

УДК 536.46542.9

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ МИКРОСФЕР НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ ИЗ ГЛИЦИН-НИТРАТНОГО РАСТВОРА

© 2020 г. К. Б. Подболотов<sup>1,3,4,\*</sup>, А. А. Хорт<sup>2,3,5</sup>, Н. Ю. Мельник<sup>1</sup>, А. А. Шегидевич<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, ул. Купревича, 10, Минск, 220141 Беларусь

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена Национальной академии наук Беларуси, ул. П. Бровки, 15, Минск, 220072 Беларусь

<sup>3</sup>Национальный исследовательский технологический университет Московский институт стали и сплавов, Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

<sup>4</sup>Белорусская государственная академия авиации, ул. Уборевича, 77, Минск, 220096 Беларусь

<sup>5</sup>KTH Royal Institute of Technology, Brinellvägen, 8, Stockholm, Sweden

\*e-mail: k.podbolotov@yahoo.com

Поступила в редакцию 26.06.2019 г.

После доработки 18.09.2019 г.

Принята к публикации 19.10.2019 г.

Представлены сведения по влиянию состава и температуры нагрева на фазовый состав и структуру микросфер на основе никеля, полученных при использовании метода совмещения процессов экзотермического синтеза и пиролиза аэрозолей из глицин-нитратного раствора. Показано, что при оптимальных соотношении восстановителя и окислителя и температуре фазовый состав представлен Ni, Ni<sub>3</sub>N, NiO с количественным содержанием никеля до 98%. Структура получаемого материала представлена микросферами со средним диаметром 0.5–1.5 мкм с размерами кристаллитов 10–15 нм.

**Ключевые слова:** никель, микросфера, нанокристаллический материал, синтез горением растворов, аэрозоль, пиролиз

DOI: 10.31857/S0002337X20050115

### ВВЕДЕНИЕ

Создание новых материалов, характеризующихся нанокристаллической структурой, является одной из важных задач современного материаловедения. Преимущество использования наноматериалов объясняется проявлением у них уникальных свойств, связанных с тем, что половина, или даже больше атомов отдельной частицы находятся у ее поверхности, что обуславливает высокую реакционную и каталитическую способность [1–4].

Получение наноматериалов традиционными методами сталкивается с большими трудностями: длительностью подготовительных или основных операций, зачастую невозможностью использовать универсальные методики для синтеза, рекристаллизационными процессами при высокотемпературном синтезе и агрегацией частиц при измельчении. В последнее время активно развивается перспективное направление получения наноматериалов различных функциональных классов (керамики, металлов и металлокерамических компо-

зитов) с применением метода горения растворов [5–14].

Большой научный интерес представляет изучение процессов горения растворов в изолированных микрореакторах (микрокаплях в газовой фазе) и разработка эффективных методов синтеза материалов в виде полых микросфер, которые могут найти применение для экранирования электромагнитного излучения, катализа, в качестве добавок для модификации и формирования специальных свойств керамики, для аддитивных технологий и др. [6–8]. Отмечается рост исследований в области получения наноматериалов на основе металлов для создания ферромагнитных жидкостей, элементов памяти, для применения в биомедицине, катализе [9–14]. Получение нанокристаллических металлов представляет собой сложную материаловедческую задачу, поскольку они обладают весьма высокой химической активностью и легко окисляются при повышенных и даже нормальных температурах.

Получение методом горения растворов наноструктурированного порошка никеля и сплавов

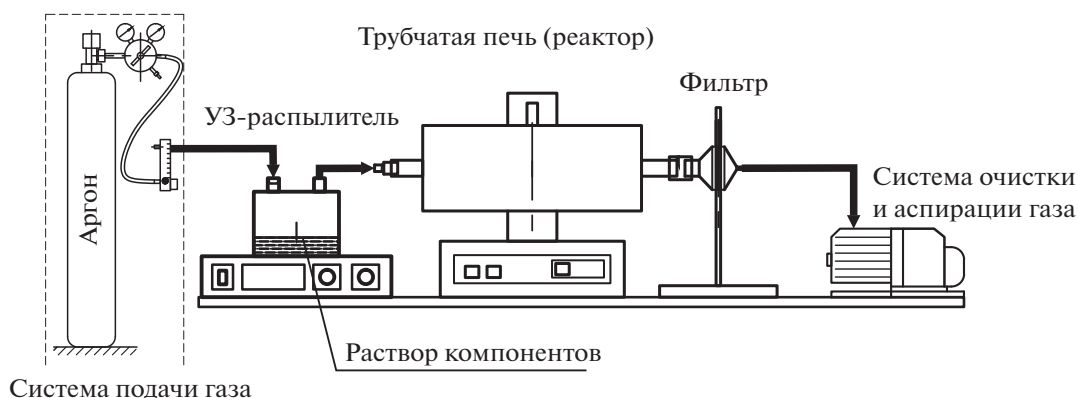


Рис. 1. Установка для проведения синтеза.

на его основе в различных условиях описаны в многочисленных работах [9–16], большинство из них посвящены получению пеноподобного высокопористого материала с неопределенной морфологией частиц.

Создание материалов с заданными формой и размерами частиц, имеющих нанокристаллическое строение, представляется важным направлением материаловедения. Использование метода пиролиза аэрозолей позволяет получать сферические частицы с относительно узким распределением по размерам, которого трудно достичь с помощью традиционных подходов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза или горения растворов. Получение сферических частиц Ni/NiO данным методом описано в работах [17–22]. При этом в качестве восстанавливающего агента в [19, 20, 22] использован водород; в [17, 18, 21] исследуется влияние восстановителей (этанола, сахара, мочевины) и условий синтеза на морфологию и фазовый состав получаемого материала.

Авторами [23] описана методика синтеза полых сферических частиц порошков никеля и меди, а также их оксидов, основанная на совмещении методов пиролиза и горения растворов. При этом используется глицин–нитратная система при фиксированном соотношении восстановителя и окислителя, а также варьировании температуры печи в пределах 500–750°C. Показана применимость метода для получения полых микросфер на основе металлов (Ni, Cu и др.).

Целью настоящей работы является исследование концентрационных и термодинамических условий для протекания процесса восстановления и формирования структуры нанокристаллических микросфер на основе никеля при использовании совмещенного метода синтеза горением растворов и пиролиза аэрозолей.

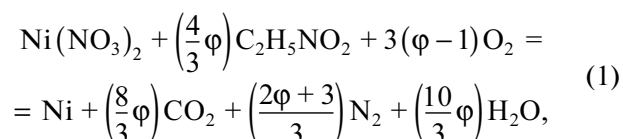
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема установки, применяемой для реализации синтеза, приведена на рис. 1. Установка включает УЗ-генератор аэрозоля, систему подачи и фильтрации газа и трубчатую печь.

Для предотвращения окисления металлов при их получении в качестве газа-носителя аэрозоля и продувочного газа использовался аргон марки 4.8 (99.998%).

В качестве исходных компонентов применялись нитрат никеля ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 98.5%), а также аминокислота (глицин,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ , 98.5%).

Процесс синтеза при использовании глицина в общем случае можно описать следующим уравнением реакции:



где  $\varphi$  – отношение восстановителя к окислителю.

Соотношение восстановителя и окислителя влияет на процесс взаимодействия, так при  $\varphi = 1$  предполагается стехиометрическое протекание реакции, при  $\varphi > 1$  процесс идет с участием кислорода воздуха, а при его недостатке – с образованием углерода, монооксида углерода и других продуктов неполного окисления органических соединений. В реальных условиях стехиометрическое протекание реакции маловероятно; кроме того, присутствует кислород воздуха (адсорбированный, примесный и др.), поэтому часто принимают  $\varphi > 1$ .

Для реализации синтеза материалов на основе никеля экзотермическим методом с использованием аэрозоля готовили раствор, включающий нитрат никеля – окислитель и органическую составляющую (глицин) – восстановитель при отношении восстановителя к окислителю  $\varphi$  от 1.25

**Таблица 1.** Результаты расчета термодинамических параметров взаимодействия

Отношение восстановителя к окислителю	Адиабатическая температура, °С	Объем газообразных продуктов при н.у., л	Состав продуктов синтеза						
			CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	Ni	C
			атм					мас. доли	
1.25	1426.0	52.2	0.162	0.194	0.444	0.195	–	0.190	–
1.50	1040.3	57.9	0.270	0.092	0.453	0.181	–	0.176	–
2.00	737.0	62.5	0.282	0.038	0.499	0.175	0.003	0.153	0.034

до 2.00. Содержание компонентов для приготовления раствора рассчитывалось исходя из условия получения 2.5 г металла и выбранного  $\phi$ , в качестве растворителя использовалась деионизированная вода в количестве 100 мл. Приготовление раствора осуществлялось растворением в воде компонентов при температуре 20–25°C и постоянном перемешивании с помощью верхнеприводной мешалки (1000 об./мин) с последующей выдержкой раствора в течение 1 ч. Полученный раствор распылялся в камере УЗ-распылителя (АЛЬБЕДО ИН-7) в атмосфере аргона с расходом газа 2 л/мин. В качестве реактора использовалась трубчатая печь с длиной зоны нагрева 300 мм при диаметре кварцевой трубки реактора 25 мм. Температура в реакторе варьировалась от 600 до 1000°C. Фильтрация осуществлялась при помощи аспирации на фильтре Шотта с дополнительным стекловолоконным фильтром СМ GF1.

Порошок материала, осевшего на фильтре, исследовали методами рентгенофазового и полнопрофильного анализов, энергодисперсионного анализа, сканирующей электронной микроскопии.

Запись дифрактограмм проводилась на установке ДРОН-3 с ионизационной регистрацией рентгеновских лучей в диапазоне углов  $2\theta = 10^\circ - 100^\circ$  с шагом  $0.1^\circ$  и накоплением импульсов в течение 2 с. Для идентификации кристаллических фаз использовали базу данных PDF-2004. Расчет областей когерентного рассеяния (ОКР), микронапряжений и обработка данных проводились при помощи пакета программ HighScore Plus 3.0.

Микроструктуру изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения TESCAN MIRA3 с рентгено-спектральным микроанализатором EDX X-Max.

Для термодинамического анализа процессов экзотермического синтеза в адиабатическом режиме использовалась универсальная программа АСТРА-4 (МГТУ им. Баумана), а также ИСМАН-ТЕРМО (ИСМАН РАН, г. Черноголовка). В данных программах реализован поиск равновесного состава гетерофазной многокомпонентной системы, который осуществляется путем нахождения локального экстремума энтропии при наличии ограничений (условие со-

хранения массы каждого элемента и полной внутренней энергии системы) при заданном исходном составе и термодинамическом режиме (изобарно-изотермическом, изохорно-изотермическом, адиабатическом и др.).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамический анализ проводился в системе нитрат никеля–глицин без учета влияния воды при различном отношении восстановителя к окислителю, что позволяет определить максимальную температуру горения в адиабатических условиях и предполагаемый состав продуктов синтеза. Результаты расчета приведены в табл. 1.

По данным расчета адиабатическая температура горения составляет 737–1426°C и при увеличении содержания восстановителя снижается из-за возрастания количества восстановителя, не вступающего в экзотермическое взаимодействие, и, соответственно, повышения затрат теплоты на его разложение.

Расчет показывает, что восстановление никеля возможно в полном объеме, в составе газообразных компонентов присутствуют в основном оксиды углерода (CO, CO<sub>2</sub>), вода и азот, а при  $\phi = 2$  образуется аммиак. Твердая фаза представлена никелем и углеродом (при  $\phi = 2$ ). Следует отметить, что в реальных условиях реакционное взаимодействие происходит в условиях обмена энергией и веществом с окружающей средой. При этом температурные параметры процесса и продукты взаимодействия могут отличаться от расчетных.

Механизм структурно-фазовых превращений в системе глицин–Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> можно представить следующим образом: при нагревании смеси в системе происходит разложение нитрата никеля ( $\approx 300^\circ\text{C}$ ) и глицина ( $\approx 280^\circ\text{C}$ , с плавлением), при этом образуются газообразные продукты – оксиды азота, монооксид углерода, аммиак, вода и летучие органические соединения, в твердой фазе остаются оксид никеля, углерод и конденсированные органические соединения. За счет разложения расплава глицина с интенсивным выделением большого числа газообразных продуктов, происходящего в процессе нагрева, смесь твер-

дых компонентов вспучивается, образуя пористую пенообразную структуру. Загорание смеси происходит при воспламенении газовой фазы и далее переходит в режим горения за счет увеличения температуры ввиду сильноэкзотермической реакции окисления–восстановления между монооксидом углерода, органической составляющей, аммиаком и оксидами азота. В процессе горения в системе при отношении восстановителя к окислителю больше стехиометрического создается восстановительная атмосфера из монооксида углерода и органических соединений. За счет этого происходит восстановление образующегося в твердой фазе оксида никеля до металла. Поскольку температура процесса ниже температур плавления никеля и его оксида, а также за счет интенсивного газовыделения рекристаллизационные процессы практически не происходят и размеры образующихся кристаллитов весьма малы (порядка нескольких нм).

Материалы получали при отношении восстановителя к окислителю ( $\phi$ ) от 1.25 до 2.00, температура в реакторе составляла 700°C.

Результаты анализа рентгеновских дифрактограмм полученных материалов представлены на рис. 2. Из приведенных данных рентгенофазового и структурного анализа следует, что при увеличении  $\phi$  от 1.25 до 2.00 доля металлической фазы никеля увеличивается от 23 до 85%, что говорит о протекании более полного взаимодействия в системе. Также фиксируется образование нитрида никеля с максимумом при  $\phi = 1.50$ , что, видимо, связано с разложением органического восстановителя с образованием аммиака и/или атомарного азота с последующим их взаимодействием с восстановленным металлом. При увеличении  $\phi$ , видимо, происходит повышение температуры взаимодействия ввиду большей концентрации восстановительного агента (органических составляющих и продуктов их термической деструкции) в системе, что способствует разложению нитрида и снижению его количества. При повышении температуры взаимодействия может происходить рост кристаллических зерен материала, определение ОКР (рис. 3) позволяет ориентировочно судить о размерах кристаллитов.

По данным расчета, ОКР частиц Ni в синтезированных материалах имеют размеры порядка 90–120 Å. При этом наблюдается слабая тенденция к увеличению ОКР Ni при повышении  $\phi$ , что косвенно подтверждает предположение об увеличении температуры процесса и времени нахождения частиц Ni при этой температуре. Размер ОКР для оксида никеля при повышении  $\phi$  снижается, что может быть связано с уменьшением времени существования частиц оксида от момента их образования до восстановления. При увеличении  $\phi$  время нахождения частиц образующегося оксида

никеля в зоне реакции уменьшается ввиду возросшего количества восстановителя и происходит образование металла, при этом температура процесса увеличивается. Рост кристаллитов определяется, в частности, временем их нахождения в зоне высокой температуры, которая в свою очередь определяется интенсивностью тепловыделения реакции. Таким образом, увеличение размера кристаллитов металла при снижении размера кристаллитов оксида определяется изменением температуры процесса синтеза.

На температуру и интенсивность протекания экзотермического синтеза влияет подведение энергии извне. При этом в общем случае при повышении температуры подогрева скорость и температура горения возрастают. Таким образом, варьируя температуру в реакторе, можно управлять составом и структурой продуктов синтеза. Исследование влияния температуры на фазовый состав проводилось для смесей при  $\phi = 2.00$  и температуре реактора 600–1000°C. Данные рентгенофазового и профильного анализов (рис. 4) показывают, что при увеличении температуры в реакторе происходит усиление интенсивности дифракционных максимумов никеля, что говорит об образовании более крупнокристаллической и малодефектной структуры. Расчетные значения микронапряжений для фазы никеля при увеличении температуры от 600 до 1000°C показывают снижение показателя в % от модуля упругости в 7.5–10 раз. Расчет ОКР показывает, что при увеличении температуры происходит укрупнение кристаллитов никеля в материале от 2.0 до 15.0 нм (табл. 2). Следует отметить, что при содержании фазы менее 10% точное определение ОКР затруднено, поэтому результаты носят оценочный характер.

Кроме того, повышение температуры обеспечивает более активное протекание процесса восстановления и количество примесных фаз оксида и нитрида никеля снижается (рис. 5). Минимальное количество примесных фаз наблюдается при температурах 800–1000°C, фаза оксида никеля при 1000°C полностью отсутствует. При 600°C в материале присутствует значительное количество оксида и нитрида никеля, что связано с неполнотой протекания процесса восстановления никеля из оксида. При этом, поскольку, вероятнее всего, процесс восстановления протекает за счет не только CO, но и NH<sub>3</sub>, на начальной стадии взаимодействия образуется стабильный при низких температурах нитрид никеля. Нитрид никеля при дальнейшем повышении температуры (выше 400°C) разлагается с образованием металла и выделением аммиака. Однако, поскольку теплоты реакции недостаточно для полного протекания синтеза и имеются большие потери теплоты на нагрев, испарение влаги, газовыделение и т.д., без подвода энергии извне реакционное взаимо-

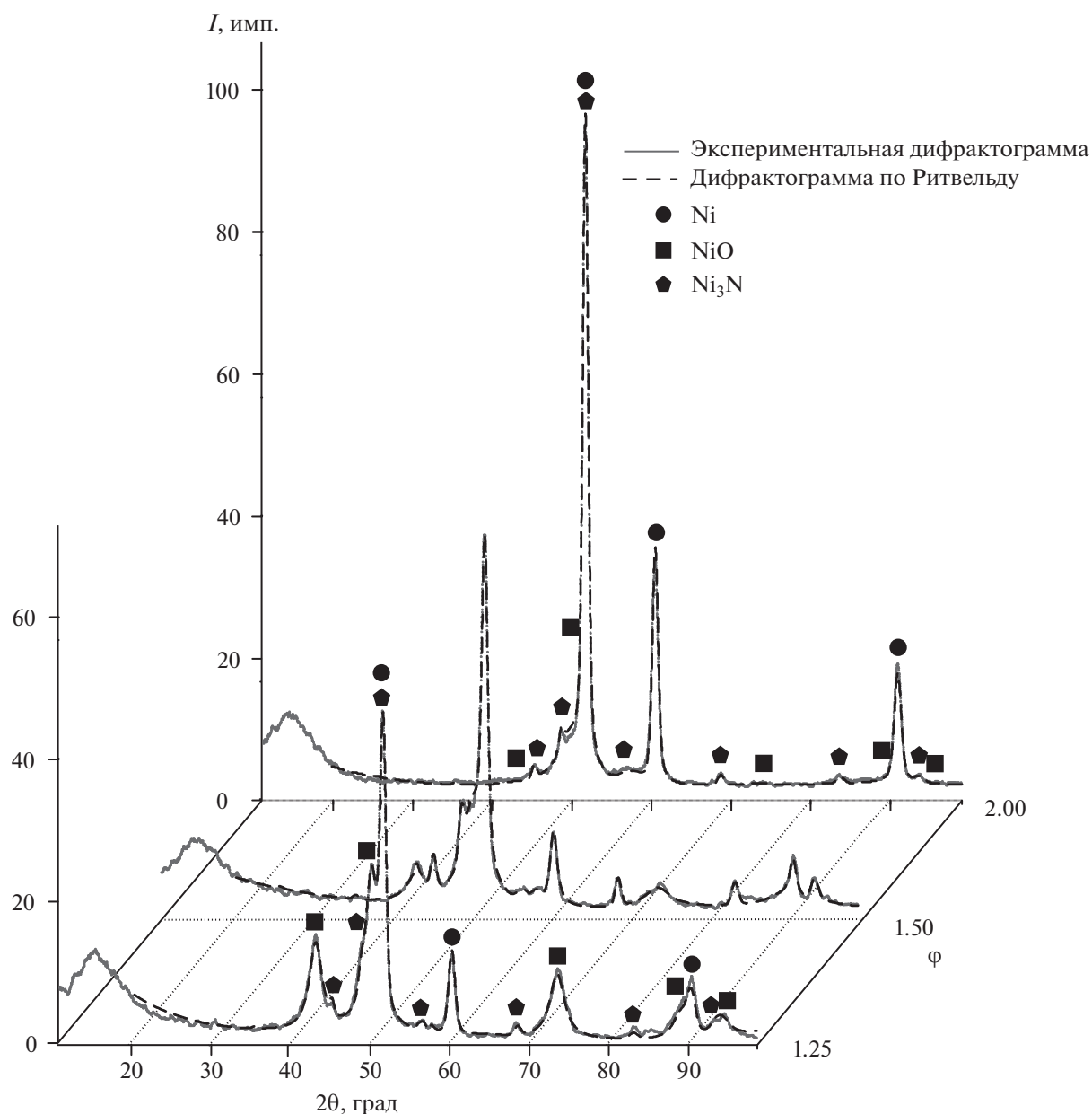


Рис. 2. Данные рентгенофазового и профилевого анализов синтезированного порошка никеля при различных  $\phi$ .

действие затухает. Температура в реакторе  $600^{\circ}\text{C}$  не позволяет в полной мере компенсировать потери тепла, и реакция замедляется. Поэтому в материале фиксируется повышенное содержание оксида и нитрида никеля. При повышении температуры в реакторе степень восстановления оксида и разложения нитрида никеля значительно увеличивается, что отражается в увеличении содержания никеля в продуктах реакции более чем на 20%.

Формирование структур в виде полых микросфер при совмещении методов пиролиза аэрозоля и экзотермического синтеза можно предста-

вить схемой, показанной на рис. 6 [23]. При помещении частицы аэрозоля (стадия I) в тепловое поле с температурой, значительно превышающей температуру кипения растворителя, происходит быстрая потеря влаги с поверхности частицы (стадия II). При этом растворенные вещества формируют твердую оболочку, в которой при дальнейшем разогреве идут экзотермические химические процессы (стадия III) с формированием конечного продукта (стадия IV). Следует отметить, что стабилизация и формирование микросфер в процессе синтеза обеспечиваются высокой проницаемостью оболочки для выхода образующихся газообразных веществ.

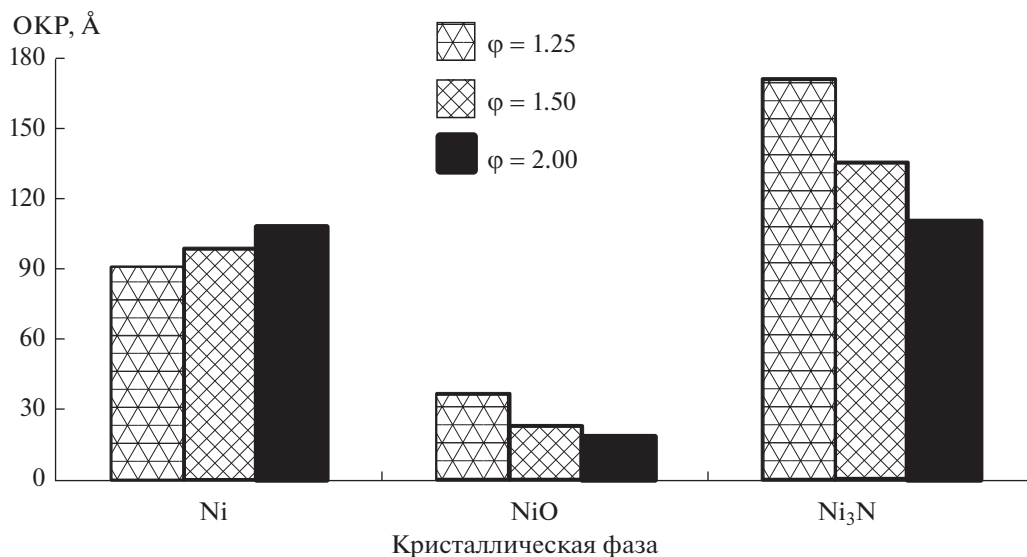


Рис. 3. Результаты расчета ОКР для полученных материалов при различном φ.

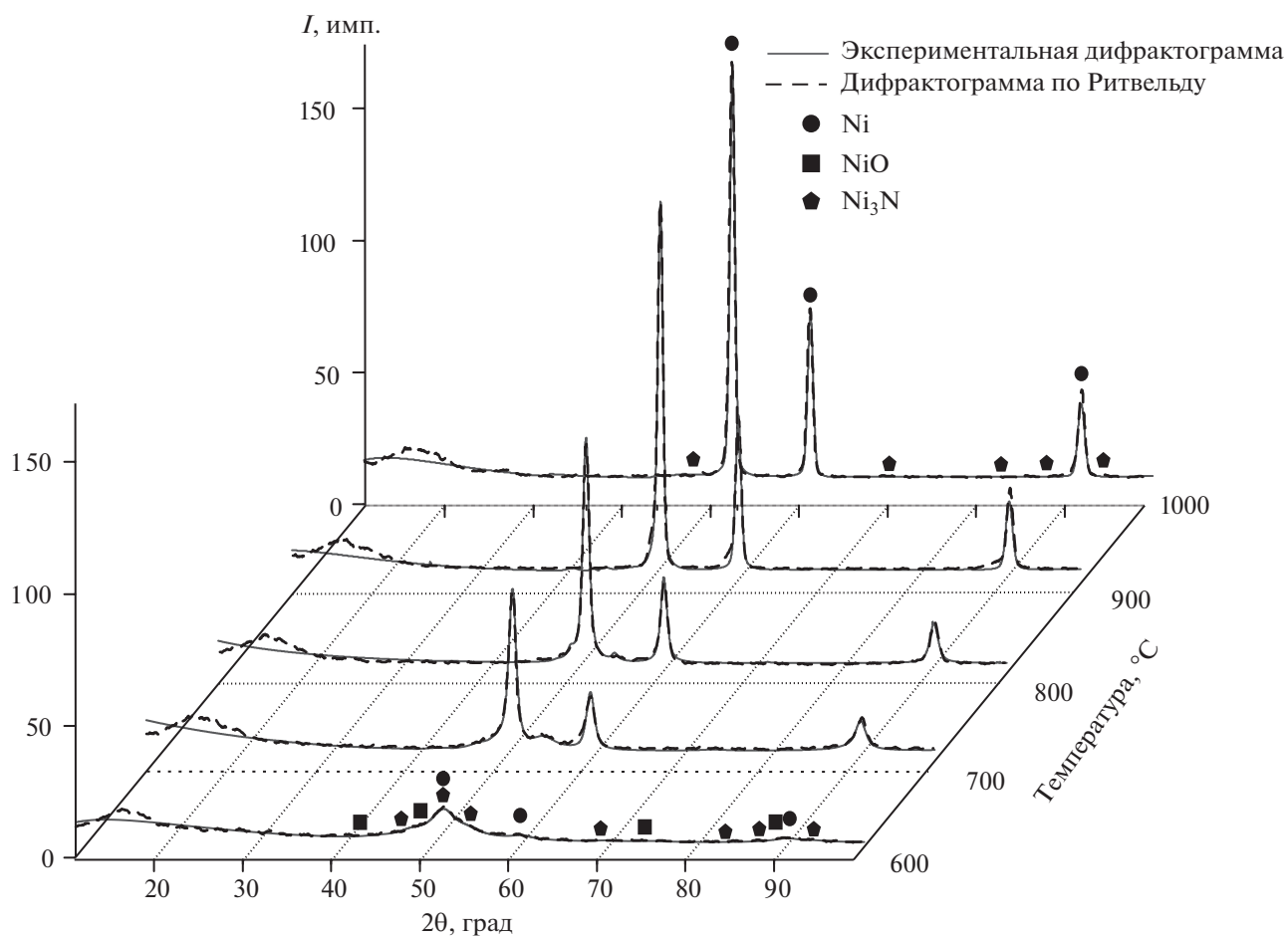


Рис. 4. Данные рентгенофазового и профильного анализов материалов, полученных при различных температурах реактора.

**Таблица 2.** Результаты расчета микронапряжений и ОКР синтезированного материала в зависимости от температуры в реакторе

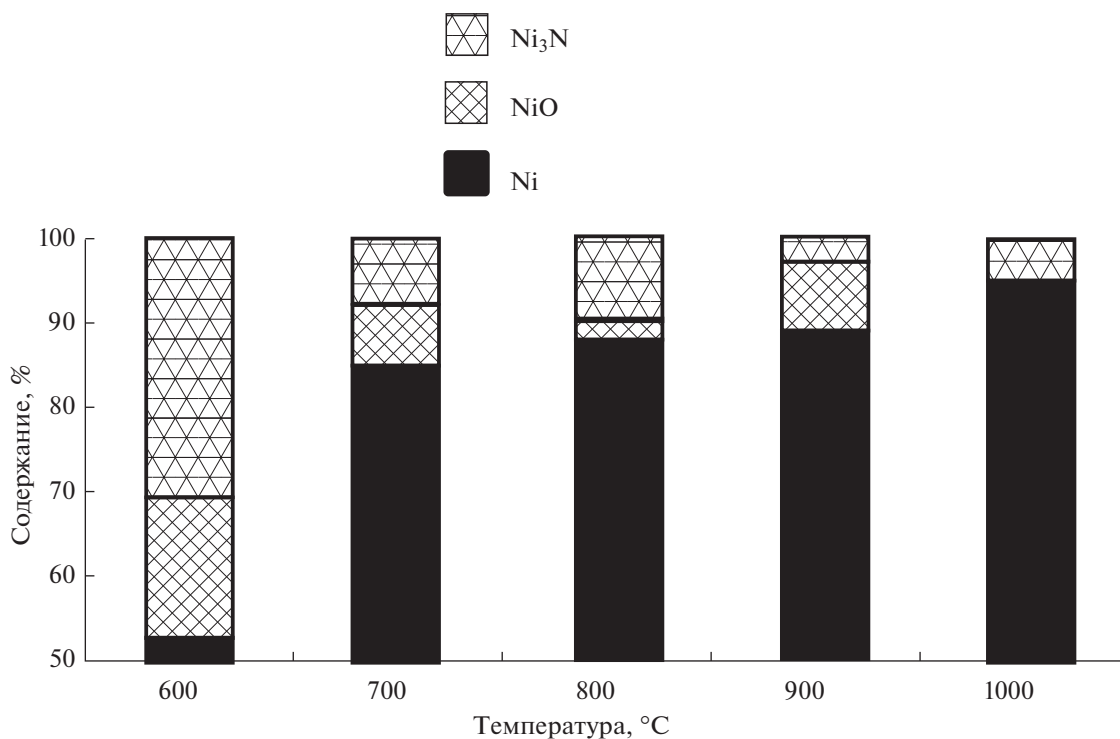
Температура, °C	Микронапряжения, %	ОКР, Å		
	Ni	Ni	NiO	Ni <sub>3</sub> N
600	4.50–5.10	19–20	14–60	16–17
700	1.10–1.20	105–110	15–18	100–120
800	0.80–1.00	105–110	н/о	80–100
900	0.65–0.70	130–140	50–60	130–160
1000	0.50–0.60	140–150	–	25–30

Исследование структуры полученных порошков (рис. 7) свидетельствует о формировании микросферических частиц полифракционного состава диаметром 0.5–5 мкм с преобладанием фракции 0.5–1.5 мкм.

Проведенный элементный анализ показал, что содержание никеля в частицах, полученных при температурах 800–1000°C, составляет более 98%.

Можно отметить, что при температуре в реакторе 600°C формируются более мелкие сферические частицы, что объясняется неполнотой протекания процесса. При этом происходит удаление воды и сжатие капель аэрозоля с формированием пластичной при повышенных температурах оболочки меньшего диаметра из органо-солевой

композиции. Частично протекают процессы экзотермического синтеза металла с выделением газообразных продуктов, однако температура 600°C недостаточна для поддержания процесса и реакции тормозятся тепловыми потерями. При охлаждении оболочка частиц затвердевает и формируются сферические частицы малого диаметра. При увеличении температуры в реакторе синтез протекает практически полностью с выделением большого количества газообразных продуктов, оболочка частиц, которая находится в пластическом состоянии, увеличивается до определенного предела и утончается. В оболочке формируются канальные поры, которые обеспечивают выравнивание давления внутри и снаружи, что предотвращает

**Рис. 5.** Зависимости количества образующихся кристаллических фаз от температуры в реакторе.

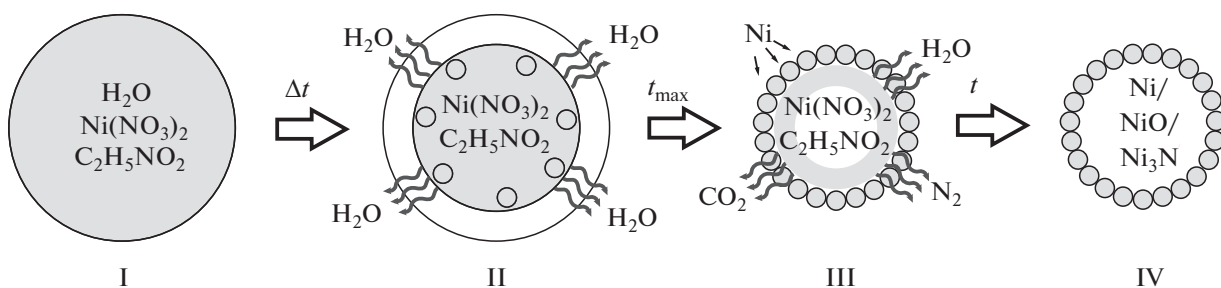


Рис. 6. Схема процесса образования полых микросферических частиц из аэрозоля.

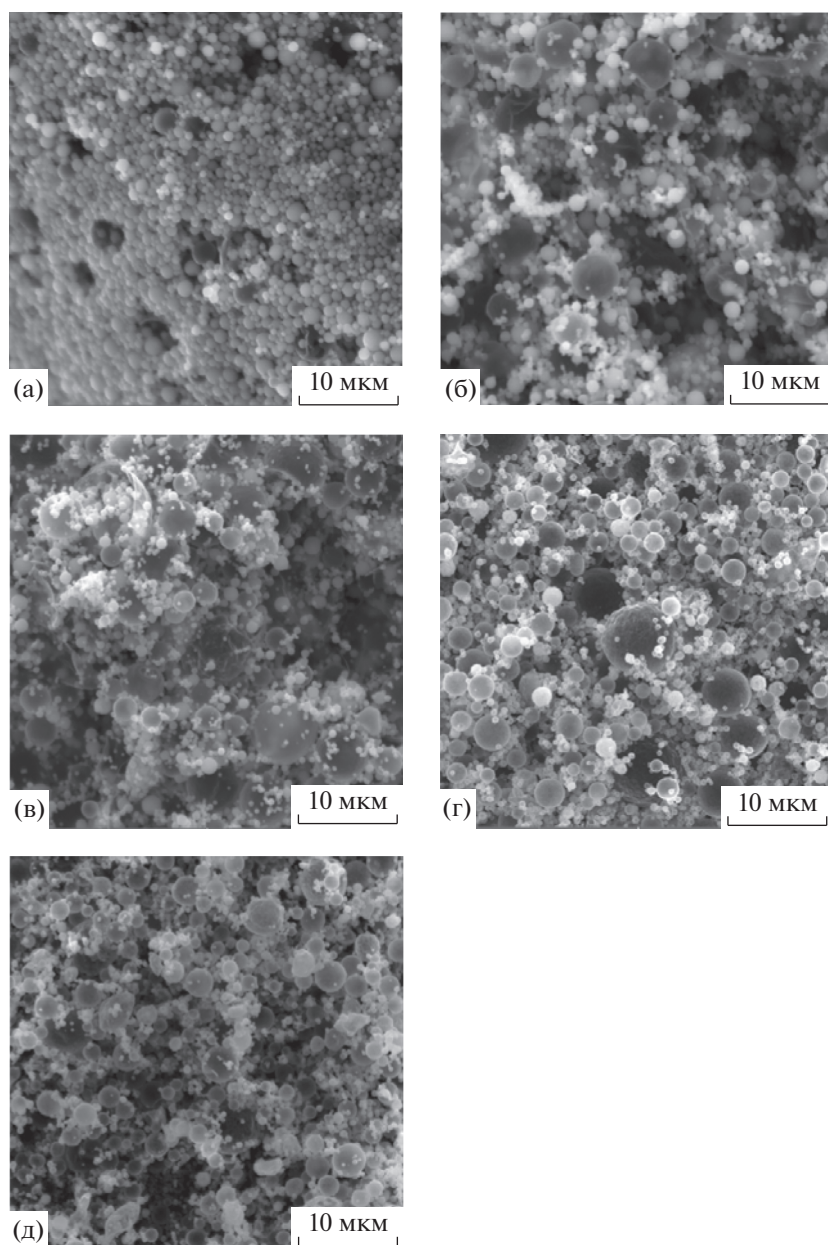


Рис. 7. Структура материала на основе никеля, полученного при температуре в реакторе 600 (а), 700 (б), 800 (в), 900 (г), 1000°C (д).



ее разрушение. При повышении температуры в реакторе более 700°C принципиальных отличий в формирующихся микросферических частицах и их размерах практически не наблюдается.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения материала, содержащего микросферы никеля с преобладающим диаметром 0.5–1.5 мкм, при совмещении процессов горения растворов и пиролиза аэрозолей. Размер образующихся кристаллитов (ОКР) никеля составляет 9–15 нм. Установлена зависимость фазового состава и размеров кристаллитов получаемого материала от соотношения восстановителя и окислителя, а также температуры в реакторе: при повышении содержания восстановителя количество образующегося никеля увеличивается, температура оказывает влияние на полноту протекания синтеза.

Повышение температуры в реакторе компенсирует тепловые потери и увеличивает степень выхода металла (возможно содержание никеля более 95%), кроме того, способствует снятию микронапряжений, однако при этом увеличивается размер кристаллитов. Оптимальными условиями синтеза для получения микросфер никеля с минимальными размерами кристаллитов являются отношение восстановителя к окислителю, равное 2.0, и температура в реакторе около 800°C.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке гранта Физико-технического института НАН Беларуси на проведение научных исследований и разработок Пр.48 от 11.04.2018.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Guozhong Cao, Ying Wang*. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications. Imperial College Press, 2010. 448 p.
2. *Masuo Hosokawa, Kiyoshi Nogi, Makio Naito, Toyokazu Yokoyama*. Nanoparticle Technology Handbook. Elsevier Science, 2007. 644 p.
3. *Беляков А.В.* Методы получения неорганических нематаллических наночастиц. М.: РХТУ, 2003. 80 с.
4. *Granqvist C.G., Buhman R.A.* Ultrafine Metal Particles // *J. Appl. Phys.* 1976. V. 47. № 5. P. 2200.
5. *Рогачев А.С., Мукасян А.С.* Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. М.: Физматлит, 2013. 400 с.
6. *Patil K.C.* Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications. Singapore: World Scientific, 2008. 345 p.
7. *Aruna S.T.* Combustion Synthesis and Nanomaterials // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2008. № 12. P. 44–50.
8. *Khori A.A., Podbolotov K.B.* Preparation of BaTiO<sub>3</sub> Nanopowders by the Solution Combustion Method // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 14. P. 15343–15348.
9. *Подболотов К.Б., Волочко А.Т., Хорт А.А.* Получение нанопорошков металлов и композитов в режиме горения растворов // *Перспективные материалы и технологии: монография.* 2017. Т. 2. С. 171–189.
10. *Cross A.* Highly Active and Stable Ni-Cu Supported Catalysts Prepared by Combustion Synthesis for Hydrogen Production from Ethanol // *Appl. Catal. A.* 2018.
11. *Новиков В.А., Фирсова И.А.* Влияние содержания восстановителя в реакции растворного синтеза горением на параметры горения и свойства получаемых продуктов // *Современные материалы, техника и технологии.* 2017. № 6. С. 93–99.
12. *Trusov G.V.* High Porous Cellular Materials by Spray Solution Combustion Synthesis and Spark Plasma Sintering // *J. Alloys Comp.* 2018. V. 779. P. 557–565.
13. *Росляков С.И., Ковалев Д.Ю., Рогачев А.С., Манукян Х., Мукасян А.С.* Горение растворов: динамика фазообразования при синтезе высокопористого никеля // *Докл. Академии наук.* 2013. Т. 449. № 3. С. 313–316.
14. *Kumar A., Wolf E.E., Mukasyan A.S.* Solution Combustion Synthesis of Metal Nanopowders: Nickel-Reaction Pathways // *AIChE J.* 2011. № 57. P. 2207–2214.
15. *Kumar A., Wolf E.E., Mukasyan A.S.* Solution Combustion Synthesis of Metal Nanopowders: Copper and Copper/Nickel Alloys // *Reactors, Kinet. Catal.* 2011. № 57. P. 3473–3479.
16. *Shen X., Cao K., Jing M., Zhang C.* Metal Fe, Ni and Fe–Ni Fine Fibers Derived from the Organic Gel-Thermal Reduction Process // *J. Wuhan Univ. Technol. – Mater. Sci. Ed.* 2007. № 22. P. 577–581.
17. *Aghaali M.H., Firoozi S.* Synthesis of Nanostructured fcc/hcp Hollow Ni Particles by Ultrasonic Spray Pyrolysis and Its Dry Reforming Catalytic Properties // *Powder Technol.* 2019. V. 356. P. 119–128.
18. *Kim K.N., Kim S.G.* Nickel Particles Prepared from Nickel Nitrate with and Without Urea by Spray Pyrolysis // *Powder Technol.* 2004. № 145. P. 155–162.
19. *Nagashima K., Wada M., Kato A.* Preparation of Fine Ni Particles by the Spray Pyrolysis Technique and Their Film Forming Properties in the Thick Film Method // *J. Mater. Res.* 1990. № 5. P. 2828–2834.
20. *Ebin B., Gurmen S.* Synthesis and Characterization of Nickel Particles by Hydrogen Reduction Assisted Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP-HR) Method // *KONA Powder Part. J.* 2011. № 29. P. 134–140.
21. *Kim J.H., Babushok V.I., Germer T.A., Mulholland G.W., Ehrman S.H.* Cosolvent-Assisted Spray Pyrolysis for the Generation of Metal Particles // *J. Mater. Res.* 2003. № 18. P. 1614–1622.
22. *Che S.L., Takada K., Takashima K., Sakurai O., Shinozaki K., Mizutani N.* Preparation of Dense Spherical Ni Particles and Hollow NiO Particles by Spray Pyrolysis // *J. Mater. Sci.* 1999. № 34. P. 1313–1318.
23. *Tarasov A.* Spray Solution Combustion Synthesis of Metallic Hollow Microsphere // *J. Phys. Chem.* 2016. V. 130. № 13. P. 7165–7171.