

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

УДК 544.4+54-383+543.57+543.573

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ МЕТОДАМИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО
ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

© 2023 г. А. С. Арзуманян¹, Н. Г. Амирханян¹, Е. Г. Григорян^{1*}, С. Л. Харатян¹

¹Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна Национальной Академии наук Республики Армения, Ереван, Армения

*E-mail: yeva.grig@gmail.com

Поступила в редакцию 22.02.2022;

после доработки 17.05.2022;

принята в печать 20.05.2022

В работе представлены результаты исследований одной из распространенных систем в синтезе при горении растворов: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (гексагидрат нитрата никеля) – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (гексаметилентетрамин) с применением методов ДТА/ТГ, РФА и сканирующей электронной микроскопии. Указанная система изучена в виде порошковой смеси, геля, полученного путем растворения исходных реагентов в дистиллированной воде, и того же геля, прошедшего термическую обработку при 100°C. Установлено, что образование металлического никеля возможно лишь в том случае, если смесь реагентов предварительно переводится в состояние геля. Проведен расчет значений эффективных энергий активации процессов образования NiO и металлического никеля и представлены особенности протекания взаимодействий в зависимости от метода приготовления исследуемых образцов.

Ключевые слова: синтез при горении растворов, методы ДТА, ТГ, ДТГ, РФА, гексагидрат нитрата никеля, гексаметилентетрамин.

DOI: 10.31857/S0207401X23020036, EDN: IWNHEM

ВВЕДЕНИЕ

В течение последних лет метод синтеза при горении растворов (СГР, solution combustion synthesis) приобретает все более широкое применение как новый метод получения наноразмерных материалов, применяемых в сфере катализа, разработки топливных элементов, биотехнологии и т.д. [1–6]. Метод СГР основан на экзотермической самораспространяющейся реакции, которая протекает в насыщенном растворе металлосодержащего окислителя (как правило, нитрата металла) и горючего, какими являются водорастворимые органические соединения: амины, кислоты, аминокислоты и т.д. [7, 8]. При нагреве подобного раствора до определенной температуры, которая в зависимости от системы в среднем не превышает 400–450°C, происходит разложение компонентов системы (нитрата и органического горючего) и инициируется самораспространяющаяся экзотермическая реакция, сопровождающаяся выделением большого количества газообразных продуктов. Главные особенности данного метода, заключающиеся в следующем: исходные вещества перемешиваются в растворе на молекулярном уровне, а также выделяется большое количество газообразных продуктов, позволяют в

качестве твердых продуктов реакции получать наноразмерные материалы [3–6]. Как правило, это оксиды металлов [9, 10], однако при достаточном количестве горючего возможно и восстановление соответствующего металла [11–13].

Несмотря на распространенность и потенциал метода СГР для современного материаловедения, изучению кинетики и механизма процессов синтеза в литературе посвящено немного исследований. Это обычно объясняется протеканием этих процессов при высоких скоростях нагрева вещества в реакционной зоне, что создает определенные трудности для их исследования. С целью преодоления возникших затруднений исследования процессов СГР можно проводить в более мягких, управляемых условиях с применением методов термического анализа [14–17] в сочетании с рентгенофазовым анализом и сканирующей электронной микроскопией.

В данной работе представлены результаты исследований системы гексагидрат нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (далее – ГГНН) – гексаметилентетрамин $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (далее – ГМТА) методами дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ). Исследованы фазовый состав и микроструктура продуктов превращения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованы три различных типа образцов вышеуказанной системы: I – механическая смесь порошков исходных реагентов, II – гель, III – гель II после термической обработки при 100°C в течение 24 ч (далее – “просушенный гель”). Такое изучение позволило сформировать представление об особенностях протекания процесса в зависимости от метода подготовки образцов.

Исследования проводили на дериватографе Q-1500D фирмы “МОМ” (Венгрия), подключенной к персональному компьютеру через DTA/DTG-контроллер, позволяющий проводить оцифровку сигналов посредством десятиразрядного АЦП и управление температурными режимами дериватографа. Полученные данные обрабатывались программой DTA-DTG.exe. (DTA/DTG-контроллер и программа DTA-DTG.exe разработаны в лаборатории Макрокинеки твердофазных реакций ИХФ НАН Армении).

С целью изучения влияния неизотермичности на поведение исследуемых образцов в относительно широком диапазоне скоростей нагрева проведено расширение возможностей вышеупомянутого дериватографа по скорости нагрева исследуемых образцов с помощью увеличения электрической мощности нагревателя. Таким образом обеспечивается нагрев исследуемых образцов с постоянной скоростью нарастания температуры, достигающей $50^\circ\text{C}/\text{мин}$, по сравнению с имеющимся ранее максимальным значением, равным $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. Следует отметить, что, несмотря на увеличение скорости нарастания температуры, нагрев исследуемых образцов происходит в условиях отсутствия температурного градиента в образце. Таким образом, сохраняется одно из основных требований в термическом анализе. Безградиентный нагрев исследуемых образцов в новом расширенном диапазоне скоростей нагрева был подтвержден путем нагрева термографического стандартного вещества (CaCO_3) и сопоставления ДТА/ТГ-кривых с полученными в стандартном диапазоне скоростей нагрева: были зарегистрированы близость температурных интервалов и совпадение формы отклонения термических эффектов на кривых ДТА/ТГ/ДТГ.

Эксперименты проводили в условиях линейного нагрева исследуемых образцов с различными скоростями нагрева (5, 10, 20, 30, $50^\circ\text{C}/\text{мин}$) в потоке азота (скорость потока – 2 мл/с) с использованием стандартных корундовых тиглей цилиндрической формы. При подготовке исследуемых образцов использовали следующие реагенты: ГГНН производства компании Alfa Aesar (Germany) с чистотой 98% и ГМТА производства компании Sigma-Aldrich (USA) с чистотой 99%. Чистота азота – 99.97%.

Состав исследуемых образцов был подобран исходя из результатов предварительных исследований, проведенных для реализации синтеза при горении раствора ГГНН и ГМТА, где оптимальное мольное соотношение между реагентами, приводящее к образованию металла, составляло 1 : 0.1.

Исследуемые образцы были приготовлены тремя различными способами:

I. Механическую смесь готовили путем перемешивания исходных порошкообразных реагентов ГГНН и ГМТА в мольном соотношении 1 : 0.1 в агатовой ступке в течение 15 мин.

II. Гель ГГНН/ГМТА был получен путем перемешивания исходных реагентов с небольшим количеством воды.

III. “Просушенный гель” ГГНН/ГМТА, полученный путем подсушивания полученного геля II при температуре 100°C в течение 24 ч.

Заранее взвешенные образцы (~50 и 100 мг) помещали в тигель и нагревали с постоянной скоростью. Предварительно изучали поведение как ГГНН, так и ГМТА в аналогичных условиях нагрева.

По завершению превращений проводили рентгенофазные (дифрактометр ДРОН-3.0 с $\text{Cu}(K_\alpha)$ -излучением, работающий при 25 кВ и 10 мА; Буревестник, Россия) и микроскопические (сканирующий электронный микроскоп Prisma E с энергодисперсионным анализатором, EDS производства компании Thermo Fisher Scientific (USA)) исследования продуктов. С этой целью охлаждение образцов до комнатной температуры осуществляли в потоке азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ДТА/ТГ-исследование ГГНН и ГМТА

На рис. 1 приведены результаты ДТА/ТГ-исследования процессов разложения ГГНН и ГМТА. Нагрев ГМТА со скоростью $20^\circ/\text{мин}$ сопровождается его эндотермическим превращением в температурном интервале от 190 до 320°C , в результате чего ГМТА полностью разлагается на газообразные продукты (кривые ДТА-1 и ТГ-1, рис. 1), как это описано в работе [18].

Согласно форме кривых ДТА-2 и ТГ-2, приведенных на рис. 1, при нагреве ГГНН, начиная с 130°C , наблюдается ряд последовательных эндотермических стадий, сопровождающихся потерей массы образца. Согласно литературным данным [19], этим превращениям сопутствуют стадийная дегидратация ГГНН до образования $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и затем процесс превращения последнего с образованием NiO в температурном интервале $310\text{--}380^\circ\text{C}$. Образование NiO в качестве конечного продукта процесса разложения ГГНН в указанных условиях подтверждается методом ТГ (рис. 1, кривая ТГ-2), так как количество продукта реакции (~25% от

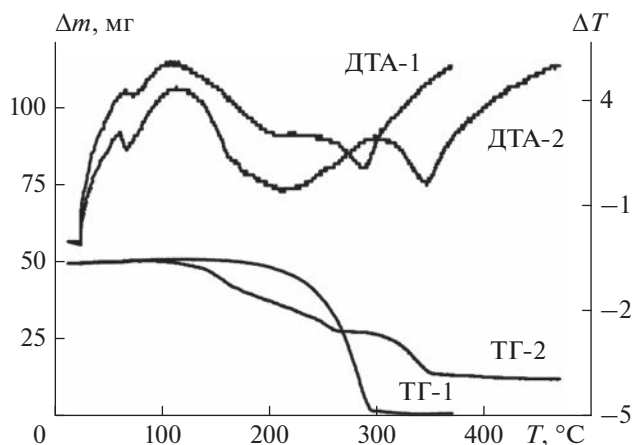


Рис. 1. ДТА/ТГ-кривые разложения ГМТА (1) и ГГНН (2); $V = 20^\circ\text{C}/\text{мин}$, $m = 50$ мг.

исходного ГГНН) примерно соответствует содержанию NiO в исходном ГГНН (25.7%).

Дериватографическое исследование механической смеси порошков ГГНН/ГМТА

На рис. 2 приведены результаты дериватографического исследования механической смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.1$ ГМТА, где на ТГ- и ДТГ-кривых наблюдаются три последовательные стадии, сопровождающиеся убылью массы. На кривой ДТА регистрируются две эндотермические стадии превращения в температурных интервалах $110\text{--}270^\circ\text{C}$ и $310\text{--}380^\circ\text{C}$ соответственно. Сравнивая приведенные данные с результатами, полученными при нагреве ГГНН в аналогичных условиях (рис. 1, кривые ДТА-2, ТГ-2), можно заключить, что в данной смеси реагентов протекает процесс разложения компонента смеси ГГНН, так как совпадают температурные интервалы превращений. С другой стороны, по окончании превращения регистрируемое на кривой ТГ количество вещества (28 мг или 28% от исходной массы) примерно соответствует количеству NiO в исходной смеси (~25%). Следует отметить также, что стадия разложения ГМТА, протекающая в температурном интервале от 190 до 320°C (рис. 1, кривая ДТА-1), предположительно проявляется на кривой ДТГ (рис. 2) в температурном интервале $255\text{--}270^\circ\text{C}$ в виде небольшого отклонения, так как ГМТА присутствует в смеси в достаточно малом количестве (4.6%).

Дериватографическое исследование геля ГГНН/ГМТА

Согласно результатам дериватографического исследования геля ГГНН + 0.1 ГМТА в данной системе имеет место двухстадийное превращение

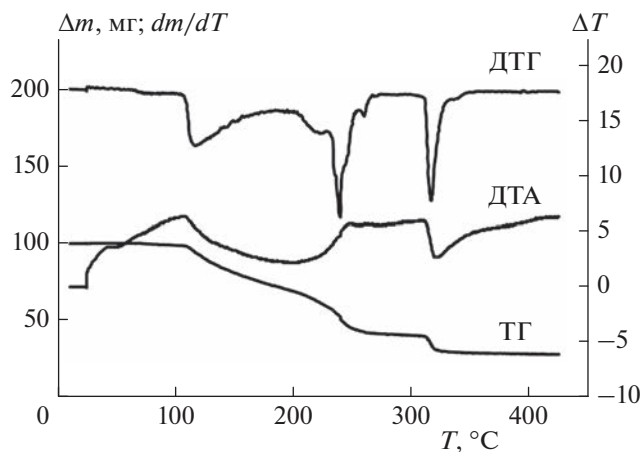


Рис. 2. Дериватограмма порошковой смеси ГГНН + 0.1 ГМТА в потоке азота; $m = 100$ мг, $V = 20^\circ/\text{мин}$.

(рис. 3, кривая ДТА). Наличие воды-растворителя в исследуемом образце, использованной для получения геля ГГНН/ГМТА, обуславливает начало первой стадии превращения еще при температуре 60°C . До температуры 200°C из исследуемого образца удаляется как вода-растворитель, так и частично кристаллическая вода, входящая в состав ГГНН (рис. 3, кривые ТГ, ДТГ). За этой стадией, в отличие от случая с порошковой смесью реагентов ГГНН/ГМТА, непременно следует экзотермическое превращение в температурном интервале $200\text{--}250^\circ\text{C}$. Оно сопровождается убылью массы и согласно термогравиметрическому анализу по завершении стадии количество вещества составляет 23.7% от исходной массы смеси. Учитывая, что содержание элементарного никеля в исходном веществе составляет 19.3%, на этой стадии имеет место экзотермический процесс, предположительно приводящий к восстановлению никеля на 94.5%. Зарегистрированное количество вещества, составляющее 23.7% от массы исходной смеси, указывает на ~80%-ное содержание металлического никеля в продукте.

Дериватографическое исследование “просушенного геля” ГГНН/ГМТА

В отличие от предыдущих двух систем при нагреве “просушенного геля” ГГНН + 0.1 ГМТА наблюдается всего одна экзотермическая стадия превращения, сопровождающаяся убылью массы в температурном интервале $180\text{--}240^\circ\text{C}$ (рис. 4). По завершении превращения количество продукта составляет 21% от массы исходного вещества (рис. 4, кривая ТГ), тогда как содержание элементарного никеля в исходном веществе составляет 19.3%. Это предполагает восстановление никеля на 98%, т.е. продукт превращения на 92% состоит из металлического никеля.

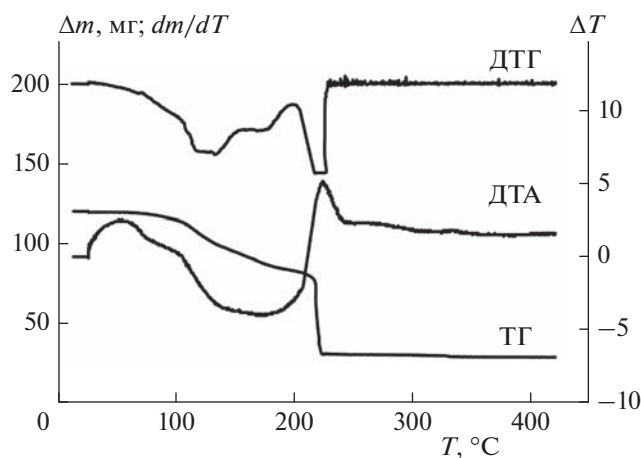


Рис. 3. Дериватограмма геля ГГНН + 0.1 ГМТА в потоке азота; $m = 100$ мг, $V = 20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

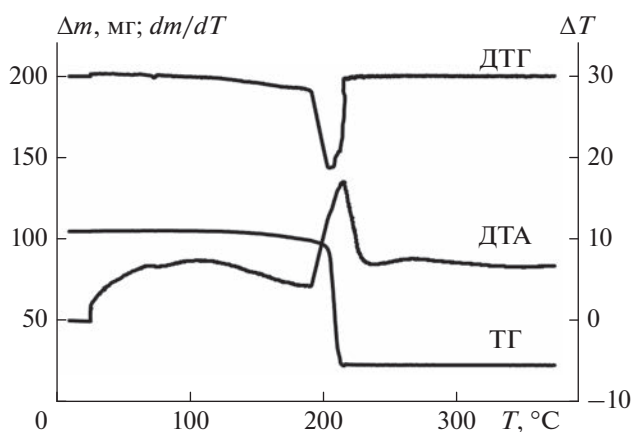


Рис. 4. Дериватограмма "просушенного геля" ГГНН + 0.1 ГМТА в потоке азота; $m = 100$ мг, $V = 20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

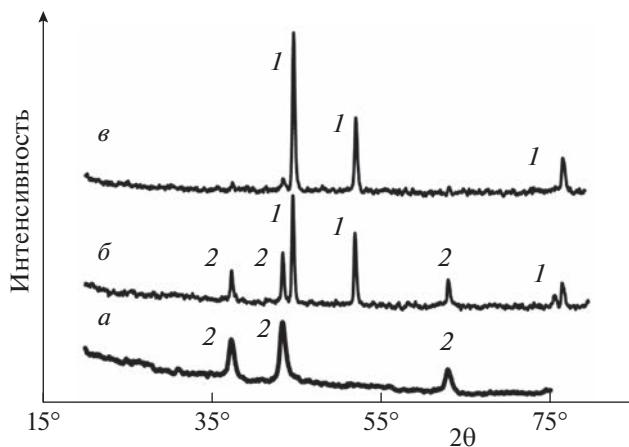


Рис. 5. Рентгенограммы продуктов превращений в системах механическая смесь ГГНН/ГМТА (а), гель ГГНН/ГМТА (б) и "просушенный гель" ГГНН/ГМТА: 1 – Ni, 2 – NiO.

Температура начала превращения, как и в случае с гелем ГГНН/ГМТА, близка к температуре разложения ГМТА (рис. 1, кривая 1). Следовательно, можно предположить, что в реакцию восстановления вступают продукты разложения ГМТА.

Рентгенофазовый и микроструктурный анализ продуктов превращения

Результаты рентгенофазового анализа (РФА), которые были получены для продуктов превращений в системах механическая смесь ГГНН/ГМТА, гель ГГНН/ГМТА и "просушенный гель" ГГНН/ГМТА приведены на рис. 5. Согласно исследованиям в продукте превращения механической смеси ГГНН/ГМТА обнаруживается лишь оксид никеля NiO (рис. 5, кривая а), что подтверждает отсутствие процесса восстановления Ni в изученной системе. Между тем продукт превращения геля ГГНН/ГМТА состоит в основном из металлического никеля с определенным количеством оксида никеля NiO (рис. 5, кривая б), тогда как продукт превращения "просушенного геля" ГГНН/ГМТА представляет собой преимущественно металлический никель (рис. 5, кривая в). Данные локального рентгенспектрального анализа (EDS) приведены в табл. 1.

Расчет эффективной энергии активации

Исследования вышеуказанных образцов проводились также при различных скоростях нагрева (5, 10, 20, 25, $50^\circ\text{C}/\text{мин}$). Известно, что скорость нагрева влияет на температурный интервал протекания взаимодействия, сдвигая его в сторону более высоких значений температур при увеличении скорости нагрева [20]. Соответственно, с увеличением скорости нагрева в сторону более высоких значений смещается и значение температуры, соответствующее максимальному отклонению на кривой ДТА ($T_{\max}^{\text{DTA}}$), характеризующему тепловой эффект. Описанное явление лежит в основе метода Киссинджера [21], используемого для расчета кинетических параметров в неизотермическом анализе.

По методу Киссинджера значение эффективной энергии активации рассчитывается на основе результатов экспериментов, проведенных при различных скоростях нагрева V ($^\circ\text{C}/\text{мин}$), исходя из пря-

молинейной зависимости $\ln \left(\frac{V}{(T_{\max}^{\text{DTA}})^2} \right)$ от $\left(\frac{1}{T_{\max}^{\text{DTA}}} \right)$:

$$\ln \left\{ \frac{V}{(T_{\max}^{\text{DTA}})^2} \right\} = \ln A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{\max}^{\text{DTA}}} \right),$$

где T_{max}^{DTA} — температура, соответствующая максимальному отклонению на кривой ДТА. С помощью приведенного уравнения рассчитаны значения эффективной энергии активации изученных в данной работе процессов, в том числе процесса разложения $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

На рис. 6 на примере двух систем: геля ГГНН/ГМТА и “просушенного геля” ГГНН/ГМТА, продемонстрирован расчет эффективных значений энергий активации процессов восстановления никеля гексаметиленetetраминном в исследуемых образцах. Рассчитанные значения энергий активации исследованных процессов приведены в табл. 2 (расчетные данные приводятся с точностью ± 1 ккал/моль). Согласно приведенным данным процесс превращения оксидного ГГНН и процесс превращения, протекающий в порошковой смеси ГГНН + ГМТА, характеризуются достаточно близкими значениями энергии активации: 23.9 и 22.6 ккал/моль соответственно. Как уже было отмечено, эти превращения происходят в одном и том же температурном интервале и соответствуют образованию NiO согласно данным гравиметрического, рентгенофазового анализов и микроскопии. Близкие значения энергии активации были получены и авторами работ [22, 23], в которых изучен процесс разложения ГГНН в неизотермических условиях.

С другой стороны, близкими значениями энергии активации описываются и превращения в системах гель ГГНН/ГМТА и “просушенный гель” ГГНН/ГМТА (19.7 и 19.3 ккал/моль соответственно), приводящие к образованию металлического никеля, обнаруженного в продуктах реакции в результате сопоставления результатов термогравиметрического и рентгенофазового анализов, а также зафиксированного с помощью анализа элементного состава образца.

Анализ и сопоставление полученных выше результатов позволяет предположить, что восстановление никеля из ГГНН в описанных выше условиях происходит в том случае, когда смесь реагентов предварительно переводится в состояние геля. Это обусловлено тем, что в подобных системах металлосодержащий окислитель (в данном случае — нитрат металла) и горючее, каковым в изученной системе является ГМТА, при переходе в состояние геля, согласно работам [24–28], образуют координационные комплексные соединения, высвобождающие металл в процессе экзотермического разложения. В частности, в работе [25] выделено и изучено комплексное соединение нитрата никеля с ГМТА и установлен механизм экзотермического разложения последнего.

Близость полученных значений эффективной энергии активации, рассчитанных по методу Киссинджера для образцов гель ГГНН/ГМТА и “просушенный гель” ГГНН/ГМТА, подтвержда-

Таблица 1. Результаты анализа элементного состава продуктов превращения порошковой смеси ГГНН/ГМТА и “просушенного геля” ГГНН/ГМТА

Продукты превращения системы ГГНН/ГМТА	Элементный состав, мас. %	
	Ni	O
Порошковая смесь	80.7	19.3
Просушенный гель	97.75	2.25

Таблица 2. Рассчитанные значения энергий активации исследованных процессов

Исследованный образец	E_a , ккал/моль
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	23.9
Механическая смесь ГГНН/ГМТА	22.6
Гель ГГНН/ГМТА	19.7
“Просушенный гель” ГГНН/ГМТА	19.3

ет, что в обоих случаях речь идет об одном и том же процессе, т.е. об образовании никеля в результате экзотермического превращения, что подтверждается также фазовым составом продуктов взаимодействия (рис. 5).

Немаловажен и тот факт, что температура разложения комплексного соединения, образующегося в системе ГГНН/ГМТА при переходе в состояние геля, близка по значению к температуре разложения ГМТА — горючего-восстановителя. Таким образом, температура разложения образованного комплекса, а следовательно, и температурный интервал образования металла обуслов-

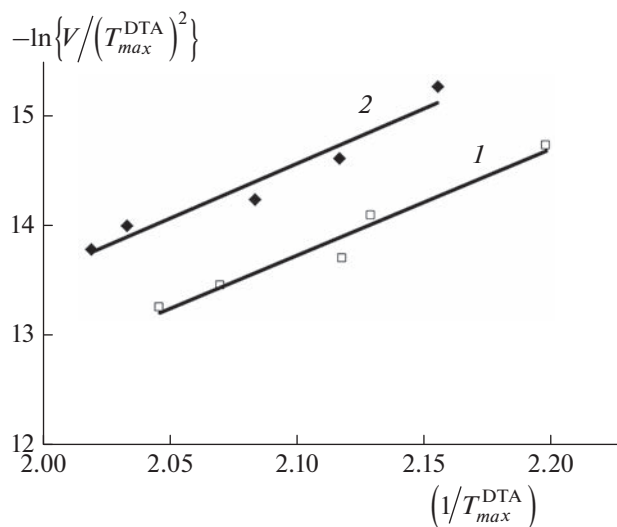


Рис. 6. Расчет эффективных значений энергий активации процессов восстановления никеля гексаметилентетраминном в исследуемых образцах геля (кривая 1) и “просушенного геля” (кривая 2).

лены температурой разложения входящего в состав комплекса ГМТА.

ВЫВОДЫ

1. Методом дифференциально-термического анализа изучены особенности протекания термических превращений в системе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ в зависимости от метода подготовки исследуемых образцов: порошковой смеси компонентов системы, геля ГГНН/ГМТА и “просушенного геля” ГГНН/ГМТА.

2. Установлено, что образование металлического никеля возможно лишь в том случае, если смесь реагентов предварительно переводится в состояние геля через стадию образования комплексного соединения ГГНН + ГМТА.

3. Рассчитаны эффективные значения энергий активации образования никеля и NiO в системе ГГНН/ГМТА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wena Wei, Wu Jin-Ming // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 58090; <https://doi.org/10.1039/C4RA10145F>
2. Mukasyan A.S., Dinka P. // Intern. J. SHS. 2007. V. 16. P. 23; <https://doi.org/10.3103/S1061386207010049>
3. Manukyan Kh.V., Cross A., Roslyakov S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 24417; <https://doi.org/10.1021/jp408260m>
4. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V. // Chem. Rev. 2016. V. 23. P. 14493; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
5. González-Cortés S.L., Imbert F.E. // Appl. Catal. A: 2013. V. 452. P. 117; <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.11.024>
6. Khort A., Roslyakov S., Loginov P. // Nano-Struct. Nano-Objects. 2021. V. 26. 10072; <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2021.100727>
7. Aruna S.T., Mukasyan A.S. // Combust. Synth. Nanomater. Curr. Opin. Sol. St. Mater. Sci. 2008. V. 12. P. 44; <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2008.12.002>
8. Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. // Combust. Synthesis: An Update. Curr. Opin. Sol. St. Mater. Sci. 2002. V. 6. P. 507; [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00123-7](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00123-7)
9. Deshpande K., Mukasyan A.S., Varma A. // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 4896; <https://doi.org/10.1021/cm040061m>
10. Carlos E., Martins R., Fortunato E., Branquinho R. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 9099; <https://doi.org/10.1002/chem.202000678>
11. Erri P., Nader J., Varma A. // Adv. Mater. 2008. V. 20. P. 1243; <https://doi.org/10.1002/adma.200701365>
12. Kumar A., Wolf E.E., Mukasyan A.S. // AIChE J. 2011. V. 57. P. 3473; <https://doi.org/10.1002/aic.12537>
13. Yermekova Z., Roslyakov S.I., Kovalev D.Y. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2020. V. 94. P. 310; <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05252-9>
14. Тертышина Ю.В., Подзорова М.В., Монахова Т.В., Попов А.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 80; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19030105>
15. Ушакова Т.М., Старчак Е.Е., Гостев С.С. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 66; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2005012X>
16. Захаров В.В., Чуканов Н.В., Шилов Г.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 35; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070128>
17. Перова А.Н., Бревнов П.Н., Усачёв С.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 49; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070074>
18. Gusev E.A., Dalidovich S.V., Krasovskaya L.I. // Thermochim. Acta. 1985. V. 93. P. 21; [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)85006-1](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85006-1)
19. Brockner W., Ehrhardt C., Gjika M. // Ibid. 2007. V. 456. P. 64; <https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.01.031>
20. Григорьян Е.Г., Ниазян О.М., Харатьян С.Л. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 9. С. 54.
21. Kissinger H.E. // Anal. Chem. 1957. V. 29. P. 1702; <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
22. Mansour S. // Thermochim. Acta. 1993. V. 228. P. 173; [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80287-K](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80287-K)
23. Dollimore D., Gamlen G.A., Taylor T.J. // Ibid. 1981. V. 51. P. 269; [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(81\)85164-7](https://doi.org/10.1016/0040-6031(81)85164-7)
24. Amirkhanyan N., Kharatyan S., Manukyan Kh., Aprahamian A. // Combust. and Flame. 2020. V. 211. P. 119; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.07.038>
25. Afanasiev P., Chouzier S., Czeri T. et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 2303; <https://doi.org/10.1021/ic7013013>
26. Prakash A.S., Khadar A.M.A., Patil K.C. et al. // J. Mater. Synth. Process. 2002. V. 10. P. 135; <https://doi.org/10.1023/A:1021986613158>
27. Afanasiev P. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 5317; <https://doi.org/10.1021/ic025564d>
28. Singh G., Baranwal B.P., Kapoor I.P.S. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 91. P. 971; <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8615-5>