

УДК 541.18.053; 546.07

## Перспективы мягкого механохимического синтеза

Е. Г. АВВАКУМОВ

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)**E-mail: avvakumov@solid.nsc.ru*

### Аннотация

В обзоре проведен анализ опубликованных в последнее время работ по мягкому механохимическому синтезу оксидных соединений. Рассмотрены особенности и преимущества данного метода по сравнению с другими. Показаны его возможности в получении материалов более простыми и легко реализуемыми способами, без использования растворителей. Приведены конкретные примеры синтеза огнеупорных оксидов, шпинелей, катализаторов, литийсодержащих соединений, пигментов и рассмотрены перспективы их реализации.

**Ключевые слова:** механическая активация, гидратированные оксиды и соли, механохимический синтез, термически активируемый синтез, наноразмерные порошки

### ВВЕДЕНИЕ

Реакции в смесях гидратированных оксидов широко используются для получения различных продуктов путем высокотемпературной термической обработки соосажденных гидроксидов. В таких смесях они протекают, как правило, через стадии дегидратации с образованием простых оксидов и последующего взаимодействия при высоких температурах. Вместе с тем в ряде работ показано, что возможен более эффективный механизм, который заключается в сопряжении реакций дегидратации и синтеза. Однако для его реализации необходимо, чтобы смеси имели близкие температуры дегидратации, и такому требованию отвечает довольно узкий круг смесей [1]. Для его расширения предложено подвергать смеси механической активации, что легло в основу нового метода, названного мягким механохимическим синтезом (ММС). Он заключается в механической активации смесей твердых соединений, содержащих различные кислород-водородные группировки (твердые кислоты и основания, гидратированные оксиды, основные и кислотные соли, кристаллогидраты и др.). Протекающие

в условиях механической активации реакции отличаются более высокими скоростями по сравнению с реакциями в смесях безводных оксидов, что указывает на важную роль этих группировок. Взаимодействие в них обусловлено участием поверхностно-активных центров, как собственных, так и индуцированных под влиянием механической активации. Первые особенности и преимущества данного метода рассмотрены в обзоре, опубликованном в 1994 г. [2], а несколько позже в монографии [3]. Метод ММС получил признание у специалистов и интенсивное развитие для разного класса соединений. В настоящем обзоре обсуждаются работы, посвященные его использованию для синтеза различных классов соединений.

### НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ МЯГКОГО МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Химические реакции в смесях гидратированных соединений протекают с участием воды, которая содержится в них в разных формах. Это может быть кристаллизационная или конституционная вода, входящая в состав твердых тел и выделяющаяся в ходе

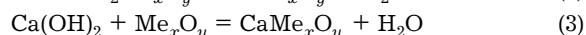
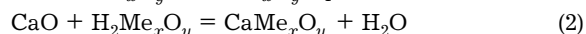
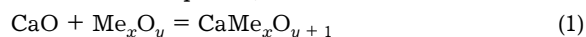
механической активации; физически адсорбированная вода; химически связанная вода; капиллярная или свободная вода. Свойства воды на границах между жидкостью и твердой фазой отличаются от объемных свойств. Известные из коллоидной химии принципы, управляющие свойствами на границах “твердая частица – вода”, применимы и к механохимическим явлениям [4]. Адсорбированная на поверхности твердых тел вода образует двойной слой, структура которого включает область сильного упорядочения воды вблизи поверхности и некоторую переходную область, содержащую кластеры воды в обычной воде [5, 6].

Вода влияет на процесс измельчения и химическое взаимодействие твердых тел, что определяется разными факторами: природой твердого тела (пористое, непористое, кристаллическое, микрокристаллическое, аморфное, гидратированное или безводное и т. д.), генезисом и количеством воды, типом и мощностью аппарата и т. д. В ходе механической обработки вода способствует разрушению частиц и активации реакций твердых тел с водой (образование на поверхности гидратов и оксигидратов и т. д. [7]). Ускоренное разрушение и эффективность измельчения обусловлены понижением прочности твердых тел в результате уменьшения поверхностного натяжения (эффект Ребиндера), увеличения подвижности и аннигиляции дислокаций, нейтрализации поверхностного заряда и задержки в закрытии свежесозданных трещин. Явления агрегации и агломерации также связаны с водой. В присутствии воды молекулярно-плотные агрегаты из твердых частиц распадаются, образуя первичные частицы, и тонкое измельчение улучшается. Однако в случае, если вода образует 1–3 слоя на поверхности частиц, то она действует как вяжущий агент и упрочняет агломераты через образование водородных и координационных связей между молекулами воды и гидроксильной группой поверхности. В результате структурирования слоев воды и действия поверхностного поля твердого тела на слои воды водородные связи становятся сильнее, их энергия повышается более чем в 2–2.5 раза по сравнению с энергией в объеме воды, а сама вода проявляет другие свойства (плотность  $1.2 \text{ г/см}^3$ , диэлектрическая проницаемость равна 5) [7, 8].

Многочисленные данные показывают [9], что в результате этих процессов измельчение и химическое взаимодействие в присутствии воды оказываются более эффективными, нежели при сухом измельчении. С уменьшением размера частиц вероятность их взаимодействия возрастает.

На основании совокупности полученных результатов установлено, что различие в кислотно-основных свойствах реагентов играет большую роль в этих реакциях. Отметим, что этот общепризнанный и доступный принцип в химии широко реализуется в неорганическом синтезе. Имеется большое количество теоретических и экспериментальных работ по объяснению кислотных и основных свойств твердых тел в зависимости от природы химической связи, структуры (координационного числа) и степени окисления входящих в состав ионов. Сильное различие в кислотно-основных свойствах приводит к снижению энергии активации и самопроизвольному протеканию многих реакций. Чем больше различие, тем выше скорость и глубина взаимодействия. Однако в случае безводных оксидов этот принцип не работает, даже если смеси подвергаются длительному измельчению [9], и связано это с наличием высоких активационных барьеров для реакций твердых веществ. В реакциях ММС активационный барьер значительно ниже, так как реакция протекает с участием протонов и гидроксидных групп по механизму нейтрализации с образованием воды.

С точки зрения термодинамики более выгодны реакции, в которых образуется некоторое оптимальное количество воды. Это можно видеть из расчетов энтальпий реакций (для стандартных условий), которые выполнены для реакций ниже:



где  $\text{Me}_x\text{O}_y = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, \text{WO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{Me}_x\text{O}_y = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SiO}_3, \text{H}_2\text{TiO}_3, \text{H}_2\text{V}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{WO}_4$ .

Как видно из данных рис. 1, более выгодны реакции, для которых на один моль продукта приходится один моль воды. При более высоком содержании воды, если оба реаген-

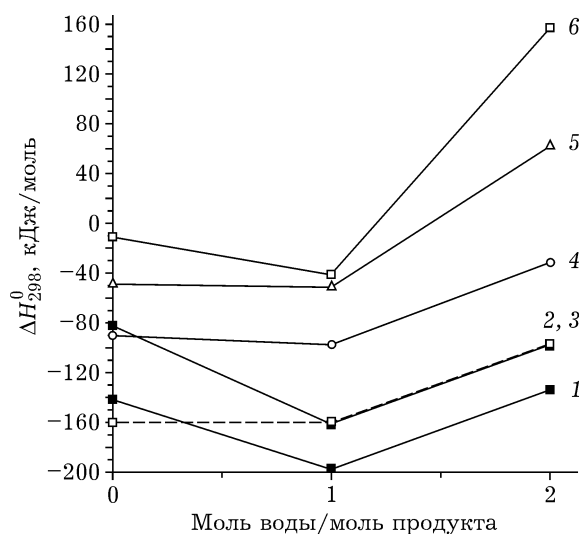


Рис. 1. Изменение энтальпии реакций синтеза солей кальция по уравнениям (1)–(4) в зависимости от содержания воды в продуктах реакций: 1 – CaV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 2 – CaTiO<sub>3</sub>, 3 – CaSiO<sub>3</sub>, 4 – Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 5 – CaAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6 – CaWO<sub>4</sub>.

та (основный и кислотный оксид) гидратированные, реакции термодинамически менее выгодны. Реакции твердых безводных оксидов имеют высокое отрицательное значение энергии Гиббса, однако для них, как указывалось выше, существует высокий активационный барьер.

В кинетическом плане более высокая скорость реакций ММС обусловлена также меньшей твердостью гидратированных соединений, а соответственно, их большей пластичностью. Поскольку скорость твердофазных реакций зависит от площади контактирующих участков на границе между частицами, то в случае более пластичных веществ она значительно выше, чем для непластичных. Образование агломератов из твердых частиц способствует контактированию между ними в момент механического воздействия. В зависимости от содержания воды (связанной в исходных реагентах или добавленной) скорость реакций проходит через максимум. При ее низком содержании (в основном, адсорбированной) свойства воды отличаются от объемных свойств, что повышает ее активность. Кроме того, в наибольшей степени реализуются гидротермальные эффекты реакций, вызванные локальными разогревами на контактах мелющих тел при работе измельчителей [10, 11]. Все это позволяет выделить от-

дельную, отличную от чисто твердофазных реакций и реакций в водных растворах промежуточную область: реакции твердых тел в присутствии малых содержаний воды, вызванных механической активацией.

Экспериментально показано, что в присутствии незначительных добавок воды стабилизируется аморфная фаза продукта. Для получения продукта в кристаллической форме необходима его последующая термическая обработка. При больших мощностях аппаратов для механической активации термическая обработка может не потребоваться, но при этом резко возрастают затраты на проведение синтеза. В этой связи наиболее экономичны способы проведения синтеза, в которых низкоэнергетическая механическая активация сочетается с низкотемпературной термической обработкой. Этим условиям в большой степени и соответствуют мягкие механохимические реакции.

Наноразмерные частицы получают в основном химическими методами (гидролиз, золь-гель метод, осаждение), а также конденсационными и плазмохимическими методами. Все они имеют недостатки, такие как малая производительность, экологические проблемы при работе с растворами и т. д. Для получения оксидов в нанодисперсном состоянии предложено использовать ММС. Одно из преимуществ этого метода заключается в том, что он позволяет получать наноразмерные и наноструктурные материалы, из которых в дальнейшем можно производить материалы с качественно новыми свойствами, причем не за счет измельчения, а благодаря реакции между твердыми частицами. Наноразмерные частицы продукта возникают на контактах между частицами, а если продукт образуется в аморфном состоянии, то, варьируя температурой и временем обработки, в последующем из него можно получить частицы заданного размера. Проведен сравнительный анализ эффективности метода ММС и золь-гель метода получения наноразмерных частиц, который считается одним из лучших. Показано, что в обоих случаях получаются близкие по размерам частицы. Однако от золь-гель метода ММС выгодно отличается простотой и более высокой производительностью.

### СИНТЕЗ ОГНЕУПОРНЫХ ОКСИДОВ, СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ

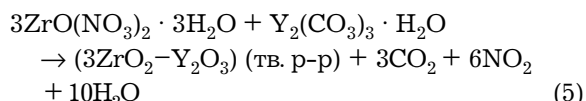
Оксидная керамика широко используется во многих отраслях техники. Особый интерес представляет применение ее для получения теплозащитных барьерных покрытий на металлических изделиях, которые эксплуатируются в условиях высоких температур и подвергаются окислению [12]. Как правило, с этой целью чаще всего привлекаются огнеупорные оксиды, такие как оксид циркония  $ZrO_2$ , стабилизированный иттрием (т. пл.  $2700\text{ }^\circ\text{C}$ ), шпинель  $MgAl_2O_4$  (т. пл.  $2135\text{ }^\circ\text{C}$ ), оксид алюминия  $\alpha-Al_2O_3$  (т. пл.  $2050\text{ }^\circ\text{C}$ ), форстерит  $2MgO \cdot SiO_2$  (т. пл.  $1890\text{ }^\circ\text{C}$ ), муллит  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (т. пл.  $1870\text{ }^\circ\text{C}$ ), цельзиан  $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  (т. пл.  $1740\text{ }^\circ\text{C}$ ), кордиерит  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  (т. пл.  $1465\text{ }^\circ\text{C}$ ), с недорогими и доступными сырьевыми источниками. Множество работ [13, 14] посвящено созданию на основе таких оксидов покрытий, в том числе с образованием промежуточных слоев из других материалов.

Качество покрытий зависит от многих параметров, в том числе от размера частиц напыляемого вещества. В настоящее время внимание исследователей сосредоточено на разработке нового класса покрытий на основе наноразмерных и нанокристаллических частиц размером менее  $100\text{ нм}$ , что обеспечивает появление уникальных свойств у нанопокровтий.

Механическая активация проводится с помощью измельчителей-активаторов самых разных конструкций. Нами использовались центробежные мельницы периодического и проточного типа, реализующие принцип ударного разрушения в сочетании с истиранием [15, 16], в частности, планетарная мельница [17] и проточная центробежная мельница [18].

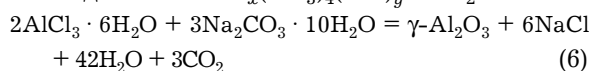
Для каждого из перечисленных оксидов нами подобраны реакции, которые реализованы с применением механической активации и последующей термической обработки. Учитывалось различие в кислотно-основных свойствах реагирующих веществ, определяющее скорость взаимодействия между ними. Результаты исследований опубликованы в работах [19–27].

**$ZrO_2 - 8\text{ мол. } \% Y_2O_3$  [20, 21].** После механической обработки смеси реагентов, соответствующей уравнению



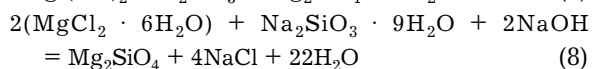
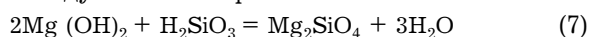
в мельницах периодического и проточного типа при нагревании от  $450\text{ }^\circ\text{C}$  получается твердый раствор  $ZrO_2 - Y_2O_3$ . После термической обработки при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  единственным идентифицируемым продуктом является тетрагональная модификация оксида циркония, с размерами кристаллитов  $15\text{--}17\text{ нм}$  и параметром решетки, равным  $0.5135\text{ нм}$ . Порошок легко формуется методом сухого прессования и спекается на воздухе при температурах  $1450\text{--}1600\text{ }^\circ\text{C}$  до плотности  $99\%$  от теоретической.

**$\alpha-Al_2O_3$  [22].** На стадии механической активации происходит взаимодействие между компонентами с образованием промежуточного соединения  $AlO_x(CO_3)_4(OH)_y \cdot nH_2O$ :



Полученный продукт промывается с целью удаления хлорида натрия и прокаливается. Процесс разложения заканчивается при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , образуется высокодисперсный и высокоактивный  $\gamma-Al_2O_3$  (удельная поверхность  $40\text{ м}^2/\text{г}$ ). Прокаливание при температурах выше  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  сопровождается переходом данного оксида в  $\alpha-Al_2O_3$ .

**$2MgO \cdot SiO_2$  [23].** При одном и том же способе механической активации в планетарной мельнице и одинаковых условиях термической обработки ( $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ) обменные реакции между солевыми реагентами

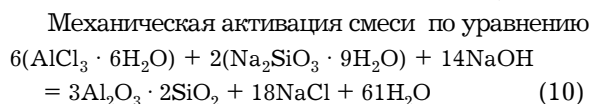


проходят значительно эффективнее, чем взаимодействие между гидроксидом магния и силикагелем по уравнению (7). При температурах выше  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  хлористый натрий улетучивается и практически отсутствует в продукте реакции. Форстерит, образующийся после термической обработки при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  по уравнениям (7) и (8), имеет одинаковые размеры, равные  $40\text{--}45\text{ нм}$ .

**$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  [24–28].** В результате механической активации в смеси образуется полностью аморфизованный продукт по уравнению  $6Al(OH)_3 + 2(SiO_2 \cdot 0.6H_2O) = 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + nH_2O$  (9)

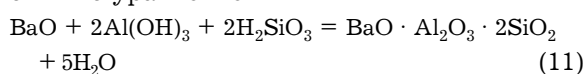
При температуре  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  из аморфизованной смеси кристаллизуется однофазный мул-

лит с размером частиц 54 нм. Однако порошок муллита не обладает достаточной активностью, что проявляется в его инертности при спекании. С целью улучшения спекаемости порошок рекомендуется подвергать кратковременной дополнительной механической активации.



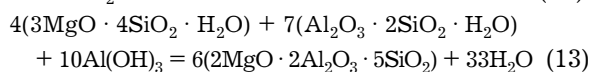
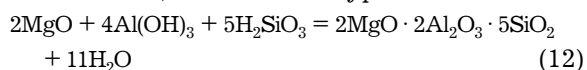
сопровождается образованием рентгеноаморфного продукта и хорошо окристаллизованного NaCl. Факт появления на рентгенограммах рефлексов хлорида натрия однозначно свидетельствует о прохождении обменной реакции между компонентами в ходе активации. Продукт подвергался термической обработке после отмыwania водой от хлорида натрия. При температуре 750 °С на рентгенограммах появляются признаки образования муллита, а при температуре 1000 °С он надежно регистрируется, размер его частиц равен 28 нм. Повышение температуры прокаливания до 1200 °С сопровождается увеличением размера кристаллитов до 43 нм, но не сказывается на параметрах кристаллической решетки. Таким образом, обменная реакция хлорида алюминия с силикатом натрия в присутствии гидроксида натрия, протекающая в ходе механической активации смеси, обеспечивает снижение температуры синтеза муллита в нанодисперсном состоянии почти на 300 °С.

**BaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>** [28]. Механически активированные смеси, полученные в соответствии с уравнением



подвергались термической обработке в течение 2 ч при температуре 1200 °С. По данным РФА, образуется гексагональный цельзиан. По сравнению с неактивированными смесями синтез протекает при 1200 вместо 1400 °С.

**2MgO · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5SiO<sub>2</sub>** [29–31]. Механическая активация смесей по уравнениям



приводит к образованию рентгеноаморфной фазы, из которой при нагревании кристаллизуется кордиерит. Процесс синтеза кордиерита протекает при более низких температурах,

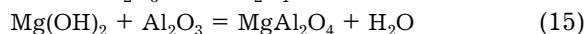
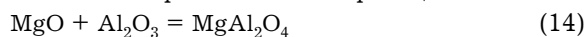
чем в случае неактивированных смесей (1200 и 1400 °С соответственно) в течение 2–3 ч. Получается практически чистый кордиерит, который не содержит примесных фаз. Синтезированный кордиерит измельчали в планетарной мельнице в течение 1 мин. Достигнутый средний размер частиц составил почти 6 мкм, а удельная поверхность 2.6 м<sup>2</sup>/г. Порошок кордиерита далее подвергался пластифицированию, экструзии и спеканию при 1400 °С. Текстура полученных образцов представляет собой пористую поликристаллическую матрицу, состоящую из кристаллитов, которые связаны в местах контактов. Плотность керамики равна 2.3 г/см<sup>3</sup>, пористость 5–8 %. Прочность керамики на сжатие составила 130–240 МПа.

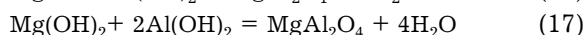
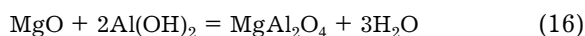
Из приведенных данных следует, что в ходе термического синтеза сложных оксидов с применением механической активации на стадиях, предшествующих термической обработке, и при использовании гидратированных соединений нанодисперсные частицы продуктов образуются при значительно более низких температурах, чем в случае смесей безводных соединений. А использование обменных реакций с участием гидратированных солей более эффективно, чем реакций гидратированных оксидов, и, кроме того, обеспечивает получение более мелких частиц.

#### СИНТЕЗ ШПИНЕЛЕЙ

Синтезы шпинелей основаны на химических и твердофазных реакциях. Основные способы включают гидротермальные реакции, соосаждение, золь-гель метод, твердофазные реакции. В последнее время используется метод ММС, который считается эффективным методом получения новых и дешевых материалов. Обычные твердофазные реакции требуют высоких температур. Под влиянием механической активации взаимодействие может проходить до образования конечных продуктов либо прекурсоров, синтез из которых протекает при существенно более низких температурах.

**MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** [32–35]. Синтез алломомагниевого шпинели можно реализовать по реакциям





В работах [32, 33] проведен синтез по этим реакциям с применением высокоэнергетического измельчения и последующей термической обработки при 900 °С. Показано, что при продолжительности механической активации 65 мин максимальный выход шпинели достигнут в случае уравнения (17). Определены энергии активации, которые составили 127 и 22 кДж/моль для уравнений (15) и (17).

По данным [34, 35], в ходе обработки смеси гидроксидов магния и алюминия в измельчительном аппарате образуется рентгеноаморфное соединение. При его термической обработке происходит дегидратация, и при температурах выше 750 °С формируется нанодисперсная шпинель с размером частиц 7–10 нм с высокой степенью микродеформаций. При повышении температуры происходит рост кристаллитов и уменьшение микродеформаций. На рис. 2 приведены данные о размерах частиц, определенные методом лазерной абляции [35]. Видно, что в продуктах синтеза обнаруживаются частицы с узким распределением в интервале 5–7 нм и более крупные частицы размером 20–40 нм. По данным РФА, это вторичные образования (агломераты) из частиц размером 5–7 нм, которые трудно разрушить в условиях применяемого метода. Но сам факт существования наноразмерных частиц, полученных при использовании механической активации, демонстрирует возможности этого метода.

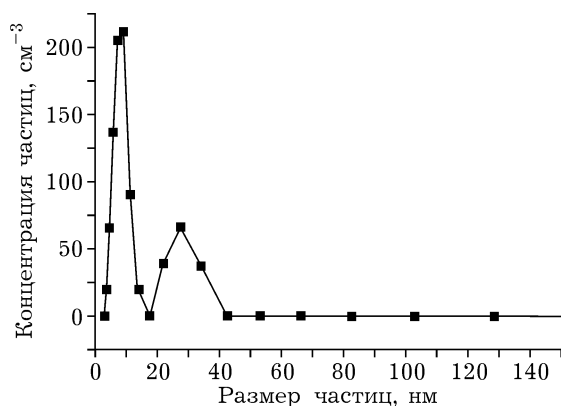


Рис. 2. Распределение частиц по размерам образца шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , полученной методом мягкого механохимического синтеза.

**NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** [36–41]. В работе [36] монофазный  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  получали при 500 °С из смесей гидроксидов никеля и железа, механически активированных в течение 5 ч в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 7. Для сравнения эти же смеси нагревались без активации, и образования шпинели не происходило. В синтезированном феррите содержится меньше катионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрическом окружении, чем в обычном феррите никеля (31 и 50 % соответственно). При нагревании их число растёт и достигает значительных, характерных для обычного феррита.

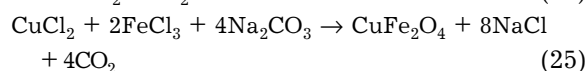
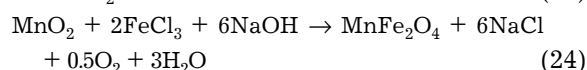
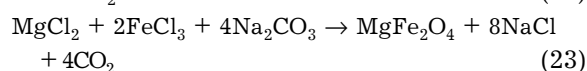
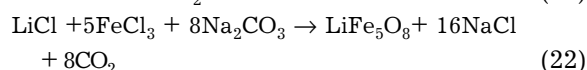
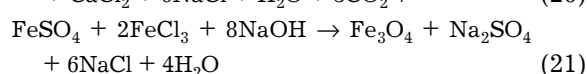
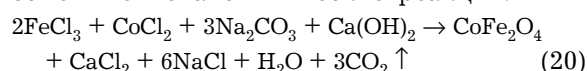
В работе [37] синтез нанокристаллического  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  реализован также путем ММС из смеси порошков  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , активируемых в планетарной мельнице. Монофазный наноразмерный продукт синтезировали после обработки смеси в течение 25 ч и термической обработки при 1100 °С в течение 2 ч. По данным РФА, образуется монофаза с кубической структурой. Электрические измерения показали, что проводимость связана с межзерненными границами и имеет отрицательный коэффициент, характерный для полупроводников. Судя по значению энергии активации, проводимость обусловлена электронными переходами между  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

В другой работе этим же авторам [38] удалось получить ферриты никеля и марганца методом ММС с размером 30–40 нм, минуя стадию термической обработки, по реакциям  $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (18)$   
 $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{MnFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (19)$  Показано, что механическая активация приводит к аморфизации исходных материалов и образованию фаз  $\text{NiO}$ ,  $\text{NiO}(\text{OH})$ ,  $\text{FeO}(\text{OH})$  после 10 ч обработки. Фаза  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  появляется только после 25 ч активации для реакции (18), а в случае реакции (19) фазы  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}(\text{OH})$  наблюдаются после 12 ч. Чистый феррит  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  обнаруживается только после 25 ч активации. Методом Мессбауэра зафиксированы переходы катионов из октаэдрической координации в тетраэдрическую. Количество катионов  $\text{Mn}^{2+}$  в тетраэдрическом окружении снижается с уменьшением размера частиц.

**MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** [39]. Синтез железомagneвовой шпинели был реализован путем активации смесей  $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Fe}(\text{OH})_3$

в планетарной мельнице. Образование шпинели начиналось после 5 ч активации и заканчивалось после 15 ч активации. Частицы синтезированной шпинели имели размер 10 и 15 нм для указанных смесей соответственно. Измерения магнетизации после 15 ч активации показали значения 15–23 и 10–14 Дж/(Тл · кг) соответственно.

В работах [40–43] для получения наноразмерных ферритов использованы следующие обменные механохимические реакции:



В качестве исходных материалов для синтеза взяты соли в виде кристаллогидратов, за исключением оксида марганца, карбоната и гидроксида натрия; все реагенты имели квалификацию не ниже “х. ч.”. С целью предотвратить агрегирование наночастиц в процессе механической активации дополнительно вводили инертный компонент (хлорид натрия) в соотношении 1 : 2. Полученная смесь реагентов с хлоридом натрия герметизирована в закаленных стальных барабанах со стальными шарами диаметром 5 мм. Механическая активация проведена в планетарной мельнице (ускорение 60g) при соотношении масс порошка и шаров 1 : 20 в течение 30 мин. Полученные продукты промывались на фильтре дистиллированной водой до полного удаления солей, высушивались при комнатной температуре и далее обрабатывались ультразвуком и центрифугированием.

Фазовый состав, морфологию, дисперсность и параметры структуры наноразмерных порошков определяли методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии; удельную поверхность синтезированных образцов – методом тепловой десорбции азота на приборе “СОР-

БИ N 4.1.”. Диаметр частиц  $D$  рассчитывали по формуле

$$D = 6 \cdot 10^{-4} / \gamma S$$

где  $\gamma$  – плотность, г/см<sup>3</sup>;  $S$  – удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г. По данным электронной микроскопии, наноразмерные частицы всех синтезированных оксидных ферритмагнетиков имеют сферическую форму. Распределение частиц магнетита (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) по размерам является одномодальным и включает частицы диаметром 3–14 нм, почти 60 % которых имеет размер 3–7 нм. Соединение CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> состоит из слабосвязанных друг с другом наноразмерных зерен (3–15 нм) с долей частиц диаметром 4–8 нм, примерно равной 65 %. У магниевой феррошпинели (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), помимо частиц со средним размером (6±2) нм, встречаются и более крупные частицы с размером (50±20) нм. Порошок литиевой феррошпинели имеет два размерных класса. К первому относятся сравнительно крупные частицы диаметром (44±2) нм, доля которых достигает 30 %, а ко второму – частицы среднего размера ( $D = (9\pm 2)$  нм), доля их достигает 60 %. Для образцов CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> характерны частицы размером (4±2) и (5±2) нм соответственно. Характеристики полученных шпинелей приведены в табл. 1.

Переход ферритов-шпинелей в наноразмерное состояние сопровождается значительным изменением его магнитных свойств, и прежде всего намагниченности, поля магнитной кристаллографической анизотропии и температуры Кюри. Эти материалы представляют большой интерес для медицины и биологии, так как с их использованием можно решать задачи, связанные с разделением и очисткой биологических субстанций, с фар-

ТАБЛИЦА 1

Удельная поверхность, размеры частиц и микродеформации порошков механохимически синтезированных феррошпинелей

Образцы	$S_{уд.}$ , м <sup>2</sup> /г	$D_{расч.}$ , нм	$D_{ОКР(РСА)}$ , нм/ $D_{эл.}$ , нм	$10^3 \Delta d/d$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	150	8	11/13	7.4
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	103	11	11/5	7.4
LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	119	10	10/9	8.7
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	132	10	11/7	8.3
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	113	10	9/8	8.8
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	162	7	9/5	8.5

мокинетическими исследованиями, целевой доставкой лекарств и генов и усилением контраста магниторезонансных изображений [43].

### СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ

Развитие ММС в последние годы открыло новое направление в области приготовления катализаторов. С применением ММС разработан ряд катализаторов на основе простых и сложных оксидов, которые выгодно отличаются фазовой чистотой, высокой кристаллическостью и малым размером зерна с узким распределением. Также одно из достоинств ММС – отсутствие стоков, что важно с экологической точки зрения. Благодаря уменьшению времени и снижению температуры термической обработки существенно уменьшаются энергозатраты при получении катализаторов.

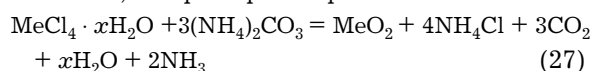
**TiO<sub>2</sub>** [44, 45]. Хорошими фотокаталитическими свойствами обладают диоксид титана и его производные, которые используются для очистки воздуха и воды от различных загрязнений [46]. Характеристики этих соединений зависят от размера частиц, кристаллическости, фазового состава, удельной поверхности, микроструктуры и морфологии порошков. Среди известных семи полиморфных модификаций [47] чаще всего используются четыре модификации: анатаз, брукит, рутил и фаза высокого давления. Изучены фотокаталитические свойства анатаза и рутила и установлено, что анатаз проявляет более высокую активность.

Метод ММС использован в работе [44] для получения нанодисперсных частиц TiO<sub>2</sub> по реакции 
$$\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \quad (26)$$

Установлено, что при механической активации исходной смеси, взятой в стехиометрическом соотношении 1 : 1, в течение 60 мин образуется нанокристаллический рутил с размером частиц 15 нм, обнаружены следы фазы TiO<sub>2</sub> высокого давления. Для отделения частиц диоксида титана от соли продукты реакции обрабатывались водой. С целью получить анатазную модификацию время механической активации было сокращено до 5 мин, но далее смеси подвергали термической обработке при 300–600 °С и получали частицы раз-

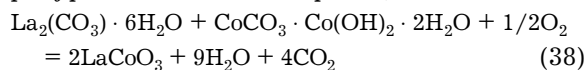
мером 5–35 нм. При облучении светом анатазные порошки проявляют хорошую активность в образовании свободных радикалов, что регистрируется методом ЭПР. Показано, что при механической активации исходных продуктов, не содержащих воду, взаимодействия между ними не происходит.

Операция растворения и отделения твердых наночастиц от раствора соли представляет определенное неудобство, поэтому в работе [44] в развитие данного метода предложено проводить обменные реакции с солями аммония, например с карбонатом аммония:



При нагревании смеси, необходимым для кристаллизации целевого продукта, соли аммония разлагаются при температурах выше 350 °С и испаряются из зоны реакции.

**LaCoO<sub>3</sub>** [48, 49]. Кобальтит лантана – высокоактивный катализатор при окислении монооксида углерода. Для его получения применяется в основном трудоемкий термический синтез, заключающийся в длительной термической обработке при температурах выше 1000 °С и многократных промежуточных перетираниях. Нагрев при высоких температурах приводит к спеканию порошков и затрудняет получение образцов с высокоразвитой поверхностью, что важно при использовании его в качестве катализатора. В работе [48] предложен метод синтеза из механически активированных смесей гидратированных карбонатов лантана и кобальта и последующая термическая обработка при температурах 400–900 °С по реакции



По данным РФА, синтез осуществляется полностью с образованием хорошо окристаллизованного кобальтита лантана при температуре 700 °С, а появление продукта фиксируется уже при 550 °С. Повышение температуры приводит к увеличению размеров кристаллитов и снижению удельной поверхности. Максимальную удельную каталитическую активность демонстрируют образцы, прокаленные при 600 °С, причем она выше по сравнению с каталитической активностью образцов, полученных термическим методом. Таким образом, определены оптимальные



условия синтеза высокодисперсного и активного  $\text{LaCoO}_3$ : механическая активация смеси гидратированных карбонатов кобальта и лантана в течение 5 мин в планетарной мельнице АГО-2 и последующий отжиг при температуре  $700^\circ\text{C}$ .

Другой вариант синтеза  $\text{LaCoO}_3$  предложен в работе [49]. Механической активации в планетарной мельнице в течение 3 ч подвергалась смесь  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$ , взятых в соотношении 1 : 1 : 6. В ходе обработки зафиксировано появление фаз  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaCl}$ . Чистый  $\text{LaCoO}_3$  получен путем термической обработки смеси при  $600^\circ\text{C}$ . После отмывания от воды порошок имел удельную поверхность  $10\text{ м}^2/\text{г}$ .

$\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  [50]. Данное соединение представляет собой катализатор мягкого окисления спиртов, чей синтез методом ММС реализован в работе [49]. Стехиометрическая смесь  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и  $\text{MoO}_3$  в молярном соотношении 2 : 3 подвергалась интенсивной механической обработке в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette-7 в течение разного времени, а затем термической обработке при различных температурах. При продолжительности обработки в течение 5 ч происходит полная аморфизация исходных продуктов. Нагревание активированной смеси позволяет снизить температуру синтеза до  $400^\circ\text{C}$  вместо  $700^\circ\text{C}$ , которые необходимы для обычного твердофазного синтеза.

$\text{LaCrO}_3$  [51]. Для ММС взяты смеси  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Перед механической активацией гидратированный гидроксид хрома для удаления части содержащейся в нем воды нагревали до  $200^\circ\text{C}$ . После активации на протяжении 3 ч получен  $\text{LaCrO}_3$  с удельной поверхностью  $5\text{ м}^2/\text{г}$ .

$\text{MoS}_2\text{-Ni}_3\text{S}_2$  [52]. Катализатор, состоящий из сульфидов молибдена и никеля, обладает хорошими каталитическими свойствами в реакциях гидродесульфуризации. В работе [52] методом ММС на базе исходных соединений  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  получен прекурсор, из которого при прокаливании образуется соединение  $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Это соединение легко сульфидизируется, а полученный сульфидный катализатор обладает высокой активностью и стабильностью в реакциях гидрообессеривания, гидрогенолиза и гидрирования.

## СИНТЕЗ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Перспективными материалами для литиевых источников тока являются сложные оксиды лития и переходных металлов со слоистой и шпинельной структурой. Среди них в настоящее время подробно исследованы соединения и твердые растворы на основе  $\text{LiCoO}_3$ ,  $\text{LiNiO}_3$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . В этой группе лидирует литий-марганцевая шпинель, которая отличается высокой энергоемкостью, сравнительно низкой стоимостью и нетоксичностью.

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [53, 54]. Синтез указанного соединения обычно осуществляют термическим способом при температурах выше  $800^\circ\text{C}$ . Полученная таким способом шпинель обладает низкой дисперсностью, малой удельной поверхностью и недостаточной электрохимической активностью. Применение ММС позволило получить шпинель в высокодисперсном состоянии и стабилизировать кубическую структуру за счет большего содержания  $\text{Mn}(\text{IV})$ , чем при термическом синтезе. В качестве исходных использовались соединения лития  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ . Получены шпинели как стехиометрического, так и нестехиометрического состава. Наиболее эффективно реакции взаимодействия происходят в смесях  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  с диоксидом марганца  $\text{MnO}_2$ , что обусловлено наибольшим различием в их кислотно-основных свойствах.

Развитие данного метода применительно к литийсодержащим материалам позволило разработать ряд новых составов на базе твердых растворов, обладающих повышенной проводимостью и циклируемостью. Детальная информация о получении и свойствах этих материалов содержится в статьях и обзорах [54–58].

## СИНТЕЗ ПИГМЕНТОВ

По аналогии с синтезом шпинелей реализован синтез пигментов для глазурных и надглазурных красок с использованием ММС. Синий алюмокобальтовый пигмент  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  получают механической активацией стехиометрической смеси оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  с гидроксидом алюминия в центробежной планетарной мельнице и последующей термической обработкой при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 2 ч [59].

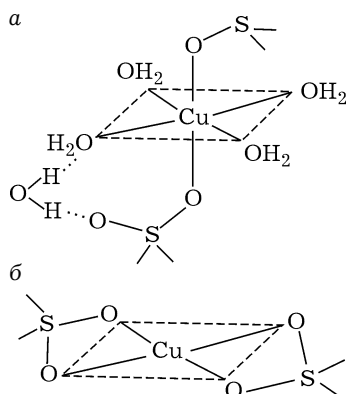


Рис. 3. Структурные фрагменты кристаллогидрата (а) и безводного сульфата меди (II) (б).

При использовании гидроксида алюминия и оксида железа по данной методике получен пигмент красно-коричневого цвета, а в случае гидроксида цинка и оксида кобальта получен пигмент светло-зеленого цвета [60].

Преимущества метода ММС очевидны при синтезах целой гаммы пигментов на основе гексацианоферратов (II,III) 3d-элементов, которые реализованы в работе [61] по реакциям  $2\text{MeSO}_4 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{Me}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{K}_2\text{SO}_4$  (29)  $3\text{MeSO}_4 + 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{Me}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{K}_2\text{SO}_4$  (30) где М = Mn, Co, Cu, Zn и др. В качестве исходных соединений взяты кристаллогидраты сульфатов и безводные сульфаты (для сравнения). Смеси активировались в шаровой вибромельнице в течение 15 мин. Синтезы протекают в смесях с участием как безводных сульфатов, так и кристаллогидратов, но в последнем случае скорость и выход существенно выше. Повышение выхода в реакциях с участием кристаллогидратов по сравнению с безводными сульфатами авторы на примере меди связывают с существенным различием их структур в исходном состоянии (рис. 3).

В кристаллогидрате ион меди имеет координационное число 6, а в безводном – 4, соответственно, прочность связи Cu–O в кристаллогидрате существенно меньше, чем в безводном сульфате. По этой причине облегчается перестройка структуры и повышается выход продукта.

Пигменты широкой цветовой гаммы, полученные методом ММС по указанным реакциям, могут быть использованы для окрашивания полимерных композиционных материалов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в данном обзоре примеры показывают, что ММС успешно входит в практику научных и прикладных исследований, а границы его применения расширяются с каждым днем. В обзорах по механохимии и механохимическому синтезу, опубликованных в последнее время в отечественных и зарубежных журналах, наряду с другими развивающимися направлениями этому методу уделяется достаточно много внимания [62–64].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Тарабан Е. А., Криворучко О. П., Буянов Р. А. // Журн. неорганической химии. 1990. Т. 33. С. 1823–1830.
- 2 Аввакумов Е. Г. // Химия уст. развития. 1994. Т. 2, № 6. С. 541–548.
- 3 Avvakumov E., Senna M. and Kosova N. *Soft Mechanochemical Synthesis: A Basis of New Chemical Technologies*. Boston etc.: Kluwer Acad. Publ., 2001. 207 p.
- 4 Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. *Коллоидная химия*. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1982. 348 с.
- 5 Пивинский Ю. Е. // *Огнеупоры и техн. керамика*. 1994. № 1. С. 4–12.
- 6 Juhasz A. Z. and Opoczky L. *Mechanical Activation of Minerals by Grinding: Pulverizing and Morphology of Particles*. Budapest: Akademiai Kiado, 1990. 234 p.
- 7 Li Y. X., Zhou X. Z., Wang Y. and You X. Z. // *Mater. Lett.* 2003. Vol. 58. P. 245?248.
- 8 Senna M. // *Int. J. Miner. Process.* 1996. Vol. 44–45. P. 187–190.
- 9 Senna M., Fujiwara Y., Isobe T. and Tanaka J. // *Solid State Ionics*. 2001. Vol. 141–142. P. 31–35.
- 10 Болдырев В. В. // *Кинетика и катализ*. 1972. Vol. 13. P. 1411–1419.
- 11 Boldyrev V. V. // *Powder Technol.* 2002. Vol. 122. P. 247–249.
- 12 Cao X. Q., Vassenb R., Stoeverb D. // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 24. P. 1–10.
- 13 Soltani R., Samadi H., Garcia E., Coyle R. T. W. // *Proc. of the Soc. of Automotive Engineers World "Development of Alternative Thermal Barrier Coatings for Diesel Engines"*. Detroit, MI, USA, 2005. Paper no. 2005-01-0650.
- 14 Rarnaswamy P., Seetharamu S., Varma K. B. R., and Rao I. I. // *J. Thermal Spray Technol.* 1998. Vol. 7(4). P. 497–503.
- 15 Аввакумов Е. Г., Гусев А. А. *Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья*. Новосибирск: Изд-во "Гео", 2009. 155 с.
- 16 Аввакумов Е. Г., Калинин А. М., Калинин Е. В. // *Хим. технология*. 2008. Т. 9, № 11. С. 590–594.
- 17 Пат. 975068 В 02С 17/08 РФ, 1982.
- 18 Пат. 55644 В 02С 15/08 РФ, 2006.
- 19 Каракчиев Л. Г., Аввакумов Е. Г., Гусев А. А., Винокурова О. Б. // *Химия уст. развития*. 2009. Т. 17, № 6. С. 591–596.
- 20 Каракчиев Л. Г., Аввакумов Е. Г., Винокурова О. Б., Гусев А. А., Ляхов Н. З. // *Журн. неорганической химии*. 2004. Т. 49, № 5. С. 820–824.

- 21 Карагедов Г. Р., Аввакумов Е. Г. // *Химия уст. развития*. 2011. Т. 19, № 6. С. 521–526.
- 22 Полежаев Ю. М., Дариенко Н. Е. // *Журн. прикл. химии*. 1993. Т. 66. С. 1618–1621.
- 23 Клевцов Д. П., Криворучко О. П., Золотовский Б. П., Буянов Р. А. // *Журн. прикл. химии*. 1988. № 4. С. 914–916.
- 24 Temuujin J., Okada K., Mackenzie K. J. D. // *J. Europ. Ceram. Soc.* 1998. Vol. 18. P. 831–835.
- 25 Луханин М. В., Павленко С. И., Аввакумов Е. Г. // *Огнеупоры и техн. керамика*. 2003. № 6. С. 39–40.
- 26 Карагедов Г. Р., Любушко Г. П. // *Химия уст. развития*. 1998. Т. 6, № 2. С. 161–163.
- 27 Каракчиев Л. Г., Аввакумов Е. Г., Гусев А. А., Винокурова О. Б. // *Материаловедение*. 2008. № 10. С. 55–60.
- 28 Пат. 2078037 6 С 01 В 33/20, 33/26 РФ, 1997.
- 29 Девяткина Е. Т., Аввакумов Е. Г., Косова Н. В., Ляхов Н. З. // *Неорган. материалы*. 1994. Т. 30, № 2. С. 237–240.
- 30 Прокофьев В. Ю., Кунин А. В., Ильин А. П. // *Журн. прикл. химии*. 1997. Т. 70, № 10. С. 1655–1660.
- 31 Аввакумов Е. Г., Гусев А. А. Кордиерит – перспективный керамический материал. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 166 с.
- 32 Plesingerova V., Stevulova N., Luxova M., Boldizarova E. // *J. Mater. Synth. Proc.* 2000. Vol. 8. P. 287–291.
- 33 Kril'ova L., N. Stevulova. // *J. Materials Sci.* 2004. Vol. 39. P. 5403–5405.
- 34 Каракчиев Л. Г., Аввакумов Е. Г., Гусев А. А., Винокурова О. Б. // *Журн. неорган. химии*. 2005. Т. 50, № 10. С. 1612–1616.
- 35 Kozlov A. S., Petrov A. K., Bulina N. V., and Avvakumov E. G. // *Nanotechnol. in Russia*. 2013. Vol. 8, No. 5–6. P. 649–652.
- 36 Cherkezova-Zheleva Z., Blaskov V., Mitov I., Klissurski D., Radev D., Tsokov P. // *Inorgan. Mater.* 2011. Vol. 47. P. 527–530.
- 37 Lazarević Z. Ž., Jovalekić I., Sekulić D., M. Slankamenac M., Romčević M., Milutinović A., Romčević N. Ž. // *Sci. Sintering*. 2012. Vol. 44. P. 331–335.
- 38 Lazarević Z. Ž., Jovalekić Č., Milutinović A., Romčević M. J. and Romčević N. Ž. // *Acta Phys. Polonica A*. 2012. Vol. 121. P. 682–685.
- 39 Pavlovich M. V., Jovalekić Č., Nicolich A. S., Manolovič D., Sojič N. // *Mater. Sci. Technol.* 2010. Vol. 26., No. 8. P. 968–974.
- 40 Найден Е. П., Журавлев В. А., Итин В. И., Терехова О. Г., Магаева А. А., Иванов Ю. Ф. // *Химия уст. развития*. 2007. Т. 15, № 2. С. 143–147.
- 41 Терехова О. Г., Итин В. И., Магаева А. А., Найден Е. П., Иванов Ю. Ф., Максимов Ю. М., Болдырев В. В. // *Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2008. № 1. С. 45–50.
- 42 Найден Е. П., Журавлев В. А., Итин В. И., Терехова О. Г., Магаева А. А., Иванов Ю. Ф. // *Физика тв. тела*. 2008. Т. 50, Вып. 5. С. 857–863.
- 43 Терехова О. Г., Магаева А. А., Найден Е. П. // *Химия уст. развития*. 2013. Т. 21. С. 675–682.
- 44 Billik P., Plesch G. // *Mater. Lett.* 2007. Vol. 61. P. 1183.
- 45 Billik P. and. Caplovicova M. // *Advances in Nanotechnology*. / Eds. Z. Bartul and J. Trenor. NY: Nova Publishers, 2012. Vol. 8. P. 111–135.
- 46 Linsebigler A. L., Lu G., Yates Ir. D. T. // *Chem. Rev.* 1995. Vol. 95. P. 735–758.
- 47 Banfield J. F., Veblen D. R., Smith D. J. // *Am. Miner.* 1991. Vol. 76. P. 343–353.
- 48 Паули И. А., Аввакумов Е. Г., Исупова Л. А., Полубояров В. А., Садыков В. А. // *Сиб. хим. журн.* 1992. Вып. 3. С. 137.
- 49 Ito T., Zhang Q., Saito F. // *Powder Technol.* 2004. Vol. 143–144. P. 170–173.
- 50 Klissurski D., Mancheva M., Iordanova R., Kunev B. // *Химия уст. развития*. 2005. Т. 13, № 2. С. 229–232.
- 51 Zang Q., Lu J. and Saito F. // *Powder Technol.* 2002. Vol. 122, No. 2–3. P. 145–149.
- 52 Княжева О. А., Бакланова О. Н., Лавренов Ф. И., Булучаевский Е. А., Гуляева Т. И., Леонтьева Н. Н., Дроздов В. А., Лихолобов В. А., Василевич А. В. // *Катализ в пром-сти*. 2012. № 3. С. 30–37.
- 53 Косова Н. В., Уваров Н. Ф., Девяткина Е. Т., Аввакумов Е. Г., Соломенцев С. Ю. // *Журнал прикл. химии*. 2000. Т. 73, вып. 3. С. 413–417.
- 54 Kosova N. V., Uvarov N. V., Devyatkina E. T. and Avvakumov E. G. // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 135. P. 107–114.
- 55 Kosova N. V. // *High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders*. / Ed. M. Sopickalizer. Oxford: Woodhead Publ. Ltd., 2010. P. 331–357.
- 56 Косова Н. В., Девяткина Е. Т. // *Химия уст. развития*. 2007. Т. 15, № 1. P. 77–85.
- 57 Косова Н. В., Осинцев Д. И., Уваров Н. Ф., Девяткина Е. Т. // *Химия уст. развития*. 2005. Т. 13, № 2. P. 253–260.
- 58 Косова Н. В., Девяткина Е. Т. // *Химия уст. развития*. 2004. Т. 12, № 3. P. 349–354.
- 59 Пат. 2090583 6 С 09 1/40 РФ, 1997.
- 60 Пат. 2114886 6 С 09 1/00 РФ, 1998.
- 61 Половняк В. К., Саниева Д. В., Половняк С. В., Дебердеев Р. Я. // *Вестн. Удмурт. Ун-та. Химия*. 2005. № 8. С. 111–116.
- 62 Болдырев В. В. // *Успехи химии*. 2006. Т. 75. С. 203–217.
- 63 Balaz P., Achimovicova M., Balaz M., Billik P., Cherkezova-Zheleva Z., Criado Jo. M., Delogu F., Dutkova E., Gaffet E., Gotor F. J., Kumar R., Mitov I., Rojac T., Senna M., Streletskii A., Wiczorek-Ciurova K. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. P. 7571–7639.
- 64 James. S. L., Adams C. J., Bolm C., Braga D., Collier P., Friscic T., Grepioni F., Harris G., Hyett K. D. M., Jones W., Krebs A., Mack J., Maini L., Orpen A. G., Parkin I. P., Shearouse W. C., Steedk J. W., Waddell D. C. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41. P. 413–447.

