

Механохимический синтез сложных оксидов

В.В.Зырянов

Институт химии твердого тела и механохимии

Сибирского отделения Российской академии наук

630128 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, факс (383)332–2847

Описаны аппараты, используемые для осуществления механохимических превращений. Приведены основные представления о пороговом механизме сверхбыстрого механохимического синтеза в оксидных системах с температурами плавления оксидов до 3000 К в энергонапряженных мельницах. Проанализированы данные структурных исследований сложных оксидов, полученных методом механохимического синтеза. Выделены особенности строения метастабильных сложных оксидов — сильное разупорядочение структуры, высокая концентрация вакансий, неоднородность химического состава. Показано, что они определяют необычные свойства нанопорошков механохимического происхождения. Отмечено, что в настоящее время механохимический синтез превращается в конкурентоспособный метод получения оксидных соединений и наноматериалов.

Библиография — 277 ссылок.

Оглавление

I. Введение	107
II. Аппараты для осуществления механохимического синтеза	109
III. Общие сведения о механизме сверхбыстрого механохимического синтеза	112
IV. О сравнении механизмов сверхбыстрого механохимического синтеза в аппаратах ударного действия типа АГО-2 и в планетарных мельницах типа «Fritsch»	116
V. Структурные типы сложных оксидов, полученных механохимическим синтезом	118
VI. Заключение	132

I. Введение

Механохимия изучает химические и физико-химические процессы, стимулированные механическим воздействием на твердые вещества или изменяющие свою скорость в результате предварительной механической обработки. В наиболее известных монографиях и обзорах^{1–17} подробно освещено состояние исследований в механохимии с акцентом на области, в которых работали сами авторы. В книге Хайнике¹ рассмотрены в основном химические и физико-химические процессы при трении и разрушении, связанные с образованием активной поверхности твердых тел и их реакциями с газовой и жидкой фазами. Монография Аввакумова² посвящена механической активации химических процессов, т.е. изменению реакционной способности твердых веществ в результате интенсивной механической обработки преимущественно в планетарных мельницах. Монографии^{3–7} посвящены переработке минерального сырья с применением механической активации. В обзоре Бутягина⁸ проведен анализ взаимосвязи между разупорядочением структуры твердого тела, вызванном развитием деформации, и его реакционной способностью. В качестве объектов рассмотрены полимеры, кварц, галогениды щелочных металлов,

простые оксиды MgO, GeO₂, SnO₂. Если первые монографии были посвящены в основном разрушению или модификации твердого тела, то в сборнике трудов⁹ охвачены все направления синтеза с применением механической обработки. В книге американских авторов¹⁰ механохимия ассоциируется в основном с механическим сплавлением в металлических системах — направлением, которому посвящена большая часть работ, опубликованных в 1980–1990-е годы. В первую очередь это можно связать с широкими возможностями изучения металлических систем современными методами электронной микроскопии.

Обычно механическую обработку проводят с целью ускорения физико-химических процессов. В книге Гутмана¹¹ ставится обратная задача: как с помощью механохимических процессов уменьшить коррозию металлов. В обзоре¹² проанализированы проблемы и перспективы развития механохимии — от разрушения полимеров до взрывного синтеза тугоплавких соединений. Впервые при перечислении эмиссионных явлений указано на испускание нейтронов при разрушении D-содержащих кристаллов. Констатируется также 100-летний период накопления в механохимии результатов качественных наблюдений, однако отмечено, что за этот период не выработано стандартных тестовых систем для характеристики существующих аппаратов, необходимых для сравнения и сопоставления результатов. Книга¹³ посвящена так называемому мягкому механохимическому синтезу, под которым понимается приготовление прекурсоров сложных оксидов путем интенсивного механического смешения гидроксидов или гидратированных соединений и солей, обладающих пониженной твердостью. Прекурсоры сложного и переменного состава в аморфной либо плохо окристаллизо-

В.В.Зырянов. Доктор химических наук, старший научный сотрудник ИХТТМ СО РАН. Телефон: (383)336–3837, e-mail: vladi@mail.nsk.ru
Область научных интересов: механохимия, материаловедение, наноматериалы, проблемы экологии.

Дата поступления 2 апреля 2007 г.

ванной форме превращаются в требуемые оксиды с наноразмерными кристаллитами в мягких условиях обжига, после удаления влаги и летучих соединений. Краткий обзор Мак-Кормика¹⁴ посвящен в основном процессу аморфизации при механической обработке.

Высокие дисперсность и концентрация необычных дефектных состояний *a priori* должны приводить к проявлению каталитической активности получаемыми материалами. Действительно, применение механохимических методов в катализе расширилось, особенно в последние годы.^{15,16} В обзоре Болдырева¹⁷ рассмотрены исторические аспекты развития механохимии и перечислены его основные направления; помимо работ в традиционных областях механохимии проанализированы публикации по механохимическому синтезу (МС) твердых органических веществ, исследования по влиянию статического давления и давления со сдвигом на структуры органических соединений и полиморфные превращения, а также работы по модифицированию органических соединений и лекарственных препаратов. В обзоре отмечено, что круг объектов исследования быстро расширяется, однако значимых успехов в коммерциализации разработок, казавшихся перспективными, не достигнуто. Основная причина этого — отсутствие аппаратов с достаточно высокой производительностью, пригодных для промышленного использования. В случае синтеза лекарственных форм данная проблема остро не стоит. Опираясь на накопленный опыт по разрушению и модифицированию твердых тел, можно предсказать, что вследствие разрыва связей, образования радикалов или активации реакций с газовой средой в препаратах будут появляться следовые количества иных соединений. Для медицинских препаратов такие механохимические превращения однозначно нежелательны. Очевидно, что изучение механически стимулированного модифицирования фармацевтических препаратов актуально в том же направлении, что и механическая активация в случае коррозии металлов: понять, чтобы предотвратить.

Механохимический синтез сложных оксидов и близких по существу (по методу получения, механизму массопереноса, микроструктуре, областям применения, методам исследования) композитов (керметов) практически не рассматривался в перечисленных обзорах и книгах. В то же время в последние годы наблюдается быстрое увеличение количества публикаций по МС сложных оксидов и керметов (рис. 1). Это особенно заметно на фоне уменьшения публикаций в области механического сплавления. Общее число изученных оксидных систем приближается к 10^3 . Можно уверенно говорить об устойчивой тенденции развития исследований именно в этой

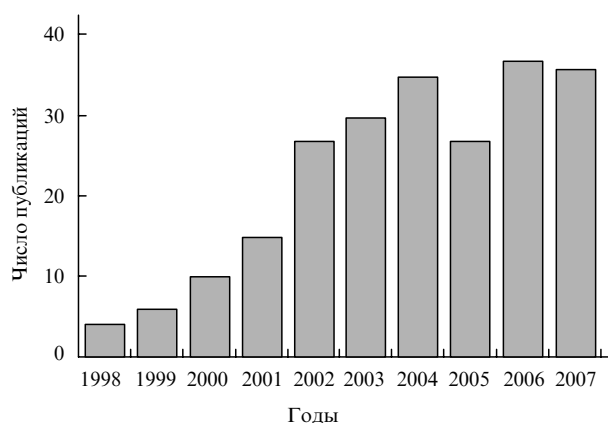


Рис. 1. Динамика роста числа публикаций по механохимии оксидов с 1998 г. (данные за первую половину 2007 г. увеличены в 2 раза).

области, напрямую связанной с созданием наноматериалов. Например, ко времени разработки первой версии теории сверхбыстрого механохимического синтеза сложных оксидов в 1998 г.¹⁸ в литературе можно было найти сообщения о наблюдении механохимических превращений в 40 бинарных и тройных смесях оксидов. Причем однофазные (или близкие к ним) образцы были получены лишь в половине случаев (табл. 1). Обнаружено формирование новых фаз в системах Ba—Cu—O,¹⁹ La—Mo—O,²² V—Mo—O,²⁵ Zr—Mo—O.²⁰ Это имело большое значение для механохимии оксидов, так как доказывало принципиальное отличие механизма МС от обычных механизмов синтеза с диффузией компонентов к границе кристаллического зародыша.

Особо стоит отметить первый МС нового соединения по реакции¹⁹



Фазе BaCuO_x моноклинной симметрии приписан перовскитоподобный мотив структуры, в которой позиции В из-за наличия пероксид-ионов заполнены наполовину в шахматном порядке: (Ba₆Cu + Cu²⁺)Cu₂²⁺O_{9.5}(O₂²⁻)₂ (см.^{20,26}). Образование этой метастабильной фазы наблюдалось только при длительной (30 мин) обработке смеси BaO₂ + CuO в условиях предельно высокой энергонапряженности на мельнице АГО-2 (центробежный фактор $g = 60$, шары из кермета WC/Co — карбида вольфрама в матрице кобальта (победита)), а также в условиях взрыва с расчетной адиабатической температурой 900°C. Выход фазы BaCuO_x при взрывной обработке смеси не превышал 15%, а после МС в мельнице АГО-2 достигал ~80%. При попытке воспроизведения синтеза этой фазы с использованием в два раза менее плотных стальных шаров²⁶ получилось соединение, близкое по структуре к известной кубической фазе BaCuO₂ с рекордно боль-

Таблица 1. Сложные МС-оксиды, полученные до 1998 г.

Исходная смесь	Продукт	Структура	Ссылка
PbO + TiO ₂	PbTiO ₃	Перовскит	19, 20
Pb ₃ O ₄ + 3 TiO ₂	PbTiO ₃	»	19, 20
1.5 PbO + Nb ₂ O ₅	Pb _{1.5} Nb ₂ O _{6.5}	Пирохлор	21
PbO + MoO ₃	PbMoO ₄	Шеелит	19
Pb ₃ O ₄ + 3 MoO ₃	PbMoO ₄	»	19
PbO + WO ₃	PbWO ₄	»	19
Pb ₃ O ₄ + 3 WO ₃	PbWO ₄	»	19
BaO ₂ + MoO ₃	BaMoO ₄	»	19
BaO ₂ + WO ₃	BaWO ₄	»	19
SrO ₂ + MoO ₃	SrMoO ₄	»	19
SrO ₂ + WO ₃	SrWO ₄	»	19
CaO + MoO ₃	CaMoO ₄	»	19
CaO + WO ₃	CaWO ₄	»	19
CdO + MoO ₃	CdMoO ₄	»	19
CdO + WO ₃	CdWO ₄	»	19
HgO + MoO ₃	HgMoO ₄	»	19
HgO + WO ₃	HgWO ₄	»	19
ZnO + WO ₃	ZnWO ₄	Санмартинит	19
MnO + WO ₃	MnWO ₄	Хюбнерит	19
CoO + WO ₃	CoWO ₄	»	19
MgO + WO ₃	MgWO ₄	»	19
La ₂ O ₃ + 2 MoO ₃	La ₂ Mo ₂ O ₉	»	22
La ₂ O ₃ + 2 MoO ₂	La ₂ Mo ₂ O ₇	»	22
La ₂ O ₃ + 2 MoO ₃	La ₂ Mo ₂ O _{8.5-x}	Новая фаза	22
NiO + Fe ₂ O ₃	NiFe ₂ O ₄	Шпинель	23
2 Sm ₂ O ₃ + 3 Bi ₂ O ₃	Sm _{0.4} Bi _{0.6} O _{1.5}	Флюорит	24
CeO ₂ + 4 Sm ₂ O ₃	Ce _{0.2} Sm _{0.8} O _{1.6}	»	24
7 CeO ₂ + 1.5 Bi ₂ O ₃	Ce _{0.7} Bi _{0.3} O _{1.85}	»	24
2 Y ₂ O ₃ + 3 Bi ₂ O ₃	Y _{0.4} Bi _{0.6} O _{1.5}	»	24
Y ₂ O ₃ + Sm ₂ O ₃ + 3 Bi ₂ O ₃	Y _{0.2} Sm _{0.2} Bi _{0.6} O _{1.5}	»	24

шим для МС-фаз параметром элементарной ячейки $a = 18.58(2) \text{ \AA}$ (PDF 38-1402,[†] $a = 18.2855 \text{ \AA}$). Отметим также МС фазы $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.5-x}$ при обработке смеси $\text{La}_2\text{O}_3 + 2 \text{MoO}_3$ WC/Co-шарами (см. ²²) с достаточно хорошей дифракционной картиной, позволившей провести структурные исследования. Однако структура новой фазы не была приведена, вероятно, по причине ряда структурных особенностей МС-фаз. Новые фазы во всех отмеченных выше системах, образовывались в результате восстановления оксидов при длительной механической обработке. По спектрам ЭПР в образце новой фазы, полученной из смеси $\text{V}_2\text{O}_5 + 2 \text{MoO}_3$,²⁵ найдено большое содержание V^{4+} . Важно, что структуры, ожидавшиеся по стехиометрии смеси, получались независимо от избытка или дефицита кислорода, что необычно для кристаллохимии, объектами исследования которой являются плотные кристаллы (см. табл. 1). Параметры элементарных ячеек МС-фаз заметно отличались от аналогичных параметров известных фаз того же состава.

Сложные оксиды используют в основном при производстве керамических материалов различного назначения, а также катализаторов, наполнителей, электродных и других материалов. Экологически чистый механохимический метод получения нанокристаллических или наноструктурированных оксидных материалов полностью отвечает современным тенденциям развития науки о материалах. Отсутствие на рынке аппаратов с высокой производительностью не является проблемой для этой области. Например, известные планетарные мельницы с горизонтальной осью вращения М-3 конструкции Голосова и ПМ-1 конструкции автора имеют вполне приемлемую производительность $\sim 1 \text{ кг} \cdot \text{ч}^{-1}$ при высоком качестве нанопорошков и могут после соответствующей модификации обеспечить их промышленное производство.²⁷ Имеющиеся на рынке атриторы фирмы «Zoz GmbH»²⁸ при соответствующей адаптации и правильном выборе систем также вполне пригодны для указанных целей.

Анализ литературы по МС сложных оксидов показал следующее.

1. Резкий рост числа изученных оксидных систем и публикаций за рубежом начался в конце прошлого столетия. Это связано с появлением в лабораториях материаловедения более энергонапряженных мельниц планетарного типа, существенно ускоряющих процесс измельчения. Для систем, содержащих оксиды тяжелых элементов, простое увеличение времени помола до десятков–сотен часов приводит к МС, т.е. появлению целевых продуктов без операции обжига. Этим воспользовались практически одновременно и независимо специалисты во Франции, Сингапуре, Японии, Китае, Словении, Испании, Канаде, Сербии, Бразилии, Аргентине, Мексике и других стран для получения керамических порошков.

2. В России быстрый рост числа изученных оксидных систем частично связан с возможностью реализовать управляемый механохимический синтез на основе теории сверхбыстрого МС сложных оксидов,^{18,29} а также с тем, что стали применять высоконапряженные мельницы, сконструированные в основном в институтах СО РАН, позволяющих сократить время синтеза в десятки раз по сравнению с временем синтеза с использованием зарубежного стандартного помольного лабораторного оборудования.

3. Отсутствие единой и непротиворечивой терминологии сильно затрудняет поиск работ по ключевым словам и мешает становлению этой области науки. Такая ситуация сложилась изначально и пока не имеет тенденции к улучше-

нию. Например, для одного и того же явления МС сложных оксидов применяют следующие термины: реактивный помол, механохимическая активация, механическое сплавление, высоконапряженный шаровой помол, механохимическое измельчение и т.д. Вместе с тем нередко предварительный помол смеси оксидов или других реагентов в энергонапряженной мельнице с последующим обжигом для осуществления твердофазного синтеза без оснований называют механохимическим синтезом³⁰ или мягким механохимическим синтезом.¹³

4. Многие исследователи используют время обработки в мельницах в качестве главного, а нередко единственного, параметра воздействия на порошок. Процедуру механической обработки часто не описывают. Это исключает возможность количественного сопоставления результатов.⁸ Нередко разные исследователи для одинаковых систем получают противоположные результаты, которые невозможно объяснить. По-прежнему имеет место накопление не количественных наблюдений. Отсутствуют параметры, характеризующие качество получаемых порошков, хотя очевидно, что загрязнения неизбежны. Составу изучаемых МС-материалов автоматически приписывается состав исходной композиции оксидов, что может приводить к грубым ошибкам.

5. Исследователи «новой волны» в области материаловедения, обнаружившие механохимические эффекты при использовании современных лабораторных мельниц, оказались мало знакомы с более ранними работами в области механохимии. В значительной части работ нет ссылок на ранние публикации или ссылки носят случайный и формальный характер.[‡]

6. Механохимический метод за редким исключением используется для синтеза известных материалов в качестве безобжиговой альтернативы традиционным методам. Практически отсутствуют исследования количественной связи между механическим нагружением и химическим откликом, которые позволили бы создать базу для выявления механизма процесса и тем самым разработать управляемый инструмент синтеза. В то же время рассуждения о возможном механизме процесса или о необходимости его изучения встречаются практически во всех статьях.

Большое число наблюдений МС сложных оксидов не должно вводить в заблуждение, что создан рутинный метод синтеза любых оксидных соединений. В работе¹⁹ описано много систем, в которых МС не происходит. Отмечено, что для понимания процессов МС и последующего направленного получения сложных оксидов, необходимо ответить на вопрос: почему МС протекает избирательно? Ввиду отсутствия специализированных изданий информация о МС сложных оксидов разбросана случайным образом по множеству журналов, в основном посвященных материаловедению. Работ обзорного характера по механохимии оксидов — наиболее динамично развивающейся области с огромным потенциалом практических приложений — нет, и данный обзор написан с целью восполнить этот очевидный пробел.

II. Аппараты для осуществления механохимического синтеза

Подавляющая часть исследований по механохимии оксидов выполнена с использованием планетарных мельниц с вертикальной осью вращения, среди которых можно назвать АГО-2 (см.³³) (рис. 2), различные модификации мельниц

[†] Здесь и далее приведены данные из картотеки дифракционных данных «Joint Committee on Powder Diffraction Standards» (JCPDS).

[‡] В качестве примера можно привести название — «Первый прямой синтез высокоэнергетическим помолом...»²² — и фрагменты из рефератов к некоторым статьям — «...новый путь механохимической активации...»,³¹ «...первый механохимический синтез наноразмерных частиц перовскита...»³² и т.д.

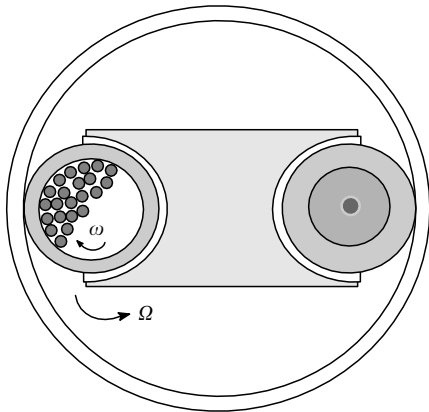


Рис. 2. Схема лабораторной планетарной мельницы АГО-2.³³



Рис. 3. Общий вид мельницы ПМ-1 с футерованными барабанами, с опциями быстрой загрузки–выгрузки материала и независимого вращения барабанов и диска.

«Fritsch», «Retsch», SPEX, а также так называемые home made («штучные», несерийные) планетарные мельницы. Планетарные мельницы характеризуются двумя главными параметрами: частотами вращения барабанов вокруг своих осей ω и диска Ω . В новых моделях «Fritsch» (Vario-Planetary Mill Pulverizette 4) реализована возможность независимого изменения этих частот. В мельнице ПМ-1, сконструированной 20 лет назад, это было уже предусмотрено (рис. 3). В зависимости от соотношения частот ω и Ω , а также других менее

значимых параметров реализуются разные режимы движения шаровой загрузки: от так называемого истирающего режима (особенно при большом количестве шаров) до ударного.^{2, 10, 34} При малом числе шаров в наиболее распространенных мельницах «Fritsch» главным способом нагружения порошка можно считать прокатку.

Сравнение мельниц — предельно сложная задача из-за множества характеризующих их параметров, а также отсутствия признанных тестовых систем, для создания которых, в свою очередь, необходимо понимание механизма механохимических превращений. Этой проблемой на примерах разных процессов занимались многие исследователи, в том числе Колосов,³⁵ Абдаллауи и Гаффе^{36–38} (механическое сплавление), Мурти с соавт.³⁹ (аморфизация сплавов), Рохач с соавт.⁴⁰ (МС сложных оксидов), Делоджу с соавт.,^{41–43} Зырянов (механическая активация MgO (см.⁴⁴) и измельчение BaTiO₃),^{27, 45} Каминский и Мусатов.⁴⁶ Сравнительные данные по эффективности измельчения в наиболее энергонапряженных мельницах с ударным режимом и близкими параметрами на примере классического модельного объекта — титаната бария — приведены в табл. 2.

Как видно, параметры порошков после обработки в мельницах с горизонтальной осью вращения намного лучше, чем в мельнице АГО-2 с вертикальной осью вращения. Однако мельницы М-3 и ПМ-1 практически не используются для исследований по МС, так как требуется ~0.1 кг порошка на барабан только для подготовки (футеровки) помольной стальной среды, примерно столько же необходимо для обработки в оптимальных условиях. Планетарные мельницы с горизонтальной осью вращения существенно сложнее в изготовлении. По режиму движения шаровой загрузки они немного отличаются от обычных вертикальных мельниц. При оптимизации параметров машин можно увеличить долю соударений с высокой скоростью, что приведет к разработке активаторов нового поколения. Эти планетарные мельницы применяют в основном для наработки больших партий материалов. На их примере можно судить о потенциальных возможностях механохимической технологии в производстве наноматериалов.

Универсальная лабораторная мельница АГО-2 имеет простую конструкцию, в ней предусмотрена возможность изменения скорости вращения со ступенчатым варьированием g -фактора: 20–40–60. Возможность регулирования атмосферы в герметично закрывающихся барабанах и степени их охлаждения расширяет круг потенциальных объектов обработки, а объем барабанов представляет оптимальным для проведения поисковых исследований. У мельницы много недостатков, которые частично обусловлены ее простотой и универсальностью. Фрикционный характер привода не обеспечивает надежной воспроизводимости

Таблица 2. Характеристики порошков BaTiO₃.²⁷

Марка мельницы	Ось вращения	Охлаждение	Объем, ^a л	Загрязнение Fe, мас. %		Удельная поверхность, м ² ·г ⁻¹	Производительность, кг·ч ⁻¹
				обычная непрерывная обработка	корректная обработка		
М-3 (см. ⁴⁷)	Горизонтальная	Воздух	2.0 × 0.6	0.3–0.5 ^b	0.004–0.008 ^b	22 ± 3 ^b	0.4 ^b
				0.15–0.3 ^c	0.002–0.005 ^c	13 ± 2 ^c	0.8 ^c
PM-1 (см. ⁴⁸)				0.2–0.4 ^b	0.003–0.005 ^b	13 ± 2 ^b	1.0 ^b
	Вертикальная	Вода	2.0 × 0.15	0.1–0.2 ^c	0.001–0.003 ^c	9 ± 2 ^c	2.0 ^c
АГО-2 (см. ³³)				0.5–1.0 ^b	0.05–0.10 ^b	9 ± 2 ^b	0.02 ^b
				0.3–0.5 ^c	0.02–0.04 ^c	6 ± 2 ^c	0.04 ^c

Примечание. Исходная удельная поверхность порошка 1 м²·г⁻¹; время помола 360 с; использованы стальные шары диаметром 9 мм; центробежный фактор $g \approx 60$. ^a Первый множитель — число барабанов, второй — объем барабана. ^b При отношении массы шаров к массе материала, равном 20. ^c При отношении массы шаров к массе материала, равном 10.

обработки. Получаемые порошки неоднородны и сильно агрегированы, поэтому без дополнительных операций по очистке, сепарации и дезагрегации их практически невозможно использовать для получения плотных керамических материалов.¹⁹

В случае стальной помольной среды, особенно для мельниц типа АГО-2 с высокой энергонапряженностью и вертикальной осью вращения, очень важна корректная процедура⁴⁹ механической обработки порошков. Эта процедура включает предварительную подготовку рабочей поверхности, ее покрытие обрабатываемым материалом или композицией, а также соблюдение таких условий механической обработки, при которых покрытие сохраняется. Обычно требуется отношение весовых загрузок шаров и материала не более 20, время непрерывной обработки 30–60 с (для мельниц с горизонтальной осью вращения 100–200 с), после чего мельницу останавливают, при этом содержимое барабана перемешивается. Таким образом достигается возврат материала из мертвых зон в углы барабана, что сохраняет его футеровку, обеспечивает минимальное загрязнение порошков, а также их макрооднородность. Для исследовательских целей и сохранения метастабильных состояний очень важно проводить механическую обработку в условиях примерно постоянной температуры шаров ~300 К. При обычной работе мельниц (без остановки) температура шаров может достигать ~850 К.⁵⁰

Измельчение порошков неизбежно ведет к их загрязнению. Материалы для шаров и барабанов должны обладать высокой износостойкостью. По этому показателю лучшими считаются кермет WC/Co, циркониевая и корундовая керамика.¹⁰ Однако хрупкие керамические шары и даже шары из WC/Co не выдерживают ударного режима в планетарных мельницах; с учетом этого снижают энергонапряженность аппаратов и избегают ударного режима работы. Кроме того, керамические шары, особенно из корундовой керамики, имеют низкую плотность, поэтому механохимические превращения осуществляются только при очень длительной обработке и ограниченном круга объектов. В последнее время на рынке появились шары на основе HfO₂-керамики плотностью 10 г·см⁻³, большей, чем у стали, но стоимость мельниц с такими шарами высокая. Планетарная мельница с $g \approx 60$ (со скоростью удара до ~10 м·с⁻¹, так как при более высокой скорости разрушатся даже стальные шары), горизонтальной осью вращения и стальной помольной средой при условии применения корректной процедуры механической обработки⁴⁹ и(или) ее модификаций представляется оптимальной для энергонапряженной шаровой обработки порошков, особенно с учетом возможности дополнительной переработки агрегированных нанопорошков на технике типа электро-масс-классификатор (ЭМК).^{51, 52} Способ получения высококачественных нанопорошков с использованием комбинации аппаратов типа ПМ-1 + ЭМК с корректной процедурой механической обработки был назван механохимической керамической технологией.^{19, 20, 53}

Работ, посвященных динамике шаров в планетарных мельницах, достаточно много (см., например,^{2, 10, 34, 36, 37, 54–58}). Однако при описании их движения и расчете распределения соударений по энергии вводится много приближений. Различные способы подведения механической энергии к веществу сводят к одному ударному воздействию. Для сопоставления с химическим откликом распределение соударений по энергии трудно использовать. Поэтому было введено понятие усредненного удара.^{18, 20, 29, 40} Энергия ударного воздействия — наиболее важный параметр, характеризующий механохимический эффект.^{36, 37, 40–43} Например, в работе⁴⁰ на основании результатов исследования³¹ показано, что для механохимического синтеза SrTiO₃ требуется некоторая минимальная

энергия удара: при 185 мДж процесс идет, а при 50 и менее — нет. Однако энергия усредненного удара в АГО-2 в режиме $g = 60$ при использовании стальных шаров диаметром 10 мм составляет лишь 30 мДж, а время полупревращения в большей части изученных систем¹⁹ составляет порядка 10² с. Для сравнения: механохимический синтез SrTiO₃ в мельнице «Fritsch Pulverizette 6» наблюдался³¹ (обнаружены следы продукта) лишь после 70 ч работы мельницы! Расхождения настолько велики, что некоторые допущения в моделях можно полагать явно ошибочными.

Авторы ранних работ пытались найти ключевой для механохимического превращения параметр нагружения. С этой целью предпринимались исследования влияния параметров мельницы (скорости вращения, загрузки, диаметра шаров) на физико-химический отклик на одном изучаемом объекте. Однако особых успехов достигнуто не было. В модели Бургио с соавт.⁵⁹ введено понятие кумулятивной энергии удара, нормированной на массу материала (m),

$$E_{\text{cum}} = \frac{\Delta E v t}{m},$$

где ΔE — энергия удара, v — частота ударов, t — время обработки. В ряде работ (см., например,⁴⁰) показано, что этот параметр можно использовать в качестве критерия да/нет для МС. Однако еще в 1983 г. Ляхов и Болдырев сформулировали требование, в соответствии с которым этот параметр должен быть интенсивным.⁶⁰ В формулу для кумулятивной энергии не входят параметры материалов.

В работах других авторов по выявлению связи нагружение–отклик, проведенных в основном на металлических системах, параметр нагружения также рассматривался в отрыве от параметров химической системы.^{59, 61–65} Это означает, что отсутствие МС целиком связывается с аппаратом, а не с химической системой. Однако результаты экспериментов на оксидных системах¹⁹ показали, что параметры химических систем также определяют возможность МС. Другими словами, изучение аппаратов и моделирование их работы поможет оптимизировать режим эксплуатации, но не позво-

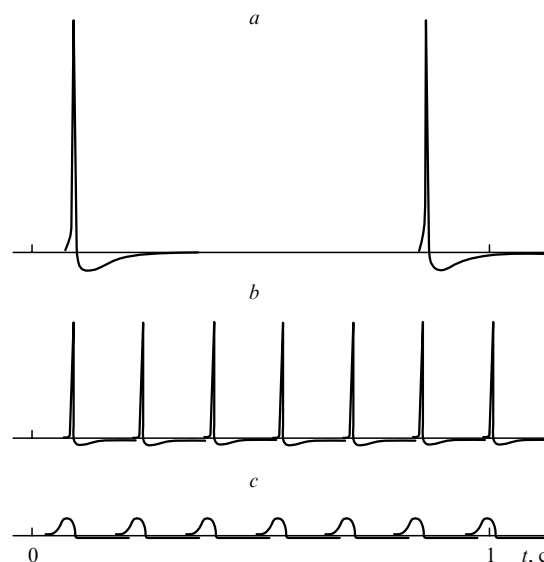


Рис. 4. Зависимости нагружения от времени при одинаковой подводимой энергии для планетарных мельниц с ударным режимом типа АГО-2 (а), для вибромельниц с высокой частотой ударов (b) и для планетарных мельниц типа «Fritsch» с основным способом нагружения прокаткой (c).

лит понять механизм механохимических превращений. Зависимость нагружения от времени в разных аппаратах представлена на рис. 4. Величина нагружения, нормированная на массу материала, определяется параметрами аппарата (скоростью шара и его энергией, которую можно варьировать, изменяя диаметр и плотность). Релаксация подведенной энергии определяется природой изучаемого объекта, поэтому критерий реализации МС должен включать параметры этого объекта. Однако в известных публикациях это не учтено. Если скорость нагружения слишком мала (при той же энергии удара), то подводимая энергия успевает рассеяться и не способна осуществить МС с заметной скоростью. Скорость среднего удара в мельницах, представленных в табл. 3, составляет $\sim 4 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, что соответствует времени ударного нагружения $\sim 10^{-5} \text{ с}$.

Прокатку шаром слоя порошка также можно рассматривать в качестве импульсного нагружения, но с низкой скоростью. Из чисто геометрических представлений легко оценить, что при обычной скорости вращения диска $400 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ линейная скорость шаров вдоль стенки составляет $\sim 10 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Для слоя порошка с относительной плотностью 0.5 и толщиной 30 мкм скорость нагружения для шара диаметром 10 мм составляет лишь $\sim 0.15 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. При такой скорости нагружения подводимая механическая энергия почти полностью успевает рассеяться в тепло. Более того, при уплотнении порошка скорость нагружения еще больше снижается.

III. Общие сведения о механизме сверхбыстрого механохимического синтеза

Механохимические превращения в химических системах в основном изучают в аппаратах с многократным и сложным механическим нагружением, в так называемых «черных ящиках». Изучение сложного механизма МС можно представить как поиск решения проблемы «двойного черного ящика». Алгоритм ее решения описан в работах ^{18, 20, 29}.

Для количественного изучения зависимости между механическим нагружением и химическим откликом прежде всего необходимо знать связь между временем механической обработки в мельнице и подведенной энергией. Практически во всех работах *a priori* полагается, что подводимая к веществу механическая энергия линейно связана со временем обработки. В публикациях ^{20, 29, 44} показано, что это не так. Особенно ярко нелинейность проявляется в планетарных мельницах высокой энергонапряженности с вертикальной осью вращения (АГО-2, АГО-5, ЭИ, АПФ и др.). Влияние способа обработки MgO на уширение линий ЭПР примесных ионов Mn^{2+} , чувствительных к механическим напряжениям в решетке, отражено на рис. 5. Уплотнение порошка при механическом воздействии быстро приводит к выходу на плато отклика, но при разрыхлении порошка и возврате материала из мертвой зоны в активную (для мельницы) наблюдается линейный рост отклика на механическое воздействие.

Таким образом, корректная процедура механической обработки одновременно обеспечивает: 1) снижение загрязнения порошков на 1–3 порядка; 2) улучшение макрооднородности образцов, что необходимо для характеристики дифракционными методами; 3) фоновую температуру вблизи $\sim 300 \text{ К}$; 4) приблизительно линейную связь между подводимой энергией и временем обработки; 5) повышение эффективности механической обработки.

Для изучения собственно механохимических превращений прежде всего необходимо исключить из рассмотрения механический «черный ящик». В работе ¹⁸ это было достигнуто выбором идентичных условий механической обработки с использованием корректной процедуры и сравнением параметров химических систем с известными параметрами в

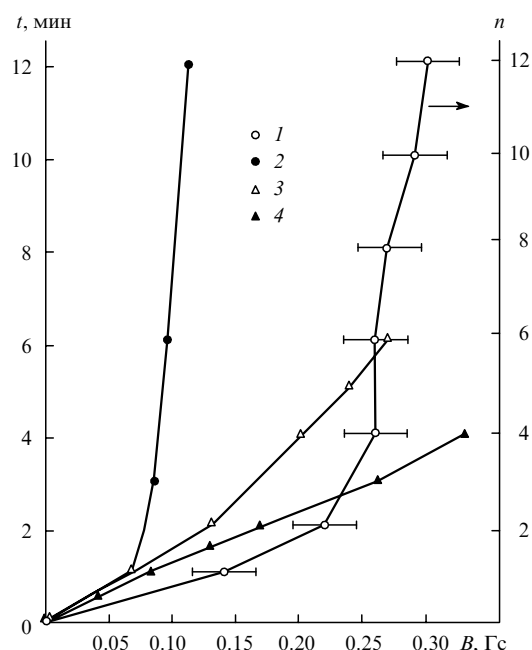


Рис. 5. Уширение линий ЭПР (B) примесных ионов Mn^{2+} при обработке MgO прокаткой на имитаторе (1), в мельнице АГО-2 непрерывной работы (2), с перемешиванием через 60 (3), 30 с (4). n — число актов нагружения прокаткой.

реакциях одного типа $\text{MO} + \text{MoO}_3 (\text{WO}_3)$.¹⁹ В качестве параметра химического отклика была выбрана энергия полупревращения $E_{1/2}$ — средняя величина, определенная по расходованию исходных реагентов и появлению продукта реакции по данным РФА, т.е. тем самым была преодолена неопределенность самого понятия «продукт реакции».

Практически для всех исследователей механохимический метод представляет интерес как «инструмент» управляемого воздействия на твердые вещества. Определение главных факторов, влияющих на МС, в этом случае и есть определение его механизма.⁶⁰ Для выявления главных факторов достаточно лишь сравнения систем. Неоднократно предпринимались попытки количественных оценок давлений и температур, возникающих при ударе,^{2, 66, 67} но к конструктивным последствиям они не привели. Сама постановка задачи о необходимости и возможности описания быстро протекающего и сильно неравновесного процесса в открытой системе с помощью термодинамических параметров P и T вызывает сомнения. Дискуссия о термической и атермической природе механохимических процессов, начатая в 1970–1980 годы и отраженная в обзорах ^{1, 2, 8, 12, 17}, не получила должного развития.

Для всего массива полученных экспериментальных данных ¹⁹ после нескольких лет поиска была обнаружена линейная корреляция между механическим нагружением и химическим откликом с коэффициентом корреляции $r = 0.64$. После устранения систем с инконгруэнтным характером плавления ожидаемого продукта, в которых МС не наблюдался (аналогично механическому сплавлению в металлических системах), корреляция механохимического выхода

$$K = (E_{1/2})^{-1}$$

в единицах $\text{кг} \cdot \text{МДж}^{-1}$ от параметра нагружения ΔT_z (среднего разогрева материала в реакционной зоне за счет подведенной механической энергии в первом акте нагружения) улучшилась до 0.67 (рис. 6,а).^{18, 20} Корректность экстраполя-

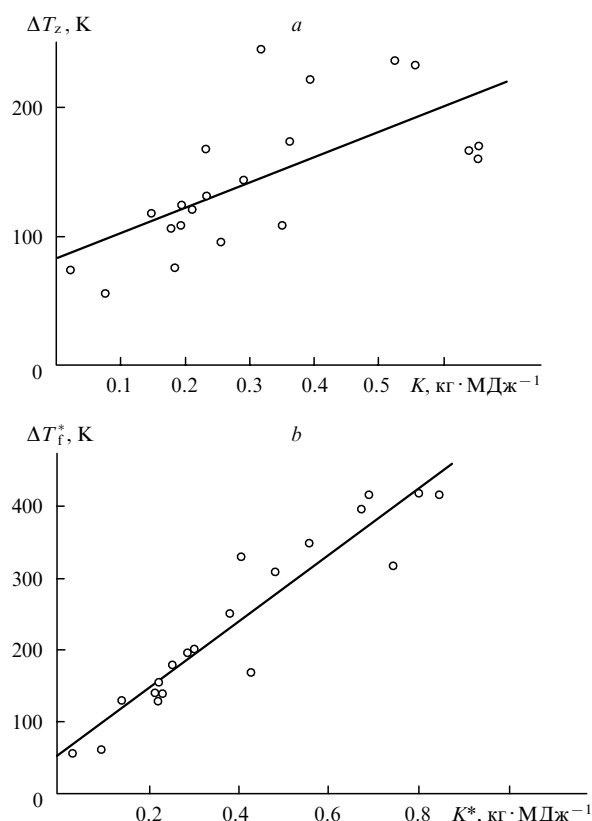


Рис. 6. Зависимость химического отклика от механического нагружения.

$r = 0.67$ (a), 0.9437 (b). ΔT_f^* и K^* см. текст.

ции кинетической зависимости выход–подведенная энергия в первом акте нагружения до степени превращения 0.5 ($\sim 10^1 - 10^2$ актов) проанализирована в работах^{18, 20, 29}. Показано, что вносимая при этом погрешность на порядок меньше ошибки определения $E_{1/2}$, которая составляет в лучшем случае $\pm 15\%$. Коэффициенты корреляции при линеаризации в других координатах были < 0.47 независимо от нормировки механохимического выхода, например: 0.47 для $\Delta T_z - (E_{1/2})^{-1}$ при нормировке на 1 моль; < 0.45 для $\exp(\Delta T_z) - (E_{1/2})^{-1}$ при нормировке на 1 моль или $1 \text{ kg} \cdot \text{MDJ}^{-1}$ и т.д.

Найденная корреляция с коэффициентом $r = 0.67$ означает, что, во-первых, процесс МС носит ярко выраженный пороговый характер (см. рис. 6,а: взаимодействие отсутствует, если разогрев реакционной зоны ниже 50 K); во-вторых, параметр механического нагружения ΔT_z включает свойства химической системы: теплоемкость, плотность реагентов, определяющих объем порошка в зоне удара; в-третьих, линейная зависимость от ΔT_z однозначно говорит о том, что МС осуществляется не за счет диффузионного массопереноса. Отсутствие корреляции при нормировке механохимического выхода на 1 моль (предложенного Бутягиным⁸) свидетельствует о нестехиометрии продукта МС. Все процессы в твердом теле, связанные с механическим воздействием, по существу пороговые, но в столь явной форме пороговый характер МС был показан впервые.¹⁸

Коэффициент линейной корреляции резко повышается (до $r = 0.847$), если механические свойства реагентов учитывать введением небольшой поправки на различие их твердости по Моосу $(E_{1/2})^{-1} \exp(\gamma \Delta MH)$ (где γ — эмпирический параметр), т.е. максимальный механохимический выход имеет место при одинаковой твердости реагентов. При раз-

ности твердостей реагентов $\Delta MH > 4$ механохимическое взаимодействие отсутствует.^{18, 19} Этот факт принципиально отличает МС от других способов синтеза и экспериментально наблюдался во многих работах; эмпирически найдено, что для МС оптимальны комбинации реагентов с минимальной разностью твердостей.^{68–76} Логарифмическая шкала относительной твердости по Моосу служит для количественной характеристики минералов, она адекватно отражает механические свойства до твердости 8, даже в свете современных представлений об измерении твердости.⁷⁷

При введении поправки к ΔT_z на энтальпию реакции и учете диссипации энергии линейная корреляция между нормированным механохимическим выходом

$$K^* = (E_{1/2})^{-1} \exp(\gamma \Delta MH)$$

и эффективной температурой ΔT^* реакционной зоны улучшается до $r = 0.938$. Диссипацию энергии фонами относительно образца $\text{HgO} + \text{MoO}_3$ (см.[§]) с близкой твердостью реагентов ($\Delta MH = 0.5$), а также внутренний характер теплоты химической реакции учитывали путем введения эффективной температуры реакционной зоны²⁹

$$\Delta T^* = \left(\Delta T_z + \beta \alpha_z \Delta T_{\text{ch}} \right) \frac{M}{\hat{M}} + \beta \alpha_z \Delta T_{\text{ch}},$$

где β — эмпирический параметр; α_z — степень протекания реакции в первом акте нагружения (вычисляется исходя из энергии среднего удара, подводимой мощности $(E_{1/2})$, условий проведения эксперимента — загрузки материала, размеров шаров и барабана, — и т.д.^{18, 20, 29}); ΔT_{ch} — вклад в «разогрев» за счет химической реакции. Простое выражение $M/\hat{M}$ ($\hat{M}$ — молекулярная масса выбранного зонда — системы сравнения $\text{HgO} + \text{MoO}_3$) заменяет модифицированное уравнение Дебая для фоновонного вклада в теплопроводность — основного механизма теплопереноса для диэлектриков⁷⁸

$$\lambda_{\text{ph}} \sim \frac{T_m^{3/2} \rho^{2/3}}{M^{2/3} T}.$$

где T_m — температура плавления, ρ — плотность, M — молекулярная масса.

Учет нестехиометрии продукта введением малых поправок к тепловому эффекту реакции и теплоотводу, не превышающих экспериментальной погрешности определения $E_{1/2}$, улучшил линейную корреляцию между механическим нагружением и химическим откликом до $r = 0.944$ и подчеркнул пороговый характер явления (см. рис. 6,б). Конечное уравнение для эффективной температуры выглядит так

$$\Delta T_f^* = [\Delta T_z + \beta \alpha_z \Delta T_{\text{ch}} \exp(-\gamma \Delta MH)] \cdot$$

$$\frac{M}{\hat{M}} (1 + k) + \beta \alpha_z \Delta T_{\text{ch}} \exp(-\gamma \Delta MH),$$

где

$$k = \frac{\Delta MH (M_B - M_A)}{MH_{\text{max}} (M_A + M_B)},$$

а M_B и M_A — молекулярные массы мягкого и твердого реагентов соответственно.

Таким образом, при линеаризации зависимости химического отклика от механического нагружения выявлены главные факторы, влияющие на динамику МС: молекулярная

§ Данный образец находился в центре выборки.

масса реагентов (чем больше масса, тем выше механохимический выход за счет более низких теплоемкости и теплопроводности, меньшего объема реакционной зоны из-за высокой плотности), энтальпия химической реакции и различие твердостей реагентов по Моосу. Явной зависимости скорости (динамики) сверхбыстрого МС от размеров частиц нет: различия в дисперсности исходных реагентов составляли ~ 3 порядка, тем не менее удалось достичь высокой линейной корреляции между механическим нагружением и химическим откликом. Этот факт еще раз свидетельствует о не диффузионном механизме основного массопереноса при сверхбыстром МС сложных оксидов. Введение эффективной температуры как ключевого параметра механического нагружения, включающего одновременно параметры аппарата, химической системы и условий проведения механической обработки, фактически является своеобразным компромиссом между противоположными точками зрения на процесс МС (термический или атермический).

Механохимические процессы в первичном акте нагружения описываются обобщенным уравнением²⁹



где $(A_{1-\delta}B)^* = (D)^*$ — так называемое динамическое состояние при нагружении («черный ящик» по терминологии Бутягина^{8, 12}), представляющее собой атомарную смесь реагентов в форме растущих роликов (катков) и пустот на контакте частиц А и В, твердого и мягкого реагентов по Моосу соответственно (рис. 7). При отрыве роликов от поверхности материнской фазы идет механоэмиссия электронов и других частиц,^{29, 79} что в конечном итоге приводит к восстановлению оксидов. Атомарный состав $(D)^*$ (следовательно, и первичный продукт) определяется разностью твердостей реагентов. При разгрузке происходит релаксация динамического состояния в условиях закалки и декомпрессии, при этом возможно образование продукта. Бутягин^{8, 12, 79} постоянно подчеркивал важность для понимания механохимических процессов разделения стадий нагружения твердого тела и последующей его релаксации.^{8, 12, 80} При малых размерах $(D)^*$ релаксация может происходить без образования продукта. Состав первичного продукта $A_{1-\delta}B^*$ (* означает происхождение из динамического состояния) всегда дефицитен по более твердому реагенту, поэтому в случае упорядочения в структуре $[AB]$ высоко содержание вакансионных дефектов. На рис. 8 представлена зависимость состава кристаллического продукта со структурой шеелита от разности твердостей реагентов по Моосу,⁸¹ полученная при анализе интенсивностей рентгеновских рефлексов в образцах со степенью превращения 0.5–0.9.

Нередко первичный продукт не обнаруживается методом РФА из-за сильно уширенных пиков и малого содержания. С помощью уравнения (1) просто объяснить возможное отсутствие продуктов механохимической реакции в систе-

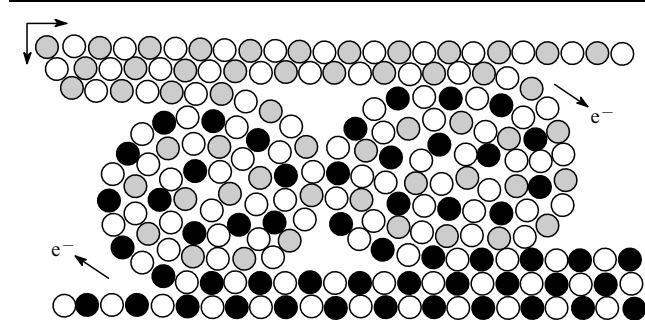


Рис. 7. Схема динамического состояния $(D)^*$ на контакте твердых частиц в момент нагружения.

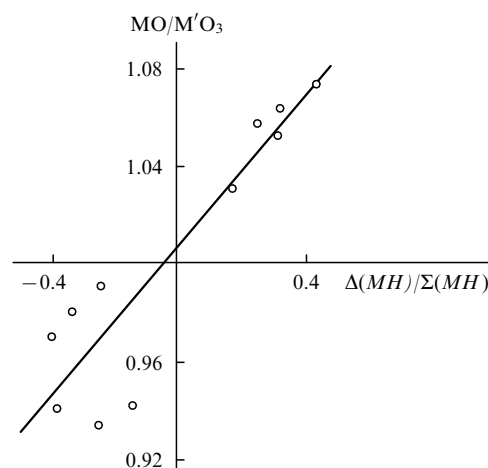


Рис. 8. Состав кристаллического продукта со структурой шеелита при неполной степени превращения от относительной разности твердостей реагентов по Моосу.⁸¹

мах, в которых легко протекают твердофазные реакции при нагреве; оно также применимо для случая $A = B$ (так называемой механической активации). Зависимость относительной плотности $BaTiO_3$ от удельной энергии (рис. 9) показывает сильное падение относительной плотности (до 0.91) в результате механической активации в АГО-2 (см.²⁶). Из геометрических оценок относительная плотность продукта, происходящего из $(D)^*$, должна быть ~ 0.90 . Удивительное совпадение с указанным значением относительной плотности имеет место также для механически активированного кварца.⁸ Известно, что при механической обработке полимеров происходит сильное разрыхление их структуры.⁸ В случае флюоритов на основе $\delta-Bi_2O_3$, полученных МС,²⁴ доля вакантных позиций по кислороду $\leq 17\%$, а в фазе Ауривилиуса общее содержание только структурных вакансий $> 20\%$.⁸²

Сверхвысокая концентрация вакансионных дефектов в оксидах после интенсивной механической обработки в первую очередь предопределяет их необычные структурные и спектральные проявления, физические и химические свойства, а также термическое поведение и спекание. Эффективная твердость по Моосу механически активированных оксидов заметно снижается (примерно на единицу), что открывает уникальную возможность управления структурным типом первичного продукта.^{26, 29} Давно известен факт появления областей ротации при больших степенях пластической

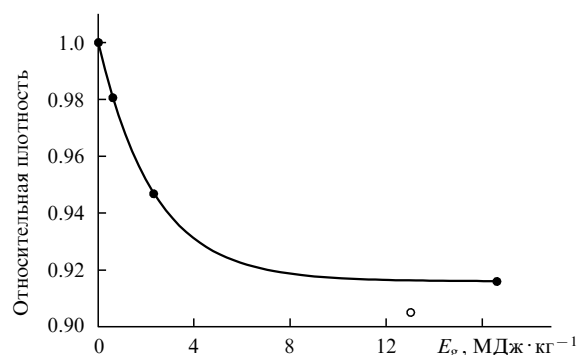


Рис. 9. Изменение относительной плотности $BaTiO_3$ при механической обработке в АГО-2.²⁶
Светлая точка — данные работы²⁹.

деформации твердых тел, которые приводят к их разрыхлению.^{83,84} Области ротации и анизотропия появляются даже при сдвиговом нагружении простых жидкостей, в которых возникают так называемые течения Куэтта.⁸⁵ Роликовая модель использовалась для объяснения роста зародышей при пластическом течении.⁸⁶

Во вторичных актах нагружения протекают превращения с участием продуктов механосинтеза и реагентов после нагружения. Уравнение типа (1) применимо также для вторичных актов, в которых состав продукта МС постепенно приближается к составу смеси. Однако из-за порогового характера процесса вероятность образования и размер (D)* резко уменьшаются в связи с малым вкладом энтальпии процесса в ΔT^* . В итоге происходит снижение выхода на 1–2 порядка. Вторичные процессы можно описать, используя представления о так называемом деформационном перемешивании¹² с диффузией на стадии релаксации. Во всяком случае, диффузионный массоперенос при релаксации (D)* благодаря малым расстояниям (размеры кристаллитов ~ 10 нм) и сверхвысокой концентрации вакансий вносит заметный вклад даже при $\Delta T_z \sim 200$ К.

К вторичным актам относятся также процессы коалесценции типа



благодаря которым продукты МС с малым выходом постепенно становятся наблюдаемыми дифракционными методами. Эти процессы в чистом виде изучены в работе Бохонова с соавт.:⁸⁷ в нанопорошках, полученных другими методами, после механической обработки с помощью электронной микроскопии на просвет наблюдали увеличение размера кристаллитов. Этот процесс, протекающий при комнатной температуре, напоминает кристаллизацию, но имеет свои особенности. Главную роль в нем, очевидно, играет коллективная подстройка наночастиц друг к другу, которой способствует периодическое кристаллическое поле у их границ (рис. 10). В момент нагружения происходит уплот-

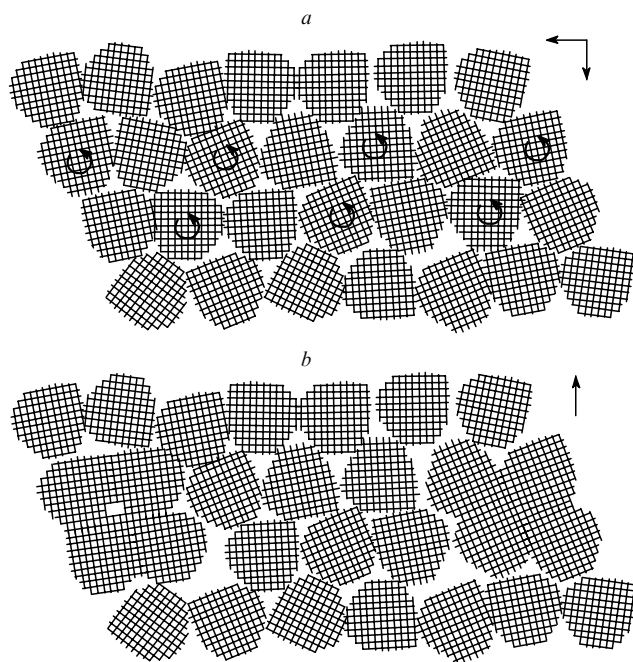


Рис. 10. Схема роста кристаллитов (коалесценции) при механической обработке.

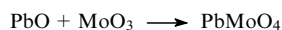
а — в момент нагружения; б — при разгрузке.

нение порошка с уменьшением пор и образуется множество контактов между частицами.

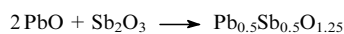
Подведенная механическая энергия запасается в образце в основном в виде упругой энергии, энергии границ зерен и точечных дефектов, в том числе заряженных. При разгрузке в условиях отрицательного давления (см. рис. 4) случайные удачные ориентации кристаллитов в ансамбле имеют возможность перейти в более упорядоченные состояния (имеется в виду дальний порядок) благодаря релаксации запасенной энергии в тепловую, в том числе за счет рекомбинации электрон-дырочных центров, локального выделения теплоты «кристаллизации» (эта потенциальная энергия содержалась в порошке до нагружения в этом акте). Сверхвысокая концентрация вакансий способствует (за счет активированной поверхностной диффузии) реориентации кристаллитов: снижаются стерические затруднения для вращения частиц. Анизотропные наночастицы при разгрузке попадают в условия «кипящего слоя». При повторных актах идет разрушение одних крупных кристаллитов на стадии нагружения и образование других (в среднем такого же размера) при релаксации. Этот процесс динамического равновесия проанализирован в работе Бутягина⁸⁸; по существу его аналог — равновесие при измельчении Хюттига (см.¹). Однако следует подчеркнуть важный нюанс: исходные нанокристаллы, полученные другими методами, имеют обычную для кристаллов относительную плотность $0.99 < \rho < 1$, плотность кристаллитов в динамическом равновесии при интенсивной механической обработке лишь ~ 0.9 (см. рис. 9).

Отметим важную закономерность: для частиц с кубической симметрией решетки вероятность удачных ориентаций в ансамбле значительно выше, чем для частиц с низкой симметрией. Поэтому подавляющая часть сложных кристаллических МС-оксидов имеет кубическую симметрию; у таких соединений размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) максимальны, вплоть до 100 нм (для силленитов).²⁶

В случае сверхбыстрых механохимических реакций типа



сразу появляются кристаллиты достаточно крупного размера, в результате чего ширины пиков на рентгенограмме в ходе обработки мало изменяются.⁸⁹ По оценочным данным,^{20,29} в самых быстрых реакциях МС сложных оксидов ролик при вращении (см. рис. 7) снимает с реагентов с близкой твердостью монослой, т.е. для роликового массопереноса (в отличие от диффузионного) существует верхний предел. Согласно предложенному механизму однофазные МС-порошки фактически должны быть наноккомпозитами, состоящими из более упорядоченных областей в матрице из аморфного (неупорядоченного) состояния с составом, отличающимся от состава этих областей. Композиционное строение сложных оксидов по типу «ядро–оболочка» действительно наблюдалось во всех системах, изученных методами электронной микроскопии высокого разрешения.^{22, 32, 90–94} Динамика сверхбыстрого МС за время удара $\sim 10^{-5}$ с превышает на ~ 9 порядков возможную скорость синтеза по диффузионному механизму при равновесной концентрации вакансий,¹⁸ поэтому неоднородность МС-фаз по химическому составу и степени упорядочения — неизбежная «плата» за сверхбыстрый массоперенос. Например, в работе⁹⁵ оценена неоднородность химического состава сложного оксида



(структура флюорита) по составу четырех фаз, образовавшихся при распаде метастабильного продукта после мягкого обжига. В предположении, что диффузионный массоперенос несильно повлиял на неоднородность образцов, получено отношение $\text{Pb} : \text{Sb} = 0.5–2.0$. Размеры кристаллитов, найден-

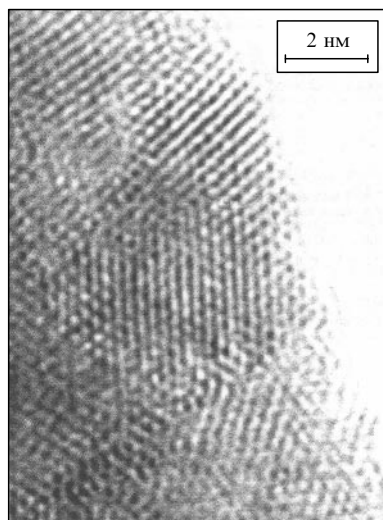


Рис. 11. Изображение кристаллита МС-флюорита $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3+x}$, полученное с использованием электронного микроскопа высокого разрешения.⁹¹

ные по формуле Шеррера из уширения рентгеновских пиков и методом просвечивающей электронной микроскопии, примерно совпали (обычно они составляют десятки нанометров).^{96,97} Однако в некоторых сложных оксидах с помощью электронной микроскопии высокого разрешения обнаружено структурирование (рис. 11),^{91,92} приписанное паракристаллам размером $\sim 2-3$ нм (доменам, двойникам, модулированным областям). Удивительный результат получен в работе⁹⁶: обнаружена аномально большая низкотемпературная кислородная проводимость в Sc-стабилизированной циркониевой керамике, спеченной до плотного состояния при 1640 К из МС-порошков. Феномен связывается с наноструктурированием керамики, «сохранившей память» о неоднородности МС-порошков после быстрого спекания при высоких температурах обжига.

Без таких понятий, как первичный и вторичный продукты, введенных в работах^{18,26,29}, нельзя понять динамику процесса механохимического синтеза и последовательность образования фаз. Состав первичного продукта и его структурный тип определяются разностью твердостей исходных реагентов. Первичные продукты характеризуются высоким механохимическим выходом $(E_{1/2})^{-1}$ (в мельницах типа АГО-2 энергия полупревращения $E_{1/2} \approx 1-5$ МДж·кг⁻¹ при средней скорости удара ~ 4 м·с⁻¹). Выход вторичных продуктов понижен и зависит от состава исходной смеси ($E_{1/2} \approx 5-100$ МДж·кг⁻¹). Сложные оксиды всегда являются вторичными продуктами с пониженным выходом. Эмиссионные процессы при МС во внимание не принимались, так как их интенсивность при измерении внешними детекторами очень низка из-за быстрой обратной рекомбинации дырочных и электронных центров. Однако факт наблюдения механически индуцированного электрон-дырочного ферромагнитного резонанса (подтвержденный измерением магнитной восприимчивости) во многих диэлектриках высокой чистоты,^{26,98-100} включая анатаз TiO_2 , свидетельствует об очень высокой интенсивности механоэмиссии электронов в момент нагружения, сопоставимой с динамикой появления вторичных продуктов.²⁹ Спектры ферромагнитного резонанса с гигантской интенсивностью имели сильную зависимость от ориентации спрессованных после нескольких меха-

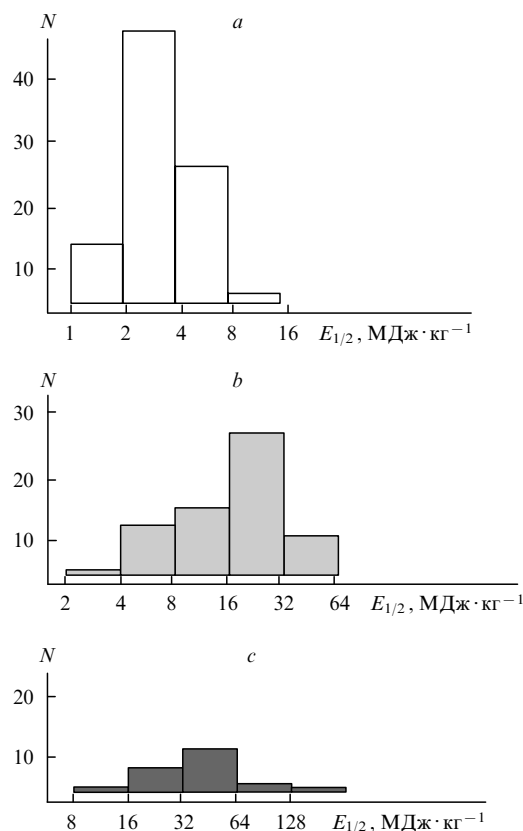


Рис. 12. Распределение числа изученных систем (N) по энергии полупревращения для первичных (a), вторичных (b) продуктов МС, а также фаз, восстановленных в ходе механической обработки (c).

нических импульсов образцов.[†] При измельчении образцов спектр усреднялся по углам с сильным падением интенсивности. По этой причине спектры подобного рода не были обнаружены в многочисленных работах, посвященных изучению парамагнитных центров, возникающих при измельчении.¹⁰¹ Теоретически предсказанный^{26,29} новый класс МС-продуктов, связанный с механолизмом оксидов,¹⁰² был действительно получен, причем с количественно обоснованной динамикой МС (рис. 12). Неизбежное восстановление оксидов при механической обработке в окислительной среде — одна из специфических особенностей механохимического метода (пост-реакции с кислородом приводят к промежуточной степени окисления). Отметим, что первые четыре новых соединения, полученные методом МС в системах $\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$,¹⁹ $\text{La}-\text{Mo}-\text{O}$,²² $\text{V}-\text{Mo}-\text{O}$,²⁵ $\text{Zn}-\text{Mo}-\text{O}$ были восстановленными фазами.

IV. О сравнении механизмов сверхбыстрого механохимического синтеза в аппаратах ударного действия типа АГО-2 и в планетарных мельницах типа «Fritsch»

Представления о механизме сверхбыстрого МС сложных оксидов получены при изучении порошков, обработанных в условиях ударного нагружения на отечественной мельнице

[†] Образец, спрессованный в виде диска (таблетки), ориентирован по направлению удара и «помнит» это направление, что отражается в спектрах. При повороте диска в магнитном поле спектры сильно изменяются.

АГО-2. Эти условия недостижимы для имеющихся на рынке планетарных мельниц. В то же время большинство исследований выполнено именно на этих мельницах. Проблема сопоставления результатов, полученных на разных аппаратах, давно обозначенная Бутягиным, остается нерешенной. Ввиду ярко выраженного порогового характера процесса сверхбыстрого МС (время полупревращения 30–600 с) легче интерпретировать результаты (дифракционные картины) по обычному МС, полученные в экспериментах с длительностью обработки от ~1 до 240 ч. Одно из практически важных следствий теории сверхбыстрого МС — возможность сделать оптимальный выбор объектов для исследований и приложений: максимальный выход следует ожидать в механохимических реакциях с участием оксидов тяжелых металлов, в первую очередь висмута, свинца и лантанидов, представляющих практический интерес. Действительно, более половины всех публикаций по МС сложных оксидов составляют публикации, авторами которых наблюдался (по данным РФА) механохимический синтез в смесях с оксидами этих элементов.

Последовательность процессов при механической обработке в АГО-2, определяемая инструментальными исследованиями, для разных систем существенно различается. На рис. 13 представлены основные типы динамики фазового состава при атомном соотношении металлов оксидов в смеси 1 : 1. Если наложить на них n кривых изменения удель-

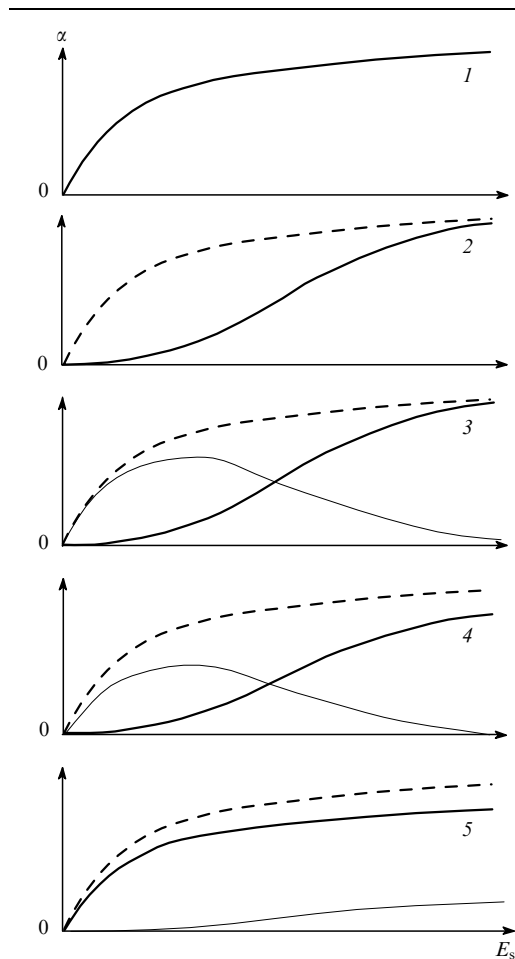
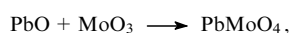


Рис. 13. Типичные «кинетические» кривые механохимического синтеза (сплошные линии) и расходования исходных оксидов (штриховые линии) по данным РФА кристаллических продуктов. 1–5 — см. текст; α — степень превращения.

ной поверхности, то получится 5*n* различных ситуаций, которые, вероятно, свидетельствуют о разных механизмах реакций. На самом деле измельчение — независимый и параллельный механосинтезу процесс, идущий в том числе по краям реакционной зоны, под ударным воздействием шара или при прокатке, либо истирании порошка. В некоторых случаях удельная поверхность S_s при механической обработке уменьшается более чем на порядок,¹⁰³ в других, например при введении помольной добавки для приготовления катализатора, S_s увеличивается более чем на порядок.¹⁰⁴ В обоих случаях МС идет независимо от изменения S_s . Для сверхбыстрых реакций на контакте частиц с роликовым массопереносом изменение дисперсности почти не влияет на конечный результат.

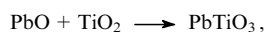
Ниже приведены примеры химических реакций, которые можно описать «кинетическими» кривыми, представленными на рис. 13.

Первый тип (см. кривую 1) соответствует реакции

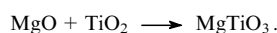


в которой твердости реагентов близки, их молекулярные массы велики, выход высокий и существует фаза со структурным типом шеелита, структурная формула которой совпадает с составом смеси.

Второму типу (см. кривую 2 на рис. 13) отвечает реакция

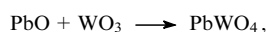


в которой реагенты сильно различаются по твердости, первичный продукт с высоким содержанием PbO не имеет структуры; конечный продукт со структурой перовскита появляется в результате вторичных актов и постепенной коалесценции из аморфного состояния. Аналогичная кинетическая кривая соответствует реакции

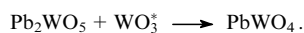


Здесь реагенты имеют одинаковую твердость, но малую молекулярную массу, поэтому выход небольшой, конечный продукт может появиться только в результате постепенной коалесценции из аморфного состояния.

Третьему типу (см. кривую 3 на рис. 13) соответствует реакция



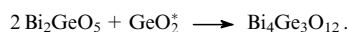
в которой реагенты сильно различаются по твердости, их молекулярные массы велики, поэтому выход высокий, но первичным продуктом является Pb_2WO_5 , а конечный вторичный продукт появляется по реакции



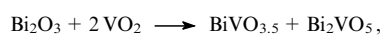
Четвертый тип (см. кривую 4) описывает реакцию



Диоксид германия тверже оксида висмута, молекулярные массы реагентов велики, поэтому выход высокий, но первичным продуктом является фаза Ауривиллиуса Bi_2GeO_5 , которая во вторичных актах полностью переходит в эвлитин по реакции



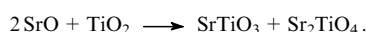
Пятый тип (см. кривую 5) отражает сложное явление — механохимическое равновесие^{105–108} — аналог трибохимического равновесия разных структур одинакового состава (см.^{1, 2, 109}). Для состава 1 : 1 этот тип представлен реакцией



в которой реагенты близки по твердости, их молекулярные массы велики, поэтому выход высокий. Но в конечном итоге устанавливается равновесие между первичной (основной)

фазой $\text{BiVO}_{3.5}$ со структурой клинобисванита и фазой Аури-виллиуса Bi_2VO_5 . Согласно данным работ ^{26, 29}, механохимическое равновесие — результат конкуренции структурных типов за дефицитный реагент в аморфном состоянии, которая имеет место при релаксации во вторичных актах.

Исследователи, использующие мельницы типа «Fritsch» при изучении новых систем, в первую очередь наблюдают изменение дифракционных картин со временем механической обработки. При недостаточно высокой интенсивности нагружения большую часть многообразия механохимических превращений (см. рис. 13) выявить не удастся, так как рентгеноаморфные или плохо окристаллизованные продукты не дают информации о последовательности механохимических реакций. Как правило, по дифракционным картинкам делают вывод об одностадийном протекании МС даже в случае трех и более реагентов — пики продукта появляются на фоне гало от рентгеноаморфного состояния и со временем обработки растут, сужаясь вследствие лучшего перемешивания реагентов на атомарном уровне и постепенной коалесценции. Когда энергии ударного воздействия не хватает на преодоление порога (см. рис. 6), МС протекает постепенно с накоплением энергии в системе в такой последовательности: измельчение и перемешивание реагентов → образование агрегатов частиц → деформационное перемешивание на атомарном уровне → образование аморфного состояния → коалесценция в наблюдаемый методом РФА продукт с сужением рефлексов → аморфизация за счет восстановления оксидов при длительной механической обработке. Естественно, что на измельчение затрачивается относительно много энергии (времени механической обработки). Поэтому использование предшественников (например, предварительно измельченных порошков) заметно ускоряет МС. Во многих случаях, в том числе при атомных соотношениях, отличающихся от 1:1, больших молекулярных массах реагентов или сильном влиянии энтальпии (в реакциях с BaO , SrO , CaO), могут возникнуть промежуточные ситуации, когда по РФА-откликам частично проявятся типы динамики фазового состава, приведенные на рис. 13. Такой случай наблюдали авторы работы ³¹ для реакции



Механосинтез в этой смеси характеризуется пятым типом динамики (см. рис. 13): из-за близкой твердости оксидов и высокой толерантности первым образуется перовскит SrTiO_3 , который не может полностью превратиться в слоистую структуру Sr_2TiO_4 , поскольку наступает динамическое равновесие при данной энергии механических импульсов. Структура перовскита имеет кинетическое преимущество при релаксации (D)*, а слоистая фаза Sr_2TiO_4 присутствует в составе продуктов благодаря совпадению с составом смеси. Ее следы обнаружены методом электронной микроскопии высокого разрешения. Материальный баланс химических уравнений при механохимических превращениях, как правило, не выполняется, так как часть материала остается аморфной, а упорядоченные области имеют сильное отклонение от стехиометрии.

Важно отметить, что иногда механохимические превращения в соответствии с термодинамическими закономерностями протекать не должны, тем не менее они происходят. Это связано с тем, что система является открытой. Например, в случае гидратированных соединений, гидроксидов и даже солей сначала происходит механически активированная дегидратация (разложение), а затем подготовленный в мельнице реагент фактически другого состава вступает в реакцию МС. Здесь крайне важна атмосфера в барабане, зависящая от того, имеется ли возможность обмена с окружающей средой или помол идет в герметично закрытых барабанах. При сохранении состава твердых

реагентов сначала может произойти перестройка структуры (механическая активация) со снижением эффективной твердости. После постепенного аккумулирования энергии в твердых реагентах в разной форме реакция МС может иметь место. Из-за недопонимания механизма МС важные детали экспериментальной процедуры нередко опускают.

V. Структурные типы сложных оксидов, полученных механохимическим синтезом

Метастабильные МС-продукты с размерами кристаллитов до 100 нм (обычно 20–30 нм), полученные при комнатной температуре, строго говоря, не подходят под обычное определение фазы: их параметры зависят от условий получения, они не имеют четкого состава, поверхности раздела (размазанные границы). Эти продукты не могут считаться в полной мере кристаллическими соединениями, так как вероятность главной операции симметрии — трансляции — нередко ниже 0.5. Концентрация структурных, антиструктурных, электронных и прочих дефектов в них столь велика, что само понятие дефекта уже теряет смысл.

Если в неорганической кристаллохимии минимум энергии межатомного взаимодействия предопределяет структуру и свойства кристалла, то полученные методом МС слабо упорядоченные продукты, проявляющие дифракционные картины, имеют огромный избыток энергии и неплотную упаковку. Ко всем МС-соединениям вполне применим термин «псевдокристаллические». Для характеристики разупорядочения МС-соединений в работах ^{110, 111} на основе комбинированного исследования спектральными, магнитными и дифракционными методами был предложен термин «антистекло», отражающий наличие дальнего порядка при слабом ближнем порядке.

В первом приближении наиболее конструктивным подходом к изучению МС-соединений, дающих дифракционные картины, является определение рутинными методами наиболее вероятного пространственного расположения тяжелых атомов. Однако многие уже выявленные особенности МС-соединений (электронная субструктура, модуляции электронной плотности, радикалы и кластеры, низкая плотность) не проявляются в дифракционных картинах, поэтому характеристика таких соединений в рамках одного метода приведет лишь к искусственному ограничению описания их удивительных свойств. Локальные «нарушения» в наноразмерных нестехиометрических материалах — неотъемлемые элементы наноструктуры, которые могут приводить к появлению дополнительных пиков диффузного рассеяния. Для анализа подобных наноструктурированных материалов, представляющих интерес в первую очередь для катализа, развиваются новые подходы. ^{112, 113} Их применение при исследовании достаточно простых систем показало возможность извлечения дополнительной информации, в том числе о частичном упорядочении планарных дефектов и способах двойникования. Пока эти методы малодоступны, но в перспективе именно они позволят сделать следующий шаг в характеристике МС-соединений.

1. Перовскиты

Значительная часть МС-соединений относится к перовскитам, что связано с высокой толерантностью этого структурного типа. Среди МС-перовскитов можно выделить следующие: PbO -содержащие с пьезоэлектрическими свойствами; известные соединения с сегнетоэлектрическими свойствами; проводящие перовскиты; перовскиты с новыми и необычными составами.

При создании свинецсодержащих пьезоэлектрических материалов одной из главных проблем является испарение

PbO на стадиях синтеза и спекания. Поэтому много публикаций посвящено механохимическому синтезу (без операции обжига) керамических нанопорошков, готовых к спеканию. К тому же у МС-порошков пониженная температура спекания. Согласно данным работ^{18, 26, 29}, Bi- и Pb-содержащие системы должны иметь высокий выход (низкий порог) даже при слабом влиянии энтальпии реакции. Действительно, механохимический синтез перовскитов на основе PbO можно осуществить в обычных лабораторных мельницах с керамическими шарами при длительном помоле.

Вонг с соавт.^{114, 115} обнаружил образование титаната свинца с размерами кристаллитов 20–30 нм после 10-часового помола смеси исходных оксидов и сообщил о новом методе синтеза. Это дало толчок развитию работ по получению методом МС множества близких по составу сложных перовскитов. Однако первые однофазные МС-образцы титаната свинца (причем из разных модификаций оксидов) были получены значительно раньше.^{19, 68} Детальное изучение структуры таких образцов и влияния на нее отжига проведено позднее.¹¹⁶ Использование для регулирования МС одного соединения различных комбинаций исходных реагентов — полиморфных модификаций оксидов, гидратированных соединений, гидроксидов — стало стандартным приемом, особенно эффективным в случае мельниц с интенсивностью удара ниже порогового.

Рассмотрим наиболее важные результаты, имеющие общий характер, полученные для смеси оксидов модельной системы Pb–Ti–O при интенсивной обработке в АГО-2 в течение ~30 мин с минимальным загрязнением (<0.05 мас.%) и восстановлением образцов. Это целесообразно сделать, так как практически во всех опубликованных работах состав продукта, установленного методом РФА, автоматически приписывают составу исходной смеси даже в случае очевидно высокой аморфизации образцов и заметного отличия параметров элементарной ячейки от соответствующих параметров равновесных фаз. Данные о динамике МС при различных фазовых комбинациях исходной смеси с атомным соотношением Pb:Ti = 1:1, включая сурик Pb₃O₄, приведены в табл. 3. При сравнении с термическим синтезом,

Таблица 3. Динамика механохимического синтеза перовскита из оксидов системы Pb–Ti–O с разной твердостью по Моосу.

Оксид свинца		Диоксид титана		$E_{1/2}$, МДж·кг ⁻¹
название	МН	название	МН	
Массикот	2	Анализ	5	15 (3)
		Рутит	6	30 (6)
Глет	2	Анализ	—	18 (4)
		Рутит	—	40 (8)
Сурик	3	Анализ	—	18 (4)
		Рутит	—	19 (4)

который был изучен с использованием тех же фазовых комбинаций на узких субмикронных фракциях порошков при низких температурах (ниже температуры превращения глета в массикот),¹¹⁷ обнаружены сильные различия относительных химических активностей фазовых комбинаций.

Параметры структуры перовскита в смесях PbO + TiO₂ ($a = 3.896(4)$ Å, $c = 4.136(5)$ Å, $c/a = 1.062$), полученные при малой подведенной энергии $E_s \sim 5$ МДж·кг⁻¹, значительно отличаются от соответствующих параметров PbTiO₃ ($a = 3.8993$, $c = 4.1532$ Å, $c/a = 1.065$, PDF 6-452). Для всех МС-фаз анализ сделан в приближении одной (средней) модели структуры, т.е. вариации структурных параметров в кристаллитах из-за неоднородности состава не учитывали. На рентгенограммах систем с суриком пики реагентов и продуктов перекрываются слабо, поэтому более детальная информация о составе кристаллитов получена в предположении, что состав по кислороду не изменился (табл. 4). В составе перовскита наблюдается дефицит твердого реагента TiO₂, а небольшой остаток рутила установлен методом РФА даже при большой подведенной энергии.

При $E_s = 30–60$ МДж·кг⁻¹ заметных изменений в дифракционных картинах не наблюдается. Для этих образцов возможно более точное определение структурных параметров перовскита (табл. 5, 6). Структурные параметры в ком-

Таблица 4. Структурные параметры перовскитов, установленные по восьми рентгеновским рефлексам, при механохимическом синтезе из смесей сурика с анатазом и рутилом ($E_s = 10$ МДж·кг⁻¹).

Параметры элементарной ячейки			Структурная формула	Pb : Ti	Координаты позиции В			R, % (см. ^a)
<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>			<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
Сурик + анатаз								
3.910(3)	4.215(5)	1.078	(Pb _{0.69} ²⁺ Pb _{0.14} ⁴⁺)(Pb _{0.2} ⁴⁺ Ti _{0.71})O ₂ O _{0.8}	1.45	0.5	0.5	0.5	2.0
Сурик + рутил								
3.912(3)	4.203(5)	1.074	(Pb _{0.75} ²⁺ Pb _{0.03} ⁴⁺)(Pb _{0.345} ⁴⁺ Ti _{0.55})O ₂ O _{0.6}	2.05	0.5	0.5	0.5	9.7

^a Фактор достоверности.

Таблица 5. Параметры МС-перовскитов при $E_s = 60$ МДж·кг⁻¹.

Параметры элементарной ячейки			Структурная формула	Pb : Ti	Координаты позиции В			Размер ОКР, нм	
a , Å	c , Å	c/a			x	y	z	D_a	D_c
Сурик + TiO ₂									
3.904(3)	4.170(4)	1.068	(Pb _{0.727} Pb _{0.239} ⁴⁺)(Pb _{0.125} ⁴⁺ Ti _{0.753})O ₂ O _{0.96}	1.45	0.5	0.5	0.54	36	34
PbO + анатаз									
3.913(3)	4.089(4)	1.045	(Pb _{0.96})(Pb _{0.096} ²⁺ Ti _{0.862})O ₂ O _{0.78} ÷ (Pb _{0.96})(Pb _{0.074} ²⁺ Ti _{0.893})O ₂ O _{0.82}	1.19(3)	0.5	0.5	0.54	30	25

Таблица 6. Наблюдаемые ($I_{\text{набл}}$) и вычисленные ($I_{\text{выч}}$) интенсивности рентгеновских рефлексов МС-перовскитов при $E_s = 60$ МДж·кг⁻¹.

$h k l$	Сурик + TiO ₂		PbO + анатаз	
	$I_{\text{набл}}$	$I_{\text{выч}}$	$I_{\text{набл}}$	$I_{\text{выч}}$
0 0 1	18	17	17	17
1 0 0	25	25	30	30
1 0 1	100	100	100	100
1 1 0	44	45	44	44
1 1 1	28	29	31	31
0 0 2	13	13	12	12
2 0 0	27	27	27	27
1 0 2	11	11	11	11
2 0 1	8	8	8	8
2 1 0	7	6	8	8
1 1 2	23	22	21	22
2 1 1	37	38	39	39

Таблица 8. Наблюдаемые и вычисленные интенсивности рентгеновских рефлексов МС-перовскитов после отжига в течение 30 мин.

$h k l$	Сурик + TiO ₂		PbO + анатаз	
	$I_{\text{набл}}$	$I_{\text{выч}}$	$I_{\text{набл}}$	$I_{\text{выч}}$
3 0 0	12	—	—	—
0 0 1	12	13	15	15
1 0 0	19	19	32	31
1 0 1	100	100	100	100
1 1 0	44	45	40	39
1 1 1	27	26	29	31
0 0 2	12	13	11	12
2 0 0	27	28	26	27
1 0 2	8	9	11	11
2 0 1	7	6	8	7
2 1 0	5	5	8	7
1 1 2	20	22	20	20
2 1 1	38	38	38	39

Таблица 7. Параметры МС-перовскитов ($E_s = 60$ МДж·кг⁻¹) после отжига течение 30 мин.

T, K	Параметры элементарной ячейки			Структурная формула	Pb:Ti	Координаты позиции В			Размер ОКР, нм	
	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	c/a			x	y	z	D_a	D_c
	Сурик + TiO ₂									
673	3.904(3)	4.152(4)	1.064	(Pb _{0.663} Pb _{0.202} ⁴⁺)(Pb _{0.129} Ti _{0.817})O ₂ O _{0.96}	1.22	0.5	0.5	0.54	53	51
	PbO + анатаз									
623	3.906(3)	4.089(4)	1.047	(Pb _{0.8})(Pb _{0.044} ²⁺ Ti _{0.828})O ₂ O _{0.5} ÷ (Pb _{0.8})(Pb _{0.037} ²⁺ Ti _{0.893})O ₂ O _{0.52}	1.01(3)	0.5	0.5	0.54	32	32

позициях сурик + анатаз (рутил) и анатаз + массикот (глет) практически совпадают.

Значения фактора R в табл. 5 не приведены, так как число параметров было лишь немногим меньше числа наблюдаемых пиков. Надежность определения структурных параметров на МС-нанопорошках намного ниже, чем на обычных порошках, из-за неоднородности и малого числа наблюдаемых пиков. Повысить надежность определения можно, в частности, за счет большого числа независимых определений структурных параметров на разных образцах и выявления тенденций их изменения, например при отжиге, а также использования полнопрофильного анализа по Ритвельду. Отметим необычное для кристаллохимии перовскитов небольшое заполнение позиций В ионами Pb²⁺, о чем независимо свидетельствует значение параметра a элементарной ячейки.

Разупорядочение в перовскитах сильно снижается уже при низкотемпературном (573–673 К) отжиге (табл. 7, 8), причем в первую очередь уменьшается заполнение атомами свинца несвойственных им позиций В. При отжиге увеличивается размер блоков ОКР, которые растут за счет диффузии избыточного PbO в перовските к рентгеноаморфному окружению с избытком TiO₂. В результате этого увеличивается общее содержание вакансий в структуре, исчезает анизотропия блоков ($D_a \sim D_c$), отношение Pb : Ti приближается к 1. После отжига при ~800 К структурная формула перовскитов соответствует PbTiO₃.

В результате отжига на дифрактограммах образцов сурика в интервале температур 623–723 К появляются два узких дополнительных пика — 7.14 (сильный) и 3.57 Å (слабый). Эти пики были приписаны несовершенной фазе со сверхрешеткой $a^* = 4\sqrt{2}ka$, где $k = 0.97$.¹¹⁶ Появление модуляций электронной плотности, приводящих к несовершенной

сверхрешетке, связывается с упорядочением ионов относительно малых размеров Pb⁴⁺ в позициях А. Возможность появления несовершенных фаз в PbTiO₃ предсказана в работе¹¹⁸. Проявление несовершенных модуляций иногда наблюдается в твердых растворах, состоящих из компонентов с большой разностью ионных радиусов, вследствие упорядочения малых полиэдров, например тетраэдров CrO_4^{2-} в $\text{Bi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{1.5+1.5x}$ со структурой флюорита.¹¹⁹ Данные о PbO-содержащих пьезо- и сегнетоэлектриках, полученных методом МС, представлены в табл. 9.

Порошки, предназначенные для создания пьезокерамических материалов на основе PbO-содержащих перовскитов, в разных лабораториях получают различными методами: механической обработкой аморфных прекурсоров;¹⁴² механохимическим синтезом из сложных оксидов;¹⁴⁵ мягким механохимическим синтезом,¹⁴⁷ исходя из карбонатов¹⁴⁵ и гидроксидов.¹³⁴ Качество порошков, полученных разными методами, необходимо сравнивать по главной характеристике — достигаемым параметрам керамики. Очень важно до начала усадки из таких порошков (особенно наноструктурированных) удалить хемосорбированную воду и кислотные остатки, иначе поры закроются и при дальнейшем спекании может произойти дилатация (распухание) керамики. Применяя мягкие методы синтеза с использованием карбонатов, хлоридов и гидроксидов, можно получить порошки нужного состава (по данным РФА), но не готовые для прямого спекания керамики. Использование предварительного обжига ведет к потере одного из декларируемых преимуществ механохимического метода: во всех публикациях по МС керамических оксидов отмечается важность исключения операции обжига, при которой происходят испарение оксида свинца и нарушение стехиометрии, ухудшающее свойства конечного продукта — керамики. Также

Таблица 9. Данные по механохимическому синтезу перовскитов на основе PbO.

Состав		Размер кристаллитов, нм	Время обработки, ч	Состав по данным РФА	Ссылки
исходная смесь	обозначение				
PbO(1/3 Pb ₃ O ₄) + TiO ₂	PT	30–50	0.5	Однофазный	19, 68, 116
		10–20	20–48	»	115, 120
PbO + ZrO ₂	PZ	20	—	Неоднофазный	121
PbO + ZrO ₂ + TiO ₂	PZT	—	—	Аморфный	122, 123
		20	—	Неоднофазный	124
		~ 10	1	Близкий к аморфному	120
		30–50	—	Неоднофазный	125, 126
				Однофазный из аморфного прекурсора	127
Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	PMN	~ 10	20	Однофазный	128, 129
Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ + PbO(1/3 Pb ₃ O ₄) + TiO ₂	PMN + PT	—	—	—	128–134
Pb(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	PZN	35–41 ^a	0.5	—	135
		70–79 ^b	0.5	—	135
Pb(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	PZN	~ 10	20	Однофазный	124, 136–140
BiFeO ₃ + PbO(1/3 Pb ₃ O ₄) + TiO ₂	BF + PT	20–35	8	»	141
Pb(Fe _{2/3} W _{1/3})O ₃	PFW	20–30	5	Однофазный из аморфного прекурсора	142
Pb _{0.92} La _{0.08} Zr _{0.65} Ti _{0.35} O ₃	PLZT	~ 10	36	—	143, 144
Pb _{0.4} Ca _{0.6} Fe _{0.5} Ta _{0.5} O ₃	PCFT	—	60	Однофазный	145
0.9 PbO + 0.1 CaO + TiO ₂	—	—	—	»	146

^a Для перовскита. ^b Для пироклора.

отмечается улучшение спекания порошков при пониженных температурах относительно традиционного керамического метода. Однако качественные характеристики керамики улучшаются далеко не всегда и только по некоторым показателям. Стоит отметить работы Конга с соавт.^{139, 144}, в которых синтезированы высококачественные МС-нанопорошки состава PMN и PMN–PT для получения прозрачной керамики.

Агрегация порошков при МС неизбежна. При использовании мельниц типа «Fritsch» размеры агрегатов, как правило, не превышают 10 мкм. Существует четкая закономерность: чем быстрее осуществляется МС сложного оксида, тем более агрегированными будут нанопорошки. Для порошков оксидов, полученных в мельницах типа АГО-2, с помощью комбинации адсорбционных и микроскопических методов детально изучена морфология разных фракций.^{19, 20, 26, 27} Установлено, что агрегаты нанокристаллитов имеют относительную плотность ~ 0.8 и размеры < 2 мкм. Они формируют вторичные агломераты размерами 2–100 мкм с относительной плотностью ~ 0.7. Такая морфология устойчива для многих простых и сложных оксидов после обработки в АГО-2 и подобных мельницах.

При использовании для создания керамики сильно агрегированных порошков обычно получают негативный результат: высокая активность частиц в спекании наряду с высокой степенью неоднородности прессовок в конечном итоге приводят к низкой (< 0.95) плотности керамики с сильно неоднородным зерновым составом. Это давно известное явление зонального обособления при усадке, называемое в отечественной литературе законом Бальшина.¹⁴⁸ При наличии в прессовке агломератов размерами до 100 мкм возможно образование пор размером несколько десятков микрометров, которые остаются в керамике даже при длительном обжиге. Разделение порошков на фракции с помощью электро-масс-классификатора⁵¹ и изучение процессов термического и радиационно-термического спекания сложных оксидов с различной предысторией в моно- и бимодальных композициях с управляемым гранулометрическим составом

проведено в работах^{149–155}. При спекании в мягких условиях субмикронной фракции, состоящей из плотных агрегатов, получена плотная керамика. Такой подход обеспечивает возможность управления микроструктурой керамики и ее свойствами в широких пределах.^{154, 155} Нормированная на S_s активность в спекании этой фракции, составляющей лишь 5–10%, выше, чем аналогичный показатель для порошков, полученных другими способами. Это связано с высокой концентрацией вакансионных дефектов, которые не успевают полностью отжигаться при оптимальном режиме обжига.²⁶ При использовании фракционированных МС-нанопорошков можно получать керамику такого же высокого качества, как и некоторыми современными «мокрыми» методами, но стоимость керамики будет ниже, а усадка меньше из-за лучшей компактируемости фракционированных МС-порошков.

Наибольший научный и технологический интерес представляют оксиды Pb(B_{1/3}²⁺B_{2/3}⁵⁺)O₃ с размытым сегнетоэлектрическим фазовым переходом. Данные соединения были получены Смоленским еще в 1950-е годы,¹⁵⁶ однако практическое применение нашли только недавно. Это связано со сложностью синтеза однофазных керамик со структурой перовскита, особенно Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PZN), полученного только в виде монокристаллов. Микронеоднородность состава обуславливает превосходные пьезоэлектрические свойства материалов релаксорного типа, но затрудняет получение керамик с воспроизводимыми свойствами, особенно на фоне потерь PbO. Для появления релаксорных свойств необходимо наличие разнорядных катионов в позиции В перовскита, благодаря чему возникают полярные области в неполярной матрице.¹⁵⁷ Природа полярных областей — предмет дискуссий, поэтому существуют противоположные подходы к разработке материалов. Например, Политова с соавт.¹⁵⁸ для увеличения числа упорядоченных областей в керамике PMN–PT вводила добавку Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃, которая характеризуется упорядочением катионов магния и вольфрама. Гао с соавт.¹⁵⁹, напротив, достигал оптимальной для проявления электрофизических свойств степени беспорядка в

Таблица 10. Фазовый состав, параметры ячеек перовскита и пироклора в образцах керамики на основе PZN, полученной методом МС, после термообработки.¹³⁵

Композиция и путь механосинтеза	Параметр ячейки после МС, Å		Параметр ячейки после обжига, Å		Доля перовскита		
	перовскит	пироклор	перовскит	пироклор	после механи- ческой обработки	после обжига	T, К
P + Z + N	4.063	10.597	4.046	10.575	0.60	0.12	1323
P + ZN	4.062	10.590		10.577	0.07	0.0	1323
P + Z + N + PbTiO ₃	4.057	10.584	4.043	10.567	0.75	0.41	1323
(P + ZN) + PbTiO ₃	4.055	10.578		10.560	0.25	0.00	1323
P + Z + N + BaTiO ₃	4.060	10.596	4.051	10.583	0.74	0.74	1323
(P + Z + N) + BaTiO ₃	4.049	10.582	4.041	10.566	0.76	0.73	1323
P + Z + N + SrTiO ₃	4.054	10.583	4.043	10.578	0.82	0.86	1323
P + Z + N + CaO + TiO ₂	4.061	10.578	4.052	10.560	0.81	0.25	1323
P + Z + N + PbO + ZrO ₂	4.067	10.621	4.065	10.615	0.88	0.67	1223
				10.634		0.00	1323
				10.635		0.00	1223 + 1073
P + Z + N + SrO + ZrO ₂	4.057	10.604	4.057	10.633	0.89	0.77	1323
P + Z + N + SrFeO ₃	4.057	10.600	4.040	10.593	0.88	0.82	1323
P + Z + N + LaFeO ₃	4.055	10.603	4.036	10.585	0.90	0.69	1323
P + Z + N + Sr _{0.5} La _{0.5} FeO ₃	4.054	10.592	4.044	10.595	0.91	0.68	1323
P + Z + N + BiSbO ₃	4.082	10.649		10.579	0.61	0.00	1323
P + Z + N + SrBiO ₃	4.071	10.653	4.054	10.608	0.95	0.61	1323
P + Z + N + BaBiO ₃	4.077	10.676	4.069	10.626	0.96	0.64	1223
				10.631		0.00	873 + 1223
			4.067	10.619		0.66	1223 + 1073
			4.065	10.613		0.76	1323
P + Z + N + BaMnO ₃	4.061		4.059	1.0	1.0	1323	

Примечание. Приняты следующие обозначения: P — PbO, Z — ZnO, N — Nb₂O₅.

В-подрешетке путем МС разупорядоченного перовскита Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O₃ и его последующих термообработок.

Нами также был изучен МС и свойства керамики в одной из наиболее перспективных композиций 0.9PZN–0.1ABO₃ вблизи морфотропной границы.¹³⁵ Полученные результаты приведены в табл. 10.

Фазовый состав продукта сильно зависит от пути МС, а также от предварительного отжига и других операций. Подтверждена крайняя неустойчивость соединения PZN, которое трудно стабилизировать. Найдена¹³⁴ единственная добавка BaMnO₃, полностью стабилизирующая PZN со структурой перовскита как при МС, так и после любых термообработок. В других работах фазу перовскита PZN удалось стабилизировать лишь большим количеством добавок. Характерные размеры кристаллитов МС-перовскита составляют (по рентгеновским данным) 35–40 нм, а пироклора 70–80 нм. Отметим, что по данным РФА все изученные перовскиты и после обжига сохраняют кубическую симметрию, хотя морфотропная граница проходит между ромбоэдрической и тетрагональной структурами.¹⁶⁰ Возможно, по этой причине керамики с высокой относительной плотностью (0.97), полученные быстрым спеканием при пониженной (по сравнению с 1423 К — температурой спекания обычных порошков) на 50–100 К температуре имеют в несколько раз меньшую диэлектрическую проницаемость и проявляют свойства, типичные для сегнетозлектриков релаксорного типа.¹⁶¹

Несмотря на резкое уменьшение времени и снижение температуры обжига при спекании потери оксида свинца путем сублимации при МС перовскитов на основе PbO все же имеют место. Высокая летучесть оксидов после интенсивной механической обработки наблюдалась во многих случаях: оксидов железа, кобальта, цинка из керамики на основе ZrO₂,⁹⁶ оксида цинка из керамики на основе ZnO,¹⁶³ оксидов висмута и свинца из силленитов.¹⁶² Она обусловлена нали-

чием атомов с низкой координацией металлов (в кластерах, радикалах, в решетке твердого тела) благодаря высокой концентрации вакансионных дефектов. Этот эффект той же природы, что и сдвиги полос оптического поглощения MgO,⁸ в фотоэлектронных спектрах висмута, связанные с уменьшением энергии связи.¹⁰⁸ Авторы работы¹⁶³ использовали эту особенность механически активированных порошков для ускоренного роста ZnO-нанопроводов. Данные по МС перовскитов-диэлектриков представлены в табл. 11.

Механохимический синтез MgTiO₃ не может быть реализован в обычных планетарных мельницах.¹⁸ Щелочные и щелочноземельные оксиды, особенно BaO и SrO, несмотря на большое влияние энтальпии, меньше всего пригодны для

Таблица 11. Данные по механическому синтезу перовскитов-диэлектриков.

Исходная смесь	Время обработки, ч	Размер кристаллитов, нм	Состав по данным РФА	Ссылки
MgO + TiO ₂	—	—	Следы перовскита	164
CaO + TiO ₂	100	11	Однофазный	164, 165
SrO + TiO ₂	50	12	Почти однофазный	31, 164
BaO + TiO ₂	50	12	То же	164, 166
(1–x)BaO + xSrO + TiO ₂	—	—	Аморфный перовскит	167
Na ₂ CO ₃ + Nb ₂ O ₅	40	10–20	Почти однофазный	168
Y ₂ O ₃ + Al(OH) ₃ (Fe ₂ O ₃)	24	25	Аморфный + однофазный	32

механохимического метода ввиду чрезвычайно высокой восприимчивости к влаге и CO_2 (происходит быстрая карбонизация). Практического интереса прямой МС перовскитов, представленных в табл. 11, не представляет, потому что для подготовки чистых оксидов требуется длительный обжиг. Такой же вывод сделан автором обзора¹⁶⁹. При МС сложных оксидов, содержащих Sr и Ba, необходимо их использовать в связанной форме. Чрезвычайно высокая восприимчивость к влаге и углекислому газу МС-перовскитов на основе Ba, Sr, Ca, обусловленная высокой концентрацией вакансионных дефектов, может оказаться полезной при использовании их в качестве абсорбентов. Из-за наличия примесей карбонатов МС-порошки малопригодны для получения плотной керамики.

По числу изученных МС-соединений перовскиты с высокой электронной и смешанной проводимостью выходят на первое место (табл. 12). Это обусловлено их широким применением для получения плотной и пористой керамики, использующихся при создании твердооксидных топливных ячеек (Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)), каталитических мембранных реакторов (Catalytic Membrane Reactor (CMR)), сепараторов кислорода и других электрохимических устройств, катализаторов и т.д.

В зависимости от назначения сложных оксидов могут использоваться разные пути их МС: прямой — из оксидов или гидратированных форм оксидов, и непрямой — из солей, включая разбавители. Для целей катализа требуется большая поверхность, в этом случае подходят разные варианты МС. Однако при механической обработке порошков с инертными помольными добавками, которые могут удаляться при промывке или оставаться в материале, достигаемые значения S_s значительно выше. Метод МС с инертными разбавителями, играющими роль матрицы (возможно, жидкой матрицы-растворителя в момент нагружения), разработан Мак-Кормиком с соавт.¹⁸⁶ По существу этот метод очень близок к мягкому механохимическому синтезу.¹³ Несмотря на использование близкой (и даже одинаковой) терминологии, механизм синтеза нанокристаллических частиц в матрице путем механической обработки реакционных смесей с разбавителем¹⁸⁶ близок к гидротермальному, т.е. сильно отли-

чается от прямого МС на контакте твердых частиц в смеси реагентов.¹⁸

Перовскиты на основе LaCoO_3 со смешанной проводимостью для каталитических приложений были получены методом МС в работах^{97, 170, 171}. При помол с добавками типа ZnO достигнуто беспрецедентно высокое значение удельной поверхности порошков $> 100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Частичное замещение кобальта медью приводит к искажению структуры и сильному изменению свойств.¹⁷¹ Для сравнения: полученный в работе¹⁷² МС-перовскит LaCoO_3 из-за агломерации имел удельную поверхность лишь $3.5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а LaMnO_3 — $10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (см.¹⁷³). Перовскит LaCrO_3 был получен методом МС из смеси La_2O_3 и аморфного $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.¹⁷⁴ Механохимическое взаимодействие La_2O_3 с кристаллическим Cr_2O_3 отсутствует.¹⁸ Перемешивание на атомном уровне с гидратированной формой, имеющей близкую к La_2O_3 твердость по Моосу, происходит при относительно невысокой интенсивности механического нагружения, а коалесценция — при удалении воды.

Один из лучших кислородных проводников — перовскит LSGM — был синтезирован из рентгеноаморфного прекурсора путем механической обработки смеси оксидов $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrO} + \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ и обжига.¹⁷⁷ Установлен необычно малый размер зерна, равный 250 нм, при спекании до плотной керамики (для сравнения: зерно в керамике, полученной традиционным керамическим способом, имело размер 13 мкм). В соответствии с теорией сверхбыстрого МС,^{18, 29} состав кристаллитов должен быть дефицитен по твердому реагенту MgO , который покрывает зерна (структура нанокомпозита «ядро — оболочка») и при спекании ингибирует их рост. Более того, эта особенность обеспечивает и значительно более высокую устойчивость керамики к деградации, связанной с наличием SrO на межзеренных границах.

Более сотни сложных перовскитов с высокой смешанной и кислородной проводимостью, предназначенных для создания проводящих мембран, получено авторами работ^{180–185}. Все перовскиты, несмотря на большой дефицит кислорода, имели кубическую симметрию, устойчивую до спекания в плотную керамику. Только после высокотемпературного обжига в отдельных системах наблюдалось слабое ромбоэдрическое искажение, например в $\text{La}_{0.87}\text{MnO}_{3-x}$.¹⁸⁰ Отметим чрезвычайно полезную особенность механохимического синтеза материалов для создания асимметричных селективно проницаемых многослойных мембран с разделенными функциями: чтобы обеспечить совместимость материалов по множеству параметров, необходимо использовать сложные составы — с 3–6 элементами в каждой катионной подрешетке. Сложное легирование повышает стабильность МС-перовскитов. Такой подход не усложняет, а упрощает получение материалов с заданными свойствами. Например, он позволяет создавать материалы с требуемой температурой спекания,¹⁸⁴ что практически невозможно при использовании других методов.

Механохимический синтез при комнатной температуре можно осуществить за характерные времена обработки порядка 20–30 мин, как правило, независимо от сложности композиции, температур плавления оксидов, их исходной дисперсности и степени окисления. Единственное ограничение для МС заключается в использовании реагентов с твердостью не выше 8 по шкале Мооса. Выбор оптимального пути МС, подбор исходных реагентов по твердости, а не по степени окисления или температуре плавления, отличают метод МС от других методов. В то же время, судя по зарубежной литературе, МС используют пока в основном в качестве «альтернативного» метода для получения известных соединений при комнатной температуре. Это не всегда оправдано, так как часто операция обжига много дешевле длительной механической обработки.

Таблица 12. Данные по механохимическому синтезу проводящих перовскитов.

Исходная смесь	Время обработки, мин	Размер кристаллитов, нм	Состав по данным РФА	Ссылки
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Co}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	180–1440	~ 15	Однофазный	104, 170–172
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	180	~ 20	»	173
$\text{SrO}(\text{La}_2\text{O}_3) + \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{MnO}_2)$	—	—	»	174
$\text{La}_2\text{O}_3(\text{SrO}) + \text{Co}_2\text{O}_3$	—	—	»	175
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	—	—	»	176
$\text{CaO} + \text{TiO}_2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	—	—	Аморфный	177
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SrO} + \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ (LSGM)	—	—	»	178
$\text{BaPb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_3$	10	30	Однофазный	179
$2 \text{BaO}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$	5	~ 50	Однофазный	110
$\text{BaO}_2 + \text{SrO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$	10	~ 40	»	110
ABO_3 (A = Ca, Sr, Ba, La, Bi; B = Fe, Co, Ni, Mn, Ga, Ti, Mg, Cr, Al, Zr)	20–30	20–40	»	180–185

Таблица 13. Характеристики перовскитоподобных соединений необычного состава.

Исходная смесь ^a	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, Å			$E_{1/2}$, МДж · кг ⁻¹	Ссылки
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
BaO ₂ + Cu ₂ O(CuO)	<i>P</i> 1 (1)	8.802(8) ^b	6.006(8) ^b	8.420(8) ^b	~15	19, 20, 26
2 PbO + Bi ₂ O ₃	<i>P</i> 4mm (99)	3.995(4)	—	5.181(5)	3(1)	26
2 PbO + Bi ₂ O ₃	<i>P</i> 43n (218)	4.347(4)	—	—	3.5(1.0)	26
PbO + Bi ₂ O ₃	<i>P</i> 43n (218)	4.347(4)	—	—	2.3(0.5)	26, 110
PbO + 2 Bi ₂ O ₃	<i>P</i> 43n (218)	4.347(4)	—	—	2.3(1.0)	26, 110
2 PbO + Ti ₂ O ₃	—	4.159(4)	—	—	~20	26
CdO + PbO ₂ [*]	<i>P</i> 4mm (99)	4.04(1)	—	4.21(1)	19(5)	26
HgO + PbO ₂ [*]	<i>P</i> 2/m (10)	4.19 ^c	4.28 ^c	4.27 ^c	6(2)	26
2 HgO + PbO ₂	<i>P</i> 43m (215)	4.080(5)	—	—	2.6(1.0)	26
HgO + 2 PbO ₂ [*]	<i>P</i> 2/m (10)	4.18 ^c	4.28 ^c	4.27 ^c	8(3)	26
PbO + CaO + Sb ₂ O ₃	—	4.725(5)	4.531(5)	3.950(5)	~25	26, 107
2 BaBiO ₃ + Bi ₂ O ₃	<i>P</i> m3m (221)	4.368(5)	—	—	~2	26, 107

^a Звездочкой отмечены активированные оксиды. ^b $\alpha = 84.35(10)^\circ$, $\beta = 89.0(5)^\circ$, $\gamma = 93.7(1)^\circ$; ^c $\beta = 92.8^\circ$

Перовскиты с необычными составами получали, как правило, случайно при изучении МС путем сканирования состава оксидных композиций и подведенной энергии. Такие перовскиты обнаружены в неодофазных (вследствие механолиза или механохимического равновесия) образцах системы Pb—Ca—Sb—O и приведены в табл. 13.

Однофазные порошки из исходных смесей, перечисленных в табл. 11, можно получить только в исключительных случаях (например, Ba_{2/3}Bi_{1/3}BiO₃). Это связано с близкими выходами процессов механолиза и синтеза. Перовскит Ba_{2/3}Bi_{1/3}BiO₃ (PDF 45-292) с одновременным заполнением позиций А и В атомами висмута впервые получен методом закалки;¹⁸⁷ МС-перовскиты BaBiO_{3-x} и Ba_{2/3}Bi_{1/3}BiO₃ имеют кубическую симметрию, а равновесные — тетрагональную (PDF 40-602, 42-1457).

2. Флюориты и пироксиды

Флюориты и близкие к ним пироксиды, как и перовскиты, имеют высокую толерантность к изменению состава и дефициту кислорода, поэтому число МС-соединений со структурами флюорита и пироксидов очень велико. Наиболее легко образуются твердые растворы со структурой флюорита на основе Bi₂O₃.^{24, 91, 107, 183, 188} В результате механической обработки технического оксида висмута α -Bi₂O₃, содержащего естественные для него примеси цинка, свинца, сурьмы и т.д., образуется флюоритоподобная ромбическая фаза δ' -Bi₂O₃.^{91, 107} Однако при длительной (~30 мин) обработке оксида висмута особой чистоты происходит его фазовое превращение в метастабильную модификацию β -Bi₂O₃.¹⁸⁸

Высокотемпературная модификация δ -Bi₂O₃ со структурой флюорита обладает рекордной кислородной проводимостью

при температурах вблизи точки плавления, но при охлаждении проводимость падает скачком. Стабилизация δ -Bi₂O₃ с помощью легирования позволяет достичь высокой проводимости в широком диапазоне температур и предотвратить деградацию керамики за счет изменения объема при охлаждении. Свойства материалов на основе стабилизированного δ -Bi₂O₃ очень привлекательны для исследований, однако практических приложений ожидать не приходится ввиду высокой реакционной способности по отношению к материалам электродов и низкой стабильности в восстановительной среде. Тем не менее однофазные нанопорошки состава Bi_{1.6}M_{0.4}O_{3-x} (M = Ca, Ca_{0.5}Sr_{0.5}, In, Y, La) были получены методом МС (только в образце, легированном индием с относительно малым ионным радиусом, обнаружена примесь). В согласии с теорией сверхбыстрого МС,¹⁸ высокий выход наблюдался в смеси с CaO благодаря близкой твердости реагентов и влиянию энтальпии реакции.¹⁸⁸ Результаты структурных исследований в обычном приближении соответствия состава кристаллитов и исходной смеси приведены в табл. 14.

В образце, легированном 1 мол.% Sb₂O₃, появляется фаза флюорита с большим параметром элементарной ячейки. Это невозможно объяснить иначе, как сверхвысокой концентрацией вакансий и образованием кластеров с выраженной ковалентной связью, о чем свидетельствует очень низкая проводимость. Отметим сдвиг атомов висмута из центра позиции вдоль оси [111]. При отжиге выше 600 К упорядочение смещений приводит к образованию стабильной ромбоэдрической структуры.

Горячим прессованием порошков при 550 К были получены достаточно плотные образцы метастабильной нанокерамики.¹⁸⁸ Высокую проводимость имели образцы с

Таблица 14. Результаты структурных исследований флюоритов Bi_{1.6}M_{0.4}O_{3-x}.¹⁸⁸

Состав	<i>a</i> , Å	Сдвиг Bi	Расстояние, Å			Сдвиг M	<i>B</i> (Bi), Å ²	<i>B</i> (M), Å ²	<i>B</i> (O), Å ²	<i>R</i> , %	<i>D</i> , нм
			Bi—O(1)	Bi—O(3)	Bi—O(3)						
Bi _{1.6} La _{0.4} O ₃	5.5804(32)	0.036(1)	2.07(1)	2.32	2.55	0	1.0(2)	0.7(2)	3.2(2)	5.67	36
Bi _{1.6} Y _{0.4} O ₃	5.5116(55)	0.032(1)	2.08(1)	2.28	2.56	0.045(2)	1.0(2)	0.8(2)	3.0(2)	5.34	50
Bi _{1.6} In _{0.4} O ₃	5.5037(88)	0.032(1)	2.08(1)	2.30	2.51	0.042(2)	0.9(2)	0.9(2)	3.0(2)	5.81	69
Bi _{1.6} Ca _{0.4} O _{2.8}	5.5253(24)	0.038(1)	2.04(1)	2.30	2.54	0	0.8(2)	0.8(2)	3.0(2)	5.54	61
Bi _{1.6} Ca _{0.2} Sr _{0.2} O _{2.8}	5.5363(29)	0.033(1)	2.08(1)	2.30	2.52	0	0.8(2)	0.6(2)	3.0(2)	5.63	63
Bi _{1.98} Sb _{0.02} O ₃	5.5484(14)	0.0335(5)	2.08(1)	2.315	2.53	—	0.9(1)	—	3.0(2)	4.42	58

Примечание. *B*(Bi), *B*(M), *B*(O) — тепловые факторы атомов Bi, M, O соответственно.

максимальным размером элементарной ячейки, легированные лантаном. Понижение симметрии решетки при нагреве с кубической до ромбоэдрической сопровождается резким падением проводимости.

Сложное легирование значительно повышает стабильность кубического флюорита на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Параметры сложных флюоритов, полученных методом МС и после спекания в плотную керамику, приведены в табл. 15. Обнаружено, что существует оптимальное значение размера элементарной ячейки, выше которого имеют место ромбоэдрическое искажение решетки и резкое падение проводимости.

Ряд флюоритов на основе CeO_2 получен методом МС при комнатной температуре при том, что температура плавления оксидов $> 2500\text{ K}$. Флюорит $\text{Ce}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{O}_{2-x}$, обладающий высокой смешанной проводимостью, перспективен как компонент композитов для мембран в СМР;^{182, 183} $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ представляет интерес как один из лучших ионных проводников для применения в СМР и SOFC.¹⁸³ Информация о МС-соединениях со структурами флюорита и пироклора представлена в табл. 16.

В результате длительной механической обработки синтезированы флюориты на основе оксидов CeO_2 и ZrO_2 , легированные железом.^{191, 192} Стабилизированный ZrO_2 образуется при содержании Fe_2O_3 от 5 до 18.5 мол.%,¹⁹² однако для практических приложений стабилизация структуры флюорита недостаточная, так как материалы должны быть спечены при температуре ниже 1373 K, что практически невозможно. Определенный интерес к Fe-содержащим керамикам на основе диоксида циркония связан с неизбежным загрязнением абразивного порошка при помоле в стальной среде. В работах^{96, 193} методом МС удалось получить легированные Sc^{3+} нанопорошки сложных твердых растворов на основе ZrO_2 с минимальным загрязнением железом ($\sim 0.05\text{--}0.1$ мас.%) при использовании модифицированной

Таблица 15. Характеристики сложных флюоритов на основе Bi_2O_3 , полученных методом МС (над чертой) и после спекания (под чертой).^{26, 183}

Состав	Параметр ячейки, Å	D, нм	T _s , K
$\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.5}$	$\frac{5.504(9)}{5.480(1)}$	$\frac{29}{320}$	1373
$\text{Bi}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{O}_{1.5}$	$\frac{5.466(6)}{5.500(1)}$	$\frac{34}{420}$	1373
$\text{Bi}_{0.4}\text{Ca}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{O}_{1.5}$	$\frac{5.462(5)}{5.479(3)}$	$\frac{36}{506}$	1373
$\text{Bi}_{0.35}\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.25}\text{O}_{1.62}$	$\frac{5.588(3)}{5.589(1)}$	$\frac{28}{1000}$	1473
$\text{Bi}_{0.34}\text{La}_{0.33}\text{Ce}_{0.33}\text{O}_{1.66}$	$\frac{5.565(2)}{5.562(2)}$	$\frac{35}{730}$	1573
$\text{Bi}_{0.35}\text{Ca}_{0.05}\text{Sr}_{0.05}\text{La}_{0.35}\text{Sm}_{0.05}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_{1.52}$	$\frac{5.601(4)}{\text{См.}^a}$	$\frac{52}{590}$	1373
$\text{Bi}_{0.3}\text{Ca}_{0.03}\text{Sr}_{0.06}\text{La}_{0.4}\text{Gd}_{0.05}\text{Nd}_{0.06}\text{Pr}_{0.12}\text{O}_{1.52}$	$\frac{5.611(2)}{\text{См.}^b}$	$\frac{46}{460}$	1373
$\text{Bi}_{0.3}\text{Sr}_{0.05}\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.15}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{1.47}$	$\frac{5.601(3)}{5.592(2)}$	$\frac{31}{460}$	1473
$\text{Bi}_{0.3}\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.15}\text{Gd}_{0.05}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_{1.5}$	$\frac{5.591(4)}{5.591(1)}$	$\frac{35}{610}$	1473
$\text{Bi}_{0.3}\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.15}\text{Pr}_{0.1}\text{Nd}_{0.05}\text{O}_{1.58}$	$\frac{5.591(1)}{5.585(1)}$	$\frac{43}{1000}$	1473

^a При ромбоэдрическом искажении параметры 3.904(1) и 9.870(3).

^b При ромбоэдрическом искажении параметры 3.906(1) и 9.875(3).

Таблица 16. Характеристики МС-соединений со структурами флюорита (F) и пироклора (P).

Состав исходной смеси	Структура	a, Å	Время, ч	E _{1/2} , МДж · кг ⁻¹	Ссылки	Состав исходной смеси	Структура	a, Å	Время, ч	E _{1/2} , МДж · кг ⁻¹	Ссылки
3 Bi ₂ O ₃ + 2 Sm ₂ O ₃	F	5.515	6		24	3 Bi ₂ O ₃ + 0.6 Y ₂ O ₃ + 0.4 Sm ₂ O ₃	F	5.500(5)	0.25	> 10	91
3 Bi ₂ O ₃ + 2 Y ₂ O ₃	F	5.4691	6		24	2 CaO + Sb ₂ O ₃ + 0.05 La ₂ O ₃	F	5.377(5)	0.25	> 10	190
3 Bi ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃ + Sm ₂ O ₃	F	5.4892	6		24	3 Bi ₂ O ₃ + 2 HgO + Ti ₂ O ₃	F		0.25	~ 35	162
CeO ₂ + 2 Sm ₂ O ₃	F	5.4386	6		24	4 Bi ₂ O ₃ + Ti ₂ O ₃	F		0.25	~ 35	162
0.7 CeO ₂ + 0.15 Bi ₂ O ₃	F	5.4209	6		24	Ti ₂ O ₃ + 4 PbO ₂	P		0.25	3.3(6)	162
7 CeO ₂ + PrO _{1+x}	F		0.3		183	CeO ₂ + ZrO ₂ + Fe ₂ O ₃	F		> 10		191, 192
8 CeO ₂ + Gd ₂ O ₃	F		0.3		182	ZrO ₂ + Sc ₂ O ₃ + CeO ₂	См. ^a		0.5		96, 193
2 CdO + Sb ₂ O ₃	F	5.150(6)	0.25	~ 20	189	Gd ₂ O ₃ (Dy ₂ O ₃) + TiO ₂	P	10.212, 10.147	20		194
2 PbO + Sb ₂ O ₃	F	5.520(6)	0.25	2.5(3)	95	Ln ₂ O ₃ (Y, Gd, Dy) + TiO ₂	P	10.161, 10.212, 10.147	19		195
2 HgO + Sb ₂ O ₃	F	5.153 (5)	0.25	3.2(3)	189	Dy ₂ O ₃ + TiO ₂ (ZrO ₂)	P	10.1366 – 10.4541	19		196
2 CdO + Sb ₂ O ₅	P	10.254(8)	0.25	4.0(3)	189	Gd ₂ O ₃ + SnO ₂ (ZrO ₂)	P	10.471 – 10.524	18		197
2 PbO + Sb ₂ O ₅	P	10.440(8)	0.25	4.5(3)	95	Gd ₂ O ₃ + TiO ₂ (ZrO ₂)	F		19		198, 199
2 HgO + Sb ₂ O ₅	P	10.325(8)	0.25	3.5(3)	189	Y ₂ O ₃ + TiO ₂ (ZrO ₂)	P		19		199
2 CdO + Nb ₂ O ₅ [*]	P	10.33(1)	0.25	11(3)	26	0.82 ZrO ₂ + 0.09 La ₂ O ₃	См. ^a	6			200
2 PbO + Nb ₂ O ₅ [*]	P	10.66(1)	0.3	31(6)	135						
2 HgO + Nb ₂ O ₅ [*]	P	10.45(1)	0.3	8(2)	26						
2 PbO + Ta ₂ O ₅ [*]	P	10.647(8)	0.5	30(6)	26						
2 HgO + Nb ₂ O ₅ [*]	P	10.466(8)	0.3	19(5)	26						
3 Bi ₂ O ₃ + VO ₂	F	5.550(3)	0.25	> 10	82						
2 Bi ₂ O ₄ + V ₂ O ₃	F	5.506(3)	0.25	~ 5	82						
Bi ₂ O ₃ + 2 Sb ₂ O ₃	F	5.551(4)	0.25	2.1(4)	107						
3 Bi ₂ O ₃ + Sb ₂ O ₃	F	5.455(3)	0.25	1.8(3)	107						
2 Sb ₂ O ₃ + CaO	F	5.451(4)	0.25	13(6)	107						
0.72 Sb ₂ O ₃ + 0.08 Bi ₂ O ₃ + 0.4 CaO	F	5.360(5)	0.25	12(5)	107						

^a Аморфный образец + F.

корректной процедуры механической обработки;⁴⁹ количество железа уменьшалось в керамике также вследствие его испарения при спекании. Более того, наноструктурирование МС-порошков удалось сохранить за счет их сильного легирования и неоднородности, присущей методу, а также благодаря быстрому спеканию при температурах до ~1640 К. При этом у плотных керамик помимо высокой прочности (~190 МПа на изгиб) при $T < 600$ К появлялась высокая кислородная проводимость. При отжиге или повторном нагреве проводимость приближалась к значениям, наблюдаемым в обычной керамике, что можно связать с уменьшением разупорядочения и отжигом вакансий.

Фуэнтесом с соавт.^{194–199} методом МС получены твердые растворы со структурой пироклора. Эволюция структуры и микроструктуры сильно разупорядоченных пироклоров после МС и отжига изучены методами РФА и рамановской спектроскопии. При проведении полнопрофильного анализа дифракционных картин по Ритвельду выявлено типичное для МС сложных оксидов разупорядочение — смешанное заполнение позиций 16c и 16d с повышением температуры постепенно приближается к равновесному, но полное упорядочение не достигается (табл. 17). Анализ *a priori* выполнен в предположении, что состав кристаллитов соответствует исходной смеси (не учитывались загрязнение ZrO_2 в количестве 2–4%, восстановление оксидов, разные составы кристаллитов и неупорядоченной аморфной фазы). В данном случае твердость реагентов различается несильно (справочных данных о твердости по Моосу для оксидов РЗЭ нет), поэтому ожидать большого отклонения состава кристаллитов от состава смеси нет оснований. В других МС-пироклорах с разностью твердостей реагентов ~0.5–1.5 лучший R-фактор достигался при учете разупорядочения и дефицита твердого реагента,¹⁸⁹ например для $(Hg_{1.8}Sb_{0.16})(Hg_{0.2}Sb_{1.8})OO_{5.9}$.

Для $Gd_2Ti_2O_7$, в отличие от других титанатов, характерно слабое разупорядочение в А-подрешетке, что связано с ионными радиусами (1.0, 0.97 и 0.96 Å для Gd^{3+} , Dy^{3+} и Y^{3+} соответственно в семикратной координации; для сравнения: ионный радиус Ti^{4+} в октаэдре равен лишь 0.61 Å). Твердые растворы $Dy_2(Ti_{1-y}Zr_y)_2O_7$ и $Gd_2(Sn_{1-y}Zr_y)_2O_7$ ($0 \leq y \leq 1$) со

Таблица 17. Изменение структурных параметров МС-пироклоров после отжига в течение 12 ч при разных температурах.¹⁹⁷

Параметры	МС	Отжиг при температуре, К		
		923	1073	1473
Y ₂ Ti ₂ O ₇				
a, Å	10.161(1)	10.1281(5)	10.1095(2)	10.1004(1)
Y : Ti (см. ^a)	0.72 : 1.28	1.10 : 0.90	1.75 : 0.25	1.93 : 0.07
Y : Ti (см. ^b)	1.28 : 0.72	0.90 : 1.10	0.25 : 1.75	0.07 : 1.93
D _{iso} , нм (см. ^c)	5.3	8.3	12.9	133.3
Gd ₂ Ti ₂ O ₇				
a, Å	10.212(1)	10.2038(8)	10.2025(2)	10.2002(1)
Gd : Ti (см. ^a)	1.84 : 0.16	1.87 : 0.13	1.893 : 0.107	1.881 : 0.119
Gd : Ti (см. ^b)	0.16 : 1.84	0.13 : 1.87	0.107 : 1.893	0.119 : 1.881
D _{iso} , нм (см. ^c)	9.6	16.8	14.7	190.5
Dy ₂ Ti ₂ O ₇				
a, Å	10.147(2)	10.150(3)	10.1412(2)	10.1333(1)
Dy : Ti (см. ^a)	0.63 : 1.37	1.63 : 0.37	1.817 : 0.183	1.881 : 0.119
Dy : Ti (см. ^b)	1.37 : 0.63	0.37 : 1.63	0.183 : 1.817	0.119 : 1.881
D _{iso} , нм (см. ^c)	6.7	10.5	12.5	53.3

^a 16c (0 0 0). ^b 16d (1/2 1/2 1/2). ^c Изотропный размер кристаллитов.

структурой пироклора получены в течение 19-часовой обработки в керамической помольной среде из стабилизированного ZrO_2 .^{196,197} Установлено²⁰⁰ образование твердого раствора со структурой флюорита на основе ZrO_2 , допированного 18% La_2O_3 , после механической обработки в течение 6 ч. После нагрева до 1273 К происходило формирование упорядоченного пироклора $La_2Zr_2O_7$ и выделение избыточного ZrO_2 . Указанные пироклоры исследовали в связи с поиском новых твердых электролитов; однако следует отметить, что в разупорядоченных твердых растворах со структурой флюорита проводимость выше.

Авторами работы²⁰¹ реализован МС флюоритов из солей в среде разбавителя. Обнаружено сильное расхождение параметров элементарной ячейки для флюорита одного состава $4CeO_2 + Sm_2O_3$, полученного разными методами: 5.4386 Å при МС из оксидов,²⁴ 5.450 Å при термическом синтезе и 5.4530 Å при МС в среде разбавителя с последующими операциями отмывки солей и прокали.¹⁸⁶ Это расхождение приписано неоднородности твердого раствора при МС из оксидов. К этому необходимо добавить и высокую концентрацию вакансий.

Многие соединения, характеристики которых приведены в табл. 16, не представляют практического интереса. Однако в ряде систем обнаружены явления, интересные для науки о материалах. Например, при нагреве на воздухе флюорит $Cd_2Sb_2O_5$ окисляется, а пироклор $Cd_2Sb_2O_7$ восстанавливается. При достижении одинакового состава (при одинаковой химической формуле) $Cd_2Sb_2O_6$ процессы не останавливаются, а продолжают в том же направлении, т.е. флюорит при окислении переходит в пироклор, а пироклор при восстановлении почти превращается в флюорит (!).¹⁸⁹ Зависимость от среднего ионного радиуса размера элементарной ячейки флюорита, образующегося в системе $Bi_2O_3 - Sb_2O_3$, имеет антигегардовский характер. Цвет этих метастабильных флюоритов черный, а по проводимости они соответствуют диэлектрикам. При мягком отжиге (~700 К) цвет меняется на желтый, но параметр ячейки все равно остается слишком большим.¹⁰⁷ Необычные свойства этих флюоритов проявляются в ИК-спектрах и спектрах КР. Пироклор $Hg_2Sb_2O_7$ при нагреве до 673 К легко восстанавливается и теряет ртуть.¹⁸⁹ Оставшийся продукт с низкой плотностью переходит в другую структуру, близкую пироклору, в которой присутствуют треугольные кластеры $(Hg_3)^{4+}$, ранее наблюдавшиеся только в трех системах.²⁰² В некоторых МС-фазах обнаружено полное исчезновение рамановского рассеяния после отжига в узком диапазоне температур.¹¹⁰

Флюоритоподобные структуры с удвоенной тетрагональной ячейкой получены методом МС в смесях $2Bi_2O_3 + VO_2$ и $Bi_2O_4 + VO_2$.⁸² Образование пироклоров наблюдалось также во многих работах при попытке синтеза пьезоэлектрических материалов со структурой перовскита.

3. Силлениты

Порошки соединений со структурой силленита $Bi_{12}Si_{20}$ практического интереса не представляют, используются в основном монокристаллы высокой чистоты. Однако этот структурный тип очень важен для исследований в механохимии, без которых понимание уникального явления сверхбыстрого механосинтеза сложных оксидов будет неполным. При кубической симметрии решетки на дифрактограммах наблюдается много рефлексов. Более того, уширение пиков в случае МС-нанопорошков минимально: размер кристаллитов достигает 90–100 нм. Для данного структурного типа соотношение чисел наблюдаемых пиков и варьируемых параметров максимально и соответствует обычным нормам для РСА на порошках. Впервые такой структурный тип был обнаружен при изучении механохимических реакций в

Таблица 18. Позиции атомов и тепловой фактор МС-силленитов номинального состава Bi_2PbO_4 , Bi_4HgO_7 , $\text{Bi}_{12}\text{Cd}_{0.7}\text{O}_{18.7}$ (после отжига при $T = 773 \text{ K}$), $R = 8.36, 9.28$ и 9.1% соответственно.¹⁶²

Атом	Позиция	Координаты позиции			Заполнение	$B, \text{\AA}^2$
		x	y	z		
Bi(Pb)	24f	0.181(1)	0.323(1)	0.025(1)	1	0.6(1)
Bi(Hg)		0.182(1)	0.315(1)	0.017(1)	1	0.6(1)
Bi		0.182(1)	0.315(1)	0.010(1)	1	0.6(1)
Bi	8c	0.017(1)	0.017(1)	0.017(1)	0.14(1)	0.3(1)
Bi	8c	0.017(1)	0.017(1)	0.017(1)	0.20(1)	0.3(1)
Cd	2a	0	0	0	0.70(5)	0.3(1)
O(1)	24f	0.125(5)	0.25(1)	0.50(1)	0.9167	1.0(5)
		0.128(5)	0.27(1)	0.50(1)	0.96	1.0(5)
		0.128(5)	0.267(5)	0.50(1)	1	1.0(5)
O(2)	8c	0.190(5)	0.190(5)	0.190(5)	1	1.0(5)
		0.190(5)	0.190(5)	0.190(5)	1	1.0(5)
		0.190(5)	0.190(5)	0.190(5)	1	1.0(5)
O(3)	8c	0.117(10)	0.117(10)	0.117(10)	0.42(3)	2.0(5)
		0.117(10)	0.117(10)	0.117(10)	0.60(3)	2.0(5)
		0.210(10)	0.210(10)	0.210(10)	0.7(3)	2.0(5)

системе $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$.^{203–205} В работе¹⁶² очерчен круг катионов с близкими к висмуту ионными радиусами, с которыми реализуется этот структурный тип. Силлениты, получаемые методом МС, можно разделить на две группы: 1) соответствующие химической формуле $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20-x}$, т.е. с замещением М по позиции 2a; 2) соединения, в которых значительная часть висмута в позиции 24f замещена другими атомами. К первой группе относятся соединения с $M = \text{V},^{82} \text{Ge},^{108} \text{Cd}$ и $\text{Ti},^{162}$ а также $\text{Zn}, \text{Si}, \text{Pb}^{4+}$ и $\text{Fe}.$ ²⁰⁵ Вторая группа представляет больший интерес, так как существенно раздвигает рамки традиционной структурной модели для силленитов.^{206,207} Характеристики метастабильных силленитов, являющихся вторичными продуктами при МС, представлены в табл. 18.

Ионы Pb^{2+} и Hg^+ являются в некотором роде электронными аналогами Bi^{3+} , имеющего несвязанную пару электронов, поэтому неудивительно их вхождение в решетку силленита вместо висмута. Позиция 2a в отсутствие малых катионов частично заполняется атомами висмута, но со сдвигом вдоль направления $[111]$, т.е. координацию Bi^{3+} можно представить как треугольный зонтик (аналогичная координация в флюоритах с большим дефицитом кислорода), при этом позиция 2a переходит в 8c (см. табл. 16).

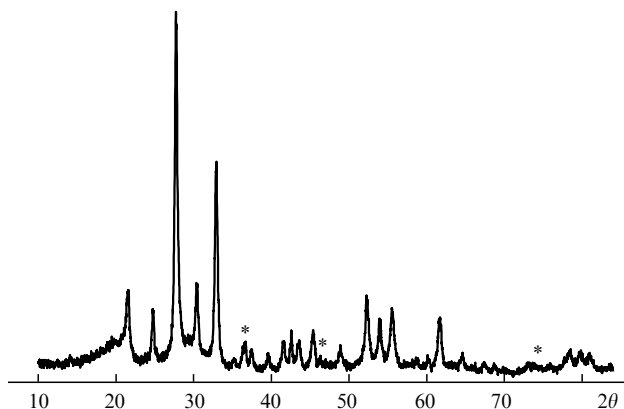


Рис. 14. Дифрактограмма ($\text{Cu K}\alpha$ -излучение) МС-силленита Bi_2CoO_4 ($E_s = 30 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$).

Звездочками отмечены экстраники от несоответствующей сверхрешетки.

Таблица 19. Межплоскостные расстояния (d) в структуре метастабильных силленитов и возможное индексирование наблюдаемых экстраников при отжиге в модели несоответствующей сверхрешетки ($2a \cdot 2a \cdot 2a$).¹⁶²

$d_{\text{набл}}, \text{\AA}$	h	k	l	$d_{\text{выч}}, \text{\AA}$	$d_{\text{набл}}, \text{\AA}$	h	k	l	$d_{\text{выч}}, \text{\AA}$
Образец Bi_4PbO_7 (913 K) или Bi_2PbO_4 (913 K) $a = 10.262(6) \text{\AA}$, $1/2 a^* = 10.255(8) \text{\AA}$					Образец Bi_4CdO_7 (813 K), $a = 10.194(4) \text{\AA}$, $1/2 a^* = 10.227(13) \text{\AA}$				
6.487	3	1	0	6.487	3.449	5	3	1	3.457
2.347	6	6	2	2.347	3.307	6	1	1	3.318
2.154	9	3	1	2.154	3.191	5	4	1	3.194
1.957	10	3	1	1.957	2.629	6	5	0	2.619
1.728	11	4	2	1.727	2.557	8	0	0	2.557
1.607	9	9	1	1.607	2.504	7	3	3	2.500
1.358	14	4	4	1.358	2.348	6	6	2	2.346
Образец Bi_4HgO_7 (573 K), $a = 10.209(6) \text{\AA}$, $1/2 a^* = 10.334(15) \text{\AA}$					2.244	9	1	1	2.245
4.882	3	3	0	4.886	2.126	8	5	2	2.121
2.514	8	2	0	2.514	1.949	10	3	1	1.950
2.139	9	3	2	2.138	1.908	9	5	3	1.907
1.933	9	5	3	1.933	1.834	10	5	0	1.830
1.813	9	7	1	1.811	1.724	11	4	2	1.723
1.618	10	8	0	1.618	1.589	11	6	3	1.588
					1.484	10	9	3	1.484
					1.146	14	11	1	1.147

Однако среди известных фаз со структурой силленита есть необычный ряд твердых растворов $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ вплоть до соединения состава $\text{Bi}_{10}\text{Co}_{14}\text{Co}_2\text{O}_{40}$ (PDF 39-1010).²⁰⁸ При механической обработке смеси оксидов $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CoO}$ наблюдалось образование силленита состава Bi_2CoO_4 (рис. 14).²⁶ Параметр его элементарной ячейки составляет $a = 10.217(2) \text{\AA}$, что очень близко к аналогичному параметру известной фазы $(\text{Bi}_{16.32}\text{Co}_{6.96})\text{Co}_{1.94}\text{O}_{40}$ (PDF 82-1323, $a = 10.199 \text{\AA}$). Данный силленит интересен также тем, что на дифрактограммах наблюдаются дополнительные пики, которые можно приписать рефлексам несоответствующей сверхрешетки $1/2 a^* = 10.171(10) \text{\AA}$, так как рефлексы типа $(h^2 + k^2 + l^2) \neq 17, 23, 63$ невозможны или запрещены для пространственной группы силленита $I23$ (197). Множество экстраников наблюдается на дифрактограммах метастабильных силленитов Bi_4PbO_7 , Bi_2PbO_4 , Bi_4HgO_7 и силленита,¹⁶² образовавшегося при распаде ОЦК-фазы Bi_4CdO_7 при отжиге (табл. 19), которые также приписаны несоответствующим фазам со сверхрешеткой.

4. Шпинели

Шпинели состоят из легких и средних по массе элементов, поэтому механохимический выход должен быть относительно невелик. При попытке получить кристаллические МС-продукты путем длительной обработки должны происходить восстановление оксидов и выход за пределы толерантности этого структурного типа, что и наблюдается в эксперименте.²⁰⁹ Экспериментальные результаты по МС шпинелей, подтверждающие следствия теории сверхбыстрого МС сложных оксидов,¹⁸ приведены в табл. 20.

Следы шпинели ($\sim 20\%$ от общей интенсивности рентгеновских пиков, относящихся к данной фазе в смеси) были впервые обнаружены при помоле в течение 600 ч смеси оксидов $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$.²¹⁰ При обработке в АГО-2 механохимический синтез происходит за 10–15 мин ($E_{1/2} \sim 8 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$), однако из-за различия в твердости гематита ($MH = 6$) и цинкита ($MH = 5$) во вторичном продукте со структурой шпинели наблюдается дефицит железа.^{20,26} С помощью РФА зарегистрированы остатки

Таблица 20. Характеристики МС-шпинелей.

Исходная смесь	Время обработки, ч	Размер кристаллитов, нм	Состав по данным РФА	Ссылки
ZnO + Fe ₂ O ₃	600	~ 5	Неоднофазный	210
	0.25	~ 30	»	20
	3	~ 10	Однофазный	211
	12–36		»	212–215
NiO + ZnO + Fe ₃ O ₄		15	Неоднофазный	215
		~ 10–50	Однофазный	216
NiO + Fe ₂ O ₃	50	6	»	23
		9	»	217
CoO + Fe ₂ O ₃	15	12	Однофазный из аморфных предшественников	218
4 CoO + Fe ₂ O ₃	15	12	Неоднофазный из аморфных предшественников	218
MgO + Fe ₂ O ₃	12	5–15	Однофазный	219–221
MnO(ZnO) + Fe ₂ O ₃	1		Аморфный	222
Li ₂ CO ₃ + 4 MnO ₂	0.17		Неоднофазный	223–224
4 LiOH + 5 MnO ₂	2		Аморфный	225

гематита (~17% от исходного), количество которого слабо изменяется после увеличения вдвое подведенной энергии. При анализе интенсивности пиков лучший *R*-фактор получен для модели образования разупорядоченной шпинели с дефицитом железа.²⁰ В других работах остатки гематита также фиксировались на протяжении длительного времени механической обработки, а затем исчезали из-за аморфизации и постепенной реакции со шпинелью. При механохимическом синтезе магниевого феррита твердости исходных реагентов одинаковы, поэтому остатки гематита не фиксируются методом РФА,²²⁰ несмотря на меньший механохимический выход из-за низкой молекулярной массы реагентов. При длительной механической обработке шпинели аморфизуются,^{209, 218, 226} что можно объяснить только восстановлением. Шпинель состава Co₂FeO_{4-x} не получилась при механической обработке аморфного прекурсора, она распадалась с образованием металлического кобальта.²¹⁸

В работе²³ сообщено о получении Ni-феррита. Однако чистая шпинель образуется лишь при отжиге при невысокой (относительно обычного синтеза) температуре ~1273 К. Механохимический синтез этой шпинели воспроизведен на более мощной мельнице АГО-2: шпинель с размерами кристаллитов ~10 нм была действительно получена.²⁶ Однако выход был очень низкий ($E_{1/2} > 50$ МДж·кг⁻¹) ввиду малого влияния энтальпии химической реакции и небольшой молекулярной массы реагентов. Учитывая пороговый характер процесса МС и очень широкие пики от продукта на рентгенограмме, можно полагать, что в работе²³ остатки исходного реагента — частично восстановленного оксида железа — принимались за шпинель. Аналогичная ситуация в случае купрошпинели CuFe₂O₄. Авторы работы²²⁷ подвергли длительной механической обработке смесь CuO + Fe₂O₃ и изучили намагниченность образовавшихся наночастиц. Оказалось, что она в 4 раза ниже ожидаемой для купрошпинели. При воспроизведении МС купрошпинели CuFe₂O₄ на АГО-2 показано,²⁶ что механохимический выход очень мал: $E_{1/2} > 50$ МДж·кг⁻¹. При восстановлении оксидов, особенно CuO, дифракционные картины Cu₂O и предполагаемого продукта механохимического синтеза — CuFe₂O₄ — практически неразличимы из-за уширения рентгеновских

пиков в наноструктурированных нанопорошках. В работе²²⁸ на основании появления одного нового уширенного пика на дифрактограмме смеси LiOH + CoOОН сделан вывод о МС низкотемпературной модификации шпинели LiCoO₂. Однако разность твердостей реагентов достаточно велика и заметного вклада энтальпии в случае гидратированных соединений ожидать не следует. Реагенты имеют малую молекулярную массу, поэтому механохимический выход должен быть очень низким. В приведенных в работах^{223, 224} рентгенограммах пики предполагаемого продукта МС (исходная смесь LiCO₃ + 4 MnO₂ (см. табл. 20)) невозможно отличить от пиков оксида Mn₂O₃ (из-за слабого вклада лития в интенсивность), который должен появиться при указанной длительности механической обработки (оценочное значение подведенной за 10 мин энергии $E_s \approx 50$ МДж·кг⁻¹).

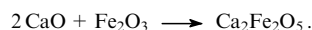
Рассмотренный выше материал показывает, что при анализе сложных случаев, когда основной метод РФА мало информативен из-за аморфизации продуктов, необходимо учитывать механизм МС.

5. Структуры с объемноцентрированными и гранецентрированными кубическими решетками

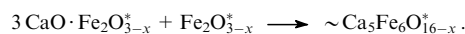
Большинство металлических сплавов имеют объемноцентрированные и гранецентрированные кубические решетки (соответственно ОЦК- и ГЦК-структуры). Среди сложных оксидов число фаз, отнесенных к ОЦК- и ГЦК-типам, невелико. Продукт с ОЦК-структурой получен¹⁰⁷ методом МС (исходная смесь 2 CaO + Bi₂O₃, $a = 4.240(3)$ Å, $E_{1/2} = 8(3)$ МДж·кг⁻¹); он близок к известной фазе Bi_{1.09}Ca_{0.91}O_{2.55} (PDF 40-0314). ОЦК-Фаза также образуется при механической обработке смеси CdO + 2 Bi₂O₃ ($a = 4.282(3)$ Å, $E_{1/2} = 16(4)$ МДж·кг⁻¹) (см.¹⁶²) с параметрами известной фазы того же состава, полученной закалкой расплава из тех же оксидов ($a = 4.2818$ Å, PDF 41-544). В смеси 2 HgO + Bi₂O₃ после длительной механической обработки, ведущей к восстановлению оксидов, обнаружена новая фаза — Hg₂Bi₂O₄ ($E_{1/2} = 18(6)$ МДж·кг⁻¹) с моноклинной симметрией решетки ($a = 8.04$, $b = 4.52$, $c = 6.9$ Å, $\beta = 99.7^\circ$), которую можно отнести к искаженной ОЦК-структуре.²⁶

Несколько соединений с ГЦК-структурой LiMO₂ (M = Ti, Mn, Fe) было получено при механической обработке оксидов и металлов.²²⁹ Отмечено, что в LiMnO₂ наблюдается небольшое упорядочение катионов, а LiCoO₂ и LiNiO₂ имеют полностью разупорядоченную структуру каменной соли.

В работе²³⁰ сообщается о получении перовскита по реакции



Однако согласно теории сверхбыстрого МС сложных оксидов¹⁸ первичный продукт для этой смеси реагентов (твердость по Моосу CaO и Fe₂O₃ составляет ~4 и 6 соответственно) должен быть близок по составу к ~3 CaO·Fe₂O₃. Структуры с таким составом не известны, поэтому методом РФА могут наблюдаться только вторичные продукты по реакции



Образование перовскита маловероятно из-за высокой неоднородности и большого дефицита кислорода, который только увеличивается со временем обработки. Более того, часть оксида кальция уходит из реакции вследствие необратимой гидратации и карбонизации (динамика этого процесса определяется процедурой механической обработки и последующими операциями с порошками). При повторном изучении МС в этой системе установлено,²⁶ что при механической обработке смеси оксидов появляется новая тетрагональная

фаза, мотив структуры которой был определен как частично упорядоченный твердый раствор оксида железа в CaO ($a = 6.793(2) \text{ \AA} \sim \sqrt{2}a^*$, $c = 9.618(2) \text{ \AA} \sim 2a^*$, пространственная группа $P4_212$ (94), где a^* — параметр ячейки со структурой каменной соли, близкой к структуре известной фазы CaFeO_2 , $a = 4.762 \text{ \AA}$, PDF 21-917). Из-за высокой концентрации вакансий в структуре происходит очень быстрая деградация продукта на воздухе вследствие реакций с парами воды и CO_2 с образованием фаз с узкими пиками портландита Ca(OH)_2 и кальцита CaCO_3 , которые можно увидеть также и на дифракционных картинах, приведенных в работе²³⁰.

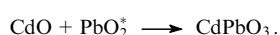
6. Сложные оксиды со слоистой структурой

В соответствии с механизмом МС продукт формируется в условиях закалки при снятии нагружения. Формирование упорядоченных слоистых структур в таких условиях можно воспринимать скорее как исключение, чем как правило. Так, все попытки получить, например, слоистый перовскит $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ оказались безуспешными. Более того, при механической обработке этого оксида происходит практически необратимое образование сначала тетрагональной, а затем кубической решетки без проявления высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП).^{30, 226} Авторы сообщений о МС слоистых ВТСП-фаз в действительности некорректно используют терминологию.³⁰ Тем не менее простейшие представители слоистых сложных оксидов были получены методом МС.

Первый синтез сложного оксида Cd_2PbO_4 со слоистой структурой осуществлен путем механической обработки смеси $\text{CdO} + \text{PbO}_2$.^{26, 203, 204} Твердость реагентов по Моосу равна 3 и 5 соответственно, поэтому, согласно теории сверхбыстрого МС сложных оксидов,¹⁸ первичный продукт должен быть близок по составу к Cd_2PbO_4 . Действительно, механохимический выход этой фазы был достаточно высоким. Можно было ожидать образования соединения CdPbO_3 как вторичного продукта. Однако динамика восстановления Pb^{4+} в ходе механической обработки достаточно быстрая, поэтому во вторичных актах структурный тип продукта не изменялся



При выборе в качестве исходного реагента диоксида свинца, предварительно подвергнутого механической активации, наблюдалось^{203, 204} образование другой (кубической) фазы со структурным типом биксбиита Mn_2O_3



При длительной механической обработке происходило фазовое превращение кубической фазы CdPbO_3 в гексагональную. Структурный мотив фазы Cd_2PbO_4 по тяжелым атомам представлен на рис. 15. Фазы со структурным типом Cd_2PbO_4 были получены методом МС из исходных смесей

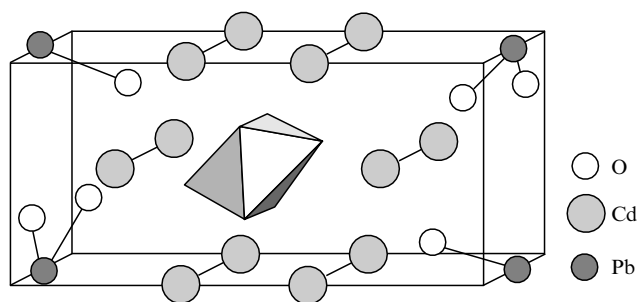


Рис. 15. Слоистая структура типа Cd_2PbO_4 .

$\text{CdO} + 2\text{PbO}_2$, $\text{HgO} + \text{PbO}_2$, $\text{HgO} + 2\text{PbO}_2$, $2\text{PbO} + \text{Ti}_2\text{O}_3$, $\text{Ti}_2\text{O}_3 + 4\text{PbO}_2$, $\text{PbO} + 2\text{Sm}_2\text{O}_3$.^{26, 162} Этот же тип структуры наблюдался¹⁶² при механической обработке сложной смеси оксидов $\text{CdO} + \text{HgO} + \text{PbO} + \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{PbO}_2$, что доказывает его высокую толерантность.

Слоистый перовскит со структурой K_2NiF_4 получен методом МС из смесей простых оксидов $2\text{HgO} + \text{PbO}_2$ (пространственная группа $I4/mmm$ (139), $a = 4.1$, $c = 12.2 \text{ \AA}$, $E_{1/2} = 3(1) \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$, первичный продукт), $\text{HgO} + \text{PbO}_2$ ($a = 4.138$, $c = 13.35 \text{ \AA}$, вторичный продукт).^{26, 203, 204} Фаза Sr_2TiO_4 — простейший представитель семейства фаз Риддлсдена–Поппера обнаружена в работе³¹ методом электронной микроскопии высокого разрешения в виде отдельных кристаллитов как вторичный продукт. При изучении близкой системы $2\text{BaO}_2 + \text{TiO}_2$ также установлено⁹³ образование слоистой фазы электронной дифракцией на отдельных частицах, но рентгеновские дифракционные картины были малоинформативными и близкими к картинам аморфных веществ. Ситуация в этой системе осложнялась механохимическим равновесием: небольшое содержание фазы Ba_2TiO_4 по данным РФА увеличивалось и достигало максимума после ~ 100 -часовой механической обработки, а при более длительной обработке фаза исчезала. После 460-часовой обработки наблюдался только один кристаллический продукт — перовскит BaTiO_3 . Образование новых фаз с очень высоким механохимическим выходом ($E_{1/2} = 2.5$ и $3.5 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$), отнесенных к структурному типу K_2NiF_4 , неожиданно установлено¹⁶² в смесях $\text{PbO} + 2\text{La}_2\text{O}_3$ и $\text{HgO} + \text{La}_2\text{O}_3$. Слоистые перовскиты сложного состава с высокой смешанной проводимостью для селективных мембран получены за 25 мин механической обработки в АГО-2 авторами работы²³¹.

Фазы Ауривиллиуса со слоистой структурой из так называемого семейства BIMEVOX обладают рекордной кислородной проводимостью в среднем диапазоне температур, а также рядом других интересных свойств. Поэтому попытки получить эти фазы путем МС предпринимались неоднократно,^{84, 226, 232–234} но безуспешно. Смесь оксидов $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ подвергали обработке в АГО-2, в результате получена^{90, 97} аморфная (из-за сильного загрязнения, неоднородности и восстановления) смесь. После помола в течение недели получена^{233, 234} лишь аморфная смесь (вследствие недостаточной интенсивности нагружения). Согласно данным работы²⁹, только соединения с конгруэнтным характером плавления могут быть получены методом МС, а фаза $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ имеет инконгруэнтный характер плавления. Успешный МС фаз Ауривиллиуса Bi_2VO_5 и Bi_2GeO_5 в виде однофазных порошков осуществлен в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{VO}_2$ (см. ^{82, 108, 235, 236}) и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$.¹⁰⁸ В работах ^{82, 108, 235} фаза Bi_2VO_5 наблюдалась как вторичный продукт при механической обработке смеси $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ (благодаря частичному восстановлению).

Однофазные порошки ($E_s = 60 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$) получены методом МС при использовании смесей $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{VO}_2$ (образцы I в табл. 21), $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.2\text{ZnO} + 0.9\text{V}_2\text{O}_5$ (образцы II), $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.1\text{M}_2\text{O}_3 + 0.9\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Sb}, \text{In}$; образцы III–V соответственно), $1.6\text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.4\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5$ (образцы VI). Изучение структуры показало, что аналогично другим МС-соединениям в фазах Ауривиллиуса семейства BIMEVOX наблюдается разупорядочение: атомы висмута частично переходят в позиции ванадия, оставляя вместо себя вакансии, которые могут частично заполняться относительно крупными катионами типа In^{3+} , Sb^{3+} .

Отметим, что помимо сильного разупорядочения, смазывающего слоистый характер структуры, в исходных порошках высока концентрация структурных вакансий, которая уменьшается примерно в полтора раза при их спекании до плотной керамики. В лучших керамиках BIMEVOX, полученных из МС-нанопорошков,²³⁶ значения проводи-

Таблица 21. Структурные параметры и доля структурных вакансий (f) в соединениях семейства BIMEVOX, полученных методом МС и после отжига при 1000 К.²³⁵

Обра- зец	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	f	Структурная формула
I	3.934(2)	15.475(8)	239.50	0.247	$\text{Bi}_{1.54}(\text{V}_{0.85}\text{Bi}_{0.15})\text{O}_{4.24}$
I _{отжиг}	3.940(1)	15.380(3)	238.75	0.164	$\text{Bi}_{1.65}(\text{V}_{0.89}\text{Bi}_{0.11})\text{O}_{4.87}$
II	3.925	15.415	237.48	0.200	$\text{Bi}_{1.59}(\text{V}_{0.77}\text{Bi}_{0.14}\text{Zn}_{0.09})\text{O}_{4.61}$
II _{отжиг}	3.924	15.415	237.36	0.145	$\text{Bi}_{1.77}(\text{V}_{0.83}\text{Bi}_{0.08}\text{Zn}_{0.09})\text{O}_{4.93}$
III	3.940	15.398	239.03	0.209	$\text{Bi}_{1.54}(\text{V}_{0.76}\text{Bi}_{0.15}\text{Sc}_{0.09})\text{O}_{4.58}$
III _{отжиг}	3.929	15.458	238.63	0.155	$\text{Bi}_{1.72}(\text{V}_{0.82}\text{Bi}_{0.09}\text{Sc}_{0.09})\text{O}_{4.89}$
IV	3.921	15.499	238.29	0.178	$\text{Bi}_{1.62}\text{Sb}_{0.02} \cdot$ $\cdot (\text{V}_{0.79}\text{Bi}_{0.13}\text{Sb}_{0.07})\text{O}_{4.76}$
IV _{отжиг}	3.928	15.465	238.61	0.132	$\text{Bi}_{1.79}\text{Sb}_{0.01} \cdot$ $\cdot (\text{V}_{0.84}\text{Bi}_{0.08}\text{Sb}_{0.08})\text{O}_{5.02}$
V	3.928	15.355	236.92	0.187	$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.02} \cdot$ $\cdot (\text{V}_{0.78}\text{Bi}_{0.13}\text{In}_{0.07})\text{O}_{4.7}$
V _{отжиг}	3.931	15.472	239.09	0.136	$\text{Bi}_{1.78}\text{In}_{0.01} \cdot$ $\cdot (\text{V}_{0.84}\text{Bi}_{0.08}\text{In}_{0.08})\text{O}_{5.0}$
VI	3.932	15.420	238.40	0.188	$\text{Bi}_{1.45}\text{Pb}_{0.16}(\text{V}_{0.87}\text{Bi}_{0.13})\text{O}_{4.7}$
VI _{отжиг}	3.9315	15.399	238.02	0.152	$\text{Bi}_{1.64}\text{Pb}_{0.09}(\text{V}_{0.91}\text{Bi}_{0.09})\text{O}_{4.91}$

мости очень близки к рекордным, достигнутым в однородных по химическому составу керамиках без разупорядочения структуры.

Титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ со структурой слоистого перовскита характеризуется хорошими сегнетоэлектрическими свойствами, поэтому его интенсивно исследуют. Конг с соавт.²³⁷ первым сообщил о получении этой фазы методом МС в виде почти однофазных нанопорошков после 15-часового помола смеси оксидов висмута и титана. Однако параметры ячейки этой слоистой фазы ($a = 5.449$, $b = 32.815$ и $c = 5.41 \text{ \AA}$, PDF 35-795), слишком велики, чтобы ее можно было получить методом МС. Действительно, при проверке с проведением механической обработки соответствующей смеси оксидов в АГО-2 вплоть до $E_s = 33 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$ анализ дифракционных картин не показал появления слоистой кристаллической фазы, наблюдалось только постепенное образование широкого гало, характерного для аморфного состояния.²⁶ Аналогичный результат получен в работах^{226, 238}, где аморфное состояние достигалось при механической обработке простых оксидов и сложного слоистого оксида $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, синтезированного твердофазным методом.

Керамика с хорошими параметрами создана²³⁹ из аморфного прекурсора, полученного путем механической активации смеси $2 \text{ Bi}_2\text{O}_3 + 3 \text{ TiO}_2$. Однако в работе²⁴⁰ для образцов $2 \text{ Bi}_2\text{O}_3 + 3 \text{ TiO}_2$, подвергнутых механической обработке в течение 3–12 ч, приведены дифракционные картины, на которых все же наблюдаются уширенные основные пики фазы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с размерами кристаллитов $\sim 7 \text{ нм}$. В спектрах КР наблюдались 12 полос из возможных 16 или 24 (в зависимости от симметрии фазы — тетрагональной или ромбической), приписанные структуре $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Вероятно, в данном случае речь идет все-таки не о слоистой структуре с параметром элементарной ячейки $b = 32.815 \text{ \AA}$, а о разупорядоченной, неплотной, слабо выраженной слоистой структуре, в которой при мягком обжиге происходит упорядочение до появления фазы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Наличием неподеленной пары электронов у Bi^{3+} обусловлено разнообразие возможных координаций с вариацией расстояний $\text{Bi}-\text{O}$, за счет чего и обеспечивается формирование при МС частично упорядоченных структур с большими параметрами ячейки. Возможно, что в работе²⁴⁰ удачно сочетались параметры механического нагружения и тонина исходных реагентов. Не

исключено, что неизбежный нагрев в ходе механической обработки приводил к частичной кристаллизации продукта (конструкция мельницы и процедура МС детально не были описаны).

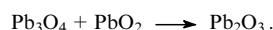
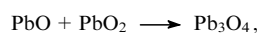
В статье²⁴¹ сообщено о МС нанокристаллического сложного оксида $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ после 30-часовой механической обработки в атмосфере азота. Однако в других работах говорится лишь о получении при механической обработке прекурсоров слоистых соединений (фаз Ауривиллиуса) — твердых растворов $(\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9)_{1-x}(\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9)_x$, где $x = 0.35$ и 0.65 ,²⁴² и $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$,⁹⁰ образующихся при мягком обжиге или горячем прессовании с формированием керамики с ориентированными зернами. Близкий результат получен и для фазы $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$.²⁴³ Однако при обжиге аморфного прекурсора, синтезированного путем механической обработки в течение 10–50 ч, сохраняется разупорядочение (рефлексы в области малых углов практически не проявляются). Эффект стабилизации разупорядочения слоистых перовскитов давно наблюдали в ВТСП-материалах.^{30, 226} Отмечено, что он может играть негативную роль в сегнетоэлектриках. В работе²⁴⁴ также говорится о МС слоистого соединения LiV_3O_8 , но на приведенных дифракционных картинах пики (00 l), отвечающие слоистой структуре, отсутствуют.

7. Шеелиты

Практически все возможные бинарные оксиды со структурой шеелита получены в работах^{19, 81}. Время показало, что выбор систем $\text{MO} + \text{MoO}_3$ (WO_3) в качестве модельного класса для количественного изучения динамики МС, оказался единственно верным, так как при меньшей разности ионных радиусов реагентов в продуктах МС наблюдается катионное разупорядочение. Более сложные по составу оксиды со структурой шеелита, по-видимому, не получали методом МС ввиду отсутствия их практических приложений.

8. Другие структурные типы

При изучении смесей оксидов свинца²⁴⁵ получены Pb_2O_3 и сурик в виде ряда твердых растворов $\text{Pb}_3\text{O}_{4 \pm x}$ в реакциях

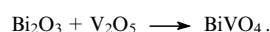


Ввиду соразмерности процессов массопереноса во вторичных актах нагружения и механолиза оксидов МС однофазных образцов этих фаз вряд ли возможен.

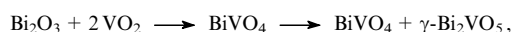
Кубический BaCuO_2 , структура которого близка к известной структуре (PDF 38-1402), получен методом МС с применением композиций $\text{BaO}_2 + \text{CuO}$ и $2 \text{ BaO}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$ в мельнице АГО-2 в течение 30 мин.²⁶

В работах Тойо с соавт. изучен МС с использованием смесей $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{A}_2\text{O}_5$ ($A = \text{V}, \text{P}, \text{Sb}$)²⁴⁶ и $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n \text{ H}_2\text{O} + \text{A}_2\text{O}_5$ ($A = \text{V}, \text{Sb}$).²⁴⁷ Во всех случаях за время обработки от 2 до 6 ч сформировались однофазные продукты BiVO_4 , BiPO_4 , BiSbO_4 , CrVO_4 и CrSbO_4 . Соединения CrAO_4 отнесены к структурному типу рутила. Примерно в тех же условиях получены ванадаты оксидов редкоземельных элементов RVO_4 ($R = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ и Er), отнесенные к структурным типам циркона и шеелита высокого давления.²⁴⁸

В системе $\text{Bi}-\text{V}-\text{O}$ методом МС получены однофазные образцы со структурой клинобисванита BiVO_4 (первичный продукт, $a = 5.166(4)$, $b = 5.094(4)$, $c = 11.675(8) \text{ \AA}$, $\gamma = 90.25^\circ$ при $E_s = 78 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$, пр.гр. 12/б (15)) по реакции⁸²



Клинобисванит — продукт реакции



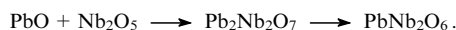
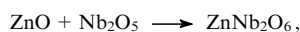
При более длительной обработке в образце появляется фаза Ауривилиуса. Для однофазного порошка клинобисванита характерен необычный спектр ЭПР V^{4+} , обусловленный его структурой и множеством вакансий.⁸²

В близкой системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ в условиях МС обнаружено образование эвлитина $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($a = 10.517(5) \text{ \AA}$ при $E_s = 40 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$, пр.гр. 143d (220)) как вторичного продукта реакции¹⁰⁸



При изучении механохимических реакций в тройной системе $\text{CaO—Sb}_2\text{O}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3$ идентифицированы первичная фаза CaSb_2O_4 ($E_{1/2} = 3.8(6) \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$, $a = 9.245(8)$, $c = 9.483(8) \text{ \AA}$, PDF 29-292) и вторичная фаза $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_5$ (PDF 20-208).¹⁰⁷

При создании пьезоэлектрических материалов на основе соединений системы $\text{PbO—ZnO—Nb}_2\text{O}_5$ методом МС были получены колумбит ZnNb_2O_6 ($E_{1/2} = 10(3) \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$, PDF 76-1827) и чангбайт PbNb_2O_6 (вторичный продукт, $E_{1/2} = 23(5) \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$, PDF 29-780) по реакциям¹³⁵



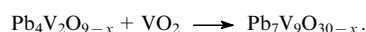
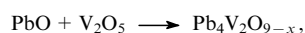
В работе²² за 12 ч помола смеси $\text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{MoO}_2$ в планетарной мельнице с шарами из WC/Co получено известное соединение $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (PDF 35-1476), а при механической обработке смеси $\text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{MoO}_3$ — новая фаза $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8.5-x}$ ($a = 10.5003(6)$, $b = 16.982(1)$, $c = 6.6218(4) \text{ \AA}$; $\beta = 110.158(4)^\circ$, пр.гр. C2/m) (см. табл. 1).

Гексагональные фазы $\beta\text{-Ln}_2\text{TiO}_5$ получены в работах^{197–199} в смесях $\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ и $\text{Dy}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ в результате механической обработки в помольной среде из стабилизированной циркониевой керамики. Параметры элементарных ячеек этих фаз: $a = 3.668$, $c = 11.908 \text{ \AA}$ (PDF 34-1307) и $a = 3.626$, $c = 11.799 \text{ \AA}$ (PDF 34-1445) для Gd_2TiO_5 и Dy_2TiO_5 соответственно. Ячейки с такими параметрами можно отнести к слоистым структурам. Другие структуры, известные для этих составов — ромбические фазы (PDF 21-342 и 34-1445, пр. гр. Pnam (62), $a = 10.49$, $b = 11.26$, $c = 3.70 \text{ \AA}$ для Dy_2TiO_5) и кубические (пр.гр. $F\bar{4}3m$ (216), PDF 76-4, и $Fd\bar{3}m$ (227), PDF 40-974) не наблюдались при механической обработке, что весьма необычно. Разупорядочение и коалесценция, как правило, способствуют формированию более симметричных фаз при МС.

Гексагональная фаза $\sim\text{Hg}_2\text{TiO}_3$ с параметрами элементарной ячейки $a = 5.52$ и $c = 3.33 \text{ \AA}$ получена после длительной механической обработки смеси $4\text{HgO} + \text{Ti}_2\text{O}_3$,²⁶ т.е. образование фазы связано с восстановлением.

При изучении динамики и продуктов механохимических превращений в системах PbO—MoO_3 (см. ¹⁰⁵) и PbO—WO_3 (см. ^{19,20}) были получены известные фазы Pb_2MoO_5 и Pb_2WO_5 . Новая фаза с большими параметрами элементарной ячейки и низкой симметрией обнаружена в системе ZnO—MoO_3 ,²⁰ что можно связать с восстановлением оксидов, в первую очередь MoO_3 .

Наибольшее число новых МС-фаз обнаружено в системах с оксидами ванадия. Механохимические реакции были детально изучены в смесях оксидов свинца и ванадия при различных отношениях $\text{Pb} : \text{V} = 0.25\text{—}4$,^{20,249} а продукты охарактеризованы методами РФА, ЯМР и ЭПР. Обнаружено образование не менее пяти фаз, причем ни одна из них ранее не была известна. Две фазы — первичная и вторичная — получены в виде однофазных порошков по реакциям



Структура $\text{Pb}_4\text{V}_2\text{O}_{9-x}$ — триклинная (пр.гр. P1), а $\text{Pb}_7\text{V}_9\text{O}_{30-x}$ — моноклинная (P12/m1). Для этих соединений характерны практически все необычные структурные особенности метастабильных МС-фаз. Эти фазы образуются при разных путях МС и включают поливалентные катионы (Pb^{2+} , Pb^{4+} , V^{5+} , V^{4+} , V^{3+}). В обычном приближении, что составы аморфного и упорядоченного состояний одинаковы, формула моноклинной фазы, в соответствии с данными исследований методами РФА, ЭПР и ЯМР, имеет вид $\text{Pb}_{3.25}^{2+}\text{Pb}_{0.25}^{4+}\text{V}_{0.5}^{4+}(\text{VO}_4)_{2.5}^{3-}(\text{V}_2\text{O}_7)_{0.75}^{4-}$.

Несколько ванадатов натрия и калия получено Молчановым с соавт.²⁵⁰ Новые МС-соединения, пики которых не были индифицированы, обнаружены в системе $\text{MoO}_3\text{—V}_2\text{O}_5$.²⁵ Сложность определения структуры ванадатов связана с большим числом возможных структурных элементов на основе ванадия. Например, в каталитически активной системе $\text{V}_2\text{O}_5\text{—TiO}_2$ после механической активации методами ЭПР и ЯМР обнаружено около десятка различных состояний ванадия.²⁵¹

Гранат $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в смеси с перовскитом YAlO_3 получен методом МС из смеси Y_2O_3 с продуктом частичного разложения $\text{Al}(\text{OH})_3$ при нагреве до $673\text{—}873 \text{ К}$; продукт состоял преимущественно из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.¹⁰³ Механохимического взаимодействия с корундом (твердость по Моосу 9) не происходит. При низкотемпературном разложении $\text{Al}(\text{OH})_3$ образуются метастабильные вакансионные структуры с пониженной твердостью, поэтому механохимические превращения становятся возможными.

Твердые растворы состава $\text{Ba}_2\text{Na}_{1+x}\text{Li}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ со структурой вольфрамовой бронзы впервые получены в результате длительной (до 48 ч) механической обработкой смеси оксидов BaO_2 , Nb_2O_5 , Na_2CO_3 и Li_2CO_3 .²⁵² Потери массы при обжиге составляли, по данным термогравиметрического анализа, 9%, а загрязнение железом при помоле достигало 4.25%. Сравнение качества керамик из МС-порошков и порошков, полученных традиционным твердофазным методом, не проводилось.

Попытка получить МС-форстерит Mg_2SiO_4 из смеси MgO и цеолита А предпринята авторами работы²⁵³, однако был получен лишь аморфный прекурсор, из которого структура форстерита формировалась при $\sim 1250 \text{ К}$.

Апатит занимает промежуточное положение между солями и оксидами. Однако после обнаружения высокой кислородной проводимости в силикатах редкоземельных оксидов со структурой апатита²⁵⁴ этот структурный класс целесообразно рассматривать вместе с оксидами. Попытка механохимического синтеза $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ механической обработкой смеси оксидов в течение 3 ч предпринята в работе²⁵⁵, но был получен лишь аморфный прекурсор, а формирование структуры апатита происходило при нагреве. Однако в работах Фуэнтеза за 6–18 ч механической обработки был успешно осуществлен МС нанокристаллического апатита ($D \approx 10 \text{ нм}$) состава $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ из аморфного силикагеля или кристобалита и La_2O_3 .^{74,75,256} Реакционная способность модификаций SiO_2 была практически одинаковой. Сравнение форстерита и апатита в данном случае еще раз доказывает, что молекулярная масса реагентов — главный фактор для динамики МС. Например, синтез германата лантана $\text{La}_{10-x}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{3-1.5x}$ со структурой апатита всего за 6 ч механической обработки смеси оксидов осуществлен в работе²⁵⁷. Множество твердых растворов на основе фосфатов различного состава со структурой апатита получено Чайкиной.^{258,259} Внимание к фосфатам усиливается в связи с получением биосовместимых материалов. Механохимический синтез представляет интерес как сухой метод получения

гидроксипатитов.^{260, 261} Фосфаты имеют широкое промышленное применение в качестве флуоресцентных материалов, пигментов, катализаторов, материалов покрытий и т.д. В работе²⁶² метод МС использован для получения аморфных прекурсоров легированного неодимом дифосфата $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ из смеси $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{MnCO}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3$.

Механохимические взаимодействия в системе $\text{MgO} + \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{B}(\text{OH})_3$) изучены в работе²⁶³. Установлено, что реакции протекают только при использовании борной кислоты, а при мягком обжиге безводные бораты магния образуются только из механически активированных смесей $\text{MgO} + \text{B}_2\text{O}_3$.

Способы получения, области использования и методы характеристики композитов типа керамика – керамика и керамика – металл (керметы) близки. Рассмотрим некоторые работы из этой приграничной области. ZnO -Варисторы представляют собой композиты, состоящие из трех фаз: оксида цинка, шпинели и межзеренной фазы на основе Bi_2O_3 . Оказалось, что механическая обработка смеси исходных оксидов помимо образования наноразмерного композита ведет к легированию ZnO .²⁶⁴ Свойства материала были значительно улучшены. Аналогичные результаты приведены в работе²⁶⁵, где оксид цинка был легирован Al_2O_3 и In_2O_3 путем механической обработки смеси, включающей ZnO , Al_2O_3 , In_2O_3 . В результате был получен полупроводник, повышающий КПД гибридных солнечных ячеек — устройств для преобразования солнечной энергии в электрическую.

Авторами статьи²⁶⁶ получены и изучены на совместимость при спекании 14 нанокомпозитов из сложных оксидов со структурами перовскита и флюорита, обладающих высокой смешанной проводимостью. Спекание композитов до плотного состояния возможно только при оптимизации granulометрического состава порошков и оптимальных параметрах обжига — температуры и времени спекания. С увеличением времени спекания (> 1 мин) плотность керамики уменьшалась. Плотные керамики на основе композитов представляют большой интерес для создания многослойных селективных мембран в СМР, а пористые — для электродов. Метастабильные МС-фазы пересыщенных твердых растворов или аморфных состояний, которые при отжиге или спекании могут спонтанно формировать нанокомпозиты типа «ядро – оболочка», очень перспективны для СМР.¹⁸¹ Наноструктурированные керметы обладают комбинацией свойств, присущих обычно либо металлам (высокие проводимость и теплопроводность, низкий коэффициент трения, пластичность), либо оксидной керамике (износостойкость, жаропрочность, прочность и т.д.). В работах Олещака с соавт.^{267, 268} получены композиты с металлической матрицей $\text{Cu} - \text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ из систем $\text{CuO} - \text{Al}$ или $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 - \text{Al}$ в различных условиях обработки. В окислительно-восстановительных реакциях, протекающих при механической обработке, образуются промежуточные фазы интерметаллидов и твердого раствора $\text{Cu}(\text{Al})$. Ряд композитов, включая $\text{Cu} - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiAl} - \text{Al}_2\text{O}_3$, получен и охарактеризован Мурти.²⁶⁹ Композиты $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al} - \text{Fe}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al} - \text{Mg}_2\text{Si}$ изучены в работах^{270–272}, как перспективные конструкционные материалы. Упрочненные корундом композиты на основе никеля получены методом МС Травицким с соавт.²⁷³ Керметы представляют интерес в качестве пористых носителей катализаторов.^{274, 275} У сложного МС-сплава $\text{Ti} - \text{Ru} - \text{Fe} - \text{O}$, полученного в работе²⁷⁶, обнаружены хорошие электрохимические характеристики, что делает его перспективным для применения в качестве электродов. Нанокомпозиты Sn и Sb в матрице SiO_2 получены методом МС за 3–4 ч механической обработки смесей с $\text{SnO} + \text{Si}$ и $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Si}$.²⁷⁷

Несложно заметить, что подавляющая часть МС-соединений ($\sim 98\%$), полученных с использованием сложных окси-

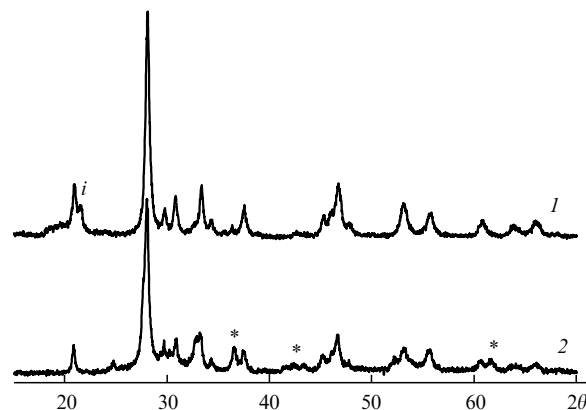


Рис. 16. Дифрактограммы образцов $\text{CuO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ (1) и $\text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{Bi}_2\text{O}_3$ (2) после механической обработки ($E_s = 30 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$, 10 мин). Звездочками отмечены остатки Cu_2O , i — силленит.

дов, имеет структурные аналоги среди минералов. Это еще раз подтверждает справедливость теории сверхбыстрого механосинтеза сложных оксидов.^{18, 29} кристаллические МС-продукты формируются в сильно неравновесных условиях, причем отклонения состава от идеальной структурной формулы очень велики. В итоге дифракционными методами наблюдаются только такие структурные типы, которые обладают высокой толерантностью к вариации состава, т.е. ярко выраженной способностью к формированию твердых растворов (в том числе с разными валентными состояниями металлов). Минералы формируются в природе также в неравновесных условиях в сложных химических композициях. Поэтому сильное пересечение структурных типов МС-соединений и минералов не должно вызывать удивления. Более того, на этой основе можно поставить обратную задачу: методом МС получать соединения, уже известные среди минералов.

Для проверки этой идеи механической обработке были подвергнуты смеси оксидов $\text{CuO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{Bi}_2\text{O}_3$, чтобы получить $\text{CuBi}_2\text{O}_4-x$ со структурой кусахиита (PDF 48-1886, пр.гр. $P4/ncc$ (130), $a = 8.511$, $c = 5.823 \text{ Å}$). На рис. 16 представлены дифрактограммы МС-продуктов, которые действительно представляют собой практически однофазные образцы со структурой кусахиита, независимо от степени окисления атома меди в оксиде. Параметры элементарных ячеек различны ($a = 8.509(3)$, $c = 5.822(2) \text{ Å}$ для CuBi_2O_4 и $a = 8.524(3)$, $c = 5.805(2) \text{ Å}$ для $\text{CuBi}_2\text{O}_{3.5}$), что свидетельствует о разном содержании кислорода в решетке и различных размерах ионов меди. Таким образом, структурный тип кусахиита обладает высокой толерантностью. Это дает основание предположить, что метод МС можно использовать для получения других сложных оксидов с этим типом структуры.

VI. Заключение

Механохимия оксидов из чисто научного направления быстро превращается в инструмент для создания новых функциональных керамических наноматериалов и катализаторов с заданными свойствами, электродных материалов, наполнителей, композитов. Особенно важно отметить, что материалы, полученные методом МС, обладают особенностями, которые невозможно воспроизвести иными способами. Применение термина «уникальный» к материалам, полученным методом МС, полностью оправдано. Список уже полученных с помощью МС структурных типов, в первую очередь определяющих свойства, достиг 3–4 десятков,

но явно не исчерпан. Выявленная аналогия с минералами позволит быстро дополнить существующий список новыми структурными типами и новыми соединениями. Разработанная полуквантитативная теория порогового явления — сверхбыстрого механосинтеза сложных оксидов — помогает осуществить эффективный выбор перспективных систем, а также разобраться в сложных механохимических превращениях, несмотря на уширенные рентгеновские рефлексы и их ограниченное число. На ее основе можно не только проводить направленный синтез материалов, но и разрабатывать высокоэффективные аппараты для производства нанопорошков и для синтеза определенных материалов с условиями механического нагружения выше порога.

Метастабильный характер МС-соединений, ярко выраженный в бинарных оксидах, по мере увеличения числа компонентов часто перестает проявляться, что позволяет создавать даже плотные метастабильные керамики. Это направление — создание метастабильных материалов с известными составами, но другой структурой, или с новым составом в рамках известной структуры — представляет собой новое «измерение» в материаловедении. Нанокмпозиты из метастабильных МС-фаз, пересыщенных вакансиями, способствуют развитию новых путей разработки наноматериалов (например, таких как протонный проводник из $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{CaO}$ (см.¹⁹⁰)). Дополнительные возможности метода МС реализуются при создании особого рода нанокмпозитов, возникающих спонтанно из-за распада метастабильных состояний при отжиге или спекании.^{107, 181} Некоторые специфические особенности МС-нанопорошков обычно принято считать недостатками, например неоднородность, сильное агрегирование. Однако именно они в ряде случаев могут быть уникально полезными — при получении наноструктурированной керамики, разработке многослойных керамических мембран и т.д. Высокая плотность агрегатов в МС-порошках обеспечивает им наилучшую компактируемость и малые усадки при спекании до плотного состояния, что критически важно при создании многослойных мембран, пленок, покрытий и в ряде других приложений. Механохимический керамический метод, в котором МС используется для получения нужных соединений, — лишь один из множества современных методов, пригодных для создания наноматериалов. Однако только механохимический метод в полной мере отвечает современным тенденциям и требованиям: этот подход обеспечивает возможность разработки сухих экологически чистых технологий, с относительно низкой стоимостью продуктов и минимальными затратами энергии.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 95-03-08068, 99-03-32733, 02-03-33330 и 06-03-32131), а также СО РАН, Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН и НАН Украины (проект № 95).

Литература

- Г.Хайнике. *Трибохимия*. Мир, Москва, 1987
- Е.Г.Аввакумов. *Механические методы активации химических процессов*. Наука, Новосибирск, 1986
- В.И.Молчанов, Т.С.Юсупов. *Физические и химические свойства дисперсных минералов*. Недра, Москва, 1981
- Е.С.Лаптева, Т.С.Юсупов, А.С.Бергер. *Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации*. Наука, Новосибирск, 1986
- В.Г.Кулебакин. *Применение механохимии в гидрометаллургических процессах*. Наука, Новосибирск, 1986
- К.Ткасова. *Mechanical Activation of Minerals*. Elsevier, Amsterdam, 1989
- P. Balaz. *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*. Elsevier, Amsterdam, 2000
- П.Ю.Бутягин. *Успехи химии*, **53**, 1769 (1984)
- Механохимический синтез в неорганической химии. (Под ред. Е.Г.Аввакумова). Наука, Новосибирск, 1991
- L. Lü, M. O. Lai. *Mechanical Alloying*. Kluwer Academic Publishers, Boston; Dordrecht; London, 1998
- Э.М.Гутман. *Механохимия и защита металлов от коррозии*. Металлургиздат, Москва, 1981
- П.Ю.Бутягин. *Успехи химии*, **63**, 1031 (1994)
- E. G. Avvakumov, M. Senna, N. V. Kosova. *Soft Mechanochemical Synthesis*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001
- P. G. McCormick, F. H. Froes. *JOM*, **11**, 61 (1998)
- Механохимия в технологии катализаторов. (Сборник статей). ИХТУ, Иваново, 1984
- В.В.Молчанов, Р.А.Буянов. *Успехи химии*, **69**, 476 (2000)
- В.В.Болдырев. *Успехи химии*, **75**, 203 (2006)
- В.В.Зырянов. *Неорг. матер.*, **34**, 1525 (1998)
- В.В.Зырянов. В кн. *Механохимический синтез в неорганической химии*. Наука, Новосибирск, 1991. С. 102
- В.В.Зырянов. Дис. д-ра хим. наук. ИХТМ СО РАН, Новосибирск, 2000
- А.Н.Стрелецкий, А.Б.Борунова, Н.П.Козина, В.И.Лапшин, П.Ф.Релушко. В кн. *Механохимический синтез в неорганической химии*. (Под ред. Е.Г.Аввакумова). Наука, Новосибирск, 1991. С. 66
- P. Lacorre, R. Retoux. *J. Solid State Chem.*, **132**, 443 (1997)
- C. Jovalekic, M. Zdujic, A. Radakovic, M. Mitric. *Mater. Lett.*, **24**, 365 (1995)
- R. Vitlov-Audino, F. J. Linkoln. *Mat. Res. Symp. Proc.*, **453**, 561 (1997)
- В.В.Молчанов, Л.М.Плясова, В.В.Гойдин, О.Б.Лапина, В.И.Зайковский. *Неорг. матер.*, **31**, 1225 (1995)
- V. V. Zyryanov. In *Advanced Ceramics*. Nova Publishers, New York, 2007 (in the press)
- V. V. Zyryanov. *Interceram.*, **52** (1), 22 (2003)
- H. Zoz, H. Ren. *Interceram.*, **49** (1), 2 (2000)
- В.В.Зырянов. *Неорг. матер.*, **41**, 450 (2005)
- Ю.Т.Павлюхин, Н.Г.Хайновский, А.И.Рыков, Я.Я.Медиков. В кн. *Механохимический синтез в неорганической химии*. (Под ред. Е.Г.Аввакумова). Наука, Новосибирск, 1991. С. 59
- T. Hungria, A. B. Hungria, A. Castro. *J. Solid State Chem.*, **177**, 1559 (2004)
- X. Guo, J. Qi, K. Sakurai. *Scr. Mater.*, **48**, 1185 (2003)
- А.с. СССР 975068; *Бюл. изобрет.*, (43), (1982)
- Е.Н.Жирнов. В кн. *Физико-химические исследования механически активированных веществ*. Наука, Новосибирск, 1975. С. 3
- А.С.Колосов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (2), 26 (1985)
- M. Abdellaoui, E. Gaffet. *J. Alloys Compd.*, **209**, 351 (1994)
- M. Abdellaoui, E. Gaffet. *Acta Metall. Mater.*, **43**, 1087 (1994)
- E. Gaffet, M. Abdellaoui, N. Malhroux-Gaffet. *Mater. Trans., JIM*, **36**, 198 (1994)
- B. S. Murty, M. Mohan Rao, S. Ranganathan. *Acta Metall. Mater.*, **43**, 2443 (1995)
- T. Rojac, M. Kosec, B. Malic, J. Holc. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 3711 (2006)
- F. Delogu, G. Mulas, M. Monagheddu, L. Schiffrini, G. Cocco. *Int. J. Non-Eq. Proc.*, **11**, 235 (1998)
- F. Delogu, L. Schiffrini, G. Cocco. *Philos. Mag. A*, **81**, 1917 (2001)
- F. Delogu, G. Mulas, L. Schiffrini, G. Cocco. *Mater. Sci. Eng. A*, **382**, 280 (2004)
- В.В.Зырянов, О.Б.Исакова. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **3**, 50 (1988)
- В.В.Зырянов. *Наука — производству*, **2**, 52 (2002)
- Yu. D. Kaminsky, V. V. Musatov. In *Book of Abstracts of International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies»*. Novosibirsk, Russia, 2001. P. 128
- А.с. СССР 101874 (1955); *Бюл. изобрет.*, (11), (1955)
- В.В.Зырянов. В кн. *Сборник докладов 5 Всесоюзного семинара «УДА-технология»*. Таллин, 1987. С. 31
- А.с. СССР 1375328; *Бюл. изобрет.*, (7), (1988)

50. А.А.Гусев. Дис. канд. хим. наук. ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 1993
51. Пат. 2065768 РФ (1996)
52. А.В.Зырянов, В.В.Зырянов. В кн. *Труды V Межотраслевой научно-технической конференции «Автоматизация и прогрессивные технологии»*. Т. 1. Новоуральск. 2007. С. 16
53. В.В.Зырянов, В.Ф.Сысоев, В.В.Болдырев. *Докл. АН СССР*, **300**, 162 (1988)
54. M.Magini, A.Iasonna. *Mater. Trans., JIM*, **36**, 123 (1995)
55. M.Magini, A.Iasonna, F.Padella. *Scr. Mater.*, **34**, 13 (1996)
56. B.K.Mishra. *KONA*, **13**, 151 (1995)
57. Q.-Q.Zhao, S.Yamada, G.Jimbo. *KONA*, **7**, 29 (1989)
58. S.D.Kaloshkin, E.V.Shelekhov, B.V.Jalnin. In *Abstracts of the 5th International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying INCOME-5*. Novosibirsk, Russia, 2006. P. 51
59. N.Burgio, A.Iasonna, M.Magini, S.Martelli, F.Padella. *Il Nuovo Cimento*, **13D**, 459 (1991)
60. Н.З.Ляхов, В.В.Болдырев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (5), 3 (1983)
61. F.Padella, E.Paradiso, N.Burgio, M.Magini, S.Martelli, W.Guo, A.Iasonna. *J. Less-Common Met.*, **175**, 79 (1991)
62. F.Delogu, M.Monagheddu, G.Mulas, L.Schiffini, G.Cocco. *J. Non-Cryst. Solids*, **232–234**, 383 (1998)
63. G.Mulas, L.Schiffini, G.Tanda, G.Cocco. *J. Alloys Compd.*, **404–406**, 343 (2005)
64. S.Garroni, F.Delogu, G.Mulas, G.Cocco. *Scr. Mater.*, **57** (10), 964 (2007)
65. F.Delogu, G.Cocco. *J. Alloys Compd.*, **436**, 233 (2007)
66. Ф.Х.Уракаев. *Изв. СОАН СССР. Сер. хим. наук*, (3), 5 (1978)
67. Ф.Х.Уракаев. *Трение и износ*, **1**, 1078 (1980)
68. V.V.Zyryanov. In *Proceedings of the 5th International Symposium TATARAMAN*. Vysoke Tatry, Slovakia, 1988. P. 107
69. Г.Р.Карагедов, Е.А.Коновалова, Н.З.Ляхов. *Сиб. хим. журн.*, **1**, 108 (1993)
70. Г.Р.Карагедов, Е.А.Коновалова, О.С.Грибков. *Неорг. матер.*, **27**, 326 (1991)
71. T.Tojo, Q.Zhang, F.Saito. *Powder Technol.*, **180**, 1 (2007)
72. О.А.Харламова, Р.Р.Митрофанова, В.Р.Исупов. In *Abstracts of the 5th International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying INCOME-5*. Novosibirsk, Russia, 2006. P. 140
73. E.G.Avvakumov, K.S.Paichadze. In *Abstracts of the 5th International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying INCOME-5*. Novosibirsk, Russia, 2006. P. 142
74. A.F.Fuentes, E.Rodriguez-Reyna, L.G.Martinez-Gonzalez, M.Maczka, J.Hanuza, U.Amador. In *Proceedings of the International Conference Solid State Ionics SSI-15*. Baden-Baden, 2005. P. 484
75. A.F.Fuentes, E.Rodriguez-Reyna, L.G.Martinez-Gonzalez, M.Maczka, J.Hanuza, U.Amador. *Solid State Ionics*, **177**, 1869 (2006)
76. S.Bersegian, A.Torosyan, V.Martirosyan. In *Abstracts of the 14th International Symposium on Metastable and Nano-Materials ISMANAM*. Ann-Arbor, USA, 2001. P. 66
77. Н.П.Юшкин. *Механические свойства минералов*. Наука, Ленинград, 1971
78. *Теплопроводность твердых тел. (Справочник)*. (Под ред. А.С.Охотина). Энергоатомиздат, Москва, 1984
79. В.В.Карасев, Н.А.Кротова, Б.В.Дерягин. *Докл. АН СССР*, **88**, 777 (1953)
80. П.Ю.Бутягин. В кн. *Механохимический синтез в неорганической химии*. (Под ред. Е.Г.Аввакумова). Наука, Новосибирск, 1991. С. 32
81. В.В.Зырянов. *Неорг. матер.*, **36**, 70 (2000)
82. В.В.Зырянов. *Неорг. матер.*, **41**, 201 (2005)
83. Н.М.Алексеев, И.Г.Горячева, М.Н.Добычин, А.И.Мелашенко, Г.Р.Транковская. *Докл. АН СССР*, **304**, 97 (1989)
84. *Физическая мезомеханика и компьютерное моделирование материалов. (Сборник)*. (Под ред. В.Е.Панина). Наука, Новосибирск, 1995
85. D.G.Evans, H.J.Hanley. *Phys. Today*, 26 (1984)
86. А.Н.Дремин, О.Н.Бреусов. *Успехи химии*, **37**, 898 (1968)
87. В.В.Бокхоннов, I.G.Konstanchuk, V.V.Boldyrev. *Mat. Res. Bull.*, **30**, 1277 (1995)
88. П.Ю.Бутягин. *Докл. АН СССР*, **331**, 311 (1993)
89. В.В.Зырянов, Ф.А.Лазыко. *Изв. СОАН СССР. Сер. хим. наук*, (2), 96 (1990)
90. J.Ricote, L.Pardo, A.Moure. *J. Eur. Cer. Soc.*, **21**, 1403 (2001)
91. V.V.Zyryanov, N.F.Uvarov, V.G.Kostrovskii, V.A.Sadykov, T.G.Kuznetsova, V.A.Rogov, V.I.Zaikovskii, Y.V.Frolova, G.M.Alikina, G.S.Litvak, E.B.Burgina, E.M.Moroz, S.Neophytides. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **755**, DD.6.27.1 (2003)
92. L.A.Isupova, S.V.Tsybulya, G.N.Kryukova, G.M.Alikina, N.N.Boldyreva, I.S.Yakovleva, V.P.Ivanov, V.A.Sadykov. *Solid State Ionics*, **141–142**, 417 (2001)
93. T.Hungria, A.Castro. *J. Alloys Compd.*, **436**, 266 (2007)
94. V.Šepelak, I.Bergmann, S.Indris, A.Feldhoff, P.Heitjans, K.D.Becker. In *Abstracts of the 14th International Symposium on Metastable and Nano-Materials ISMANAM*. Corfu, Greece, 2007. P. 123
95. В.В.Зырянов. *Неорг. матер.*, **37**, 1497 (2001)
96. V.V.Zyryanov, N.F.Uvarov, V.A.Sadykov. *Glass Phys. Chem.*, **33** (4), 394 (2007)
97. H.Yang, Y.Hu, X.Zhang, G.Qiu. *Mater. Lett.*, **58**, 387 (2004)
98. В.В.Зырянов. *Изв. СОАН СССР. Сер. хим. наук*, **6** (19), 9 (1988)
99. V.V.Zyryanov. In *Book of Abstracts of XXIV Congress AMPERE «Magnetic Resonance and Related Phenomena»*. Poznan, Poland, 1988. B-109
100. В.В.Зырянов. В кн. *Сборник докладов 5 Всесоюзного совещания «Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела»*. Черноголовка, 1990. С. 108
101. М.В.Власова, Н.Г.Каказей. *ЭПР в механически разрушенных твердых телах*. Наукова Думка, Киев, 1979
102. В.В.Зырянов, Н.З.Ляхов, В.В.Болдырев. *Докл. АН СССР*, **258**, 394 (1981)
103. Q.Zhang, F.Saito. *Powder Technol.*, **129**, 86 (2003)
104. V.Szabo, M.Bassir, J.E.Gallot, A.Van Neste, S.Kalyaguine. *Appl. Catal. B: Environ.*, **42**, 265 (2003)
105. В.В.Зырянов. *Изв. СОАН СССР. Сер. хим. наук*, (2), 101 (1990)
106. Е.Л.Гольдберг, В.Л.Шапкин. *Сиб. хим. журн.*, **6**, 120 (1991)
107. В.В.Зырянов. *Неорг. матер.*, **39**, 1347 (2003)
108. В.В.Зырянов, В.И.Смирнов, М.И.Ивановская. *Неорг. матер.*, **41**, 711 (2005)
109. В.В.Зырянов. *Неорг. матер.*, **33**, 1228 (1997)
110. В.В.Зырянов, В.Г.Костровский, В.А.Садыков, М.И.Ивановская. В кн. *Физико-химические процессы в неорганических материалах. Т. 2. (Доклады Международной конференции ФХП-9)*. Кемерово, Россия, 2004. С. 142
111. В.В.Зырянов, В.Г.Костровский, А.А.Иванова. В кн. *Труды Менделеевского съезда. Т. 1*. Казань, Россия, 2003. С. 449
112. С.В.Черепанова. Дис. канд физ.-мат. наук. ИК СО РАН, Новосибирск, 2000
113. С.В.Цыбуля. Дис. д-ра физ.-мат. наук. ИК СО РАН, Новосибирск, 2004
114. J.Xue, D.Wan, J.Wang. *Mater. Lett.*, **39**, 364 (1999)
115. Пат. 9801566-2 Сингапур (1998)
116. В.В.Зырянов. *Неорг. матер.*, **35**, 935 (1999)
117. В.В.Зырянов, Т.В.Коростелева. *Изв. СОАН СССР. Сер. хим. наук*, (2), 87 (1989)
118. Т.А.Асланян, А.П.Леванюк. *Физика тв. тела*, **20**, 3336 (1978)
119. S.Esmaeilzade, S.Lundgren, U.Halenius, J.Grins. *J. Solid State Chem.*, **156**, 168 (2001)
120. J.Xue, D.Wan, S.-E.Lee, J.Wang. *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1687 (1999)
121. L.B.Kong, J.Ma, W.Zhu, O.K.Tan. *Mater. Lett.*, **49**, 96 (2001)
122. L.B.Kong, J.Ma, H.T.Huang, W.Zhu, O.K.Tan. *Mater. Lett.*, **50**, 129 (2001)
123. L.B.Kong, J.Ma, R.F.Zhang, W.Zhu, O.K.Tan. *Mater. Lett.*, **55**, 370 (2002)
124. J.Wang, J.M.Xue, D.M.Wan, B.K.Gan. *J. Solid State Chem.*, **154**, 321 (2000)
125. Z.Brancovic, G.Brancovic, C.Jovalekic, Y.Maniette, M.Cilense, J.A.Varela. *Mater. Sci. Eng. A*, **345** (1–2), 243 (2003)

126. Z.Brankovic, G.Brankovic, J.A.Varela. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 1945 (2004)
127. J.M.Xue, J.Wang, T.Weiseng. *J. Alloys Compd.*, **308**, 139 (2000)
128. J.Wang, J.Xue, D.Wan, W.Ng. *Solid State Ionics*, **124**, 271 (1999)
129. L.B.Kong, J.Ma, W.Zhu, O.K.Tan. *Mater. Res. Bull.*, **37**, 23 (2002)
130. L.B.Kong, J.Ma, W.Zhu, O.K.Tan. *J. Alloys Compd.*, **336**, 242 (2002)
131. L.B.Kong, J.Ma, W.Zhu, O.K.Tan. *Mater. Res. Bull.*, **37**, 459 (2002)
132. M.Alguero, C.Aleman, B.Jimenez, J.Holc, M.Kosec, L.Pardo. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 937 (2004)
133. M.Alguera, A.Moure, L.Pardo, J.Holc, M.Kosec. *Acta Mater.*, **54**, 501 (2006)
134. K.R.Han, J.W.Jeong, C.-S.Kim, Y.-S.Kwon. *Mater. Lett.*, **60**, 3596 (2006)
135. В.В.Зырянов. *Неорг. матер.*, **42**, 94 (2006)
136. D.M.Wan, J.M.Xue, J.Wang. *Acta Mater.*, **47**, 2283 (1999)
137. A.S.Khim, J.Wang, J.Xue. *J. Alloys Compd.*, **311**, 181 (2000)
138. A.S.Khim, J.Wang, J.Xue. *Solid State Ionics*, **127**, 285 (2000)
139. L.B.Kong, J.Ma, H.Huang, R.F.Zhang. *Mater. Res. Bull.*, **37**, 1085 (2002)
140. S.Yun, X.Wang. *Mater. Chem. Phys.*, **98**, 62 (2006)
141. L.Zhang, Z.Xu, L.Cao, X.Yao. *Mater. Lett.*, **61**, 1130 (2007)
142. A.S.Khim, J.M.Xue, J.Wang. *J. Alloys Compd.*, **343**, 156 (2002)
143. L.B.Kong, J.Ma, W.Zhu, O.K.Tan. *Mater. Res. Bull.*, **36**, 1675 (2001)
144. L.B.Kong, J.Ma, W.Zhu, O.K.Tan. *J. Alloys Compd.*, **322**, 290 (2001)
145. K.H.Yoon, H.S.Park, J.Y.Cho, E.S.Kim. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 2579 (2003)
146. J.R.R.Siqueira, A.Z.Simoes, B.D.Stojanovic, C.O.Paiva-Santos, L.P.S.Santos, E.Longo, J.A.Varela. *Ceram. Intern.*, **33**, 937 (2007)
147. M.Senna. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 1977 (2005)
148. М.Ю.Бальшин. *Порошковое материаловедение*. Металлургиздат, Москва, 1948
149. В.Ф.Сысоев, В.В.Зырянов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (4), 24 (1988)
150. В.Ф.Сысоев, В.В.Зырянов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (4), 27 (1988)
151. В.Ф.Сысоев, В.В.Зырянов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (3), 69 (1989)
152. В.Ф.Сысоев, В.В.Зырянов, Б.Б.Бохонов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (4), 133 (1989)
153. В.В.Зырянов. *Конструкции из композиционных материалов*, **3**, 3 (2001)
154. В.В.Зырянов. *Конструкции из композиционных материалов*, **1**, 32 (2007)
155. V.V.Zyryanov. *Sci. Sintering*, **37**, 77 (2005)
156. Г.А.Смоленский. В кн. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. Наука, Ленинград, 1971
157. В.А.Исупов. *Физика тв. тела*, **45**, 1056 (2003)
158. Е.Д.Политова, В.В.Иванова, Г.М.Калева, А.В.Мосунов, С.Г.Прутченко, С.Ю.Стефанович, А.Г.Сегалла, А.Л.Холкин, В.В.Шварцман. *Неорг. матер.*, **40**, 1137 (2004)
159. X.S.Gao, J.M.Xue, J.Wang. In *Abstracts of 4th International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying INCOME*. Braunschweig, Germany, 2003. P. 61
160. K.Uchino. *Solid State Ionics*, **108**, 43 (1988)
161. В.В.Зырянов. *Неорг. матер.*, **42**, 755 (2006)
162. В.В.Зырянов. *Журн. структ. химии*, **45**, 480 (2004)
163. A.M.Glushenkov, Y.Chen. In *Abstracts of 5th International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying INCOME*. Novosibirsk, 2006. P. 47
164. N.J.Welham. *J. Mater. Res.*, **13**, 1607 (1998)
165. G.Brancovic, V.Vukotic, Z.Brancovic, J.A.Varela. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 729 (2007)
166. B.D.Stojanovic, C.O.Simoes, C.O.Paiva-Santos, C.Jovalekic, V.V.Mitic, J.A.Varela. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 1985 (2005)
167. T.Hungria, M.Alguero, A.B.Hungria. *Chem. Mater.*, **14**, 6205 (2005)
168. T.Rojac, M.Kosec, B.Malic, J.Holc. *Mater. Res. Bull.*, **40**, 341 (2005)
169. B.Stojanovic. *J. Mater. Proc. Technol.*, **143–144**, 78 (2003)
170. S.Kaliaguine, A.Van Neste, V.Szabo, J.E.Gallot, M.Bassir, R.Muzychuk. *Appl. Catal. A: General*, **209**, 345 (2001)
171. N.Tien-Thao, H.Alamdari, M.H.Zahedi-Niaki, S.Kaliaguine. *Appl. Catal. A: General*, **311**, 204 (2006)
172. T.Ito, O.Zhang, F.Saito. *Powder Technol.*, **143–144**, 170 (2004)
173. O.Zhang, F.Saito. *J. Alloys Compd.*, **297**, 99 (2000)
174. O.Zhang, T.Nakagawa, F.Saito. *J. Alloys Compd.*, **308**, 121 (2000)
175. L.A.Isupova, G.M.Alikina, S.V.Tsybulya, N.N.Boldyreva, G.N.Kryukova, I.S.Yakovleva, V.P.Isupov, V.A.Sadykov. *Int. J. Inorg. Mater.*, **3**, 559 (2001)
176. O.Zhang, J.Lu, F.Saito. *Powder Technol.*, **122**, 145 (2002)
177. A.L.Shaula, R.O.Fuentes, F.M.Figueiredo, V.V.Kharton, F.M.B.Marques, J.R.Frade. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 2613 (2005)
178. E.Gomes, M.R.Souares, F.M.Figueiredo, F.M.B.Marques. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 2599 (2005)
179. Е.Г.Аввакумов, А.И.Рыков, Ю.Т.Павлюхин. *Неорг. матер.*, **26**, 1712 (1990)
180. В.В.Зырянов, Н.Ф.Уваров, В.А.Садыхов, Г.М.Аликина, Л.С.Ивашкевич, М.И.Ивановская, С.Неофитидес. *Журн. структ. химии*, **45** (приложение), 128 (2004)
181. V.A.Sadykov, N.N.Bulgakov, V.S.Muzykantov, T.G.Kuznetsova, G.M.Alikina, A.I.Lukashevich, Yu.V.Potapova, V.A.Rogov, E.V.Burgina, V.I.Zaikovskii, E.M.Moroz, G.S.Litvak, I.S.Yakovleva, L.A.Isupova, V.V.Zyryanov, E.Kemnitz, S.Neophytides. In *Mixed Ionic Electronic Conducting Perovskites for Advanced Energy Systems*. (Eds N.Orlovskaya, N.Browning). Kluwer Academic Publishers, Boston; Dordrecht; London, 2004. P. 49
182. V.V.Zyryanov, N.F.Uvarov, V.A.Sadykov, Y.V.Frolova, G.M.Alikina, A.I.Lukashevich, M.I.Ivanovskaya, J.M.Criado, S.Neophytides. *Catal. Today*, **104**, 114 (2005)
183. V.V.Zyryanov, V.A.Sadykov, N.F.Uvarov, G.M.Alikina, A.I.Lukashevich, S.Neophytides, J.M.Criado. *Solid State Ionics*, **176**, 2813 (2005)
184. V.V.Zyryanov, V.A.Sadykov. *Desalination*, **199**, 299 (2006)
185. V.V.Zyryanov, N.F.Uvarov, V.A.Sadykov, G.M.Alikina, A.I.Lukashevich, M.I.Ivanovskaya, S.Neophytides. In *Proceedings of the X APAM Seminar «Nanoscience and Nanotechnology»*. Novosibirsk, 2003. P. 173
186. WO PCT 90/07012
187. T.Takahashi, T.Esaka, H.Iwahara. *J. Solid State Chem.*, **16**, 317 (1976)
188. В.В.Зырянов. *Неорг. матер.*, **40**, 835 (2004)
189. В.В.Зырянов. *Неорг. матер.*, **37**, 1336 (2001)
190. В.В.Зырянов, В.Г.Пономарева, Г.В.Лаврова. *Неорг. матер.*, **42**, 464 (2006)
191. S.Zhang, J.Ma, L.B.Kong, Z.Q.Zeng, P.Hing, J.A.Kilner. *Mater. Sci. Eng. B*, **103**, 177 (2003)
192. J.Z.Jiang, F.W.Poulsen, S.Morup. *J. Mater. Res.*, **14**, 1343 (1999)
193. В.В.Зырянов. В кн. *Сборник тезисов докладов II Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО-2007*. Новосибирск, 2007. С. 332
194. G.Garcia-Martinez, L.G.Martinez-Gonzalez, J.I.Escalante-Garcia, A.F.Fuentes. *Powder Technol.*, **152**, 72 (2005)
195. A.F.Fuentes, K.Boulahya, M.Maczka, J.Hanuza, U.Amador. *Solid State Sci.*, **7**, 343 (2005)
196. K.J.Moreno, M.A.Guevara-Liceaga, A.F.Fuentes, J.Garcia-Barriocanal, C.León, J.Santamaria. *J. Solid State Chem.*, **179**, 928 (2006)
197. K.J.Moreno, A.F.Fuentes, J.Garcia-Barriocanal, C.León, J.Santamaria. *J. Solid State Chem.*, **179**, 323 (2006)
198. K.J.Moreno, A.F.Fuentes, M.Maczka, J.Hanuza, U.Amador. *J. Solid State Chem.*, **179**, 3805 (2006)
199. K.J.Moreno, R.Silva Rodrigo, A.F.Fuentes. *J. Alloys Compd.*, **390**, 230 (2005)
200. M.C.Fuentes, J.M.Porto Lopez. *Ceram. Int.*, **30**, 2137 (2004)
201. J.P.Hos, P.G.McCormick. *Scr. Mater.*, **48**, 85 (2003)

202. Н.В.Первухина, С.А.Магарилл, С.В.Борисов, Г.В.Романенко, Н.А.Пальчик. *Успехи химии*, **68**, 683 (1999)
203. V.V.Zyryanov. In *Abstracts of the International Conference Rapidly Quenched and Metastable Materials RQ11*. Oxford, UK, 2002. P. 181
204. V.V.Zyryanov. In *Proceedings of the International Congress «Materiaux-2002»*. Tour, France, 2002. CM-01 – 007
205. D.Poleti, L.Karanovic, M.Zdujic, C.Jovalekic, Z.Brancovic. *Solid State Sci.*, **6**, 239 (2004)
206. D.C.Craig, N.S.Stephenson. *J. Solid State Chem.*, **15**, 1 (1975)
207. С.А.Радаев, В.И.Симонов. *Кристаллография*, **37**, 914 (1992)
208. J.Gopalakrishnan. *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **96**, 449 (1986)
209. M.Menzel, V.Sepelak, K.D.Becker. *Solid State Ionics*, **141–142**, 663 (2001)
210. N.Lefelshil, S.Nadiv, I.J.Lin, Y.Zimmels. *Powder Technol.*, **20**, 211 (1978)
211. W.Kim, F.Saito. *Powder Technol.*, **114**, 12 (2001)
212. V.Šepelak, U.Steinike, D.-C.Uecker, R.Trettin, S.Wißmann, K.D.Becker. *Solid State Ionics*, **101–103** (2), 1343 (1997)
213. V.Šepelak, U.Steinike, D.-C.Uecker, S.Wißmann, K.D.Becker. *J. Solid State Chem.*, **135**, 52 (1998)
214. V.Šepelak, S.Wissmann, K.D.Becker. *J. Magn. Magn. Mater.*, **203**, 135 (1999)
215. V.Šepelak, U.Steinike, D.-C.Uecker, N.Stevulova, K.Tkacheva. *Химия в интересах устойчивого развития*, **6**, 183 (1998)
216. L.Yu, J.Zhang, Y.Liu, C.Jing, S.Cao. *J. Magn. Magn. Mater.*, **288**, 54 (2005)
217. V.Šepelak, M.Menzel, I.Bergmann, M.Wiebecke, F.Krumeich, K.D.Becker. *J. Magn. Magn. Mater.*, **272–276**, 1616 (2004)
218. E.Manova, T.Tsoncheva, D.Paneva, I.Mitov, K.Tenchev, L.Petrov. *Appl. Catal. A: General*, **277**, 119 (2004)
219. J.Bergmann, V.Šepelak, K.D.Becker. In *Proceedings of the International Conference Solid State Ionics SSI-15*. Baden-Baden, 2005. P. 483
220. J.Bergmann, V.Šepelak, K.D.Becker. *Solid State Ionics*, **177**, 1865 (2006)
221. V.Šepelak, I.Bergmann, D.Menzel, A.Feldhoff, P.Heitjans, F.J.Litterst, K.D.Becker. *J. Magn. Magn. Mater.*, **316**, e764 (2007)
222. P.M.Botta, P.G.Bercoff, E.F.Aglietti, H.R.Bertorello, J.M.Porto López. *Ceram. Int.*, **32**, 857 (2006)
223. N.V.Kosova, N.F.Uvarov, E.T.Devyatkina, E.G.Avvakumov. *Solid State Ionics*, **135**, 107 (2000)
224. N.V.Kosova, E.T.Devyatkina. *Solid State Ionics*, **172**, 181 (2004)
225. Y.Tanaka, Q.Zhang, F.Saito. *Powder Technol.*, **132**, 74 (2003)
226. А.И.Рыков. Дис. канд. физ.-мат. наук. ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 1989
227. G.F.Goya, H.R.Rechenberg, J.Z.Jiang. *J. Magn. Magn. Mater.*, **218**, 221 (2000)
228. N.V.Kosova, V.F.Anufrienko, T.V.Larina, A.Rougier, L.Aymard, J.M.Tarascon. *J. Solid State Chem.*, **165**, 56 (2002)
229. M.N.Obrovac, O.Mao, J.R.Dahn. *Solid State Ionics*, **12**, 9 (1998)
230. Н.В.Косова, Е.Т.Девяткина, Е.Г.Аввакумов, И.Г.Гайнутдинов, Ф.Ю.Рогачев, Ю.Т.Павлюхин, Л.А.Исупова, В.А.Садыков. *Неорг. матер.*, **34**, 478 (1998)
231. V.V.Zyryanov, K.S.Paichadze. In *Abstracts of Asian Symposium Advanced Materials ASAM*. Vladivostok, 2007. P. 2
232. В.Г.Осипян, Л.М.Савченко, Е.Г.Аввакумов, Н.Ф.Уваров. В кн. *Механохимический синтез в неорганической химии*. (Под ред. Е.Г.Аввакумова). Наука, Новосибирск, 1991. С. 83
233. J.Ricote, L.Pardo, A.Castro, P.Millan. *J. Solid State Chem.*, **160**, 54 (2001)
234. K.M.F.Joy, T.K.J.Arun, N.V.Jaya, A.Castro. *Physica E*, **23**, 188 (2004)
235. В.В.Зырянов. *Журн. структ. химии*, **45**, 1052 (2004)
236. В.В.Зырянов, Н.Ф.Уваров. *Неорг. матер.*, **41**, 341 (2005)
237. L.B.Kong, J.Ma, W.Zhu, O.K.Tan. *Mater. Lett.*, **51**, 108 (2001)
238. M.Zdujic, D.Poleti, Č.Jovalekić, L.Karanović. *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 3058 (2006)
239. B.D.Stojanovic, A.Z.Simoes, C.O.Paiva-Santos, C.Quinelato, E.Longo, J.A.Varela. *Ceram. Intern.*, **32**, 707 (2006)
240. B.D.Stojanovic, C.O.Paiva-Santos, C.Jovalekic, A.Z.Simoes, F.M.Filho, Z.Lazarevic, J.A.Varela. *Materials Chemistry and Physics*, **96**, 471 (2006)
241. M.H.Sim, J.M.Xue, J.Wang. *Mater. Lett.*, **58**, 2032 (2004)
242. A.Moure, C.Aleman, L.Pardo. *J. Eur. Cer. Soc.*, **24**, 1687 (2004)
243. C.L.Chew, A.Srinivas, T.Shiritharan, F.Y.C.Boey. *Scri. Mater.*, **53**, 1197 (2005)
244. N.V.Kosova, S.V.Vosel, V.F.Anufrienko, N.T.Vasenina, E.T.Devyatkina. *J. Solid State Chem.*, **160**, 444 (2001)
245. В.В.Зырянов, А.А.Гусев. *Неорг. матер.*, **37**, 323 (2001)
246. T.Tojo, Q.W.Zhang, F.Saito. *Химия в интересах устойчивого развития*, **15**, 243 (2007)
247. T.Tojo, Q.Zhang, F.Saito. *J. Solid State Chem.*, **179**, 433 (2006)
248. T.Tojo, Q.Zhang, F.Saito. *J. Alloys Compd.*, **427**, 219 (2007)
249. В.В.Зырянов, О.Б.Лапина. *Неорг. матер.*, **37**, 331 (2001)
250. В.В.Молчанов, Г.М.Максимов, Л.М.Плясова. *Неорг. матер.*, **29**, 555 (1993)
251. О.В.Лапина, А.А.Шубин, А.В.Носов. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7599 (1999)
252. M.Khachane, A.Moure, M.Elaatmani, A.Zegzouti, M.Daoud, A.Castro. *Mater. Res. Bull.*, **41**, 1798 (2006)
253. C.Kosanović, N.Stubičar, N.Tomašić, V.Bermanec, M.Stubičar. *J. Alloys Compd.*, **389**, 306 (2005)
254. S.Nakayama, M.Sakamoto. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 1413 (1998)
255. G.Tzvetkov, N.Minkova. *Solid State Ionics*, **111**, 241 (1999)
256. E.Rodriguez-Reyna, A.Fuentes, M.Maczka, J.Hanuza, K.Boulahya, U.Amador. *J. Solid State Chem.*, **179**, 522 (2006)
257. E.Rodriguez-Reina, A.F.Fuentes, M.Maczka, J.Hanuza, K.Boulahya, U.Amador. *Solid State Sci.*, **8**, 168 (2006)
258. М.В.Чайкина. В кн. *Механохимический синтез в неорганической химии*. (Под ред. Е.Г.Аввакумова). Наука, Новосибирск, 1991. С. 226
259. М.В.Чайкина. *Химия в интересах устойчивого развития*, **6**, 141 (1998)
260. H.G.Zhang, Q.Zhu, Z.H.Xie. *Mater. Res. Bull.*, **40**, 1326 (2005)
261. C.Mochales, H.E.Briak-Ben Abdeslam, M.P.Ginebra, A.Terol, J.A.Planell, P.Boudeville. *Biomaterials*, **25**, 1151 (2004)
262. H.Onoda, N.Sugino, K.Kojima, H.Nariai. *Mater. Chem. Phys.*, **82**, 831 (2003)
263. A.Obut, I.Girgin, P.Balaz. In *Proceedings of XXIII International Mineral Processing Congress*. (Eds G.Onal, N.Acarcan, M.S.Celik, F.Arslan, G.Atesok, A.Guney, A.A.Sirkeci, A.E.Yuce, K.T.Perek). Turkey, 2006. P. 1094
264. M.Zunić, Z.Brancović, S.Bernik, M.S.Gões, G.Brancović. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 3897 (2007)
265. L.C.Damonte, V.Donderis, J.Orozco, M.A.Hernandez-Fenollosa. In *Book of Abstracts of the 14th International Symposium on Metastable and Nano-Materials ISMANAM*. Corfu, 2007. P. 169
266. V.V.Zyryanov, V.A.Sadykov, M.I.Ivanovskaya, J.M.Criado, S.Neophytides. *Sci. Sintering*, **37**, 45 (2005)
267. K.Wieczorek-Ciurawa, D.Oleszak, K.Kamrat. *J. Alloys Compd.*, **434–435**, 51 (2007)
268. K.Wieczorek-Ciurawa, D.Oleszak, K.Kamrat. *Химия в интересах устойчивого развития*, **15**, 255 (2007)
269. B.S.Murty. In *Book of Abstracts of the 14th International Symposium on Metastable and Nano-Materials ISMANAM*. Corfu, 2007. P. 70
270. M.Khodaei, M.H.Enayati, F.Karimzade. In *Book of Abstracts of the 14th International Symposium on Metastable and Nano-Materials ISMANAM*. Corfu, 2007. P. 70
271. M.Sugamata, K.Shiina, M.Kubota, J.Kaneko. In *Book of Abstracts of the 14th International Symposium on Metastable and Nano-Materials ISMANAM*. Corfu, 2007. P. 141
272. A.A.Novakova, T.Yu.Kiseleva, V.B.Potapkin, T.F.Grigorieva, A.P.Barinova, A.N.Falkova, N.Z.Lyakhov. In *Book of Abstracts of the 14th International Symposium on Metastable and Nano-Materials ISMANAM*. Corfu, 2007. P. 179
273. N.Travitzky, P.Kumar, K.H.Sandhage, R.Janssen, N.Claussen. *Mater. Sci. Engin. A*, **344**, 245 (2003)
274. С.Ф.Тихов. Дис. д-ра хим. наук. ИК СО РАН, Новосибирск, 2006

275. С.Ф.Тихов, В.Е.Романенков, В.А.Садыков, В.Н.Пармон, А.И.Ратько. *Пористые композиты на основе оксид-алюминиевых керметов (синтез и свойства)*. Изд-во СО РАН, филиал «ГЕО», Новосибирск, 2004
276. R.Schulz, M.Blouin, S.H.Yip, J.Huot, S.Boily, L.Rou  , T.Baazi, P.Caron, D.Guay. *Mater. Sci. Eng. A*, **226–228**, 915 (1997)
277. P.Patel, S.Roy, I.L.Seok Kim, P.N.Kumta. *Mater. Sci. Eng. B*, **111**, 237 (2004)

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF COMPLEX OXIDES

V.V.Zyryanov

Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

18, Ul. Kutateladze, 630128 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)332–2847

Devices used to carry out mechanochemical transformations are described. The key views of the threshold mechanism of ultrafast mechanochemical synthesis in oxide systems with oxide melting points up to 3000 K in energy intensive mills are presented. Data on structural studies of complex oxides obtained by mechanochemical synthesis are analysed. The specific structural features of metastable complex oxides including high structure disorder, high vacancy concentration and inhomogeneous chemical composition are distinguished. It is shown that these features are responsible for the unusual properties of mechanochemically produced nanopowders. It is noted that currently mechanochemical synthesis is becoming a competitive method for the preparation of oxides and nanomaterials

Bibliography — 277 references.

Received 2nd April 2007