взаимосвязи между морфологией и содержанием топлива (лимонная кислота с мочевиной) (рис. 2.3) тщательно проанализировано Chen et al. [80]. Часто конечный материал имеет иерархическую микроструктуру [92,105,145]. Хотя иерархически пористые материалы можно получить несколькими способами [146], образование гелевой сетки и высокая скорость процесса горения помогают ограничить рост или, при наличии внешнего шаблона, способствуют воспроизведению микроструктуры исходного шаблона. Следовательно, можно сделать вывод, что пористость конечного порошка сильно зависит от того, как горючее организует катионы металлов.

Количество топлива по отношению к окислителям и по отношению к катионам металлов также являются очень важными параметрами, так как от них зависит характер процесса горения, фазовый состав конечного порошка, микроструктура и другие особенности материалов [15••,47,54••,71•,147•]. Топливо также способно влиять на структуру с точки зрения фазового состава, микродеформаций, свойств поверхности, степени окисления катионов металлов в конечном порошке и кислородных вакансий [28•, 31••, 134, 148]. Таким образом, как тип топлива, так и его количество имеют очевидное значение и морфологические, влияние микроструктурные, структурные, окислительновосстановительные и поверхностные свойства конечного материала. Топливо в SCS должно: (і) действовать как восстановитель и взаимодействовать с окислителями при низкой температуре воспламенения, (іі) быть способным хелатировать катионы металлов в гелевой сетке для поддержания однородности состава среди всех компонентов. Топливо, в соответствии с требуемыми характеристиками, также должно: (ііі) образовывать чистый прозрачный гель, (iv) быть негигроскопичным, экономичным и легкодоступным.

В конкретных случаях было установлено, что топливо можно успешно использовать в SCS, даже если не выполняются все эти четыре требования. Например, было обнаружено, что если гель не прозрачен, а содержит один из предшественников в виде суспендированного порошка или твердого вещества, однородность конечного продукта не сильно ухудшается, как и в случае нерастворимых топлив. например, целлюлоза, хлопок или углеродные нанотрубки [9,46–48,149,150•]. Из этих соображений можно сделать вывод, что взаимодействие топлива с прекурсорами металлов и с окислителями может протекать путем адсорбции или хемосорбции растворимых компонентов на нерастворимой поверхности топлива. Важно, чтобы в горючей смеси хотя бы одним прекурсор был растворен, что обеспечивало бы образование гелевой сетки. На самом деле, гомогенный гель также образуется, когда нерастворимые топлива, такие как целлюлоза, смешиваются с растворимыми прекурсорами металлов [46] или когда нерастворимые углеродные нанотрубки используются в качестве топлива в так называемом «синтезе многофазного горения» [150•].

Связь тип/количество топлива со свойствами материалов обсуждалось в некоторых недавних статьях и обзорах [15••,28•,30••,33••,54••]. В них содержатся несколько полезных соображений о выборе типа и количества топлива, а в следующих разделах предложена новая классификация топлив и топливных смесей в SCS.

#### 2.1. Тип топлива

Большое разнообразие органических материалов может быть использовано в качестве топлива, полезную информацию о различных видах топлива можно найти в литературе [30••,31••,33••,64,151]. Простой перечень используемых видов топлива ничего не добавит к знаниям о SCS, а унифицирующая классификация не позволит в полной мере осветить все важные аспекты каждого вида топлива. Наоборот, множественная классификация топлив по некоторым избранным признакам, помимо теплоты сгорания, в этом смысле гораздо полезнее и помогает в выборе оптимального топлива для получаемого материала. Поэтому в этом обзоре предлагается новый многосторонний подход, схематически описанный в таблице 2.1.1 и более подробно в следующем параграфе.

## 2.1.1. Множественная классификация топлив и топливных смесей

Классификация 1. Основные функциональные группы, присутствующие в молекуле топлива

Эта классификация топлив может быть особенно полезна для выбора правильного выбора топлива/топливной смеси для катионов металлов различной природы и различного ионного потенциала. Первый аспект, который следует учитывать, заключается в том, что эти четыре категории обладают различной комплексообразующей способностью по отношению к катионам металлов. Карбоксильные группы (кат. 1.1), например, способны образовывать комплексы с большинством катионов металлов, хотя комплексы с катионами щелочно-земельных металлов более редки[152•]. В присутствии большого количества этих катионов металлов более удобны гидроксильные группы (кат. 1.2) [152•]. В качестве альтернативы удобно использовать топливо, содержащее группы -NR2 (кат. 1.3).

Другой аспект, который связан с типом функциональной группы - интенсивность реакции горения. Как правило, -NR2 содержащие топлива более окислительно-восстановительно активны в реакции горения, чем топлива с группами –OH, которые более активны, чем –COOH, и это увеличивает интенсивность процесса горения [31••,99]. Краткое описание основных видов топлива SCS, принадлежащих к этой первой классификации, приводится ниже вместе с указанием соответствующей категории. Стоит отметить, что, хотя

каждое топливо имеет свои особенности, некоторые общие черты можно найти для всех топлив, принадлежащих к одной категории.

Лимонная кислота (С6Н8О7), например, попадает в первую категорию этой классификации (кат. 1.1). Это недорогое топливо, которое можно сжигать с нитратами при низкой температуре воспламенения (200–250 °C) [123•]. Оно имеет три карбоксильные и одну гидроксильную группу для координации металлических ионов в геле [21••,56]. Лимонная кислота является безазотным топливом с высоким содержанием углерода. При сгорании гель лимонной кислоты выделяет большое количество газов, улучшающих свойства порошка.

Аскорбиновая (С6Н8О6) [44,82] и винная кислоты (С4Н6О6) [153], представляют собой топливо с высоким содержанием углерода и не содержат атомов азота, принадлежат к Кат. 1.1 и обычно используются для медленной реакции горения. Они обладают слабой комплексообразующей способностью по отношению к катионам металлов и осаждение может происходить с некоторыми катионными окислителями. Реакции горения с этими кислотами протекают вяло, и их можно лучше контролировать, чтобы получить улучшенные свойства порошка. Как будет рассмотрено позже, медленное сгорание может быть правильным выбором из соображений безопасности или устранения чрезмерного выброса порошка (раздел 9), масштабирование облегчается в случае медленного горения (раздел 8).

Table 2.1.1

Multiperspective classification of the fuel types that can be used in solution combustion synthesis.

Classification n°	Classification criteria and categories for the fuel type
Classification 1	Main functional groups present in the fuel molecule (alone or in combination):
	Cat. 1: fuels with carboxylic functions as main functional groups
	Cat. 2: fuels with hydroxyl functions as main functional groups
	Cat. 3: fuels with amino functions as main functional groups
	cat. 4: fuels with several functions
Classification 2	Origin of the fuel:
	Cat. 1: commercial fuels
	Cat. 2: naturally occurring-fuels
	Cat. 3: waste-derived fuels
Classification 3	Solubility of the fuel in water:
	Cat. 1: soluble fuels
	Cat. 2: insoluble fuels
Classification 4	Number of fuels in the combustion mixture:
	Cat. 1: single fuels
	Cat. 2: mixed fuels (mixture of fuels).
Classification 5	Number of units in a fuel molecule:
HO JOH HO	Cat. 1: fuels with single molecules
	Cat. 2: polymeric fuels
Classification 6	Capacity of self-organization of the fuel molecules in water:
	Cat. 1: normal microstructural templates
	Cat. 2: special microstructural templates
Classification 7	Reducing power of the fuel molecule and fuel mixtures.
	Cat. 1: low reducing power
	Cat. 2: high reducing power

Аспарагиновая кислота (C4H7NO4) [76] и глутаминовая кислота (C5H9NO4) [154] представляют собой кислые α-аминокислоты с двумя карбоновыми (-COOH) и одной аминогруппой (—NH2) группами и также принадлежат кат. 1.1 из-за преобладания функциональных групп карбоновых кислот. Одни и те же соединения могут располагаться в средней зоне между Cat.1.1. и Кэт. 1.3, так как наличие одной аминогруппы стоит учитывать, имея в виду их роль в улучшении координации ионов металлов и поддержание композиционной однородности за счет образования геля. Преимуществами являются низкая стоимость органических прекурсоров и низкая температура воспламенения (200–250 °C)

Щавелевая кислота (C2H2O4) представляет собой дикарбоновую кислоту, относящуюся к категории 1.1 и также используется в качестве топлива в SCS [81,155].Было найдено что щавелевая кислота способна производить чистые порошки MgO с меньшим размеры кристаллов и лучшими характеристиками по сравнению с другими видами топлива, включая лимонную кислоту [81].

Углеводы, такие как глюкоза или декстроза (С6H12O6), сахароза (С12H22O11) [105], целлюлоза ((С6H10O5)n) [46,134] и сорбит (С6H14O6) [143,156•], относятся к кат. 1.2 из-за преобладающего присутствия гидроксильных фрагментов в их кольцеобразной структуре.

Этиленгликоль (С2Н6О2) относится к кат. 1,2, из-за преобладания гидроксильных групп. Он способен образовывать гелевую сеть с катионами металлов и взаимодействуют с ними посредством стерического захвата [57,143,157,158].

Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) (C10H16N2O8) является уникальным топливом кат. 1.1, с 4 группами карбоновых кислот и 2 аминогруппами, хотя было бы лучше расположить его в средней зоне между Cat. 1.1 и 1.3. Если с другими видами топлива происходит осаждении нерастворимых соединений, то лучше использовать ЭДТА.

Мочевина (CH4N2O) [80, 103•, 136] является наиболее часто используемым топливом для SCS и несомненно принадлежит Кат. 1.3 этой классификации, имея две аминогруппы, присоединенные к кетоновой группе.

Аргинин (С6Н14N4O2) [77,159•] и триптофан (С10Н10N2O2) [159•] являются α-аминокислотами, так как содержат одну аминогруппу в α-положении к карбоксильной группе. Они способны к комплексообразованию с ионами металлов, образуя однородный гель и сгорая при низкой температура воспламенения. Аргинин — это сильноосновная α-аминокислота, триптофан является слабоосновным, она содержит две аминокислотных (— NH2) и одну карбоксильную (-СООН) группу, тогда как триптофан содержит одну аминогруппу и гетероциклический фрагмент, содержащий азот в качестве гетероатома. Они относятся к Кат. 1.3 топлива из-за преобладания аминогрупп. Новое топливо, хотя и не аминокислота, диметилмочевина (С3Н8N2O) [159•], также используется в качестве топлива для сжигания кат. 1,3 в некоторых реакциях горения. Дает бурное горение с очень высокойя экзотермичностью.

Моногидрат гидразина (N2H4.H2O) [87, 160] принадлежит кат. 1,3 и является сильным восстановительным горючим, способным образовывать взрывоопасные смеси с воздухом (при концентрации >4,7% по объему). Он изначально используется в составе фейерверков и для выработки электроэнергии в двигателях для орбитальных спутников. Это удобное топливо, когда примесь углерода крайне нежелательна в продукте и когда требуется контроль степени окисления в процессе горения

Другое топливо, содержащее аминогруппу, относится кат. 1.3, - гексаметилентетрамин ((CH2)6N4) (HMTA) [42,104]. ГМТА представляет собой органическое

гетероциклическое соединение, которое легко растворяется в воде, образуя комплексы. Изза высокой энтальпии сгорания горение с ГМТА затруднено. ГМТА сильно экзотермичен и взрывоопасен. НМТА является базовым компонентом для производства исследовательских взрывчатых веществ (гексоген).

Некоторые органические молекулы содержат равное количество различных функциональных групп и попадают в четвертую категорию этой классификации (таблица 2.1.1). Глицин (C2H5NO2), например, имеет карбоновую кислотную группу на одном конце и аминогруппу на другом конце и попадает в Кат. 1.4. Это одна из самых дешевых известных α-аминокислот, которая действует как комплексообразователь- координирующий агент для ряда ионов металлов [42,86]. Глицин молекула имеет цвиттер-ионный характер, который может эффективно образовывать комплексы с ионами металлов разного размера и заряда, которые помогают в предотвращении селективного осаждения и сохранении композиционной однородности составляющих. Валин (С5Н11NO2) [159•] и фенилаланин (С9Н11NO2) [159•] являются хорошо известными нейтральными α-кислотами с одной амино и одной карбоксильной группой в α-положении, таким образом принадлежат Кат. 1,4. Горение происходит подобно реакции горения глицина, но с выделением большего количества газов.

Некоторые виды углерода, например, углеродные нанотрубки, также могут быть топливом для SCS, хотя они остаются в составе получаемых порошков без дальнейшей термической обработки [150•]. Эти топлива относятся к кат. 1.4, так как их взаимодействие с катионами металлов вероятно, протекает путем адсорбции на дефектных окисленных формах углерода (преимущественно гидроксильных, карбоксильных, лактонных группах) на поверхности углеродных нанотрубок [161]

# Классификация 2. Происхождение (тип) топлива

Эта классификация основана на происхождении топлива и очень полезна, когда необходимо сделать выбор, с учетом окружающей среды или экономики, особенно для экологических и связанных с энергетикой приложений. Коммерческое топливо (категория 2.1) может быть дорогостоящим и не всегда экологически безопасным, тогда как природ-ные виды топлива (кат. 2.2), такие как целлюлоза, хлопок, крахмал или другие биоматрицы, используемые для приготовления биоморфных материалов, более экономичны и экологичны [9,10,44,48,111,162]. Например, экстракты фруктов, семян и мякоти Citrullus colocynthis (L.) Schrad недавно использовал в качестве природного топлива для синтеза биоморфного ZnO для биомедицинских приложений [10]. На рис. 2.1.1.1 показано, что для этих трех типов натуральных экстрактов различные микроструктуры и морфологии наблюдались в конечном материале (в форме цветка, шестиугольника, блока), свидетельствуя о сильном влиянии природы топлива на свойства порошка.

Из анализа типов топлива в соответствии с Кат. 2.3 следует, что желательно использовать топливо из отходов, как положительный экологический фактор [40••,54••,93]. Некоторые виды топлива, полученые из органических отходов (категория 2.3), могут успешно использоваться в SCS для получения экологически чистых наноматериалов, хотя публикаций по SCS из топлив, принадлежащих к этой категории все еще мало [40••,54••, 93]. Определенное количество материалов было приготовлено из прекурсоров, полученных из отходов другими растворными методами [8,11–13]. Среди них отходы пластика, отходы овощей, животные масла. Промышленные отходы считались отходами органических соединений для синтеза углеродсодержащих наноматериалов (рис. 2.1.1.2). Все прекур-соры, полученные из отходов, показанные на рисунке в принципе могут быть использованы в качестве топлива для СКС, добавляя дополнительные преимущества всему процессу.

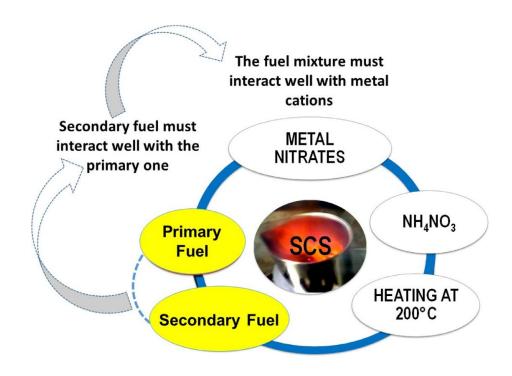
Классификация 3. Растворимость топлива в воде (предпочтительный растворитель для SCS)

Горючие вещества, такие как лимонная кислота, мочевина, глицин, сахароза, являются наиболее используемыми растворимыми видами топлива (кат. 3.1), хотя нерастворимое топливо (кат. 3.2), например целлюлоза, хлопок и углеродные нанотрубки также используются в SCS, особенно благодаря их интересной способности управлять микроструктурой [46,48,150•]. Еще одним преимуществом является то, что большая часть органических отходов можетт вводиться в горючую смесь в виде нерастворимого топлива. После сжигания топлива, катионы металлов образуют оксиды или металлы с микроструктурой очень похожей на исходное нерастворимое топливо (микроструктура шаблонов) [46,48,150•].

# Классификация 4. Количество типов топлива в горючей смеси

Отдельные виды топлива, относящиеся к кат. 4.1, представлены лимонной кислотой, глицином, мочевиной, сахарозой и т. д. Топливные смеси, относящиеся к кат. 4.2, вклю-чают смеси сахароза-ПЭГ [134], сахароза-ПВС [164], сахароза-этиленгликоль [165], лимонная кислота-ПВА [131], лимонная кислота-янтарная кислота [166], мочевина-ПВА [131,167], гексамин-ПВС [131], уксусная кислота-крахмал [168],мочевина-крахмал [120], целлюлоза-лимонная кислота [134], плюроновая кислота-лимонная кислота[169•], глицин-целлюлоза [46,145,163], глицин-гидразин [115], глицин-сахароза [170], глицин-глюкоза [88], глицин-глицерин [135] и глицин-лимонная кислота [20].

В соответствии с классификацией 4 также можно использоваться смесь топлив. Вторичное топливо может быть добавлено к основному, чтобы вести более тонкий контроль свойств наноматериалов за счет лучшего взаимодействия прекурсоров металлов со смесью восстановителей или синергетического эффекта между первым и вторым топливом [166,167,169•]. Общая схема подхода к сжиганию раствора смешанного топлива описано на рис. 2.1.1.4, где выделена важность хорошего взаимодействия (i) между вторичным и первичным топливом, (ii) между топливной смесью и катионами металлов.



## Рис. 2.1.1.4. Схема SCSc двумя видами топлив

Вторичное топливо может помочь в случае многокомпонентных оксидов, когда устойчивость некоторых металлокомплексов с одним топливом недостаточно высока. Например, Лягаева и др. [135] предложили смесь глицин -глицерин для получения легированного CaZrO3, высокотемпературного протонного проводника с улучшенными электрохимическими свойствами [135]. Соприсутствие комплексообразователя и агента полимеризации рассматривается как основная причина улучшения свойств материала на основе CaZrO3 [135]. Согласно Гу и соавт. [88], добавление глюкозы к глицину может использоваться в сочетании с карботермическим восстановлением для эффективного синтеза карбидов металлов. Добавляя вторичное топливо, а также кислород, можно успешно регулировать дефектность перовскита [54••,134]. Контролируемый процесс горения (рис. 2.1.1.5) и улучшенные электрохимические характеристики катодных мате-риалов для литий воздушных батарей были достигнуты добавлением сахарозы к глицину[170]. Другим примером является добавление крахмала к мочевине для контроли-руемого синтеза диоксида циркония: за счет добавления различного количества крахмала к мочевине, процесс протекает менее быстро, но имеет такое преимущество, как регули-рование фазового состава конечного порошка [120]. Ашок и другие. [46] заметили, что добавление целлюлозы к глицину способно тонко регулировать как микроструктурно-морфологические свойства, так и содержание металлического Со в конечном порошке. Гидроксильные группы целлюлозы взаимодействуют как с глицином, так и с катионами металлов, образуя специфические связи металл-кислород [149]. Точно так же низкие сте-пени окисления кобальта в В-позициях катода Ba0.5Sr0.5Co0.8Fe0.2O3-8 IT-SOFC были стабилизированы за счет сильного взаимодействия катионов металлов в реакциях горения сахарозы-ПЭГ, топливной смеси с высокой восстановительной способностью [134]. В час-тности, топливные смеси сахарозы и ПЭГ20000 с соотношением ПЭГ20000 и сахарозы 2:1 уменьшают удельное сопротивление материала катода на порядок [134].

#### Классификация 5. Количество звеньев в молекуле топлива

Одномолекулярное топливо - лимонная кислота, сахароза, глицин или этиленгликоль. Мономерные топлива относятся к кат. 5.1. Полимерные топлива, принадлежащие к Кат. 5.2, представляют собой, например, ПЭГ, ПВС, целлюлозу, крахмал. Кроме того, высокомолекулярные поверхностно-активные вещества, полученные из отходов, такие как CVT230, по существу являются полимерными, хотя их полимерная единица не является точным повторением, так как каждая единица немного отличается от другой [40••]. В этом случае идентифицируется средняя полимерная единица и расчеты топлива проводят так же, как и для других простых полимеров [40••]. Полимеры редко используются сами по себе в качестве уникального топлива в процессе SCS.[134,156•,162]. Чаще их используют в качестве топлива комбинации с другими первичными вторичного В видами топлива  $[46,120,131,134,164,167,169\bullet].$ 

# Классификация 6. Способность к самоорганизации молекул топлива в воде

Лимонная кислота, глицин, мочевина являются нормальными микроструктурными матрицами (кат.6.1). Их структурирующее действие, как и у топлива кат. 6.1, это использование образования связей металл-кислород с катионами металлов, присутствующими в горючей смеси [10,31••,80]. Поэтому их организация в растворе, в золе, а затем в геле зависит от связей их функциональных групп с катионами металлов, при сгорании смеси и от констант устойчивости комплексообразования. Наоборот, ионные жидкости и поверхностно-активные вещества являются примером особых микрострук-турных шаблонов (кат. 6.2), так как они способны реорганизовывать и образовывать определенные структуры (мицеллы, микроэмульсии и т. д.), которые придают конечным порошковым продуктам определенную микроструктуру, текстуру и морфологию, незави-симо от наличия катионов

металлов [31••,104,121,171]. SCS с добавлением олеиновой кис-лоты, например, способствует образованию нанокубов LiMn2O4 [171].

Что касается топлива кат. 6.2., следует отметить, что влияние шаблона на конечный материал в значительной степени зависит также от состава материала. Например, известно, что прекурсоры простых оксидов и, в частности, алюминия, кремния, титанатов, могут быть непосредственно превращены в мезопористые оксиды с топливом кат. 6.2 [172,173], хотя ни одна публикация не посвящена конкретно методологии на основе SCS. В случае многокомпонентных смесей катионов металлов, таких как те, которые используются для получения перовскитов и шпинелей, гораздо труднее создать непосредственную жесткую сборку шаблона между кат. 6.2 топлива и катионами металлов [172], хотя все еще происходит своего рода генерация мезоструктуры из-за влияния остаточного углерода, оставшегося в сгоревших порошках [169•]. Эти катионы металлов предпочитают гидроли-зоваться, чем образовывать связи М-ОеС с микроструктурирующим агентом, так как темплатный эффект в этом случае более косвенный [169•].

Классификация 7.Восстановительная характеристика топливной молекулы (или полимерного блока) и топливных смесей.

Восстановительная способность топлива рассчитывают из представлений о валентности химии топлива [24•]. Для однотопливных типов (кат. 4.1 и кат. 5.1), восстановительную способность рассчитать очень просто: например; лимонная кислота с формулой С6Н8О7 имеет восстановительную способность +18, что представляет собой сумму шестикратной валентности С (+4) плюс восьмикратной валентности Н (+1) и семикратной валентности О (-2). Согласно классификации 7 сахароза с формулой С12Н22О11 относится к сСат. 7.2, так как он имеет гораздо более высокую восстановительную способность ( $+48=12\cdot(+4)+22\cdot(+1)+11\cdot(-2)$ ) по сравнению с лимонной кислотой, которую можно классифицировать как топливо с низкой восстановительной способностью (кат. 7.1). Как правило, топливо, относящееся к кат. 7.1 имеют восстановительное число ниже +30. Поэтому гексаметилентетрамин с восстановительной способностью +36, принадлежит Кат. 7.2.

Если топливо представляет собой полимерное соединение (кат. 5.2), удобно рассматривать полимер как группу топливных молекулярных единиц [40••,156•]. Поэтому для расчета валентности полимерное звено рассматривается, как молекула с формульной единицей, равной полимерному звену [156•]. Однако молекулярная масса полимера также играет важную роль в свойствах порошка и должна учитываться при интерпретации результатов [143]. В случае смешанного топлива (кат. 4.2) восстановительная способность должна взвешиваться относительно относительного молярного соотношения всех топлив, присутствующих в смеси. Например, в случае смесей сахароза-ПЭГ восстановительная способность (RP) горючей смеси с молярным отношением PEG:Caxaposa=2 составляет: RP Сахароза+2 · RP ед. ПЭГ=(+48)+2 · (+10 )=+68.

Когда все остальные переменные фиксированы, RP топлива (или топливной смеси) влияет на интенсивность процесса горения и степень окисления продукта [70,134], а также на содержание кислородных вакансий [31••]. Например, Khort et al. [70] обнаружили, что содержание Ni можно оптимизировать, регулируя восстанавливающую способность топлива, как описано на рис. 2.1.1.6. По-видимому, топливо с высокой восстановительной способностью, такое как гексаметилентетрамин (ГМТ) (кат. 7.2), явно способствует образованию восстановленных частиц в металлических нанопорошках никеля и меди после горения даже в окислительной среде [70,140]. С другой точки зрения, использование глицина менее желательно, чем мочевины, если металлический Ni представляет собой нежелательную вторичную фазу при производстве чистых наночастиц NiO [103•]. Хотя глицин принадлежит к Cat. 7.1, он обладает более высокой восстановительной способ-

ностью, чем мочевина, и по-прежнему благоприятствует частичному формированию металлического никеля при T<600 °C [103•].

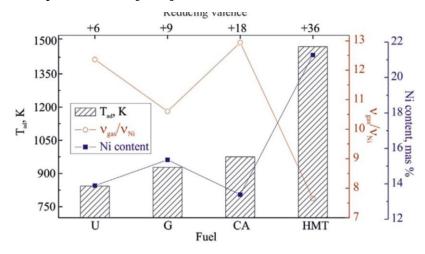


Рис. 2.1.1.6. Влияние топлива с разным восстановительным числом на адиабатическую температуру, содержание никеля и объем газов ( $V_{\rm gas}/V_{\rm N}$ )

#### 2.1.2. Выбор топлива для SCS

Топливо образует комплексы с катионами металлов, формируя гелевую сетку, в которой окислитель, катионы металлов и горючее связаны друг с другом. Стабильность комплексов, характер образующегося геля, рН гель-прекурсора, температура самовоспламенения - все зависит от выбора подходящего топлива. Кроме того, от выбора топлива во многом зависит формирование требуемых фазовых и порошковых свойств материала. Следовательно, вы-бор топлива - очень важный этап реакции горения, и качество конечного продукта в значительной степени зависит от этого этапа. К сожалению, не существует «лучшего» топлива, которое всегда можно было бы успешно использовать, но всегда есть оптимальный выбор топлива в зависимости от соединения, которое необходимо получить, и конкретных требований к его применению. Многоаспектная классификация типов топлива может существенно помочь в комплексной идентификации топлива или топливной смеси для SCS.

Дополнительная важная информация, которая не включена в классификационную таблицу, связана с конкретным применением материала, необходимостью масшта-бирования, наличием сырья, доступным бюджетом, ограничениями на производство и утилизацию отходов, возможными ограничениями в материалах и/или методах, доступном времени для исследования и других подобных аспектах.

Обычно желательно, чтобы выбранное топливо было легко доступно, недорогим и водорастворимым, должно образовывать однородный прозрачный гель при нагреве и давать активное горение, хотя есть не один случай, когда было удобно нарушать некоторые из этих общих правил. Следующие несколько примеров описывают некоторые простые стратегии выбора топлива в соответствии с предложенными классификациями (таблица 2.1.1), обобщая наиболее важные аспекты, связанные с выбором типа топлива.

Пример № 1: Топливо для металлосодержащих композиций. Если необходимо приготовить металлосодержащий порошок, то полезна Классификация 7 о восстановительной способности топлива, топливо с высокой восстановительной способностью более удобно для производства металлосодержащих порошков в одну стадию.

Пример № 2: Топливо для высокопористых порошков. Топливо с более высокой микроструктурной организацией (кат. 6.2) предпочтительно для пористых порошков. Для

уменьшения количества дополнительного окислителя лучше выбирать низкое Ф (см. раздел 2.2.1), топливо с более низким восстановительным числом даст уменьшение мощности (кат. 7.1). С другой точки зрения, кат. 5.2 (полимерное топливо) и кат. 7.2 (топливо с высокой восстановительной способностью) тоже хороший выбор, так как они претерпевают неполное окисление и формируют остаточный углерод, который затем действует как микроструктурный шаблон (раздел 6.2). В качестве альтернативы, как обсуждалось в разделах 6.1 и 6.2, комбинация Кат. 1.1 или Кат. 1.4 с внешним микроструктурным шаблоном удобно для получения высокой удельной поверхности и пористых порошков.

#### Пример № 3: Топливо для дефектных и неупорядоченных структур.

Сахароза и углеводы в целом имеют тенденцию ограничивать агрегацию кристаллов во время сжигания, создавая сильно неупорядоченные структуры [45]. Эта отличительная черта может быть очень полезна для получения дефектных или метастабильных фаз, хотя может быть недостатком в других случаях, как, например, при производстве высокоорганизованных структур магнитной шпинели NiFe2O4 [45]. При этом увеличенный размер частиц, более высокую агрегацию и более высокую степень упорядоченности катионов для шпинели NiFe2O4, можно получить, выбирая азотсодержащее, а не углеводордное топливо, т.к. оно благотворно влияет на магнитные свойства этого класса соединений [45].

## Пример № 4: Топливо для термодинамической стабилизации конструкции.

Если у соединения существуют две модификации, низкотемпературная и высокотемпературная, и требуется выделение одной из двух фаз, то для синтеза низкотемпературной фазы следует выбирать смесь топлив с лимонной кислотой с  $\Sigma < 1$ , а глицин с ф=1 - для высокотемпературной. Лимонная кислота обеспечивает низкую теплоту сгорания и, в свою очередь, дает возможность легко получить низкотемпературную фазу, тогда как глицин имеет высокую теплоту сгорания и поэтому стабилизирует высоко-температурную модификацию.

## Пример № 5: Топливо для кинетической стабилизации кристаллической структуры.

SCS является очень удобной методологией контролируемого получения метастабильных фаз [134] или фаз, стабильных в узком диапазоне [176]. Основная причина заключается в том, что процесс самовозгорания протекает очень быстро, и в нем предпочтение отдается кинетически контролируемым реакциям, а не термодинамически контролируемым. В этом смысле для получения порошков с метастабильными неорганическими фазами предпочтительны топлива с более быстрым и интенсивным процессом горения. Скорость процесса горения может зависеть от различных факторов помимо типа топлива, например, типа и геометрии стакана для сжигания, химического состава конечного продукта, рН, количества остаточной воды в геле. Топливо с более быстрым и интенсивным сгоранием обычно имеет большее количество групп NH2 (классификация 1), например, мочевина и глицин, хотя некоторые топливные смеси, например, смеси сахарозы и ПЭГ также могут быть очень реакционноспособными.

#### Пример № 6: Топливо для определенного химического состава.

Как упоминалось ранее, топливо служит двойной цели: не только обеспечивает теплоту реакции во время процесса окислительно-восстановительного сгорания, но и связывает реагирующие ионы металлов, чтобы сблизить их друг с другом. Топливо должно иметь повышенную стабильность, т.к. должны связывать все ионы металлов. Если это не происходит, то может выпасть осадок, что приведет к неоднородности или появлению вторичных фаз. Однако более высокая стабильность приводит к высокой температуре воспламенения, следовательно, для реакции горения следует выбирать оптимальные условия стабильности и низкой температуры воспламенения. Если необходимо приготовить

соединение, содержащее Ва, то необходимо соблюдать осторожность при выборе топлива, которое должно связывать даже плохо комплексуемые катионы  $Ba^{2+}$ . Топливо, содержащее OH (кат. 1.2), топливо, содержащее несколько функциональных групп (кат. 1.4), полимерные топлива (кат. 5.2) и смешанные топлива (кат. 4.2), лучше подходят для этой цели, чем топливо кат. 1.1, так как их комплексообразующее действие происходит либо путем захвата, либо через OH-группы, обладающие более высоким сродством к катионам  $Ba^{2+}$ . Аналогичные соображения можно применить и к катионам  $Sr^{2+}$ . В этом отношении предварительные знания о возможных взаимодействиях металла с топливом могут быть очень полезными. Исходя из этих предпосылок, многоаспектная классификация топлива четко позволяет лучше и глубже идентифицировать используемое топливо для SCS конкретного материала.

#### 2.2. количество топлива

Когда тип топлива выбран, половина работы сделана. Помимо типа топлива, важную роль в свойствах конечного материала играет его количество. В этом отношении очень важно, чтобы количество топлива было откалибровано как по катионам металлов, так и по окислителям [54••]. Двумя основными параметрами, определяющими количество топлива, являются отношение восстановителей к окислителям, обычно известное как  $\Phi$ , и отношение топлива к катионам металла, обозначаемое как F/M.

#### 2.2.1. Соотношение восстановителей и окислителей

Оригинальные правила определения соотношения восстановителя и окислителя в горючей смеси, были разработаны Jainet al. [24•] согласно представлениям о химии топлива. Джайн назвал это соотношение «коэффициент эквивалентности», определяя его как Фе (коэффициент эквивалентности) =  $\Sigma$  (коэффициент элементов-окислителей в зависимости от валентности) / (-1)  $\Sigma$  (коэффициент восстановителей в зависимости от валентности). Для быстрого понимания этой концепции некоторые исследовательские группы [31••,54••,111, 134, 177••,178] предпочитают определять этот параметр как:

 $\Phi$ =(-1)  $\Sigma$  (коэффициент восстанавливающих элементов с учетом валентности) /  $\Sigma$ (коэффициент элементов-окислителей с учетом валентности валентности), где  $\Phi=1$ соответствует стехиометрическому соотношению восстановителя и окислителя,  $\Phi > 1$ означает богатую смесь, тогда как Ф<1 означает обедненную топливом смесь, по аналогии с параметром «топливо-окислитель» обычно используемым в автомобилестроении. Читатель отсылается к работе Киминами [179•] за подробным объяснением значения этого пара-метра, также известный в литературе как отношение эквивалентности [25•, 31••, 103•, 111, 180], у [20] или ф [17, 27, 31••, 181]. Часто возникает путаница в литературе, когда Ф называют отношением топлива к окислителю [93, 138, 139, 27, 47, 103•, 132, 147•, 182,] или отношением окислителя к топливу [42, 45, 53, 66а], хотя его численное значение по-прежнему совпадает с Ф, как уже наблюдалось Specchia et al. [177••]. Другие авторы использовали отношение топлива к окислителю, учитывая молярную концентрацию топлива и концентрацию предшественника нитрата [15••, 124, 126, 183]. Этот параметр дает представление о количестве топлива по отношению к окислителям, хотя он имеет другое значение, чем Ф, и не является репрезентативным для горючей смеси, потому что (1) восстановителями могут быть топлива, а также катионы металлов и некоторые анионы, как, например, ацетаты, ацетилацетонаты и оксалаты [24•], (2) в присутствии более чем одного топлива (по классификации 4) отношение топлива к окислителю теряет смысл и только Ф может следует использовать, так как он учитывает совокупную восстановительную способность всех топлив в смеси в зависимости от их количества [20].

Следует подчеркнуть, что  $\Phi$  — это просто очень хорошее приближение, а не реальное содержание восстановителей и окислителей, как считали Zhang et al., поскольку

некоторые положения химии взрывчатых веществ о степени окисления элементов в конечном порошке не всегда могут быть правильными [26]. SCS не является полностью адиабатическим процессом, и измеренная Т всегда ниже теоретической из-за потерь тепла, чему также способствует выделение большого количества газа [30••, 147•]. Рис. 2.2.1.1 иллюстрирует теоретический (для полностью адиабатического процесса) и экспериментальный тренд зависимости температуры от значения Ф, хотя следует учитывать, что наблюдения будут разными для разных систем в зависимости от сложности катионов и горючей смеси. В принципе, горение реализуется в диапазоне от дефицита топлива до области избытка топлива [47,71•], хотя характер горения и, в частности, экзотермичность реакции строго зависят от соотношения восстановителей и окислителей [78,147•]. Учитывая весь диапазон горения, реакции горения можно разделить на следующие категории:

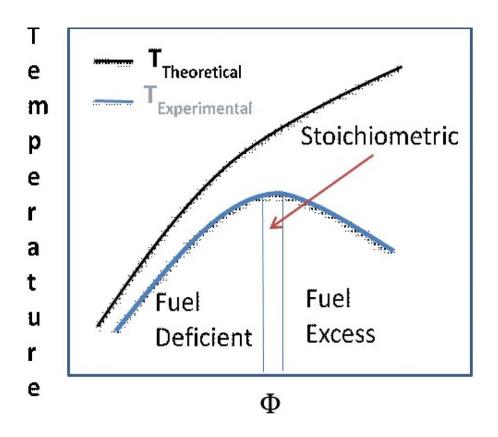


Рис. 2.3.1.1. Теоретическая и экспериментальная зависимости изменения температуры от ф.

- (*i*) Реакция горения с крайне дефицитом топлива. Реакция горения с крайне дефицитом топлива дает реакцию беспламенного тления, приводящую к большому выделению газов. Это сжигание осуществляется, когда термическая стабильность продукта низкая. Поскольку эта реакция является (наложением двух реакций: термолиза и объемного горения), для реакции требуется внешний нагрев. Более того, большинство выделяющихся газов представляют собой токсичные NOx [90•] и это может быть одной из причин, по которой не выбираются значения Ф ниже стехиометрического.
- (ii) Горение с дефицитом топлива. Было замечено, что при определенном дефиците топлива идет вялое горение, но при этом получают высокопористый порошок с мягкими агломератами и улучшенными свойствами порошка за счет к большого выделения газов. Здесь также требуется внешний нагрев для завершения реакции. Например, лучшее уплот-

нение и высокая ионная проводимость были получены для материалов электролита ТОТЭ при стехиометрическом или чуть ниже соотношении Ф [126,184], поскольку они произво-дят порошки с большой площадью поверхности, с мягкой агломерацией и лучшим уплотнением.

- (iii) Стехиометрическое горение. Стехиометрическая реакция горения дает бурный процесс самовоспламенения, реакция происходит с собственным пламенем, которое существует в течение 3–5 секунд. Экзотермичность реакции очень высока и температура может достигать 1800 °C. Твердые агломераты образуются за счет локального частичного спекания агломерированного порошка. При стехиометрическом сгорании свойства порошка зависят от топлива, содержания топлива и экзотермичности реакции.
- (iv) *Реакция сгорания при избытке топлива*. В этом случае реакция аналогична стехиометрическому процессу горения. Слегка превышающие стехиометрические значения Ф рекомендуются из соображений безопасности при протекании взрывных процессов горения [27].
- (v) Реакция горения с большим избытком топлива. Реакции горения происходит в виде разложения геля без пламени и приводит к обугливанию продукта. Разложившиеся продукты, как правило, аморфные с высоким содержанием углерода и их необходимо дольше прокаливать на воздухе для избавления от углеродных примесей. Одна из причин, по которой не следует выбирать чрезвычайно сверхстехиометрический Ф заключается в том, что токсичный СО является основным компонентом большинства выделяющихся газов [90•,140].

Таким образом, первое важное влияние  $\Phi$  - это влияние непосредственно на процесс горения и, косвенно, на микроструктуру и морфологию порошка. Например, Pourgolmohammad et al. [185] связывают отношение  $\Phi$  с площадью поверхности и магнитными свойствами нанопорошков шпинели CoFe2O4, сравнивая результаты, полученные для трех типов топлива, с некоторыми термодинамическими расчетами. Основной результат заключался в том, что как размер кристаллов, так и площадь поверхности порошков уменьшались при увеличении коэффициента  $\Phi$ , по крайней мере, до  $\Phi$ =1,25, пока не было достигнуто плато [185]. Это было объяснено путем сравнения адиабатической температуры и количества выделяемых газов каждым топливом при различных соотношениях  $\Phi$  [185]. Например, стехиометрические значения  $\Phi$  были признаны оптимальными для получения высокоплотного оксида церия, легированного Gd, методом SCS с глицином [178]

Величина Ф влияет на структуру, фазовый состав, дефектность и степень окисления многовалентных ионов и всех связанных с ними характеристик материалов. Как обсуждалось ранее, температуру пламени реакции горения можно варьировать, меняя Ф, и Bedekar et al. [186] использовали эту концепцию для стабилизации YCrO3 и YCrO4. Реакция горения нитратов металлов глицина при стехиометрическом соотношении Φ И (окислитель:топливо=1:1,66) дала YCrO3, в то время как дефицит топлива (окислитель:топливо=1:0,50) приводил к образование YCrO4 [186]. Таким образом, могут быть получены совершенно разные фазы, просто при изменении Ф. Можно отметить, что очень сложно получить YCrO4 твердофазной реакцией из-за присутствия Cr (V), который имеет тенденцию восстанавливаться до Cr (III) во время реакции. Процентное соотношение рутила и анатаза в порошках ТіО2 можно варьировать с помощью оптимизация Ф: фаза рутила формируется при более высоких Ф [187].

Композитные нанопорошки с преобладанием Fe3O4 могут быть получены при использовании богатых горючим смесей, в то время как нанопорошки, содержащие Fe2O3, получают при более низкие значения  $\Phi$  (рис. 2.2.1.3), хотя некоторые различия возникают при смене типа топлива [139]. Эти отношения очень важны для производства магнитных оксидов железа. Так недавно было обнаружено, что при  $\Phi$  ниже стехиометрического могут

быть получены однофазные MCo2O4 (с M=Zn, Ni, Cu, Fe) шпинели, тогда как при более высоком содержании топлива соответствующие монооксиды (вернее, твердые растворы оксидов) выделяются в виде вторичных фаз [124]. Действительно, избыток лимонной кислоты в гелевой сетке может удерживать катионы металлов  $Mn^+$  и  $Co^{2+}$  достаточно разделенными, способствуя образованию одиночных оксидов вместо смешанных оксидных шпинелей. В качестве другого примера, оптимальный состав был получен при  $\Phi$ =1 для Fe3O4 методом CKC с глицина [70]. Недавно Ван и соавт. предложили безвоздушную установку для производства чистых порошков Fe3O4 методом SCS из глицина при стехиометрическом соотношении восстановителей к окислителям [188].

Металлический Ni [70,71•,103•] и металлическая Cu [140] легко образуются в условиях богатого топлива без какой-либо довосстановительной обработки. По данным Манукяна и соавт. [71•], образование металлического Ni инициируется восстановительным действием газов NH3 и N2O, образующихся при разложении глицина. Хорт и др. [70], получили аналогичные результаты для глицина и других топлив, предполагая, что помимо NH3 на месте образовались другие восстановительные газы и N2O, например, CO, может способствовать уменьшению образования оксида металла. По Патаку и др. [109] коэффициент Ф также может влиять на дефектность. Судя по результатам РФЭС [109], наибольшую дефектность оксида цинка,показал порошок, приготовленный при стехиометрическом Ф (рис. 2.2.1.4).

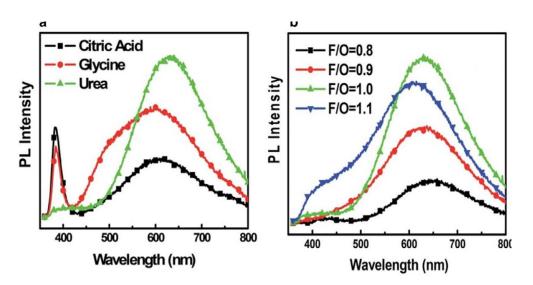


Рис. 2.2.1.4. Фотолюминесценция оксида цинка полученного методом SCS с различными типами топлива и при разных соотношениях F/M

#### 2.2.2. Отношение топлива к катионам металла

Отношение топлива к катионам металла (F/M) является очень важным параметром оптимизации, хотя ее роль часто недооценивают. Очень мало систематических исследований было опубликовано, в которых изучалось влияние F/M на свойства материала при фиксированном соотношении восстановителей и окислителей[15••,57,152•]. Поэтому, как объяснялось в разделе 1.1, интерпретация роли этого важного параметра не всегда однозначна, хотя некоторая общая тенденция все же прослеживается. Выбор отношения F/M зависит от вида топлива, типа и количества катионов металлов в хелате и значения рН смеси растворов [15••,54••,56,122,152•]. Низкое значение F/M может вызвать неполное и/или селективное комплексообразование катионов металлов [19•, 56, 57, 122, 152•, 164], и, следовательно, сегрегации и образования вторичной фазы (рис. 2.2.2.1). Например, Ding et al. [57] обнаружили, что выбор рН=8 F/M=1,5 было оптимальным для синтеза Mn–Zn

ферритов в реакциях горения раствора с использованием лимонной кислоты и этиленгликоля в качестве топлива. Они также обнаружили, что хелатированию металлов способствовало добавление вторичного топлива, этиленгликоля [57]. Следовательно, смешанные виды топлива (кат. 4.2) могут использоваться для усиления взаимодействия топлива с катионами металлов.

Если взаимодействие топлива с катионами металлов слабое, восстановительная мощность топлива не использована на максимуме, то процесс горения, а также свойства продукта не являются оптимальными [152•]. И наоборот, слишком высокое отношение F/M может снизить кристалличность порошка [158] или сдвинуть к более высоким значениям температуру образования кристаллической фазы [15••, 123•], как показано на рис. 2.2.2.2 для легированного церием SrFeO3, полученного методом SCS из лимонной кислоты при двух разных отношение лимонной кислоты к катионам металлов. Слишком высокие значения F/M могут ограничивать желаемое взаимодействие между катионами металлов и образование смешанной металл-оксидной структуры [164]. F/M также оказывает некоторое влияние на микроструктуру и морфологию порошка, влияет на рост частиц, направление агломерации и спекание порошков [57,117,123•].

Определение параметра F/M для смешанного топлива (mf) более сложно, поскольку для смешанного топлива с первичным топливом F1 и вторичным топливом F2 следует учитывать общее F/M. Например, если F1: M=2 и F2 : F1=1 были выбраны в качестве начальных параметров, то (F/M) будет просто равно [F1]+[F2] / [M]. Это значение не добавляеет слишком много к уже имеющейся информации о соотношениях F1:М и F2:F1. Поскольку окислительно-восстановительная реакция является центральной частью SCS, была введена более удобная переменная, отношение wF/M (взвешенное отношение топлива к катионам металлов), чтобы учесть общее отношение F/M, взвешенное для соответствующих F1 и F2 при снижении мощности (восстановления?) [54••,134]. Эта переменная подсчитывает относительное количество топлива по отношению к катионам металлов с учетом их восстановительной способности. wF/M дополняет коэффициент Ф, дающий информацию о восстановительной способности топлив по отношению к окислителям.

#### 2.3. Выбор количества топлива

В общем, стехиометрический Ф предпочтительнее, чтобы максимизировать высвобождение энергии реакции. Стехиометрические Ф имеют обычно самые высокие Т, при этом процесс не потребляет кислород из окружающей среды. Есть некоторые случаи, когда недостехиометрические или сверхстехиометрические значения являются более удобными. Что касается отношения топлива к катионам металлов, то его значение существенно зависит от вида топлива, от химического состава системы и от вида нанесения целевого материала. В целом, небольшое количество топлива по отношению к катионам металлов было бы предпочтительнее, чтобы ограничить добавление окислителей, хотя значение F/M должно быть достаточно высоким, чтобы обеспечить полное комплексообразование катионов металлов топливом. Ниже приведено несколько коротких примеров простых стратегий выбора количества топлива.

Пример № 1: Количество топлива для материалов с высокой или низкой агломерацией. Если нужен материал для катализа, то желательно приготовить порошки с мягким агломератами при использовании топливодефицитного горения. Наоборот, если нужны материалы для колоночной хроматографии, то стехиометрическое соотношение является лучшим, так как оно обеспечивают твердые агломератные порошки и дополнительную механическую прочность, избегая заглушки колонки.

Пример № 2: *Количество топлива для металлосодержащих порошков*. Используя SCS, можно подготовить металлосодержащие порошки непосредственно в металлическом

состоянии. Для этого выбирают обогащенные топливом растворы с высоким значением  $\Phi$  (обычно около 2).

Пример № 3: Количество топлива в случае использования топлива из отходов. Если получено топливо на основе отходов, удобно использовать максимальное количество отходов с целью их максимального повторного использования. Следовательно, высокие значения F/M - хороший выбор, хотя следует учитывать, что топливо, полученное из отходов, обычно имеет высокую скорость сгорания, но часто горение бываети вялым, медленным и многоступенчатым. В этих случаях, помимо высоких значений F/M, стехиометрические значения Ф, достигаемые за счет добавления окислителя, были бы лучшим выбором, хотя окончательный состав системы может ограничивать F/M и Ф в определенном диапазоне, чтобы получить однофазные изделия, особенно в случае многокомпонентных смешанных оксидов.

Пример № 4: *Количество топлива для метастабильных или дефектных порошков*. Как уже отмечалось, высокая скорость процесса SCS благоприятствует получению порошков с метастабильным и дефектным фазовым составом. Для стабилизации мета-стабильных и дефектных композиций рекомендуются стехиометрические значения Ф, так как при этом достигается максимальная скорость процесса. Если желательна кислородная недостаточность, стоит выбирать более высокие значения Ф, так как большее количество топлива означает более высокое количество восстановителя и более низкое содержание окислителей.

Пример № 5: *Рациональный выбор количества топлива*. Важно отметить, что рациональный выбор Ф и Ж/М всегда возможен в методе SCS. Уменьшенное количество топлива предпочтительнее для устойчивого синтеза, т.к. сокращает бесполезное использование ресурсов, но - как указано во введении в разделе «устойчивость- означает также и эффективность. Следовательно, если большее количество топлива по отношению к катионам металлов и окислителям приводит к эффективному получению продукта, то это будет лучшим выбором. По тем же причинам высокий рН (от добавления аммиака), и добавления чрезмерного количества дополнительных окислителей, таких как, нитрат аммония,, следует избегать, так как они увеличивают образование вредных выбросов NOх в дымовых газах.

## 3. Прекурсоры катионов металлов, окислители и дополнительные окислители.

Прекурсор металла – это вещество, содержащее определенный катион металла, он используется для введения этого конкретного элемента в реакционную смесь, обеспечивая металлические элементы формирования конечного материала. В процессе горения и окислительно-восстановительных реакций, окислитель определяется как фрагмент, который обеспечивает кислород для топлива (восстановителя). Прекурсоры металлов часто содержат окисляющие фрагменты в качестве анионов. Наиболее часто в этом качестве используют коммерческие нитраты, так как они водорастворимы и имеют низкую стои-мость [15••,101,134,189,190]. Другими прекурсорами металлов могут быть оксинитраты [191], хлориды [189,192•,193] и оксихлориды [116]. Использование хлоридов не рекомен-дуется, так как они могут адсорбироваться или попадать в получаемый материал и загряз-нять его [193], хотя хлориды можно растворять в концентрированной азотной кислоте с последующей термообработкой м для удаления образовавшегося хлора. [116]. Оксалаты [115,130,194], ацетаты [128,195], гидроксиды [165], ацетилацетонаты [148] или алкооксиды [49•,157,77] также используются в качестве источников катионов металлов в SCS. Однако в этих случаях необходим дополнительный окислитель, поскольку чистая валентность положительная, поэтому он становится восстановителем, а не окислителем, как и в случае с другими прекурсорами металлов. Использование таких прекурсоров металлов отличавясь от обычных нитратов, может иметь некоторые преимущества [165]. Авторам [165] удалось получить ферриты при более низкой температуре, используя гидроксиды железа. Они утверждают, что связь Fe-O в гидроксидах железа более полярна и легче разрушается, чем в нитратах железа, способствуя образованию феррита при более низких температурах [165]. Сульфаты и фосфаты металлов устойчивы при более высокой температуре и не обеспечивают достаточного количества кислорода для горения. Поэтому их, как правило, не рассматривают в качестве прекурсоров для реакций горения. Но есть и исключения, как в случае с титанилом сульфатом, который успешно использовался в качестве металлического прекурсора-окислителя (??) [34••]. Суспензии оксидов металлов также используют в качестве источников катионов, так Бургос-Монтес и др. [49•], получили порошки муллита методом SCS из коллоидной суспензии кремнезема. Нитраты и оксинитраты могут образовываться in situ из других солей и соединений. Например, Чжоу и др. [147•] использовали оксинитрат титана в качестве источника Тi, обрабатывая тетрабутилтитанат азотной кислотой [147•].

Выбор катиона металла, влияет на химический состав конечного продукта, т.к. катион действует как восстановитель (положительный заряд) (чтобы металла восстановителем он должен менять, увеличивать положительную степень окисления!), тогда как анион (т.е. NO3-) действует как окислитель [24•,151]. Тип прекурсора металла вещество, которое содержит катион металла и используется в реакции горения может влиять на сам процесс горения [201а], на фазовый состав [34••,115,192•] и даже на микроструктурные/морфологические свойства [34••] конечного порошка. Например, Colussi et al. [192•] показал, что взаимодействие металлического носителя в катализаторах Pd/ceria отличается в зависимости от типа прекурсора металла использованного, как продемонстрировано ТРО (температурно-программируемое окисление), в экспериментах. Они также обнаружили, что твердый раствор Pd-Ce с упорядоченной структурой суперячеек был получен, из нитратов, тогда как неупорядоченная структура была получена для хлоридов и ацетатов [192•]. Другие интересные примеры обсуждают Раджешвар и др. [34••]. Kang et al. [201b] описывает влияние прекурсора металла на его взаимодействие с топливом, сравни-вая нитрат церия и нитрат аммония церия (IV) в присутствии глицина и гидразин [.

## 3.1. Классификация прекурсоров катионов металлов

Чтобы помочь в идентификации и в выборе прекурсора катионов металла в табл.3.1.1.предлагается следующая классификация:

## Классификация А. Роль аниона исходной соли

Классификация A соответствует наиболее распространенной классификации прекурсоров металлов по анионам солей, хотя другие категории также указывают на роль аниона в процессе горения. Кат. А.1 (т. е. классификация A, категория N 1) - наиболее используемая, так как нитраты металлов и окси-нитраты относятся к этой категории. Нитратанионы являются окислителями и активно участвуют в окислительно-восстано-вительных реакциях, происходящих в процессе горения. Хроматы, фосфаты и ванадаты также относятся

к этой категории: в этих конкретных случаях положительным катионом предшественника металла является аммоний, тогда как металлсодержащая часть - это сам анион [80,122,155,166]. Оксалаты, ацетаты, ацетилацетонаты и алкооксиды могут быть помещены в каt. А.2 и их необходимо учитывать в расчетах химии топлива как восста-новители. Оксиды, хлориды, сульфаты и фосфаты, анионы которых не участвуют в процессах сгорания, расположены в Кат. А.3.

Классификация В исходит из тех же соображений, что и Класс. 2 видов топлива (таблица 2.1.1). Соли коммерческих металлов являются наиболее часто используемыми. Кат.. В.2 и кат. В.3 принимают во внимание более экологичные и менее дорогие решения. Например, морская соль как прекурсор Mg [7] относится к кат. Б 2. Масляный шлак после холодной прокатки - прекурсор железа [200], отходы стекла -прекурсора кремния [199], яичная скорлупа - Са [196], зола рисовой шелухи -Si или С [197,198] как и экстракты смешанных прекурсоров металлов из отработатанных батарей- помещены в кат. Б.3

Table 3.1.1

Multiperspective classification of the metal precursor's types that can be used in solution combustion synthesis.

Classification n°	Classification criteria and categories for the metal precursors type
Classification A CH <sub>3</sub> COO-  CH <sub>3</sub> O <sup>2</sup> -  NO <sub>3</sub> Cl-	Role of the metal cations' counter anion:  Cat. 1: metal precursors where counter anions are oxidants  Cat. 2: metal precursors where counter anions are reducers  Cat. 3: metal precursors where counter anions have a neutral role
Classification B	Origin of the metal precursor:  Cat. 1: commercial metal precursors  Cat. 2: naturally occurring metal precursors  Cat. 3: waste-derived metal precursors
Classification C	Solubility of the metal precursor in water:  Cat. 1: soluble metal precursors  Cat. 2: insoluble metal precursors
Classification D	Microstructural templating ability of the metal precursor:  Cat. 1: metal precursors with specific templating ability  Cat. 2: metal precursors without specific templating ability
Classification E M <sup>3+</sup> M <sup>4+</sup>	Oxidation state of metal cations in the metal precursor:  Cat. 1: metal cations with the same oxidation state than in the final powder  Cat. 2: metal cations with a different oxidation state than in the final powder

## Классификация В. Типы прекурсоров металла

Классификация В исходит из тех же соображений, что и Класс. 2 видов топлива (таблица 2.1.1). Прекурсоры коммерческих металлов являются наиболее часто используемыми. Кат. В.2 и кат. В.3 принимают во внимание более экологичные и менее дорогие решения. Например, морская соль как прекурсор Mg [7] относится к кат. Б 2. Масляный шлак после холодной прокатки в качестве прекурсора железа [200], отходы стекла в качестве прекурсора кремния [199], яичная скорлупа в качестве предшественника Са [196], зола рисовой шелухи в качестве предшественника Si или C [197,198] или экстракты смешанных прекурсоров металлов из отработатанных батарей- помещены в каt. Б.3

Классификация С. Растворимость металла. Классификация С вводит еще один важный аспект, а именно растворимость прекурсоров катионов металлов. Степень растворимости определяет, как прекурсор взаимодействует с другими компонентами реакционной смеси. Кат. С.1 принадлежат, например, нитраты, ацетаты металлов, ацетилацетонаты, хлориды, экстракты из батарей, морская соль. Кат. С.2 охватывает все нерастворимые прекурсоры

катионов металлов, такие как, например, коллоидные суспензии диоксида кремния [49•] или оксид алюминия [101] или уголь [150•].

Классификация D. Способность прекурсора металла к шаблонированию Классификация D указывает на возможность контроля конечной микроструктуры. микроструктуры материала за счет правильного выбора прекурсора металла. Прекурсоры металлов, принадлежащие кат. D.1 способны организовать вокруг сами по себе другие компоненты горючей смеси, воздействуя на конечную микроструктуру. Например, нановолокна оксида алюминия являются удобным микроструктурным шаблоном для нанокомпозитов CuO/оксид алюминия [101]. Другой интересный пример обсуждается Fraigi et al. [193], которые использовали гидролизованное металлическое олово и прекурсоры хлорида олова для синтеза SnO2. Они обнаружили, что площадь поверхности и размер кристаллов порошков SnO2 были обогащены гидролизованным металлическим оловом. Даже пористые нерастворимые порошки, такие как, например, диоксид кремния, оксид алюминия или углерод могут выступать в качестве неорганических шаблонов микроструктуры (раздел 6). Кат. D.2 содержит прекурсоры металлов, как, все нитраты металлов, хлориды и другие, которые хотя и способны организовывать себя в гелевой сетке с горючим-хелатирующим агентом, не влияют на конечную микроструктуру порошка. В этих случаях, шаблонный эффект топлива (или внешнего шаблона) играет большую роль в формировании конечной микроструктуры материала.

#### 3.2. Дополнительные окислители

Окислители обычно представляют собой анионы солей металлов, таких как нитраты [15••,27] и дихроматы [38], но не фосфаты, которые являются просто источником элементов для конечного соединения [122,166]. Дополнительные окислители или оксиданты — это вспомогательные средствами горения, нужные, чтобы регулировать процесс горения и соотношение восстановителей и окислителей [15••,20,27,49•,55,128,151,127,114•]. Дополнительный окислитель необходим для компенсации избытка топлива, чтобы поддерживать соотношение Ф на стехиометрическом уровне (i) при необходимости полного комплексообразования катионов металлов [2] или для оптимизации конечной микроструктуры [203] в тех случаях, когда количество комплексообразователя (топлива) выше, чем количество, требуемое по уравнению горения; (ii) когда анионы являются восстановителями и увеличивают суммарное восстановительное число [27,128,130]; (iii) когда используют хлориды или прекурсоры оксидов, не обладающие окислительной способностью [189], или (iv) в случае смешанных топливных смесей [20,55].

Как уже отмечалось в разделе «Введение», большинство исследований о влиянии содержания топлива на свойства материалов были выполнены без добавления каких-либо дополнительных оксидантов [19•,46,47,70,116,132,133]. Это означает, что как отношение количества топлива к количеству катионов металлов, так и количество топлива относительно количества окислителей различались, что вызывало некоторую путаницу в интерпретация результатов эксперимента. Другие авторы добавляли дополнительный оксидант, подчеркнув его положительную роль, не говоря уже о его влиянии на значение Ф, но экспериментальные тенденции были очень сложными для понимания [43,55,128].

В целом общепризнано, что эффект добавления дополнительного окислителя увеличивает интенсивность процесса горения, температуру реакции и количество выделяющихся газов. Замечено, что при этом размер кристаллов уменьшается, а площадь поверхности увеличивается. Эффект дополнительного окислителя более заметен в случае высоких начальных соотношений восстановитель:окислитель, даже с выходом за пределы диапа-зона горения [55] или при значениях, близких к стехиометрическим [43,115,127]. Это связа-но с тем, что введение дополнительного окислителя означает уменьшение относительного содержания восстановителя, в уменьшении Ф. Поскольку процесс горения не полностью

адиабатический, топливо не полностью окисляется в полученных порошках веществ и дополнительный окислитель восполняет потерянную энергию.

В качестве дополнительных окислителей чаще всего используют NH4NO3 или HNO3 [15••,27,49•,55,114•,127,128,151,195,203]. Другим дополнительным окислителем являются перхлорат аммония, который также применяют в качестве твердого окислителя в ракетах и реактивных снарядах [204]. Использование HNO3 удобно, так как помогает при растворении некоторых нерастворимых соединений металлов [147•], хотя сильно влияет на рН горючей смеси и менее эффективно, чем NH4NO3 [49•]. Недавно была выяснена неоднозначная роль аммиачной селитры, указывая на необходимость осторожного его использования в балансе реакционной смеси [205]. Де Словерит и др. [205] обнаружил, что нитрат аммония также может разлагаться эндотермически, тормозя процесс горения.

## 3.3. Выбор прекурсоров металлов

Идеальные требования к прекурсорам металлов:

- хорошая растворимость в воде и разбавленной кислоте,
- способность ингибировать осаждение других катионов,
- обеспечение кислородом реакции горения,
- образование только газообразных побочных продуктов окисления с получением только желаемого материала.

Первые два требования не так строги, т.к. несколько нерастворимых компонентов были успешно использованы в SCS. Более того, суспензия кремнезема используют в как Si прекурсор а SCS нанопорошков муллита [49•]. Кроме того, гомогенные порошки будут образовываться, даже при наличии осадка, если осадок находится в форме суспензии и инкапсулирован/включен в гель [15••]. На основании этих предпосылок и предложенной множественной классификации (Таблица 3.1.1) некоторые полезные указания для рационального выбора металла предшественники приведены в следующих примерах

Пример № 1: Прекурсоры металлов для пористых порошков.

Чтобы улучшить пористость порошка и максимизировать его взаимодействие с газами или растворами стоит попробовать использовать прекурсоры металлов Cat. D.1, с некоторой способностью к микроструктурированию. Может быть также удобно исполь-зовать один из прекурсоров металлов в виде высоко пористого твердого вещества (кат. С.2), чтобы воспользоваться преимуществами микроструктуры и возможностью шаблонизации. Для простые знания о гидролизе и поликонденсации оксидов при формировании золь-гелей могут быть применены к некоторым алкооксидам металлов (кат. А.2) – особенно Si, Ti и Al, чтобы построить правильную гелевую сеть и получить более высокую пористость конечного материала. Это особенно полезно, если мы хотим приготовить, например, порошок TiO2 в качестве носителя металлических катализаторов.

Пример № 2: Прекурсоры металлов для устойчивого синтеза.

Хотя титановые алкооксиды кажутся лучшим выбором для получения диоксида титана для катализаторов, нерастворимый источник титана (классификация С), природный прекурсор титана или прекурсор, полученный из отходов (классификация В) может снизить цену и уменьшить сложность процедуры, сделать его более масштабируемым.

## 4. Effect of pH

Значение рН играет основную роль в определении степени диссоциации органического топлива с кислотно-основными фрагментами и, таким образом, хелатирующей способности катионов металлов [15••,19•,56,152•,206]. Его действие строго связано с химическим составом системы и с соотношением топливо: катионы [152•]. Высокие значения F/М неэффективны с точки зрения комплексообразующей способностьи топлива, если молекулы топлива не полностью диссоциированны [15••,19•,152•]. Например, Pourgol-mohammad et al. [19•] обнаружили, что наилучшим сочетанием рН и соотношения катионы/ топливо для оптимизированных нанопорошков шпинели CoFe2O4 было высокое значение рН и высокое значение F/М (1,25) (рис. 4.1). Цзюньлян и др. [152•] наблюдали, что рН≥7 и F/М≥1,5 необходимы для получения однофазного гексаферрита бария в SCS с лимонной кислотой.

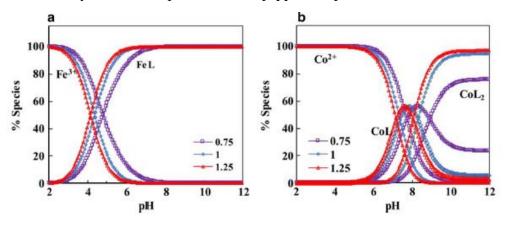


Рис.4.1. Влияние pH и соотношения F/Mдля формирования комплекса при синтезе CoFe2O4 в реакции с глицином.

рН может влиять на микроструктуру и морфологию [15••,19•,84,207•], интенсивность процесса горения [15••,19•,108,152•,206,208] и структуру [19•,209,152•] и даже вносят небольшие искажения в структуру, особенно при более высоких значениях рН [84]. Аммиак играет первичную роль в формировании сетки горючего геля [108,152•,208,209]. Ким и др. [209] обнаружил, что добавление аммиака последовательно изменяет золь, увеличивая его гелеобразование и полимеризацию. Комова и др.[108] установили, что добавление аммиака в систему глицин-нитраты металлов повышает интенсивность горения и положительно влияет на свойства порошка.

Другая роль рН была подчеркнута Лвином и др. [207•], они нашли что более высокие значения рН способствуют образованию гидратов металлов, которые легче превращаются в кристаллы [207•]. Такое ускорение образования твердой фазы влияет на микроструктуру и морфологию, уменьшая размер зерна [207•], как показано на графике на рис. 4.2. Наоборот, размер частиц по результатам ПЭМ увеличивается (рис. 4.2), за счет агломерации кристаллов, вызванной сильным магнитным взаимодействием между кристаллитами феррита [144].

Как правило, уровень pH раствора должен поддерживаться в узком кислом диапазоне, чтобы предотвратить любое осаждение гидроксидов металлов или других солей, так как образование осадка любой формы считается вредным для процесса горения. Аминокислоты, благодаря наличию основных и кислотные группы в одной молекуле способны образовывать цвиттер-ионы или двухвалентные ионы в водных растворах как через катион (NH2+), так и через карбоксильный анион (COO-).

Все эти соображения применимы к раствору, поскольку рН является параметром, характеризующим кислотные/нейтральные/щелочные растворы. Но это действительно и для случая нахождения топлива в твердой форме, а катионов металлов - в растворе или наоборот,

так как в процессе горения протекают окислительно-восстановительные реакции между компонентом в твердой форме и компонентом в растворе [46,49•,134]. Даже в этих случаях кислотность раствора играет центральную роль, поскольку кислотно-основные фрагменты на поверхности нерастворимых соединения зависят от рН в растворе.

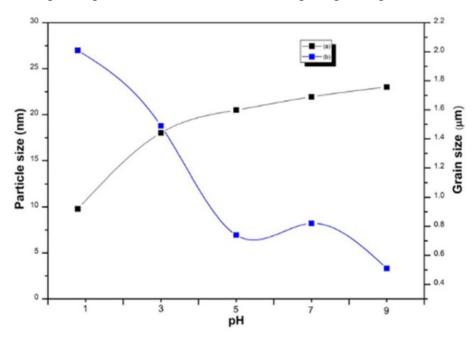


Рис. 4.2. Влияние рН на размер частиц и размер зерен феррита магния-марганца (шпинели), полученного из раствора с лимонной кислотой и добавлением аммиака.

## 5. Режим и инициирование реакции горения

В SCS существуют два основных режима инициирования: режим объемного горе- ния и режим СВС [30••,62,63,71•,114•,210,211], хотя первый из них используется гораздо чаще. Часто эти режимы горения используют для описания природы процесса горения [53,62,147•]. В режиме объемного горения вся масса горения равномерно нагревается до тех пор, пока не произойдет воспламенение [63,71•,212••]. В режиме самораспространяющегося горения инициирование обычно начинается с одного конца гелированных прекурсоров [108, 114•, 212••]. В качестве альтернативы, горение можно локально инициировать на высушенных гелях с помощью вольфрамовой проволоки с резистивным нагревом [71•] или нихромовой проволоки, соединенной с ползунком напряжения [211]. Аналогичный способ инициирования применялся при сжигании импрегнированного активного слоя (IALC), где раствор пропитывал активный слой целлюлозы, который действует как комплексообразователь, топливо и микроструктурный шаблон, способствуя процессу горения [85].

Комова и др.[108] обнаружили, что повышенную кристалличность и более высокую фазовую чистоту можно получить, проводя реакцию горения в самораспространяющемся режиме (рис. 5.1). Далее это наблюдали Manukyan et al. [71•], что этот режим горения является более контролируемым и способствует более однородной микроструктуре порошков после сжигания.

Наиболее часто используемым типом инициирования является муфельная печь [25, 42, 109]. Большим преимуществом этого типа инициирования является то, что к горящей массе применяется равномерный нагрев. Основным недостатком является то, что процесс нельзя наблюдать (если не установить специальную ИК-камеру или использовать оптический пирометр [25•,71•]). Горение в муфельной печи обычно очень бурное, теряется много порошка и печь легко загрязняется, хотя для этой цели можно использовать некоторые удобные приспособления [42] (рис. 5.2).

В большом количестве публикаций по SCS используется горячая плита под вытяжным шкафом [15••,27,40••,137•,213]. Иногда процесс горения инициируется термическим нагревом в муфельной печи непосредственно из раствора, как в работе Chen et al. [213]. В этой же работе авторы ввели ультразвуковое облучение во время нагрева в муфельной печи, чтобы уменьшить агломерацию частиц при горении. Ультразвук подтвердил однородную сотовую структуру, образовавшуюся из кавитационных пузырьков [213] (рис. 5.3).

Другим новым и многообещающим типом инициации является микроволновая печь [43,57,91,107,111,143,214]. Улучшение микроструктуры и текстуры (площадь поверхности, размер кристалла, размер зерна) и более низкое сопротивление поверхности раздела наблюдались у катодных порошков, приготовленных методом SCS с микроволновым типом инициирования [107,158]. На рис. 5.4 сопоставлены СЭМ-изображения двух порошков La-Sr-Co-Fe-O (LSCF), приготовленных традиционным инициированием в печи и микроволновым инициированием [107]. Уменьшение агломерации и более равномерное распределение по размерам были получены при микроволновом нагреве [107] (рис. 5.4). Микроволновое инициирование также имеет некоторые ограничения, такие как высокая стоимость оборудования, малый размер реактора сжигания и невозможность контролировать механизм роста частиц в процессе горения [111].

#### 6. Внешний микроструктурный шаблон

В классической процедуре SCS в качестве микроструктурного элемента выступает само топливо, хотя в литературе есть несколько примеров, когда внешний микроструктурный шаблон (ЕМТ) дополнительно добавляют в реакционную смесь [27,83,137•,215, 216,217•]. Наиболее часто используемые ЕМТ - диоксид кремния, коллоидный диоксид кремния, оксид алюминия, неорганические соли и углерод. ЭМП не полностью участвует в окислительно-восстановительной реакции при горении, хотя он может служить препятствием для волны горения (как в случае ЭМП с низкой теплопроводностью) или влиять на степени окисления катионов металлов со смешанной валентностью в полученном порошке (как и в случае ЭМП на основе углерода, который создает восстановительную среду). ЕМТ может быть либо удален после шаблонного действия [27,83,114•137•,215] или может храниться в конечном продукте в виде композита оксид металла/ЭМП или металл/ЭМП [112,216,217•]. Все шаблоны, применяемые в синтезе с жестким шаблонированием [218, 219, 220] в принципе удобно использовать в качестве внешнего шаблоны для SCS. Так же есть возможность нанести металл на носитель из высокодисперсного оксида с большой площадью поверхности путем приготовления нанокомпозита через процесс SCS in situ [189]. В этом случае, алюмооксидный носитель не поступает в горючую смесь по мере образования оксидного порошок, а вводится в виде нитрата алюминия и затем превращается в оксидную форму одновременно с прекурсором металла [189].

Поэтому для получения в SCS пористых порошков для каталитиза и электрокатализа, применяют два основных подхода: варьируют тип и количеством топлива, используя способности топлива к шаблонированию микроструктуры или добавление внешнего твердого шаблона, чтобы получить оксиды-носители с большой площадью поверхности (без травления) или высокопористые оксиды (после травления твердого темплата). Наиболее распространенными типы внешнего микроструктурного шаблона обсуждаются ниже.

#### 6.1. Кремнезем

Все топлива, описанные в разделе 2, являются мягкими шаблонами, поскольку они активно участвуют в реакции горения, оставляя после себя микроструктурные следы даже после их разложения. В этом варианте SCS классифицируется как «мягко-жесткий шаблонный подход» (SHT) или «сжигание с помощью шаблона», понятие, независимо

введенное впервые в 2014 г., Деганелло и др. [137•] и Манукян и др. [114•]. Жесткий ЭМТ подобно кремнезему вводится в горючую смесь в роли дополнительного микроструктурного шаблона, как показано на рис. 6.1.1

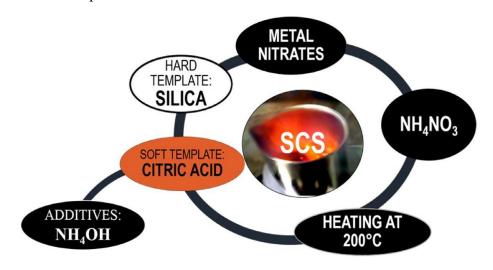


Рис. 6.1.1. Схема «мягко-жесткий шаблонный подход»

.

Сочетание мягких и жестких шаблонных стратегий очень полезно для получения высокопористых оксидов или материалов типа перовскита с большой площадью поверхности в каталитических целях. Силикагель, например, является хорошо известным твердым шаблоном. Комбинируя мягкие и твердые шаблоны, можно получить порошки с контролируемой пористостью. При этом главный мягкий шаблон должен действовать как восстановитель и организовывать гелевую сеть вокруг жесткого шаблона и катионов металлов (хелатов металлов), в то время как функция твердого шаблона заключается только в том, чтобы действовать как поглотитель катионов металлов (адсорбер катионов) и микроструктурный шаблон для получаемого порошка.

Например, используя SHT с твердым пористым кремнеземом в качестве шаблона, можно получить перовскиты с контролируемой пористостью и поверхностью до 160 м2/г [137•]. Текстурные свойства конечного материала очень сильно зависят от используемого исходного твердого шаблона [137•], как описано на рис. 6.1.3. Хотя при SHT эффективно присутствуют два микроструктурных шаблона, топливо и внешний жесткий шаблон, в методе преобладает эффект жесткого темплата [137•]. По сравнению с классическими методологиями жестких шаблонов [218, 219, 220] этот подход отличается большей простотой, эффективностью и воспроизводимостью [137•]. Среди двух описанных в литературе [114•, 137•] процедур с кремнеземными шаблонами процедура SHT занимает меньше времени и проще, поскольку позволяет избежать повторной пропитки в вакууме.

Подобно классическим методологиям жесткого шаблонирования, процедура травления необходима для удаления кремнезема перед окончательной термической обработкой с последующей фильтрацией, промывкой и сушкой [137•]. Тем не менее не весь кремний удаляется после травления, так как в процессе горения происходит сильное взаимодействие кремнезема с прекурсорами металлов и одновременно образуется значительное количество аморфных силикатов металлов [137•]. Очевидно, это может быть недостатком для всех приложений, связанных с электрохимией, хотя следует отметить, что эти силикаты несут основную ответственность за высокую пористость конечного материала, передавая большую часть пористой структуры от исходного шаблона кремнезема конечному порошку.

[137•]. По этой причине подход SHT из твердых темплатов из диоксида кремния можно считать ценной процедурой для синтеза порошков с большой площадью поверхности и пористостью, особенно для каталитических и электрокаталитических применений [27, 137•]. Еще одной особенностью подхода SHT является возможность получения мезопористых порошков с использованием темплатов с упорядоченной мезопористостью [137•], хотя при температуре прокаливания порошка выше 700 °С мезопористость обычно теряется. По тем же причинам при температуре прокаливания около 800 °С аморфные силикаты становятся кристаллическими и теряют большую часть своего пористого каркаса, что влияет на текстурные свойства конечного материала [137•]. Поэтому необходимо знать, что все эти особенности могут ограничивать химический состав перовскитов, полученных по данной методике.

Коллоидный кремнезем также можно использовать вместо твердого кремнезема, при получении методом SCS оксидов металлов с регулярной пористостью [215], т.к. коллоидный статус вынуждает горение происходить в замкнутых нанопространствах [215]. В качестве альтернативы кремнезем также может быть использован в качестве ЭМП для получения металлов, оксидов металлов или перовскитов, тонко диспергированных на инертном носителе [217•]. В этих случаях кремнезем не устраняется травлением, но действует как микроструктурный шаблон для быстрого и эффективного контроля размеров кристаллов активной фазы в однореакторном синтезе.

#### **6.2**. Углерод

Материалы на основе углерода широко используют в качестве микроструктурных шаблонов для синтеза различных наноматериалов благодаря их высокой пористости [221]. Благодаря своим электрическим, каталитическим и текстурным свойствам их часто включают в составы композитов для различных применений, например, в электроды металло-воздушных батарей, в суперконденсаторы и электрохимические датчики [222, 223]. Углерод можно рассматривать как экологически чистый шаблон, так как его легко получить из природных или отходов органических соединений с помощью SCS [93] или другими методами [11,12]. SCS в присутствии углерода можно рассматривать как моди-фикацию подхода SHT, где кремнезем заменяется углеродом в качестве внешнего жесткого темплата. Несмотря на то, что углеродный темплат не окисляется в процессе горения, он окисляется высоких температурах, при окончательной термической Следовательно, в этом случае нет необходимости в процедуре травления, поскольку углерод может быть удален во время подходящей окислительной термической обработки. Напротив, если желательны нанокомпозиты металл/углерод или оксид металла/углерод, можно выбрать термическую обработку в инертной атмосфере, избегая окисления углерода [31••]. В некоторых конкретных случаях углерод может даже выступать в качестве топлива, как, например, при использовании углеродных нанотрубок [150•].

В отличие от кремнезема, в процессе горения углерод не действуют как теплоизолятор, частично блокируя волну горения, хотя углерод не легко взаимодействует с катионами металлов. Действительно, следует отметить, что присутствие углерода благоприятствует восстановительной среде для катионов металлов [224], даже если взаимодействие с катионами металлов слабое. Углерод также может выступать в качестве шаблона микроструктуры, если он вводится в горючую смесь в качестве прекурсора углерода, при этом он особенно удобен для получения оксидов металлов с хорошей пористостью [113] или нанокомпозитов металл/углерод и оксид металла/углерод [112, 224]. Смешанное топливо из плюроновой и лимонной кислот (в соответствии с классификацией 4) также удобно для получения мезоструктурированных оксидов, как это наблюдали Lertpanyapornchai et al. для SrTiO3 [169•].

В последнее время стали использовать нанокомпозиты металл/углерод и перовскит/углерод. Нанокомпозиты получают методом SCS, как описано на рис. 6.2.1 и 6.2.2.Термическая обработка водородом полученных порошков восстанавливает оксид металла до металлических частиц, сохраняя при этом углерод [112].

Другим важным эффектом углерода является уменьшение размера кристаллов и степени агломерации перовскита [118]. В оптимизированных условиях неорганические нанокомпозиты на основе углерода также могут быть получены из любого органического топлива без дополнительной обработки [92] или с последующей термической обработкой сгоревших порошков в инертной атмосфере [224]. Эта конкретная процедура SCS, как уже указывалось, использует тот факт, что процесс горения не является полностью адиабатическим из-за рассеивания тепла в открытом стакане и объемного выделения горячих газов. При этом после сгорания остается некоторое количество углерода [78,79,103•, 147•169•], если только не используются неуглеродистые виды топлива [87]. В качестве альтернативы Хан и соавт. [48] проводили сжигание непосредственно в трубчатой печи сопротивления в инертной атмосфере (Рис. 6.2.3.). В этом случае структурообразующий эффект обусловлен исходным топливом, хотя присутствие углерода при термической обработке в инертной атмосфере играет важную роль в микроструктуре конечного материала, аналогично тому, что наблюдалось для материалов, приготовленных с использованием других методологий синтеза [7,222,223,226].

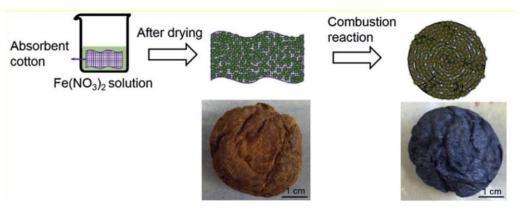


Рис. 6.2.3. Схема получение композитов Fe3O4/С методом SCS с использованием хлопка в качестве природного топлива

## 6.3. Другие неорганические шаблоны

В порошках, полученных в процессах горения, очень распространена агломерация как твердого, так и мягкого типа [103•, 159•,178,180,227]. Одной из возможных причин является собственная наноструктурная природа порошков, приготовленных данным методом [159•]. В некоторых случаях твердая агломерация может отрицательно сказаться на свойствах порошка [159, 178, 180]. Если происходит мягкая агломерация, последующая обработка в шаровой мельнице может быть полезна дляразрушения мягких агломератов [159•]. Как упоминалось в предыдущем абзаце, углерод, например, способен снижать степень агломерации [118]. Добавление неорганической соли в горючую смесь, например, NaCl или КСl можно предотвратить интенсивную агломерацию [68,96,110,228,229,230]. Как и в подходе SHT, неорганическая соль должна быть вымыта, чтобы получить жела-емый состав. Считается, что основная роль неорганической соли заключается в образова-нии корки и

удержании нанокристалла разделенным во время сжигания и термической об-работки [228]. По-видимому, неорганические соли поглощают большую часть выделяюще-гося тепла, оставляя его недоступным для кристаллизации частиц [103•].

Тонг и др. [110] получили нанокристаллы шпинели MnCr2O4 с помощью LiCl. Порошки, полученные в присутствии соли, имели кубическую форму и равномерное распределение, как показано на рис. 6.3.1.

. . . . . . .

# 6.4. Процедуры SCS in situ

Важным преимуществом SCS является возможность производить металлические катализаторы, нанесенные на монолиты или пены [33••,177••], как показано на рис. 6.4.1. В этом подходе ЭМП представляет собой монолит или пену и погружается в раствор, содержащий прекурсоры реакции горения. Например, гранулы оксида алюминия использовались в качестве подложек/микроструктурных материалов как шаблоны для синтеза катализаторов на металлическом носителе прямым сжиганием Crossom et al. [233•]. Они обнару-жили, что сильно разбавленные золи могут легко пропитывать уплотненными пористые гранулы оксида алюминия, образуя однородно диспергированные частицы Ni на носителе из оксида алюминия после самораспространяющегося воспламенения [233•]. Точно так же монолитные волокна оксида алюминия использовали Aghayan et al. в качестве подложки для оксида меди в одноступенчатом методе мокрого сжигания [101], формируя микрострук-туры ядрооболочка из мезопористого оксида алюминия и высокоориентированных нано-частиц оксида меди. Процедуры SCS in situ также успешно используют для приготовления оксидных пленок in situ, нанесенных на термочувствительные подложки для оптоэлектро-ники [51], оксидных транзисторов [52] или подложек р-типа для применений в оксидной электронике [32••, 50, 234, 235]. Кроме того, по данным Tang et al. [236], мезопористые нанотрубки, легированные оксидом церия, с высокой емкостью хранения кислорода были изготовлены с помощью SCS благодаря темплатному действию монолитов анодного оксида алюминия.

### 7. Выбор других «второстепенных» параметров

Для получения желаемого качества порошка следует также оптимизировать количество воды, время гелеобразования, размер партии, температуру пламени, число молей выделившихся газов и кинетику реакции горения. Хотя они могут показаться «второстепенными» параметрами, точный контроль над ними обеспечивает лучшее качество продукта и более высокую воспроизводимость характеристик конечных материалов.

## 7.1. Содержание воды

Вода является наиболее часто используемым растворителем для горючей смеси, хотя некоторые авторы предпочитают ацетон, этиловый спирт или этиленгликоль [50, 79, 106, 157, 206], что может быть лучшим выбором, если в качестве прекурсоров металлов исполь-зуются металлоорганические соединения [79, 106, 142] или в SCS при осаждении пленок [50, 52, 234]. Восканян и др. [237•] использовали фурфуриловый спирт как в качестве растворителя, так и в качестве горючего для приготовления катализаторов CuO/CeO2. В частности, они обнаружили, что температура воспламенения в этом случае ниже, чем в реакциях с глицином [237•]. Также было обнаружено, что органические растворители, хотя и не участвуют непосредственно в процессе синтеза, влияют на реакцию горения, когда они присутствуют в координационной сфере катионов металлов в гелевой сетке, влияя на характеристики материалов [206].

Важным параметром, которым часто пренебрегают, является начальное количество воды для растворения прекурсоров. Процесс термической дегидратации является важным

этапом и любой оставшийся избыток воды приведет к вялому горению, ухудшению фазовой чистоты и качества порошка [38]. Только в нескольких статьях в литературе обсуждалось влияние воды в SCS [210,238]. В частности, Xanthopoulou et al. [210] выяснили влияние содержания воды на свойства материалов. В частности, они заметили, что структура и свойства гидратов металлов в растворе и характеристики их разложения были строго связано с начальной концентрацией прекурсора металла (т.е. начальным количеством воды) [210]. Совсем недавно Gilabert et al. наблюдали четкую зависимость структурно-морфологических свойств порошка пигментов (Со, Ni)Cr2O4 от начальной концентрации прекурсоров металлов [238]. Эти авторы обнаружили, что образование вторичной фазы увеличилось (рис. 7.1.1) и росту зерен способствовали высокие значения начальной концентрации исходного раствора [238].

Другие авторы пытались избежать использования воды в SCS, используя методологии приближающиеся к твердофазному синтезу горения [94,120,202]. В работе Hwang et al. [97, 202] сухой маршрут используется для получения нанопорошков CeO2 из мочевины в качестве топлива и церий-аммиачной селитры в качестве удобного прекурсора церия и окислителя. Рингеде и др. [94] для получения никелевых керметов также применяли синтез сухим горением. Они воспользовались тем, что нитраты гигроскопичны и могут плавиться при низкой температуре, благоприятствуя смешиванию компонентов. Поэтому даже при «отсутствии» воды перед самовоспламенением всегда образуется гель или своего рода расплав. Другим примером в литературе, где используются расплавленные прекурсоры, является работа Chen et al. [95]. Эти авторы использовали прекурсоры ацетатов Li и Mn, плавящиеся при 100 °C, для синтеза LiMn2O4 [95].

Следует напомнить, что растворение всех прекурсоров не всегда строго необходимо при SCS [46,49•,134], в частности при использовании нерастворимых видов топлива: целлюлозы, хлопка [46,134]. углеродных нанотрубок, в так называемом «синтезе многофазного горения» [150•]. Также предложены и нерастворимые источники катионов металлов [49•]. При этом взаимодействия между составляющими горючей смеси в присутствии нерастворимых компонентов, очевидно, изменяются: определяющими стадиями синтеза становятся адсорбция на поверхности нерастворимых компонентов и характер перемешивания смеси.

# 7.2. Условия гелеобразования

Образование геля является центральным этапом SCS, который является процессом горения геля (ксерогеля). В принципе любого разделения фаз следует избегать в процессе термической дегидратации золя. Сформированный должным образом гель поддерживает полное смешение топлива и окислителя, что необходимо для процесса горения. Что касается условий гелеобразования, все соображения, которые применимы к методологиям приготовления золь-гель, могут быть непосредственно перенесены на SCS [12]. В связи с этим следует напомнить некоторые общие правила:

- i) Начальный рН горючей смеси сильно влияет на способность смеси к гелеобразованию, особенно при низких значениях рН, препятствующих образованию комплексов между топливом и катионами металлов [19•, 239]. Ким и др. [209] установили, что необходимо 24 ч старения золя для достижения надлежащей вязкости золя при образовании желаемых кристаллов апатита.
- (ii) Время гелеобразования (старение золя) и изменение pH сопутствующие явления. Установлено, что процесс гелеобразования можно контролировать, измеряя pH во время испарения растворителя и что pH раствора снижается в процессе гелеобразования [79,240] (рис. 7.2.1). Это связано с прогрессирующим формированием связи между катионами металлов и кислородными фрагментами других гидролизованных прекурсоров, которые

высвобождают ионы H+, увеличивая тем самым кислотность раствора [79,209,240]. Это также объясняет, почему добавление аммиака ускоряет гелеобразование [209]. Время гелеобразования влияет на некоторые свойства порошка. Лю и др. [240], установили, что длительное термическое старение золя препятствует образованию чистого апатита.

- (iii) Температура гелеобразования. Гелеобразование является эндотермическим процессом. Следовательно, при повышении температуры гелеобразование происходит быстрее [79,240]. Манукян и др. [71•] подвергли гель термическому старению в течение 24 ч при различных температурах от 30°C до 120°C. Они установили, что при повышении температуры старения максимальная температура горения увеличивается [71•].
- (iv) Старение геля. Влияние старения геля (время, в течение которого гель остается стареть после его образования) на процесс горения и свойства порошка редко упоминаются в исследованиях, связанных с SCS [79,156•]. Из общего знания о золь-гель процессах [12], можно утверждать, что старение геля оказывает некоторое влияние на организацию прекурсоров в гелевой сетке и, следовательно, на конечный материал. Эсмаили и др. [156•] обнаружили, что после 20-минутного старения геля при комнатной температуре, происходит уменьшение площади поверхности конечного порошка. Ван и др. [79] наблюдали, что длительное время старения геля увеличивает температуру воспламенения. Поэтому рекомендуется использовать одно и то же время старения геля при использовании двух материалов для которых сопоставляются процессы SCS или для воспроизводимости партий.

#### 7.3. Химический состав

Химический состав сильно влияет на процесс горения и выбор других параметров SCS [125]. Например, установлено, что катионы переходных металлов вызывают воспла-менение при более низких температурах и способствуют более интенсивному горению, чем катионы щелочных и щелочноземельных металлов (рис. 7.3.1) [38]. Даже среди элементов переходных металлов существуют очевидные различия, как это было обнаружено Страйкером и др. [100]. путем сравнения процесса горения и свойств материалов LaFeO3 и LaMnO3, приготовленных методом SCS из двух разных видов топлива. По-видимому, разница температур горения прекурсоров металлов с топливом в многокомпонентных смесях изменяет эффективное соотношение восстановителей и окислителей, влияя на процесс горения [100]. Другой пример, изображенный на рис. 7.3.2, показывает случай шпинели Си-Cr-O, полученной SCS из мочевины при различных концентрациях нитрата меди [241]. Помимо типа и количества топлива, на интенсивность процесса горения влиял химический состав [241]. На температуру воспламенения также влияет химический состав смеси [38, 237•]. Возможная причина - более прочная связь между оксидами переходных металлов и топливом [38]: в зависимости от химического состава в горючей смеси присут-ствуют более сильные или более слабые взаимодействия металла с топливом, что приводит к более сильной или более слабой окислительно-восстановительной реакции между горю-чим и окислителем [38]. В качестве альтернативы может быть так, что во время полимери-зации возникает каталитический эффект некоторых конкретных катионов и горение, как это наблюдали Восканян и др. в случае использования фурфурилового спирта в качестве топлива [237•]. Важные различия существуют в особенностях процесса горения при получении порошков перовскитов с различными катионами металлов в позиции В, из-за разной окислительно-восстановительной активности участвующих катионов металлов [15••].

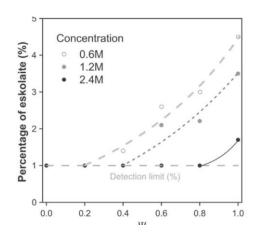


Рис. 7.1.1. Массовая доля вторичной фазы эсколаита в зависимости от химического состава, Ψ , пигментов Co1-ΨNiΨCr2O4 (0≤Ψ≤1), полученных методом СКС мочевиной и влияние исходной концентрации прекурсора металла

## 7.4. Лабораторное оборудование

Правильный выбор лабораторного оборудования важен для повышения эффективности синтеза, а также безопасности и охраны окружающей среды [15••,25•,33••,42,97,98, 115, 188, 214,242,243•]. Например, чрезмерная интенсивность процесса вредна для экспериментатора и в то же время может привести к слишком большому рассеиванию порошкообразного продукта в окружающей среде с соответствующими экологическими последствиями и снижением выхода (см. раздел 9). В связи с этим выбор стакана для сжигания очень важен, так как форма стакана влияет на интенсивность горения [15••]. Следует также учитывать, что геометрия стакана может даже препятствовать процессу горения [25•].

Базовая установка обычно очень проста и включает в себя сосуд для испарения/ сжигания (обычно стеклянный или фарфоровый), мешалку (обычно магнитную), систему нагрева (обычно плитка с контролем температуры) и систему инициирования (обычно плитка или муфельная печь). Тем не менее, установка может сильно различаться в зависимости от типа продукта, который необходимо получить, и от типа контроля процесса горения [97,98,214,243•]. Например, могут использоваться термопары для регистрации температурно-временных профилей [97,98]. Иногда используют систему сбора и анализа газа [214, 243•]. Предложена также специальная установка для комбинированного синтеза в реакциях горения растворов [242]. Иногда камера сгорания может быть полузакрыта, если для получения порошков с катионами металлов в восстановленной степени окисления требуется безвоздушная атмосфера [115, 188, 243•]. Для процедур SCS in situ требуется другая установка, поскольку в этом случае необходим аппарат для пропитки монолита раствором прекурсоров [33••, 177••]. Масштабирование и промышленные процессы SCS могут потребовать специальной установки для непрерывного производства [85].

Стакан из нержавеющей стали обычно предпочтительнее из-за его механической прочности (рис. 7.4.1) [15••], хотя также используются фарфоровые тигли [97, 98], стеклянные стаканы/колбы или кварцевые стаканы [42, 214] (рис. 5.2). Стекло дешево, ему легко придать нужную форму, оно прозрачно и позволяет следить за процессом горения. Основные недостатки стеклообразных реакторов синтеза горения заключаются в том, что они могут быть легко разрушены тепловым ударом, а примеси кремния могут выделяться из стекла при высоких температурах, достигаемых в процессе горения. Керамические стаканы неудобны для интенсивных процессов, но они могут быть правильным выбором в случае менее

интенсивного горения [15••]. Размер стакана определяется конечным количеством продукта, получаемого за одну загрузку, и увеличивается с увеличением интенсивности горения. Вообще говоря, стакан объемом 3 л может быть использован для производства 2–5 г продукта, в зависимости от типа и интенсивности процесса горения.

## 8. Воспроизводимость и масштабирование

Часто воспроизводимость методологии подготовки является критическим аспектом, особенно для больших количества порошка. SCS - это воспроизводимая и масштабируемая методология, если все важные параметры и их влияние на материалы свойства должным образом идентифицируются и контролируются. Например, одним из наиболее важных параметров, подлежащих контролю, является отношение массы горения к размеру стакана для сжигания, которое должно поддерживаться постоянным от партии к партии, чтобы обеспечить воспроизводимость процесса сжигания. На самом деле процесс горения является квазиадиабатическим в том смысле, что он стремится к адиабатическому в той мере, в какой реакция горения протекает достаточно быстро по отношению к рассеянию (или диссипации) тепла с окружающей средой (стакан, воздух) [30]. •,147•]. Кроме того, при сгорании выделяется много горячих газов, облегчая теплообмен с окружающей средой [30••,147•]. Следовательно, процесс горения далеко не адиабатический, если либо реакция слишком медленная, либо рассеивание (диссипация) тепла слишком быстрое и объемное. При этих предпосылках для полного сгорания масса горения не должна быть слишком малой по сравнению с размером стакана для сжигания, в противном случае адиабатический характер процесса не будет достигнут, а слишком большое рассеяние тепла вызывает задержку или даже блокировку горения.

К сожалению, лишь немногие работы посвящены экспериментам по воспроизводимости SCS [98, 244, 245, 246], хотя она является фундаментальной проблемой для любого промышленного применения. В частности, Gilbert et al. для шпинелевых пигментов наблюдали, что воспроизводимость в целом была хорошей, хотя кристалличность пигментов явно различалась в зависимости от партии к партии в конкретном диапазоне составов (рис. 8.1). Любую изменчивость кристалличности пигментов авторы связывают с быстрой кинетикой реакции горения, препятствующей достижению шпинелями своей равновесной структуры [244•]. Авторы предположили, что, возможно, некоторые из соответствующих параметров не поддерживались строго постоянными от партии к партии [244•]. При точном контроле всех параметров синтеза обеспечивается воспроизводимость СКС. В частности, в случае топлива, полученного из отходов (Класс 2 типа топлива) и прекурсоров металлов, полученных из отходов (класс В прекурсоров металлов типа), воспроизводимость свойств материалов строго связана с воспроизводимостью состава исходных отходов, и это может представлять собой ограничение, если только каждая партия исходных материалов, полученных из отходов, не будет тщательно характеризована.

Воспроизводимость часто связана с масштабируемостью, поэтому промышленное производство большого количества порошка требует испытаний на воспроизводимость , чтобы организовать производство высокого уровня [245,246].

Среднее количество порошка, которое может быть приготовлено с помощью SCS в 1 -3-литровом химический стакане варьируется от 1 до 5 граммов на партию [46, 47, 123•, 170], хотя максимальное количество на партию сильно зависит от выбора других пара-метров синтеза, влияющих на интенсивность процесса горения, таких как химический состав, тип топлива, количество топлива, тип/размер стакана для сжигания. Для большего количества порошка, некоторые параметры и процедуры SCS должны быть откоррек-тированы. Для приготовления партий по 20–500 г порошков используют стаканы для сжигания большего размера и/или специальные процедуры масштабирования [60a••, 215, 89, 247•, 202, 98, 245, 246, 183]. Например, Мукасян и др. изобрели специальный аппарат [60a••,89,247•] для

непрерывного производства нанопорошков с большой площадью поверхности путем сжигания пропитанного активного слоя (рис. 8.2). Хван и др. [98, 183, 202] предложили метод сухого сжигания для приготовления 25–100 г порошка на загрузку. Гаггеро и др. [119] предложили основанный на сжигании процесс масштабирования в конфигурации с непрерывной подачей для преобразования сотен граммов асбесто-содержащих отходов в инертные абразивные/огнеупорные материалы.

# 9. Меры предосторожности и ограничения

Процесс сжигания прост и эффективен, хотя при выполнении процесса необходимо принимать некоторые меры предосторожности либо по соображениям безопасности, либо из-за внутренних ограничений этой методологии.

- (i) Знание параметров. Должна быть собрана полная информация о топливе и его поведении. Первоначально проводят реакции с небольшим количеством материала для понимания поведения топлива, окислителей и других параметров синтеза, чтобы установить синтезструктуру-отношения свойств, которые необходимы для подготовки воспроизводимые и высокоэффективные материалы. Особое внимание следует уделить механизму возгорания, обращая внимание на характеристики выхода газа и превращения массы горения при синтезе с помощью дополнительных приемов, предложенных Нерсисян и др. [32••]. Это может быть очень полезно и по соображениям безопасности.
- (ii) Вопросы безопасности. Процесс горения является самопроизвольным и энергичным и необходимо тщательно учитывать вопросы безопасности [63]. Большое количество тепла выделяется за очень короткое время. Необходимо предусмотреть безопасную вентиляцию газообразных продуктов, чтобы избежать какого-либо ущерба для экспериментатора. Процесс сжигания следует проводить в широкогорлых аппаратах, большого объема. Как правило, контейнер с узким горлом может привести к взрыву при выделении большого объема газообразных продуктов. Тем не менее Ван и соавт. недавно предложил безвоздушную установку для получения Fe3O4 методом SCS в стакане с перфорированной резиновой заглушкой, [188] (рис. 9.1). Еще одна полузакрытая система была предложена Дешпанде и др. [115] (рис. 9.2), что позволяет проводить эксперименты в атмосфере воздуха, аргона или кислорода. Другие закрытые и полузакрытые установки описаны в [87, 243•].Энергичный процесс SCS также может реализовать в наборе микрореакторов системы для комбинированного синтеза [242].

Еще одним недостатком является возможное выделение вредных газов, таких как NOx и CO, образующихся в результате неполного сгорания [32••,33••,60а••,90•,177••]. Поэтому при выборе топлива, его типа и количества, вопросы безопасности и охраны окружающей среды должны быть тщательно учтены. Стехиометрические значения Ф и виды топлива, способствующие быстрому и полному сгоранию, обычно рекомендуются. Если процесс горения слишком бурный при стехиометрических значениях Ф, исполь-зование смешанного топлива может стать хорошим выбором, т.к. вторичное топливо помогает контролировать интенсивность процесса сгорания [170]. Процессы сжигания в промышленных масштабах требуют использования реакторов для снижения выбросов оксидов азота [33••,177••]. В целом, высокая степень контроля процесса выбором парамет-ров, связанных с топливом, позволяет соблюти все необходимые меры безопасности даже в реакциях масштабирования и массового горения.

По сути, самоподдерживающийся процесс тлеющего горения — аналогичный к процессу горения, протекающему в SCS — применяется как безопасная и эффективная альтернатива сжиганию твердых или жидких отходов путем помещения отходов в пористую матрицу для обеспечения высокой площади поверхности для тепло- и массопереноса [248].

- (iii) Реакционная способность и чувствительность порошка. Синтезированные сжиганием порошки очень реакционноспособны из-за их большой площади поверхности. Правильно хранить их в эксикаторах, чтобы избежать любого воздействия атмосферных газов (например, образование карбонатов из-за воздействия атмосферного углекислого газа) и влаги.
- (iv) Выход продукции. Основным недостатком SCS является то, что часть порошка теряется из-за выделения газов в процессе горения или из-за образование «суфле» из порошка, выходящего при горении из химического стакана, как, например, это часто происходит, когда сахароза используется в качестве топлива [41] (рис. 9.3). Примерно до 20 масс. % от расчетного количества часто теряется при сгорании из-за большого количества газа, выделяющегося за несколько секунд, хотя количество теряемого порошка зависит от интенсивности процесса и, в свою очередь, от химического состава порошка, типа топлива /количество, пропорции массы горения к стакану для сжигания, типа стакана, режима и типа воспламенения [15••,123•]. Это неудобство можно частично преодолеть, используя специальные реакторы для сжигания [49•] или закрепляя защитную решетку над стаканом для сжигания [27, 103•, 191], хотя эти решения неприменимы в случае бурного газовыделения. В качестве альтернативы можно использовать полузакрытую систему (см. также пункт (ii)), с двойным преимуществом предотвращения выброса порошка и возможностью сбора и исследования выделяющихся газов (рис. 9.2).
- (v) Важность контроля параметров. Высокая универсальность SCS обусловлена в основном большим количеством изменяемых параметров. Если некоторые из них не контролировать (из-за отсутствия знания или из-за других обстоятельств), воспроизводимость не будет полностью обеспечена. Поэтому следует принять принимая во внимание, что SCS является мощной методологией только тогда, когда все соответствующие пара-метры синтеза контролируются, и их влияние на свойства материалов хорошо известно.
- (vi) Наличие углеродистых остатков. Различное процентное содержание остаточного углерода часто присутствует в сгоревших порошках, приготовленных с помощью SCS [78, 79, 103•, 147•], если только топливо не содержит атомы углерода, как, например, гидразин [87]. Количество остаточного углерода существенно зависит от типа топлива и количества, хотя это может быть связано и с другими факторами, такими как, например, геометрия/тип стакана, количество получаемого порошка, наличием внешних шаблонов. Так наличие углерода или углеросодержащих остатков в перовскитах LaFeO3 обнаружено и в прокаленных порошках, когда лимонная кислота использовалась в качестве топлива [129, 249] или при использовании в качестве топлива сложного полимера, полученного из отходов [40••]. Установлено, что наличие остаточного углерода в LaFeO3 оказывает очевидное влияние на его диэлектрические и резистивные характеристики [129]. Такие примеси могут быть ответственны за изменение поверхностного заряда перовскита, способствуя взаимодействию с некоторыми специфическими органическими субстратами сточных вод [40••].

Если получают нанокомпозиты металл-углерод и оксид металла/углерод (см. раздел 6.2), наличие остаточного углерода не является проблемой. Из литературы видно, что тип и количество таких остатоков зависит от типа топлива и температуры прокаливания [40••, 129, 249]. Если остаточный углерод представляет собой проблему, прокаленный порошок можно частично или полностью очистить ультразвуковой обработкой с последующей сушкой [40••].

### 10. Выводы и перспективы

Синтез в реакциях сжигания из растворов - старая концепция, хотя со временем она развивается, становясь предпочтительной методологией по всем экологическим и энергетическим вопросам. Его отличительные черты резюмированы на рис. 10.2 и

обсуждаются ниже. Минимальное количество воды необходимо для образования гелевой сетки, существенное требование для однородного расположения сетки катионов металлов, хотя присутствие некоторых нерастворимых компонентов также допустимо в SCS. Нерастворимые прекурсоры взаимодействуют с другими растворимыми компонентами за счет поверхностной адсорбции. Осознание этого аспекта расширяет применимость SCS к другим природным и полученным из отходов органическим и неорганическим прекур-сорам. Методики SCS, предложенные в литературе, ограниченны только количеством различных материалов, которые могут быть получены с помощью этой методологии, от наноструктурированных простых оксидов до сложных нанокомпозитов. Также были разработаны специальные процедуры масштабирования для промышленного производства продуктов SCS, подчеркивающие высокую степень контроля, которую эта методология обеспечивает для конечного материала.

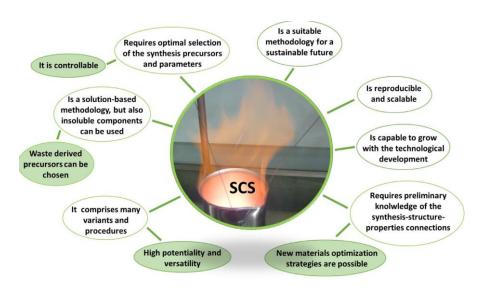


Рис.10.1. Отличительные черты SCS

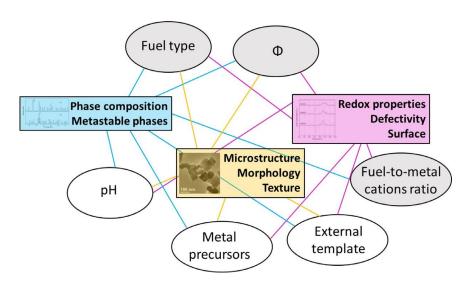


Рис.10.2. Шесть наиболее важных параметров SCS, влияющих на соответствующие свойства материалов.

Выбор параметров СКС зависит от различных факторов: типа и количества топлива, типа прекурсоров металлов, химического состав и т. д., все это влияет на конечные свойства порошка. Более того, при выборе параметров синтеза также возможен устойчивый выбор, который всегда следует учитывать. Были предложены новые множественные классификации как для топлив, так и для катионов металлов, помогающие правильно выбрать тип топлива и прекурсоров катионов металлов и зафиксировать своего рода фоторобот топлива или топливной смеси. Выбор параметров SCS — это не простой, а многоплановый выбор в соответствии с многочисленными аспектами, которые необходимо учитывать, и многочисленными возможностями, предлагаемыми химику и материаловеду. Особо следует напомнить, что горючее играет решающую роль в свойствах порошка, которые строго связаны с характеристиками и количеством горючего. Химический состав конечного материала также следует учитывать при выборе параметров SCS, особенно в отношении температуры образования желаемой фазы, наличия катионов смешанной валентности и степени взаимодействия конкретных катионов металлов с горючей смесью.

Детальное знание основных параметров SCS и их тщательный контроль имеют первостепенное значение, обеспечивая лучшее качество товара. Особенно наиболее важными параметрами СКС, которые необходимо контролировать при синтезе, являются тип топлива, количество топлива (Ф и соотношение топлива и катионов металла), рН, тип прекурсоров металлов, внешний темплат. Как показано на рис. 10.2, свойствами материалов, которыми можно управлять с помощью этих основных параметров являются фазовый состав, образование метастабильных фаз, микроструктура, морфология, текстура, окислительновосстановительные свойства, дефектность, поверхность и т. д. Топливо и параметры, связанные с топливом, влияют на все свойства материалов и должны контролироваться с высокой точностью (рис. 10.2, параметры серого цвета). Еще одно интересное наблюдение заключается в том, что почти все параметры способны влиять на микроструктурноморфологические и текстурные свойства (рис. 10.1, оранжевые связи), что дает широкий диапазон оптимизации этих очень важных свойств. Без тщательного и подробного знания параметров, влияющих на свойства продуктов, количество параметров SCS и их влияние на свойства конечных материалов могут стать препятствием для воспроизводимости синтеза.

Таким образом, SCS можно успешно использовать как устойчивый синтез для получения различных прекурсоров и материалов. Эта методология подготовки способна развиваться вместе с технологиями и разработками, и ожидается, что она будет продолжать развиваться в будущем благодаря новым подходам и стратегиям подготовки материалов. Еще одним преимуществом этой методологии является химия материалов будущего, которая уже является — и будет становиться все более и более — устойчивой трансформацией отходов и природных прекурсоров в ценные продукты.

Традиционные методы синтеза на основе растворов, такие как методы осаждения, соосаждения и золь-гель, являются лишь частью SCS, которая, по сути, представляет собой сложную методологию, которая очень хорошо связывает многие различные аспекты синтеза материалов, в том числе относящиеся к традиционным методам приготовления. Кроме того, SCS дает возможность связать исследования с промышленностью, исследо-вания с технологическим развитием, исследования с устойчивым обществом. Наконец, возвращаясь к началу истории, SCS включает в себя все вместе слова, упомянутые в разделе «Введение», такие как «устойчивое развитие», «зеленый», «экологичность», «экологические преимущества», «энергосбережение», «возобновляемая», «экономика замкнутого цикла», «эффективность», и, по-видимому, ее универсальность и потенциал ограничены только творчеством ученых, которые ее используют.

### References

- [1] R.A. Sheldon, The E factor 25 years on: the rise of green chemistry and sustainability, Green Chem. 19 (2017) 18–43.
- [2] D. Welch, M. Keller, G. Mandich, Imagined futures of everyday life in the circular economy, Interactions 24 (2017) 46–51.
- [3] P. Ghisellini, C. Cialani, S. Ulgiati, A review on circular economy: the expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems, J. Clean. Prod. 114 (2016) 11–32.
- [4] R.A. Sheldon, Green chemistry and resource efficiency: towards a green economy, Green Chem. 18 (2016) 3180–3183.
- [5] V.R. Stahel, Circular economy, Nature (comment) 531 (2016) 435–438.
- [6] J. Yan, G. Wu, L. Li, A. Yu, X. Sun, N. Guan, Synthesis of uniform TiO2 nanoparticles with egg albumen proteins as novel biotemplate, J. Nanosci. Nanotech. 10 (2010) 5767–5775.
- [7] S.Y. Sawant, S. Senthilkumar, R.S. Somani, M.H. Cho, H.C. Bajaj, Eco-friendly, green and sustainable endo-templated in-situ synthesis of MgO-incorporated carbon from sea salt: an efficient heterogeneous base catalyst, Mater. Lett. 187 (2017) 72–75.
- [8] M.L. Foresti, A. Vázquez, B. Boury, Applications of bacterial cellulose as precursor of carbon and composites with metal oxide, metal sulfide and metal nanoparticles: a review of recent advances, Carbohydr. Polym. 157 (2017) 447–467.
- [9] H. Birol, C.R. Rambo, M. Guiotoku, D. Hotza, Preparation of ceramic nanoparticles via cellulose assisted glycine nitrate process: a review, RSC Adv. 3 (2013) 2873.
- [10] S. Azizi, R. Mohamad, M. Mahdavi Shahri, Green microwave-assisted combustion synthesis of zinc oxide nanoparticles with citrullus colocynthis (L. Schrad: characterization and biomedical applications, Molecules 22 (2017) 301–313.
- [11] J. Deng, Y. You, V. Sahajwalla, R.K. Joshi, Transforming waste into carbon-based nanomaterials, Carbon 96 (2016) 105–115.
- [12] R. Kumar, R.K. Singh, D.P. Singh, Natural and waste hydrocarbon precursors for the synthesis of carbon based nanomaterials: graphene and CNTs, Renew. Sustain. Energy Rev. 58 (2016) 976–1006.
- [13] J.L. Goldfarb, G. Dou, M. Salari, M.W. Grinstaff, Biomass-based fuels and activated carbon electrode materials: an integrated approach to green energy systems, ACS

- Sustain. Chem. Eng. 5 (2017) 3046–3054.
- [14••] P. Connett, The Zero Waste Solution, Chelsea Green (2013).
- [15••] F. Deganello, G. Marcì, G. Deganello, Citrate-nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: a systematic approach, J. European Ceram. Soc. 29 (2009) 439–450.
- [16] Z. Cao, M. Qin, B. Jia, Y. Gu, P. Chen, A.A. Volinsky, X. Qu, One pot solution combustion synthesis of highly mesoporous hematite for photocatalysis, Ceram. Int. 41 (2015) 2806–2812.
- [17] C. Zhu, A. Nobuta, I. Nakatsugawa, T. Akiyama, Solution combustion synthesis of LaMO3 (M=Fe, Co, Mn) perovskite nanoparticles and the measurement of their electrocatalytic properties for air cathode, Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 13238–13248.
- [18] E. Magnone, M. Miyayama, E. Traversa, Synthesis and thermal analysis of the strontium and iron-doped lanthanum cobaltite nano-powder precursors, J. Ceram. Soc. Jpn. 115 (2007) 402–408.
- [19•] B. Pourgolmohammad, S.M. Masoudpanah, M.R. Aboutalebi, Effect of starting solution acidity on the characteristics of CoFe powders prepared by solution combustion synthesis, J. Magn. Magn. Mater. 424 (2017) 352–358.
- [20] R.A. Adams, V.G. Pol, A. Varma, Tailored solution combustion synthesis of high performance ZnCo2O4 anode materials for lithium-ion batteries, Ind. Eng. Chem. Res. 56 (2017) 7173–7183.
- [21••] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepp, The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis, Mater. Horiz. 3 (2016) 91–112.
- [22] A. Feinle, M.S. Elsaesser, N. Hüsing, Sol–gel synthesis of monolithic materials with hierarchical porosity, Chem. Soc. Rev. 45 (2016) 3377–3399.
- [23] L. Dimesso, Pechini processes: an alternate approach of the sol-gel method, preparation, properties, and applications, in: L. Klein, M. Aparicio, A. Jitianu (Eds.),
- Handbook of Sol-Gel Science and Technology, Springer International Publishing Switzerland, 2016.
- [24•] S.R. Jain, K.C. Adiga, V.R. Pai Verneker, A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures, Combust. Flame 40 (1981) 71–79.
- [25•] J.J. Kingsley, K.C Patil, A novel combustion process for the synthesis of fine

particle α-alumina and related oxide materials, Mater. Lett. 6 (1988) 427–432.

- [26] Y. Zhang, G.C. Stangle, Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process, J. Mater. Res. 9 (1994) 1997–2004.
- [27] R. Ghose, H.T. Hwang, A. Varma, Oxidative coupling of methane using catalysts synthesized by solution combustion method, Appl. Catal. A: Gen. 452 (2013) 147–154.
- [28•] W. Wen, J.-M. Wu, Nanomaterials via solution combustion synthesis: a step nearer to controllability, RSC Adv. 4 (2014) 58090–58100.
- [29••] S.L. González-Cortés, F.E. Imbert, Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS), Appl. Cat. A 452 (2013) 117–131.
- [30••] A. Varma, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, K.V. Manukyan, Solution combustion synthesis of nanoscale materials, Chem. Rev. 116 (2016) 14493–14586.
- [31••] F. Li, J. Ran, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Solution combustion synthesis of metal oxide Fig. 10.2. The six most important SCS parameters affecting the relevant properties of materials for energy and environmental applications.
- F. Deganello, A.K. Tyagi Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 64 (2018) 23–61

57

nanomaterials for energy storage and conversion, Nanoscale 7 (2015) 17590–17610.

- [32••] H.H. Nersisyan, J.H. Lee, J.-R. Ding, K.-S. Kim, K.V. Manukyan, A.S. Mukasyan, Combustion synthesis of zero-, one-, two- and three-dimensional nanostructures: current trends and future perspectives, Progr. Energy Combust. Sci. 63 (2017) 79–118.
- [33••] S. Specchia, G. Ercolino, S. Karimi, C. Italiano, A. Vita, Solution combustion synthesis for the preparation of structured catalysts: a mini-review on process intensification for energy applications and pollution control, Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 26 (2017) 166–186.
- [34••] K. Rajeshwar, N.R. de Tacconi, Solution combustion synthesis of oxide semiconductors for solar energy conversion and environmental remediation, Chem.

Soc. Rev. 38 (2009) 1984–1998.

[35] Chapter 15, P. Bera, S.T. Aruna, Solution combustion synthesis, characterization, and catalytic properties of oxide materials, Chapter 15, in: Bert Sels, Marcel Van

- de Voorde (Eds.), Nanotechnology in Catalysis: Applications in the Chemical Industry, Energy Development, and Environment Protection, First Edition, Wiley, 2017.
- [36] S.S. Manoharan, N.R.S. Kumar, K.C. Patil, Preparation of fine particle chromites: a combustion approach, Mat. Res. Bull. 25 (1990) 731–738.
- [37] S.S. Manoharan, K.C. Patil, Combustion synthesis of metal chromite powders, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 1012–1015.
- [38] J.J. Kingsley, L.R. Pederson, Combustion synthesis of perovskite LnCrO3 powders using ammonium dichromate, Mater. Lett. 18 (1993) 89–96.
- [39] S. Bhaduri, S.B. Bhaduri, E. Zhou, Auto ignition synthesis and consolidation of Al2O3–ZrO2 nano/nano composite powders, J. Mater. Res. 13 (1998) 156–165.
- [40••] F. Deganello, M.L. Tummino, C. Calabrese, M.L. Testa, P. Avetta, D. Fabbri, A. Bianco Prevot, E. Montoneri, G. Magnacca, A new, sustainable LaFeO3 material prepared from biowaste-sourced soluble substances, New J. Chem. 39 (2015) 877–885.
- [41] S.K. Chawla, P. Kaur, R.K. Mudsainiyan, S.S. Meena, S.M. Yusuf, Effect of fuel on the synthesis, structural, and magnetic properties of M-Type hexagonal SrFe12O19 nanoparticles, J. Supercond. Nov. Magn. 28 (2015) 1589–1599.
- [42] J. Gilabert, M.D. Palacios V. Sanz, S. Mestre, Fuel effect on solution combustion synthesis of Co(Cr,Al)2O4 pigments, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 56 (2017) 215–225.
- [43] H. Ajamein, M. Haghighi, S. Alaei, S. Minaei, Ammonium nitrate-enhanced microwave solution combustion fabrication of CuO/ZnO/Al2O3 nanocatalyst for fuel cell grade hydrogen supply, Microporous Mesoporous Mater. 245 (2017) 82–93.
- [44] N.S. Pavithra, K. Lingaraju, G.K. Raghu, G. Nagaraju, Citrus maxima(Pomelo) juice mediated eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles: applications to photocatalytic, electrochemical sensor and antibacterial activities, Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectroscopy 185 (2017) 11–19.
- [45] T. Lazarova, M. Georgieva, D. Tzankov, D. Voykova, L. Aleksandrov,
- Z. Cherkezova-Zheleva, D. Kovacheva, Influence of the type of fuel used for the solution combustion synthesis on the structure, morphology and magnetic properties of nanosized NiFe2O4, J. Alloys Comp. 700 (2017) 272–283.
- [46] A. Ashok, A. Kumar, R.R. Bhosale, M.A.H. Saleh, U.K. Ghosh, M. Al-Marri,

- F.A. Almomani, M.M. Khader, F. Tarlochan, Cobalt oxide nanopowder synthesis using cellulose assisted combustion technique, Ceram. Int. 42 (2016) 12771–12777.
- [47] A. Ashok, A. Kumar, R.R. Bhosale, M. Ali, H. Saleh, L.J.P. van den Broeke, Cellulose assisted combustion synthesis of porous Cu–Ni nanopowders, RSC Adv. 5 (2015) 2870–28712.
- [48] C.-G. Han, N. Sheng, C. Zhu, T. Akiyama, Cotton-assisted combustion synthesis of Fe3O4/C composites as excellent anode materials for lithium-ion batteries, Mater. Tod. Energy 5 (2017) 187–195.
- [49•] O. Burgos-Montes, R. Moreno, M.T. Colomer, J.C. Farinas, Influence of combustion aids on suspension combustion synthesis of mullite powders, J. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006) 3365–3372.
- [50] R. Branquinho, A. Santa, E. Carlos, D. Salgueiro, P. Barquinha, R. Martins, E. Fortunato, Solution combustion synthesis: applications in oxide electronics, in: Konstantinos G. Kyprianidis, Jan Skvaril (Eds.), Developments in Combustion Technology (Chapter 15), 2016.
- [51] E.A. Cochran, R.H. Mansergh, D.-H. Park, D.A. Keszler, M.G. Kast, L.J. Enman, D.W. Johnson, C.K. Perkins, S.W. Boettcher, Role of combustion chemistry in lowtemperature deposition of metal oxide thin films from solution, Chem. Mater. 29 (2017) 9480–9488.
- [52] B. Wang, M.J. Bedzyk, L. Zeng, W. Huang, T.J. Marks, F.S. Melkonyan, A. Facchetti, W.C. Sheets, L. Chi, Carbohydrate-assisted combustion synthesis to realize high performance oxide transistors, J. Am. Chem. Soc. 138 (2016) 7067–7074.
- [53] A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, S. Thippa, R. Aruna, Combustion synthesis in nanostructured
- reactive systems, Adv. Powder Technol. 26 (2015) 954–976.
- [54••] F. Deganello, Nanomaterials for environmental and energy applications prepared by solution combustion based-methodologies: role of the fuel, Mater. Tod: Proc. 4 (2017) 5507–5516.
- [55] L. Ge, W. Zhou, R. Ran, Z. Shao, S. Liu, Facile autocombustion synthesis of La0.6Sr0.4Co0.2Fe0.8O3–δ (LSCF) perovskite via a modified complexing sol–gel process with NH4NO3 as combustion aid, J. Alloys Comp. 450 (2008) 338–347.

- [56] J. Tsay, T. Fang, Effects of molar ratio of citric acid to cations and of pH value on the formation and thermal-decomposition behavior of barium titanium citrate, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 1409–1415.
- [57] C. Ding, W. Yin, L. Cao, Y. Zeng, Synthesis of manganese–zinc ferrite nanopowders prepared by a microwave-assisted auto-combustion method: Influence of sol–gel chemistry on microstructure, Mater. Sci. Semicond. Process. 23 (2014) 50–57.
- [58] D. Walsh, L. Arcelli, T. Ikoma, J. Tanaka, S. Mann, Dextran templating for the synthesis of metallic and metal oxide sponges, Nat. Mater. 2 (2003) 386–390.
- [59••] K. Morsi, The diversity of combustion synthesis processing: a review, J. Mater. Sci. 47 (2012) 68–92.
- [60••](a) S.T. Aruna, A.S. Mukasyan, Combustion synthesis and nanomaterials, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 12 (2008) 44–50.
- [60](b) S.T. Aruna, K.S. Rajam, Mixture of fuels approach for the solution combustion synthesis of Al2O3–ZrO2 nanocomposites, Mater. Res. Bull. 39 (2004) 157–167.
- [61] T. Hirano, T. Tosho, T. Watanabe, T. Akiyama, Self-propagating high-temperature synthesis with post-heat treatment of La1–xSrxFeO3 (x=0–1) perovskite as catalyst for soot combustion, J. Alloys Comp. 470 (2009) 245–249.
- [62] K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani, Combustion synthesis: an update, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 6 (2002) 507–512.
- [63] G. Liu, J. Li, K. Chen, Combustion synthesis, Handbook of Combustion 1 (2016), pp. 1–62 book chapter 22.
- [64] S. Specchia, E. Finocchio, G. Busca, V. Specchia, Eds, in: M. Lackner, F. Winter, A.K. Agarwal (Eds.), Combustion Synthesis, in Handbook of Combustion, Wiley-VCH, Weinheim, 2010, pp. 439–472.
- [65] K.C. Patil, M.S. Hegde, T. Rattan, S.T. Aruna, Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications, World Scientific, 2008.
- [66](a) K.C. Patil, Advanced ceramics: combustion synthesis and properties, Bull. Mater. Sci. 16 (1993) 533–541.
- [66](b) W. Deqing, Effects of additives on combustion synthesis of Al2O3–TiB2 ceramic composite, J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009) 1485–1492.
- [67•] J.W. McCauley, J.A. Puszynski, Historical perspective and contribution of US researchers into the field of self-propagating high-temperature synthesis (SHS)/

- combustion synthesis (CS): personal reflections, Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 17 (2008) 58–75.
- [68] A. Kopp Alves, C.P. Bergman, F.A. Berutti, Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials, (Chapter 2: Combustion synthesis), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2013.
- [69] S.M. Khaliullin, V.D. Zhuravlev, V.G. Bamburov, Solution-combustion synthesis of oxide nanoparticles from nitrate solutions containing glycine and urea: thermodynamic aspects, Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 25 (2016) 139–148.
- [70] A. Khort, K. Podbolotov, R. Serrano-García, Y.K. Gun'ko, One-step solution combustion synthesis of pure Ni nanopowders with enhanced coercivity: the fuel effect, J. Solid State Chem. 253 (2017) 270–276.
- [71•] K.V. Manukyan, A.S. Rogachev, A. Cross, E.E. Wolf, S. Roslyakov, S. Rouvimov, A.S. Mukasyan, Solution combustion synthesis of nano-crystalline metallic materials: mechanistic studies, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 24417–24427.
- [72] F.N. Sayed, R. Shukla, A.K. Tyagi, A chemical method for stabilizing a new series of solid solution Pr1-xCexScO3 ( $0.0 \le x \le 1.0$ ) systems, Dalton Trans. 44 (2015) 16929-16936.
- [73] R. Shukla, F.N. Sayed, S. Phapale, R. Mishra, A.K. Tyagi, Sequential evolution of different phases in metastable Gd2-xCexZr2-xAlxO7 (0.0  $\le x \le 2.0$ ) system: crucial role of reaction conditions, Inorg. Chem. 52 (2013) 7873-7880.
- [74] R. Shukla, F.N. Sayed, V. Grover, S.K. Deshpande, A. Guleria, A.K. Tyagi, Quest for lead free relaxors in YIn1-xFexO3 ( $0.0 \le x \le 1.0$ ) system: role of synthesis and structure, Inorg. Chem. 53 (2014) 10101–10111.
- [75] A.S. Burange, R. Shukla, A.K Tyagi, C.S. Gopinath, Palladium supported on fluorite structured redox CeZrO4-δ for heterogeneous suzuki coupling in water: a green protocol, Chem. Select 1 (2016) 2673–2681.
- [76] M.C.G. Merino, G.E. Lascalea, L.M. Sánchez, P.G. Vázquez, E.D. Cabanillas, D.G. Lamas, Nanostructured aluminium oxide powders obtained by aspartic
- acid-nitrate gel-combustion routes, J. Alloys Comp. 495 (2010) 578-582.
- [77] L. Muresan, A. Cadis, I. Perhaita, O. Ponta, D. Silipas, Thermal behavior of precursors for synthesis of Y2SiO5:Ce phosphor via gel combustion, J. Therm. Anal. Calor. 119 (2015) 1565–1576.
- [78] S. Balakrishnan, D. Sanjay Kumar, K. Ananthasivan, Gel-combustion synthesis of

- nanocrystalline cerium oxide and its powder characteristics, Trans. Indian Inst. Met. 68 (2015) S243–S252.
- [79] J. Wang, L.L. Shaw, Synthesis of high purity hydroxyapatite nanopowders via sol–gel combustion process, J. Mater. Sci.: Mater. Med. 20 (2009) 1223–1227.
- [80] L. Chen, J. Wang, D. Meng, Y. Xing, X. Tian, X. Yu, K. Xu, X. Wu, Effects of citric acid and urea on the structural and morphological characteristics of BiVO4 synthesized by the sol–gel combustion method, J. Sol-Gel Sc. Technol. 76 (2015) 562–571.
- [81] M.Y. Nassar, T. Y.Mohamed, I.S. Ahmed, I. Samir, MgO nanostructure via a sol-gel combustion synthesis method using different fuels: an efficient nano-adsorbent for the removal of some anionic textile dyes, J. Mol. Liq. 225 (2017) 730–740.
- [82] V.V. Dhole, P.P. Khirade, C.M. Kale, V.G. Patil, N.D. Shinde, K.M. Jadhav, Crystallographic and infrared spectral investigations of Mg2+ substituted cobalt ferrite nanoparticles prepared by Sol-Gel auto combustion technique, I. J. Innov. Sc., Eng. Technol. 3 (2015) 387–391.
- [83] Y. Yuan, C. Liu, Y. Zhang, X. Shan, Sol–gel auto-combustion synthesis of hydroxyapatite nanotubes array in porous alumina template, Mater. Chem. Phys. 112 (2008) 275–280.
- [84] P. Jaimeewong, M. Promsawat, S. Jiansirisomboon, A. Watcharapasorn, Influence of pH values on the surface and properties of BCZT nanopowders synthesized via sol-gel auto-combustion method, Surf. Coat. Technol. 306 (2016) 16–20.
- [85] A.S. Mukasyan, P. Dinka, Novel method for synthesis of nano-materials: combustion of active impregnated layers, Adv. Eng. Mater. 9 (2007) 653–657.
- [86] L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas, G.J. Exarhos, Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders, Mater. Lett. 10 (1990) 6–12.
- F. Deganello, A.K. Tyagi Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 64 (2018) 23–61

58

- [87] R. Garcia, G.A. Hirata, J. McKittrick, New combustion synthesis technique for the production of (InxGa1-x)2O3 powders: hydrazine/metal nitrate method, Mater. Res. 16 (2001) 1059–1065.
- [88] Y. Gu, M. Qin, Z. Cao, B. Jia, X. Wang, X. Qu, Effect of glucose on the synthesis of

- iron carbide nanoparticles from combustion synthesis precursors, J. Am. Ceram. Soc. 99 (2016) 1443–1448.
- [89] Mukasyan AS, Dinka P, Apparatus for synthesizing nanopowder, has carrier substrate, solution applicator, dryer and combustion chamber having ignition source for igniting impregnated carrier substrate to initiate combustion synthesis.

  WO2007019332-A1 (2007).
- [90•] T. Pine, X. Lu, R. Daniel, G. Mumm, J. Scott Brouwer., Emission of pollutants from glycine–nitrate combustion synthesis processes, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 3735–3740.
- [91] R. Rosa, P. Veronesi, C. Leonelli, A review on combustion synthesis intensification by means of microwave energy, Chem. Eng. Process. 71 (2013) 2–18.
- [92] Z. Liu, P. Li, Q. Wan, D. Zhang, A.A. Volinsky, X. Qu, Low-temperature combustion synthesis of hexagonal WO3\*0. 33H2O@C as anode material for lithium ion batteries, J. Alloys Compd. 701 (2017) 215–221.
- [93] D.C. Singu, B. Joseph, V. Velmurugan, S. Ravuri, A.N. Grace, Combustion synthesis of graphene from waste paper for high performance supercapacitor electrodes, Int. J. Nanosci. 16 (2017) 1760023.
- [94] A. Ringuede, J.A. Labrincha, J.R. Frade, A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes, Solid State Ionics 141–142 (2001) 549–557.
- [95] R. Chen, W. Yao, Molten salt combustion synthesis of LiMn2O4 at 600°C: the effect of calcination time, Adv. Mater. Res. 230–232 (2011) 457–460.
- [96] K.V. Manukyan, S.V. Aydinyan, K.G. Kirakosyan, S.L. Kharatyan, G. Blugan, U. Müller, J. Kuebler, Molten salt-assisted combustion synthesis and characterization of MoSi2 and MoSi2-Si3N4 composite powders, Chem. Engineer. J. 143 (2008) 331–336.
- [97] C.-C. Hwang, J.-S. Tsai, T.-H. Huang, C.-H. Peng, S.-Y. Chen, Combustion synthesis of Ni–Zn ferrite powder—influence of oxygen balance value, J. Solid State Chem. 178 (2005) 382–389.
- [98] C.-C. Hwang, J.-S. Tsai, T.-H. Huang, Combustion synthesis of Ni–Zn ferrite by using glycine and metal nitrates—investigations of precursor homogeneity, product reproducibility, and reaction mechanism, Mater. Chem. Phys. 93 (2005) 330–336.
- [99] P. Erri, P. Pranda, A. Varma, Oxidizer-fuel interactions in aqueous combustion

- synthesis. 1. Iron(III) nitrate—model fuels, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 3092–3096.
- [100] T. Striker, J.A. Ruud, Effect of fuel choice on the aqueous combustion synthesis of lanthanum ferrite and lanthanum manganite, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 2622–2629.
- [101] M. Aghayan, I. Hussainova, K. Kirakosyan, M.A. Rodríguez, The template-assisted wet-combustion synthesis of copper oxide nanoparticles on mesoporous network of alumina nanofibers, Mater. Chem. Phys. 192 (2017) 138–146.
- [102] R. Ianoş, R. Lazău, R. Băbuţă, S. Borcănescu, C.R. Boruntea, Nanocrystalline BaAl2O4 powders prepared by aqueous combustion synthesis, Ceram. Int. 39 (2013) 2645–2650.
- [103•] S. Hadke, M.T. Kalimila, S. Rathkanthiwar, S. Gour, R. Sonkusare, A. Ballal, Role of fuel and fuel-to-oxidizer ratio in combustion synthesis of nano-crystalline nickel oxide powders, Ceram. Int. 41 (2015) 14949–14957.
- [104] Y.T. Prabhu, K.V. Rao, V.S. Sai Kumar, B. Siva Kumari, Synthesis of ZnO nanoparticles by a novel surfactant assisted amine combustion method, Adv.

Nanoparticles 2 (2013) 45-50.

- [105] T. Huang, C. Zhao, Z. Qiu, J. Luo, Z. Hu, Hierarchical porous ZnMn2O4 synthesized by the sucrose-assisted combustion method for high-rate supercapacitors, Ionics 23 (2017) 139–146.
- [106] H. Chang, E.- H. Jo, H.D. Jang, T.- O. Kim, Synthesis of PEG modified TiO2–InVO4 nanoparticles via combustion method and photocatalytic degradation of methylene blue, Mater. Lett. 92 (2013) 202–205.
- [107] S.A.M. Ali, M. Anwar, M.R. Somalu, A. Muchtar, Enhancement of the interfacial polarization resistance of La0.6Sr0.4Co0.2Fe0.8O3-δ cathode by microwave-assisted combustion method, Ceram. Int. 43 (2017) 4647–4654.
- [108] O.V. Komova, V.I. Simagina, S.A. Mukha, O.V. Netskina, G.V. Odegova, O.A. Bulavchenko, A.V. Ishchenko, A.A. Pochtar, A modified glycine–nitrate combustion method for one-step synthesis of LaFeO3, Adv. Powder Technol. 27 (2016) 496–503.
- [109] T.K. Pathak, A. Kumar, C.W. Swart, H.C. Swart, R.E. Kroon, Effect of fuel content on luminescence and antibacterial properties of zinc oxide nanocrystalline powders synthesized by the combustion method, RSC Adv. 6 (2016) 97770–97782.

- [110] Y. Tong, J. Ma, S. Zhao, H. Huo, H. Zhang, A salt-assisted combustion method to prepare well-dispersedoctahedral MnCr2O4 spinel nanocrystals, J. Nanomater. 2015 (2015) 214978.
- [111] G. Raja, R. Saranya, K. Saravanan, Microwave combustion method: effect of starch, urea and glycine as processing fuels in the Co3O4 nanostructures, Optik 153 (2018) 73–80.
- [112] M. Huang, M. Qin, D. Zhang, Y. Wang, Q. Wan, B. Jia, X. Qu, Q. He, Facile synthesis of sheet-like Fe/C nanocomposites by a combustion-based method, J. Alloys Comp. 695 (2017) 1870–1877.
- [113] M. Huang, M. Qin, P. Chen, B. Jia, Z. Chen, R. Li, Z. Liu, X. Qu, Facile preparation of network-like porous hematite (α-Fe2O3) nanosheets via a novel combustionbased route, Ceram. Int. 42 (2016) 10380–10388.
- [114•] K.V. Manukyan, X. Liu, J.K. Furdyna, Y.-S. Chen, A. Orlov, S. Rouvimov, G.H. Bernstein, P. Li, X. Li, W. Porod, S. Dong, S. Roslyakov, A.S. Mukasyan, Ultrasmall α-Fe2O3 superparamagnetic nanoparticles with high magnetization prepared by template-assisted combustion process, J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 16264–16271.
- [115] K. Deshpande, A. Mukasyan, A. Varma, Direct synthesis of iron oxide nanopowders by the combustion approach: reaction mechanism and properties, Chem. Mater. 16 (2004) 4896–4904.
- [116] M. Biswas, P.K. Ojha, C.D. Prasad, N.M. Gokhale, S.C. Sharma, Synthesis of fluorite-type nanopowders by citrate-nitrate auto-combustion process: a systematic approach, Mater. Sci. Appl. 3 (2012) 110–115.
- [117] M. Darwish, A. Mohammadi, N. Assi, Q. Sadr Manuchehri, Y. Alahmad, S. Abuzerr, Shape-controlled ZnO nanocrystals synthesized via auto combustion method and enhancement of the visible light catalytic activity by decoration on graphene, J. Alloys Comp. 703 (2017) 396–406.
- [118] G. Kéranguéven, C. Ulhaq-Bouillet, V. Papaefthimiou, S. Royer, E. Savinova, Perovskite-carbon composites synthesized through autocombustion for the oxygen reduction reaction: the carbon effect, Electrochim. Acta 245 (2017) 156–164.
- [119] L. Gaggero, V. Caratto, M. Ferretti, Self-sustained combustion synthesis and asbestos-bearing waste: scaling up from laboratory towards pre-industrial size plant, Energy Procedia 97 (2016) 515–522.

- [120] V.B. Raghavendra, S. Naik, M. Antony, M. Rajamathi, G. Ramalingam,
- S. Raghavan, Amorphous, monoclinic, and tetragonal porous zirconia through a controlled self-sustained combustion route, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 1747–1755.
- [121] F.-T. Li, Y. Liu, Z.-M. Sun, R.-H. Liu, C.-G. Kou, Y. Zhao, D.-S. Zhao, Facile preparation of porous LaFeO3 nanomaterial by self-combustion of ionic liquids,

  Mater. Lett. 65 (2011) 406–408.
- [122] S. Sasikumar, R. Vijayaraghavan, Effect of metal-ion-to-fuel ratio on the phase formation of bioceramic phosphates synthesized by self-propagating combustion, Sci. Technol. Adv. Mater. 9 (2008) 035003.
- [123•] R.D. Purohit, A.K. Tyagi, Auto-ignition synthesis of nanocrystalline BaTi4O9 Powder, J. Mater. Chem. 2 (2002) 312–316.
- [124] X. Xiao, Y. Li, N. Chen, X. Xing, D. Deng, Y. Wang, Combustion agent mediated flash synthesis of porous MCo2O4 (M=Zn, Ni, Cu and Fe) via self-sustained decomposition of metal-organic complexes, Mater. Lett. 195 (2017) 123–126.
- [125] S. Banerjee, A. Kumar, P.S. Devi, Preparation of nanoparticles of oxides by the citrate—nitrate process. Effect of metal ions on the thermal decomposition characteristics, J. Therm. Anal. Calorim. 104 (2011) 859–867.
- [126] S. Kulkarni, S. Duttaguptab, G. Phatak, Study of glycine nitrate precursor method for the synthesis of gadolinium doped ceria (Ce0.8Gd0.2O1.90) as an electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells, RSC Adv. 4 (2014) 46602–46612.
- [127] M. Valefi, C. Falamaki, T. Ebadzadeh, New insights of the glycine-nitrate process for the synthesis of nano crystalline 8YSZ, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 2008–2014.
- [128] S.R. Nair, R.D. Purohit, P.K. Sinha, A.K. Tyagi, Sr-doped LaCoO3 through acetate–nitrate combustion: effect of extra oxidant NH4NO3, J. Alloys Comp. 477 (2009) 644–647.
- [129] M. Idrees, M. Nadeem, S.A. Siddiqi, R. Ahmad, M. Mehmood, A. Hussnain, The organic residue and synthesis of LaFeO3 by combustion of citrate and nitrate precursors, Mater. Chem. Phys. 162 (2015) 652–658.
- [130] M. Amala Sekar, G. Dhanaraj, H.L. Bhat, K.C. Patil, Synthesis of fine-particle titanates by the pyrolysis of oxalate precursors, J. Mater. Sci: Mater. Electron. 3 (1992) 237–239.

- [131] A. Subramania, N. Angayarkanni, T. Vasudevan, Effect of PVA with various combustion fuels in sol—gel thermolysis process for the synthesis of LiMn2O4 nanoparticles for Li-ion batteries, Mater. Chem. Phys. 102 (2007) 19–23.
- [132] Y. Hwang, D.S. Kang, M.H. Park, Solution combustion synthesis and surface properties of LaFeO3 powders, J. Ceram. Process. Res. 11 (2010) 397–400.
- [133] S. Alamolhoda, S.M. Mirkazemi, N. Benvidi, T. Shahjooyi, Effect of fuel-to-oxidant ratio on phase constituents, microstructure and magnetic properties of NiFe2O4-based composite nanopowder synthesized by sol–gel auto-combustion method, J. Sol-Gel Sci. Technol. 77 (2016) 534–541.
- [134] F. Deganello, L.F. Liotta, G. Marcì, E. Fabbri, E. Traversa, Strontium and irondoped barium cobaltite prepared by solution combustion synthesis: exploring a mixed-fuel approach for tailored intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode materials, Mater. Renew. Sustain. Energy 2 (2013) 8.
- [135] J. Lyagaeva, N. Danilov, D. Korona, A. Farlenkov, D. Medvedev, A. Demin, I. Animitsa, P. Tsiakaras, Improved ceramic and electrical properties of CaZrO3-based proton-conducting materials prepared by a new convenient combustion synthesis method, Ceram. Int. 43 (2017) 7184–7192.
- [136] Y. Gao, F. Meng, Y. Cheng, Z. Li, Influence of fuel additives in the urea-nitrates solution combustion synthesis of Ni-Al2O3 catalyst for slurry phase CO methanation, App. Catal. A: Gen. 534 (2017) 12–21.
- [137•] F. Deganello, M.L. Testa, V. La Parola, A. Longo, A.C. Tavares, LaFeO3-based nanopowders prepared by a soft-hard templating approach: the effect of silica texture, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 8438–8447.
- [138] H. Fathi, S.M. Masoudpanah, S. Alamolhoda, H. Parnianfar, Effect of fuel type on the microstructure and magnetic properties of solution combusted Fe3O4 powders, Ceram. Int. 43 (2017) 7448–7453.
- [139] H. Parnianfar, S.M. Masoudpanah, S. Alamolhoda, H. Fathi, Mixture of fuels for solution combustion synthesis of porous Fe3O4 powders, J. Magn. Magnet. Mater. 432 (2017) 24–29.
- [140] K.B. Podbolotov, A.A. Khort, A.B. Tarasov, G.V. Trusov, S.I. Roslyakov, A.S. Mukasyan, Solution combustion synthesis of copper nanopowders: the fuel effect, Combust. Sci. Technol. 189 (2017) 1878–1890.
- [141] C. Aliotta, L.F. Liotta, V. La Parola, E.N.S. Muccillo, R. Muccillo, F. Deganello,

Ceria-based electrolytes prepared by solution combustion synthesis: the role of fuel on the materials properties, Appl. Cat. B: Environ. 197 (2016) 14–22.

[142] S. Bayat, A. Sobhani, M. Salavati-Niasari, Simple sol-gel green auto combustion

F. Deganello, A.K. Tyagi Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 64 (2018) 23–61

59

synthesis by using carbohydrate sugars as a novel reducing agent, characterization, photocatalytic behavior and slow-burning property of Ni2SiO4 nanocomposites,

J. Mater. Sci. Mater. Electron. 28 (2017) 16981–16991.

[143] H. Ajamein, M. Haghighi, S. Alaei, The role of various fuels on microwave-enhanced combustion synthesis of CuO/ZnO/Al2O3 nanocatalyst used in hydrogen production via methanol steam reforming, Energy Convers. Manag. 137 (2017) 61–73.

[144] J.C. Ray, P. Pramanik, S. Ram, A novel polymer matrix method for synthesizing ZrO2 nanocrystals at moderate temperature, J. Mater. Sci. Lett. 20 (2001) 2017–2019.

[145] W. Zhou, Z.P. Shao, R. Ran, W. Qin Jin, N.P. Xu, Functional nano-composite oxides synthesized by environmental-friendly auto-combustion within a micro-bioreactor, Mater. Res. Bull. 43 (2008) 2248–2259.

[146] X.-Y. Yang, B.-L. Su, L.-H. Chen, Y. Li, J.C. Rooke, C. Sanchez, Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design, Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 481–558.

[147•] Q. Zhou, Y. Mou, X. Ma, L. Xue, Y. Yan, Effect of fuel-to-oxidizer ratios on combustion mode and microstructure of Li2TiO3 nanoscale powders, J. Europ. Ceram. Soc. 34 (2014) 801–807.

[148] L. Ortega-San Martín, K. Vidal, B. Roldán-Pozo, Y. Coello, A. Larrañaga, M.I. Arriortua, Synthesis method dependence of the lattice effects in Ln0.5M0.5FeO3 perovskites (Ln=La and (Nd or Gd); M=Ba and (Ca or Sr)), Mater. Res. Express 3 (2016) 056302.

[149] W. Zhou, Z. Shao, R. Ran, H. Gu, W. Jin, N. Xu, LSCF nanopowder from cellulose–glycine-nitrate process and its application in intermediate-temperature solidoxide fuel cells, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 1155–1162.

[150•] X. Xie, X. Wang, Q. Zhang, F. Tang, Multiphase combustion synthesis and enhanced

- performance of LiMn2O4 nanoparticles using CNTs as a fuel, Mater. Res. Innov. 20 (2016) 327–331.
- [151] A.K. Tyagi, S.V. Chavan, R.D. Purhoit, Visit to the fascinating world of nanoceramic powders via solution-combustion, Ind. J. Pure Appl. Phys. 44 (2006) 113–118.
- [152•] L. Junliang, Z. Wei, G. Cuijing, Z. Yanwei, Synthesis and magnetic properties of quasi-single domain M-type barium hexaferrite powders via sol–gel auto-combustion: Effects of pH and the ratio of citric acid to metal ions (CA/M), J. Alloys Comp. 479 (2009) 863–869.
- [153] X. Yu, X. An, Enhanced magnetic and optical properties of pure and (Mn, Sr) doped BiFeO3 nanocrystals, Solid. Stat. Comm. 149 (2009) 711–714.
- [154] C.K. Gupta, N. Krishnamurthy, Extractive Metallurgy of Rare Earths, Second Ed., CRC Press, 2015, pp. 615–616.
- [155] X.M. Jian, H.Q. Wenren, S. Huang, S.J. Shi, X.L. Wang, C.D. Gu, J.P. Tu, Oxalic acid-assisted combustion synthesized LiVO3 for lithium ion batteries cathode material, J. Power Sour. 246 (2014) 417–422.
- [156•] E. Esmaeili, A. Khodadadi, Y. Mortazavi, Microwave-induced combustion process variables for MgO nanoparticle synthesis using polyethylene glycol and sorbitol, J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009) 1061–1068.
- [157] C.-H. Jung, S.J. Lee, W.M. Kriven, J.-Y. Park, W.-S. Ryu, A polymer solution technique for the synthesis of nano-sized Li2TiO3 ceramic breeder powders, J. Nucl. Mater. 373 (2008) 194–198.
- [158] H. Ajamein, M. Haghighi, On the microwave enhanced combustion synthesis of CuO–ZnO– Al2O3 nanocatalyst used in methanol steam reforming for fuel cell grade hydrogen production: Effect of microwave irradiation and fuel ratio, Energy Convers. Manag. 118 (2016) 231–242.
- [159•] S.T. Mukherjee, V. Bedekar, A. Patra, P.U. Sastry, A.K. Tyagi, Study of agglomeration behavior of combustion-synthesized nano-crystalline ceria using new fuels, J. Alloys Comp. 466 (2008) 493–497.
- [160] W. Kang, A. Varma, Hydrogen generation from hydrous hydrazine over Ni/CeO2 catalysts prepared by solution combustion synthesis, App. Cat. B: Environ. 220 (2018) 409–416.
- [161] Jie Li, C. Chen, S. Zhang, X. Wang, Surface functional groups and defects on

- carbon nanotubes affect adsorption—desorption hysteresis of metal cations and oxoanions in water, Environ. Sci. Nano 1 (2014) 488–495.
- [162] J. Bai, F. Meng, C. Wei, Y. Zhao, H. Tan, J. Liu, Solution combustion synthesis and characteristics of nanoscale MgO powders, Ceramics Silikáty 55 (2011) 20–25.
- [163] Y.-T. Foo, J.E.-M. Chan, G.-C. Ngoh, A.Z. Abdullah, B.A. Horri, B. Salamatinia, Synthesis and characterization of NiO and Ni nanoparticles using nanocrystalline cellulose (NCC) as a template, Ceram. Int. 43 (2017) 16331–16339.
- [164] S. Sadeghzade, R. Emadi, F. Tavangarian, Combustion assisted synthesis of hardystonite nanopowders, Ceram. Int. 42 (2016) 14656–14660.
- [165] P. Kaur, S.K. Chawla, S.S. Meena, S.M. Yusuf, S. Bindra Narang, Synthesis of Co-Zr doped nanocrystalline strontium hexaferrites by sol-gel auto-combustion route using sucrose as fuel and study of their structural, magnetic and electrical properties, Ceram. Int. 42 (2016) 14475–14489.
- [166] S. Sasikumar, R. Vijayaraghavan, Solution combustion synthesis of bioceramic calcium phosphates by single and mixed fuels—A comparative study, Ceram. Int. 34 (2008) 1373–1379.
- [167] J. Wu, S. Shi, X. Wang, J. Li, R. Zong, W. Chen, Controlled synthesis and optimum luminescence of Sm3+- activated nano/submicroscale ceria particles by a facile approach, J. Mater. Chem. C 2 (2014) 2786–2792.
- [168] R. Köferstein, Synthesis, phase evolution and properties of phase-pure nanocrystalline BiFeO3 prepared by a starch-based combustion method, J. Alloys Comp. 590 (2014) 324–330.
- [169•] B. Lertpanyapornchai, T. Yokoi, C. Ngamcharussrivichai, Citric acid as complexing agent in synthesis of mesoporous strontium titanate via neutral-templated self-assembly sol-gel combustion method, Micropor. Mesopor. Mater. 226 (2016) 505–509.
- [170] C.-G. Han, C. Zhu, G. Saito, T. Akiyama, Glycine/sucrose-based solution combustion synthesis of high-purity LiMn2O4 with improved yield as cathode materials for lithium-ion batteries, Adv. Powder Technol. 26 (2015) 665–671.
- [171] S.A. Akhoon, S. Rubab, A.H. Sofi, M.A. Shah, Enhanced structural and electrochemical properties of LiMn2O4 nanocubes, J. Electron. Mater. 46 (2017) 992–998.
- [172] Y. Ren, Z. Ma, P.G. Bruce, Ordered mesoporous metal oxides: synthesis and applications,

- Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 4909–4927.
- [173] R. Zhang, A.A. Elzatahry, S.S. Al-Deyab, D. Zhao, Mesoporous titania: from synthesis to application, Nano Today 7 (2012) 344–466.
- [174] C. Dong, X. Xing, N. Chen, X. Liu, Y. Wang, Biomorphic synthesis of hollow CuO fibers for low-ppm-level n-propanol detection via a facile solution combustion method, Sens. Actuators B 230 (2016) 1–8.
- [175] J. Ramírez-Rico, J. Martínez-Fernandez, M. Singh, Biomorphic ceramics from wood-derived Precursors, Int. Mater. Rev. 62 (2017) 465–485.
- [176] R. Shukla, A. Arya, A.K. Tyagi, Interconversion of perovskite and fluorite structures in Ce-Sc-O system, Inorg. Chem. 49 (2010) 1152–1157.
- [177••] S. Specchia, C. Galletti, V. Specchia, Solution combustion synthesis as intriguing technique to quickly produce performing catalysts for specific applications, Stud. Surf. Sci. Catal. 175 (2010) 59–67.
- [178] B.S. Prakash, P. Bera, S.S. Kumar, S.T. Aruna, Microstructure and electrical properties of plasma sprayed Gd0.15Ce0.85O2-δ coatings from solution combustion synthesized flowable powders, J. Europ. Ceram. Soc. 37 (2017) 271–279.
- [179•] R.H.G.A. Kiminami, Combustion synthesis of nanopowder ceramic powders, KONA Powder Particle J. 19 (2001) 156–165.
- [180] K. Vojisavljevic, S. Wicker, I. Can, A. Bencan, N. Barsan, B. Malica, Nanocrystalline cobalt-oxide powders by solution-combustion synthesis and their application in chemical sensors, Adv. Powder Technol. 28 (2017) 1118–1128.
- [181] A.S. Mukasyan, C. Costello, K.P. Sherlock, D. Lafarga, A. Varma, Perovskite membranes by aqueous combustion synthesis: synthesis and properties, Sep. Purification Technol. 25 (2001) 117–126.
- [182] V.D. Sudheesh, N. Thomas, N. Roona, P.K. Baghya, V. Sebastian, Synthesis, characterization and influence of fuel to oxidizer ratio on the properties of spinel ferrite (MFe2O4, M=Co and Ni) prepared by solution combustion method, Ceram. Int. 43 (2017) 15002–15009.
- [183] C.-C. Hwang, T.-Y. Wu, Combustion synthesis of nanocrystalline ZnO powders using zinc nitrate and glycine as reactants—influence of reactant composition, J Mater. Sci. 39 (2004) 6111–6115.
- [184] L.D. Jadhav, S.P. Patil, A.P. Jamale, A.U. Chavan, Solution combustion synthesis: role of oxidant to fuel ratio on powder properties, Mater. Sci. Forum 757 (2013)

- 85-98.
- [185] B. Pourgolmohammad, S.M. Masoudpanah, M.R. Aboutalebi, Effects of the fuel type and fuel content on the specific surface area and magnetic properties of solution combusted CoFe2O4nanoparticles, Ceram. Int. 43 (2017) 8262–8268.
- [186] V. Bedekar, R. Shukla, A.K. Tyagi, Nanocrystalline YCrO3 with onion-like structure and unusual magnetic behavior, Nanotechnology 18 (2007) 155706.
- [187] X. Ma, L. Xue, X. Li, M. Yang, Y. Yan, Controlling the crystalline phase of TiO2 powders obtained by the solution combustion method and their photocatalysis activity, Ceram. Int. 41 (2015) 11927–11935.
- [188] X. Wang, M. Qin, F. Fang, B. Jia, H. Wu, A.A. Volinsky, X. Qu, Effect of glycine on one-step solution combustion synthesis of magnetite nanoparticles, J. Alloys Comp. 719 (2017) 288–295.
- [189] M.G. Chourashiya, A. Urakawa, Solution combustion synthesis of highly dispersible and dispersed iridium oxide as an anode catalyst in PEM water electrolysis,
- J. Mater. Chem. A 5 (2017) 4774–4778.
- [190] M.A. Gabal, E.A. Al-Harthy, Y.M. Al Angari, M. Abdel Salam, A.M. Asiri, Synthesis, characterization and magnetic properties of MWCNTs decorated with Zn-substituted MnFe2O4 nanoparticles using waste batteries extract, J. Magn. Magn. Mater. 407 (2016) 175–181.
- [191] H.S. Potdar, S.B. Deshpande, Y.B. Khollam, A.S. Deshpande, S.K. Date, Synthesis of nanosized Ce0.75Zr0.25O2 porous powders via an autoignition: glycine nitrate process, Mater. Lett. 57 (2003) 1066–1071.
- [192•] S. Colussi, A. Gayen, M. Boaro, J. Llorca, A. Trovarelli, Influence of different palladium precursors on the properties of solution-combustion-synthesized palladium/ceria catalysts for methane combustion, Chem. Cat. Chem. 7 (2015) 2222–2229.
- [193] L.B. Fraigi, D.G. Lamas, N.E. Walsoe de Reca, Comparison between two combustion routes for the synthesis of nanocrystalline SnO2 powders, Mater. Lett. 47 (2001) 262–266.
- [194] P. Vijayadarshan, T. Mohan, J. Venkata Viswanath, K.J. Venugopal, N.V. Srinivasa Rao, Amarnath Gupta, A. Venkataraman, Large scale synthesis of nickel oxide (NiO) by self propagated combustion reaction, Mat. Sci. Res. India 14 (2017) 37–42.

[195] B. Pourgolmohammad, S.M. Masoudpanah, M.R. Aboutalebi, Synthesis of CoFe2O4powders with high surface area by solution combustion method: Effect of fuel content and cobalt precursor, Ceram. Int. 43 (2017) 3797–3803.

[196] R. Choudhary, S. Koppala, S. Swamiappan, Bioactivity studies of calcium magnesium silicate prepared from eggshell waste by sol–gel combustion synthesis, J.

Asian Ceram. Soc. 3 (2015) 173-177.

[197] S. NIYOMWAS, Synthesis and characterization of silicon-silicon carbide composites from rice husk ash via self-propagating high temperature synthesis, J. Metals Mater. Miner. 19 (2009) 21–25.

[198] K. Kaviyarasu, E. Manikandan, J. Kennedy, M. Jayachandran, M. Maaza, Rice husks as a sustainable source of high quality nanostructured silica for high performance Li-ion battery requital by sol-gel method – a review, Adv. Mater. Lett. 7 (2016) 684–696.

F. Deganello, A.K. Tyagi Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 64 (2018) 23–61

60

[199] R. Farzana, R. Rajarao, V. Sahajwalla, Synthesis of ferrosilicon alloy using waste glass and plastic, Mater. Lett. 116 (2014) 101–103.

[200] B. Liu, S.-G. Zhang, D.-A. Pan, C.-C. Chang, Synthesis and characterization of micaceous iron oxide pigment from oily cold rolling mill sludge, Proc. Environ. Sci. 31 (2016) 653–661.

[201](a) S. Banerjee, A. Kumar, P.S. Devi, Preparation of nanoparticles of oxides by the citrate—nitrate process. Effect of metal ions on the thermal decomposition characteristics, J. Therm. Anal. Calorim. 104 (2011) 859–867.

[201](b) W. Kang, D.O. Ozgur, A.Varma, Solution combustion synthesis of high surface area CeO2 nanopowders for catalytic applications: reaction mechanism and properties, ACS Appl. Nano Mater., Just Accepted Manuscript, DOI: 10.1021/acsanm.7b00154.

[202] C.-C. Hwang, T.-H. Huang, J.-S. Tsai, C.-S. Lin, C.-H. Peng, Combustion synthesis of nanocrystalline ceria (CeO2) powders by a dry route, Mater. Sci. Eng. B 132 (2006) 229–238.

[203] K.V. Manukyan, A.V. Yeghishyan, C.E. Shuck, D.O. Moskovskikh, S. Rouvimov, E.E. Wolf, A.S. Mukasyan, Mesoporous metal - silica materials: synthesis, catalytic

- and thermal properties, Microporous Mesoporous Mater. 257 (2018) 175–184.
- [204] S.R. Jain, Solid propellants binders, J. Sci. Ind. Res. 61 (2002) 899–911.
- [205] D. De Sloovere, W. Marchal, F. Ulu, T. Vranken, M. Verheijen, M.K. Van Bael,
- A. Hardy, Combustion synthesis as a low temperature route to Li4Ti5O12 based powders for lithium ion battery anodes, RSC Adv. 7 (2017) 18745–18754.
- [206] G.T.-K. Fey, Z.-F. Wang, T.P. Kumar, Malonic acid-assisted synthesis of LiNio.sCo0.202 cathode active material for lithium-ion batteries, Ionics 8 (2002) 351–359.
- [207•] N. Lwin, R. Othman, A.F.M. Noor, S. Sreekantan, R. Singh, C.-C. Tin, T.C. Yong, Influence of pH on the physical and electromagnetic properties of Mg–Mn ferrite synthesized by a solution combustion method, Mater. Charact. 110 (2015) 109–115.
- [208] K.H. Wu, C.H. Yu, Y.C. Chang, D.N. Horng, Effect of pH on the formation and combustion process of sol–gel auto-combustion derived Ni Zn ferrite/SiO2 composites, J. Solid State Chem. 177 (2004) 4119–4125.
- [209] H.-W. Kim, H.-E. Kim, J.C. Knowles, Improvement hydroxyapatite sol–gel coating on titanium with ammonium hydroxide addition, J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 154–159.
- [210] G. Xanthopoulou, O. Thoda, E.D. Metaxa, G. Vekinis, A. Chroneos, Influence of atomic structure on the nano-nickel-based catalyst activity produced by solution combustion synthesis in the hydrogenation of maleic acid, J. Catal. 348 (2017) 9–21.
- [211] D. Sánchez-Rodríguez, S. Yamaguchi, D. Ihara, H. Yamaura, H. Yahiro, Self-propagating high-temperature synthesis of highly dispersed noble metals on ceria powder: application to Pd/CeO2 catalyst, Ceram. Int. 43 (2017) 14533–14536.
- [212••] A.S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka, Solution combustion synthesis of nanomaterials, Proc. Combust. Inst. 31 (2007) 1789–1795.
- [213] Q. Chen, Q. Liu, X. Chu, Y. Zhang, Y. Yan, L. Xue, W. Zhang, Ultrasonic-assisted solution combustion synthesis of porous Na3V2(PO4)/C: formation mechanism and sodium storage performance, J. Nanopart. Res. 19 (2017) 146.
- [214] M. Radpour, S.M. Masoudpanah, S. Alamolhoda, Microwave-assisted solution combustion synthesis of Fe3O4 powders, Ceram. Int. 43 (2017) 14756–14762.
- [215] A.A. Voskanyan, K.Y. Chan, C.Y.V. Li, Colloidal solution combustion synthesis:

- toward mass production of a crystalline uniform mesoporous CeO2 catalyst with tunable porosity, Chem. Mater. 28 (2016) 2768–2775.
- [216] K. Peng, L. Fu, H. Yang, J. Ouyang, Perovskite LaFeO3/montmorillonite nanocomposites: synthesis, interface characteristics and enhanced photocatalytic activity, Sci. Rep. 6 (2016) 19723.
- [217•] A. Cross, S. Roslyakov, K.V. Manukyan, S. Rouvimov, A.S. Rogachev, D. Kovalev, E.E. Wolf, A.S. Mukasyan, In situ preparation of highly stable Ni-based supported catalysts by solution combustion synthesis, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 26191–26198.
- [218] X. Deng, K. Chen, H. Tüysüz, Protocol for the nanocasting method: preparation of ordered mesoporous metal oxides, Chem. Mater. 29 (2017) 40–52.
- [219] A.H. Lu, F. Schüth, Nanocasting: a versatile strategy for creating nanostructured porous materials, Adv. Mater. 18 (2006) 1793–1805.
- [220] Y. Xie, D. Kocaefe, C. Chen, Y. Kocaefe, Review of research on template methods in preparation of nanomaterials, J. Nanomater. 2016 (2016) 2302595.
- [221] K. Zhu, J. Sun, H. Zhang, J. Liu, Y. Wang, Carbon as a hard template for nano material catalysts, J. Nat. Gas Chem. 21 (2012) 215–232.
- [222] G. Liu, J. Shao, Y. Gao, Z. Chen, Q. Qu, One-pot syntheses of spinel AB2O4 (A=Ni or Co, B=Mn or Fe) microspheres with different hollow interiors for supercapacitors application, Chin. J. Chem. 35 (2017) 67–72.
- [223] M. Sivakumar, M. Sakthivel, S.-M. Chen, P. Veerakumar, S.-B. Liu, Sol-gel synthesis of carbon-coated LaCoO3 for effective electrocatalytic oxidation of salicylic acid, Chem. Electro. Chem. 4 (2017) 935–940.
- [224] C. Zhu, G. Saito, T. Akiyama, A facile solution combustion synthesis of nanosized amorphous iron oxide incorporated in a carbon matrix for use as a high-performance lithium ion battery anode material, J. Alloys Comp. 633 (2015) 424–429.
- [225] G. Kéranguéven, S. Royer, E. Savinova, Synthesis of efficient Vulcan–LaMnO3 perovskite nanocomposite for the oxygen reduction reaction, Electrochem. Commun. 50 (2015) 28–31.
- [226] W. Han, J. Wang, S. Liu, C. Ge, S. Cao, B. Song, J. Wang, X. Zhang, Spectral properties of spherical boron nitride prepared using carbon spheres as template, Ceram. Int. 43 (2017) 3569–3575.
- [227] I.S. Altman, I.E. Agranovski, M. Choi, Mechanism of nanoparticle agglomeration

- during the combustion synthesis, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 053104.
- [228] W. Chen, J. Hong, Y. Li, Facile fabrication of perovskite single-crystalline LaMnO3 nanocubes via a salt-assisted solution combustion process, J. Alloys Comp. 484 (2009) 846–850.
- [229] W. Chen, F. Li, J. Yu, L. Liu, A facile and novel route to high surface area ceriabased nanopowders by salt-assisted solution combustion synthesis, Mater. Sci.
- Eng. B 133 (2006) 151–156.
- [230] A. Han, Z. Wu, H. Zou, One-step alkali chloride-assisted solution combustion synthesis of 3YSZ nanopowders with ultrahigh specific surface area, Ceram. Int. 43 (2017) 16043–16047.
- [231] X. Liu, L.-S. Wang, Y. Ma, H. Zheng, L. Lin, Q. Zhang, Y. Chen, Y. Qiu, D.-L. Peng, Enhanced microwave absorption properties by tuning cation deficiency of perovskite oxides of two-dimensional LaFeO3/C composite in X-Band, ACS Appl.
- Mater. Interfaces 9 (2017) 7601-7610.
- [232] T. Zhao, W. Jin, Y. Wang, X. Ji, H. Yan, M. Khan, Y. Jiang, A. Dang, H. Li, T. Li, Facile synthesis of graphene nanosheets via barium ferrite assisted intercalation and secondary expansion of graphite, Mater. Lett. 212 (2018) 1–3.
- [233•] A. Cross, A. Kumar, E.E. Wolf, A.S. Mukasyan, Combustion synthesis of a nickel supported catalyst: effect of metal distribution on the activity during ethanol decomposition, Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 12004–12008.
- [234] Y. Wang, M. Xu, J. Li, J. Ma, X. Wang, Z. Wie, X. Chu, X. Fang, F. Jin, Sol-combustion synthesis of Al-doped ZnO transparent conductive film at low temperature,
- Surf. Coat. Technol. 330 (2017) 255-259.
- [235] A. Liu, H. Zhu, Z. Guo, Y. Meng, G. Liu, E. Fortunato, R. Martins, F. Shan, Solution combustion synthesis: low-temperature processing for p-Type Cu:NiO thin films for transparent electronics, Adv. Mater. 29 (2017) 1701599.
- [236] T. Yang, D. Xia, Self-combustion synthesis and oxygen storage properties of mesoporous gadolinia-doped ceria nanotubes, Mater. Chem. Phys. 123 (2010) 816–820.
- [237•] A.A. Voskanyan, KY. Chan, Solution combustion synthesis using furfuryl alcohol as fuel and a combustible solvent, J. Exp. Nanosci. 10 (2015) 466–475.
- [238] J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Solution combustion synthesis of (Co,Ni)Cr2O4 pigments: influence of initial solution concentration, Ceram. Int. 43

- (2017) 10032–10040.
- [239] M. Radpour, S. Alamolhoda, S.M. Masoudpanah, Effects of pH value on the microstructure and magnetic properties of solution combusted Fe3O4 powders,
- Ceram. Int. 43 (2017) 13729-13734.
- [240] D.-M. Liu, T. Troczynski, W.J. Tseng, Aging effect on the phase evolution of waterbased sol–gel hydroxyapatite, Biomaterials 23 (2002) 1227–1236.
- [241] V. Novikov, G. Xanthopoulou, Yu. Knysh, A.P. Amosov, Solution combustion synthesis of nanoscale Cu-Cr-O spinels: mechanism, properties and catalytic activity in CO oxidation, Ceram. Int. 43 (2017) 11733–11742.
- [242] Z.-L. Luo, B. Geng, J. Bao, C. Gao, Parallel solution combustion synthesis for combinatorial materials studies, J. Comb. Chem. 7 (2005) 942–946.
- [243•] RIA. Taculescu, C. Pacurariu, I. Lazau, Solution combustion synthesis and characterization of magnetite, Fe3O4 nanopowders, J. Am. Ceram. Soc. 95 (2012) 2236–2240.
- [244•] J. Gilabert, M.D. Palacios, V. Sanz, S. Mestre, Characteristics reproducibility of (Fe, Co)(Cr, Al)2O4 pigments obtained by solution combustion synthesis, Ceram. Int. 42 (2016) 12880–12887.
- [245] D.A. Vieira, V.C.S. Diniz, D.R. Cornejo, A.C. Figueiredo de Melo Costa, R.H.G.A. Kiminami, Study of the reproducibility of Ni-Zn nanoferrite obtained by combustion reaction, Mater. Sci. Forum 775–776 (2014) 415–420.
- [246] A. Wain-Martin, A. Morán-Ruiz, K. Vidal, A. Larrañaga, M.A. Laguna-Bercero, M.I. Arriortua, Scalable synthetic method for SOFC compounds, Solid State Ionics 313 (2017) 52–57.
- [247•] A.S. Mukasyan, P. Dinka, Novel approaches to solution–combustion synthesis of nanomaterials, Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 16 (2007) 23–35.
- [248] L. Yermàn, Self-sustaining smouldering combustion as a waste treatment orocess, in: Konstantinos G. Kyprianidis, Jan Skvaril (Eds.), Developments in Combustion Technology (Chapter 6), 2016.
- [249] G. Magnacca, G. Spezzati, F. Deganello, M.L. Testa, A new in situ methodology for the quantification of the oxygen storage potential in perovskite-type materials, RSC Adv. 3 (2013) 26352–26360