

استفاده از امواج مافوق صوت و میکروویو برای سنتز گاما آلومینا به روش احتراقی

محمدحسین پرنی¹، شیوا سالم²، امین سالم^{۳،*}، سارا سپهری⁴

¹ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

² دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

³ موسسه علوم و فناوری رنگ و پوشش، قطب علمی رنگ، تهران، ایران

⁴ شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران، تهران، ایران

دریافت: 95/11/17 پذیرش: 96/10/10

چکیده

گاما آلومینا یکی از مواد استراتژیکی است که دارای کاربردهای فراوان در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی به عنوان کاتالیست و پایه‌های کاتالیست است. هدف تحقیق حاضر آن است تا با استفاده از نیترا آلومینیم و سوخت‌های اوره و گلاپسن، گاما آلومینا را با روش سنتز احتراقی تهیه نماید. ابتدا ژل در شرایط نرمال و در محیط التراسوند تهیه و سپس احتراق در محیط کوره و میکروویو انجام شد. در نهایت پودرهای تهیه شده جهت نیل به فاز گاما در دمای 700 و 800 °C کلسینه شدند. روند تغییرات سطح ویژه نیز با اندازه‌گیری بازدهی جذب عامل رنگ‌زا ارزیابی شد. مشخصات پودرهای تهیه شده با استفاده از تکنیک‌های FTIR، XRD و SEM بررسی گردیدند. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که انجام احتراق به کمک میکروویو و کلسیناسیون پیش ماده در دمای 800 °C می‌تواند موجب افزایش بازدهی جذب عامل رنگ‌زا شود.

کلمات کلیدی: گاما آلومینا، سنتز احتراقی، سوخت، امواج مافوق صوت، میکروویو

مقدمه

نانوفناوری در سال‌های اخیر در کانون توجه محققان قرار گرفته و مطالعات زیادی در این زمینه انجام شده است. مواد نانوساختار، خواص منحصر به فردی از خود نشان می‌دهند که تمایل به پژوهش در این زمینه را افزایش داده است [1]. گاما آلومینا نیز از این قاعده مستثنی نبوده و این ماده به دلیل سطح ویژه بالایی که دارد یکی از مهم‌ترین مواد برای تهیه کاتالیست و پایه کاتالیست در صنعت نفت، گاز و پالایش محسوب می‌شود [2]. تولید پودر گاما آلومینا با خلل نانومتری با استفاده از روش سل-ژل، افشانه تجزیه حرارتی، رسوب-

* salem@sut.ac.ir

دهی، هیدروترمال و سنتز احتراقی امکان‌پذیر است که هر یک مزایا و معایب خاص خود را دارند [3]. در روش سل-ژل از آلکوکسیدها به عنوان پیش‌ماده استفاده می‌شود. قیمت بالای این مواد و همچنین زمان طولانی برای تشکیل ژل، از معایب این روش است. آماده‌سازی ماده اولیه در روش افشانه تجزیه حرارتی که باید در دمای 1200°C انجام پذیرد، این فناوری را به یک روش پرهزینه تبدیل کرده است. پیچیدگی و زمان بر بودن نیز از مشکلات اصلی روش رسوب‌دهی است. مشکل اصلی فناوری هیدروترمال شرایط عملیاتی آن است که باید در دما و فشار بالا انجام شود [4]. در این بین سنتز احتراقی روشی است که می‌توان به کمک آن پودری با خلوص بالا، همگن، در مدت زمان کوتاه، با وسایل و شرایط ساده تولید نمود [5 و 6]. این روش مبتنی بر اصول ترموشیمیایی درزمینه‌ی سوخت است [7]. نحوه انجام احتراق بدین‌صورت است که پیش-ماده و سوخت پس از انحلال در آب با هم مخلوط شده و تحت تأثیر حرارت، از سل به ژل تبدیل می‌شوند. با احتراق ژل واکنش گرمایی ایجاد می‌شود که در نتیجه‌ی آن پیش‌ماده لازم برای کلسیناسیون و تهیه محصول نهایی تشکیل می‌شود [8 و 9]. سنتز احتراقی به عواملی نظیر نوع سوخت [2 و 10]، pH [11] نسبت سوخت به اکسیدکننده [5]، دمای احتراق، دمای کلسیناسیون [12] و حضور فعالگر سطح [13] وابسته است.

در سنتز احتراقی از نمک‌های نیتрат و کربنات به عنوان پیش‌ماده و یا عامل اکسیدکننده استفاده می‌شود. موادی نظیر گلاپسن، اوره، ساکاروز و یا سایر کربوهیدرات‌های قابل انحلال در آب، نقش سوخت را ایفا می‌کنند [14]. به منظور تبلور پودر حاصل از احتراق، فرآیند کلسیناسیون انجام می‌شود. اساس سنتز احتراقی بر مبنای قوانین ترمودینامیک تعریف شده و شامل یک واکنش گرمازا است که نیاز به انرژی فعال‌سازی دارد. واکنش گرمای احتراق، مکانیسم پیچیده‌ای دارد که از دمای اشتعال شروع می‌شود و مقدار معینی گرما آزاد می‌کند. سنتز احتراقی روش مناسبی برای سنتز مواد جامد تک فاز، محلول‌های جامد، کامپوزیت‌ها و ترکیبات پیچیده‌ی اکسیدی در ابعاد نانومتری است [15]. موفقیت در انجام احتراق وابسته به واکنش اکسیداسیون- احیا بین سوخت و اکسیدکننده است [9].

با توجه به کاربردهای وسیع گاماآلومینا در صنایع نفت، گاز و پالایش به عنوان پایه کاتالیست لزوم توجه به تولید آن با استفاده از یک روش ساده و موثر اجتناب‌ناپذیر است. به خوبی نشان داده شده است که با افزایش سطح ویژه بر بازدهی جذب عامل رنگ‌زا افزوده می‌شود [1]. به عبارت دیگر تغییر در سطح ویژه می‌تواند موجب تغییر در بازدهی جذب عامل رنگ‌زا شود. همچنین به نظر می‌رسد فناوری امواج مافوق صوت در مرحله تشکیل ژل و احتراق به کمک میکروویو بر سطح ویژه و بازدهی جذب عامل رنگ‌زا توسط گاماآلومینا موثر باشد. در این تحقیق سعی بر آن است تا نقش محیط التراسوند بر تشکیل ژل و امواج میکروویو بر سنتز احتراقی و ظرفیت جذب پودر تولید شده ارزیابی شود. جذب متیلن‌بلو توسط گاماآلومینا می‌تواند معرف خصوصیات سطحی آن نیز باشد لذا بعد از تولید پودر، بازدهی جذب متیلن‌بلو توسط گاماآلومینا بررسی خواهد شد.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی اولیه استفاده شده در این مطالعه عبارتند از: نیترات آلومینیم 9 آب (Al(NO₃)₃·9 H₂O)، اوره (CO(NH₂)₂) و گلیسن (C₂H₅NO₂) به عنوان سوخت و هیدروکسید آمونیم (NH₄(OH)) که همگی توسط شرکت مرک آلمان تولید شده‌اند. به منظور انجام سنتز احتراقی و تولید آلومینا ابتدا نیترات آلومینیم و سوخت (اوره و گلیسن با نسبت مولی 3 به 2) به صورت مجزا در آب حل و سپس مخلوط شدند. با اعمال حرارت در محیط نرمال و التراسوند محلول به ژل تبدیل گردید و در طول فرآیند تهیه ژل pH در حدود 7 به کمک هیدروکسید آمونیم کنترل گردید. پس از این مرحله، ژل بر روی صفحه سرامیکی منتقل و احتراق به کمک کوره (Azar-F11L1500, Iran) در دمای 500 °C و به کمک میکروویو (LG-MG4013, Korea) در توان 600 وات انجام شد. پس از اتمام احتراق پیش ماده‌ای متخلخل تشکیل شد که پس از آسیاب کردن در دماهای 700 و 800 °C به مدت یک ساعت کلسینه شدند.

برای تعیین ساختار کریستالی از دستگاه XRD مدل Advance D8 ساخت شرکت بروکر آلمان در محدوده زاویه پراش 10 تا 80 درجه با اندازه گام 0/02 استفاده شد. از تکنیک FTIR (Model Tensor 27, Broker, Germany) به منظور شناسایی نوع پیوندهای شیمیایی و همچنین تغییراتی که در پیوندها رخ می‌دهد، استفاده شد. برای انجام آنالیزهای میکروساختاری از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, EOL 4401, Oxford, England) استفاده گردید.

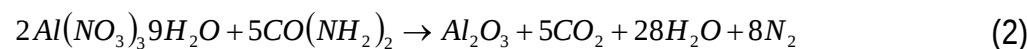
برای ارزیابی میزان جذب، محلول آبی متیلن بلو با غلظت 20 میلی گرم در لیتر تهیه شد. 5 میلی گرم از پودرهای تهیه شده به 25 سانتیمتر مکعب از محلول رنگی اضافه و فرآیند جذب در مدت 2 ساعت در حالت اختلاط کامل انجام شد. بعد از انجام جذب، جاذب‌های مذکور به کمک دستگاه سانتریفیوژ جدا و غلظت متیلن بلو در محلول‌های اولیه و ثانوی به کمک دستگاه نور ماورای بنفش (UV-Vis, Jenway, 6705, UK) اندازه‌گیری و بازده جذب به کمک رابطه زیر محاسبه شد.

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

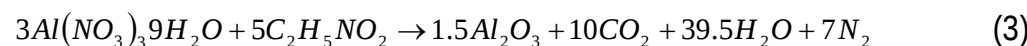
که در این روابط C_0 و C غلظت‌های متیلن بلو قبل و بعد از جذب بوده و R بازده جذب است.

نتایج و بحث

سوخت به عنوان یکی از اجزای مهم و تأثیرگذار در سنتز احتراقی است. هر سوخت می‌تواند تأثیر خاصی بر خواص پودر سنتز شده داشته باشد. دو سوخت اوره و گلیسن که برای انجام آزمایش انتخاب شده‌اند، هر یک بر طبق واکنش‌های (1) و (2) با نیترات آلومینیم واکنش داده و به صورت زیر قابل بیان هستند:



احتراق گلیسن:



در طول مدت احتراق هیچ شعله‌ای که معرف شعله‌زا بودن سیستم باشد مشاهده نگردید. احتراق کلیه نمونه‌های تهیه شده به صورت آرام و دودزا بوده و در مدت حداکثر 10 دقیقه انجام شدند. با در نظر گرفتن نسبت اختلاط سوخت‌های انتخابی مقدار $35/2$ مول گاز به ازای یک مول آلومینا آزاد می‌شود. از آنجایی که مقدار گازهای حاصل از احتراق توسط اوره بیش از گلاپسن است لذا حضور اوره به افزایش حجم گاز کمک می‌کند. همچنین آنتالپی تشکیل یک مول آلومینا با روش مذکور 1978 kcal است. میزان انرژی آزاد شده توسط گلاپسن بیش از اوره بوده و استفاده از این سوخت به افزایش انرژی آزاد شده و ارتقا دما احتراق کمک می‌کند.

دمای کلسیناسیون به عنوان یکی از مهم‌ترین عوامل تعیین کننده در خواص گاما آلومینا مطرح بوده و با تغییر دمای کلسیناسیون می‌توان خواص محصول نهایی را تغییر داد. بدین منظور پودرهای تهیه شده با شرایط مذکور در دماهای مختلف کلسینه شده‌اند. جدول (1) تغییرات بازده جذب با دمای کلسیناسیون برای پودرهای تهیه شده را ارائه می‌دهد. دیده می‌شود که با افزایش دمای کلسیناسیون بازده جذب عامل رنگ‌زا بهبود می‌یابد و کلسیناسیون در دمای 800°C موجب نیل به حداکثر بازده جذب می‌شود. رفتار متفاوتی برای پودرهای سنتز شده با مشخصات مذکور برای سوخت ترکیبی با نسبت بیش از استکیومتری قابل مشاهده است. با افزایش مقدار سوخت به $1/5$ برابر بازدهی جذب $68/2$ به $63/4$ درصد افت پیدا می‌کند لذا افزایش مقدار سوخت مناسب به نظر نمی‌رسد. افزایش مقدار سوخت، افزایش دمای احتراق را به دنبال داشته و این عامل موجب رشد بلورها و در نتیجه‌ی آن کاهش سطح ویژه می‌شود به نحوی که افزایش مقدار گازهای متصاعد شده در اثر احتراق نمی‌تواند بر تجمع ذرات غلبه نماید لذا افت در بازده جذب مورد انتظار خواهد بود.

جدول 1. تأثیر امواج مافوق صوت و محیط احتراق بر بازده جذب پودرهای سنتز شده

شرایط تهیه ژل				
با استفاده از امواج مافوق صوت		بدون استفاده از امواج مافوق صوت		محیط احتراق
800 °C	700 °C	800 °C	700 °C	
69/9	63/7	68/2	41/4	احتراق نرمال
57/0	58/2	76/1	72/3	احتراق به کمک میکروویو

داده های جدول (1) نشان می‌دهد که تهیه ژل با استفاده از امواج مافوق صوت بر بازدهی جذب موثر بوده به نحوی که موجب ارتقای آن به بیش از 20 درصد هنگام کلسیناسیون در دمای پایین می‌شود. هر چند استفاده از محیط التراسوند بر بازدهی جذب پودر کلسینه شده در دمای 800°C موثر نیست اما اگر تهیه گاما آلومینا در دمای پایین مدنظر باشد استفاده از محیط التراسوند برای تهیه ژل توصیه می‌گردد. در هر حال امواج مافوق صوت موجب کاهش دمای کلسیناسیون به میزان 100°C می‌شود.

نکته حائز اهمیت دیگری که در تهیه گاما آلومینا به روش سنتز احتراقی به چشم می‌خورد، نقش محیط احتراق است. استفاده از تکنیک میکروویو برای احتراق ژل نقش تعیین کننده ای در افزایش بازدهی جذب دارد به نحوی که موجب ارتقای آن به میزان بیش از 30 درصد هنگام کلسیناسیون در دمای 700°C

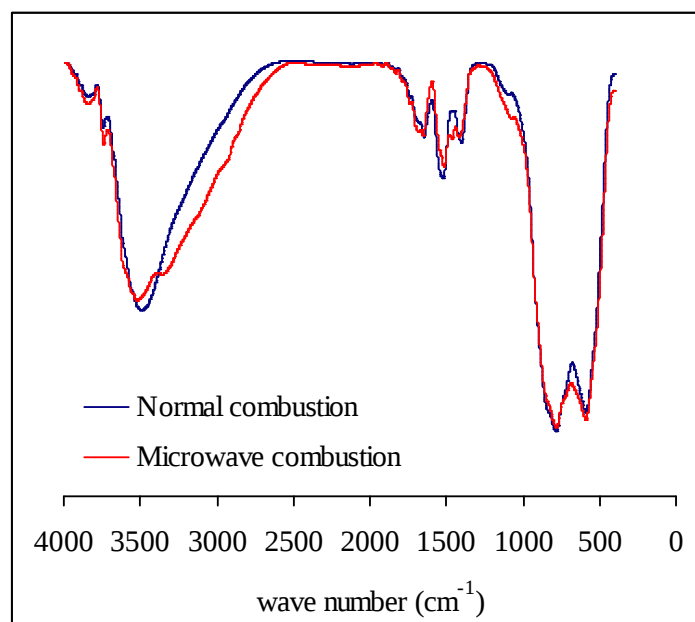
می‌شود. هرچند افزایش دما برای کلسیناسیون پیش ماده تهیه شده به کمک میکروویو فقط می‌تواند بازدهی جذب را فقط 8 درصد افزایش دهد. انجام احتراق در محیط میکروویو می‌تواند دمای کلسیناسیون را $^{\circ}\text{C}$ 100 کاهش دهد. باید توجه شود که تهیه پیش ماده نمی‌تواند هم به کمک امواج مافوق صوت و هم توسط احتراق در میکروویو انجام شود چرا که در این صورت افت قابل ملاحظه‌ای در بازدهی جذب مشاهده خواهد شد. باید توجه شود که تفاوت عمده در تامین انرژی فعال‌سازی توسط کوره و میکروویو وجود دارد. در اثر تابش امواج میکروویو مولکول‌های قطبی مانند آب شروع به نوسان نموده و اصطکاک به وجود آمده موجب ایجاد انرژی و افزایش دمای ژل شده که در نهایت منجر به احتراق و تشکیل پودر اسفنجی می‌شود. با این توصیف می‌توان چنین نتیجه گرفت که انجام فرآیند احتراق به کمک میکروویو می‌تواند منجر به کاهش دمای کلسیناسیون و افزایش بازده جذب گردد. امواج مافوق صوت می‌تواند بازده جذب را بهبود دهد، به شرطی که فرآیند احتراق به کمک میکروویو انجام نشود. هرچند امواج مافوق صوت موجب اختلاط بهتر سوخت و یون‌های آلومینیم می‌شوند و به کمک این تکنیک می‌توان ژلی یکنواخت و مناسب تهیه نمود اما هنگام قرار گرفتن این ژل در میکروویو این نظم به هم خورده و ذرات تجمع یافته و در نتیجه‌ی این عمل از سطح ویژه کاهش یافته و از بازده جذب کاسته می‌شود.

گراف های FTIR پودرهای سنتز شده در شرایط نرمال و میکروویو با توجه به وصفی که قبلاً ارائه گردید در شکل (1) نشان داده شده‌است. این گراف‌ها باند OH در محدوده عدد موج 3200 تا 3500 cm^{-1} نشان می‌دهند و ناشی از تشکیل باند هیدروژنی است. پیک مشاهده شده در عدد موج 1620 cm^{-1} موید آب جذب شده روی پودرها است. ارتعاشات موجود در عدد موج 400 تا 1000 cm^{-1} مربوط به نوسانات Al-O است. ارتعاشات موجود در عدد موج 570 تا 770 cm^{-1} ناشی از ارتعاشات O-Al-O است. پیک‌های موجود در محدوده عدد موج 500 تا 770 cm^{-1} موید گروه‌های AlO_6 بوده در حالیکه ارتعاشات در عدد موج 800 و 890 cm^{-1} مربوط به گروه‌های AlO_4 است. فقدان نوسانات در محدوده 800 و 890 cm^{-1} بیانگر تشکیل گروه‌های AlO_6 است که در گاما آلومینا وجود دارد. ارتعاشات موجود در عدد موج 1380 cm^{-1} ناشی از گروه‌های NO_3^- باقیمانده در پودرها است.

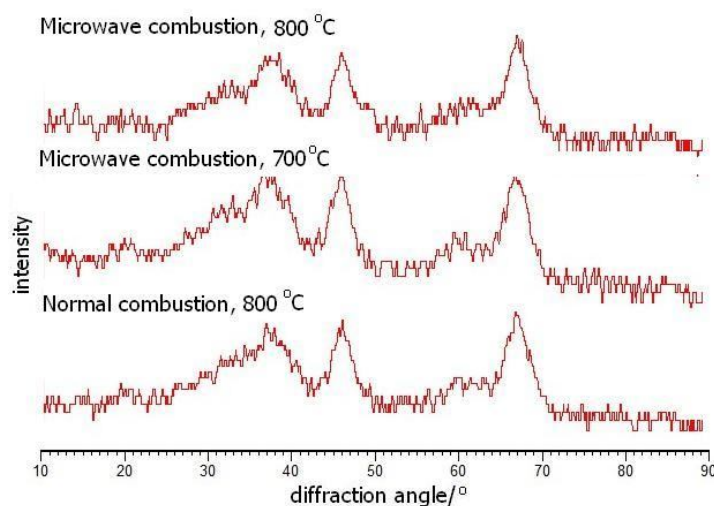
شکل (2) پراش‌های XRD پودرهای تهیه شده در محیط‌های نرمال و میکروویو و کلسینه شده در دماهای انتخابی را نشان می‌دهد. مطابق ICPDS NO.82-1468 تشکیل فاز گاما آلومینا بدیهی است. پیک‌های اصلی مشاهده شده در زاویه پراش 38، 46 و 66° مربوط به صفحات (311)، (400) و (440) بوده و این پیک‌ها به اندازه کافی پهن هستند و تشکیل فاز گاما را نشان می‌دهند. تفاوت قابل ملاحظه‌ای در پراش‌های XRD دیده نمی‌شود و نمی‌توان به کمک آن اندازه نانو بلورها را تشخیص داد.

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر سنتز شده در محیط‌های نرمال و میکروویو و کلسینه شده در دماهای مختلف در شکل (3) نشان داده شده‌اند. سطح ذرات به آسانی قابل مشاهده بوده و خلل تشکیل شده بر سطح آن به دلیل تبدیل از حالت هیدروکسید آلومینیم به فاز گاما به زحمت قابل مشاهده است. باید توجه داشت که ذرات شکل نامنظم داشته و به هم چسبیده‌اند. اندازه ذرات تجمع یافته حداقل در حدود 10 میکرون است. اندازه بزرگ ذرات باعث کاهش سطح ویژه پودر شده و در نتیجه بازدهی جذب نمونه کلسینه

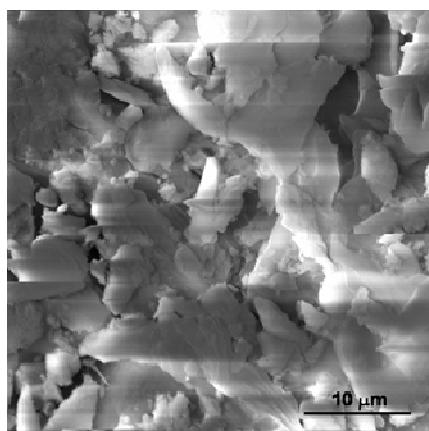
شده در دمای 700°C پایین است. تشکیل ذرات صفحه‌ای شکل در دمای 800°C واضح بوده و خلل با ابعاد نانومتری بر روی نمونه تهیه شده به کمک میکروویو به سختی قابل مشاهده است. هر چند بازده جذب نسبت به پودری که در شرایط نرمال تهیه شده افزایش یافته اما اندازه صفحات حداقل 10 میکرون است. عامل بهبود بازده جذب متخلخل بودن سطح ذرات بوده که افزایش سطح ویژه را به دنبال دارد.



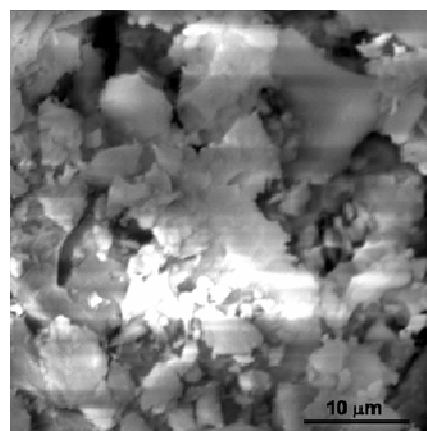
شکل 1. گراف های FTIR پودرهای سنتز شده در شرایط نرمال و میکروویو



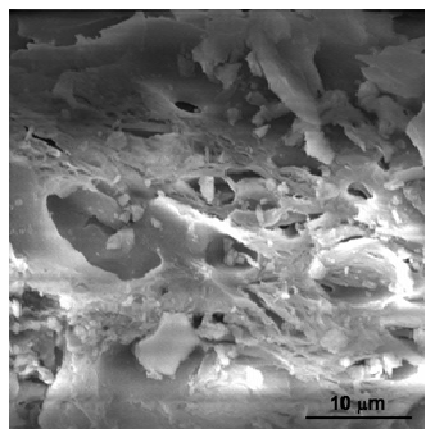
شکل 2. پراش‌های XRD پودرهای تهیه شده در محیط های نرمال و میکروویو و کلسینه شده در دماهای انتخابی



(ب)



(الف)



(پ)

شکل 3. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر سنتز شده در محیط های (الف): نرمال و کلسینه شده در 800°C ، (ب):

میکروویو و کلسینه شده در 700°C و (پ) میکروویو و کلسینه شده در 800°C

نتیجه گیری

در این تحقیق سنتز سریع گاما آلومینا با استفاده از روش احتراقی ارزیابی شد و برای نیل به نتایج مطلوب از فناوری های امواج مافوق صوت برای تهیه ژل و میکروویو برای احتراق استفاده گردید. اگر تهیه گاما آلومینا در دمای پایین مدنظر باشد استفاده از محیط التراسوند برای تهیه ژل توصیه می گردد که در نتیجه آن دمای کلسیناسیون به میزان 100°C کاهش می یابد. نتایج آزمایشات نشان داد که انجام احتراق به کمک میکروویو و کلسیناسیون پیش ماده در دمای 800°C می تواند موجب افزایش بازدهی جذب عامل رنگزا شود. این تغییر ناشی از افزایش سطح ویژه به دلیل افزایش تخلخل سطح ذرات است. تهیه پیش ماده نمی تواند هم به کمک امواج مافوق صوت و هم توسط احتراق در میکروویو انجام شود چرا که در این صورت

افت قابل ملاحظه‌ای در بازدهی جذب مشاهده خواهد شد. از بین فناوری‌های به کار گرفته شده، انجام احتراق به کمک میکروویو دارای ارجحیت در تهیه پودر گاما آلومینا است.

تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران به انجام رسیده است. بدین وسیله نویسندگان مراتب تشکر و قدردانی خود از شرکت مذکور را اعلام می‌دارند.

فهرست علائم و نشانه‌ها

C (mg/l)	غلظت متیلن بلو بعد از جذب
C_0 (mg/l)	غلظت متیلن بلو قبل از جذب
R	بازده جذب

منابع

1. Banerjee S., Gautam R.K., Jaiswal A., Chattopadhyaya M.Ch., Sharma Y.Ch., Rapid Scavenging of Methylene Blue Dye from a Liquid Phase by Adsorption on Alumina Nanoparticles, The royal Society of Chemistry, Vol. 5, 2015, pp 14425–14440.
2. Bustanafruz F., Tafreshi M.J., Fazli M., Specific Surface Area Increment of Alumina Nanoparticles, Nanostructures, Vol. 2, 2012, pp 27-33.
3. Bustanafruz F., Tafreshi M.J., Synthesis of γ -Al $_2$ O $_3$ Nano Particles by Different Combustion Modes Using Ammonium Carbonate, Indian Journal of Pure and Applied Physics, Vol. 52, 2014, pp 378-385.
4. Ramesh G., Mangalaraja R.V., Ananthakumar S., Manohar P., Influence of Fuel in the Microwave Assisted Combustion Synthesis of Nano α -Alumina Powder, Academic Journals, Vol. 8, 2013, pp 1729-1737.
5. Toniolo J.C., Lima M.D., Takimi A.S., Bergmann C.P., Synthesis of Alumina Powders by the Glycine–nitrate Combustion Process, Materials Research Bulletin, Vol. 40, 2005, pp 561–571.
6. Aruna S.T., Mukasyan A.S., Combustion Synthesis and Nanomaterials, Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol. 12, 2008, pp 44-50.
7. Edrissi M., Norouzbeigi R., Synthesis and Characterization of Alumina Nanopowders by Combustion of Nitrate-amino Acid Gels, Materials Science-Poland, Vol. 4, 2007, pp 1029-1040.
8. Taleghania M., Riahi-Noori N., Synthesis of Alumina Nano Powder by a Gel Combustion Method, Ceramic Processing Research, Vol. 1, 2013, pp 17-21.
9. Alves A.K., Bergmann C.P. and Berutti F.A., Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials, Springer, Berlin Heidelberg, 2013.
10. Santos P.S., Santos H.S., Toledo S.P., Standard Transition Aluminas Electron Microscopy Studies, Material Research, Vol. 4, 2000, pp 104-114.
11. Pathak L.C., Singh T.B., Das S., Verma A.K., Ramachandrarao P., Effect of pH on the



- Combustion Synthesis of Nano-crystalline Alumina Powder, *Materials Letters*, Vol. 57, 2002, pp 380-385.
12. Sathyaseelan B., Baskaran I., Sivakumar K., Phase Transition Behavior of Nanocrystalline Al_2O_3 Powders, *Scientific Research*, Vol. 3, 2013, pp 69-74.
 13. Chunduri L.A.A., Rattan T.M., Molli M., Kamisetti V, Single Step Preparation of Nano Size Gamma Alumina Exhibiting Enhanced Fluoride Adsorption, *Materials Express*, Vol. 3, 2014, pp 1-7.
 14. Sharma A., Rani A., Singh A., Synthesis of Alumina Powder by the Urea–glycine–nitrate Combustion Process: a Mixed Fuel Approach to Nanoscale Metal Oxides, *Applied Nanoscience*, Vol. 4, 2014, pp 315-323.
 15. Aruna S.T., Rajam K.S., Mixture of Fuels Approach for the Solution Combustion Synthesis of Al_2O_3 – ZrO_2 Nanocomposite, *Materials Research Bulletin*, Vol. 39, 2004, pp 157-167.
 16. Visinescu D., Jurca B., Ianculescu A., Carp O., Starch – A Suitable Fuel in New Low-Temperature Combustion-Based Synthesis of Zinc Aluminate oxides, *Polyhedron*, Vol. 30, 2011, pp 2824-2831.