

К. х. н. А. С. Толкачёва^{1,2} (✉), д. х. н. С. Н. Шкерин¹, к. х. н. С. В. Плаксин¹,
А. А. Панкратов¹, к. х. н. Н. И. Москаленко¹

¹ ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения РАН», г. Екатеринбург, Россия

² ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Институт
новых материалов и технологий, г. Екатеринбург, Россия

УДК 544.228+54-165

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm 6}$: V^{5+} , Mo^{5+}

Синтезирован твердый раствор состава $\text{Ca}_{12-x}(\text{Al}_{14}\text{V}_x)\text{O}_{33+6}$ ($0 \leq x \leq 0,07$). Совокупностью методов установлено зарядовое состояние ванадия в твердом растворе. Предложен принцип заполнения допантом кристаллографических позиций в структуре майенита: катионы ванадия замещают малое количество позиций алюминия, предположительно в октаэдрической координации. Исследована температурная зависимость электропроводности $\text{Ca}_{11,93}(\text{Al}_{14}\text{V}_{0,07})\text{O}_{33+6}$ методом импеданса. Показано, что допирование майенита ванадием повышает величину электропроводности на порядок.

Ключевые слова: импедансная спектроскопия, твердый раствор, майенит, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

ВВЕДЕНИЕ

Майенит (алюминат кальция $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm 6}$) привлекает внимание многих исследователей благодаря своей уникальной структуре и свойствам, открывающим широкий спектр областей применения этого материала. Например, благодаря эмиссии атомарного кислорода майенитом стало возможно низкотемпературное окисление кремния для производства микроэлектроники [1]. Также показана возможность применения майенита в качестве матрицы для катализа и люминесценции [2, 3]. Майенит известен как высокоглиноземистый цемент и применяется в качестве добавки к портландцементу, так и вяжущего компонента неформованных огнеупорных масс, которые широко применяют в качестве материалов монолитных футеровок и для ремонта огнеупорной кладки в производственных печах черной и цветной металлургии [4].

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm 6}$ характеризуется кубической кристаллической решеткой, пространственная группа $I\bar{4}3d$, $Z = 2$. Каркас кристаллической решетки составлен алюминий-кислородными тетраэдрами AlO_4 и октаэдрами AlO_6 [5], образующими внешними гранями полые сферические элементы — кэйджи [6]. Кальций в структуре майенита занимает две различные кристаллографические позиции, а анионы кислорода — три, две из которых входят в его каркас, а третья заключена в кэйдже [7]. Кристаллогра-

фические позиции анионов кислорода в каркасе прочно связаны и заполнены на 5/6, третья позиция имеет низкую степень заполнения [7], что предполагает высокую скорость диффузии кислородных ионов и наличие кислород-ионной проводимости [8, 9]. Высокая устойчивость линейных размеров керамики майенита в градиенте активности кислорода [10] обуславливает перспективность его применения в создании твердоэлектролитных мембран. У недопированного майенита электропроводность ниже, чем у известных кислород-ионных проводников со структурой флюорита [8]. Для электрохимической области применения интересной представляется задача получения материала на основе майенита с повышенной ионной проводимостью.

Известен ряд публикаций и обзорных статей о производных майенита с различными допантами, например о гетеровалентном замещении кальция щелочными катионами Na, K, Cs [11–13] и алюминия катионами Si [14], а также о случаях замещения небольшим количеством цинка и фосфора [15], железа (III) и никеля (II) [16]. Однако перечисленные добавки (кроме кремния) приводят к снижению электропроводности майенита. В [17] приведены сведения об электропроводности майенита с добавкой ванадия, однако отсутствуют сведения об аттестации полученных материалов.

В общем случае замещение катионами с более высоким зарядовым числом повышает электропроводность майенита, так как в результате изменения дефектности материала повышается концентрация носителей заряда. Работ, посвященных допированию $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm 6}$ катионами с более высоким зарядовым числом, в настоящее время очень мало. С точки зрения кристаллохи-



А. С. Толкачёва
E-mail: a.s.tolkacheva@urfu.ru

мии удачными допантами могут быть ванадий и молибден в степени окисления +5 благодаря схожему координационному числу и ионному радиусу с ионом алюминия. Цель данной работы — определение области существования твердых растворов майенита $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm 6}$: V^{5+} , Mo^{5+} и исследование влияния допирования на электропроводность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными реактивами для синтеза образцов методом пиролиза были CaCO_3 (ос. ч.), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), NH_4VO_3 (ч.), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (ч.) и муравьиная кислота HCOOH . В смесь исходных компонентов, эквивалентную расчетному катионному составу майенита, добавляли муравьиную кислоту для получения раствора формиатов, после чего гомогенный раствор медленно выпаривали до гелеобразного состояния и высушивали. Полученный пористый продукт перетирали в агатовой ступке, затем прокаливали при 700°C в течение 1 ч в атмосфере аргона для удаления остатков органического растворителя. Таблетки прессовали при давлении $2,6 \text{ т/см}^2$ и проводили их термообработку при 1200°C в течение 48 ч в атмосфере аргона с естественным охлаждением. Аргоновую атмосферу использовали для предотвращения возгонки летучих оксидов.

Дифракционные рентгеновские исследования проводили с помощью DMAX-2200/PC фирмы Rigaku в Cu K_α -излучении в диапазоне углов 2θ от 10 до 90 град, с шагом $0,02$ град и скоростью $0,3$ град/с. Анализ полученных результатов проводили согласно базе данных ICSD (2017).

Однородность состава образцов изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM 5900 LV с энергодисперсионным спектрометром Inca Energy в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ .

Учитывая летучесть V_2O_5 , состав готовых образцов с добавкой оксида ванадия контролировали с помощью химического анализа, результат которого хорошо согласуется с результатами количественной оценки из данных РЭМ. Показан недостаток кальция по сравнению со стехиометрическим составом, например $\text{Ca}_{11,93}(\text{Al}_{14}\text{V}_{0,07})\text{O}_{33+6}$. Для уточнения элементного состава образцов использовался атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой при помощи прибора Optima 4300 DV ICP-OES фирмы Perkin Elmer. Образец массой 60 мг растворяли в 100 мл 4% -ной соляной кислоты, и раствор инжигировали в камеру.

Для определения зарядового состояния ванадия были выполнены измерения двумя разными методами. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) определяли концентрацию ванадия с зарядом $4+$. Измере-

ния выполнены при комнатной температуре на спектрометре Adami CMX 8400 в частотном X-диапазоне. Измерения статической намагниченности выполнены на порошковых образцах на магнитометре Cryogenic VSM-5T. Исследования проводили в диапазоне температур от 4 до 300 К и магнитных полей до 1 Э . Парамагнитные свойства образцов определяются магнитными свойствами катионов ванадия с зарядом $4+$, так как остальные атомы образца являются диамагнитными.

Электропроводность образцов определяли с помощью импедансной спектроскопии на импедансометре PARSTAT 2273 (США) в двухзондовой ячейке с платиновыми электродами. Electrodes наносили в виде суспензии мелкодисперсной платины в этиловом спирте с последующей термообработкой при 1100°C в течение 2 ч . Измерения проводили в диапазоне частот от 500 кГц до 100 Гц в температурном интервале от 1000 до 700°C при охлаждении как в воздушной среде, осушенной цеолитами ($p_{\text{H}_2\text{O}}=0,04 \text{ кПа}$), так и на воздухе при парциальном давлении водяного пара $2,5 \text{ кПа}$, рассчитанном из условий равновесия газа в сатураторе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Область твердых растворов

Дифрактограммы полученных образцов $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm 6}$: V^{5+} (рис. 1) показывают отсутствие посторонних фаз до концентрации добавки $0,9$ мол. %. Больше количество добавки приводит к появлению второй фазы со структурой трехкальциевого алюмината $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Синтезированный образец ванадийдопированного майенита, согласно данным базы ICSD-17, соответствует нестехиометрической фазе $\text{Ca}_{11,3}\text{Al}_{14}\text{O}_{32,3}$ [18]. Недопированный майенит характеризуется областью твердых растворов при изменении соотношения $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [19]. Это позволяет описывать майенит как фазу, дефектную по кальцию, — $\text{Ca}_{2-x}\text{Al}_2\text{O}_{5-x}$. Параметр кристаллической решетки майенита ввиду нестехиометрии по кальцию и кислороду может варьироваться в пределах от $11,95$ до 12 Å [19]. Параметр решетки ванадийдопированных образцов изменяется в том же диапазоне. Образцы $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm 6}$: Mo^{5+} содержат $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ в качестве второй фазы во всем диапазоне добавок.

Продукты синтеза $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm 6}$: V^{5+} , Mo^{5+} имеют сходную морфологию частиц со средним размером $2\text{--}5 \text{ мкм}$ (рис. 2).

На рис. 3 показан энергодисперсионный анализ образца $\text{Ca}_{11,90}\text{Al}_{14}\text{V}_{0,10}\text{O}_{33+6}$, не вошедшего в область гомогенности согласно рентгенофазовому анализу. Карта распределения элементов по кальцию и алюминию показала наличие двух областей. Фаза с соотношением катионов Ca/Al , равным $0,85$, соответствующая $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm 6}$, содержит ванадия не более $0,6$ мол. %, в то время как

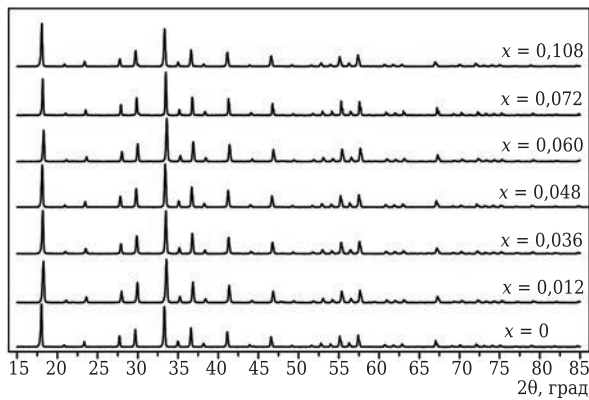


Рис. 1. Дифрактограммы допированного майенита $\text{Ca}_{12-x}(\text{Al}_{14}\text{V}_x)\text{O}_{33+6}$; x — количество замещающей добавки в атомных единицах

примесная фаза $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ с соотношением катионов Ca/Al , равным 1,5, существенно обогащена ванадием (9 мол. %). На карте распределения молибдена для образцов с соответствующей добавкой видна область повышенной концентрации молибдена, которая, согласно данным энергодисперсионного анализа, соответствует фазе $\text{Ca}_3\text{Al}(\text{Mo})_2\text{O}_6$. Очевидно, что при синтезе $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm 6}$: Mo^{5+} фаза майенита становится неустойчивой с преимущественным замещением в фазе $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.

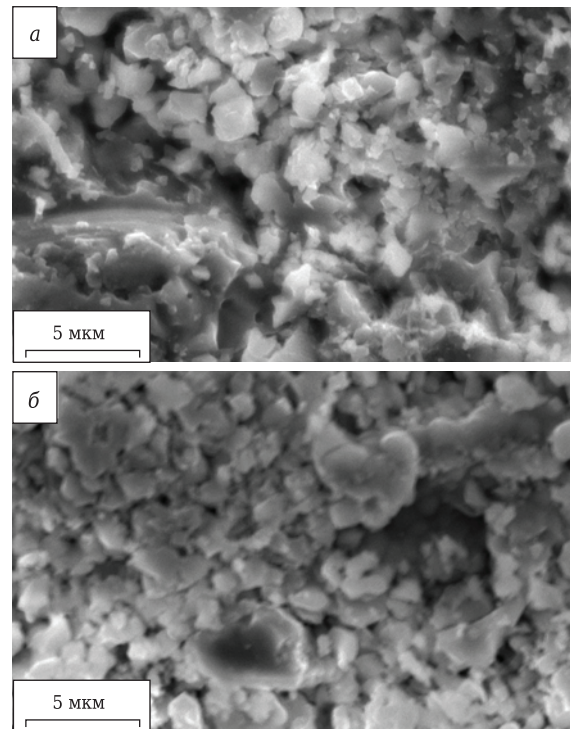


Рис. 2. Микрофотографии структуры $\text{Ca}_{11,9}(\text{Al}_{14}\text{Mo}_{0,1})\text{O}_{33+6}$ (a) и $\text{Ca}_{11,9}(\text{Al}_{14}\text{V}_{0,1})\text{O}_{33+6}$ (б)

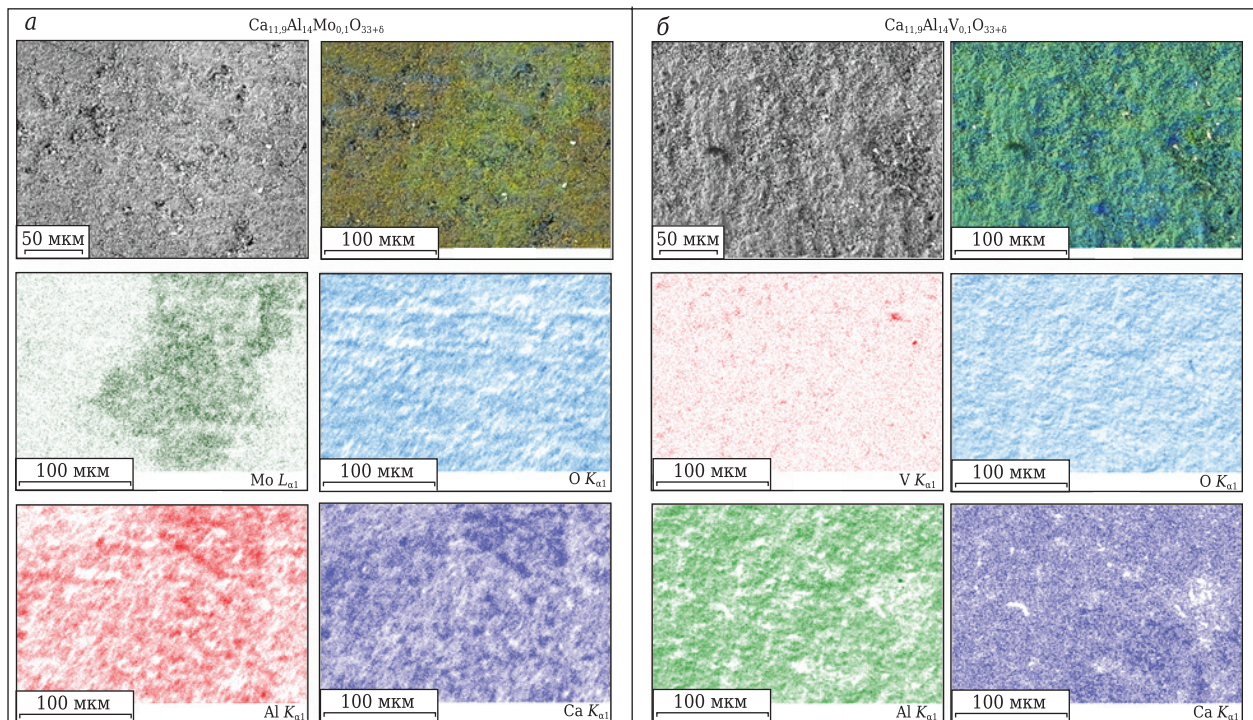


Рис. 3. Карта распределения элементов для образцов $\text{Ca}_{11,9}(\text{Al}_{14}\text{Mo}_{0,1})\text{O}_{33+6}$ (a) и $\text{Ca}_{11,9}(\text{Al}_{14}\text{V}_{0,1})\text{O}_{33+6}$ (б)

Зарядовое состояние ванадия в допированном майените

Зарядовое состояние ванадия было оценено двумя методами: определения статической намагниченности и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Первый метод основан на том,

что ванадий в исследуемом образце является единственным катионом переменной валентности, т. е. единственным катионом, который может иметь магнитный момент. Но для этого ванадий должен иметь зарядовое состояние 4+ или меньше. Так как условия синтеза могут

предполагать понижение зарядового состояния катиона ванадия до V^{4+} , то весь наблюдаемый магнитный момент должен быть обусловлен только им. Катион ванадия с зарядом $5+$ является диамагнитным. Понижение степени окисления ванадия до $3+$ и ниже возможно только в жестких восстановительных условиях [20].

На рис. 4 показана экспериментальная и теоретическая кривая магнитной восприимчивости для $Ca_{11,93}(Al_{14}V_{0,07})O_{33\pm6}$ в предположении, что доля V^{4+} в образце составляет 0,5 мол. %. Кривые обладают низкой сходимостью, поэтому предположение о наличии в образце V^{4+} не подтвердилось. Очевидно, что ионы ванадия в образце находятся в состоянии с зарядом $5+$. Этот вывод был подтвержден и альтернативным методом — ЭПР.

ЭПР спектры $Ca_{12}Al_{14}O_{33\pm6}$ и ванадий-допированного майенита (рис. 5) идентичны между собой и содержат единственный пик, характеризующий пероксидный кислородный

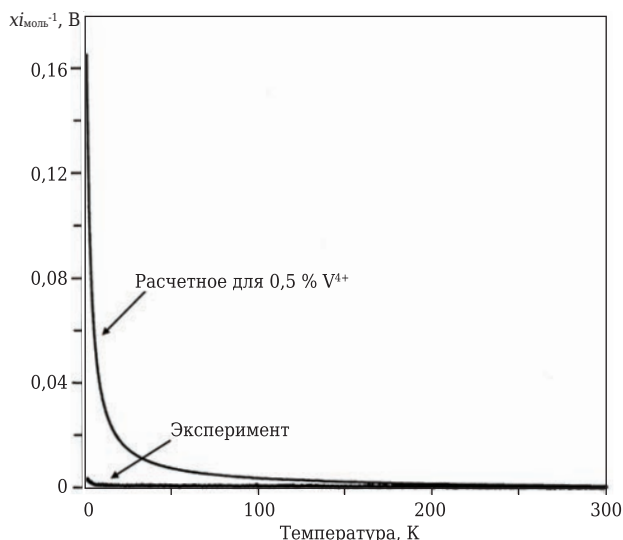


Рис. 4. Температурная зависимость магнитного момента образца $Ca_{11,93}(Al_{14}V_{0,07})O_{33\pm6}$ при фиксированной напряженности поля 1 Э

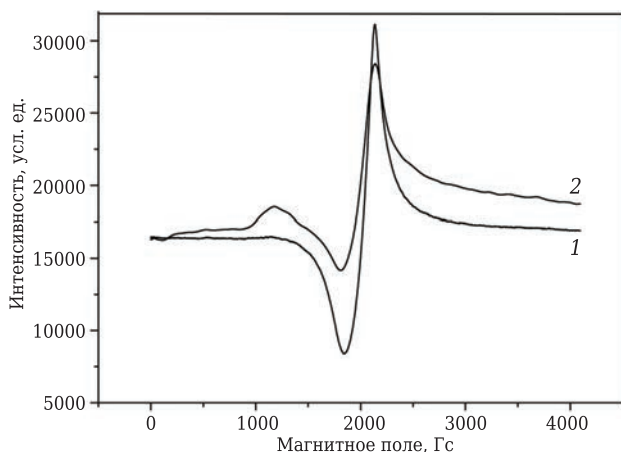


Рис. 5. ЭПР-спектр образца майенита $Ca_{12}Al_{14}O_{33\pm6}$ (1) и $Ca_{11,93}(Al_{14}V_{0,07})O_{33\pm6}$ (2)

анион [21]. Этот пик имеет сложную форму, которую можно описать суперпозицией двух близко расположенных сигналов, характеризующих кислородные анионы и O_2^{2-} и O_2^- . Существенного отклика от катиона V^{4+} не наблюдается.

Сведения о зарядовом состоянии ванадия внутри синтезированных твердых растворов дают возможность понять принцип распределения допанта по кристаллохимическим позициям.

Кристаллохимия твердого раствора

Катионы ванадия могут занимать кристаллографические позиции с октаэдрическим и тетраэдрическим окружением, если ванадий имеет высшее зарядовое состояние. Ионный радиус Шеннона для ванадия в тетраэдрической координации меньше, чем катионов алюминия, в то время как ванадий и алюминий в октаэдрической координации имеют близкие радиусы [22].

Радиус катиона ванадия в октаэдрическом окружении значительно меньше радиуса катиона кальция (см. таблицу), поэтому позиции алюминия являются более предпочтительными. В литературных источниках, посвященных структуре майенита, есть противоречие: катионы алюминия могут иметь только тетраэдрическое окружение в майените [23], несмотря на экспериментальное подтверждение наличия алюминия в октаэдрической координации методом спектроскопии комбинационного рассеяния света [5]. Полученный результат еще раз подтверждает эти данные.

Замещение кальция ванадием должно приводить к уменьшению параметра решетки, так как катион кальция значительно больше, однако значительных отклонений параметра решетки не наблюдается. Замещение алюминия вана-

Радиусы Шеннона катионов [22]

Катион	Ионный радиус, Å	
	для тетраэдрического окружения	для октаэдрического окружения
Ca^{2+}	—	1,00
Al^{3+}	0,39	0,54
V^{5+}	0,36	0,54

дием с зарядом $5+$ в силу близости их радиусов не может приводить к существенному росту параметра решетки непосредственно.

Введение пентавалентного ванадия вместо трехвалентного алюминия должно аннигилировать одну кислородную вакансию, а значит, носителей заряда O^{2-} должно стать больше. В работах [8, 9, 24] подтверждено, что именно носители заряда и их концентрация лимитирует ионный транспорт.

Электропроводность твердого раствора

Известно, что пары воды негативно сказываются на электропроводности майенита [25] и

достижение ее исходного значения после выдержки во влажной атмосфере у недопированного майенита занимает длительное время. Для образца состава $\text{Ca}_{11,93}(\text{Al}_{14}\text{V}_{0,07})\text{O}_{33+6}$ характерное время релаксации проводимости в атмосфере осушенного цеолитами воздуха составляет 19 ч при 1000 °С. После повышения парциального давления водяного пара до 2,5 кПа величина электропроводности не изменяется. Таким образом, допирование майенита катионами ванадия позволяет значительно улучшить его устойчивость к изменению влажности окружающей атмосферы.

На рис. 6 представлены значения электропроводности, измеренной после установления равновесного состояния в сухом воздухе. Типичный вид годографа импеданса допированного майенита указывает на ионный характер электропроводности, подтвержденный методом изотопного обмена для недопированного майенита в [24]. Анионы O^{2-} являются основным носителем заряда в майените [26]. Так как ванадий в исследуемом соединении имеет высшее зарядовое состояние, электронная проводимость ему не свойственна. Электропроводность рассчитана с использованием значений сопротивления высокочастотного края годографа импеданса (R_s). Подробное обсуждение эквивалентной схемы для данных образцов приведено в работе [27]. На аррениусовской зависимости электропроводности имеются два участка с энергиями активации 119 ± 4 и 190 ± 2 кДж/моль. Характер электропроводности хорошо согласуется с данными, полученными в [17] выше 1000 °С, более высокие значения, возможно, связаны с большей плотностью керамики [28], поскольку авторы [17] не приводят плотность их образцов. Данные электропроводности плотного образца

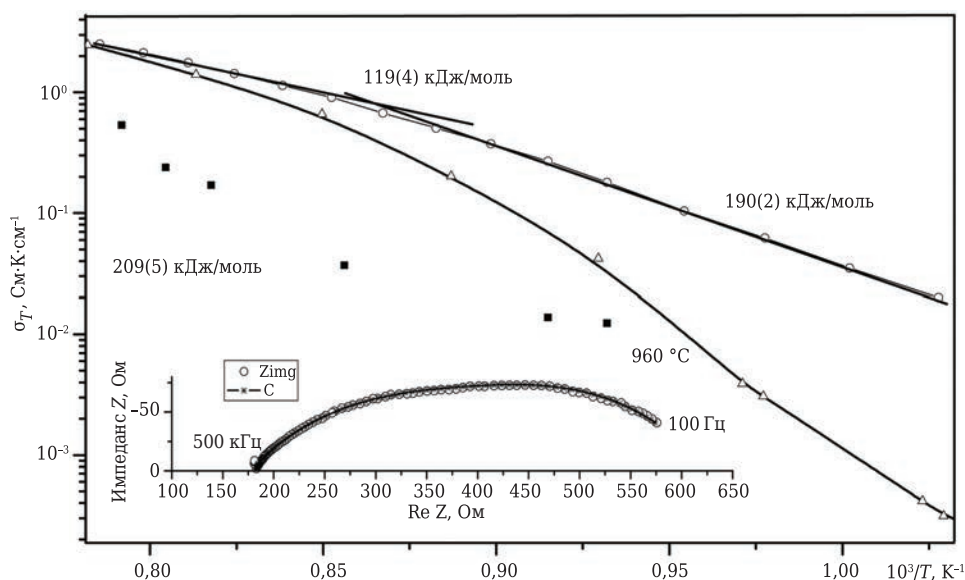


Рис. 6. Температурная зависимость электропроводности (БТ) $\text{Ca}_{11,93}(\text{Al}_{14}\text{V}_{0,07})\text{O}_{33-x}$ (○) и $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33+6}$ (■); Δ — данные работы [17]. На вставке показан типичный годограф импеданса $\text{Ca}_{11,93}(\text{Al}_{14}\text{V}_{0,07})\text{O}_{33-x}$ при 960 °С

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33+6}$ представлены для сравнения; видно, что введение добавки позволяет повысить величину проводимости на порядок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован твердый раствор $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33+6}$: V^{5+} . Показано, что ванадий находится преимущественно в зарядовом состоянии 5+. Исходя из величины зарядового состояния ванадия, сформированы представления о строении твердого раствора: ванадий может заменить небольшое количество избранных позиций алюминия. Граница твердого раствора может быть записана в виде $\text{Ca}_{11,93}(\text{Al}_{14}\text{V}_{0,07})\text{O}_{33+6}$. Электропроводность твердого раствора достигает значения $2 \cdot 10^{-3}$ См/см при 950 °С, что на порядок выше, чем у недопированного состава.

Работа проведена при использовании оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» при Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Авторы выражают благодарность Д. Г. Келлерман и Е. В. Заболоцкой — сотрудникам лаборатории квантовой химии и спектроскопии ИХТТ УрО РАН — за помощь в аттестации образцов методами магнетохимии и ЭПР. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 17-03-01280.

Библиографический список

1. Nishioka, M. O^- emission from $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ and MSZ composite and its application for silicon oxidation / M. Nishioka, H. Nanjyo, S. Hamakawa [et al.] // Solid State Ionics. — 2006. — Vol. 177. — P. 2235–2239.
2. Ranjbar, A. Dry reforming reaction over nickel catalysts supported on nanocrystalline calcium

aluminates with different $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios / A. Ranjbar, M. Rezaei // Journal of Natural Gas Chemistry. — 2012. — Vol. 21. — P. 178–183.

3. Feizi, E. $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramic: a review of the electronic and optoelectronic applications in display devices / E. Feizi // Journal of Display Technology. — 2016. — Vol. 12, № 5. — P. 451–459.

4. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интернет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
5. **Dulski, M.** Different route of hydroxide incorporation and thermal stability of new type of water clathrate: X-ray single crystal and Raman investigation / M. Dulski, K. M. Marzec, J. Kusz [et al.] // *Sci. Rep.* — 2017. — № 7. — DOI: 10.1038/s41598-017-08152-1.
6. **Hayashi, K.** Effect of stability and diffusivity of extra-framework oxygen species on the formation of oxygen radicals in $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ / K. Hayashi, N. Ueda, M. Hirano, H. Hosono // *Solid State Ion.* — 2004. — Vol. 173, № 1/4. — P. 89–94.
7. **Gfeller, F.** Mayenite $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}[\text{X}^{2-}]$: from minerals to the first stable electrode crystals: highlights in mineralogical crystallography / F. Gfeller // Berlin [u.a.]: de Gruyter. — 2016. — P. 169–190.
8. **Hosono, H.** Oxygen ion conduction in $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$: O^{2-} conduction mechanism and possibility of O^- fast conduction / H. Hosono, K. Hayashi, K. Kajihara, P. V. Sushko, A. L. Shluger // *Solid State Ionics.* — 2009. — Vol. 180, № 6–8. — P. 550–555.
9. **Lacerda, M.** High oxide ion conductivity in $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ / M. Lacerda, J. T. S. Irvine, F. P. Glasser, A. R. West // *Nature.* — 1988. — Vol. 332, № 7. — P. 525–526.
10. **Шкерин, С. Н.** Дилатометрическое исследование ферротитаната стронция и алюмината кальция / С. Н. Шкерин, А. С. Толкачёва, В. Р. Хрустов, А. В. Кузьмин // Неорганические материалы. — 2016. — Т. 52, № 1. — С. 31–34.
11. **Shen J.** Structure and antibacterial property of Na_2O doped C_{12}A_7 / J. Shen, L. Gong, Q.-X. Li // *Chinese J Inorg. Chem.* — 2011. — № 2. — P. 353–360.
12. **Ning, S.** Characterization and anion emission characteristics of the microporous crystal $\text{Cs}-\text{C}_{12}\text{A}_7$ / S. Ning, J. Shen, X.-L. Li, Y. Xu, Q.-X. Li // *Acta Phys.-Chim. Sin.* — 2011. — Vol. 27, № 4. — P. 983–989.
13. **Gao, A.** Effect of H_2O on NO reduction over NSR catalyst $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ / 10 % K / A. Gao, H.-J. Wang, J. Tu, Q.-X. Li // *Chinese J. Chem. Phys.* — 2006. — № 6. — P. 555–558.
14. **Fujita, S.** Oxidative destruction of hydrocarbons on a new zeolite-like crystal of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$ including O^{2-} and O_2^- radicals / S. Fujita, K. Suzuki, M. Ohkawa [et al.] // *Chem. Mater.* — 2003. — Vol. 15. — P. 255–263.
15. **Irvine, J. T. S.** $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ solid electrolytes doped with zinc and phosphorus / J. T. S. Irvine, A. R. West // *Solid State Ion.* — 1990. — Vol. 40/41. — P. 896–899.
16. **Teusner, M.** Oxygen transport in undoped and doped mayenite / M. Teusner, R. A. De Souza, H. Krause [et al.] // *Solid State Ion.* — 2016. — Vol. 284. — P. 25–27.
17. **Schmidt, D. C. A.** Synthese und Charakterisierung substituierter Mayenitphasen ; magister thesis / D. C. A. Schmidt. — Technische Universität Berlin, 2014. — 182 s.
18. **Christensen, A. N.** Neutron powder diffraction profile refinement studies on $\text{Ca}_{11,3}\text{Al}_{14}\text{O}_{32,3}$ and $\text{CaClO}(\text{D}_{0,88}\text{H}_{0,12})$ / A. N. Christensen // *Acta Chemica Scandinavica Series A. Physical and inorganic chemistry.* — 1987. — Vol. 41, № 2. — P. 110–112.
19. **Токачёва, А. С.** Майенит: синтез, структура и область существования : дис. ... канд хим. наук. 02.00.04 : защищена 10.04.13 ; утв. 17.05.13. — Екатеринбург, 2013. — 102 с.
20. **Qi, J.** Synthesis and characterization of V_2O_5 microcrystal particles controlled by thermodynamic parameters / J. Qi, G. Ning, Y. Zhao // *Materials Science-Poland.* — 2010. — Vol. 28, № 2. — P. 535–543.
21. **Ruszek, M.** EPR and Raman investigations into anionic redox chemistry of nanoporous $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ interacting with O_2 , H_2 and N_2O / M. Ruszek, S. Witkowski, Z. Sojka // *Res Chem Intermed.* — 2007. — Vol. 33, № 8/9. — P. 689–693.
22. **Shannon, R. D.** Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallogr.* — 1976. — № 32. — P. 751–767.
23. **Boysen, H.** Structure and oxygen mobility in mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$): a high-temperature neutron powder diffraction study / H. Boysen, M. Lerch, A. Stys, A. Senyshyn // *Acta Cryst.* — 2007. — № B63. — P. 675–682.
24. **Kilo, M.** Oxygen uptake and diffusion in mayenite / M. Kilo, S. Swaroop, M. Lerch // *Defect and Diffusion Forum.* — 2009. — Vol. 289–292. — P. 511–516.
25. **Lee, D.-H.** Defect chemistry of the cage compound, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-6}$ — understanding the route from a solid electrolyte to a semiconductor and electride / D.-H. Lee, L. Kogel, S. G. Ebbinghaus [et al.] // *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2009. — Vol. 11. — P. 3105–3114.
26. **Irvine, J. T. S.** Oxide ion conductivity in $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ / J. T. S. Irvine, M. Lacerda, A. R. West // *Mat. Res. Bull.* — 1988. — Vol. 23, № 7. — P. 1033–1038.
27. **Shkerin, S. N.** Impedance spectroscopy of cell with Pt electrodes on oxygen-conducting material with mayenite-related structure / S. N. Shkerin, A. S. Tolкачева, A. V. Nikonov, N. B. Pavzderin // *Ionics.* — 2017. — Vol. 23, № 8. — P. 2153–2160.
28. **Толкачёва, А. С.** Получение плотной керамики однофазного майенита ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{O}$) / А. С. Толкачёва, С. Н. Шкерин, С. В. Плаксин [и др.] // Журнал прикладной химии. — 2011. — Т. 84, № 6. — С. 881–886. ■

Получено 09.11.18

© А. С. Толкачёва, С. Н. Шкерин,
С. В. Плаксин, А. А. Панкратов,
Н. И. Москаленко, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

6-я МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫМ, ГИБРИДНЫМ И НАНОМАТЕРИАЛАМ

Sixth International Conference on

Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials

11–15 марта 2019 г. г. Ситжес, Испания



www.elsevier.com/events/conferences/international-conference-on-multifunctional-hybrid-and-nanomaterials