

## МАЙЕНИТ (ОБЗОР)

© 2022 г. С. Н. Шкерин<sup>а,\*</sup>, А. С. Толкачева<sup>а</sup>

<sup>а</sup> *Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук,  
ул. Академическая 20, Екатеринбург, 620990 Россия  
\*e-mail: shkerin@mail.ru*

Поступило в редакцию 26 мая 2022 г.

После доработки 15 июня 2022 г.

Принято к печати 16 июня 2022 г.

Данный обзор посвящен истории изучения алюмината кальция  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , включая его уникальную структуру, которая соответствует нестехиометрическому гранату. Особенности данной структуры обуславливают, в зависимости от дефектности кристаллической решетки, появление целого спектра уникальных свойств. Применение ряда из них также описано в обзоре.

**Ключевые слова:** алюминат кальция, гранат, нестехиометрия, кислород-ионная проводимость

**DOI:** 10.31857/S0044460X22110166, **EDN:** LPZBYC

1. Введение: «прячущийся» алюминат кальция	1780
2. Кэйдж с фиксированной структурой	1783
3. Кэйдж – это ...	1789
4. Взаимодействие дефектов как общее свойство фаз с высокой дефектностью	1793

### 1. ВВЕДЕНИЕ: «ПРЯЧУЩИЙСЯ» АЛЮМИНАТ КАЛЬЦИЯ

Область составов между трехкальциевым алюминатом  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (С3А) и шпинелью  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (СА) на фазовой диаграмме оксидов кальция и алюминия, по результатам работы [1], характеризуется наличием эвтектики (рис. 1). Несмотря на ряд публикаций, где авторы наблюдают только эту эвтектику [2–4], начиная с 1915 г. [5] появлялись работы, свидетельствующие о наличии химического соединения в обозначенной области фазовой диаграммы (табл. 1). Соединению присвоена условная формула  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (С12А7). Исходя из работ [6, 7] было принято считать, что наличие кристаллизационной воды в составе препятствовало внесению этого состава в двойную фазовую диаграмму.

На рис. 2 представлен фрагмент фазовой диаграммы в области существования С12А7. Из рисунка видно, что как соотношение катионов алюминия-кальция в этом соединении, так и его температура плавления существенно отличаются у разных авторов [6, 8, 9, 12, 13]. В работе [14] диаграмма изучена при разных активностях кислорода (рис. 2, 1, 2). Выявленное отличие диаграмм позволяет утверждать, что именно активность кислорода, а не концентрация паров воды в атмосфере, критично влияет на свойства системы.

Рентгенографические исследования, проведенные при комнатной температуре, показывают, что материал, синтезированный в окислительной или слабовосстановительной атмосфере, кристаллизуется в кубической сингонии с группой симметрии  $\bar{4}3d$  (табл. 2). При охлаждении (закалке) матери-

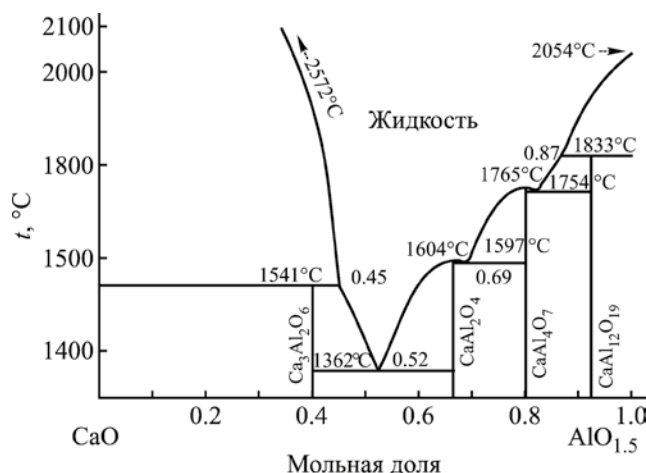


Рис. 1. Оптимизированная фазовая диаграмма системы оксид кальция–оксид алюминия [1].

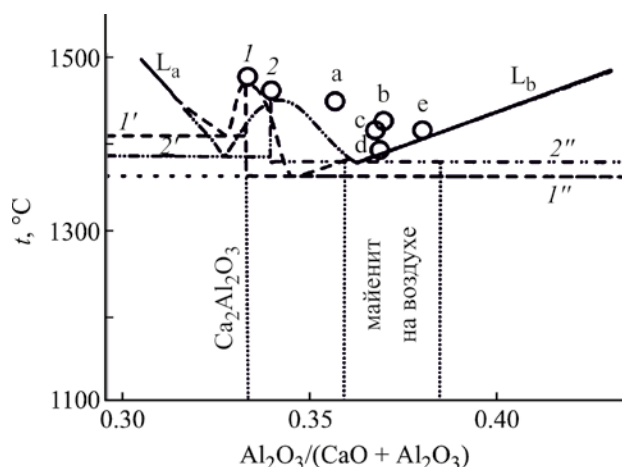


Рис. 2. Диаграмма состояния CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области существования майенита. 1, 2 – Удалова [14], а–е – данные работ [6, 8, 9, 12, 13] соответственно.

ала из восстановительных условий наблюдаются различные структуры, приведенные в табл. 2. Там же представлены данные для СА и С3А. В ряде случаев отмечается низкая симметрия или анизотропия полученной в восстановительных усло-

Таблица 1. Условия равновесия фаз С3А, СА и С12А7 [8]

$$G^{C12A7} = G_{CaO}^{solid} + 7G_{Al_2O_3}^{\alpha-Al_2O_3} - 71530 - 334.7T + 15.8T \ln T$$

Равновесие	T, К	Ссылка
Ж + С3А + С12А7 (эвтектика)	1708	[8]
	1633	[6]
	1668	[5]
	1663	[9]
	1673	[10]
	1668	[11]
Ж + СА2 + С12А7 (эвтектика)	1718	[8]
	1633	[6]
	1673	[5]
	1673	[9]
	1668	[10]
	1673	[11]
Температура плавления С12А7	1722	[8]
	1665	[6]
	1728	[5]
	1688	[9]
	1728	[11]
CaO + С3А + С12А7	779	[8]
CaO + СА + С12А7	601	[8]

виях структуры, которая при отжиге переходит в кубическую [15].

Кубическая структура для С12А7 имеет параметр решетки порядка 12 Å и сложный базис [16, 7], ее расшифровка в 1936 г. требовала непомерно больших усилий, а целесообразности в этой работе не было. Ситуация изменилась в начале 60-х годов. В 1962 г. была решена структура синтезированного С12А7 [17]. В 1964 г. был описан минерал, обнаруженный вблизи города Майен в Германии [18]. К 1970 г. была определена структура этого минерала [19]. Оказалось, что он был уже известен ранее в материаловедении цементов как С12А7, а по месту обнаружения получил название майенит.

У майенита есть ряд особенностей. Одну описали еще в 1970 г.: в структуре есть три различные позиции кислорода. Степень заполнения двух из них равна единице, а степень заполнения третьей (O<sub>3</sub>) мала, и составляет порядка 1/6, что позволяет считать кислород, распределенный между этими позициями, подвижным или слабосвязанным. В конце 80-х годов появилась серия работ о кислородной проводимости майенита [22–26]. Проводимость оказалась преимущественно кислород-ионной, что было исходно показано наличием ЭДС Нернста [23], а много позднее и изотопным обменом кислорода [27–29]. Транспортные характеристики оказались ниже, чем у классического

**Таблица 2.** Известные структуры алюминатов кальция в области составов между трехкальциевым ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ) и однокальциевым ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ) алюминатами и их обозначение

Формула	Аббревиатура	Параметры решетки, Å	Группа симметрии	Ссылка
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$	C2A	$a$ 5.41 $b$ 14.45 $c$ 5.23	$Ibm2$ , $Z$ 4 ромбическая	[20]
$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	C12A7	$a$ 11.983	$\bar{I}43d$ , $Z$ 2 кубическая	
$\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$	C5A3	$a$ 11.253 $b$ 10.966 $c$ 10.290	$Cmc2_1$ , $Z$ 4 ромбическая	
$\text{Ca}_{11.3}\text{Al}_{14}\text{O}_{32.3}$	<sup>a</sup>			[21]
$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13}$	C4A3	$a$ 8.876	$P43n$ , $Z$ 1 типа содалита, кубическая	[20]
$\text{CaAl}_2\text{O}_4$	CA	$a$ 8.7 $b$ 8.092 $c$ 15.191 $\beta$ 90.3°	$P2_1/n$ , $Z$ 12 моноклинная псевдогексагональная	[20]
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C3A	$a$ 15.263	$Pm\bar{3}m$ , $Z$ 24 кубическая	[17]

<sup>a</sup> Восстановленный майенит.

электролита на основе допированного диоксида циркония. К тому же проводимость не стабильна во времени [30], и на десятилетия интерес к транспортным свойствам майенита был утерян.

Другое направление работ – замещение слабосвязанного кислорода другими анионами. Это было обусловлено желанием упорядочить несколько разупорядоченную по кальцию структуру майенита, которая вызывала трудности в материаловедении (например, согласно работе [31], при температуре выше 1373 К в вакууме майенит разлагается на  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  и  $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ ). Внедрение же анионов  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  стабилизирует структуру, и она остается кубической до температуры плавления [31]. Было показано, что устойчивость анион-замещенных майенитов уменьшается в ряду  $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^- > \text{O}^{2-} > \text{e}^- > \text{H}^- > \text{Br}^-$  [9, 31–36]. Самый устойчивый из допированных по анионной под-

решетке майенитов –  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ , он плавится при температуре 1850 К [31]. Диаграмма состояния системы  $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  приведена в работе [9], а в работе [37] уточнена для фрагмента  $\text{CaO}-\text{CaAl}_2\text{O}_4-\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ . Кроме того, авторами этих работ изучены и стекла в этой системе [38].

Именно алюминатно-кальциевыми стеклами вблизи этих составов еще с 1987 г. занимались авторы работ [39, 40]. Их привлекло образование центров окраски в материалах под действием ионизирующего излучения. Активность этой группы исследователей в данном направлении в последние десятилетия (более ста статей и патентов) привела к обнаружению еще одной особенности структуры майенита – это полые структурные элементы, называемые кэйджами (рис. 3). Долгое время эту структуру рассматривали, как аналог цеолитов. Этому способствовало то, что в начале

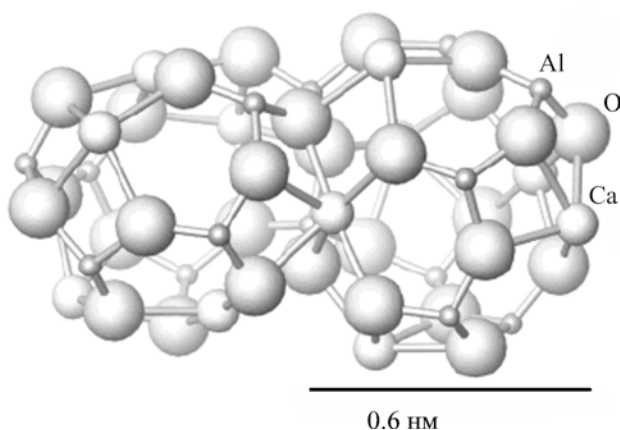


Рис. 3. Положительно заряженный каркас C12A7 [44].

2000-х годов активно рассматривались ажурные, фуллереноподобные структуры на основе алюминия и кислорода [41, 42]. Кроме того, близкий по составу  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13}$  имеет структуру содалита, одного из хорошо известных цеолитов. Однако в отличие от цеолитов, где каркас заряжен отрицательно и присутствуют слабосвязанные катионы, здесь каркас положительно заряжен, а слабо связаны анионы. Это породило термин «антицеолит» при описании майенита как  $(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32})\text{O}$ .

Понимание совокупности этих двух особенностей материала, наличия кэйджевой структуры и слабосвязанных анионов, позволяет описать целый ряд его уникальных свойств. Некоторые из них уже были обсуждены в работе [43], другие мы рассмотрим впервые.

## 2. КЭЙДЖ С ФИКСИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ

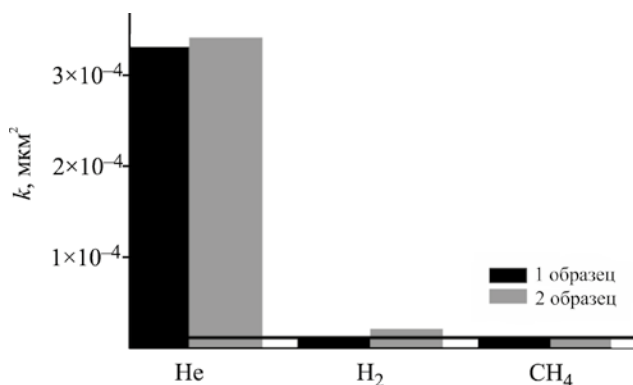
**2.1. Синтез.** Синтез однофазного майенита керамическим способом осложнено тем, что соседние фазы по диаграмме (рис. 1) являются более тугоплавкими, т. е. более прочными. Если в ходе синтеза, за счет неоднородности состава шихты, образовались трекальциевый или однокальциевый алюминаты, то для «растворения» их следовых количеств в основном материале может потребоваться длительное время [45], это привело к активному использованию растворных методик [46–50]. Од-

нако спечь из мелкодисперсного порошка беспористую керамику не удается. Величина открытой пористости около 50%. Причину этого легко понять при рассмотрении задачи прессования «шариков для пинг-понга» – кэйджей. Решить эту проблему удалось за счет прессования прекурсоров, которые не имеют кэйджевой структуры, а синтез и спекание керамики совмещены в одной технологической операции [45].

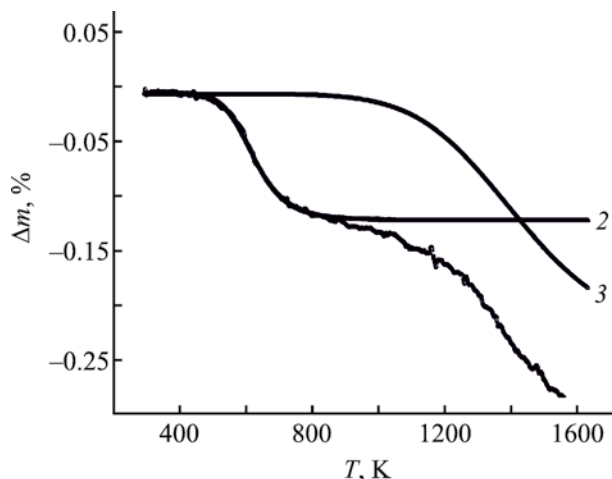
До появления этой защищенной патентом [51] технологии беспористые материалы получали плавлением. Кальций-алюминатный расплав очень реакционноспособен, и самый устойчивый материал тигля – это иридий. Но даже иридий, пусть и не так сильно как другие платиноиды, но растворяется, что фиксируется по оптическим свойствам полученных монокристаллов [52]. Только метод бестигельной зонной плавки керамики [29, 53–60] позволил выращивать монокристаллы майенита, как альтернативу беспористой керамики. Плавление может происходить в заданной атмосфере.

**2.2 Натекание гелия.** Оказалось [61], что натекание газов через керамику майенита происходит селективно. Натекание неизмеримо мало, т. е. определяется уровнем натекания собственно измерительной системы при натекании из атмосферы воздуха, аргона, метана или водорода; но оно несопоставимо выше при натекании из атмосферы гелия (рис. 4). Наличие собственной наноразмерной пористости, обусловленной кэйджами, является причиной такой прозрачности материала для гелия. Величина газопроницаемости составляет  $16.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с} \cdot \text{атм}$  [61]. Это очень высокое значение, характерное обычно для бумаги или кожи. Данное свойство майенита является основой технологии [62] для извлечения гелия из природного газа. Она не требует охлаждения газов до низких температур, т. е. потребляет мало энергии, что делает рентабельным извлечение гелия даже из тех скважин, где его добыча не рентабельна в рамках существующих технологий.

**2.3. Стабильный пероксид-ион.** Позиция для кислорода внутри кэйджа обладает особыми свойствами по отношению ко всем другим позициям кислорода. За счет сферического окружения кэйджем повышается прочность связанных состояний электронных носителей, в окисленном состоянии



**Рис. 4.** Коэффициент Дарси, характеризующий натекание газов сквозь образцы 1 и 2 с разным уровнем шероховатости поверхности, что заметно для гелия и водорода. Горизонтальная линия показывает уровень натекания измерительной системы. Для метана, воздуха и аргона (последние два не показаны) различия в натекании между образцами с разной шероховатостью поверхности не наблюдается.



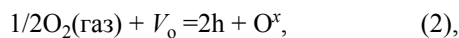
**Рис. 5.** Изменение массы образца майенита при нагревании (1): вблизи 800°C теряет кислород, связанный за счет «дырок в кэйдже» (2), в области температур вблизи 300°C образец теряет воду (3), связанную с пероксидными ионами [64].

это дырки. Обычно электронная дырка в оксидах в отсутствие катионов переменной валентности или других особенностей – это ее связанное состояние с анионом кислорода (1).



Повышение прочности такого связанного состояния, при его локализации во внутрикэйджевой позиции приводит к тому, что таких прочных кэйджевых дырок будет больше, чем стандартных.

В силу процесса уравнивания с газовой фазой получаем выражение (2).

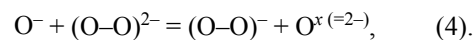


где  $V_{\text{O}}$  и  $\text{O}^{\cdot-}$  обозначают кислородную вакансию и кислород в своей позиции соответственно.

Количество поглощенного майенитом кислорода тем больше, чем больше в нем дырок. Напомним, что количество кислородных вакансий за счет малой заселенности  $\text{O}_{(3)}$  позиции очень велико. При 1268 К наблюдается фазовый переход между двумя кубическими структурами [63]. При его протекании теряется устойчивость связанных

состояний «дырка в кэйдже», причины этого рассмотрим позже отдельно. Отличительной особенностью этого фазового перехода является выделение большого количества газа при нагревании, определяемого как кислород методами синхронного термического анализа и термогравиметрии (СТА и ТГ) (рис. 5) [57, 64]. Стехиометрический индекс кислорода, измеренный разными авторами, колеблется около величины 33 ат. ед. [21, 64, 65]. Очевидно, что эта величина зависит от предыстории образца, активности кислорода, температуры и времени выдержки в данной газовой фазе.

Когда концентрация дырок достигает критического значения, они отталкиваются, что повышает внутреннюю энергию системы. Ее минимизация происходит по механизму «конденсации» дырок с образованием пероксид-иона (3) и даже супероксид-иона (4).



Экспериментальная верификация наличия этих ионов неоднократно проводилась как методом ЭПР,

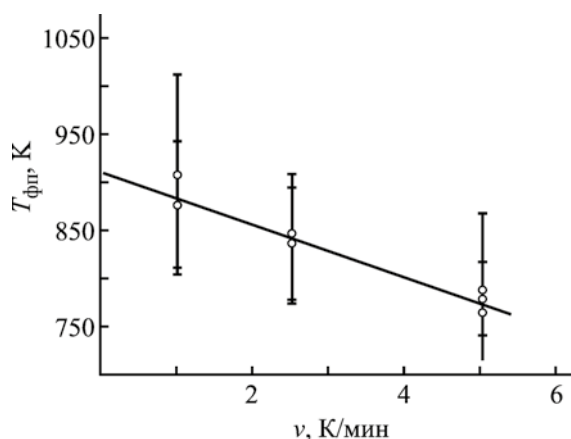


Рис. 6. Зависимость температуры перегиба дилатометрических кривых от скорости изменения температуры их получения [64].

так и вибрационной спектроскопией [32, 44, 63, 65–82].

Связанное состояние дырок устойчиво до температуры порядка 922 К, где происходит фазовый переход, отражающий выражение (3). Именно эти пероксидные и супероксидные ионы (рис. 6) ответственны за поглощение материалом существенно объема воды с образованием гидроксидных групп. Кроме того, они обеспечивают уникальные свойства материала, ряд из применений которых мы рассмотрим.

**Пушка атомарного кислорода.** После фиксации приоритета двумя патентами [83, 84] и публикации двух обзоров на японском языке [85, 86] в 2002 г. в широко доступной литературе начали появляться описания удивительных свойств майенита [31, 87–94]. На рис. 7 представлена схема установки для реализации стационарного потока анионов в вакууме. Слой майенита, нанесенный на газоплотную керамику кислород-ионного электролита на основе диоксида циркония, находится в ва-

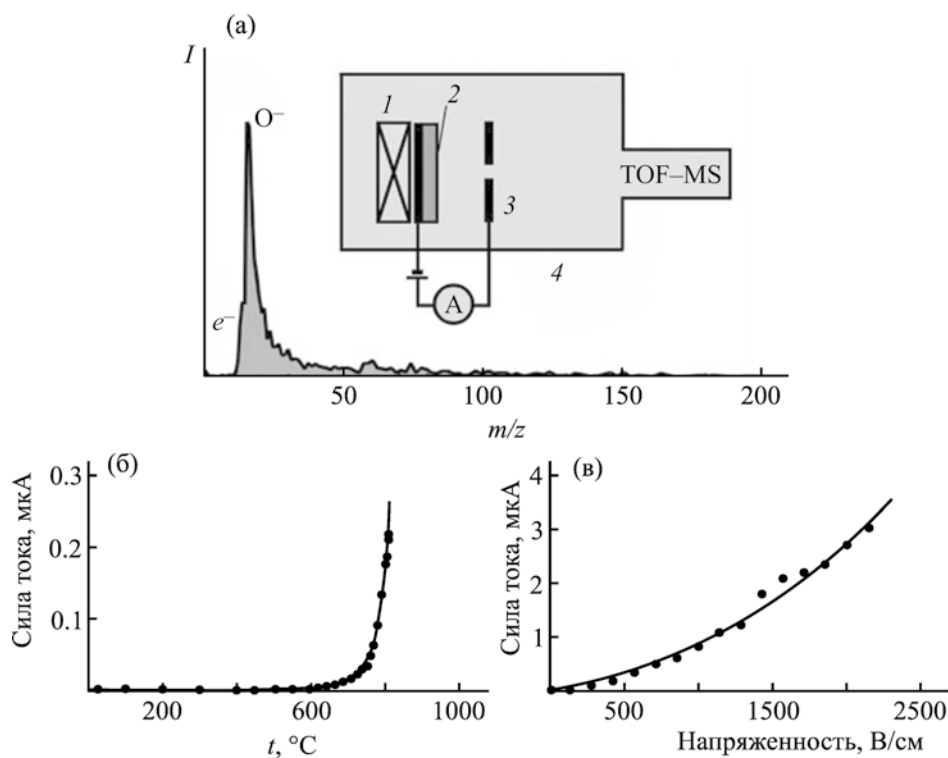


Рис. 7. Эмиссия ионов  $O^-$  из C12A7. (а) Типичный времяпролетный масс-спектр ионного тока C12A7 (1 – нагреватель, 2 – катод C12A7, 3 – анод, 4 – вакуумная камера); (б) зависимость ионного тока (преимущественно  $O^-$ ) между двумя электродами от температуры образца при постоянном напряжении 375 В; (в) зависимость ионного тока с диска C12A7 площадью  $2 \text{ см}^2$  от приложенного постоянного напряжения при  $432^\circ\text{C}$  [95].

куумной камере. На внутреннюю сторону пробирки из электролита нанесен электрод из манганита лантана-стронция, находящийся в кислородсодержащей атмосфере. При наложении постоянного напряжения между манганитовым электродом и электродом в вакууме через эту (отчасти электрохимическую) систему протекает ток анионов кислорода.

Наиболее актуальное применение такой пушки атомарного кислорода нашлось в изготовлении полупроводниковых приборов. До 2004 г. окисление кремния проводили за счет напуска в вакуумную камеру кислорода и выдержки монокристаллического кремния при повышенных температурах. Высокотемпературная экспозиция полупроводников приводит к диффузионному размыванию концентрационных профилей допирующих компонентов. При использовании устройств на основе майенита окисление кремния происходит при 130°C без ухудшения вакуума в камере, что позволило существенно уменьшить характерный размер транзистора на чипе из-за отсутствия размывания концентрационного профиля допантов. Кроме того удалось исключить стадию напыления защитных слоев, предохраняющих отдельные участки кремния от окисления, так как при использовании пушки атомарного кислорода окисляемые участки формируются непосредственно трафаретом.

Майенит при замещении подвижного аниона можно использовать как источник ионов  $\text{OH}^-$  [96], фтора [97] и хлора [98]. Однако в отличие от анионов кислорода, для этих анионов не оказалось стабильного твердого электролита.

**Пероксид-ион, как инструмент.** Высокая реакционная способность пероксидного и супероксидного ионов в совокупности с возможностью применять их при повышенных температурах открывают ряд новых возможностей:

– дожигания угарного газа до  $\text{CO}_2$  и воды [99–105]

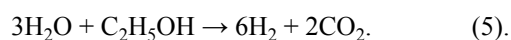
– предотвращение зауглероживания металлических катализаторов в процессе парциального окисления метана [69, 106–110]

– аналогичные процессы парциального окисления по «вскрытию» тяжелых насыщенных углеводородов и превращению их в ненасыщенные [111–114]

– стерилизация в молекулярной биологии и медицине [115–117]

– связывание соединений серы, начиная от  $\text{H}_2\text{S}$ : окисление соединений до оксидов и связывание их в гипс с разложением майенита [118, 119].

Отдельно хочется остановиться на неравновесном процессе (5), который рассматривается для снабжения водородом носимых зарядных устройств.



Обычно этот процесс протекает на медном катализаторе при добавлении перекиси водорода в исходную смесь воды и спирта. Такая смесь не подлежит долгому хранению. А вот при пространственном разделении пероксидных ионов и водно-спиртовой смеси подобное устройство становится реализуемым [120]. Отметим, что майенит играет важную роль в создании обратимых сорбентов углекислого газа, о чем мы поговорим несколько ниже.

**Стабильный комплекс электрона и внутрикэйджевой кислородной вакансии.** Аналогично тому, как позиция для кислорода внутри кэйджа обладает особыми свойствами по отношению ко всем другим позициям кислорода, позиция кислородной вакансии также обладает особыми свойствами по отношению к кислородным вакансиям в других позициях. За счет сферического окружения кэйджем, и отчасти участия кэйджа в обобщении электрона, повышается прочность связанного состояния электрона, локализованного на внутрикэйджевой кислородной вакансии. Первые работы по наличию центров окраски в алюминате кальция относятся еще к 1989 г. [15]. В 2002 г. появилась работа о высокой электронной проводимости у частично восстановленного осушенным водородом алюмината кальция под действием ультрафиолетового излучения [67]. Механизм появления электронной проводимости проиллюстрирован на рис. 8. Он состоит в разложении гидрид-иона на два электрона и создании группы  $\text{OH}^-$  в паре с ближайшим анионом кислорода. Сам факт существования гидрид-иона был доказан спектрами ЭПР [34, 74, 121–127].

Всего через год появилось сообщение об «электронных анионах» в майените [128]. Оказалось,

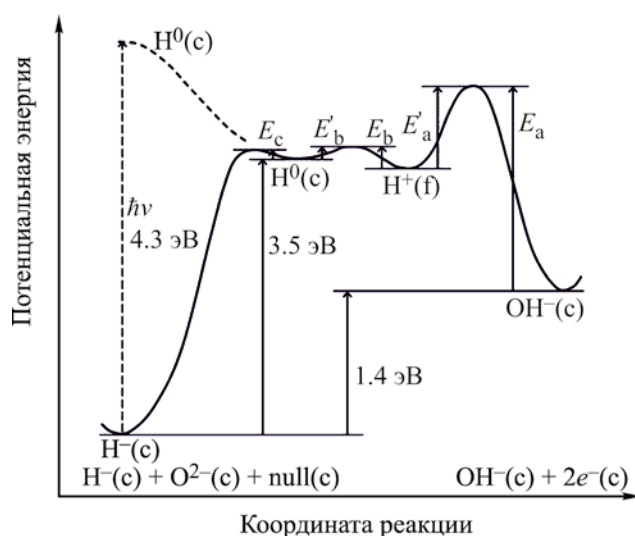


Рис. 8. Диаграмма потенциального барьера реакции  $\text{H}^-(\text{c}) + \text{O}^{2-}(\text{c}) + \text{null}(\text{c}) \leftrightarrow 2\text{e}^-(\text{c}) + \text{OH}^-(\text{c})$ . Зарядовое состояние водорода принято за координату реакции [121].

что электроны ведут себя как локализованные анионы [129]. Для таких объектов уже существует термин «электрид» [130]. Для создания такой степени восстановления алюмината кальция использовали металлический кальций [131], титан [131, 132] или СО [133]. Полученный электрид не окисляется (устойчив) на воздухе до температур порядка  $150^\circ\text{C}$ . Температурная зависимость про-

водимости в области температур от 2 до 300 К показана на рис. 9. При малых концентрациях электронного допирования проводимость может быть описана аррениусовской зависимостью с энергией активации порядка 3.5 эВ, а при повышенных степенях восстановления – зависимостью в степени  $-1/4$ , что указывает на смену механизма переноса электронов (рис. 10).

Среди особенностей электрида внимание исследователей привлекла возможность создания существенных потоков электронов, создаваемых при наложении поля и относительно малая работа выхода электронов [134, 135], что стало основой для целого ряда устройств, таких как инжекторы ламп и даже электронных микроскопов.

Особый интерес вызвала возможность перехода этих материалов в сверхпроводящее состояние и ожидалось, что он будет происходить при достаточно высоких температурах. Такой переход действительно существует, но реализуется он при температурах ниже 1 К [136–144].

У электрида есть еще ряд неожиданных свойств, но они не могут быть описаны с позиции свойств кэйджа с фиксированной структурой, и будут рассмотрены отдельно.

**Введение допирующих катионов в матрицу майенита.** Механистические представления о

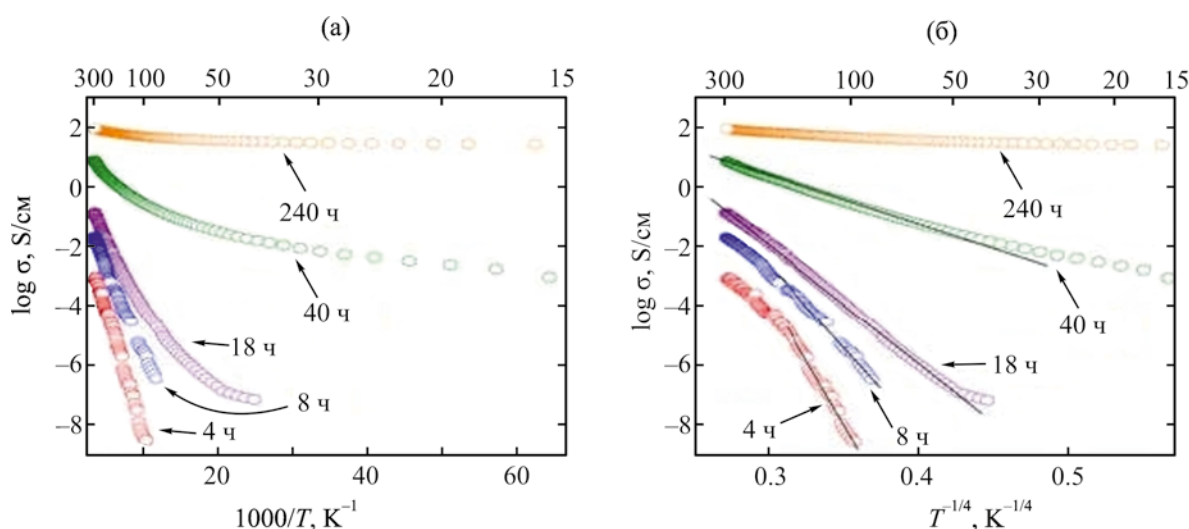


Рис. 9. Температурная зависимость электропроводности монокристаллов С12А7 после термообработки с металлическим кальцием [131].



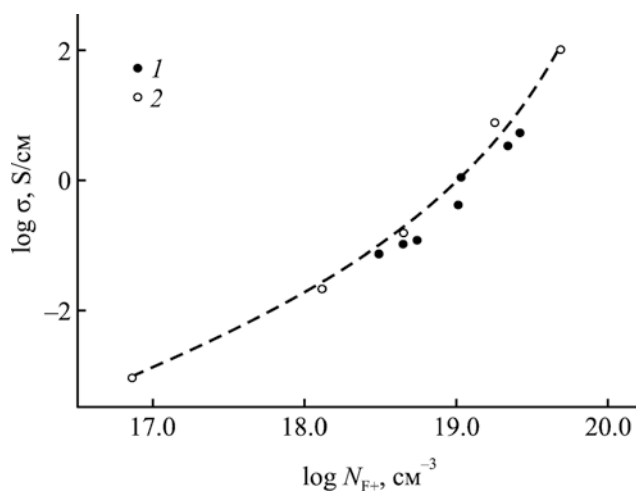


Рис. 10. Электропроводность С12А7 в зависимости от концентрации F<sup>+</sup>-центров ( $N_{F^+}$ ), определена методом ЭПР при 300 К для керамики, полученной плавлением (1), и монокристаллического электрида (2) [131].

кэйдже привели к появлению работ типа [145], где показана возможность изоляции изотопа технеция для хранения внутри кэйджа. С точки зрения физики, такое описание весьма далеко от истины, но сам метод капсулирования радиоактивных отходов безусловно работает. Более того, майенит действительно имеет ряд преимуществ:

- высокая собственная дефектность делает его структуру мало чувствительной к наведенным радиационным дефектам;

- материал, как рассмотрено в разделе 2.2, прозрачен для выделения во внешнюю среду гелия, который образуется внутри керамики при торможении альфа частиц, что исключает механические напряжения, обусловленные газообразованием;

- он обладает заметной величиной теплопроводности [146], устойчив в нейтральной и щелочной среде, но легко разрушается в кислотах.

Введение катионов редкоземельных металлов в матрицы широкозонных оксидов систематически изучают в интересах люминесцентных свойств. Не избежали этого и алюминаты: алюминат со структурой шпинели легировали европием [147, 148] и тербием [149], трехкальциевый алюминат легировали европием и церием [150], а вот матрица майенита вызвала особый интерес

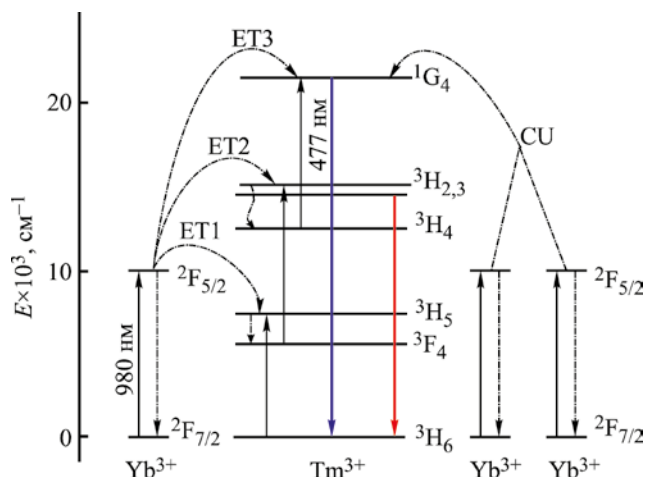


Рис. 11. Схемы энергетических переходов в майените, допированном иттербием и тулием [173].

[151–170]. Такой интерес обусловлен, с одной стороны, возможностью мягко менять спектр люминесценции за счет изменения редокс-потенциала и анионного легирования материала. С другой стороны, майенит дает возможность в одном материале локализовано друг от друга разместить несколько сортов катионов редкоземельных металлов и/или сделать материал проводящим [60, 160, 161, 166].

Наличие электронной проводимости материала позволяет вызывать люминесценцию за счет пропуска тока, а не облучения от источника электромагнитного излучения с большей энергией квантов. Более того, при определенном подборе катионов редкоземельных металлов оказывается возможной «восходящая конверсия» – ситуация когда в результате поглощения нескольких квантов меньшей энергии излучается квант с более высокой энергией [48, 171–176]. Пример такой ситуации представлен на рис. 11. Как видно, используя излучение в ИК (980 нм) области удается получить синий (477 нм) свет. Подобные эффекты чрезвычайно актуальны для фотоэлектрических преобразователей или в процессах получения водорода в результате фотостимулированного электролиза воды, так как красный край этих процессов проходит по зеленой части видимого спектра.

**Таблица 3.** Структурные параметры электрида С12А7 по данным порошкового рентгено-структурного анализа и нейтронографии, полученные методом Ритвельда [178]

Атом	Позиция	$x, y, z$	$g$	$B_{\text{eq}}, \text{Å}^2$
РСА <sup>a</sup>				
Ca1/Ca <sup>2+</sup>	24 <i>d</i>	0.141528(42); 0; 1/4	1	0.684(10)
Al1/Al <sup>3+</sup>	16 <i>c</i>	0.017333(41); $x; x$	1	0.398(18)
Al2/Al <sup>3+</sup>	12 <i>b</i>	7/8; 0; 1/4	1	0.135(20)
O1/O <sup>2-</sup>	48 <i>e</i>	0.149301(81); 0.963910(77); 0.055868(93)	1	0.539(24)
O2/O <sup>2-</sup>	16 <i>c</i>	0,935557(98); $x; x$	1	0.448(48)
Нейтронография <sup>b</sup>				
Ca1/Ca	24 <i>d</i>		1	0.697(27)
Al1/Al	16 <i>c</i>		1	0.210(54)
Al2/Al	12 <i>b</i>		1	0.558(62)
O1/O	48 <i>e</i>		1	0.583(18)
O2/O <sup>2-</sup>	16 <i>c</i>		1	0.905(33)

<sup>a</sup>  $a$  11.998560(13) Å.<sup>b</sup>  $a$  12.00472(24) Å.

Менее известным примером восходящей конверсии является преобразование электридом падающего на него электромагнитного излучения терагерцевого диапазона в видимый свет [177]. По-видимому, на настоящий момент до конца еще не раскрыта роль энергетических уровней, присутствующих собственно кэйджу. Кроме того, накопилось много экспериментального материала, который не может быть описан с позиции свойств кэйджа фиксированной структуры. Именно это мы и рассмотрим в следующем разделе.

### 3. КЭЙДЖ – ЭТО ...

**3.1. Мультивариантность кэйджа.** В работе [16] решетка майениита описана как имеющая базис, состоящий из одной позиции кальция, двух позиций алюминия и трех позиций кислорода:

$$\text{Ca}_{(1)}(0; 0.25; 0.1397)$$

$$\text{Al}_{(1)}(0.0187; x; x)$$

$$\text{Al}_{(2)}(-0.125; 0; 0.25)$$

$$\text{O}_{(1)}(0.151; -0.037; 0.057)$$

$$\text{O}_{(2)}(-0.064; x; x)$$

$$\text{O}_{(3)}(0.337; 0; 0.25).$$

Решетка кубическая, пространственная группа  $I\bar{4}3d$  параметр решетки  $a$  11.989(1) Å. Как мы уже

говорили, кислород  $\text{O}_{(3)}$  имеет малую степень заполнения и рассматривается как слабосвязанный.

В табл. 3 представлено сравнение результатов определения структуры восстановленного майениита (электрида) методом дифракции рентгеновских лучей и нейтронографии. Пусть не существенно, но они отличаются. Это обусловлено двумя факторами. И кальций, и алюминий – легкие катионы, вызывающие слабое рассеяние рентгеновских лучей на их электронных оболочках. Необходимо применение особых условий для получения качественных диффрактограмм с малым вкладом фона. В случае электрида вклад в дифракцию рентгеновского излучения может давать электронная плотность анионов-электронов. Именно поэтому применение нейтронографии для изучения таких объектов оказывается более предпочтительным. Например, нейтронография позволяет обнаружить малую концентрацию примеси трехкальциевого алюмината в этом случае [178], что невозможно сделать при использовании метода рентгеновской дифракции.

Начиная с 2007 г. появляется все больше работ, где вместо одной позиции кальция, двух позиций алюминия и двух позиций кислорода со степенью заполнения равными единице, используются

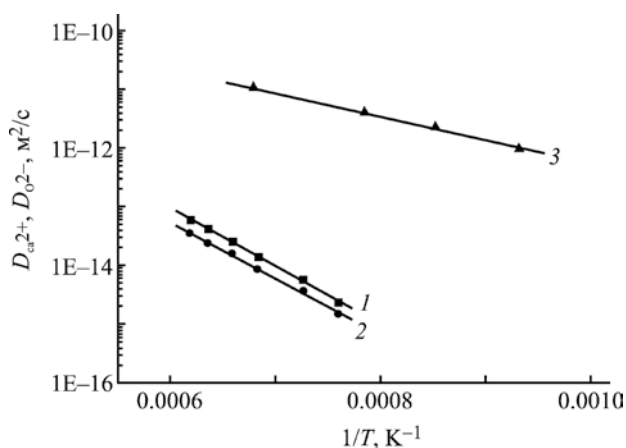


Рис. 12. Температурная зависимость коэффициентов диффузии кальция, определенная изотопным методом,  $E_a$  1.93(4) эВ [200]. 1 –  $D_{Ca^{2+(1)}}$ , 2 –  $D_{Ca^{2+(2)}}$ , 3 –  $D_O$  [68].

более сложные базисы [179–185]. Так, количество различных позиций кальция может достигать четырех. В рамках такой мультивариантности уже не кажется удивительным сосуществование двух кубических структур майенита, несколько отличающихся по величине параметра решетки [186]. Отметим, что они по-разному ведут себя при высокотемпературных обработках при разных активностях кислорода.

Как мы видели в предыдущем разделе, в матрицу майенита удается вводить катионы без разрушения структуры. Это указывает на существование твердых растворов на основе майенита, что предполагает наличие области твердых растворов в самом майените [187].

**3.2. Успешное решение прикладной задачи, поставившее много вопросов.** Обратимая сорбция углекислого газа – важная задача для повышения экологичности энергетики. Доступный сорбент  $CO_2$  – оксид кальция. Однако при протекании процесса образования карбоната кальция и его разложения, свойства сорбента меняются: существенно уменьшается поверхность. Процесс не удается сделать циклическим. Поисковые работы по выбору материала-носителя оксида кальция привели к выводу, что именно майенит успешно решает эту задачу [188–199]. Тем не менее, в лите-

ратуре наблюдается отсутствие понимания причин хорошей циклируемости майенита. Процесс сорбции  $CO_2$  происходит обычно при температурах порядка  $700^\circ C$ , а процесс десорбции – при  $850^\circ C$  или выше. В связи с этим целесообразно отнестись к результатам по коэффициенту диффузии кальция, полученные методом «меченых атомов» (рис. 12). Оказывается, коэффициент диффузии совсем не мал. Таким образом, можно ожидать, что именно подвижность кальция в структуре майенита при высоких температурах и есть тот фактор, который делает майенит выгодным носителем оксида кальция как обратимого сорбента углекислого газа.

В свете этого иначе воспринимаются результаты работы [201], где авторы получали аморфные прекурсоры, соответствующие составу различных алюминатов кальция и быстро нагревали их. Они смогли получить материал со структурой майенита только после длительной выдержки при высокой температуре, т. е. когда, как мы сейчас понимаем, катионы кальция добрались до локальных минимумов энергии в этой структуре. Такие представления хорошо согласуются с результатами по синтезу майенита (раздел 2.1): выдержка порядка 2 сут необходима для получения однофазного материала.

Особенности взаимодействия майенита с водой при высоких температурах также можно понять только исходя из высокой подвижности кальция. Влияние влажности на электропроводность майенита имеет два разных механизма, сильно отличающихся по скорости [202, 203]. С одной стороны, повышение влажности в условиях большого запаса кислородных вакансий создает новые носители заряда. Это достаточно быстрый механизм, и он приводит к увеличению проводимости при повышении влажности. И есть медленный механизм, который приводит к заметному понижению проводимости. Детали такого взаимодействия изучены в работах [200, 204, 205]. Термодинамические характеристики данного медленного процесса гидратации майенита хорошо совпадают с параметрами реакции (6).



Также высокой подвижностью кальция объясняется процесс диспропорционирования [184]

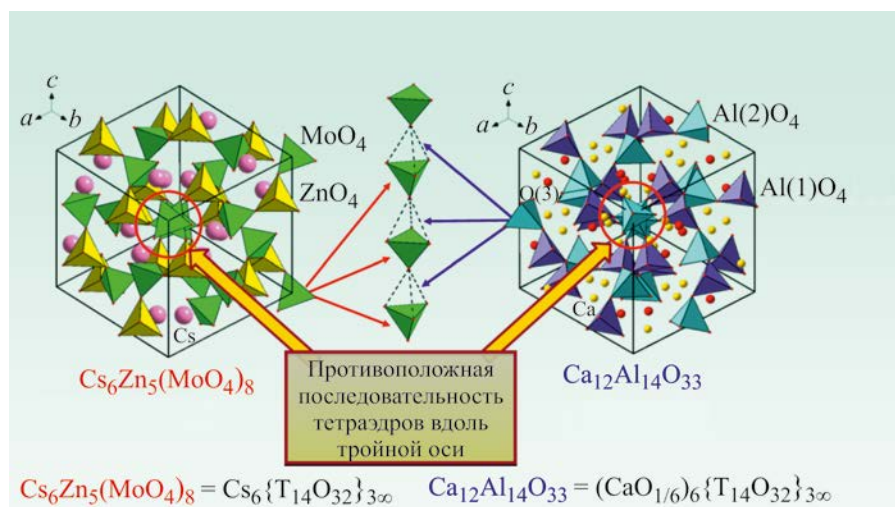
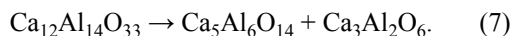


Рис. 13. Сравнение структуры молибдата цезия-цинка и алюмината кальция (рисунок предоставлен С.Ф. Солодовниковым).

восстановленного майенита на трехкальциевый алюминат и C5A6 (7).



Мы видим, что простые представления о кэйдже, как антицеолитном каркасе с фиксированной структурой (рис. 3) трансформируются в «структуру стекла с несколькими стабильными состояниями». В связи с этим представляет интерес рассмотреть, что известно о других материалах со структурой, имеющих группу симметрии  $\bar{I}43d$ .

### 3.3. Другие фазы с группой симметрии $\bar{I}43d$ .

**3.3.1.  $Cs_6Zn_5(MoO_4)_8$ .** В 1987 г. независимо друг от друга две группы исследователей [206, 207] сообщили о структуре нового соединения. Оно сразу рассматривалось как некий аналог майенита, имеющий кэйджевую структуру (рис. 13). Ключевой особенностью молибдата цезия-цинка является наличие катионных вакансий в подрешетке цинка.

Известна природная модификация, соответствующая молибдату цезия-цинка. Это эвлитит (в материаловедческой литературе) или эвлитин (в геологической литературе), силикат висмута  $Bi_4(SiO_4)_3$ . Его структура описана еще в 1966 г. [208]. Материалы со структурой эвлитина активно изучали в начале 2000-х годов [209–213]. Интерес к ним был обусловлен протонной проводимостью кислых солей [214] и перспективами катионной

проводимости легких щелочных металлов, замещающих цезий [215, 216]. В последние годы появилось много публикаций о допировании матрицы эвлитина катионами редкоземельных металлов в целях создания фотоактивных материалов. Отметим, что не все материалы со структурой эвлитина имеют катионные вакансии, как молибдат цезия-цинка. Соответственно, они не имеют кэйджевой структуры.

Другим примером материала без кэйджевой структуры, но характеризующегося решеткой с группой симметрии  $\bar{I}43d$ , являются бор-силикаты тяжелых щелочных металлов [217]. Они являются производными минерала  $Cs_{12}Na_4Al_{16}Si_{32}O_{96} \cdot 4H_2O$  [218], имеющего кубическую структуру с группой симметрии  $Ia\bar{3}d$ . Интерес представляет фазовый переход между структурами с группами симметрии  $Ia\bar{3}d$  и  $\bar{I}43d$  в зависимости от соотношения долей катионов цезия и рубидия, отличающихся размерами (рис. 14). При повышении температуры структура с группой симметрии  $\bar{I}43d$  повышает симметрию и превращается в структуру с группой симметрии  $Ia\bar{3}d$ .

Близость решеток с группами симметрии  $Ia\bar{3}d$  и  $\bar{I}43d$  подробно обсуждена в работе [219] на примере арсенатов натрия-цинка. Согласно представлениям авторов этой работы, в майените катионы алюминия присутствуют только в координацион-

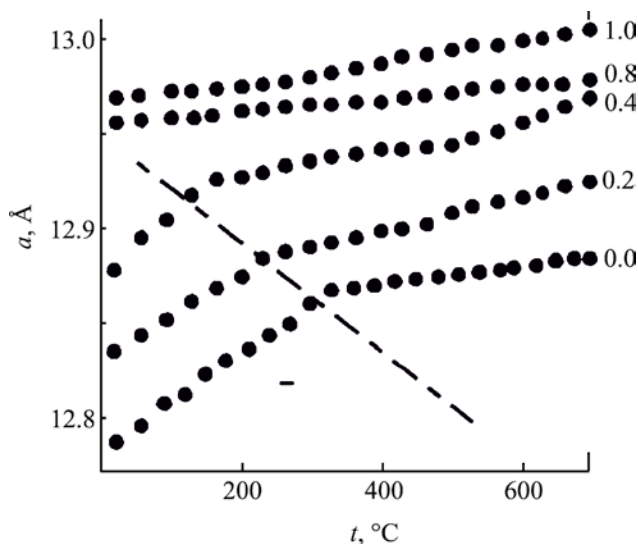


Рис. 14. Температурная зависимость параметра решетки твердого раствора  $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.8, 1$ ) при атмосферном давлении [216].

ном окружении 4. Это не соответствует действительности, наличие октаэдров  $\text{AlO}_6$  в структуре майенита доказывалось неоднократно [45, 63, 220]. В свете этого мы рассмотрим ванадатные гранаты, для которых известны как материалы с группой симметрии  $Ia\bar{3}d$ , так и материалы с группой симметрии  $I\bar{4}3d$ .

3.3.2. Гранат. С точки зрения кристаллохимии, структуру оксидного граната описывают как кубическую, с группой симметрии  $Ia\bar{3}d$   $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ , где катионы А имеют КЧ 8, В – 6 и С – 4. Среди ванадатных гранатов стандартной структуры, например таких как  $\text{Ca}_3\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ , характеризующихся симметрией  $Ia\bar{3}d$ , существуют и «нестехиометрические» или «дефектные» гранаты, по аналогии с  $\text{Ca}_{2.5\pm 0.5}\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12-\delta}$ .

Впервые о дефектных гранатах в 1973 г. заговорили на основании поведения параметра решетки [221]. То, что такие материалы имеют группу симметрии  $I\bar{4}3d$ , после получения монокристаллов показано в работе [222]. Позднее их систематизировали и объединили в отдельной седьмой группе ванадатных гранатов [223]. Получение таких материалов очень сложная задача, так как система всегда имеет возможность двигаться в сторону  $\text{Ca}(\text{Mg})_3\text{Mg}(\text{V})_2\text{V}_3\text{O}_{12}$  просто за счет обмена кислорода с газовой фазой и перераспределения ка-

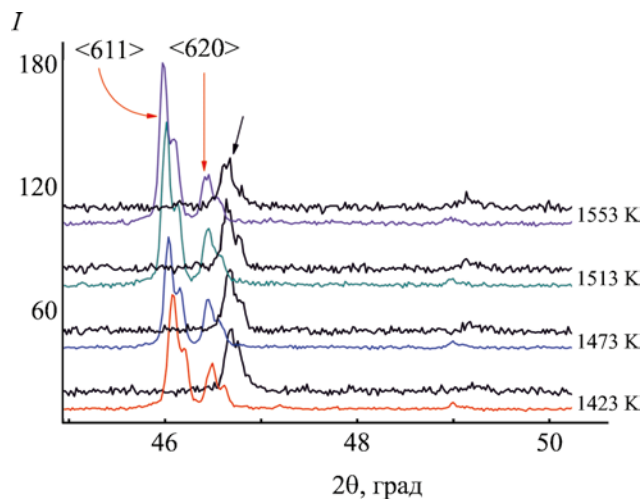


Рис. 15. Фрагмент высокотемпературной дифрактограммы майенита на воздухе (цветные линии) и в аргоне (черные линии) [224].

тионов по позициям, что приводит и к изменению наблюдаемой группы симметрии. Мы считаем, что именно аналогичная ситуация характерна и для майенита:  $(\text{Ca}_{3-x}\text{Al}_x)(\text{Ca},\text{Al})_2\text{Al}_3\text{O}_{12-x}$ .

3.3.3. Действительно гранат. На рис. 15 представлены фрагменты дифрактограмм алюмината кальция при высоких температурах в атмосферах воздуха и аргона. Это часть результатов исследований, опубликованных в работе [63]. Ранее мы обсуждали, что высокотемпературный фазовый переход, описанный в этой работе, приводит к изменению параметра кубической решетки без изменения ее структуры. Это была наша неточность, обусловленная сложностью достоверно описать исчезновение единичного рефлекса малой интенсивности. При высоких температурах майенит в атмосфере воздуха имеет симметрию  $Ia\bar{3}d$ , т. е. является классическим гранатом. При понижении температуры он проявляет симметрию  $I\bar{4}3d$ . Отчетливо показать это удастся только в противопоставлении дифракционных кривых при различном парциальном давлении кислорода (рис. 15).

На «родственный характер» структур граната и майенита указывают и геологи [225]. Автор рассмотрел взаимоотношение структур минералов: гроссуляра  $\text{Ca}_{12}\text{VIAl}_8\text{IVSi}_{12}\text{O}_{48}$  [широко известный гранат, аналог пироба  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ], катоита

$\text{Ca}_{12}^{\text{VI}}\text{Al}_8^{\text{IV}}\text{O}_{12}(\text{OH})_{48}$  (менее известный гидрогранат, характерный тем, что в качестве катиона С, позиция которого формально вакантна, выступает тетраэдр  $\text{H}_4$ , каждый из элементов которого расположен в середине стороны тетраэдра  $\text{O}_4$ ) и майенита. Майенит он трактует как  $\{\text{Ca}_{12}^{\text{IV}}\text{Al}_8^{\text{IV}}(\text{Al}_{6\text{□}6})\text{O}_{32}\text{O}$ , где восемь катионов в позиции В изменили координационное число с 6 на 4, и половина позиций катионов С вакантна. В итоге это приводит к такому же результату, как и представления С.Ф. Солодовникова, приведенные на рис. 13. Такие представления широко представлены в геологической литературе [226–229], хотя противоречат неоднократно подтвержденному факту наличия октаэдров  $\text{AlO}_6$  в майените [45, 63, 223]

Как из рассмотрения геологов для майенита, так и из рассмотрения структуры для молибдата цезия-цинка следует появление кэйджевой структуры только при наличии вакансий в катионной подрешетке. Аналогия структуры майенита с ванадатными гранатами, на которой мы настаиваем, также связывает появление кэйджа с катионной вакансией, но только в подрешетке А. В условиях высокой подвижности кислорода [29, 223] и кальция (рис. 12) при повышенных температурах кэйдж приходится рассматривать как ассоциат дефектов. Именно разбору взаимодействия между дефектами и вызываемым этим взаимодействием эффектам будет посвящен следующий раздел.

#### 4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДЕФЕКТОВ КАК ОБЩЕЕ СВОЙСТВО ФАЗ С ВЫСОКОЙ ДЕФЕКТНОСТЬЮ

Среди твердых электролитов с кислород-ионной проводимостью наиболее известны и изучены кубические гранецентрированные твердые растворы на основе диоксидов циркония, тория, церия и гафния [230–239]. Их допирование катионом с зарядовым числом меньше 4 приводит к возникновению кислородных вакансий и кислород-ионной проводимости. В первом приближении кислородные вакансии рассматриваются как свободные. На самом деле это не соответствует действительности. Энергия взаимодействия точечных дефектов не мала, и они образуют ассоциаты. Это ярко проявляется в поведении температурной и временной зависимости электропроводности [240–245],

а также в особенностях теплопроводности в результате фононного рассеяния на этих ассоциатах [246, 247]. Энергия взаимодействия дефектов тем больше, чем больше область когерентного рассеяния (область идеальной решетки). Для совершенных монокристаллов с размером области когерентного рассеяния порядка 15 нм это приводит к возникновению поверх кубического материала слоя с низко симметричной структурой [248]. Толщина этого слоя зависит от размеров области когерентного рассеяния. Если в случае совершенных монокристаллов большого размера она достигает 100 мкм и хорошо обнаруживается рентгеновским излучением, то для керамики с размером зерна порядка полутора микрон, это единицы нанометров [249, 250]. Наличие и свойства этого приповерхностного слоя чрезвычайно важны для протекания электродных процессов на этих материалах [251].

Для кубических гранецентрированных материалов с анионной проводимостью установлено еще одно уникальное свойство: межкристаллитная граница, которая является областью с повышенной дефектностью, характеризуется не повышенными, а пониженными транспортными характеристиками. Однако для растворов на основе диоксида циркония эффект элиминируется при размере кристаллитов менее 270 нм [252, 253]. Таким образом, и межкристаллитную границу тоже можно рассматривать, как область, возникшую в результате взаимодействия дефектов, которая исчезает, если энергия для ее образования недостаточна в связи с малостью области когерентного рассеяния.

Поскольку мы предлагаем рассматривать майенит как нестехиометрический гранат с высокой дефектностью, то можно было бы ожидать и в этом случае проявление особенностей, описанных для кубических гранецентрированных анионных электролитов. Это действительно так. Проводимость монокристалла [30] измеренная двух- и четырехзондовыми методами различается. При учете временной зависимости проводимости показано наличие ступеньки на ее температурной зависимости, обусловленное формированием приповерхностного слоя [187]. Сложный характер спектров импеданса может быть описан в рамках представлений об объеме и поверхностном слое [254]. Изотопными методами показано наличие высо-

кой подвижности кислорода в объеме и малой – в приповерхностном слое [27–29]. Дифракционные эксперименты при использовании синхротронного излучения, обладающего чрезвычайно узкой шириной линии, показывают сосуществование двух кубических структур – объемной и поверхностной [224].

При рассмотрении удивительных свойств алюмината кальция, мы вынужденно пришли к пониманию, что он обладает структурой граната, причем существенно нестехиометричной. Дефекты взаимодействуют, и при понижении температуры образуют ассоциаты, которые принято описывать в литературе как кэйджи.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шкерин Сергей Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4064-0670>

#### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено в рамках бюджетного финансирования по программе ААА-А-А19-119020190044-1.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Eriksson G., Pelton A.D. // *Metal. Mater. Trans. (B)*. 1993. Vol. 24. N 5 P. 807. doi 10.1007/BF02663141
- Zaitsev A.I., Korolyov N.V., Mogutnov B.M. // *J Mater Sci*. 1991. Vol. 26. P. 1588. doi 10.1007/BF00544668
- Zaitsev A.I., Korolev N.V., Mogutnov B.M. // *High Temp. Sci*. 1989. Vol. 28. P. 351.
- Nurse R.W., Welch J.H., Majumdar A.J. // *Trans. Br. Ceram. Soc*. 1965. Vol. 64. N 9. P. 409.
- Rankin G.A., Wright F.E. // *Am. J. Sci*. 1915. Vol. 39. P. 1.
- Nurse R.W. // *Trans. Br. Ceram. Soc*. 1965. Vol. 64. P. 323.
- Wells L.S., Carlson E.T. // *J. Res. Natl. Bur. Stand*. 1956. Vol. 57. N 6. P. 335.
- Hallstedt B. // *J. Am. Ceram. Soc*. 1990. Vol. 73. N 1. P. 15. doi 10.1111/j.1151-2916.1990.tb05083.x
- Chatterjee A.K., Zhmoidin G.I. // *J. Mater. Sci*. 1972. N 7. P. 93. doi 10.1007/BF00549555
- Imlach J.A., Glasser F.P. // *Trans. Br. Ceram. Soc*. 1968. Vol. 67. P. 581.
- Muan A., Osborn E.F. *Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking*. Boston: Addison-Wesley Publishing Company, 1965. 236 p.
- Жеберцов Д.А., Арчугов С.А., Михайлов Г.Г. // *Расплавы*. 1999. Т. 2. С. 63.
- Pytel K.A., Ciembronowicz E.M. // *Metal. Foundry Eng*. 1999. Vol. 25. N 2. P. 93.
- Чемекова Т.Ю., Удалов Ю.П. // *Неорг. матер*. 1974. Т. 10. № 12. С. 2191.
- Derdacka-Grzymek A., Konik Z., Iwanciw J., Stok A. // *J. Mater. Sci*. 1989. Vol. 24. P. 355. doi 10.1007/BF00660980
- Büsem W., Eitel A. // *Zeit. Kristallogr*. 1936. Vol. 95. P. 175.
- Jeevaratnam J., Glasser L.S.D., Glasser F.P. // *Nature*. 1962. Vol. 194. N 4830. P. 764. doi 10.1038/194764b0
- Hentschel G. // *Neues Jahrb. Mineral. Mh*. 1964. P. 22.
- Bartl H., Scheller T. // *Neues Jahrb. Mineral. Mh*. 1970. Vol. 35. P. 547.
- Welch J.H. *Chemistry of cements*. London: Academic Press, 2004. P. 465.
- Christensen A.N., Sandström M., Maartmann-Moe K., Maberg O., Scheie A., Louër D. // *Acta Chem. Scand. (A)*. 1987. Vol. 41. N 2. P. 110. doi 10.3891/acta.chem.scand.41a-0110
- Lacerda M., Irvine J.T.S., Glasser F.P., West A.R. // *Nature*. 1988. Vol. 332. N 7. P. 525. doi 10.1038/332525a0
- Irvine J.T.S., Lacerda M., West A.R. // *Mater. Res. Bull*. 1988. Vol. 23. N 7. P. 1033. doi 10.1016/0025-5408(88)90059-1
- Irvine J.T.S., West A.R. // *J. Appl. Electrochem*. 1989. Vol. 19. N 3. P. 410. doi 10.1007/BF01015244
- Irvine J.T.S., West A.R. // *Solid State Ion*. 1990. Vol. 40–41. N 2. P. 896. doi 10.1016/0167-2738(90)90147-J
- Lacerda M., West A.R., Irvine J.T.S. // *Solid State Ion*. 1993. Vol. 59. N 3–4. P. 257. doi 10.1016/0167-2738(93)90059-C
- Kilo M., Swaroop S., Lerch M. // *Defect Diffus Forum*. 2009. Vol. 289–292. P. 511. doi 10.4028/www.scientific.net/DDF.289-292.511
- Teusner M., De Souza R.A., Krause H., Ebbinghaus S.G., Belghoul B., Martin M. // *J. Phys. Chem. (C)*. 2015. Vol. 119. N 18. P. 9721. doi 10.1021/jp512863u
- Tolkacheva A.S., Shkerin S.N., Porotnikova N.M., Kuznetsov M.V., Naumov S.V., Telegin S.V., Khodimchuk A.V., Farlenkov A.S., Ananyev M.V. // *Phys. Chem.*

- Chem. Phys. 2019. Vol. 21. P. 24740. doi 10.1039/C9CP04936C
30. Lee D.K., Kogel L., Ebbinghaus S.G., Valov I., Wiemhoefer H.D., Lerch M., Janek J. // J. Korean Ceram. Soc. 2010. Vol. 47. N 2. P. 99. doi 10.1039/B818474G
31. Li J., Hayashi K., Hirano M., Hosono H. // Solid State Ion. 2009. Vol. 180. N 17–19. P. 1113. doi 10.1016/j.ssi.2009.04.018
32. Trofymuk O., Toda Y., Hosono H., Navrotsky A. // Chem. Mater. 2005. Vol. 17. P. 5574. doi 10.1002/CHIN.200603014
33. Matsuishi S., Nomura T., Hirano M., Kodama K., Shamoto S., Hosono H. // Chem. Mater. 2009. Vol. 21. N 13. P. 2589. doi 10.1021/cm9007987
34. Hayashi K., Sushko P.V., Shluger A.L., Hirano M., Hosono H. // J. Phys. Chem. (B). 2005. Vol. 109. P. 23836. doi 10.1021/jp053990p
35. Jeevaratnam J., Glasser F.P., Glasser L.S.D. // J. Am. Ceram. Soc. 1964. Vol. 47. N 2. P. 105. doi 10.1111/j.1151-2916.1964.tb15669.x
36. Strandbakke R., Kongshaug C., Haugrud R., Norby T. // J. Phys. Chem. (C). 2009. Vol. 113. P. 8938. doi 10.1021/jp9009299
37. Smirnov G.S., Chatterjee A.K., Zhmoidin G.I. // J. Mater. Sci. 1973. Vol. 8. P. 1278. doi 10.1007/BF00549342
38. Chatterjee A.K., Zhmoidin G.I. // J. Mater. Sci. 1974. Vol. 9. N 7. P. 1073. doi 10.1007/bf00552820
39. Hosono H., Abe Y. // J. Non Cryst. Solids. 1987. Vol. 95–96. P. 717. doi 10.1016/S0022-3093(87)80673-7
40. Hosono H., Abe Y. // Mat. Res. Bull. 1988. Vol. 23. N 2. P. 171. doi 10.1016/0025-5408(88)90093-1
41. Mellenne B., Boudin S., Retoux R., Hervieu M., Raveau B. // Mat. Res. Bull. 2005. Vol. 40. P. 1388. doi 10.1016/j.materresbull.2005.03.032
42. Retoux R., Mellenne B., Boudin S., Hervieu M., Raveau B. // Solid State Sci. 2005. Vol. 7. P. 736. doi 10.1016/j.solidstatesciences.2004.11.019
43. Hosono H. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2004. Vol. 5. P. 409. doi 10.1016/j.stam.2004.01.012
44. Yang S., Kondo J.N., Hayashi K., Hirano M., Domen K., Hosono H. // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. P. 104. doi 10.1021/cm034755r
45. Толкачева А.С., Шкерин С.Н., Плаксин С.В., Вовкотруб Э.Г., Буланин К.М., Кочедыков В.А., Ординарцев Д.П., Гырдасова О.И., Молчанова Н.Г. // ЖПХ. Т. 84. Вып. 6. С. 881; Tolkacheva A.S., Shkerin S.N., Plaksin S.V., Vovkotrub E.G., Bulanin K.M., Kochedykov V.A., Ordinarstev D.P., Gyrdasova O.I., Molchanova N.G. // Russ. J. Appl. Chem. 2011. Vol. 84. P. 907. doi 10.1134/S1070427211060012
46. Tas A.C. // J. Am. Ceram. Soc. 1998. Vol. 81. P. 2853. doi 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02706.x
47. Zhu H., Liu Y., Yan D., Yan X., Liu C., Xu C. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2011. Vol. 11. N 11. P. 9958. doi 10.1166/jnn.2011.5291
48. Joshi C., Kumar K., Rai S.B. // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 105. P. 123103. doi 10.1063/1.3148294
49. Chavhan P.M., Sharma A., Sharma R.K., Singh G., Kaushik N.K. // Thin Solid Films. 2010. Vol. 519. P. 18. doi 10.1016/j.tsf.2010.07.014
50. Bian H., Zhu H., Liu C., Xu C., Liu Y., Zhang H., Wang X. // J. Mater. Chem. (C). 2013. Vol. 1. P. 7896. doi 10.1039/C3TC31446D
51. Шкерин С.Н., Толкачева А.С. Пат. RU № 2459781. (2012).
52. Kurashige K., Ueda S., Miyakawa M., Toda Y., Matsuishi S., Kim S., Hirano M., Hosono H. // Thin Solid Films. 2008. Vol. 516. P. 5772. doi 10.1016/j.tsf.2007.10.027
53. Watauchi S., Tanaka I., Hayashi K., Hirano M., Hosono H. // J. Cryst. Growth. 2002. Vol. 237–239. P. 801. doi 10.1016/S0022-0248(01)02038-3
54. Hosono H., Hirano M., Hayashi K., Tanaka I., Watauchi S. Pat. JP 2003040697A (2006). Japan.
55. Kurashige K., Toda Y., Matsuishi S., Hayashi K., Hirano M., Hosono H. // Cryst. Growth Des. 2006. Vol. 6. N 7. P. 1602. doi 10.1021/cg0600290
56. Kurashige Kazuo., Hosono H., Hirano M., Hayashi K. Pat. JP 2007137684A (2007). Japan.
57. Yoon S.G., Kim S.W., Hirano M., Yoon D.H., Hosono H. // Cryst. Growth Des. 2008. Vol. 8. N 4. P. 1271. doi 10.1021/cg700996x
58. Liu L., Kagamitani Y., Ehrentraut D., Yokoyama C., Fukuda T. // J. Cryst. Growth. 2009. Vol. 311. P. 518. doi 10.1016/j.jcrysgro.2008.09.032
59. Sun J.C., Xu Y.L., Wang R., Liu X.R., Qu Y.F. // Cryst. Res. Technol. 2013. Vol. 48. N 8. P. 505. doi 10.1002/crat.201300080
60. Ali M.M., Nagao M., Watauchi S., Tanaka I. // ACS Omega. 2016. Vol. 1. P. 1157. doi 10.1021/acsomega.6b00409
61. Толкачева А.С., Шкерин С.Н., Калинина Е.Г., Филатов И.Е., Сафронов А.П. // ЖПХ. 2014. Т. 87. Вып. 4. С. 536. Tolkacheva A.S., Shkerin S.N., Kalinina E.G., Filatov I.E., Safronov A.P. // Russ. J. Appl. Chem. 2014. Vol. 87. N 4. P. 536. doi 10.1134/S1070427214040235
62. Шкерин С.Н., Толкачева А.С., Калинина Е.Г., Филатов И.Е., Сафронов А.П. Пат. RU 2492914 (2013).
63. Shkerin S.N., Tolkacheva A.S., Korzun I.V., Plaksin S.V., Vovkotrub E.G., Zabolotskaya E.V. // J. Therm. Anal.



- Calorim. 2016. Vol. 124. P. 1209. doi 10.1007/s10973-016-5282-4
64. Толкачева А.С., Шкерин С.Н., Корзун И.В., Плаксин С.В., Хрустов В.Р., Ординарцев Д.П. // ЖНХ. 2012. Т. 57. № 7. С. 1089; *Tolkacheva A.S., Shkerin S.N., Korzun I.V., Plaksin S.V., Khrustov V.R., Ordinarstev D.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. Vol. 57. P. 1014. doi 10.1134/S0036023612070182
65. *Hayashi K., Hirano M., Hosono H.* // Chem. Lett. 2005. Vol. 34. N 4. P. 586. doi 10.1246/cl.2005.586
66. *Hosono H., Abe Y.* // Inorg. Chem. 1987. Vol. 26. P. 1192. doi 10.1021/ic00255a003
67. *Hayashi K., Matsuishi S., Kamiya T., Hirano M., Hosono H.* // Nature. 2002. Vol. 419. N 3. P. 462. doi 10.1038/nature01053
68. *Hayashi K., Hirano M., Matsuishi S., Hosono H.* // J Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. N 5. 738. doi 10.1021/ja016112n
69. *Fujita S., Suzuki K., Ohkawa M., Mori T., Iida Y., Miwa Y., Masuda H., Shimada S.* // Chem. Mater. 2003. Vol. 15. P. 255. doi 10.1021/cm0204122
70. *Fujita S., Ohkawa M., Suzuki K., Nakano H., Mori T., Masuda H.* // Chem. Mater. 2003. Vol. 15. N 26. P. 4879. doi 10.1021/cm030562s
71. *Hosono H., Kato T., Hayashi K., Hirano M.* Pat. JP 2005288571A. Japan.
72. *Hayashi K., Ueda N., Hirano M., Hosono H.* // Solid State Ion. 2004. Vol. 173. P. 89. doi 10.1016/j.ssi.2004.07.057
73. *Matsuishi S., Hayashi K., Hirano M., Tanaka I., Hosono H.* // J Phys. Chem. (B). 2004. Vol. 108. P. 18557. doi 10.1021/jp046963s
74. *Matsuishi S., Hayashi K., Hirano M., Hosono H.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 12454. doi 10.1021/ja053568m
75. *Sato K., Iritani J., Miyamoto R., Fujita S., Suzuki K., Ohkawa M., Mori T.* // Stud. Surf. Sci. Catal. (B). 2005. Vol. 158. P. 2001. doi 10.1016/S0167-2991(05)80566-X
76. *Kohama Y., Tojo T., Kawaji H., Atake T., Matsuishi S., Hosono H.* // Chem. Phys. Lett. 2006. Vol. 421. N 4–6. P. 558. doi 10.1016/j.cplett.2006.02.016
77. *Hayashi K., Ueda N., Matsuishi S., Hirano M., Kamiya T., Hosono H.* // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 5987. doi 10.1021/cm800666p
78. *Maurelli S., Ruzsak M., Witkowski S., Pietrzyk P., Chiesa M., Sojka Z.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. Vol. 12. P. 10933. doi 10.1039/c0cp00084a
79. *Shen J., Gong L., Li Q.X.* // Chinese J. Inorg. Chem. 2011. Vol. 27. N 2. P. 353.
80. *Dong Y., Hosono H., Hayashi K.* // RSC Adv. 2013. Vol. 3. N 40. P. 18311. doi 10.1039/c3ra42521e
81. *Sobanska K., Krasowska A., Mazur T., Podolska-Serafin K., Pietrzyk P., Sojka Z.* // Top. Catal. 2015. Vol. 58. N 12–13. P. 796. doi 10.1007/s11244-015-0420-y
82. *Ruzsak M., Witkowski S., Sojka Z.* // Res. Chem. Intermed. 2007. Vol. 33. N 8–9. P. 689. doi 10.1163/156856707782169435
83. *Sadakata M., Hosono H., Nishioka M., Hayashi K., Hirano M.* Pat. WO 2004016549A1 (2004). Japan.
84. *Agawa Y., Oba M., Terasawa T., Yuyama J., Nakajima M., Kawasaki T., Torimoto Y., Hosono H., Sadakata M., Nishioka M.* Pat. JP 2005089847A (2005). Japan.
85. *Hayashi K., Hirano M., Hosono H.* // Eco Industry. 2002. Vol. 7. N 7. P. 5.
86. *Hosono H., Hayashi K., Matsuichi S., Hirano M.* // From Seramikkusu. 2002. Vol. 37. N 12. P. 968.
87. *Li Q.X., Hayashi K., Nishioka M., Kashiwagi H., Hirano M., Torimoto Y., Hosono H., Sadakata M.* // Jpn. J. Appl. Phys. Part 2: Letters. 2002. Vol. 41. N 5A. P. L530. doi 10.1143/JJAP.41.L530
88. *Li Q.X., Hayashi K., Nishioka M., Kashiwagi H., Hirano M., Torimoto Y., Hosono H., Sadakata M.* // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80. N 22. P. 4259. doi 10.1063/1.1476958
89. *Li Q.X., Hosono H., Hirano M., Hayashi K., Nishioka M., Kashiwagi H., Torimoto Y., Sadakata M.* // Surf. Sci. 2003. Vol. 527. N 1–3. P. 100. doi 10.1016/S0039-6028(02)02575-X
90. *Hayashi K., Matsuishi S., Hirano M., Hosono H.* // J. Phys. Chem. (B). 2004. Vol. 108. N 26. P. 8920. doi 10.1021/jp037916n
91. *Nishioka M., Nanjyo H., Hamakawa S., Kobayashi K., Sato K., Inoue T., Mizukami F., Sadakata M.* // Solid State Ion. 2006. Vol. 177. P. 2235. doi 10.1016/j.ssi.2006.08.007
92. *Li J., Hayashi K., Hirano M., Hosono H.* // J Electrochem. Soc. 2009. Vol. 156. N 1. P. G1. doi 10.1149/1.2999055
93. *Ning S., Yuan L.X., Shen J., Li X.L., Lin Q.X.* // Chinese J. Inorg. Chem. 2011. Vol. 27. N 5. P. 963.
94. *Ning S., Shen J., Li X.L., Xu Y., Li Q.X.* // Acta Phys. Chim. Sin. 2011. Vol. 27. N 4. P. 983. doi 10.3866/PKU.WHXB20110410
95. *Hosono H., Hayashi K., Hirano M.* // J. Mater. Sci. 2007. Vol. 42. P. 1872. doi 10.1007/s10853-006-1316-9
96. *Li J., Huang F., Wang L., Yu S.Q., Torimoto Y., Sadakata M., Li Q.X.* // Chem. Mater. 2005. Vol. 17. P. 2771. doi 10.1021/cm0500354
97. *Song C., Sun J., Li J., Ning S., Yamamoto M., Tu J., Torimoto Y., Li Q.* // J. Phys. Chem. (C). 2008. Vol. 112. P. 19061. doi 10.1021/jp805681q

98. Sun J.Q., Song C.F., Ning S., Lin S.B., Li Q.X. // *Acta Phys. Chim. Sin.* 2009. Vol. 25. N 9. P. 1713. doi 10.3866/PKU.WHXB20090828
99. Hosono H., Hayashi K., Hirano M., Isozaki H., Tanaka S., Fukumoto T., Komori K., Abe K. Pat. JP 2003190787A (2003). Japan.
100. Sato K., Yamaguchi M., Fujita S., Suzuki K., Mori T. // *Catal. Commun.* 2006. Vol. 7. P. 132. doi 10.1016/j.catcom.2005.09.005
101. Cucciniello R., Intiso A., Castiglione S., Genga A., Proto A., Rossi F. // *Appl. Catal. (B)*. 2017. Vol. 204. P. 167. doi 10.1016/j.apcatb.2016.11.035
102. Intiso A., Cucciniello R., Castiglione S., Proto A., Rossi F. *Advances in Bionanomaterials. Lecture Notes in Bioengineering*. Cham: Springer, 2018. doi 10.1007/978-3-319-62027-5\_12
103. Intiso A., Martínez-Triguero J., Cucciniello R., Rossi F., Palomares A.E. // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9. P. 425. doi 10.1038/s41598-018-36708-2
104. Intiso A., Martínez-Triguero J., Cucciniello R., Proto A., Palomares A.E., Rossi F. // *Catalysts*. 2019. Vol. 9. N 1. P. 27. doi 10.3390/catal9010027
105. Cucciniello R., Intiso A., Siciliano T., Palomares A.E., Martínez-Triguero J., Cerrillo J.L., Proto A., Rossi F. // *Catalysts*. 2019. Vol. 9. N 9. P. 747. doi 10.3390/catal9090747
106. Yang S., Kondo J.N., Hayashi K., Hirano M., Domen K., Hosono H. // *Appl. Catal. A-Gen.* 2004. Vol. 277. N 1–2. P. 239. doi 10.1016/j.apcata.2004.09.030
107. Martavaltzi C.S., Lemonidou A.A. // *Chem. Eng. Sci.* 2010. Vol. 65. P. 4134. doi 10.1016/j.ces.2010.04.038
108. Martavaltzi C.S., Pefkos T.D., Lemonidou A.A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. Vol. 50. P. 539. doi 10.1021/ie1002284
109. Li C., Hirabayashi D., Suzuki K. // *Appl. Catal. (B)*. 2009. Vol. 88. P. 351. doi 10.1016/j.apcatb.2008.11.004
110. Ranjbar A., Rezaei M. // *J. Nat. Gas Chem.* 2012. Vol. 21. N 2. P. 178. doi 10.1016/S1003-9953(11)60351-4
111. Campos-Molina M.J., Santamaria-González J., Merida-Robles J., Moreno-Tost R., Albuquerque M.C.G., Bruque-Gámez S., Rodríguez-Castellon E., Jimenez-Lopez A., Maireles-Torres P. // *Energy Fuels*. 2010. Vol. 24. P. 979. doi 10.1021/ef9009394
112. Sharma M., Khan A.A., Dohhen K.C., Christopher J., Puri S.K., Tuli D.K., Sarin R. // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2012. Vol. 89. P. 1545. doi 10.1007/s11746-012-2033-y
113. Wang B., Li S., Tian S., Feng R., Meng Y. // *Fuel*. 2013. Vol. 104. P. 698. doi 10.1016/j.fuel.2012.08.034
114. Wang Z., Pan Y., Dong T., Zhu X., Kan T., Yuan L., Torimoto Y., Sadakata M., Li Q. // *Appl. Catal. (A)*. 2007. Vol. 320. P. 24. doi 10.1016/j.apcata.2006.12.003
115. Wang L., Song C.F., Sun J.Q., Torimoto Y., Sadakata M., Li Q.X. // *Progr. Biochem. Biophys.* 2007. Vol. 34. N 12. P. 1288.
116. Gong L., Shen J., Li Q.X. // *Chem. J. Chin. Univ.* 2010. Vol. 31. N 10. P. 1919.
117. Phrompet C., Sriwong C., Srepusharawoot P., Maensiri S., Chindaprasirt P., Ruttanapun C. // *Heliyon*. 2019. Vol. 5. N 5. P. e01808. doi 10.1016/j.heliyon.2019.e01808
118. Chen Q., Yoshida K., Yamamoto H., Uchida M., Sadakata M. // *Energy Fuels*. 2007. Vol. 21. P. 3264. doi 10.1021/ef700268v
119. Pacciani R., Muller C.R., Davidson J.F., Dennis J.S., Hayhurst A.N. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. Vol. 48. P. 7016. doi 10.1021/ie900181y
120. Миронова Е.Ю., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Толкачева А.С., Шкерин С.Н., Ярославцев А.Б. // *Рос. нанотехнол.* 2017. Т. 12. № 11–12. С. 23; Mironova E.Yu., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Tolkacheva A.S., Shkerin S.N., Yaroslavtsev A.B. // *Nanotechnologies in Russia*. 2017. Vol. 12. N 11–12. P. 597. doi 10.1134/s1995078017060064
121. Hayashi K. // *J Phys. Chem. (C)*. 2011. Vol. 115. N 22. P. 11003. doi 10.1021/jp202428s
122. Ingram B.J., Gonzalez G.B., Kammler D.R., Bertoni M.I., Mason T.O. // *J. Electroceramics*. 2004. Vol. 13. P. 167. doi 10.1063/1.2735280
123. Kamiya T., Hosono H. // *Japan J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 44. 774. doi 10.1143/Jjap.44.774
124. Hayashi K. // *J. Solid State Chem.* 2011. Vol. 184. P. 1428. doi 10.1016/j.jssc.2011.04.008
125. Yoshizumi T., Kobayashi Y., Kageyama H., Hayashi K. // *J. Phys. Chem. (C)*. 2012. Vol. 116. P. 8747. doi 10.1021/jp2106742
126. Hayashi K., Sushko P., Hashimoto Y., Shluger A.L., Hosono H. // *Nat. Commun.* 2014. Vol. 5. P. 3515. doi 10.1038/ncomms4515
127. Matsuishi S., Muramatsu H., Hosono H. // *Chem. Lett.* 2014. Vol. 43. P. 1371. doi 10.1246/cl.140423

128. *Matsuishi S., Toda Y., Miyakawa M., Hayashi K., Kamiya T., Hirano M., Tanaka I., Hosono H.* // Science. 2003. Vol. 301. N 5633. P. 626. doi 10.1126/science.1083842
129. *Sushko P.V., Shluger A.L., Hayashi K., Hirano M., Hosono H.* // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 91. N 12. P. 126401/1. doi 10.1103/PhysRevLett.91.126401
130. *Wernette D.P., Ichimura A.S., Urbin S.A., Dye J.L.* // Chem. Mater. 2003. Vol. 15. N 7. P. 1441. doi 10.1021/cm020906z
131. *Kim S.W., Matsuishi S., Miyakawa M., Hayashi K., Hirano M., Hosono H.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2007. Vol. 18. S5. doi 10.1007/s10854-007-9183-y
132. *Miyakawa M., Hirano M., Kamiya T., Hosono H.* // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 182105-1. doi 10.1063/1.2735280
133. *Kim S.W., Hayashi K., Hirano M., Hosono H., Tanaka I.* // J. Am. Ceram. Soc. 2006. Vol. 89. N 10. P. 3294. doi 10.1111/j.1551-2916.2006.01213.x
134. *Toda Y., Matsuishi S., Hayashi K., Ueda K., Kamiya T., Hirano M., Hosono H.* // Adv. Mater. 2004. Vol. 16. N 8. P. 685. doi 10.1002/adma.200306484
135. *Toda Y., Kim S.W., Hayashi K., Hirano M., Kamiya T., Hosono H., Haraguchi T., Yasuda H.* // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 87. N 25. P. 254103/1. doi 10.1063/1.2149989
136. *Miyagawa H., Kim S., Hosono H., Hirano M.* Pat. JP 2008195583A (2008) Japan.
137. *Miyagawa H., Kim S., Hosono H., Hirano M., Kohama Y., Atake T., Kawaji H.* Pat. JP 2008195582A. (2008) Japan.
138. *Hirano M., Miyakawa M., Kim S.W., Hosono H.* // Kino Zairyo. 2007. Vol. 28. N 1. P. 63.
139. *Miyakawa M., Kim S.W., Hirano M., Kohama Y., Kawaji H., Atake T., Ikegami H., Kono K., Hosono H.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. N 23. P. 7270. doi 10.1021/ja0724644
140. *Kohama Y., Kim S.W., Tojo T., Kawaji H., Atake T., Matsuishi S., Hosono H.* // Phys. Rev. (B). 2008. Vol. 77. N 9. P. 092505/1. doi 10.1103/PhysRevB.77.092505
141. *Kim S.W., Miyakawa M., Hirano M., Kohama Y., Kawaji H., Atake T., Ikegami H., Kono K., Hosono H.* // Mater. Trans. 2008. Vol. 49. N 8. P. 1748. doi 10.2320/matertrans.MBW200717
142. *Hosono H.* // Phys. (C). 2009. Vol. 469. N 9–12. P. 314. doi 10.1016/j.physc.2009.03.014
143. *Tanaka S., Kato T., Miyake A., Kagayama T., Shimizu K., Kim S.W., Matsuishi S., Hosono H.* // J. Korean Phys. Soc. 2013. Vol. 63. N 3. P. 477. doi 10.3938/jkps.63.477
144. *Hosono H., Kim S.W., Matsuishi S., Tanaka S., Miyake A., Kagayama T., Shimizu K.* // Phil. Trans. R. Soc. (A). 2015. Vol. 373. P. 20140450. doi 10.1098/rsta.2014.0450.
145. *Kuganathan N., Chroneos A.* // Nanomaterials. 2019. Vol. 9. N 6. P. 816. doi 10.3390/nano9060816
146. *Толкачева А.С., Попов П.А., Шкерин С.Н., Наумов С.В., Хавлюк П.Д., Круговых А.А., Телегин С.В.* // ЖПХ. 2020. Т. 93. Вып. 3. С. 319; *Tolkacheva A.S., Popov P.A., Shkerin S.N., Naumov S.V., Khavlyuk P.D., Krugovykh A.A., Telegin S.V.* // Russ. J. Appl. Chem. 2020. Vol. 93. P. 325. doi 10.1134/S1070427220030027
147. *Janáková S., Salavcová L., Renaudin G., Filinchuk Y., Boyer D., Boutinaud P.* // J. Phys. Chem. Solids. 2007. Vol. 68. P. 1147. doi 10.1016/j.jpcs.2006.12.034
148. *Engelsen D., Fern G.R., Ireland T.G., Silver J.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2020. Vol. 9. N 2. P. 026001 doi 10.1149/2162-8777/ab682c
149. *Fu C.B., Dong H.J., Liu C.Y., Wang Y.P.* // Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun. 2010. Vol. 4. P. 73.
150. *Gedekar K.A., Wankhede S.P., Moharil S.V., Belekar R.M.* // J. Mater. Sci. 2018. Vol. 29. P. 6260. doi 10.1007/s10854-018-8603-5
151. *Zhang J., Zhang Z., Wang T., Hao W.* // Mater. Lett. 2003. Vol. 57. P. 4315. doi 10.1016/S0167-577X(03)00309-4
152. *Wang D., Liu Y., Xu C., Liu Y., Wang G., Li X.* // J. Rare Earths. 2008. Vol. 26. N 3. P. 433.
153. *Kirm M., Avarmaa T., Denks V., Feldbach E., Kunnus K., Liblik P., Maaros A., Töldsepp E.* // ECS Trans. 2009. Vol. 25. N 9. P. 45. doi 10.1149/1.3211162
154. *Töldsepp E., Avarmaa T., Denks V., Feldbach E., Kirm M., Maaros A., Mändar H., Vielhauer S.* // Opt. Mater. 2010. Vol. 32. P. 784. doi 10.1016/j.optmat.2009.11.014
155. *Joshi C., Kumar K., Rai, S.B.* // J. Fluoresc. 2010. Vol. 20. P. 953. doi 10.1007/s10895-010-0641-1
156. *Domínguez M., Pérez-Bernal M.E., Ruano-Casero R.J., Barriga C., Rives V., Ferreira R.A.S., Carlos L.D., Rocha J.* // Chem. Mater. 2011. Vol. 23. N 7. P. 1993. doi 10.1021/cm200408x

157. Liu X.L., Liu Y.X., Yan D.T., Zhu H.C., Liu C.G., Xu C.S. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011. Vol. 11. N 11. P. 9953. doi 10.1166/jnn.2011.5289.
158. Zhu H., Liu Y., Yan D., Yan X., Liu C., Xu C. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011. Vol. 11. N 11. P. 9958. doi 10.1166/jnn.2011.5291
159. Mao Y.Q., Pu Y.P., Wei J.F. // *Mater. Res. Innov.* 2011. Vol. 15. N 4. P. 260. doi 10.1179/143307511X13085642037781
160. Liu X., Liu Y., Yan D., Zhu H., Liu C., Xu C., Liu Y., Wang X.J. // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. N 33. P. 16839. doi 10.1039/C2JM32741D
161. Liu X., Liu Y., Yan D., Zhu H., Liu C., Liu W., Xu C., Liu Y., Zhang H., Wang X. // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42. P. 16311. doi 10.1039/c3dt51958a.
162. Lv W., Lü W., Guo N., Jia Y., Zhao Q., Jiao M., Shao B., You H. // *RSC Adv.* 2013. Vol. 3. N 36. P. 16034. doi 10.1039/c3ra41662c
163. Montes P.J.R., Valerio M.E.G., Rezende M.V.S. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2013. Vol. 189. P. 39. doi 10.1016/j.elspec.2013.06.011
164. Zhu H., Liu Y., Yan D., Bian H., Wang X. // *Opt. Mater.* 2014. Vol. 36. N 11. P. 1771. doi 10.1016/j.optmat.2014.04.023
165. Rashad M.M., Mostafa A.G., Rayan D.A. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2016. Vol. 27. P. 2614. doi 10.1007/s10854-015-4067-z
166. Zhang X., Liu Y., Zhang M., Yang J., Zhu H., Yan D., Liu C., Xu C. // *Mat. Res. Bull.* 2017. Vol. 86. P. 51. doi 10.1016/J.MATERRESBULL.2016.10.003
167. Li S., Liu C., Zhu H., Yan D., Xu C., Liu Y. // *Mat. Res. Bull.* 2017. Vol. 94. P. 140. doi 10.1016/j.materresbull.2017.05.063
168. Wang Y., Wang R., Jiang J., Yang H., Guo X. // *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 818. N 25. P. 152820. doi 10.1016/j.jallcom.2019.152820
169. Rashad M.M., Mostafa A.G., Mwakikunga B.W., Rayan D.A. // *Appl. Phys. (A).* 2017. Vol. 123. 42 doi 10.1007/s00339-016-0654-y
170. Bian H., Liu Y., Yan D., Zhu H., Liu C., Xu C., Wang X., Zhang H. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 100. P. 3467. doi 10.1111/jace.14866
171. Wang R., Zhang Y., Sun J., Liu L., Xu Y. // *J. Rare Earths.* 2011. Vol. 29. N 9. P. 826. doi 10.1016/S1002-0721(10)60550-9
172. Verma R.K., Singh S.K., Rai S.B. // *Curr. Appl. Phys.* 2012. Vol. 12. N 6. P. 1481. doi 10.1016/j.cap.2012.04.018
173. Wang R., Liu L., Sun J., Qian Y., Zhang Y., Xu Y. // *Opt. Commun.* 2012. Vol. 285. N 6. P. 957. doi 10.1016/j.optcom.2011.11.062
174. Liao S.Y., Yao R., Liu Y.C., Chen X.Y., Hu X.Y., Zheng F. // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 642. N 5. P. 7. doi 10.1016/j.jallcom.2015.04.100
175. Liao S.Y., Yao R., Chen X.Y., Wang G.R., Zheng F. // *Mater. Des.* 2016. Vol. 108. N 15. P. 93. doi 10.1016/j.matdes.2016.06.079
176. Zhu H., Liu Y., Zhao D., Zhang M., Yang J., Yan D., Liu C., Xu C., Layfield C., Ma L., Wang X. // *Opt. Mater.* 2016. Vol. 59. P. 55. doi 10.1016/j.optmat.2016.02.001
177. Toda Y., Ishiyama S., Khutoryan E., Idehara T., Matsuishi S., Sushko P.V., Hosono H. // *ACS Nano.* 2017. Vol. 11. P. 12358. doi 10.1021/acsnano.7b06277
178. Matsuishi S., Nomura T., Hirano M., Kodama K., Shimoto S., Hosono H. // *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21. N 13. P. 2589. doi 10.1021/cm9007987
179. Boysen H., Lerch M., Stys A., Senyshyn A. // *Acta Crystallogr. (B).* 2007. Vol. 63. P. 675. doi 10.1107/S0108768107030005
180. Nomura T., Hayashi K., Kubota Y., Kamiya T., Hirano M., Takata M., Hosono H. // *Cryst. Chem. Lett.* 2007. Vol. 36. P. 902. doi 10.1246/cl.2007.902
181. Palacios L., Cabeza A., Bruque S., Garcia-Granda S., Aranda M.A.G. // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47. P. 2661. doi 10.1021/ic7021193
182. Sakakura T., Tanaka K., Takenaka Y., Matsuishi S., Hosono H., Kishimoto S. // *Acta Crystallogr. (B).* 2011. Vol. 67. P. 193. doi 10.1107/S0108768111005179
183. R. Kiyonagi, Richardson J.W., Sakamoto N., Yoshimura M. // *Solid State Ion.* 2008. Vol. 179. N 40. P. 2365. doi 10.1016/j.ssi.2008.09.026
184. Palacios L., Torre Á.G., Bruque S., García-Muñoz J.L., García-Granda S., Sheptyakov D., Aranda M.A.G. // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46. N 10. P. 4167. doi 10.1021/ic0700497
185. Castel E., Shin T.I., Fourcade S., Decourt R., Maglione M., García-Villora E., Shimamura K. // *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 111. P. 054107. doi 10.1063/1.3693305
186. Sakamoto N., Maneyama S., Toyoda Y., Suzuki S., Ohno T., Kawaguchi T., Matsuda T., Wakiya N.,

- Suzuki H.* // *J. Soc. Powder Technol.* 2017. Vol. 54. N 1. P. 4. doi 10.4164/sptj.54.4
187. *Shkerin S.N., Tolkacheva A.S.* // *Ionics.* 2022. Vol. 28. P. 2233. doi 10.1007/s11581-022-04512-8
188. *Li Z., Cai N., Huang Y., Han H.* // *Energy Fuels.* 2005. Vol. 19. P. 1447. doi 10.1021/ef0496799
189. *Li Z., Cai N.* // *Energy Fuels.* 2007. Vol. 21. P. 2909. doi 10.1021/ef070112c
190. *Pacciani R., Müller C.R., Davidson J.F., Dennis J.S., Hayhurst A.N.* // *AIChE J.* 2008. Vol. 54. N 12. P. 3308. doi 10.1002/aic.11611
191. *Wu S.F., Li Q.H., Kim J.N., Yi K.B.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. Vol. 47. P. 180. doi 10.1021/ie0704748
192. *Martavaltzi C.S., Lemonidou A.A.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. Vol. 47. P. 9537. doi 10.1021/ie800882d
193. *Wang K., Guo X., Zhao P., Zheng C.* // *Appl. Clay Sci.* 2010. Vol. 50. P. 41. doi 10.1016/j.clay.2010.06.021
194. *Wu S.F., Jiang M.Z.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. Vol. 49. P. 12269. doi 10.1021/ie901561e
195. *Qin C., Yin J., An H.* // *Energy Fuels.* 2012. Vol. 26. P. 154. doi 10.1021/ef201141z
196. *Yu F., Phalak N., Sun Z.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. Vol. 51. P. 2133. doi 10.1021/ie200802y
197. *Zhou Z., Qi Y., Xie M., Cheng Z., Yuan W.* // *Chem. Eng. Sci.* 2012. Vol. 74. P. 172. doi 10.1016/j.ces.2012.02.042
198. *Li Z., Liu Y., Cai N.* // *Chem. Eng. Sci.* 2013. Vol. 89. P. 235. doi 10.1016/j.ces.2012.12.006
199. *Stendardo S., Andersen L.K., Herce C.* // *Chem. Eng. J.* 2013. Vol. 220. P. 383. doi 10.1016/j.cej.2013.01.045
200. *Belghoul B.* Thesis RWTH. Aachen University, 2011.
201. *Douy A., Gervais M.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83. N 1. P. 70. doi 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01150.x
202. *Eufinger J.P., Schmidt A., Lerch M., Janek J.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17. P. 6844. doi 10.1039/C4CP05442C
203. *Шкерин С.Н., Толкачева А.С.* // *Заметки ученого.* 2015. Вып. 5. С. 179.
204. *Hayashi K., Hirano M., Hosono H.* // *J. Phys. Chem. (B).* 2005. Vol. 109. P. 11900. doi 10.1021/jp050807j
205. *Strandbakke R., Kongshaug C., Haugsrud R., Norby T.* // *J. Phys. Chem. (C).* 2009. Vol. 113. P. 8938. doi 10.1021/jp9009299
206. *Mueller M., Hildmann B.O., Hahn Th.* // *Acta Crystallogr. (C).* 1987. Vol. 43. P. 184. doi 10.1107/S0108270187096501
207. *Солодовников С.Ф., Клевцов П.В., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф.* // *Кристаллография.* 1987. Т. 32. Вып. 3. С. 184.
208. *Segal D.J., Santoro B.P., Newnham R.E.* // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 1966. Vol. 123. N 1–6. P. 73. doi 10.1524/zkri.1966.123.16.73
209. *Arbib H., Chaminade J.P., Darriet J., Elouadi B.* // *Solid State Sci.* 2000. Vol. 2. N 2. P. 243. doi 10.1016/S1293-2558(00)00132-1
210. *Arbib H., Elouadi B., Chaminade J.P., Darriet J.* // *Mater. Res. Bull.* 2000. Vol. 35. N 5. P. 761. doi 10.1016/S0025-5408(00)00270-1
211. *Solodovnikova Z.A., Solodovnikov S.F., Zolotova E.S.* // *Acta Crystallogr. (C).* 2006. Vol. 62. P. i6. doi 10.1107/S0108270105037121
212. *Zhang W.L., Lin X.S., Zhang H., Wang J.Y., Lin C.S., He Z.Z., Cheng W.D.* // *Dalton Trans.* 2010. Vol. 39. P. 1546. doi 10.1039/B916893A
213. *Wang Z., Xia Z., Molokeev M.S., Atuchin V.V., Liu Q.L.* // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. P. 16800. doi 10.1039/C4DT02319F
214. *Chisholm C., Haile S.M.* Pat. US 7255962B2 (2005).
215. *Кадырова Ю.М.* Автореф. дис. ...канд. хим. наук. Иркутск, 2010. 24 с.
216. *Гудкова И.А.* Автореф. дис. ...канд. хим. наук. Новосибирск, 2014. 23 с.
217. *Krzyszhanovskaya M.G., Bubnova R.S., Filatov S.K., Meyer D.C., Paufler P.* // *Cryst. Res. Technol.* 2006. Vol. 41. N 3. P. 285. doi 10.1002/crat.200510575
218. *Beger R.M., Buerger M.J.* // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1967. Vol. 58. N 3. P. 853. doi 10.1073/pnas.58.3.853
219. *Grey I.E., Madsen I.C., Jones D.J., Smith P.W.* // *J. Solid State Chem.* 1989. Vol. 82. N 1. P. 52. doi 10.1016/0022-4596(89)90221-1
220. *Srodek D., Dulski M., Galuskina I.* // *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8. P. 13593. doi 10.1038/s41598-018-31809-4
221. *Роннигер Г., Милль Б. В.* // *Кристаллография.* 1973. Т. 18. С. 303.
222. *Müller-Buschbaum Hk., Postel M.* // *Z. anorg. allg. Chem.* 1992. Vol. 615. P. 101. doi 10.1002/ZAAC.19926150920
223. *Iishi K., Ikuta Y.* // *Neues Jahrb. Mineral. Abhandlungen.* 2006. Vol. 182. N 2. P. 157. doi 10.1127/0077-7757/2006/0038
224. *Shkerin S.N., Ulyanova E.S., Naumov S.V., Shmakov A.N., Tolkacheva A.S.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. Vol. 22. P. 27818 doi 10.1039/d0cp05107a

225. *Gfeller F.* Highlights in Mineralogical Crystallography. Berlin; Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2016. P. 168.
226. *Galuskin E.V., Gfeller F., Galuskina I.O., Armbruster T., Bailau R., Sharygin V.V.* // Eur. J Mineral. 2015. Vol. 27. N 1. P. 99. doi 10.1127/ejm/2015/0027-2418
227. *Galuskin E.V., Galuskina I.O., Kusz J., Gfeller F., Armbruster T., Bailau R., Dulski M., Gazeev V.M., Pertsev N.N., Zadov A.E., Dzierzanowski P.* // Eur. J. Mineral. 2015. Vol. 27. N 1. P. 113. doi 10.1127/ejm/2015/0027-2419
228. *Galuskin E.V., Gfeller F., Armbruster T., Galuskina I.O., Vapnik Y., Dulski M., Murashko M., Dzierzanowski P., Sharygin V.V., Krivovichev S.V., Wirth R.* // Eur. J Mineral. 2015. Vol. 27. N 1. P. 123. doi 10.1127/ejm/2015/0027-2420
229. *Gfeller F., Srodek D., Kusz J., Dulski M., Gazeev V., Galuskina I., Galuskin E., Armbruster T.* // Eur. J. Mineral. 2015. Vol. 27. N 1. P. 137. doi 10.1127/ejm/2015/0027-2421
230. *Чеботин В.Н., Перфильев М.В.* Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
231. *Перфильев М.В., Демин А.К., Кузин Б.Л., Липилин А.С.* Высокотемпературный электролиз газов. М.: Наука, 1988. 232 с.
232. *Чеботин В.Н.* Химическая диффузия в твердых телах. М.: Наука, 1989. 208 с.
233. *Balkanski M., Takahashi T., Tuller H.L.* Solid State Ionics. Amsterdam: Elsevier, 1992. 345 p.
234. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. СПб: СПбГУ, 2000. Т. 1. 616 с.
235. *Singhal S.C., Kendall K.* High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. New York: Elsevier, 2003. 429 p.
236. *Maier J.* Physical Chemistry of Ionic Materials: Ions and Electrons in Solids. New York: Wiley, 2004. 539 p.
237. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. СПб: СПбГУ, 2010. Т. 2. 1000 с.
238. *Ramadhani F., Hussain M.A., Mokhlis H., Hajimolana S.* // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. Vol. 76. P. 460. doi 10.1016/j.rser.2017.03.052
239. *Liu T., Zhang X., Wang X., Yu J., Li L.* // Ionics. 2016. Vol. 22. P. 2249. doi 10.1007/s11581-016-1880-1
240. *Власов А.Н.* // Электрохимия. 1989. Т. 25. Вып. 10. С. 1313.
241. *Власов А.Н., Шулик И.Г.* // Электрохимия. 1990. Т. 26. Вып. 7. С. 909.
242. *Власов А.Н.* // Электрохимия. 1983. Т. 19. Вып. 2. С. 1624.
243. *Власов А.Н., Иноземцев М.В.* // Электрохимия. 1985. Т. 21. Вып. 6. С. 764.
244. *Vlasov A.N., Perfiliev M.V.* // Solid State Ion. 1987. Vol. 25. P. 245. doi 10.1016/0167-2738(87)90188-3
245. *Власов А.Н.* // Электрохимия. 1991. Т. 27. Вып. 11. С. 1479.
246. *Борик М.А., Кулебякин А.В., Курицына И.Е., Ломонова Е.Е., Мызина В.А., Попов П.А., Милович Ф.О., Табачкова Н.Ю.* // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. Вып. 12. С. 2390. doi 10.21883/FTT.2019.12.48560.08ks; *Borik M.A., Kulebyakin A.V., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E., Myzina V.A., Popov P.A., Milovich F.O., Tabachkova N.Yu.* // Phys. Solid State. 2019. Vol. 61 N 12. P. 2397. doi 10.1134/S1063783419120060
247. *Агарков Д.А., Борик М.А., Кораблева Г.М., Кулебякин А.В., Курицына И.Е., Ломонова Е.Е., Милович Ф.О., Мызина В.А., Попов П.А., Рябочкина П.А., Табачкова Н.Ю.* // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. Вып. 12. С. 2093. doi 10.21883/FTT.2020.12.50213.160; *Agarkov D.A., Borik M.A., Korableva G.M., Kulebyakin A.V., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Popov P.A., Ryabochkina P.A., Tabachkova N.Yu.* // Phys. Solid State. 2020. Vol. 62 N 12. P. 2357. doi 10.1134/S1063783420120021
248. *Шкерин С.Н.* // Изв. АН. Сер. физ. 2002. Т. 66. С. 890.
249. *de Ridder M., van Welzenis R.G., van der Gon A.W.D., Brongersma H.H., Wulff S., Chu W.-F., Weppner W.* // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 92. N 6. P. 3056. doi 10.1063/1.1499748
250. *de Ridder M., van Welzenis R., Brongersma H., Kreiszig U.* // Solid State Ion. 2003. Vol. 158. N 1–2. P. 67. doi 10.1016/S0167-2738(02)00759-2
251. *Шкерин С.Н.* // Электрохимия. 2005. Т. 41. Вып. 7. С. 787.
252. *Ivanov V., Shkerin S., Rempel A., Khrustov V., Lipilin A., Nikonov A.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2010. Vol. 10. N 11. P. 7411. doi 10.1166/jnn.2010.2836
253. *Иванов В.В., Шкерин С.Н., Липилин А.С., Никонов А.В., Хрустов В.Р., Ремпель А.А.* // Электрохимическая энергетика. 2010. Т. 10. Вып. 1. С. 3.
254. *Shkerin S.N., Tolkacheva A.S., Nikonov A.V., Pavzderin N.B.* // Ionics. 2017. Vol. 23. N 8. P. 2153. doi 10.1007/s11581-017-2043-8

## Mayenite (A Review)

S. N. Shkerin<sup>a,\*</sup> and A. S. Tolkacheva<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Yekaterinburg, 620990 Russia*

*\*e-mail: shkerin@mail.ru*

Received May 26, 2022; revised June 15, 2022; accepted June 16, 2022

This review is devoted to the history of the study of calcium aluminate  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , including its unique structure, which corresponds to a non-stoichiometric garnet. Depending on the imperfection of the crystal lattice, the features of this structure determine the appearance of a whole spectrum of unique properties. The use of a number of them is also described in the review.

**Keywords:** calcium aluminate, garnet, nonstoichiometry, oxygen-ion conductivity