

УДК 548.735.7:[546.74+546.56]

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ–МЕДЬ,  
ПОЛУЧАЕМОЙ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ**

*В. М. Пугачев, Ю. А. Захаров, О. В. Васильева, Ю. В. Карпушкина, В. Г. Додонов, К. А. Датий*

**PHASE COMPOSITION OF NANOSTRUCTURED NICKEL–COPPER SYSTEM OBTAINED  
BY REDUCTION FROM SOLUTIONS OF SALTS**

*V. M. Pugachev, Yu. A. Zakharov, O. V. Vasilieva, Yu. V. Karpushkina, V. G. Dodonov, K. A. Datiy*

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант мол\_а № 14-03-31648) и Министерства образования и науки РФ (госзадание № 2014/64), с использованием оборудования КемЦКП КемНЦ СО РАН.*

В работе представлены результаты исследования фазового состава и элементы морфологии наноразмерных порошков никель–медь, полученных восстановлением из водных растворов солей. Методы исследования: дифракция рентгеновских лучей, малоугловое рентгеновское рассеяние. Обсуждается влияние фактора наноразмерности на взаимную растворимость металлов. Предлагается новый способ представления диаграмм фазовых состояний для неравновесных систем.

The results of investigation of phase composition and elements of morphology of nano-sized Ni–Cu powders obtained by reduction from aqua salts solutions are presented. The methods of investigation are: X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering. The influence of the nano-size factor on reciprocal solution of metals is discussed. The paper introduces a new method of presentation of phase composition for non-equilibrium systems.

**Ключевые слова:** фазовая диаграмма, фазовый состав, твердый раствор, система никель–медь, параметры решетки.

**Keywords:** phase diagram, phase composition, solid solution, nickel–copper system, lattice parameters.

**Введение**

Масштабы практического использования металлов группы железа и меди настолько широки, что практически любые новые данные о них или их взаимных системах практически неизбежно будут востребованы. Особый интерес по вполне понятным причинам представляют наноразмерные системы этих металлов, получаемые обычно в виде дисперсных порошков или тонких пленок, в частности, система никель–медь [13 – 15; 16 – 19; 11]. Настоящее исследование является частью общего цикла работ по изучению наноразмерных систем металлов железной группы с другими переходными металлами [1 – 3; 6 – 8]. Изучение фазового состава, физико-химических свойств, особенностей атомной и надатомной структуры таких систем необходимо для понимания механизмов формирования наноразмерного и наноструктурированного состояния вещества и разработки методов получения материалов с заданными свойствами.

Еще в середине XX века система никель–медь приводилась в качестве примера сплава с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии – на основе структурного типа ГЦК, характерного для индивидуальных металлов [4; 12]. Позднее было установлено, что при температурах ниже 700 К твердые растворы склонны к распаду на два ограниченных раствора со структурами также ГЦК типа [10] (рис. 1). При обычных температурах (около 300 К) растворение практически возможно лишь с одной стороны – растворение никеля в меди до 8 мол. %. Относительно границ области расслоения есть также теоретические расчеты [17].

Предпосылками к хорошей взаимной растворимости никеля и меди служат их физико-химическая родственность, близкие размеры атомов (0,124 и 0,128 нм

соответственно), одинаковый структурный тип (ГЦК). Однако есть и отличия, которые препятствуют смешению металлов при относительно невысоких температурах: наряду с обычной для обоих металлов валентностью 2 медь также проявляет валентность 1; существенно различаются стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (ОВП) никеля и меди, составляя  $-0,257$  В и  $+0,342$  В, а также температуры плавления – 1728 К и 1358 К соответственно; металлы различны по магнитным свойствам.

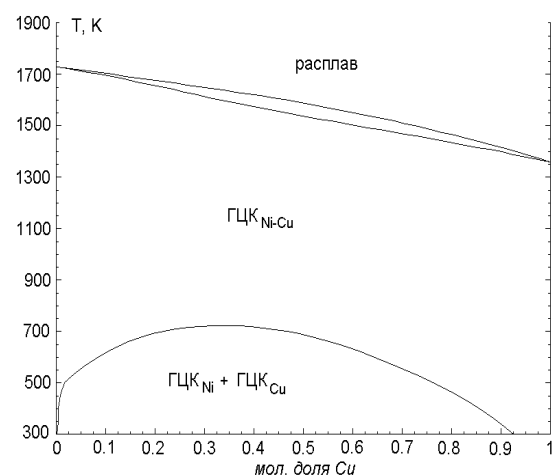


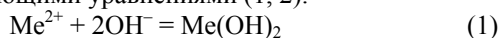
Рис. 1. Фазовая диаграмма системы никель–медь [16]

Однако, движущие силы, способствующие распаду твердых растворов, все же невелики, поэтому при получении взаимных систем этих металлов часто образуются пересыщенные твердые растворы, оказывающиеся достаточно устойчивыми. В общем, понятно, почему неограниченные твердые растворы в этой системе легко образуются из расплавов – это проис-

ходит в результате известного эффекта замораживания, когда из-за относительно низкой температуры диффузионные процессы оказываются слишком медленными. Иное дело – образование твердых растворов высокой концентрации при относительно низких температурах, что наблюдается, например, при умеренном нагревании (до 350 °С) в тонких слоях [5], а также при химическом синтезе систем, о чем и пойдет речь ниже. Кроме этого возникает важная и интересная проблема представления фазового портрета получаемых неравновесных систем. В таких случаях представление фазового состава в зависимости от компонентного состава системы (фазового портрета) традиционным способом невозможно. В настоящей работе (на примере наноразмерной системы никель–медь) предложен способ изображения диаграмм фазовых состояний таким образом, чтобы из них непосредственно можно было определять фазовый состав по составу системы.

### *Получение и исследование наноразмерных порошков Ni–Cu*

Одним из удобных способов получения высокодисперсных порошков металлов является способ восстановления металлов из растворов различных прекурсоров энергичным восстановителем. При этом весьма удобно использование гидразина, поскольку при его окислении образуются лишь азот и вода, легко отделяющиеся от основного продукта. Основные стадии процесса в щелочной среде можно представить следующими уравнениями (1, 2).



В щелочной среде ОВП гидразина понижается, увеличивая его восстановительную способность. С другой стороны, при этом уменьшается концентрация катионов, связываемых в малорастворимый гидроксид. С учетом неравновесности процесса, задач синтеза в части характеристик продукта и других факторов оптимальную щелочность нужно подбирать экспериментально.

Поскольку реакция образования гидроксидов весьма быстрая и гидроксиды в такого рода процессах образуются практически всегда, можно вести синтез двумя основными способами: при максимально быстром и одновременном смешении щелочи и восстановителя с раствором солей – режим «А», и последовательным образом, добавляя сначала к раствору солей щелочь, а затем гидразин, – режим «Б». Следует отметить, что при осаждении гидроксидов происходит их полное или частичное смешение с образованием твердых растворов [6].

Реакция образования гидроксидов обратима и они становятся источником катионов в растворе, которые затем в основной своей массе присоединяются к растущему металлическому кластеру (в виде  $\text{Me}^{+2}$  или  $\text{Me}^0$ ). Кластер, в свою очередь, получает электроны от восстановителя, в результате чего нейтрализуется положительный заряд, привнесенный катионами. Роль частиц гидроксидов, по-видимому, также заключается и в том, что на их поверхности образуются первичные металлические кластеры (зародыши).

В случае одновременного присутствия в реакционной среде двух металлов между ними при восстановлении возникает конкуренция, преимущество определяемая не только величинами ОВП, но и концентрацией катионов. В некий начальный момент – сразу после образования гидроксидов – концентрации катионов определяются произведением растворимости гидроксидов, поэтому главным фактором является существенная разность в ОВП металлов, т. е. первой начнет восстанавливаться медь, образуя кластеры-зародыши. Затем, если меди в системе существенно меньше, чем никеля, будет происходить достаточно интенсивное восстановление никеля, поскольку концентрация этих катионов может поддерживаться на относительно высоком уровне из-за большего количества никеля в смешанных гидроксидах. В этих условиях может формироваться практически монофазная система.

Если меди, наоборот, много, то первый этап восстановления – это восстановление преимущественно меди с захватом незначительного количества никеля, которое тем не менее зависит от общего содержания никеля в системе. После существенного уменьшения меди в реакционной среде начинает формироваться другая фаза – твердый раствор с иным соотношением металлов.

Таким образом, в результате восстановления в основном формируются частицы по типу ядро – оболочка. Ядро – это смешанная Cu–Ni фаза, образующаяся на первом этапе и состоящая преимущественно из меди. В оболочке меди меньше, а при достаточно малом ее содержании в системе оболочка может занимать практически весь объем частицы и состоять преимущественно из никеля. При невысоком количестве никеля оболочка не может быть сплошной, и вторая «никелевая» фаза получается в виде кристаллитов-наростов. Согласно элементарным геометрическим представлениям радиальный размер оболочки почти всегда невелик в сравнении с радиальным размером ядра. Это диктует меньшие размеры кристаллитов в оболочке по сравнению с ядром. Действительно, оценка размеров кристаллитов двух фаз по уширению дифракционных рефлексов показывает, что условно медная фаза состоит из кристаллитов 10 – 25 нм, а кристаллиты оболочечной условно никелевой фазы имеют размеры 6 – 12 нм. Также вполне естественно, что условно медные (ядровые) кристаллиты крупнее при большем содержании меди, а никелевые (оболочечные) – при большем содержании никеля.

Нетривиальным представляется факт образования достаточно оформленных двух твердых растворов вместо непрерывного спектра, который должен был бы образоваться в связи с постепенным изменением состава реакционной среды (по соотношению металлов). Поскольку структуры никеля и меди близки по геометрическим размерам, дифракционные рефлексы образующихся твердых растворов сильно перекрываются, и только по специально разработанной методике [9] удастся выделить из суммарного профиля два соответствующих твердым растворам. По этим выделенным рефлексам определяются как размеры кристаллитов, так и параметры решетки фаз (рис. 2).

Выраженная двухфазность порошков Ni–Cu объясняется двумя основными причинами. Во-первых,

виду наноразмерности, расстояния, которые нужно преодолевать атомам в процессе диффузионного выравнивания концентрации, достаточно малы; во-вторых, само наноразмерное состояние, с его энергонасыщенностью, должно повышать коэффициенты диффузии. Вообще, наноразмерное состояние может рассматриваться как состояние условной нагретости, в результате чего различные эффекты, связанные с влиянием температуры, наблюдаются в них при меньших ее значениях (фазовые переходы, пределы растворимости). Таким образом, в растущей ядровой

части, пока она достаточно мала, может эффективно осуществляться диффузия, выравнивающая состав. Затем, по ходу восстановления, этот усредненный состав начинает контрастировать с составом жидкой фазы, соответствующим изменившемуся в ходе преимущественного выделения меди новому соотношению металлов. С этого периода на поверхности растущей частицы образуется новая фаза с иным усредненным соотношением металлов, которая также формируется в условиях диффузионного выравнивания состава в радиальном направлении.

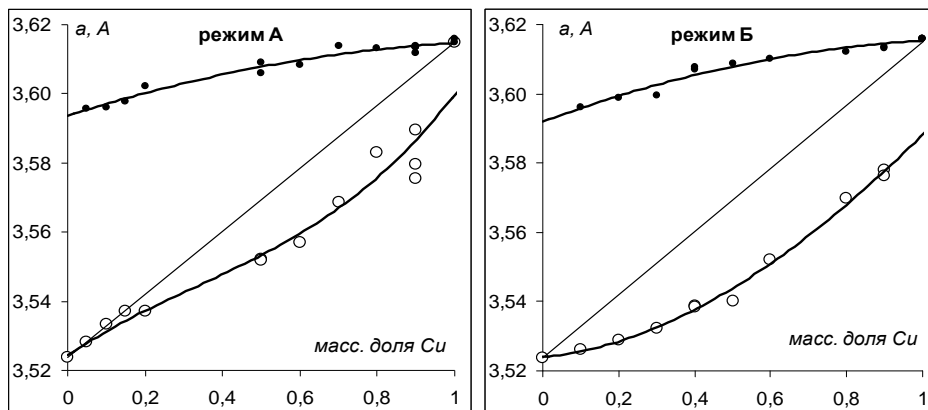


Рис. 2. Параметры решетки ГЦК фаз в зависимости от состава и режима синтеза

Другая особенность получаемых порошков – весьма высокая (по сравнению с фазовой диаграммой) концентрация второго компонента в обеих фазах. Возможность включения в решетку «лишнего» металла возникает вследствие неравновесности и высокой скорости процесса формирования металлических частиц. Более существенная причина реализации повышенных концентраций и одновременно причина сохранения их на высоком уровне в процессе предполагаемого диффузионного выравнивания заключается в самой наноразмерности, благодаря которой вещество находится в более высоком энергетическом состоянии – упрощенно и условно – как бы при более высокой (чем при синтезе) температуре. Иначе диффузия способствовала бы не усреднению концентраций, а скорее, разделению образовавшегося высококонцентрированного раствора на два ограниченных твердых раствора с меньшей концентрацией второго компонента. С этой точки зрения вхождение одного металла в решетку другого – процесс, действительно, неравновесный, но в обратном смысле – концентрация второго компонента не достигает равновесной, предельной.

Поскольку процесс формирования металлических частиц явно неравновесный, на результат (фазовый и компонентный состав) влияют все конкретные условия синтеза, в том числе и порядок смешения реагентов.

Исследование малоуглового рентгеновского рассеяния дает информацию о размерах частиц в целом. Этим методом было установлено, что частицы восстановленного металла достаточно монолитны и имеют размеры 35 – 45 нм, что вполне согласуется с вышеописанными представлениями о размерах кристаллитов, полученных из уширения дифракционных рефлексов.

Рентгенодифракционные данные получены с использованием дифрактометра ДРОН-3 (в медном излучении) и малоугловой рентгеновской камеры КРМ-1 (в железном излучении). Обработка дифракционных данных произведена средствами известных офисных приложений и по оригинальным программам собственной разработки.

#### Представление диаграмм фазовых состояний для неравновесных систем

Неравновесные системы получаются в результате многих процессов. Простейшие примеры – растворение вещества за определенный временной промежуток, остановка реакции до наступления момента равновесия, выражено стадийное течение реакции, одновременное образование фаз (при осаждении, восстановлении, электролизе и т. д.). Во всех подобных случаях возникает необходимость наглядно представить фазовый состав получающегося продукта в зависимости от его компонентного состава, сравнить получающийся фазовый портрет с фазовой диаграммой.

Рассмотрим случай образования неравновесных растворов из двух взаимно растворимых компонентов. Построить фазовую диаграмму неравновесной системы подобно тому, как изображают обычную фазовую диаграмму, нельзя. Однако вместо этого можно использовать изотермы реальных зависимостей состава фаз от состава системы и уже их сравнивать с изотермами равновесной растворимости. Сначала покажем, как выглядит в таком представлении равновесная система.

На рис. 3 сопоставлены две формы представления фазовой диаграммы системы с ограниченной растворимостью двух компонентов *A* и *B*. Внизу – в традиционном виде, при этом точки *C* и *D* показывают состав

двух насыщенных растворов при 200, а *E* и *F* – при 350 °С. Вверху соответствующие изотермы растворимости изображены в развернутом виде, при этом изломы и последующий вертикальный ход линий указывают на те же самые пределы растворимости. Состав системы указан по вертикали, а состав растворов – по горизонтали, но можно использовать только одну горизонтальную шкалу, считывая с нее также и состав системы, поскольку фигуративные точки лежат на диагонали диаграммы. Параллельные вертикальные отрезки изотерм равной длины показывают область сосуществования двух насыщенных растворов и их состав. Обрыву изотерм соответствует исчезновение соответствующей фазы.

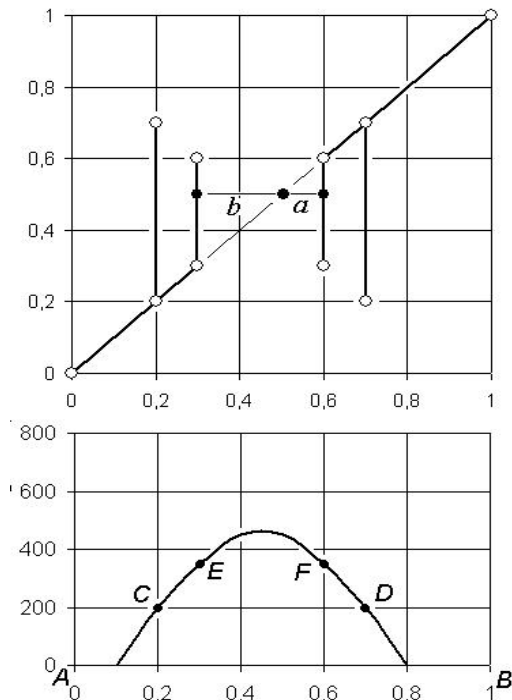


Рис. 3. Два варианта представления равновесной фазовой диаграммы

К этой развернутой форме, естественно, применимо известное правило рычага, и два твердых раствора в системе с 50 %-ным составом при температуре 350 °С находятся в количественном соотношении примерно 1:3, как указывают рычаги-отрезки *a* и *b* соответственно.

Таким образом, полную диаграмму равновесной системы можно изобразить в виде серии ломаных линий – изотерм. Разумеется, традиционная форма и компактнее, и даже более информативна, поскольку температурная зависимость растворимости представлена на ней непрерывным образом в виде бинадальной кривой. Однако фазовый состав неравновесной системы можно представить только при помощи развернутых изотерм растворимости.

На рис. 4 показан абстрактный пример, как можно представить зависимость фазового состава от состава системы при ограниченном времени контактного растворения двух компонентов друг в друге. Серии кривых могут быть изотермами, тогда, очевидно, более высоким температурам должны соответствовать кривые, лежащие ближе к ломаным линиям, показывающим равновесные состояния. Эти криволинейные изо-

термы не обязаны обрываться, как ломаные линии на рис. 3, и на этом же рисунке, более того, можно представить себе ситуацию, когда и насыщенный раствор продолжает существовать вплоть до предельной концентрации второго компонента в системе, исчезая постепенно.

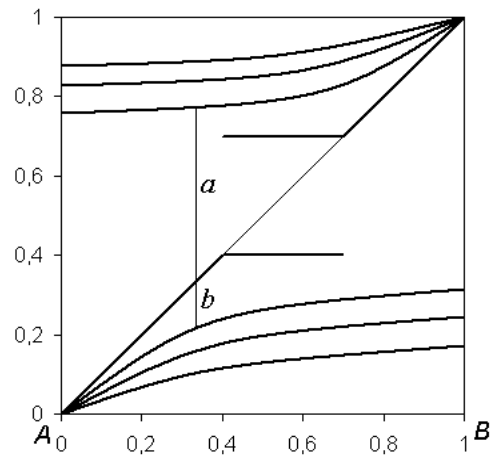


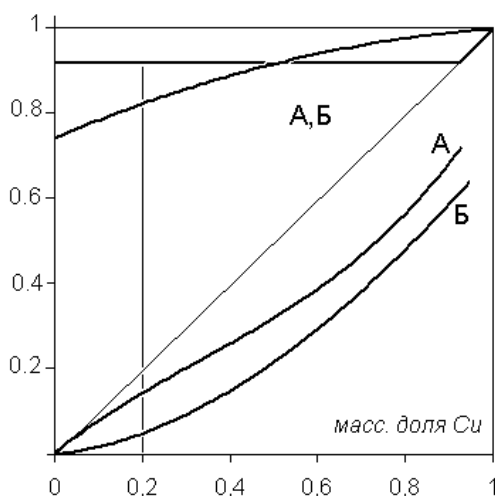
Рис. 4. Схематичный вид изотерм неравновесной растворимости

Нетрудно заметить, что изображение на рис. 4 является зеркальным отражением по диагонали варианта на рис. 3. Такой вид представляется более естественным, удобным и наглядным. Но теперь уже вертикальный отрезок на диаграмме изображает два рычага, показывающих соотношение фаз. В данном примере раствора на основе компонента *A* больше, поскольку *a* > *b*.

Как уже говорилось, наблюдаемая растворимость может зависеть и от иных условий получения неравновесной системы (помимо температуры). Так, при образовании наноразмерных порошков Ni–Cu методом жидкофазного восстановления из-за большого ОВП сначала восстанавливается медь, захватывая, однако, некоторое количество также восстанавливаемого никеля и образуя условно один твердый раствор. На второй стадии, когда реакционная среда существенно обедняется медью, образуется другой твердый раствор. Состав этих растворов зависит от состава системы, поэтому можно построить диаграмму фазовых состояний – фазовый портрет этой неравновесной системы. В отличие от контактного растворения двух компонентов друг в друге (или одного компонента в другом, например, соль в воде), в процессах одновременного получения компонентов (при осаждении, восстановлении и т. п.) могут образоваться по ряду причин растворы, концентрация которых превышает равновесную. Именно такого рода ситуация складывается при получении наноразмерных порошков в рассматриваемой системе. Однако следует напомнить, что здесь мы сравниваем наблюдаемую растворимость с равновесной, соответствующей фазовой диаграмме (рис. 1), но в наноразмерном состоянии ситуация с растворимостью нам неизвестна, о чем мы уже говорили выше.

На рис. 5 изображена диаграмма фазовых состояний – фазовый портрет – рассматриваемой системы для двух режимов синтеза. Поскольку в этой системе

вполне удовлетворительно выполняется линейная зависимость параметров решетки от состава фазы [4; 12; 5] (а также собственные исследования), фактически сама эта зависимость является изотермическим срезом диаграммы фазовых состояний, ее остается лишь проградировать в массовых долях в пределах, ограниченных параметрами индивидуальных компонентов. Для аппроксимации использован полином 3-ей степени. Полученные линии для медной фазы при двух режимах синтеза практически совпадают, а вот состав никелевой фазы откликается на порядок смешения реагентов. Очевидно, что при изменении условий проведения синтеза можно получить не две, а целую серию такого рода «изоконов» (condition – условие). Термин «изотерма» тоже может быть применен, но в частном случае – когда сопоставляются процессы, осуществляемые при различных температурах.



**Рис. 5. Диаграмма фазовых состояний (фазовый портрет) системы никель–медь, получаемой восстановлением в двух режимах. По вертикали также масс. доля меди, но не в системе, а в твердых растворах**

На диаграмме (в верхней части) также приведена ломаная линия, соответствующая равновесной растворимости (в рамках приближения [10]) никеля в меди, составляющая при температуре синтеза примерно 8 масс. %. Равновесная растворимость меди в никеле при тех же условиях практически нулевая, поэтому соответствующая ей ломаная линия практически совпадает с осью абсцисс.

Если принять, что состав твердых растворов при 20 % меди в системе (в обеих рассматриваемых фазах) 4 % (Ni – B), 15 % (Ni – A) и 82 % (Cu – A, B) меди, можно вычислить соответствующие фазовые составы. Для равновесной системы (согласно фазовой диаграмме на рис. 1 при 300 К) рычаги фаз соотносятся как 20 и 72, что дает 78 % никеля и 22 % раствора никеля в 8 % меди. Для полученной нами наноструктурированной неравновесной системы в случае режима «А» рычаги равны 62 и 5, откуда соотношение бедного (15 %) и богатого (82 %) медью растворов 93 % и 7 %. Для режима «Б» рычаги 62 и 15, а фазовый состав 79 % и 21 %.

Таким образом, предлагаемый способ изображения фазовых диаграмм неравновесных систем позволяет наглядно представить их фазовый состав в зависимости от компонентного, сопоставить получаемый фазовый портрет с равновесной фазовой диаграммой, а также определить этот фазовый состав количественно.

В заключение отметим, что здесь мы рассмотрели относительно простой случай, в действительности ситуация может быть сложнее. Во-первых, зависимость параметров решетки от состава фазы может быть нелинейной, либо вообще неизвестной. Во-вторых, образующиеся при получении наноразмерных частиц поверхностные оксидно-гидроксидные образования могут составить существенную долю от общего количества материала и тем самым существенно исказить состав сугубо металлической подсистемы. Авторами разработаны подходы к решению этих проблем с целью нахождения адекватных параметров, но это уже выходит за рамки настоящей статьи.

### Литература

- Захаров Ю. А., Колмыков Р. П., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Романова О. В. Наноразмерные кобальт, никель и двухкомпонентные системы на их основе // Труды международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов НФМ' 2010 (22 – 24 сентября 2010 г.)». СПб.: СПбГПУ. 2010. С. 214 – 215.
- Захаров Ю. А., Попова А. Н., Пугачев В. М., Додонов В. Г., Колмыков Р. П. Синтез и свойства наноразмерных порошков металлов группы железа и их взаимных систем // Перспективные материалы. 2008. № 6. С. 249 – 254.
- Захаров Ю. А., Пугачев В. М., Датий К. А., Додонов В. Г., Карпушкина Ю. В. Получение и некоторые свойства наноразмерных порошков системы Fe–Co–Ni // Вестник Кемеровского государственного университета. 2013. № 3(55). С. 77 – 80.
- Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 563 с.
- Мягков В. Г., Быков Л. Е., Бондаренко Г. Н., Жигалов В. С. Твердофазный синтез твердых растворов в Cu/Ni(001) эпитаксиальных нанопленках // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 88. Вып. 8. С. 592 – 596.
- Пугачев В. М., Додонов В. Г., Васильева О. В., Карпушкина Ю. В., Захаров Ю. А. Получение нанокристаллических порошков системы никель–медь // Вестник Кемеровского государственного университета. 2012. Вып. 4(52). Т. 2. С. 169 – 174.
- Пугачев В. М., Додонов В. Г., Захаров Ю. А., Колмыков Р. П., Васильева О. В., Шипкова Ю. В. Фазовый состав и некоторые свойства наноразмерных порошков Ni–Co и Ni–Cu // Перспективные материалы. 2011. № 11. С. 156 – 163.

8. Пугачев В. М., Захаров Ю. А., Васильева О. В., Карпушкина Ю. В., Додонов В. Г., Мальцев И. Ю. Получение и окисление нанокристаллических порошков никель–медь // Труды Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии». СПб.: Изд. СПбГПУ, 2011. С. 267 – 269.
9. Пугачев В. М., Карпушкина Ю. В., Захаров Ю. А., Додонов В. Г. Определение структурных и субструктурных параметров наноматериалов методом моделирования дифракционных рентгеновских максимумов // III Международная научная конференция «Наноструктурные материалы 2012: Россия, Украина, Беларусь», Санкт-Петербург, 19 – 22 ноября 2012 г. СПб.: ИХС им. И. В. Гребенщикова РАН, 2012. С. 114.
10. Режим доступа: [http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FSstel/FSstel\\_Figs.htm](http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FSstel/FSstel_Figs.htm)
11. Рыбаков М. С., Ломакин М. В., Васильева О. В., Шандаков С. Д. Получение сеток на основе одностенных углеродных нанотрубок при помощи CVD метода на основе ферроцена и этилового спирта // Развитие нанотехнологий: задачи Международных научно-производственных центров: сборник тезисов докладов первой Международной конференции. Барнаул, 2012. С. 118 – 119.
12. Физическое металловедение / под ред. Р. Канна; пер. с англ.; под ред. Н. Т. Чеботарева. М.: Мир, 1967. 336 с.
13. Ahmed J., Ramanujachary K. V., Lofland S. E., Furiato A., Gupta G., Shivaprasad S. M., Ganguli A. K. Bimetallic Cu–Ni nanoparticles of varying composition (CuNi<sub>3</sub>, CuNi, Cu<sub>3</sub>Ni) // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2008. Vol. 331. № 3. P. 206 – 212.
14. Baskaran I., Sankara Narayanan T. S. N., Stephen A. Pulsed electrodeposition of nanocrystalline Cu–Ni alloy films and evaluation of their characteristic properties // Materials Letters. 2006. Vol. 60. № 16. P. 1990 – 1995.
15. Fukumoto K., Daimon H., Chelaru L., Offi F., Kuch W., Kirschner J. Micromagnetic properties of the Cu/Ni crossed-wedge film on Cu (001) // Surface Science. 2002. Vol. 514. № 1 – 3. P. 151 – 155.
16. Klein K. L., Melechko A. V., Simpson M. L., Rack P. D., Fowlkes J. D., Meyer H. M. Cu–Ni composition gradient for the catalytic synthesis of vertically aligned carbon nanofibers // Carbon. 2005. Vol. 43. № 9. P. 1857 – 1863.
17. Kravets A. F., Timashevskii A. N., Yanchitsky B. Z., Salyuk O. Yu., Yablonovsky S. O., Andersson S., Korenivski V. Exchange-induced phase separation in Ni–Cu films // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2012. 324. С. 2131 – 2135.
18. Shi K., Zhou Y., Meng J., Yang J., Hu G. Y., Gu H. W., Yuan G. S. Fabrication of biaxially textured Cu–Ni alloy tapes for YBCO coated conductor // Physics C: Superconductivity and its Applications. 2003. Vol. 386. P. 353 – 357.
19. Vizcaíno A. J., Carrero A., Calles J. A. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni supported catalysts // International Journal of Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32. № 10 – 11. P. 1450 – 1461.

**Информация об авторах:**

**Пугачев Валерий Михайлович** – кандидат химических наук, доцент кафедры химии твердого тела КемГУ, [vm@kemsu.ru](mailto:vm@kemsu.ru).

**Valery M. Pugachev** – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Chemistry of Solids Kemerovo State University.

**Захаров Юрий Александрович** – доктор химических наук, профессор, чл.-корр. РАН, заведующий кафедрой химии твердого тела КемГУ, [zaharov@kemsu.ru](mailto:zaharov@kemsu.ru).

**Yury A. Zakharov** – Doctor of Chemistry, Corresponding Member of the RAS, Head of the Department of Chemistry of Solids Kemerovo State University.

**Васильева Олеся Владимировна** – кандидат химических наук, старший инженер кафедры химии твердого тела КемГУ, [olema2315@yandex.ru](mailto:olema2315@yandex.ru).

**Olesya V. Vasilieva** – Candidate of Chemistry, the senior engineer Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

**Карпушкина Юлия Васильевна** – аспирант кафедры химии твердого тела КемГУ.

**Yuliya V. Karpushkina** – post-graduate student at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

(Научный руководитель – В. М. Пугачев).

**Додонов Вадим Георгиевич** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры химии твердого тела КемГУ.

**Vadim G. Dodonov** – Candidate of Physics and Mathematics, Senior Research Associate at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

**Датий Ксения Алексеевна** – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории неорганических наноматериалов ИУХМ СО РАН, [datiy-kseniya@mail.ru](mailto:datiy-kseniya@mail.ru).

**Kseniya A. Dativ** – Candidate of Chemistry, Research Associate at the Laboratory of Inorganic Nanomaterials, Institute of Coal Chemistry and Material Sciences of the Siberian Branch of the RAS.

Статья поступила в редколлегию 22.12.2014 г.