

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ И СЛОЖНЫХ ВАНАДАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА

© А. С. Толкачева^{1,2}, П. А. Попов³, С. Н. Шкерин^{1,2}, С. В. Наумов⁴,
П. Д. Хавлюк⁵, А. А. Круговых³, С. В. Телегин⁶

¹ Уральский федеральный университет,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 28

² Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

³ Брянский государственный университет им. акад. И. Г. Петровского,
241036, г. Брянск, ул. Бежицкая, д. 14

⁴ Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН,
620137, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 18

⁵ Университет информационных технологий, механики и оптики,
197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49

⁶ Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

E-mail: a.s.tolkacheva@urfu.ru

Поступила в Редакцию 9 сентября 2019 г.

После доработки 11 декабря 2019 г.

Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

В интервале температур 50–300 К стационарным методом продольного теплового потока измерена теплопроводность материалов со структурой нестехиометрического граната: алюмината кальция $Ca_{12}Al_{14}O_{33\pm\delta}$, как монокристалла, так и керамики и легированных ванадатов состава $Ca_5Mg_{4-x}M_x(VO_4)_6$ ($M = Zn, Co; 0 \leq x \leq 4$). Составы $Ca_5Mg_{4-x}Zn_x(VO_4)_6$, $x = 1, 3, 4$ исследованы в интервале температур 298–573 К динамическим методом. Обсуждено влияние дефектной структуры на теплопроводность исследованных материалов. Показано, что в области температур от комнатной и выше теплопроводность материалов составляет $\sim 2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Ключевые слова: гранат; теплопроводность; майенит; ванадат; монокристалл; $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$

DOI: 10.31857/S0044461820030020

Гранаты являются сложными оксидами с общей формулой $A_3B_2C_3O_{12}$, где катионы А, В и С находятся в позициях с координационным окружением кислорода 8, 6 и 4 соответственно [1]. Такие материалы обладают очень прочной кристаллической решеткой. Долгое время наиболее известными дефектами

в структуре граната считались взаимные замещения, когда часть катионов одного сорта оказывается в позиции, соответствующей катионам другого сорта. Задача элиминирования таких эффектов привела к тому, что наиболее изученными являются материалы типа $Y_3Al_2Al_3O_{12}$, $Gd_3Ga_2Ga_3O_{12}$ и т. д.

Возможность существования дефектных (нестехиометрических) гранатов начали активно изучать совсем недавно. В первую очередь эта тема отражена в работах по литийпроводящим электролитам [2, 3]. Гранат $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ является единственным твердым электролитом, устойчивым в контакте с металлическим литием, хотя по величине проводимости он уступает другим материалам.

Отклонение стехиометрии от базовых индексов может быть чрезвычайно большим. Так, известны ванадаты $\text{Ca}_5\text{Mg}_{4-x}\text{Zn}_x(\text{VO}_4)_6$ ($0 \leq x \leq 4$), где каждая шестая позиция катиона А вакантна [4]. В случае отсутствия в составе материала катионов с переменной валентностью появление катионных вакансий компенсируется появлением соответствующего числа и анионных вакансий. Таким образом, суммарная дефектность решетки может быть весьма высока, но запас прочности структуры граната позволяет ей оставаться стабильной.

Среди нестехиометрических гранатов выделяется алюминат кальция, обобщенный состав которого принято описывать как $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm\delta}$ [5]. Природная форма этого граната получила название майенит и соответствует гранату вида $\text{Ca}_{3-x}(\text{Ca}, \text{Al})_{2-y}\text{Al}_3\text{O}_{12-z}$. Ассоциация дефектов, которая происходит при понижении температуры вокруг самого крупного из них — вакансии в подрешетке А, приводит к появлению структурных особенностей, кэйджей [6], полых сферических элементов. Появление подобных структурных образований известно и для гранатов с меньшей дефектностью [7], однако особенностью майенита является то, что кэйджи контактируют и образуют подсистему. Кэйджи являются фактором, стабилизирующим электронные дефекты. Например, кислородная вакансия внутри кэйджа является весьма устойчивым ловушечным состоянием для электрона (F-центр окраски) и стабилизирует его. Такие материалы получили название электриды [8] и активно исследуются в последнее время [9–11]. Аналогичным образом стабилизируется и электронная дырка, локализованная на кислороде внутри кэйджа [12] с образованием пероксидной связи. Благодаря этому появилась возможность низкотемпературного окисления кремниевых подложек [13], которая играет важную роль в производстве полупроводниковых приборов. Наличие пероксидной группировки для катализатора на основе майенита продлевает его работу в ряде каталитических процессов [14, 15].

В 2019 г. было предложено применение майенита как стабильного и доступного материала с большой дефектностью — консервирование радиоактивных изотопов [16]. Очевидно, что такой материал устой-

чив к радиационным дефектам. Ранее показана высокая эффективность применения майенита в делении гелия из смеси газов [17], таким образом, гелий, полученный в результате α -распада, не будет создавать механических напряжений в материале. Задача синтеза вакуум-плотной керамики для подобного фильтра успешно решена [18, 19].

При радиоактивном распаде материал матрицы в значительной степени нагревается, что может приводить к его разрушению. Однако теплопроводность майенита подробно не изучалась. Известно только две работы, где в области до 300 К проведено сравнение электриды $\text{Ca}_{12}\text{Al}_7\text{O}_{27}^{\text{e}^-}$ и майенита в окисленном состоянии $\text{Ca}_{12}\text{Al}_7\text{O}_{27}^{\text{O}^{2-}}$ [20]; исследованы свойства майенита, восстановленного углеродом [21]. Данные о теплопроводности ванадатов кальция со структурой граната не приведены в научной литературе. Ванадаты кальция, обладающие схожей с майенитом дефектностью, также могут служить матрицей для хранения или фильтрации изотопов гелия.

В связи с вышеизложенными представлениями о дефектности и перспективах применения данного типа материалов представляет интерес подробнее изучить теплопроводность алюминатов кальция со структурой граната и определить теплопроводность сложных ванадатов со структурой граната.

Экспериментальная часть

Монокристалл алюмината кальция выращен методом зонной плавки на установке УРН-2-3П мощностью 5 кВт (собрана в Национальном исследовательском университете МЭИ) с использованием заранее изготовленных керамических стержней майенита в качестве полуфабриката, что предотвращает образование примесей в кристаллах, которые могут появиться на промежуточных технологических этапах. Размер стержней для выращивания монокристалла составлял $8 \times 8 \times 40$ мм. Плавящийся керамический стержень располагался над растущим монокристаллом и вращался независимо с ним в противоположном монокристаллу направлении со скоростью 5–7 об·мин⁻¹ в атмосфере аргона. Скорость роста кристаллов составляла около 2 мм·ч⁻¹. Тонкая пластина монокристалла была вырезана перпендикулярно оси роста, которая была определена как $\langle 210 \rangle$. Структурный анализ проведен методом Ритвельда в программе FullProf [22] (рис. 1, а). Однофазные образцы алюминатов кальция (рис. 1, б) были синтезированы золь-гель методом с последующей термообработкой. При получении однофазных образцов алюминатов использованы исходные реактивы:

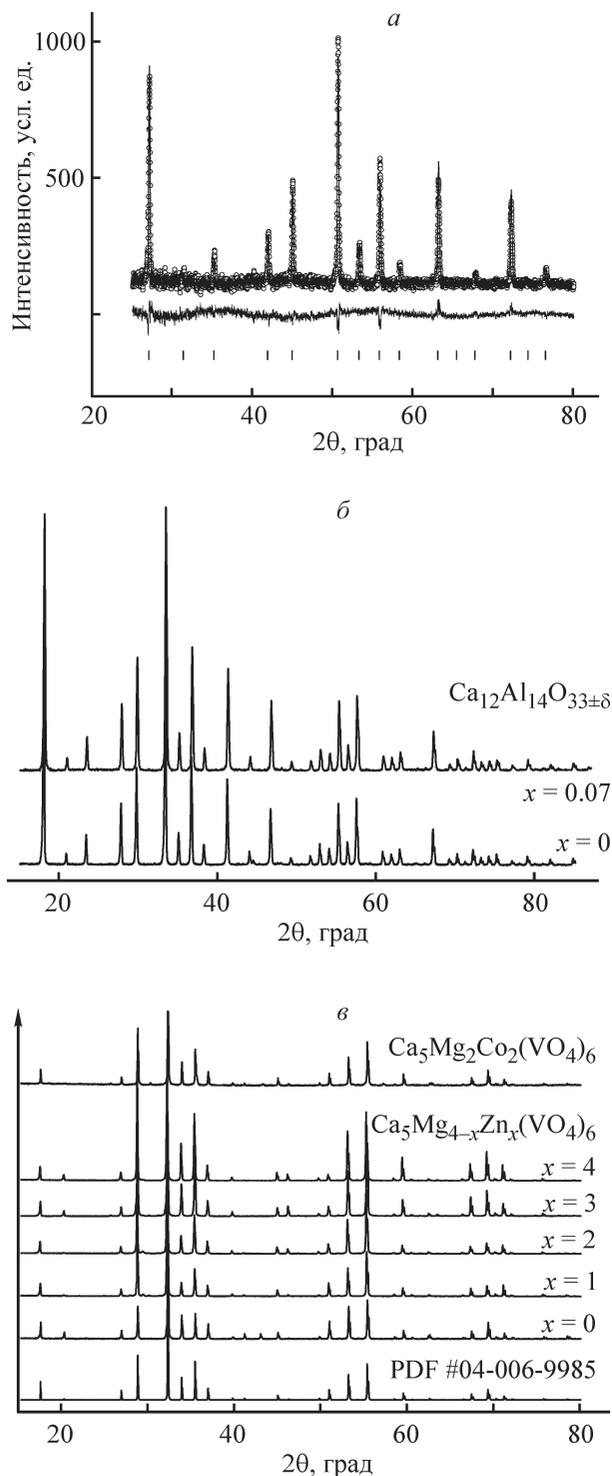


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы растертого монокристалла $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm\delta}$ (а), керамических образцов майенита (б) и ванадатов кальция (в).

CaCO_3 (х.ч.), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), NH_4VO_3 (ч.д.а.), этиленгликоль и азотная кислота (ос.ч.). Водный раствор солей в стехиометрическом соотношении получали с добавлением азотной кислоты, этиленгликоль

вводили после полного растворения исходных компонентов и медленно выпаривали воду до образования пористого продукта, который измельчали, прокаливали при 700°C , а окончательную термообработку проводили при 1200°C в течение 48 ч.

Для синтеза ванадатов использовались: CaCO_3 (х.ч.), MgCO_3 (ос.ч.), NH_4VO_3 (ч.д.а.), ZnO (х.ч.), муравьиная кислота HCOOH («чистый», конц. 99%), лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (х.ч.). Навески исходных реактивов в стехиометрическом соотношении растворяли в дистиллированной воде, добавляли муравьиную и лимонную кислоты, перемешивали на нагреваемой магнитной мешалке в течение 2 ч и выпаривали до образования гелеобразной массы, затем сушили в сушильном шкафу при 120°C в течение 12 ч, сухой порошок измельчали. Продукт прокаливали при температуре 600°C в течение 1 ч. Компактировали таблетки одноосным прессованием. Окончательную термообработку проводили в алундовых тиглях в засыпке из порошка того же состава, что и обжигаемая таблетка. До 600°C образцы нагревали со скоростью $200 \text{ град} \cdot \text{ч}^{-1}$, затем со скоростью $10 \text{ град} \cdot \text{ч}^{-1}$ в зависимости от состава материала от 800 до 970°C , при окончательной температуре выдерживали составы от 10 до 48 ч в атмосфере воздуха. Однофазность ванадатов кальция подтверждена сравнением их дифрактограмм с карточкой PDF #04-006-9985 для $\text{Ca}_5\text{Mg}_4(\text{VO}_4)_6$ (рис. 1, б) более подробно аттестация образцов ванадатов и алюминатов кальция описана в [23, 24].

В интервале температур $50\text{--}300 \text{ K}$ теплопроводность измеряли стационарным методом продольного теплового потока с погрешностью в пределах $\pm 6\%$. Методика измерений и экспериментальная аппаратура описаны в [25]. Три образца керамики состава $\text{Ca}_5\text{Mg}_{4-x}\text{M}_x(\text{VO}_4)_6$ ($x = 1, 3, 4$) были исследованы в интервале $298\text{--}573 \text{ K}$ динамическим методом с использованием измерителя ИТЛ-400 с погрешностью $\pm 10\%$.

Обсуждение результатов

Теплопроводность алюминатов кальция. Результаты определения теплопроводности алюмината кальция согласуются с данными, приведенными в литературе для монокристалла [20] и керамики [21] (рис. 2). Можно отметить невысокое значение величины теплопроводности майенита $k(T)$ и слабое изменение теплопроводности с температурой (см. таблицу), что характерно для сред с существенным нарушением дальнего порядка. Наличие размытого по температуре максимума $k(T)$ в области $T \approx 50\text{--}90 \text{ K}$

Кажущаяся плотность, открытая пористость и значения теплопроводности составов $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14-y}\text{V}_y\text{O}_{33\pm\delta}$ ($x = 0.7$; $y = 0.07$) и $\text{Ca}_5\text{Mg}_{4-x}\text{M}_x(\text{VO}_4)_6$ ($M = \text{Zn}, \text{Co}$; $0 \leq x \leq 4$)

Состав	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	Коэффициент теплопроводности k , $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	
			50 К	300 К
$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm\delta}$ монокристалл	0	2.85	6.3	2.24
$\text{Ca}_{11.93}(\text{Al}_{14}\text{V}_{0.07})\text{O}_{33\pm\delta}$	0.1	2.61	4.28	2.12
$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm\delta}$ керамика	0.1	2.60	2.56	2.04
$\text{Ca}_5\text{Zn}_4(\text{VO}_4)_6$	0.7	3.51	8.2	1.96
$\text{Ca}_5\text{MgZn}_3(\text{VO}_4)_6$	1.7	3.27	7.9	1.93
$\text{Ca}_5\text{Mg}_2\text{Zn}_2(\text{VO}_4)_6$	10	3.47	6.9	1.86
$\text{Ca}_5\text{Mg}_3\text{Zn}(\text{VO}_4)_6$	3	3.12	6.8	1.9
$\text{Ca}_5\text{Mg}_4(\text{VO}_4)_6$	3.8	3.18	9.0	2.2
$\text{Ca}_5\text{Mg}_2\text{Co}_2(\text{VO}_4)_6$	9	3.62	6.6	1.97

наблюдается на кривой для нашей керамики и отмечено для монокристалла [20].

Наличие такого максимума однозначно свидетельствует о существенной структурной разупорядоченности материала. Известно [26], что увеличение дефектности сопровождается снижением низкотемпературного максимума $k(T)$ и сдвигом его в сторону более высоких температур. В свете этого можно ожидать, что дефектность монокристалла, полученного в нашей работе, и керамики алюмината, легированной

ванадием (рис. 2, кривая 2), меньше, чем других образцов. Отметим, что вблизи комнатной температуры теплопроводности монокристаллических образцов совпали. Значения теплопроводности керамических образцов ниже, чем монокристаллических. Это в первую очередь обусловлено конечной пористостью керамики. Пористость керамики в работе [21] не указана, но для образцов в этой работе она была существенной. Это можно объяснить тем, что получение беспористой керамики является сложной задачей.

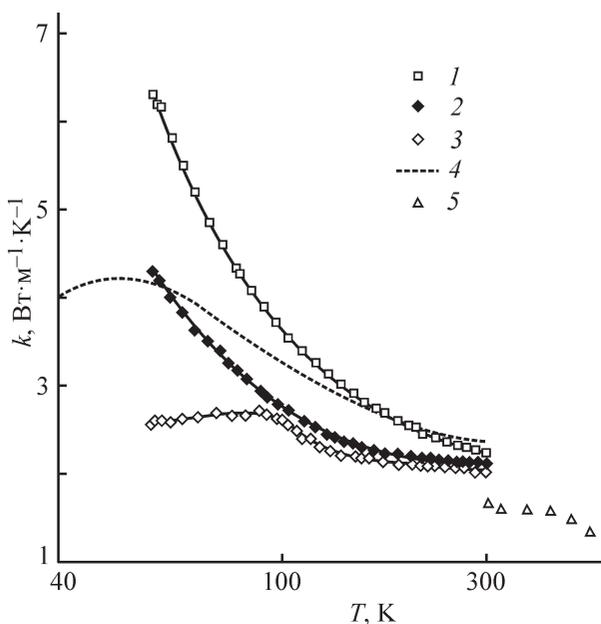


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности образцов майенита.

Образец: 1 — монокристалл, 2 — керамика $\text{Ca}_{11.93}(\text{Al}_{14}\text{V}_{0.07})\text{O}_{33\pm\delta}$, 3 — керамика $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm\delta}$, 4 — монокристалл [20], 5 — керамика [21].

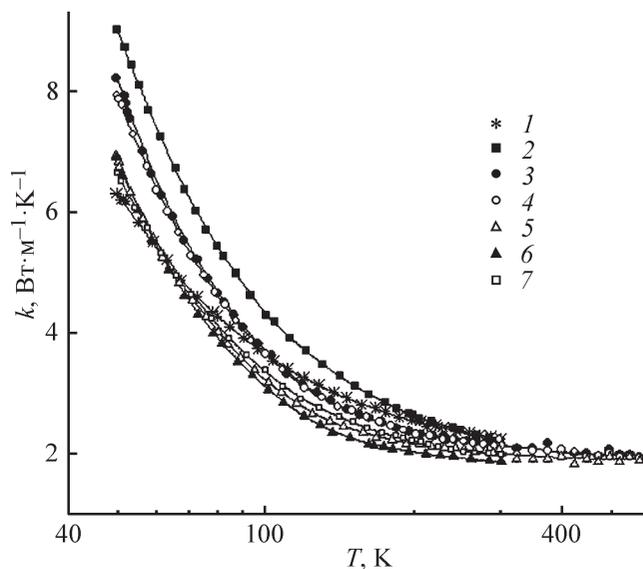


Рис. 3. Температурная зависимость теплопроводности керамических образцов ванадатов в сравнении с монокристаллом майенита.

1 — $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm\delta}$ монокристалл, 2 — $\text{Ca}_5\text{Mg}_4(\text{VO}_4)_6$, 3 — $\text{Ca}_5\text{Zn}_4(\text{VO}_4)_6$, 4 — $\text{Ca}_5\text{MgZn}_3(\text{VO}_4)_6$, 5 — $\text{Ca}_5\text{Mg}_3\text{Zn}(\text{VO}_4)_6$, 6 — $\text{Ca}_5\text{Mg}_2\text{Zn}_2(\text{VO}_4)_6$, 7 — $\text{Ca}_5\text{Mg}_2\text{Co}_2(\text{VO}_4)_6$.

Способ получения газоплотной керамики на основе майенита защищен патентом [19].

Теплопроводность ванадатов кальция. Низкотемпературная теплопроводность ванадатов выше, чем у алюминатов (рис. 3). В связи с тем что при температуре, близкой к комнатной, значения теплопроводности ванадатов и алюминатов близки, температурные зависимости $k(T)$ для этих материалов существенно различаются.

Как мы видели для алюминатов кальция (рис. 2), пористость керамики является критическим параметром, определяющим величину теплопроводности. Аналогично при повышении пористости керамики $\text{Ca}_5\text{Mg}_{4-x}\text{Zn}_x(\text{VO}_4)_6$ ($1 \leq x \leq 4$) имеет место закономерное снижение теплопроводности (рис. 4). С учетом этого обстоятельства можно отметить, что усложнение катионного состава при изовалентном замещении части магния на цинк и даже кобальт не сопровождается заметным снижением теплопроводности. По-видимому, причина этого в изначально интенсивном фоновом-дефектном рассеянии в керамических ванадатах подобного структурного типа. Исключение составляет только керамика состава $\text{Ca}_5\text{Mg}_4(\text{VO}_4)_6$, которая даже при пористости 3.8% проявляет более высокую по сравнению с другими составами $\text{Ca}_5\text{Mg}_{4-x}\text{Zn}_x(\text{VO}_4)_6$ теплопроводность (рис. 3, 4). Это может быть связано с различием значений температуры плавления T_m этих материалов [24]. В рамках фоновой модели теплопереноса величина теплопроводности k определяется теплоемкостью C единицы объема, средней скоростью распространения v фононов (звука) и их средней длиной свободного пробега l [25]:

$$k = \frac{Cvl}{3}. \quad (1)$$

Связанная с T_m характеристическая температура Θ коррелирует с ростом теплоемкости $C(T)$ в исследованном температурном интервале. Значительно более высокая температура плавления $\text{Ca}_5\text{Mg}_4(\text{VO}_4)_6$ [24] связана с большей прочностью межатомных связей, что в совокупности с невысокой истинной плотностью определяет сравнительно высокое значение средней скорости фононов.

Оценка средней длины свободного пробега фононов в монокристалле майенита. Поскольку монокристаллы алюмината кальция свободны от пористости, экспериментальные значения теплопроводности позволяют оценить температурную зависимость средней длины свободного пробега фононов в исследованном материале. Мы не обнаружили сведений об экспериментальных данных по теплоемкости, за исключением низкотемпературных [11], поэтому температурная зависимость молярной теплоемкости $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm\delta}$ была рассчитана (рис. 5) для его составляющих — оксидов CaO и Al_2O_3 . Расчет проводили в соответствии с законом Неймана–Коппа по формуле

$$C_{\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}} = 12C_{\text{CaO}} + 7C_{\text{Al}_2\text{O}_3}. \quad (2)$$

Экстраполяция рассчитанных величин теплоемкости $C(T)$ в область температуры плавления дает значение, близкое к определяемому законом Джоуля–Коппа, и составляющее для соединения $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm\delta}$ величину $C \approx 1475 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Оценка средней скорости распространения тепловых фононов v была сделана следующим образом. Из

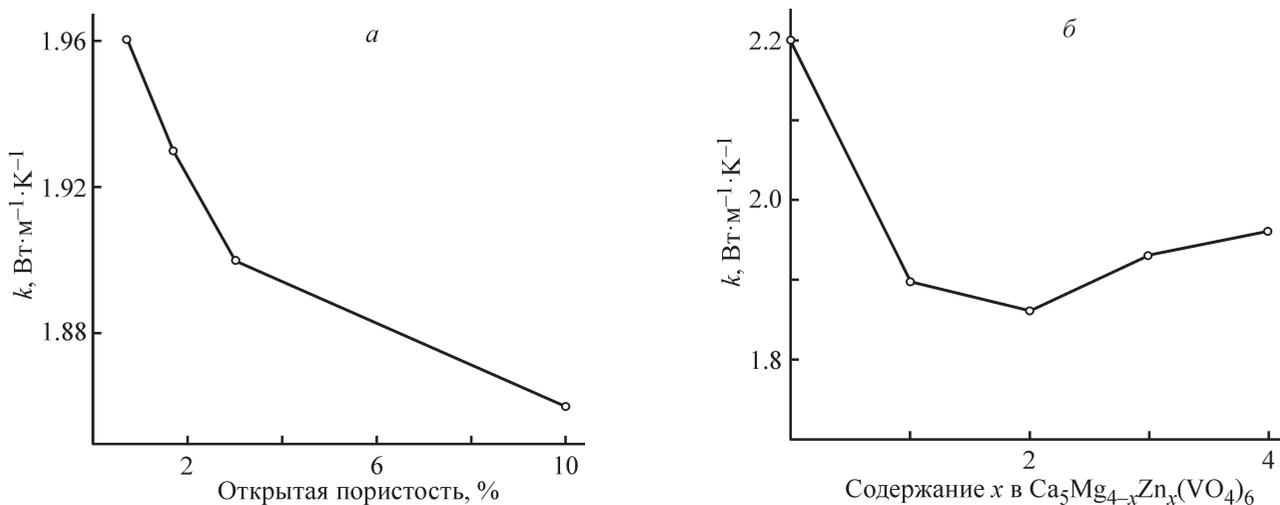


Рис. 4. Зависимость теплопроводности при $T = 300 \text{ К}$ керамики $\text{Ca}_5\text{Mg}_{4-x}\text{Zn}_x(\text{VO}_4)_6$ ($1 \leq x \leq 4$) от пористости для ($1 \leq x \leq 4$) (а), от состава с учетом $x = 0$ (б).

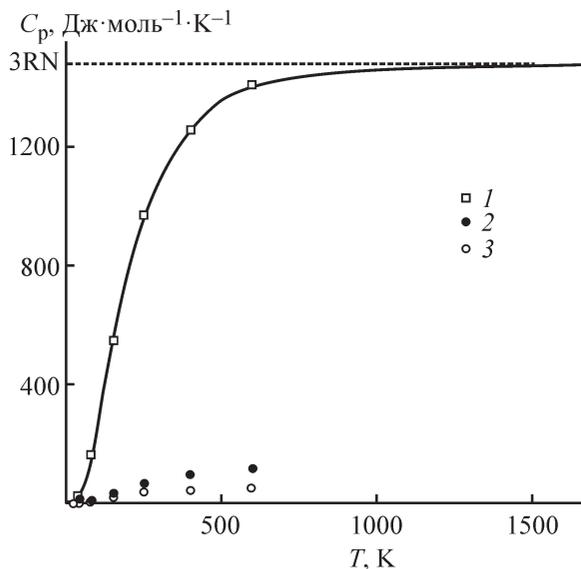


Рис. 5. Результаты расчета теплоемкости майенита.
1 — CaO, 2 — Al₂O₃, 3 — Ca₁₂Al₁₄O_{33±δ}.

упругих констант c_{ij} [20] по известным соотношениям для кубической сингонии рассчитаны скорость продольной волны v_l и двух поперечных — v_{S1} и v_{S2} . Усреднение сделано в соответствии с формулой

$$\frac{3}{v^3} = \frac{1}{v_l^3} + \frac{1}{v_{S1}^3} + \frac{1}{v_{S2}^3}. \quad (3)$$

Получено, что величина v незначительно изменяется с варьированием температуры — от 4.91 при $T = 50$ К до 4.86 км·с⁻¹ при $T = 300$ К.

Величина средней длины свободного пробега фононов $l(T)$ с ростом температуры убывает (рис. 6) существенно быстрее, чем теплопроводность $k(T)$. Если в области $T = 300$ К температурная зависимость теплопроводности описывается функцией $k = \text{Const} \cdot T^{-0.05}$, то для длины свободного пробега $l(T)$ подходит более сильная зависимость $l = \text{Const} \cdot T^{-0.8}$, близкая к зависимостям, характерным для монокристаллов с не очень высокой интенсивностью фононного рассеяния. В области $T = 50$ К соответствующие функции можно представить в виде $k = \text{Const} \cdot T^{-0.7}$ и $l = \text{Const} \cdot T^{-3}$. Значительный угол наклона полученного графика $l(T)$ (рис. 6), очевидно, связан с тем обстоятельством, что исследованные температуры далеки от высокой температуры плавления Ca₁₂Al₁₄O_{33±δ} (около 1650 К). Величина теплоемкости при $T = 300$ К составляет менее 3/4 от определяемой законом Джоуля–Коппа, поэтому в области комнатной температуры теплоемкость продолжает возрастать.

Следует также отметить, что абсолютная величина средней длины свободного пробега фононов при

повышении температуры до комнатной уменьшается ниже параметра элементарной ячейки ($a = 12$ Å) Ca₁₂Al₁₄O_{33±δ}. При $T = 300$ К рассчитанная величина l равна 6.7 Å, что весьма близко к определенной авторами [20] (7 Å). Однако авторы [20] для расчетов использовали calorиметрические данные из [11], где измерялась теплоемкость ниже 5 К, что вызывает сомнения в адекватности полученных ими результатов.

Экстраполяция рассчитанной зависимости длины свободного пробега $l(T)$ в область температуры плавления дает значение, находящееся между параметром решетки a и средним междоузельным расстоянием $l_0 = 2.45$ Å в Ca₁₂Al₁₄O_{33±δ}, близкое к диаметру полости кейджа $d = 4.4$ Å [27]. Это обстоятельство подтверждает вывод авторов [20] о существенной роли кейджей в ограничении величины теплопроводности майенита.

Теплопроводность как алюминатов, так и ванадатов кальция со структурой нестехиометрического граната составляет в области температур от комнатной и выше величину порядка 2 Вт·м⁻¹·К⁻¹. Это существенно ниже, чем теплопроводность бездефектного монокристалла граната Y₃Al₅O₁₂, равная 11.2 Вт·м⁻¹·К⁻¹,

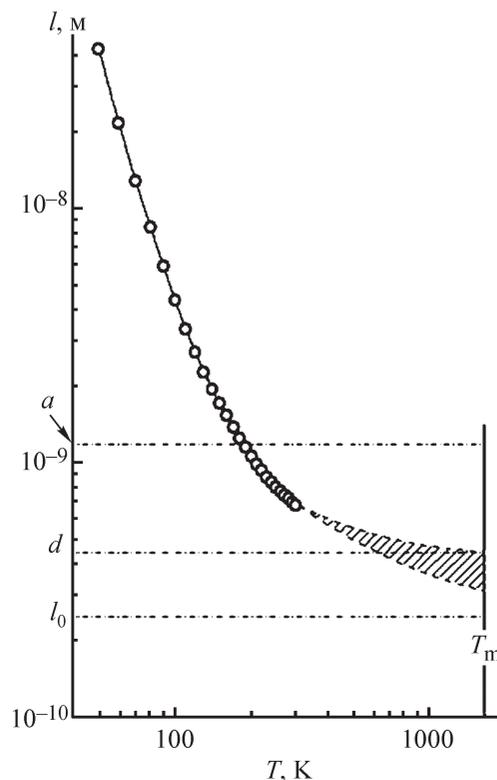


Рис. 6. Температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов в монокристаллическом образце Ca₁₂Al₁₄O_{33±δ}.

a — параметр решетки структуры граната, d — размер кейджа, l_0 — характерное междоузельное расстояние.

но в несколько раз выше, чем теплопроводность бетона или стекла — материалов, которые обычно рассматриваются для хранения радиоактивных изотопов. Важно отметить, что во всех случаях речь идет о фононном механизме переноса тепла, так как материалы не имеют заметной электронной проводимости. Изученные материалы выгодно отличаются устойчивостью к радиационным дефектам и к выделению гелия в объеме материала в результате альфа-распада, химической стабильностью и низкой себестоимостью.

Выводы

В области температур от комнатной и выше теплопроводность ванадатов $\text{Ca}_5\text{Mg}_{4-x}\text{Zn}_x(\text{VO}_4)_6$ ($0 \leq x \leq 4$), $\text{Ca}_5\text{Mg}_2\text{Co}_2(\text{VO}_4)_6$ и алюмината кальция $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm\delta}$ составляет величину порядка $2 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Изученные материалы со структурой нестехиометрического граната перспективны для консервирования радиоактивных изотопов. Изученные материалы выгодно отличаются устойчивостью к радиационным дефектам, устойчивостью к выделению гелия в объеме материала в результате альфа-распада, химической стабильностью и низкой себестоимостью.

Финансирование работы

Исследование выполнено с использованием оборудования центра коллективного пользования Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, выращивание монокристалла майенита выполнено в рамках программы ФАНО «Спин» № АААА-А18-118020290104-2 и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-01280_a).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Толкачева Анна Сергеевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7546-7807>

Попов Павел Аркадьевич, д.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7555-1390>

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

Наумов Сергей Владимирович, к.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4527-6396>

Хавлюк Павел Дмитриевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0182-2818>

Круговых Александр Андреевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3063-4552>

Телегин Сергей Владимирович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4960-3502>

Список литературы

- [1] Grew E. S., Locock A. J., Mills S. J., Galuskina I. O., Galuskin E. V., Hålenius U. Nomenclature of the garnet supergroup // *Am. Mineral.* 2013. N 98. P. 785–810. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4201>
- [2] Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // *Angew. Chem.* 2007. N 46. P. 7778–7781. <https://doi.org/10.1002/anie.200701144>
- [3] Wagner R., Redhammer G. J., Rettenwander D., Tippelt G., Welzl A., Taibl S., Fleig J., Franz A., Lottermoser W., Amthauer G. Fast Li-ion-conducting garnet-related $\text{Li}_{7-3x}\text{Fe}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with uncommon I(4)over-bar3d structure // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. N 16. P. 5943–5951. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02516>
- [4] Mullerbuschbaum H., Vonpostel M. An additional oxovanadate phase with garnet structure $\text{Ca}_5\text{Mg}_3\text{ZnV}_6\text{O}_{24}$ // *Z. anorg. allgem. Chem.* 1992. V. 615. N 9. P. 101–103. <https://doi.org/10.1002/zaac.19926150920>
- [5] Armbruster T., Danisi R. M. Highlights in mineralogical crystallography. 2016. Walter de Gruyter GmbH, Berlin; Boston, P. 169–195.
- [6] Hosono H., Abe Y. Occurrence of superoxide radical ion in crystalline $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ prepared via solid-state reactions // *Inorg. Chem.* 1987. V. 26. N 8. P. 1192–1195. <https://doi.org/10.1021/ic00255a003>
- [7] Grins J., Istomin S. Y., Svensson G., Attfield J. P., Antipov E. The disordered cubic structure of $\text{Ca}_7\text{Co}_3\text{Ga}_5\text{O}_{18}$ // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. N 7. P. 2197–2204. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.04.029>
- [8] Sushko P. V., Shluger A. L., Hayashi K., Hirano M., Hosono H. Electron localization and a confined electron gas in nanoporous inorganic electrides // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. N 12. P. 126401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.126401>
- [9] Johnson L. E., Sushko P. V., Tomota Y., Hosono H. Electron anions and the glass transition temperature // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America.* 2016. V. 113. N 36. P. 10007–10012. <https://doi.org/10.1073/pnas.1606891113>
- [10] Kohama Y., Kim S. W., Tojo T., Kawaji H., Atake T., Matsuishi S., Hosono H. Evidence for Bardeen-Cooper-Schrieffer-type superconducting behavior in the electride $(\text{CaO})_{12}(\text{Al}_2\text{O}_3)_7$: e^- from heat capacity

- measurements // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 77. N 9. P. 092505.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.092505>
- [11] Kohama Y., Tojo T., Kawaji H., Atake T., Matsuishi S., Hosono H. Disorder of O^{2-} ion and incorporation of O^- and O_2^- radicals in nanoporous crystal $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ studied by low-temperature heat capacity measurements // *Chem. Phys. Lett.* 2006. V. 421. N 4–6. P. 558–561.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.02.016>
- [12] Shkerin S. N., Tolkacheva A. S., Korzun I. V., Plaksin S. V., Vovkotrub E. G., Zabolotskaya E. V. Phase transitions in mayenite // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 124. N 3. P. 1209–1216.
<https://doi.org/10.1007/s10973-016-5282-4>
- [13] Nishioka M., Nanjyo H., Hamakawa S., Kobayashi K., Sato K., Inoue T., Mizukami F., Sadakata M. O^- emission from $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ and MSZ composite and its application for silicon oxidation // *Solid State Ion.* 2006. V. 177. N 26–32. P. 2235–2239.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.08.007>
- [14] Li C. S., Hirabayashi D., Suzuki K. A crucial role of O_2^- and O_2^{2-} on mayenite structure for biomass tar steam reforming over $Ni/Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2009. V. 88. N 3–4. P. 351–360.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.11.004>
- [15] Миронова Е. Ю., Ермилова М. М., Орехова Н. В., Толкачева А. С., Шкерин С. Н., Ярославцев А. Б. Превращения этанола на катализаторах на основе нанопористого алюмината кальция — майенита ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) и майенита, легированного медью // *Рос. нанотехнологии*. 2017. Т. 12. № 11–12. С. 23–29 [Mironova E. Y., Ermilova M. M., Orekhova N. V., Tolkacheva A. S., Shkerin S. N., Yaroslavtsev A. B. Transformations of ethanol on catalysts based on nanoporous calcium aluminate-mayenite ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) and mayenite doped by copper // *Nanotechnol. Russ.* 2017. V. 12. N 11–12. P. 597–604.
<https://doi.org/10.1134/s1995078017060064>].
- [16] Kuganathan N., Chronos A. Technetium encapsulation by a nanoporous complex oxide $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ($C_{12}A_7$) // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. N 6. P. E816. <https://doi.org/10.3390/nano9060816>
- [17] Толкачева А. С., Шкерин С. Н., Калинина Е. Г., Филатов И. Е., Сафронов А. П. Керамика со структурой майенита – молекулярный фильтр для газобразного гелия // *ЖПХ*. 2014. Т. 87. № 4. С. 536–539 [Tolkacheva A. S., Shkerin S. N., Kalinina E. G., Filatov I. E., Safronov A. P. Ceramics with mayenite structure: Molecular sieve for helium gas // *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. N 4. P. 536–538.
<https://doi.org/10.1134/s1070427214040235>].
- [18] 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. Получение плотной керамики однофазного майенита ($Ca_{12}Al_{14}O_{32}$)O // *ЖПХ*. 2011. Т. 84. № 6. С. 881–886 [Tolkacheva A. S., Shkerin S. N., Plaksin S. V., Vovkotrub E. G., Bulanin K. M., Kochedykov V. A., Ordinartsev D. P., Gyrdasova O. I., Molchanova N. G. Synthesis of dense ceramics of single-phase mayenite ($Ca_{12}Al_{14}O_{32}$)O // *Russ. J. Appl. Chem.* 2011. V. 84. N 6. P. 907–911.
<https://doi.org/10.1134/s1070427211060012>].
- [19] Пат. РФ 2459781 (опубл. 2012). Способ получения керамики со структурой майенита.
- [20] Kim S. W., Tarumi R., Iwasaki H., Ohta H., Hirano M., Hosono H. Thermal conductivity and Seebeck coefficient of $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ electride with a cage structure // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 80. N 7. P. 075201.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.075201>
- [21] Rudradawong C., Ruttanapun C. High temperature electrical and thermal properties of activated bamboo charcoal/ $C_{12}A_7$ mayenite composite prepared by carbon diffusion process // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 226. P. 296–301.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.028>
- [22] Rodriguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // *Physica B*. 1993. V. 192. N 1–2. P. 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
- [23] Толкачева А. С., Шкерин С. Н., Плаксин С. В., Панкратов А. А., Москаленко Н. И. Твердые растворы $Ca_{12}Al_{14}O_{33\pm\delta}$: V^{5+} , Mo^{5+} // *Новые огнеупоры*. 2019. № 2. С. 49–54.
<https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-2-40-54> [Tolkacheva A. S., Shkerin S. N., Plaksin S. V., Pankratov A. A., Moskalenko N. I. Solid solution $Ca_{12}Al_{14}O_{33\pm\delta}$: V^{5+} , Mo^{5+} // *Refract. and Ind. Ceram.* 2019. V. 60. N 1. P. 109–114.
<https://doi.org/10.1007/s11148-019-00318-w>].
- [24] Толкачева А. С., Шкерин С. Н., Земляной К. Г., Резнистких О. Г., Першина С. В., Хавлыук П. Д. Thermal and electrical properties of $Ca_5Mg_{4-x}Zn_x(VO_4)_6$ ($0 \leq x \leq 4$) // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019. V. 136. N 3. P. 1003–1009.
<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7780-z>
- [25] Popov P. A., Sidorov A. A., Kul'chenkov E. A., Anishchenko A. M., Avetisov I. Ch., Sorokin N. I., Fedorov P. P. Thermal conductivity and expansion of PbF_2 single crystals // *Ionics*. 2017. V. 23. N 1. P. 233–239. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1802-2>
- [26] Berman R. *Thermal Conduction in Solids*. 1976, Clarendon Press, Oxford, P. 1–193.
- [27] Hosono H., Hayashi K., Kajihara K., Sushko P. V., Shluger A. L. Oxygen ion conduction in $12CaO \cdot 7Al_2O_3$: O_2^- conduction mechanism and possibility of O^- fast conduction // *Solid State Ion.* 2009. V. 180. N 6–8. P. 550–555.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.10.015>