

НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ: НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ И НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

А.В. Шевельков, заведующий лабораторией

Направленного неорганического синтеза

кафедра Неорганической химии, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: shev@inorg.chem.msu.ru

В настоящей работе дан краткий обзор некоторых перспективных методов синтеза, успешно применяемых в последние годы в неорганической химии. Основное внимание уделено искровому плазменному спеканию, синтезу в металлическом флюсе, синтезу наночастиц и кластеров в ионных жидкостях. Также кратко обсуждаются некоторые другие подходы к неорганическому синтезу, применение которых перспективно в ближайшем будущем.

This paper briefly reviews some perspective methods of synthesis successfully used in recent years in inorganic chemistry. Emphasis is placed on spark plasma sintering, synthesis in flux metal and synthesis of nanoparticles and clusters in ionic liquids. Besides, the paper briefly discusses some other approaches to inorganic synthesis, the use of which is perspective in the near future.

Ключевые слова: неорганический синтез, искровое плазменное спекание, расплав, наночастицы, ионные жидкости.

Key words: inorganic synthesis, spark plasma sintering, melt, nanoparticles, ionic liquids.

Синтетические подходы в неорганической химии различны для двух областей – координационной химии и химии твердого тела. Так сложилась история развития неорганической химии, которая в начале XX века отделила координационную химию от химии элементов, а последнюю со временем превратила преимущественно в то, что мы сегодня называем химией твердого тела. Долгие годы химия твердого тела оперировала практически единственным методом синтеза, который в англоязычной литературе получил название «shake'n'bake», что удивительно точно отражает процедуру: совместное измельчение компонентов с последующим отжигом при повышенной температуре. С небольшими вариациями, включающими вакуумирование, использование инертной атмосферы или повышенного давления, этот метод главенствовал на протяжении без малого целого века. Параллельно ему в координационной химии безраздельно царил растворный метод, несмотря на то, что различные ответвления, такие, как синтез в инертной атмосфере и неполярном растворителе, делали его весьма продуктивным. Некоторое разнообразие в синтетические процедуры вносили методы выращивания кристаллов.

Новые направления, возникшие одно за другим в конце XX века, связаны с развитием методов, позволяющих синтезировать вещества специфических классов. К таковым относятся соединения с чрезвычайно высокой окислительной или восстановительной активностью и, в целом, имеющие по ряду причин очень низкую термическую и химическую стойкость. Кроме того, существуют соединения, синтез которых трудно осуществить, поскольку их точный состав невозможно заранее предсказать. Это обусловлено отсутствием разработанных путей определения взаимосвязи между составом и структурой, что, в свою очередь, происходит из-за

неразвитости подходов к описанию химической связи в таких соединениях. К ним относятся многие интерметаллические соединения, пожалуй, за исключением тех, которые описываются в рамках модели Цинтля.

В настоящей работе дан краткий обзор некоторых перспективных методов синтеза, успешно применяемых в последние годы в неорганической химии. Основное внимание уделено искровому плазменному спеканию, синтезу в металлическом флюсе, синтезу наночастиц и кластеров в ионных жидкостях. Кратко обсуждаются также некоторые иные подходы к неорганическому синтезу, применение которых перспективно в ближайшем будущем.

1. Искровое плазменное спекание

В последние годы широкое применение находит новый синтетический метод – искровое плазменное спекание (ИПС, от английского термина spark plasma sintering – SPS). Он основан на одновременном приложении к реакционной смеси давления и импульсов постоянного электрического тока (рис. 1). При этом рабочая камера, как правило, заполнена инертным газом – аргоном или гелием, а диапазон допустимых значений температуры и давления определяется только совокупностью природы материала камеры и реагирующих веществ. Обычно графитовые пресс-формы используют, когда требуются высокие температуры, до 1300 К, тогда как карбид вольфрама или нержавеющей сталь при более низких температурах имеют преимущество, поскольку выдерживают очень высокие давления.

В основе метода ИПС лежит образование искровой плазмы между частицами при прохождении импульса тока высокой энергии, в результате чего возникает мгновенный локальный разогрев, приводящий к быстрому взаимодейст-

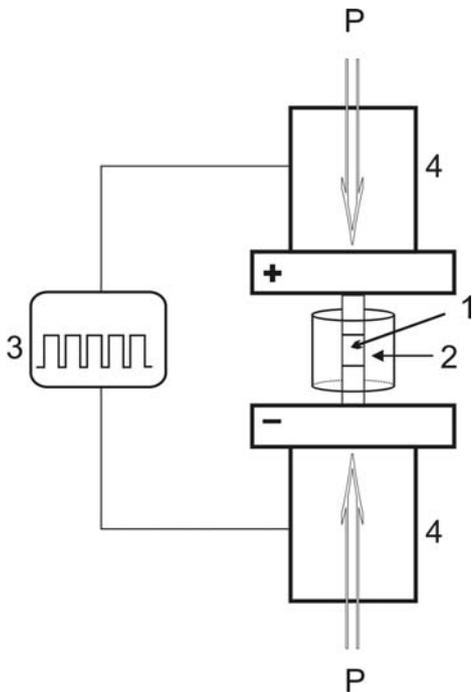


Рис. 1. Схема установки ИПС.
1 – образец; 2 – контейнер; 3 – источник импульсов постоянного тока; 4 – пресс.

вию частиц в точках контакта с образованием перемычек между отдельными зернами. Метод позволяет проводить синтез соединений при значительно меньших температурах и за гораздо меньшее время по сравнению со стандартным твердотельным синтезом или синтезом при приложении давления [1]. Он позволяет также контролировать пористость веществ и получать компактные образцы соединений, обычное прессование которых практически неосуществимо. Наконец, с помощью этого метода возможно получение новых химических соединений, имеющих невысокую термическую устойчивость.

Механизм ИПС достоверно неизвестен. Существуют даже сомнения относительно возникновения мгновенной плазмы между частицами, в частности, в работах, проведенных группой Мукреджи [2], существование плазмы не наблюдалось ни атомной эмиссионной спектроскопией, ни в сверхбыстрых измерениях электрического напряжения. Тем не менее, метод ИПС успешно применяется не только для получения образцов, но и для исследования кинетики диффузии в твердых телах [3].

Метод ИПС часто используют для резкого уменьшения времени отжига, в частности, во избежание агломерации частиц. В литературе описаны примеры пятисоткратного сокращения времени синтеза в результате применения ИПС для получения материалов электрода для литий-ионных батарей [4]. Установлено, что в диапазоне температур 300 – 500°C и давлений 6 – 30 МПа образование $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ происходит максимум за 9 мин, причем размер частиц не превышает 20 мкм, а электрохимические харак-

теристики несколько превосходят достигаемые для керамических образцов, полученных стандартным твердотельным синтезом. Аналогично, химические и механические свойства MoSi_2 , полученного при 1300°C и 30 МПа в течение 10 мин, не отличаются от свойств образцов, приготовленных путем плавления (2030°C) и последующего длительного отжига в вакуумированных ампулах [5].

ИПС широко применяют при получении термоэлектрических материалов. Термоэлектрическая эффективность вещества прямо пропорциональна его электропроводности, которая в реальном материале зачастую уменьшается из-за сопротивления межзеренных границ. Метод ИПС позволяет получать компактные образцы термоэлектрических материалов, лишённые таких недостатков. Обычно этот метод используется при получении оксидных термоэлектрических материалов, среди которых наибольший интерес вызывают различные сложные оксиды кобальта со слоистой структурой. Допированный иттрием оксид $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, полученный методом ИПС, демонстрирует величину термоэлектрической добротности $ZT=0.22$ при 930 К, что на 10% выше, чем для образца, полученного керамическим синтезом [6]. Термоэлектрические материалы, для получения которых применяют метод ИПС, не ограничиваются оксидами. Необходимо отметить, что в большинстве случаев ИПС применяют для компактирования заранее синтезированных образцов. Например, смешанный халькогенид индия $\text{In}_4(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$ синтезировали путем закаливания расплава с последующим низкотемпературным отжигом. Затем перетертые поликристаллические порошки компактировали при 400°C и 40 МПа в течение 10 мин, что позволило получить керамику, демонстрирующую 93% от теоретической плотности [7]. В схожей манере термоэлектрические клатраты в системе Si–P–Te синтезировали по стандартной ампульной методике, а затем компактировали для проведения термоэлектрических измерений в диапазоне температур от 300 до 850°C. В данном случае применение ИПС дополнительно обосновывалось невозможностью компактирования образцов другими методами, включая горячее прессование в атмосфере инертного газа [8]. Наиболее значительное увеличение ZT в результате применения ИПС описано для $\text{MnSi}_{1.75}$ [9]. Показано, что полученные при 900°C в течение 4 мин образцы имеют высокую плотность – до 96% от теоретической – и состоят из частиц размером от 2 до 5 мкм. Они характеризуются одновременным увеличением электропроводности и снижением теплопроводности по сравнению с $\text{MnSi}_{1.75}$, полученным твердофазным синтезом. В результате наблюдается двукратное увеличение добротности до

ZT=0.62 по сравнению со стандартным образцом того же химического состава [9].

Необычное применение метода ИПС описано в работе Омори [10], в которой предложен низкотемпературный метод получения гидроксипатита из гидрофосфата и гидроксида кальция. Показано, что при приложении давления в 600 МПа реакция образования гидроксипатита начинается при 300°C, тогда как при 600°C процесс протекает полностью за 10 мин. Установлено, что понижение давления требует повышения температуры для достижения 100%-ного выхода целевого продукта за то же время. Так, при давлении 20 МПа необходимо проводить процесс ИПС при 1150°C. Интересно, что наблюдается линейная зависимость между температурой и давлением. Размер частиц при фиксировании времени процесса не изменяется.

Зачастую метод ИПС комбинируют с другими синтетическими подходами. Например, допированный европием алюмосиликат бария $BaAl_2Si_2O_8:Eu$ синтезировали с использованием самораспространяющегося горения для получения частиц диаметром порядка 400 нм с узким распределением по размеру, после чего с применением ИПС получали плотную керамику, пригодную для использования в качестве рабочего вещества триболоминесцентного сенсора [11]. В работе [12] авторы провели подробное исследование результатов применения ИПС к титанату бария, полученному разными способами – золь-гель, оксалатным, цитратным и метанольным. В результате им удалось разработать методику, позволяющую контролировать микроструктуру и пористость продукта. В частности, было показано, что ИПС-обработка образца, предварительно полученного оксалатным методом, позволяет получать керамику с размером зерна порядка одного нанометра.

Наиболее необычную комбинацию методов, основанных на использовании плазмы, применяли для получения поликристаллического гидрида гадолиния GdH_2 [13]. На первой стадии металлический гадолиний индуктивно испаряли с охлаждаемого водой медного анода в камеру, наполненную смесью аргона и водорода. Полученный поликристаллический порошок затем собирали и компактировали с помощью ИПС. Анализ продукта показал, что он представляет собой фазово чистый GdH_2 со средним размером частиц 35 нм.

Применение высоких температур и давления ограничены только возможностями аппаратуры, в частности, материалом пресс-формы. Например, для получения нанокристаллических частиц нитридокарбида бора аморфный прекурсор – BC_2N – подвергали ИПС в диапазоне температур 1200–1900°C и давлении 30 МПа, и получали однофазный нанокристаллический образец с диаметром частиц не более 50 нм.

Выявлено, что дальнейшее повышение температуры приводит к разложению тройного соединения с образованием гексагонального VN в качестве одного из продуктов [14].

В последние годы метод ИПС стали применять для синтеза композитных материалов. Например, в работе [15] описано получение композитного материала, состоящего из углеродных нанотрубок и оксида алюминия. Для их получения требуется взаимодействие мелкодисперсных компонентов в условиях ИПС при 1600°C и 50 МПа в течение 5 мин. Проведенные затем исследования продукта показали, что углеродные нанотрубки препятствуют агломерации частиц оксида алюминия, и механическая прочность композита становится на 5% выше, чем чистого оксида алюминия, обработанного в тех же условиях. Кроме того, электропроводность композита оказывается на 4 порядка выше электропроводности исходного оксида. Любопытный пример использования ИПС для получения композита относится к системе, состоящей из наночастиц $CoFe_2O_4$ и Fe_3O_4 в мольном соотношении 1:1 [16]. Свойства этого композита зависят от температуры синтеза. При переходе от 200 к 900°C наблюдается изменение характера взаимодействия между жестким магнетиком – оксидом железа и мягким магнетиком – ферритом кобальта, которое происходит на границе раздела частиц. При сохранении фазового состава нанокompозита при температурах выше 500°C сопряжение становится достаточно сильным для того, чтобы проявляемая при низких температурах двухступенчатая петля гистерезиса выродилась в одноступенчатую. Изменение магнитных свойств ферритного нанокompозита, являющееся следствием применения ИПС для получения плотных образцов, по всей видимости, проявляется в уширении линий ферромагнитного резонанса за счет равномерного пространственного направления оси анизотропии, что обнаружено для феррита Ni/Zn [17]. Нанокompозиты могут быть не только компактированы, но и синтезированы методом ИПС. В частности, для получения композита TiN/TiB_2 с разным соотношением компонентов использовали сложный метод, включающий разложение дигидрида титана в присутствии нитрида бора и (при необходимости) дополнительного количества бора. В результате протекания реакции при 900°C и 60–80 МПа получали двухфазный композит, плотность которого достигала 97% от теоретического значения, а размер частиц находился в диапазоне 150–500 нм [18].

Очевидно, что применение ИПС в неорганическом синтезе имеет великолепные перспективы. Научившись изначально предсказывать диапазон температуры и давления, можно будет применять ИПС не только в качестве препара-

тивного метода, но и инструмента для поиска новых неорганических соединений. Целесообразно выделить две основные области. Первая – это синтез соединений, которые разлагаются при более низкой температуре, чем температура активации исходных компонентов в обычном высокотемпературном синтезе. Вторая – создание условий, препятствующих удалению летучих компонентов с одновременным обеспечением легкой диффузии в твердом теле. ИПС представляет собой уникальную методику, пригодную для достижения таких условий.

2. Синтез в расплаве металла

В прежние времена расплавы металлов использовали только для выращивания кристаллов. Так называемый метод выращивания «из раствора в высокотемпературной жидкости», также известный как «из раствора в расплаве», широко применяли для многих полупроводниковых соединений еще в 60–70-е годы XX века [19]. В качестве реакционной среды служили расплавы Zn, Cd, Ga, In и Sn. Выбор металлов был обусловлен низкими температурами плавления и относительно невысокой реакционной способностью, что обеспечивало главное условие процесса – отсутствие взаимодействия с материалом контейнера и растворенным веществом. Метод выгодно отличался низкой температурой проведения процесса, следовательно, простотой аппаратного оформления и возможностью контролировать его протекание с термодинамических позиций. Такие преимущества привели к развитию синтетических методов, основанных на расплавах металлов.

В литературе сформулированы базовые положения, которыми следует руководствоваться при выборе металла в качестве реакционной среды [20]: их четыре, и основное условие по-прежнему ограничивает этот выбор температурой плавления металла, которая должна быть достаточно низка, чтобы позволить применять обычную аппаратуру для проведения синтеза. Кроме того, важно, чтобы разница между температурами плавления и кипения была значительной, позволяющей работать с выбранным металлом в большом диапазоне температур. Другие положения касаются простоты отделения затвердевшего расплава от продуктов реакции и собственной низкой реакционной способности по отношению к компонентам реакционной смеси. Последнее условие зачастую умышленно отбрасывается, и в литературе стало складываться деление металлических расплавов на инертные и реакционные, причем один и тот же металл может проявлять обе функции в зависимости от условий [21]. Так, металлическое олово широко применяется для получения фосфидов и боридов переходных металлов, где оно не

взаимодействует с компонентами реакционной смеси, являясь инертным растворителем [22, 23]. В то же время олово проявляет себя реакционным расплавом в процессе получения интерметаллида $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$. Для проведения такой реакции используется смесь бария, галлия и олова с содержанием последнего в 4 раза больше, требуемого стехиометрией продукта. По окончании реакции затвердевшее олово удаляется растворением в 12%-ном водном растворе HCl , поскольку продукт инертен по отношению к соляной кислоте [24].

Олово можно смело назвать самым популярным металлическим флюсом, находящим широкое применение в качестве и реакционного, и инертного расплава. Помимо синтеза упомянутых фосфидов, олово служит для получения разнообразных боридов и силицидов в тех случаях, когда снижение температуры синтеза является наиважнейшей технической задачей. Так получают силициды Mn_5Si_3 и V_5Si_3 , температура плавления которых превышает 2000°C [25]. Несмотря на то, что реакция в металлических флюсах контролируется термодинамическими параметрами, в расплаве олова направленно получают термодинамически нестабильные фазы, существование которых определяется кинетическими факторами. Среди них, например, YbB_{25} – фаза, отсутствующая на бинарной диаграмме системы $\text{Y}-\text{B}$ [26]. В последнее время появились сообщения об использовании расплава олова для синтеза сверхпроводников так называемого ферроарсенидного семейства. С использованием оловянного флюса синтезировали и выращивали крупные монокристаллы LiFeAs [27]. Многие богатые оловом станиды переходных металлов также получают в расплаве этого металла. Варьируя условия – температуру синтеза и соотношение компонентов в системе $\text{Ir}-\text{Sn}$, получали интерметаллиды Ir_3Sn_7 и IrSn_4 , причем выбор условий связан со знанием диаграммы состояния бинарной системы $\text{Ir}-\text{Sn}$ [28, 29].

Ближайший аналог олова – свинец – находит гораздо меньшее применение в качестве металлического расплава, однако, именно свинец знаменит тем, что из него удалось перекристаллизовать красный фосфор с получением упорядоченной модификации, известной как фосфор Гитторфа, или фиолетовый фосфор [30]. Растворимость фосфора в жидком свинце используется для получения бинарных и тройных фосфидов, некоторые из которых, например, Au_2PbP_2 [31], содержат свинец, связанный с фосфором, несмотря на отсутствие бинарных фаз в системе $\text{Pb}-\text{P}$.

Галлий и индий преимущественно используются в качестве реакционных расплавов. Эти металлы существуют в жидком состоянии на протяжении почти 1000 градусов, изменяя свою

реакционную способность с температурой, что позволяет широко варьировать условия работы с ними. Другая особенность этих металлов заключается в том, что они образуют фосфиды, арсениды и антимониды, отличающиеся высокой химической и термической устойчивостью, поэтому применение Ga и In в синтезе различных пниктидов ограничено тройными соединениями, содержащими металл и один из перечисленных пниктогенов. В литературе описана методика получения соединений $Va_2In_5P_5$ и $Va_2In_5As_5$ взаимодействием металлического бария с фосфором или мышьяком в расплаве индия, взятого в 15-ти кратном избытке по отношению к стехиометрическому составу [32]. Аналогичный подход применяли для синтеза сложных антимонидов состава $A_7Ga_2Sb_6$ ($A = Ca, Sr, Eu$) с дефектной структурой Th_3P_4 в расплаве галлия (29°C) и индия (157°C) позволяют применять горячее центрифугирование как удобный и эффективный метод удаления избытка растворителя. Заметим, что указанные металлы при небольшом нагревании растворяют значительные количества кремния и германия, что делает их расплавы привлекательными для синтеза сложных силицидов и германидов, таких, как, например, $ErNiGe_2$ [34].

Известно гораздо меньше примеров использования висмута в качестве металлического флюса. С одной стороны, висмут отличается от других непереходных металлов высокой плотностью и вязкостью расплава, кроме того, в твердом состоянии он инертен по отношению к большинству кислот, поэтому удалять его предлагают смесью концентрированной уксусной кислоты и 30%-ного раствора пероксида водорода [20]. Вероятно, это накладывает особые условия на химическую стойкость продуктов синтеза в висмутовом расплаве. С другой стороны, специфические преимущества висмута заключаются в том, что он не образует бинарных соединений с непереходными металлами и некоторыми неметаллами, включая бор, фосфор и мышьяк, что позволяет направленно использовать его в качестве инертного расплава. Таким способом синтезировали, например, $La_4Rh_8P_9$ [35]. Все же висмут способен входить в состав соединений, замещая большие катионы, такие, как Ln^{3+} . В литературе описан синтез тройных арсенидов с использованием расплава висмута, который предположительно должен был быть инертным, тем не менее, некоторая часть висмута приняла участие в реакции с образованием соединения состава $La_{0.968}Bi_{0.032}Co_{1.92}As_2$ [36]. Интересно, что в кристаллической структуре этого соединения проявляется так называемая стереохимическая активность неподеленной электронной пары катиона Bi^{3+} , приводящая к тому, что висмут и лантан

чередуются, занимая близкие, но неодинаковые позиции (рис. 2).

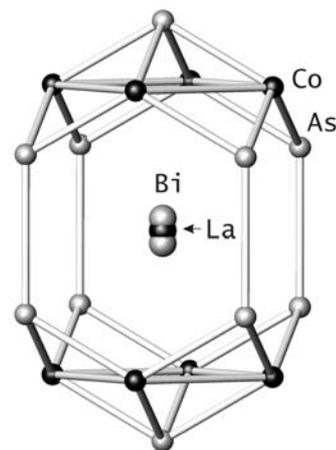


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры $La_{0.968}Bi_{0.032}Co_{1.92}As_2$ (по данным работы [36]).

Несмотря на то, что ближайший аналог висмута – сурьма не может быть отнесен к металлам, отметим применение сурьмяного расплава для синтеза сложных антимонидов общего состава $LnFeSb_3$ [37].

Из непереходных металлов наибольшей химической активностью и наивысшей температурой плавления (667°C) характеризуется алюминий. Однако и этот металл находит применение в качестве металлического расплава для синтеза различных соединений, в первую очередь, интерметаллидов. Алюминий практически всегда выступает в качестве реакционного расплава. С его помощью синтезируют сложные вещества, состоящие из элементов, имеющих высокие температуры плавления и не самую высокую реакционную способность. Использование алюминия, являющегося составным компонентом целевого продукта, позволяет отказаться от чрезмерно высоких температур синтеза. Так, соединения $LnAuAl_4Ge_2$ ($Ln = Ce, Yb$, кроме Pm и Ho) получены в виде однофазных образцов ступенчатым отжигом в избытке алюминия в диапазоне температур 650–1000°C с последующим удалением избытка затвердевшего растворителя 5 М раствором NaOH [38]. Подобная методика также используется для получения кристаллов, что продемонстрировано на примере интерметаллических клатратов в системе $Va-Al-Si$, где использование избытка алюминия позволило выделить кристаллы массой до 60 мг [39]. В качестве редкого примера использования алюминия в качестве инертного флюса можно упомянуть синтез гексаборида лантана. В литературе описано получение кристаллов LaB_6 в расплаве алюминия при 150°C [40]. Необходимость поддерживать столь высокие температуры в присутствии агрессивного расплава является препятствием на пути

широкого применения алюминия в качестве инертного флюса.

В последние несколько лет стали появляться сведения об использовании расплавов щелочных и щелочноземельных металлов для синтеза различных тугоплавких нитридов, карбидов и силицидов. Так, MoSi_2 получали взаимодействием стехиометрических количеств кремния и молибдена в избытке расплавленного натрия в интервале температур 773–1173 К. Показано, что в диапазоне 873–923 К селективно получается α - MoSi_2 , тогда как выше 973 К образуется чистая β -модификация [41]. Высокая реакционная способность натрия требует использования инертных материалов контейнера. Как правило, исходные вещества загружают в тигель из прокаленного нитрида бора, который затем заваривают в контейнеры из нержавеющей стали. Данные условия позволяют модифицировать методику таким образом, что становится возможным применение давления в сотни МПа. С использованием высокого давления и расплава натрия синтезировали кубическую модификацию нитрида галлия, тогда как в отсутствие давления продуктом взаимодействия оказывалась гексагональная форма GaN [42]. Аналогичным образом в качестве реакционной среды используют расплав лития. Например, соединения LiRh_2Si и LiRh_2Ge , относящиеся к структурному типу FeCu_2Al , синтезировали с использованием избытка лития по следующей методике: родий, кремний или германий и избыток лития помещали в ампулу из ниобия, которую запаивали в кварцевую ампулу под вакуумом. Смесь быстро нагревали до 1000°C, выдерживали при этой температуре несколько минут, затем охлаждали, после чего избыток лития удаляли в вакууме при 575°C [43]. Следует подчеркнуть, что значительная разница между температурами плавления и кипения лития, а также его низкая летучесть делают этот металл привлекательным материалом для создания металлического флюса, особенно в тех случаях, когда литий служит реакционным расплавом.

Если требуется низкая температура проведения реакции в металлическом расплаве, но возникают ограничения, связанные с реакционной способностью среды, предлагается применять низкотемпературные эвтектики. Наиболее часто применяемая эвтектическая смесь состоит из олова и цинка в мольном соотношении 85:15. Такая смесь плавится при 198°C. Эвтектика Sn/Zn является недорогим коммерческим препаратом, обычно применяемым в качестве припоя для содержащих алюминий сплавов, поэтому ее использование ограничивается только выбором реагирующих компонентов. Свойства эвтектики Sn/Zn в качестве реакционного металлического флюса подробно исследовали на примере ее взаимодействия с кобальтом. В частности,

установлено, что в зависимости от температуры реакции можно получать упорядоченную или разупорядоченную формы интерметаллического соединения $\text{Co}_{7+x}\text{Zn}_{3-x}\text{Sn}_8$ ($-0.2 < x < 0.2$) в виде хорошо ограненных кристаллов [44]. Известны и другие биметаллические флюсы, в том числе, содержащие щелочные и щелочноземельные металлы в качестве одного из компонентов [45]. Интересным примером использования Ca/Li флюса служит получение содержащего анионы H^- и C_3^{4-} соединения состава $\text{Ca}_2\text{LiC}_3\text{N}$, исходя из гидрида кальция и графитовой сажи [46].

Разнообразие применяемых биметаллических флюсов постоянно увеличивается. В последние два года появились сообщения о проведении синтезов в эвтектическом расплаве La/Ni . Сами металлы тугоплавки, диаграмма состояния La-Ni содержит 8 промежуточных фаз с высокими температурами плавления, однако в мольном соотношении $\text{La:Ni} = 67:33$ равновесная смесь плавится при 517°C. Эта смесь и служит биметаллическим флюсом для получения различных интерметаллидов, сложных боридов и силицидов [47].

Стоит отметить, что расплавы металлов за последние два десятилетия превратились из среды для выращивания кристаллов в реакционную систему для проведения синтеза соединений любой сложности. Одним из важнейших преимуществ такой системы является большой выбор металлов и их сплавов для проведения реакций в условиях, когда применение относительно низких температур и/или повышенного давления предотвращает распад искоемых соединений. Применение металлических флюсов открывает и новые возможности в препаративной химии: проведение так называемого поискового синтеза новых соединений на основе использования реакционных металлических расплавов, в особенности тех соединений, устойчивость которых может определяться кинетическими факторами.

3. Синтез неорганических соединений в ионных жидкостях

Среди растворителей выделяют особый класс, который называют ионными жидкостями (ИЖ). Ионные жидкости – это соединения жидкие при обычных условиях или плавящиеся при температуре до 100°C и имеющие пренебрежимо малое давление пара над жидкой фазой [48]. Во многих случаях они служат прекрасной альтернативой летучим органическим растворителям. Как правило, эти соединения термически и химически стабильны, не горючи и имеют высокую полярность. Наконец, ионные жидкости относят к соединениям, оказывающим минимальное воздействие на окружающую среду.

Несмотря на то, что нет строгого разграничения понятий «ионная жидкость» и «солевой

расплав», к ионным жидкостям относят только те соединения, которые содержат в своем составе органическую компоненту. В самых известных и широко применяемых ионных жидкостях в качестве катиона выступают производные имидазолия (рис. 3), а в качестве анионов служат многие неорганические производные, такие, как Cl^- , Br^- , PF_6^- , BF_4^- и CF_3COO^- [49]. Интересно отметить, что в качестве анионов могут также выступать производные d-металлов и лантанидов [50]. Природа ионной жидкости играет важную роль в определении типа взаимодействий, для которых та или иная жидкость может найти применение. Варьирование природы и катиона, и аниона ионной жидкости позволяет получать различные рутениевые комплексы, используемые в качестве красителей в солнечных элементах [51].

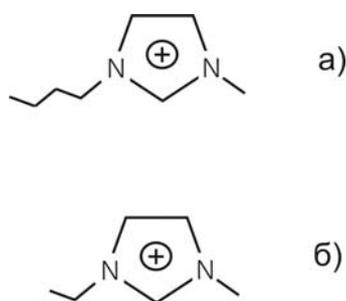


Рис. 3. Структура катионов ионных жидкостей:
а) бутилметилимидазолий (bmim),
б) этилметилимидазолий (emim).

Основанные на катионах имидазолия ионные жидкости используют как растворители, препятствующие нуклеации частиц синтезируемых материалов с целью формирования наноструктурированных продуктов. Использование $[\text{Bmim}](\text{BF}_4)$ в качестве растворителя позволило получать наночастицы NaYF_4 , допированного Yb^{3+} , Er^{3+} или Tm^{3+} . В данном процессе имидазолиевый катион служит покрывающим агентом, анион служит источником фтора, выделяемого в результате протекания частичного гидролиза, следовательно, ионная жидкость служит одновременно темплатом, растворителем и реагентом. Важно отметить, что полученные таким способом наночастицы демонстрируют сильное люминесцентное преобразование [52].

Аналогичную ионную жидкость, но с гидроксильными анионами вместо тетрафтороборатных использовали для синтеза наночастиц Mn_3O_4 . В типичном эксперименте в ионную жидкость помещали тетрагидрат нитрата марганца(II) и расчетное количество 2 М NaOH, после чего по каплям добавляли пероксид водорода с последующим отделением выделяющегося осадка центрифугированием. Полученные наночастицы Mn_3O_4 имели очень узкое

распределение по размерам с максимумом при 45 нм [53].

Ионные жидкости позволяют не только получать наночастицы, но и управлять их формой. Так, электрохимическим осаждением из смеси растворов SiCl_4 и GeCl_4 в различных ионных жидкостях получены наностолбики $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$. Для них аспектное соотношение зависит от природы катиона ионной жидкости, выступающего в качестве темплата [54]. Более сложный случай управления формой наночастиц в ходе синтеза в ионной жидкости представлен на примере получения CaCO_3 . В зависимости от pH раствора и длины органического радикала имидазолииевого катиона селективно получают частицы разной морфологии, включая разветвленные дендримеры [55].

Ионные жидкости широко используются для синтеза безкремневых аналогов цеолитов, включая алюмофосфатные, цинкфосфатные и борофосфатные аналоги, получение которых путем обычного высокотемпературного синтеза затруднено стеклованием [56]. Используя различное соотношение реагентов, разные анионы ионных жидкостей и дополнительные темплаты, можно регулировать топологию сеток получаемых цеолитных аналогов. Например, в зависимости от природы аниона – Cl^- или F^- – реакция ацетата цинка с фосфорной кислотой в ионной жидкости приводит к образованию двух разных типов цеолитных решеток – томпсонита и Na-J, причем размеры частиц также контролируются [57].

В последние годы ионные жидкости стали находить применение в неорганической химии для низкотемпературного синтеза кластерных соединений. Использование смеси $[\text{Bmim}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ для взаимодействия металлического олова с гексахлоридом вольфрама позволило получить новое соединение $\text{Sn}(\text{SnCl})[\text{W}_3\text{Cl}_{13}]$, в котором сочетаются кластерные анионы $\text{W}_3\text{Cl}_{13}^{3-}$ и катионы Sn^{2+} и SnCl^+ [58]. Смесь $[\text{Bmim}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ и ей подобные носят название низкотемпературные эвтектические ионные жидкости. Их использование для синтеза кластерных соединений непереходных элементов привело к образованию новых теллурсодержащих кластеров $[\text{Mo}_2\text{Te}_{12}]_6$, $\text{Te}_6[\text{WOCl}_4]_2$ и $\text{Te}_4[\text{AlCl}_4]_2$. Специфическими особенностями используемого метода является отсутствие внедрения органического катиона в целевой продукт, простота и доступность исходных реагентов, высокая активность сильной льюисовской кислоты (AlCl_3) в условиях синтеза и высокая скорость протекания реакции (минуты или десятки минут) [59].

На примере известного соединения $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$, содержащего кластер Bi_5^{3+} , проведено сравнение реакции получения целевого продукта тремя методами: в ионной жидкости, в жидких

SO₂ или AsF₃ и высокотемпературным ампульным методом [60]. Показано, что высокотемпературный метод сложен в исполнении, длителен, а получающийся кристаллический продукт характеризуется высокой степенью разупорядоченности. Растворные методы позволяют проводить реакцию намного быстрее, однако применение жидких SO₂ и AsF₃ приводит к необходимости использовать низкие температуры и работать с весьма ядовитыми веществами. Достоинства синтеза в ионной жидкости становятся очевидны – метод прост в исполнении, относительно дешев, не требует применения ядовитых реагентов и приводит к образованию чистого и структурно упорядоченного кристаллического продукта [60]. В низкотемпературных эвтектических ионных жидкостях возможно проведение превращений кластерных соединений. Так, окисление Na₄Ge₉, растворенного в ионной жидкости, приводит к превращению аниона Ge₉⁴⁻ в Ge⁰ с образованием новой кристаллической модификации германия, имеющей структуру клатрата [61].

Особым классом кластерных соединений принято считать полиоксометаллаты, известные также как изополи- и гетерополисоединения. Некоторые полиоксомолибдаты и полиоксвольфраматы могут быть получены с использованием ионных жидкостей, причем синтез всегда сопровождается катионным обменом, в результате чего в катионную подрешетку продукта встраиваются положительно заряженные частицы ионных жидкостей. Например, взаимодействие карбоната калия с триоксидом молибдена в ионной жидкости [Emim]Br приводит к образованию (Emim)₃K(Mo₈O₂₆), в котором наряду с катионом K⁺ присутствуют катионы этилметилимидазолия [62].

Анализ многочисленных вариантов применения ионных жидкостей в неорганическом синтезе не может уместиться в небольшой обзор, поэтому в качестве новых и перспективных направлений отмечены синтез наночастиц с заданной морфологией и размерами и синтез кластерных соединений.

4. Перспективные направления в неорганическом синтезе

Такие синтетические методы, как синтез под высоким давлением, дуговая плавка, индукционный нагрев и синтез в контролируемом парциальном давлении летучего компонента стали почти рутинными. И все же возникают неожиданные ответвления этих подходов, которые заслуживают упоминания.

Развитие экспериментальных методов, связанное с созданием новой аппаратуры, открыло новые возможности в таком направлении, как синтез под сверхвысоким давлением. Уже установлено, что при приложении давления в

десятки ГПа многие химические элементы и простейшие бинарные соединения удивительным образом изменяют своё кристаллическое строение. При нагревании до 1500°C под давлением свыше 20 ГПа может быть получена модификация элементного бора, известная под названием γ -B₂₈. Фаза остается стабильной до давления 89 ГПа и, что удивительно, может быть закалена с сохранением своей кристаллической структуры при комнатной температуре [63]. Необычное превращение под сверхвысоким давлением претерпевают щелочные металлы. Калий и рубидий при давлении соответственно 22 и 20 ГПа переходят в модификации, кристаллическое строение которых может быть описано на основе подхода «гость–хозяин». В кристаллической решетке 16 атомов щелочного металла образуют каркас, в пустотах которого располагаются изолированные атомы того же металла, что свидетельствует о частичной ионизации атомов щелочного металла в кристаллической структуре элемента [64]. Сверхвысокое давление приводит к увеличению координационного числа многих элементов в результате уплотнения структуры. В частности, при давлении 85 ГПа силикаты магния и железа общей формулы ASiO₃ адаптируются к структурному типу перовскита с координационным числом 6 для кремния и 12 – для железа и магния [65]. Такие превращения могут соответствовать процессам, происходящим в глубинах земной коры. Координационное число 6 не предел для кремния, этот элемент легко увеличивает свое координационное окружение при приложении высокого давления, доводя число ближайших соседей до 7 – 10 (рис. 4), демонстрируя зачастую различные координационные полиэдры в одном соединении [66].

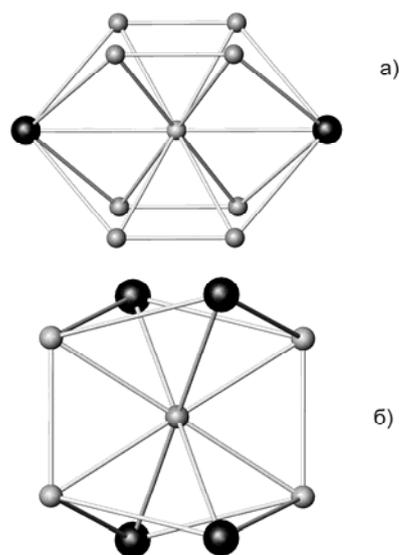


Рис. 4. Координация кремния в полисилицидах РЗЭ, полученных с приложением высокого давления: а) К.Ч. = 10 в GdSi₅, б) К.Ч. = 8 в Ce₂Si₇. Серые сферы – кремний, черные сферы – РЗЭ.

Разумеется, приложение сверхвысокого давления способно драматически изменить свойства испытуемого соединения. Поэтому неудивительно, что объектом исследования становятся новые сверхпроводники так называемого ферроарсенидного семейства, в которых проявляются сложные структурные переходы, сопровождающиеся исчезновением или возникновением сверхпроводимости [67].

В последние годы наблюдается возрождение изопиестического метода, теперь применяемого в многокомпонентных системах для получения соединений, устойчивость которых ограничивается давлением пара или для синтеза фаз переменного состава. В качестве примера приведем синтез фосфида олова Sn_3P_4 , имеющего необычайно сложную и разупорядоченную кристаллическую структуру [68]. Синтез этого соединения возможен только в случае контролируемого давления паров фосфора в системе. При давлении, меньше требуемого, образуется заметное количество побочного продукта – Sn_4P_3 , тогда как превышение давления вызывает образование еще одного фосфида олова – SnP [69].

Иногда новые синтетические подходы возникают без применения сложного и дорогостоящего оборудования, но с привлечением новых идей. Разработанный оригинальный подход к получению неорганических нитратов требует использования всего лишь обычного эксикатора. Метод отличается простотой оформления. В реактор, которым служит обычный лабораторный вакуум-эксикатор, помещают исходные нитраты или их гидраты, растворенные в свежеприготовленной азотной кислоте, и добавляют оксид фосфора P_2O_5 . Затем систему вакуумируют и выдерживают в течение длительного времени до полного удаления жидкой фазы. В зависимости от температуры процесса, природы и соотношения исходных нитратов и относительного содержания фосфорного ангидрида можно получать продукты разного химического состава и кристаллического строения. В их числе – безводные нитраты переходных металлов и их комплексные производные, синтез которых в других условиях крайне сложен, а иногда и вовсе невозможен. К неожиданным продуктам можно отнести комплексы, в которых катионом выступают NO^+ или NO_2^+ , например, $(\text{NO})[\text{Mn}(\text{NO}_3)_3]$, $(\text{NO})_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$ и $(\text{NO}_2)[\text{Zr}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_3]$ [70, 71]. Процессы, протекающие в эксикаторе, сложны. Они включают испарение безводной кислоты, ее разложение, взаимодействие воды с азотным ангидридом, разложение азотного ангидрида и димеризацию образующегося диоксида азота и др. Как следствие, предсказание природы про-

дуктов синтеза не всегда возможно. В значительной степени успех синтеза зависит от искусства экспериментатора, что подтверждает уникальный результат – синтез моногидратов нитратов некоторых 3d – металлов в условиях, на первый взгляд, исключающих присутствие воды в реакционной смеси. Таким способом, например, синтезирован моногидрат нитрата меди(II), имеющий полимерное строение и необычные магнитные свойства [72].

В заключение отметим еще один метод синтеза, возможности которого пока нельзя точно оценить, поскольку известны лишь единичные примеры его успешного применения в неорганической практике. Речь идет о высокотемпературных окислительно-восстановительных реакциях. Одним из наиболее полно разработанных процессов такого типа является окисление силицидов щелочных и щелочно-земельных металлов газообразным хлороводородом с образованием фаз клатратного строения. Установлено, что взаимодействие $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Si}_6$ с HCl при 210 – 240°C и давлении 0.6–2.2 МПа приводит к частичному окислению кремния и получению фазы состава $\text{Ba}_x\text{Si}_{46}$, где $6.18 \leq x \leq 6.62$. Очевидно, что в указанных условиях кремний повышает формальную степень окисления от –0.6 до –0.13 – 0.15 [73]. Важно отметить, что образующиеся побочные продукты – хлориды лития и бария – легко отмываются водой, поскольку синтезируемый клатрат устойчив к действию H_2O при комнатной температуре. Интересная модификация такого синтеза с использованием бромид аммония для окисления K_4Si_4 приводит к получению клатрата, содержащего молекулы водорода в клатратных полостях продукта, например, $\text{K}_7(\text{H}_2)_3\text{Si}_{46}$ [74]. Видно, что наряду с окислением кремния, происходит восстановление водорода с образованием молекул H_2 , часть которых захватывается пустотами клатратной структуры.

Новые, ещё более могущественные возможности неорганического синтеза, скорее всего, будут сопряжены с двумя факторами. Во-первых, потребуется новая и более точная аппаратура для осуществления контроля над условиями синтеза, которые включают не только температуру и количество реагирующих компонентов, но также давление, уровень влаги и другие параметры, всю совокупность которых, пожалуй, не всегда можно предусмотреть. Во-вторых, развитие представлений о природе химической связи в сложных неорганических веществах, таких, как интерметаллиды, позволит разработать новые подходы направленного синтеза специальных классов неорганических соединений.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Anselmi-Tamburini U., Kodera Y., Gasch M., Unuvar C., Munir Z.A., Ohyanagi M., Johnson S.M. Synthesis and characterization of dense ultra-high temperature thermal protection materials produced by field activation through spark plasma sintering (SPS): I. Hafnium diboride // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. № 10. P. 3097–3104.
2. Hulbert D.M., Anders A., Andersson J., Hulbert D.M., Anders A., Andersson J., Lavernia E.J., Mukherjee A.K. A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering // *Scripta Mater.* 2009. V. 60. № 10. P. 835–838.
3. Monchoux J.-P., Dollé M., Rozier P., Galy J. Reaction kinetics during synthesis of $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ and $\text{Ag}_y\text{V}_2\text{O}_5$ by spark plasma sintering // *Solid State Ionics.* 2011. V. 182. № 1. P. 24–31.
4. Dumont-Botto E., Bourbon C., Patoux S., Rozier P., Dolle M. Synthesis by spark plasma sintering: A new way to obtain electrode materials for lithium ion batteries // *J. Power Sources.* 2011. V. 196. № 4. P. 2274–2278.
5. Shimizu H., Yoshinaka H., Hirota K., Yamaguchi O. Fabrication and mechanical properties of monolithic MoSi_2 by spark plasma sintering // *Mat. Res. Bull.* 2002. V. 37. № 9. P. 1557–1563.
6. Liu H.Q., Song Y., Zhang S.N., Zhao X.B., Wang F.P. Thermoelectric properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{YxCo}_4\text{O}_9+\Delta$ ceramics // *J. Phys. Chem. Solids.* 2009. V. 70. № 3-4. P. 600–603.
7. Huo D., Tang G., Fu C., Li L. Synthesis and transport properties of $\text{In}_4(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$ // *J. Electr. Mater.* 2011. V. 40. № 5. P. 1202–1205.
8. Zaikina J.V., Shevelkov A.V., Kovnir K., Schwarz U., Grin Y., Mori T., Teschner D., Senyshyn A. Bulk and surface structure and high-temperature thermoelectric properties of inverse clathrate-III in the Si-P-Te system // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. № 42. P. 12582–12589.
9. Luo W., Li H., Yan Y., Lin Z.1, Tang X., Zhang Q., Uher C. Rapid synthesis of high thermoelectric performance higher manganese silicide with in-situ formed nano-phase of MnSi // *Intermetallics.* 2011. V. 19. № 3. P. 404–408.
10. Omori M., Onoki T., Hashida T., Okubo A., Murakami Y. Low temperature synthesis of hydroxyapatite from $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ based on effect of the spark plasma system (SPS) // *Ceramics Int.* 2006. V. 32. № 6. P. 617–621.
11. Sinha K., Pearson B., Casolco S.R., Garay J.E., Graeve O.A. Synthesis and consolidation of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}$: Development of an integrated process for luminescent smart ceramic materials // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. № 11. P. 2504–2511.
12. Li B., Wang X., Cai M., Hao L., Li L. Densification of uniformly small-grained BaTiO_3 using spark-plasma-sintering // *Mater. Chem. Phys.* 2003. V. 82. № 1. P. 173–180.
13. Zeng H., Zhang J., Kuang C. In-situ reaction synthesis of pure bulk gadolinium dihydride materials // *Intermetallics.* 2010. V. 18. № 3. P. 369–373.
14. Luo X., Zhang J., Guo X., Xu B., Wu Q., Hu Q., Liu Z. // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. № 23. P. 8352.
15. Zamana A.C., Üstündag C.B., Celik A., Kara A., Kaya F., Kaya Cengiz. Carbon and spark plasma sintering (SPS) // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. V. 30. P. 3351–3356.
16. Fei C., Zhang Y., Yang Z. [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* 2011. V. 323. P. 1811.
17. Valenzuela R., Beji Z., Herbst F., Ammar S. Ferromagnetic resonance behavior of spark plasma sintered Ni-Zn ferrite nanoparticles produced by a chemical route // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. № 7. P. 329–332.
18. Khobta I., Petukhov O., Vasylykiv O., Sakka Y., Ragulya A. Synthesis and consolidation of TiN/TiB₂ ceramic composites via reactive spark plasma sintering // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. № 5. P. 1601–1606.
19. Полупроводники $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}_2^5$ / под ред. Н.А. Горюновой и Ю.А. Валова. – М.: Советское радио, 1974. 374 с.
20. Kanatzidis M.G., Pöttgen R., Jeitschko W. The metal flux – A preparative tool for the exploration of intermetallic compounds // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 6996–7023.
21. Corbett J.D. Exploratory synthesis: The fascinating and diverse chemistry of polar intermetallic phases // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 13–28.
22. Fokwa B.P.T., Misse P.R.N., Gilleßen M., Dronskowski R. Sn-flux synthesis, characterizations and bonding analyses of OsB and TiB₂ // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 489. № 2. P. 339–342.
23. Paschke D., Wallinda J., Jeitschko W. The missing stacking variant 4-MnP₄, realized for the solid solution $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}_4$ (x = 0.3–0.7) // *J. Solid State Chem.* 1996. V. 122. № 1. P. 206–213.
24. Avila M.A., Suekuni K., Umeo K., Fukuoka H., Yamanaka S., Takabatake T. Glasslike versus crystalline thermal conductivity in carrier-tuned $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{X}_{30}$ clathrates (X = Ge, Sn) // *Phys Rev B.* 2006. V. 74. № 12. P. 125109–125117.
25. Okada S., Shishido T., Ishizawa Y., Ogawa M., Kudou K., Fukuda T., Lundstrom T. Crystal growth by molten metal flux method and properties of manganese silicides // *J. Alloys Compd.* 2001. V. 317-318. P. 315–319.

26. Zhang F.X., Xu F.F., Leithe-Jasper A., Mori T., Tanaka T., Sato A., Salamakha P., Bando Y. Incorporation of carbon atoms in rare earth boron-rich solids and formation of // *J. Alloys Compd.* 2002. V. 337. № 1-2. P. 120–127.
27. Inosov D.S., White J.S., Evtushinsky D.V., Morozov I.V., Cameron A., Stockert U., Zabolotnyy V.B., Kim T.K., Kordyuk A.A., Borisenko S.V., Forgan E.M., Klingeler R., Park J.T., Wurmehl S., Vasiliev A.N., Behr G., Dewhurst C.D., Hinkov V. Weak superconducting pairing and a single isotropic energy gap in stoichiometric LiFeAs // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 104. № 18. P. 187001–187005.
28. Schlüter M., Häussermann U., Heying B., Pöttgen R. TiN-magnesium substitution in Ir₃SN₇-structure and chemical bonding in MgXIR₃SN₇-X (X = 0–1.67) // *J. Solid State Chem.* 2003. V. 173. № 2. P. 418–424.
29. Nordmark E.-L., Wallner O., Häussermann U. Polymorphism of IrSN₄ // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 168. № 1. P. 34–40.
30. Thurn H., Krebs H. Über Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle. XXII. Die Kristallstruktur des Hittorfischen Phosphors // *Acta Crystallogr.* 1969. B 25. P. 125–135.
31. Eschen M., Jeitschko W. Au₂PbP₂, Au₂TlP₂, and Au₂HgP₂: Ternary gold polyphosphides with lead, thallium, and mercury in the oxidation state zero // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 165. № 2. P. 238–246.
32. Mathieu J., Achey R., Park J.-H., Purcell K.M., Tozer S.W., Latturmer S.E. Flux growth and electronic properties of Ba₂In₅Pn₅ (Pn = P, As): Zintl phases exhibiting metallic behavior // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 5675–5681.
33. Xia S-Q., Hullmann J., Bobev S. Gallium substitutions as a means to stabilize alkaline-earth and rare-earth metal pnictides with the cubic Th₃P₄ type. Synthesis and structure of A₇Ga₂Sb₆ (A = Sr, Ba, Eu) // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. P. 1909–1914.
34. Salvador J.R., Gour J.R., Bilc D., Mahanti S.D., Kanatzidis M.G. Stabilization of new forms of the intermetallic phases-RENiGe₂ (RE = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) in liquid indium // *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. P. 1403–1410.
35. Pfannenschmidt U., Johrendt D., Behrends F., Eckert H., Eul M., Pöttgen R. P₂²⁻ and P₃³⁻ units in the [Rh₈P₉] – polyanion of La₄Rh₈P₉ // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 3044–3051.
36. Thompson C.M., Kovnir K., Eveland S., Herring M.J., Shatruk M. Synthesis of ThCr₂Si₂-type arsenides from Bi flux // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 5563–5565.
37. Phelan W.A., Nguyen G.V., Karki A.B., Young D.P., Chan J.Y. Synthesis, structure, magnetic and transport properties of LnFeSb₃ (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, and Tb)--tuning of anisotropic long-range magnetic order as a function of Ln. // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. № 28. P. 6403–6409.
38. Wu X., Kanatzidis M.G. ReAuAl₄Ge₂ and ReAuAl₄(Au_xGe_{1-x})₂ (Re = rare earth element): quaternary intermetallics grown in liquid aluminum // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. № 11. P. 3233–3242.
39. Condron C.L., Kauzlarich S.M., Ikeda T., Snyder G.J., Haarmann F., Jeglic P. Structure and high temperature properties of boron-doped Ba₈Al₁₄Si₃₁ clathrate I phases // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 8204–8212.
40. Korsukova M.M., Lundström T., Gurin V.N., Tergenius L.-E. X-ray investigation of lanthanum hexaboride // *Z. Kristallogr.* 1984. V. 168. P. 299–306.
41. Yamada T., Yamane H. Low-temperature synthesis of α- and β-MoSi₂ powders using Na // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. L23–L 25.
42. Kawamura F., Watanabe K., Takeda T., Taniguchi T. Synthesis of high-crystallinity cubic-GaN nanoparticles using the Na flux method – A proposed new usage for a belt-type high-pressure apparatus // *J. Crystal Growth.* 2011. 321. № 1. P. 100–105.
43. Bailey M.S., Li Q., Lobkovsky E.B., Hinks D. G., Mitchell J.F. The Heusler phases LiRh₂Si and LiRh₂Ge: Synthesis, structure and properties // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. P. 30–36.
44. Reynolds P.C., Stojanovic M., Latturmer S.E. Flux growth of a new cobalt-zinc-tin ternary phase Co_(7+x)Zn_(3-x)Sn₈ and its relationship to CoSn // *J. Solid State Chem.* 2011. V. 184. P. 1875–1881.
45. Stojanovic M., Latturmer S.E. Europium substitution into intermetallic phases gGrown in Ca/Zn flux // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. P. 2239–2245.
46. Lang D.A., Zaikina J.V., Lovingood. D.D., Gedris T.E., Latturmer S.E. A new complex carbide hydride phase grown in metal flux // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 49. P. 17523–17530.
47. Zaikina J.V., Jo Y.-J., Latturmer S.E. Ruthenium intermetallics grown from La-Ni flux: Synthesis, structure, and physical properties // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 6. P. 2773–2781.
48. Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. – М.: Изд-во Московского университета, 2005. 272 с.
49. Morris R.E. Ionothermal synthesis – Ionic liquids as functional solvents in the preparation of crystalline materials // *Chem. Commun.* 2009. V. 45. № 21. P. 2990–2998.
50. Peuronen A., Lahtinen M., Valkonen J. The conformational polymorphism and weak interactions in solid state structures of ten new monomeric and dimeric substituted dibenzylidimethylammonium chloridopalladate salts // *Cryst. Eng. Comm.* 2009. № 11. P. 2344–2357.

51. Gorlov M., Kloo L. Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells // Dalton Trans. 2008. V. 37. P. 2655–2666.
52. Liu X., Zhao J., Sun Y., Song K., Yu Y., Du C., Kong X.G., Zhang H. Ionothermal synthesis of hexagonal-phase $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ upconversion nanophosphors // Chem. Commun. 2009. V. 43. P. 6628–6630.
53. Durmus Z., Kavas H., Baykal A., Toprak M.S. A green chemical route for the synthesis of Mn_3O_4 nanoparticles // Cent. Eur. J. Chem. 2009. V. 7. № 3. P. 555–559.
54. Al-Salman R., Endres F. Template-assisted electrodeposition of $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ nanowires with varying length and composition from two different ionic liquids // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 7228–7731.
55. Zhao Y., Chen Zh., Wang H., Wang J. // Crystal Growth Design. 2009. V. 9. P. 4984–4986.
56. Parnham E.R., Drylie E.A., Wheatley P.S., Slawin A.M.Z., Morris R.E. Ionothermal materials synthesis using unstable deep-eutectic solvents as template-delivery agents // Angew. Chem. 2006. V. 45. P. 4962–4966.
57. Liu L., Wragg D. S., Zhang H., Kong Y., Byrne P.J., Prior T.J., Warren J.E., Lin Z., Dong J., Morris R.E. Ionothermal synthesis, structure and characterization of three-dimensional zinc phosphates // Dalton Trans. 2009. V. 38. P. 6715–6718.
58. Ahmed E., Groh M., Ruck M. Room-temperature synthesis of the highly polar cluster compound $\text{Sn}[\text{SnCl}][\text{W}_3\text{Cl}_{13}]$ // Eur. J. Inorg. Chem. 2010. V. 2010. № 33. P. 5294–5297.
59. Ahmed E., Ahrens E., Heise M., Ruck M. A Facile route for the synthesis of polycationic tellurium cluster compounds: Synthesis in ionic liquid media and characterization by single-crystal X-ray crystallography and magnetic susceptibility // Z. Anorg. Allg. Chem. 2010. V. 636. P. 2602–2602.
60. Ahmed E., Köhler D., Ruck M. Room-temperature synthesis of bismuth clusters in ionic liquids and crystal growth of $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$ // Z. Anorg. Allg. Chem. 2009. V. 635. P. 297–300.
61. Guloy A.M., Ramlau R., Tang Z., Schnelle W., Baitinger M., Grin Yu. A guest-free germanium clathrate // Nature. 2006. V. 443. P. 320–323.
62. Pakhomova A.S., Krivovichev S.V. Ionothermal synthesis and characterization of alkali metal polyoxometallates: Structural trends in the $(\text{emim})_m[\text{A}_n(\text{Mo}_8\text{O}_{26})]$ ($\text{emim} = 1\text{-ethyl-3-methylimidazolium}$; $m = 2,3$; $n = 1,2$; $A = \text{K, Rb, Cs}$) group of compounds // Inorg. Chem. Commun. 2010. V. 13. P. 1463–1465.
63. Oganov A.R., Chen J., Gatti C., Ma Y.Z., Ma Y.M., Glass C.W., Liu Z., Yu T., Kurakevych O.O., Solozhenko V.L. Ionic high-pressure form of elemental boron // Nature. 2009. V. 457. P. 863–867.
64. McMahon M.I., Nelmes R.J., Schwarz U., Syassen K. Composite incommensurate K-III and a commensurate form: Study of a high-pressure phase of potassium // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. № 14. P. 140102–140106.
65. Narygina O., Mattesini M., Kantor I., Pascarelli S., Wu X., Aquilanti G., McCammon C., Dubrovinsky L. High-pressure experimental and computational XANES studies of $(\text{Mg,Fe})(\text{Si, Al})\text{O}_3$ perovskite and $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ ferropericline as in the Earth's lower mantle // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. № 7. P. 174115–174125.
66. Wosylus A., Meier K., Prots Yu., Schnelle W., Rosner H., Schwarz U., Grin Yu. Unusual silicon connectivities in the binary compounds GdSi_5 , CeSi_5 , and Ce_2Si_7 // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 9002–9006.
67. Mittal R., Mishra S.K., Chaplot S.L., Ovsyannikov S.V., Greenberg E., Trots D.M., Dubrovinsky L., Su Y., Brueckel Th., Matsuishi S. Ambient- and low-temperature synchrotron X-ray diffraction study of BaFe_2As_2 and CaFe_2As_2 at high pressures up to 56 Gpa // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. № 5. 054503.
68. Zaikina J.V., Kovnir K.A., Sobolev A.N., Presniakov I.A., Kytin V.G., Kulbachinskii V.A., Olenev A.V., Lebedev O.I., Van Tendeloo G., Dikarev E.V., Shevelkov A.V. Highly disordered crystal structure and thermoelectric properties of Sn_3P_4 // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 2476–2483.
69. Ganesan R., Richter K.W., Schmetterer C., Effenberger H., Ipser H. Synthesis of single-phase Sn_3P_4 by an isopiestic method // Chem. Mater. 2009. V. 21. P. 4108–4110.
70. Tikhomirov G., Morozov I., Znamenkov K., Kemnitz E., Troyanov S. New volatile nitronium nitratometalates: $\text{NO}_2\text{Fe}(\text{NO}_3)_4$ and $\text{NO}_2[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]$ synthesis and crystal structure // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. V. 628. S. 269–273.
71. Морозов И.В., Федорова А.А., Паламарчук Д.В., Троянов С.И. Синтез и кристаллическое строение нитратных комплексов $\text{Zr}(\text{IV})$ // Известия РАН. Сер. хим. 2005. Т. 54. № 1. С. 92–97.
72. Волкова О.С., Морозов И.В., Лаптева Е.А., Шутов В.В., Васильев А.Н., Клингелер Р., Вюшнер В. Дальний магнитный порядок в моногидрате нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. № 2. С. 98–102.
73. Liang Y., Böhme B., Reibold M., Schnelle W., Schwarz U., Baitinger M., Lichte H., Grin Yu. Synthesis of the clathrate-I phase $\text{Ba}_{(8-x)}\text{Si}_{46}$ via redox reactions // Inorg. Chem. 2011. V. 50. № 10. P. 4523–4528.
74. Neiner D., Okamoto N.L., Yu P., Leonard S., Condrón C.L., Toney M.F., Ramasse Q.M., Browning N.D., Kauzlarich S.M. Synthesis and characterization of $\text{K}_{8-x}(\text{H}_2)_y\text{Si}_{46}$ // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 3. P. 815–822.