

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

Капишников Александр Владимирович

**СИНТЕЗ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ СО СТРУКТУРОЙ
МАЙЕНИТА И ФОРМИРОВАНИЕ В НИХ СОСТОЯНИЯ
ЭЛЕКТРИДА**

1.4.4 – Физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени кандидата
химических наук

Научный руководитель

Д.Х.Н.

Володин Александр Михайлович

Новосибирск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 Фазовая диаграмма бинарной $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ системы. Майенит на фазовой диаграмме.....	14
1.2 Кристаллическая структура майенита и родственных C12A7 фаз	19
1.2.1 Модель кристаллической структуры майенита	19
1.2.2 Модель структуры нестехиометричного граната. Твёрдые растворы вычитания	22
1.2.3 Твёрдые растворы замещения по катионам	23
1.2.4 Легирование анионной подрешётки. Неорганический электроид C12A7:e^-	24
1.3 Применение материалов на основе C12A7/C12A7:e^-	31
1.3.1 Применение в сферах катализа и газовой сорбции	31
1.3.2 Применение в других областях (эмиссия ионов и электронов, микроэлектроника)	34
1.4. Способы синтеза дисперсных C12A7/C12A7:e^- материалов	36
1.4.1 Проблема гетерофазных состояний в C12A7 системах	36
1.4.2 Способы синтеза высокодисперсных алюминатов кальция со структурой майенита..	38
1.4.3 Способы синтеза дисперсного майенитного электроида: металлотермическое и карботермическое восстановление	44
1.5 Заключение по литературному обзору	48
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	50
2.1 Синтез дисперсных образцов C12A7/C12A7:e^-	50
2.1.1 Методика синтеза дисперсных C12A7 систем из гидроксидных предшественников ..	50
2.1.2 Методика синтеза нанодисперсных C12A7 систем посредством лазерного испарения	51
2.1.3 Методика синтеза C12A7@C «core-shell» структур и получение из них электроида посредством карботермического восстановления	52
2.1.4 Методика синтеза электроида C12A7:e^- методом алюмотермического восстановления	54
2.2 Рентгеновская порошковая дифракция	54
2.3 Методы электронной микроскопии	62
2.4 Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света	63

2.5 Термогравиметрический метод анализа.....	63
2.6 Газовая адсорбция для исследования поверхности и пористой структуры.....	64
2.7 Методы спектроскопии электронно-парамагнитного резонанса.....	64
2.8 Исследование каталитических свойств систем на основе C12A7/C12A7:e^-	65
2.9 Измерение вольтамперных характеристик электридной C12A7:e^- керамики	66
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	68
3.1 Синтез дисперсного C12A7 из гидроксидных предшественников.....	68
3.1.1 Синтез исходных Ca-Al гидроксидов и дисперсных C12A7 систем	68
3.1.2 Фазовые превращения кальций-алюминиевых гидроксидов в процессе синтеза майенита.....	74
3.1.3 Высокотемпературные фазовые превращения C12A7 систем, получаемых из гидроксидов.....	85
3.1.4 Заключение по разделу.....	89
3.2 Синтез нанодисперсного C12A7 методом лазерного испарения.....	91
3.2.1 Синтез нанодисперсного C12A7 посредством лазерного испарения и его характеристика.....	91
3.2.2 Исследование процессов рекристаллизации нанодисперсного C12A7 при высокотемпературной термообработке	97
3.2.3 Заключение по разделу.....	100
3.3 Синтез и применение композитных C12A7@C материалов для стабилизации удельной поверхности в высокотемпературных условиях.....	101
3.3.1 Влияние условий синтеза C12A7@C материалов на их фазовый состав и морфологию	101
3.3.2 Роль углерода в качестве стабилизатора удельной поверхности и дисперсности C12A7/C12A7:e^-	112
3.3.3 Заключение по разделу.....	117
3.4 Алюмотермическое восстановление как метод синтеза дисперсного C12A7:e^- электрида	118
3.4.1 Синтез майенитного электрида методом алюмотермического восстановления	118

3.4.2 Влияние температуры и концентрации алюминия на фазовый состав и концентрацию парамагнитных «F ⁺ -like» центров C12A7 систем	120
3.4.3 Заключение по разделу.....	127
3.5 Исследование каталитических и электрофизических свойств материалов на основе C12A7	128
3.5.1 Исследование донорных и акцепторных центров на поверхности дисперсного C12A7	128
3.5.2 Каталитические свойства систем, использующих C12A7:e ⁻ в качестве электронодонорного носителя.....	131
3.5.3 Электрофизические свойства и резистивные переключения в поликристаллической C12A7:e ⁻ керамике	134
3.5.4 Заключение по разделу.....	139
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	140
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	141
БЛАГОДАРНОСТИ	142
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	143

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В настоящее время существует целый класс соединений, именуемых электридами, особенностью которых является состояние электронов, при котором они, с одной стороны, полностью отделены от своих исходных атомов, и, в то же время, не присоединяются к другим атомам, по типу ионного или ковалентного взаимодействия, а существуют, скорее, в виде отдельной электронной плотности между катионами, выступая в качестве самостоятельных анионов в структуре вещества [1]. Эта особенность в химическом взаимодействии обеспечивает им свойства, схожие со свойствами металлов, такие как высокая проводимость и низкая работа выхода, однако в случае последних, электроны не выступают в качестве самостоятельного элемента в структуре. Свойства таких соединений могут быть достаточно перспективными для применения их, например, в качестве сверхпроводников, оптических и электрон-эмиссионных материалов, анодных элементов или катализаторов для различных химических реакций, включающих окислительно-восстановительные превращения [2, 3]. Впервые концепция «сольватированных» электронов была предложена Краузом, при изучении свойств жидкого аммиака в 1908 г. [4]. В дальнейшем, были открыты органические соединения, именуемые «краун-эфирами», которые могли содержать в структуре молекулы электроны [5, 6]. Было получено и исследовано достаточно большое количество подобных электридов, однако большинство из них было, по сути, органическими соединениями, с низкой стабильностью в условиях нагрева или кислородсодержащей атмосферы, что сильно ограничивало их область использования. В настоящее время также теоретически спрогнозировано множество неорганических электридов, причём существование некоторых уже подтверждено экспериментально [7], но их стабильность при эксплуатации в обычных условиях окружающей среды также достаточно низкая, как, в случае Ca_2N или Sr_3CrN_3 , либо условия их получения достаточно специфичны и требуют, например, высоких давлений (порядка 10 ГПа), как в случае семейства электридов, формируемых на основе щелочных металлов (Na, K, Li, Cs) [8]. Однако, уже сейчас существуют неорганические электриды, которые достаточно устойчивы в обычных условиях и представляют большой интерес для исследования и возможного практического использования, например, электрид на основе майенита.

Майенит – сложный алюмокальциевый оксид, с общей формулой в виде $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ – является достаточно уникальным соединением. Данный алюминат кальция был впервые описан в качестве одного из компонентов цемента в 1936 г. [9]. До этого, имелось лишь упоминание $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ в работе 1915 г. [10], сложного оксида, близкого к данному составу и полученного искусственным путём. В природе майенит был обнаружен в 1964 г., в родственной ему форме

природного минерала — хлормайенита $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ — на территории Германии, недалеко от города Майен, в честь которого и было названо данное соединение [11, 12]. Майенит формируется на основе простых оксидов кальция и алюминия CaO и Al_2O_3 , при их стехиометрическом соотношении друг к другу 12:7. В связи с этим майенит часто представляют в виде формулы $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (додекакальция гептаалюминат), упоминаемой сокращённо в литературе как C_{12}A_7 , начиная с работы [9]. Большинство первых работ описывают майенит преимущественно с точки зрения его использования в качестве компонента портландцемента и не делают существенного акцента на нем при сравнении с другими алюминатами кальция [13–15]. Позднее, данное соединение было исследовано с целью получения сведений об его ионной проводимости для дальнейшего использования, в частности, в качестве материала для твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [16, 17]. В рамках этих работ был достигнут определенный прогресс в понимании специфики данного соединения, однако соединение показало худшую проводимость, в сравнении, например, с оксидами циркония. Исследователями также были определены некоторые особенности майенита, связанные с его кристаллической структурой и организацией анионной подрешётки [18], которые обеспечивали подвижность анионов в структуре.

Значительный исследовательский интерес к материалам на основе майенита появился, когда изучением свойств данного соединения начала заниматься группа под руководством японского профессора Хидео Хосоно. Под его руководством был опубликован целый ряд работ [2, 19–23], в рамках которых в значительной степени была продемонстрирована уникальность данного соединения. Внимание данной исследовательской группы было уделено способности к захвату и удержанию в своей структуре свободных электронов, выступающих в качестве анионов и стабилизирующих заряд в кристаллической структуре [22]. Фактически, данное открытие продемонстрировало возможность формирования на основе структуры майенита (C_{12}A_7) **первого неорганического электрида – $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{:e}^-$** , который являлся стабильным в обычных условиях среды. Это открытие привело к существенному росту количества работ как о майените, так и о его электридном состоянии. Дальнейшие исследования показали, что майенит в определённом состоянии может демонстрировать уникальные электрофизические свойства, например, высокую проводимость [20], или способность к бистабильным резистивным переключениям [23], принцип которых сейчас используется в новых энергоэффективных видах памяти типа ReRam. Помимо этого, возможность стабилизировать внутри кристаллической структуры различные типы анионов открывает уникальные каталитические свойства майенита и родственных фаз на его основе, как в качестве катализатора, так и носителя активного компонента, выступающего донорным источником содержащихся в его структуре анионов, что

делает данные соединения интересными для исследований, в сочетании с их устойчивостью к высоким (до $\sim 1400^\circ\text{C}$) температурам [24].

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на свои уникальные свойства, области применения майенита и родственных фаз на его основе, в частности, электрида, по-прежнему остаются существенно ограничены, особенно в области каталитических технологий. Во многом это обусловлено недостаточной изученностью методов целенаправленного синтеза данного соединения, обеспечивающих фазовое состояние и величину удельной поверхности, необходимые для применения. Высокие температуры получения как самого C12A7 , так и C12A7:e^- (как правило, выше 1000°C), способствуют активному спеканию данного материала, что практически лимитирует предельную величину удельной поверхности до значений $\sim 0,1\text{--}1\text{ м}^2/\text{г}$, которые ограничивают их применение в катализе. Группа Хосоно, а также другие научно-исследовательские коллективы предлагали различные способы получения и модификации C12A7 материалов [2], однако оптимальные стратегии синтеза до сих пор не определены и, по-прежнему, служат предметом активных исследований. При этом, сведения о механизмах процессов, происходящих в ходе синтеза и отвечающих за формирование фазового состава и морфологии майенит/электридных систем, зачастую являются неполными. Это, в свою очередь, обуславливает актуальность научных исследований в области способов получения данного соединения для выявления закономерностей формирования систем определённого фазового состава и уровня дисперсности.

Цель работы

Установление закономерностей и механизмов формирования дисперсных алюминатов кальция со структурой майенита (C12A7), структур типа «ядро-оболочка» (C12A7@C) и получаемых на их основе неорганических электридов (C12A7:e^- и $\text{C12A7:e}^-\text{@C}$), а также изучение твердофазных превращений в этих системах в широком (до 1500°C) интервале температур.

Задачи

1. Синтез дисперсных материалов со стехиометрией C12A7 посредством термической обработки гидроксидных прекурсоров и исследование протекающих в ходе синтеза твердофазных реакций.
2. Получение нанодисперсных материалов со стехиометрией C12A7 методом лазерного испарения и исследование их фазовых превращений при повышении температуры.

3. Синтез «core-shell» композитных материалов C12A7@C на основе майенита и исследование закономерностей формирования их морфологии и структуры в ходе высокотемпературных обработок.
4. Получение дисперсных C12A7:e^- и $\text{C12A7:e}^-@\text{C}$ материалов в процессах алюмотермического и карботермического восстановления, исследование структурных особенностей получаемых электридов.

Научная новизна

В работе предложены две новых методики синтеза материалов со стехиометрией C12A7 , характеризующихся высокой величиной удельной поверхности ($80\text{--}120 \text{ м}^2/\text{г}$). Разработан простой в осуществлении и оптимизированный метод синтеза майенита из гидроксидных предшественников, формируемых в водной суспензии, который позволяет обеспечить его получение при относительно низких (начиная с 300°C) температурах. Предложен новый метод синтеза посредством лазерного испарения майенита, позволяющий получать материал в нанодисперсном состоянии, с размером частиц в агломератах в диапазоне $10\text{--}20 \text{ нм}$ и высокими величинами удельной поверхности ($110\text{--}120 \text{ м}^2/\text{г}$).

Впервые было осуществлено детальное исследование влияния параметров синтеза «core-shell» C12A7@C структур на их фазовый состав, морфологию и микроструктуру. Сравнение выявило существенные различия в распределении и структурированности углеродной оболочки при нанесении её различными способами (разложение углеродсодержащих прекурсоров в газовой фазе (CVD) и в расплаве), а также в морфологии частиц получаемых этими способами композитов. На основе полученных данных о «core-shell» углеродных композитах также была предложена оригинальная стратегия синтеза при высоких температурах порядка $1250\text{--}1400^\circ\text{C}$ однофазных, хорошо окристаллизованных (размер кристаллических доменов порядка 100 нм) C12A7 и C12A7:e^- материалов с удельной поверхностью $10\text{--}20 \text{ м}^2/\text{г}$.

В рамках работы впервые был использован способ металлотермического восстановления с использованием алюминия для синтеза дисперсного электрида C12A7:e^- , позволяющий получать системы с удельной поверхностью $10\text{--}20 \text{ м}^2/\text{г}$ при температуре порядка 1100°C . Определено влияние концентрации алюминия на фазовый состав, удельную поверхность и концентрацию « F^+ -like» центров в получаемых C12A7:e^- материалах.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы заключается в том, что были установлены и подтверждены закономерности фазовых превращений, протекающих при получении майенита из гидроксидов разного состава. В работе впервые в явном виде проведено сравнение поведения

при нагреве гидроксидных систем, полученных одинаковым методом синтеза и имеющих, при этом, разный фазовый состав, что позволило систематизировать и объяснить ранее полученные другими исследователями данные. При этом, некоторые эффекты, такие как эволюция структурных параметров и текстурных характеристик систем в условиях синтеза, были продемонстрированы впервые. Впервые была дана информация о методе лазерного испарения для синтеза алюминат-кальциевых наночастиц со стехиометрией $C_{12}A_7$. Для $C_{12}A_7@C$ исследование влияния условий синтеза дало сведения о влиянии условий синтеза на фазовый состав, морфологию и распределение углеродного покрытия в получаемых материалах. Помимо этого, впервые оценён вклад углерода в стабилизацию удельной поверхности оксидных ядер $C_{12}A_7$, за счёт удаления (отжига) покрытия в кислороде. До этого сведения о величинах удельной поверхности имелись лишь для композитных $C_{12}A_7@C$ материалов, вклад в которые также вносился углеродом. Собраны сведения о влиянии температуры и концентрации алюминия на фазовый состав получаемых систем в ходе алюмотермического синтеза. Для электридов, получаемых данным способом, впервые было отмечено наличие сверхузкого сигнала ЭПР от « F^+ -like» центров, характерного, согласно литературе, для наночастиц $C_{12}A_7:e^-@C$.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования полученных сведений для синтеза дисперсных систем с целью последующего применения в катализе. Данные, полученные в рамках данной работы, могут быть использованы для целенаправленного получения кальций-алюминатных систем на основе $C_{12}A_7/C_{12}A_7:e^-$ с заданными характеристиками, такими как фазовый состав, размер частиц и удельная поверхность материала. Представляется возможным получение систем с величиной удельной поверхности до $80-120 \text{ м}^2/\text{г}$ для кислородсодержащего майенита и до $10-20 \text{ м}^2/\text{г}$ для электрида на его основе. Получаемые системы могут быть перспективными в качестве носителей для нанесённых металлических катализаторов, например для $Ru/C_{12}A_7$ или $Ru/C_{12}A_7:e^-$ в реакции бескислородного разложения аммиака, ввиду высокой концентрации поверхностных донорных центров, играющих важную роль в стабилизации наносимых металлов. Также представляется перспективным использование $C_{12}A_7:e^-$ в качестве материала для элементов памяти электронных устройств, благодаря способности к резистивным переключениям в широком диапазоне температур.

Методология и методы исследования

Для осуществления исследования был разработан метод синтеза $C_{12}A_7$ из Ca-Al гидроксидных прекурсоров, позволяющий формировать предшественники непосредственно в водной суспензии с контролируемыми pH и температурой, за счёт чего удалось добиться получения высокодисперсного материала. Для синтеза наночастиц майенита методом лазерного испарения использовалась уникальная установка группы лазерного катализа ИК СО РАН,

впервые использованная для данной алюмокальциевой системы. Данное оборудование позволяет получать наночастицы различного состава, посредством испарения материала непрерывным лазерным излучением. Нанесение углерода в C12A7@C структурах проводилось в специальном кварцевом реакторе проточного типа, с регулируемой атмосферой. Высокотемпературные обработки, в частности, карботермическое и алюмотермическое восстановление проводились в высокотемпературной печи, позволявшей осуществлять нагрев материалов до 1500°C в инертной атмосфере.

Основным методом исследования получаемых материалов в данной работе был выбран метод рентгенофазового анализа (РФА), позволяющий достаточно достоверно охарактеризовать фазовый состав и структуру получаемых материалов. В частности, использование высокотемпературной камеры с регулируемой газовой средой на порошковом дифрактометре позволило проводить часть исследований в условиях *in situ* до 900°C. Для характеристики структурных и микроструктурных особенностей материалов использовались такие методы, как спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) и метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР). Для анализа морфологии систем использовался метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследование поверхностных характеристик и пористой структуры получаемых материалов проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота. Анализ концентрации парамагнитных «F⁺-like» центров, коррелирующей с концентрацией электронов в электридах, а также анализ адсорбированных зондовых молекул проводился методом спектроскопии электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР), обладающим высокой чувствительностью по отношению к парамагнитным молекулам и включениям. Электрофизические измерения выполнялись с использованием приборов, применяемых для диагностики массивных и тонкоплёночных материалов в современном материаловедении. Исследования осуществлялись в соответствии с общепринятыми и одобренными научным сообществом методиками, имеющимися в научной литературе.

Положения, выносимые на защиту:

1. Связь состава и структуры получаемой майенитной системы с фазовым составом гидроксидных предшественников, трансформация структурных параметров фазы майенита в условиях синтеза.
2. Новый метод синтеза нанодисперсного C12A7 материала с использованием процесса лазерного испарения и с потенциальной возможностью управления морфологией продукта.
3. Структура и морфология C12A7@C материалов, углеродное покрытие для которых получено посредством разложения различных углеродсодержащих прекурсоров.

4. Эффект стабилизации удельной поверхности и пористого пространства оксидных частиц за счёт углеродной оболочки в C12A7@C материалах.
5. Новый метод синтеза дисперсного C12A7:e- электридного материала посредством алюмотермического восстановления майенита.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов работы обусловлена использованием точных физико-химических методов исследования и современного экспериментального оборудования, а также воспроизводимостью получаемых данных. Достоверность интерпретации результатов подтверждается публикациями в рецензируемых высокорейтинговых научных журналах, а также докладами и тезисами на международных конференциях.

Основные результаты работы докладывались на следующих 4 международных и российских конференциях: Международная научная студенческая конференция 2021 (Новосибирск, Россия), VI Международная научно-техническая конференция "Радиотехника, электроника и связь" 2021 (Омск, Россия), The 8th Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-8) 2023 (Новосибирск, Россия), XI Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция 2025 (Новосибирск, Россия).

Личный вклад автора

Постановка целей, задач, а также планирование экспериментов осуществлялось соискателем совместно с научным руководителем. Автором самостоятельно был проведен анализ существующих исследований, посвященных синтезу и применению майенита и родственных ему фаз, а также процессам формирования в нём электрида в различных условиях. Планирование экспериментов по синтезу, а также приготовление образцов проводились соискателем совместно с научными руководителями и соавторами публикаций. Автором была лично выполнена исследовательская часть работы, связанная с исследованиями образцов методом рентгеновской порошковой дифракции: эксперименты, математическая обработка и интерпретация полученных результатов. Совместно с научным руководителем и соавторами выполнялся анализ готовых экспериментальных данных, полученных другими методами, такими как спектроскопия КРС, спектроскопия ЭПР, термогравиметрия, электронная микроскопия и низкотемпературная адсорбция азота, а также исследование свойств получаемых материалов, таких как вольтамперные характеристики или каталитическая активность. Обсуждение полученных результатов и написание статей осуществлялось соискателем совместно с руководителем и соавторами.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано шесть статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ:

1. **Kapishnikov A.V.**, Kenzhin R.M., Koskin A.P., Volodin A.M., Geydt P.V. Mayenite synthesis from hydroxide precursors: Structure formation and active sites on its surface //Materials. – 2022. – V. 15. – №. 3. – P. 778.
2. Rybak A.A., Yushkov I.D., Nikolaev N.A., **Kapishnikov A.V.**, Volodin A.M., Krivyakin G.K., Kamaev G.N., Geydt P.V. Electrophysical properties of polycrystalline C12A7: e⁻ electride //Electronics. – 2022. – V. 11. – №. 4. – P. 668.
3. Yushkov I.D., Kamaev G.N., Volodin V.A., Geydt P.V., **Kapishnikov A.V.**, Volodin A.M. Resistance switching in polycrystalline C12A7 electride //Micromachines. – 2022. – V. 13. – №. 11. – P. 1917.
4. Volodin A.M., Kenzhin R.M., **Kapishnikov A.V.**, Komarovskikh A.Y., Vedyagin A.A. Aluminothermic synthesis of dispersed electrides based on mayenite: XRD and EPR study //Materials. – 2022. – V. 15. – №. 24. – P. 8988.
5. **Kapishnikov A.V.**, Snytnikov V.N., Gerasimov E.Y., Volodin V.A., Volodin A.M., Geydt P.V. Preparation of C12A7 nanoparticles by laser vaporization and their phase transformations during thermal treatment //Ceramics International. – 2025. – V. 51. – №. 3. – P. 3675-3681.
6. **Kapishnikov A.V.**, Shuvarakova E.I., Cherepanova S.V., Gerasimov E.Y., Bepalko Y.N., Maksimovskiy E.A., Volodin A.M., Bedilo A.F. Effect of the phase composition of Ca-Al hydroxide precursors on the mayenite formation //Ceramics International. – 2025. – V. 51. – №. 22. – P. 35496-35505.

Соответствие специальности 1.4.4 – физическая химия

Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.4 – физическая химия:

- п. 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.»,
- п. 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.».

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 156 страницах и включает 85 рисунков и 7 таблиц. Работа состоит из введения, трёх глав, основных результатов и выводов, списка сокращений и списка

цитируемой литературы (241 наименование). Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Госзадания ИК СО РАН (FWUR-2024-0034) и НГУ (FSUS-2024-0020).

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Фазовая диаграмма бинарной $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ системы. Майенит на фазовой диаграмме

Сама по себе фазовая диаграмма бинарной $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ системы, в рамках которой существует фаза майенита, достаточно нетривиальная и подразделяется на несколько областей с термодинамически стабильными фазами сложных оксидов, обладающих различным соотношением кальция к алюминию. Среди существующих соединений можно выделить порядка 5 основных сложных кальций-алюминиевых оксидов, среди которых фигурируют трикальциевый алюминат $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ или сокращённо C3A), майенит $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ или C12A7), однокальциевый моноалюминат шпинельного типа CaAl_2O_4 ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ или CA), а также алюминий-обогащённые фазы, такие как, гроссит CaAl_4O_7 ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ или CA2) и гибонит $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ или CA6) [25, 26]. Упоминается и про существование алюминатов кальция иных составов, например, таких как $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ (C5A3) однако, как показали исследования, область их существования достаточно узкая и зависит от многих факторов, например, таких как парциальное давление кислорода [27]. В настоящее время, имеется обширный ряд работ, посвящённых исследованию фазовой диаграммы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ системы [19, 25-32]. Долгое время уточнение фазовой диаграммы осуществлялось вследствие того, что существовала проблема надёжной идентификации фаз, преимущественно объясняемая несовершенством ранних методов анализа, в том числе, рентгеновской дифракции, а также сложностью изучаемых структур, так как большинство из них имели достаточно низкую симметрию кристаллической структуры (например, моноклинная, в случае CA). Например, в работе [25] фаза $\text{Ca}_3\text{Al}_{10}\text{O}_{18}$ (C3A5), ранее предложенная в работах [26, 28], была переопределена как CA2, но в то же время, авторами было выдвинуто предположение о существовании фазы $\text{Ca}_3\text{Al}_{32}\text{O}_{51}$ (C3A16), которая, опять же, была позднее переопределена авторами работы [26], как фаза гибонита CA6.

Майенит является термодинамически стабильным соединением и имеет свою область существования на фазовой диаграмме $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, в области составов примерно 63,2%_{мол.} CaO – 36,8%_{мол.} Al_2O_3 (в мольных долях 0,48 CaO – 0,52 $\text{AlO}_{1.5}$). Ближайшими соседними фазами, как уже было упомянуто, являются $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и CaAl_2O_4 . Несмотря на то, что майенит был открыт и описан довольно давно, построение и уточнение комплексной фазовой диаграммы в этой области составов производилось вплоть до настоящего времени. Изначально, например в работе [10], в системе предполагалось наличие фазы C5A3 вместо C12A7, в работе [29] упоминается майенит с двойной эвтектикой, а в работе [30] вообще утверждалось о наличии одной эвтектики между областями фаз сложных алюмокальциевых оксидов C3A и CA, при отсутствии какого-либо промежуточного соединения, в частности, C12A7 (рисунок 1.1). Отчасти, наличие в составе

C12A7 эвтектических примесей, таких как кристаллизационной воды, препятствовало внесению данного соединения в фазовую диаграмму [31].

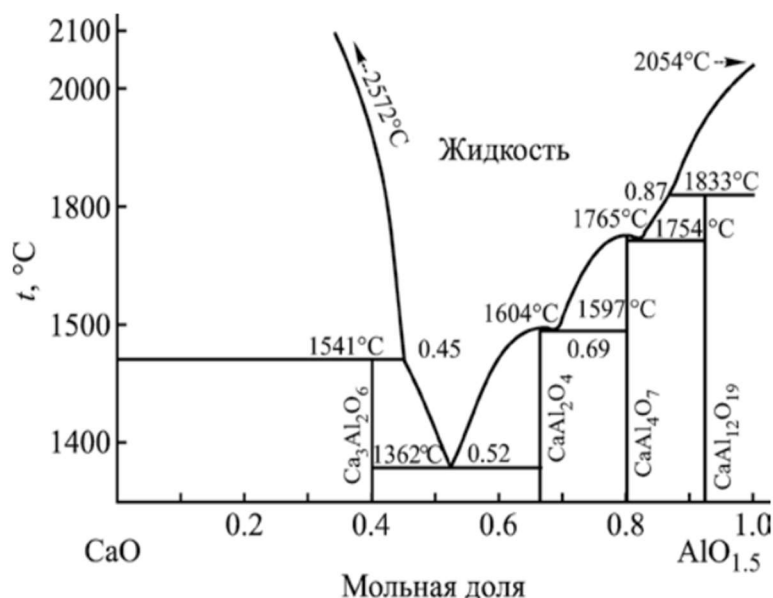


Рисунок 1.1 – Фазовая диаграмма CaO-Al₂O₃ системы из работы [30]

Вторым поводом для дискуссий являлась температура плавления майенита. Диапазон значений температуры, по данным различных работ [9, 10, 29, 31-35], составляет 1350-1450°C. В литературе, как правило, были представлены завышенные или заниженные оценки температуры данного фазового перехода для C12A7, которая варьируется с точностью $\pm 50^\circ\text{C}$. Данные о температуре плавления определялись как теоретически, так и экспериментально, но различаются от работы к работе. Например, в работе [32] (рисунок 1.2) авторами проводились расчёты при корректировке значения энтальпии ΔH_{298} для C12A7 с 18429,998 кДж/моль, взятого, в свою очередь, из работы [15], до значения 19381,998 кДж/моль. В итоге, температура образования расплава для майенита была рассчитана равной $\sim 1516^\circ\text{C}$. Однако некоторые исследования показали образование расплава при более низких температурах, например, при 1450°C , как в случае работы [34].

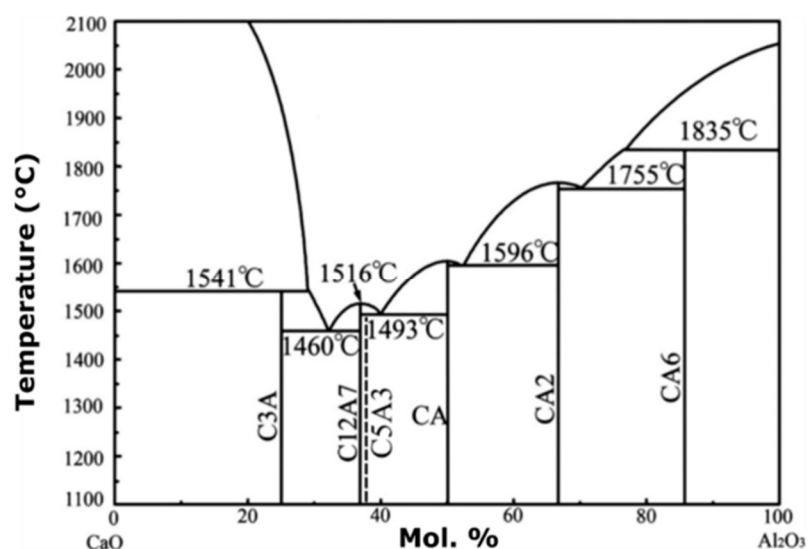


Рисунок 1.2 – Скорректированная фазовая диаграмма CaO-Al₂O₃ системы из работы [32].

Штрихами показана область существования метастабильной C5A3 фазы

Достаточно близкий к экспериментальным данным вариант фазовой диаграммы представлен на рисунке 1.3, взятом из обзора [19]. Данный вариант достаточно правдоподобно отражает переходы в расплав для системы CaO-Al₂O₃, в том числе и для фазы C12A7. На ней также представлена область составов, в которой возможно получить CaO-Al₂O₃ стёкла посредством быстрого охлаждения системы.

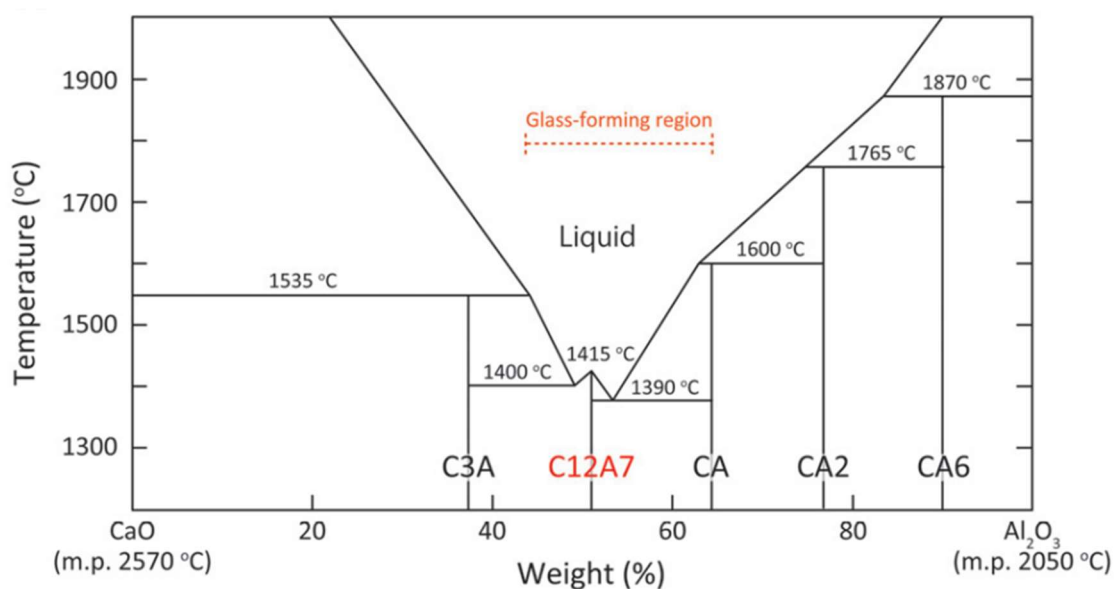


Рисунок 1.3 – Фазовая диаграмма CaO-Al₂O₃ системы, взятая из работы [19]

Реальные экспериментальные исследования показывают, что для определения более точной температуры формирования расплава необходим учёт активности кислорода газовой среды или определённых примесей в системе. Это наглядно показало исследование фазовой диаграммы в области составов, характерных для майенита при разной активности кислорода [27,

36]. Очевидно, что данные условия затрагивают состав данного сложного оксида и как-то связаны с природой фазовых переходов в C12A7 .

Для майенита существует несколько фазовых переходов, хорошо описанных в работах [36-40]. В таблице 1.1 ниже представлен список известных и достоверно подтверждённых переходов для фазы майенита, сопровождающихся характерными для них термическими эффектами, с указанием рассчитанных для них термодинамических параметров ΔH и ΔS .

Таблица 1.1 – Фазовые переходы в майените, взятые из работ [36-38]

Термический эффект	Температура, °C	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·K)
Десорбция воды	345 ± 15	-590 ± 13	-998 ± 14
Фазовый переход 1 рода	649 ± 45	-929 ± 13	-1034 ± 14
Фазовый переход 2 рода	1017 ± 20	264 ± 13	206 ± 14
Эмиссия кислорода	1100 ± 15	354 ± 13	257 ± 14
Плавление	1377	-	-

Одним из таких является фазовый переход, происходящий около температуры 650°C . Данный переход является фазовым переходом 1 рода и связан с разрушением пероксидных связей (O-O) и появлением анион-радикалов кислорода O^- и дырок h в структуре майенита [37]. Вторым важным превращением является фазовый переход, происходящий в области температур $\sim 1020^\circ\text{C}$ [38]. При этой температуре начинается изменение состава материала, при котором майенит выделяет избыточный для высокотемпературной модификации кислород в виде молекул газа после процессов рекомбинации кислородных анион-радикалов. Данный процесс является достаточно медленным и лимитирует скорость фазового перехода между структурой майенита и его высокотемпературной модификацией, которая обладает большой дефектностью по кислороду. Достаточно интересно, что в некоторых работах [41, 42], при нагреве до вышеуказанной температуры незамещённый C12A7 мог частично разлагаться на C5A3 , C3A и CA фазы, в то время, как в других работах структура была стабильна в данном температурном диапазоне, хоть и претерпевала данный фазовый переход [38]. Обобщая информацию из разных работ, можно прийти к выводу, что возможной причиной фазового перехода при $\sim 1020^\circ\text{C}$ служит изменение стабильности электронных дефектов («дырок») в майените, связанное с транспортом кислорода в майените и диссоциацией пероксид-анионов. В процессе этого перехода также меняется пространственная группа симметрии (ПГС) майенита с $I-43d$ на $Ia3d$. Данные фазовые

переходы, как можно заметить, связаны с особенностями кристаллической структуры майенита, в частности, с разновидностями и распределением дефектов в ней. Причины всех этих фазовых переходов связаны со структурными особенностями майенита и будут подробнее рассмотрены далее, в разделе 1.2.

Достаточно важно упомянуть, что вблизи области существования майенита в ряде работ находили и другие структуры, близкие по составу к данному соединению. В литературе известно о существовании около 5 различных оксидов с отличающимися кристаллическими структурами, в области составов между алюминатами кальция C3A и CA, которые представлены в таблице 1.2 ниже. К некоторым из них в литературе применяется термин «метастабильных фаз» в литературе [35, 43], а условия их формирования также зачастую связаны с внешними факторами в системе [27].

Таблица 1.2 – Известные структуры алюминатов кальция между CA и C3A (данные из [36])

Формула	Аббревиатура	Параметры ячейки, Å	Пространственная группа симметрии	Источник
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$	C2A	a = 5,41 b = 14,45 c = 5,23	Ibm2, Z = 4 орторомбическая	[35]
$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	C12A7	a = 11,983	I-43d, Z = 2 кубическая	[35]
$\text{Ca}_{11.3}\text{Al}_{14}\text{O}_{32.3}$	-	-	кубическая	[43]
$\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$	C5A3	a = 11,253 b = 10,966 c = 10,290	Cmc2 ₁ , Z = 4 орторомбическая	[35]
$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13}$	C4A3	a = 8,876	P43n, Z = 1, кубическая	[35]

Так, майенит, синтезированный и охлаждённый в окислительной или в инертной/слабовосстановительной атмосферах, является однофазным и кристаллизуется в кубической сингонии с ПГС I-43d. В то же время, при охлаждении из восстановительной атмосферы могут наблюдаться различные фазы с отличающейся кристаллической структурой, а также соотношением катионов кальция и алюминия [35]. Среди них, в частности, есть $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13}$ (C4A3), $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ (C5A3) и $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ (C2A), причем последнее соединение может быть получено лишь в жёстких восстановительных условиях [27]. В том числе, было отмечено и существование

«восстановленной» майенитоподобной фазы $\text{Ca}_{11.3}\text{Al}_{14}\text{O}_{32.3}$ [43]. Формирование таких фаз в области существования фазы майенита часто связывали с внешними условиями среды, такими как влажность. Так, например, существование фазы C5A3 отмечено в работе [42] при определённом уровне влажности среды ($< 100 \text{ см}^3/\text{м}^3 \text{ H}_2\text{O}$). На рисунке 1.2 штрихами отмечена приблизительная область существования данной фазы, взятая из работы [44]. В других же работах, фактором, определяющим условия существования данной фазы, называют активность кислорода в системе [40]. Существование подобных фаз, а также волатильность условий существования и условий фазовых превращений самого майенита привели к тому, что данное соединение перестало рассматриваться в жёстких рамках изначальной модели его структуры, а саму область существования данной фазы было предложено считать областью формирования твёрдых растворов вычитания по кальцию, типа $\text{Ca}_{2-x}\text{Al}_2\text{O}_{5-x}$, изменение состава которых приводит к вариации кристаллической структуры данного соединения [36]. При этом майенит является одним из наиболее устойчивых соединений в данном ряду в обычных и высокотемпературных условиях, что также объясняется особенностями структуры данного соединения.

1.2 Кристаллическая структура майенита и родственных C12A7 фаз

1.2.1 Модель кристаллической структуры майенита

Несмотря на то, что майенит был известен достаточно давно, кристаллическая структура данного соединения была расшифрована не сразу. Это объясняется тем, что структура его элементарной ячейки, несмотря на высшую симметрию (кубическая), имеет достаточно сложный базис, что затрудняло её интерпретацию. Впервые относительно успешно кристаллическая структура майенита была определена Бартлом и Шеллером в 1970 г. [18]. Дальнейшие предлагаемые структуры, как правило, базировались на её основе и представляли её корректировку и оптимизацию. Согласно данной модели, кристаллическая структура соединения состоит из двух ключевых компонентов. Первым является каркас из соединённых углами тетраэдров AlO_4 и октаэдров AlO_5 и AlO_6 , а также из 6-координированных катионов Ca^{2+} . Кристаллическая решётка состоит из 12 субнанометровых «клеток» (или «кейджей», с англ. «sage»), с внутренним диаметром $\sim 4 \text{ \AA}$, которые формируются тетраэдрически координированными катионами Al^{3+} , «мостиковыми» и «немостиковыми» анионами кислорода O^{2-} , а также октаэдрически координированными катионами Ca^{2+} . Каждая «клетка» является трёхмерно соединённой с 8 соседними, формируя общий монослой в виде колец Ca-O-Al-O-Al-O (рисунок 1.4а). Внутри этих колец формируются так называемые «нанопоры», которые в некоторой степени обеспечивают проницаемость структуры для малых газовых молекул и ионов

[45]. Катионный каркас имеет положительный заряд, распределённый между элементами каркаса, поэтому в связи с этой структурной особенностью, в некоторых работах структуру C12A7 называют структурой антицеолитного типа [40].

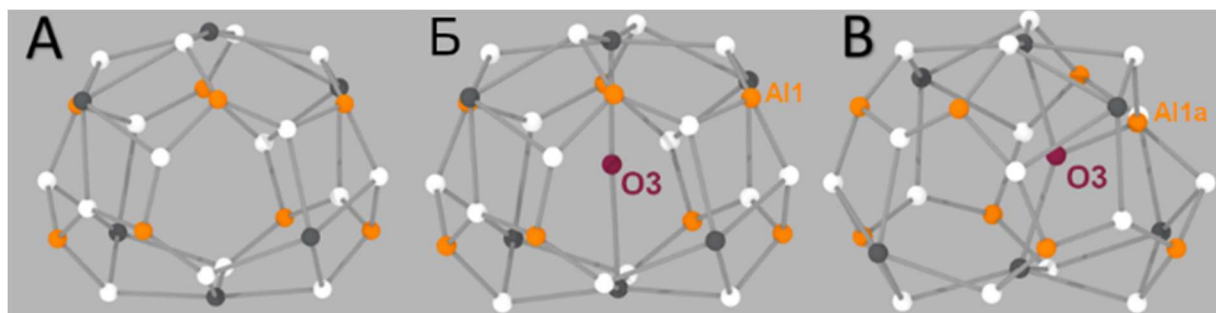


Рисунок 1.4 – Изображение модели структуры одной «клетки» майенита: неискажённая структура (а), структура со смещением атомов Са (б) и структура со смещением O3 и искажением одного из тетраэдров AlO₄ (в) [45]

Вторым важным элементом структуры майенита является «внутриклеточные» анионы кислорода O²⁻, находящиеся случайным образом в одной из образованных катионами клеток, которые обеспечивают электронейтральность при положительно заряженном катионном каркасе. Эти анионы, в частности, являются ответственными за появление октаэдрически координированных AlO₅ и AlO₆ в структуре, существование которых предполагается по данным дифракции нейтронов [46] и колебательной спектроскопии [47]. Связи этого кислородного аниона с катионным каркасом длиннее, чем связи кислорода внутри тетраэдров в самом каркасе, что облегчает его выход из кристаллической структуры, в связи с чем, в его отношении часто используют термин «слабосвязанный кислород». Исходя из представленной геометрии каркаса, для модели кристаллической структуры могут существовать две различные кристаллографические позиции для атомов Al (Al1, Al2), а также три позиции для атомов O (O1, O2, O3), включая внутриклеточный, или же «слабосвязанный», кислород в кристаллографической позиции O3 [46]. Заселённость кристаллографических позиций последнего существенно ниже, чем для остальных атомов (0,25 против 1,0 для других позиций), что часто связывают с более низкими энергиями связей O3 с катионным каркасом. Поскольку элементарная ячейка в майените содержит 2 формульные единицы, кристаллографическая формула катионного каркаса записывается как [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺, а полная формула сложного оксида может быть записана, как [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺·2O²⁻. Итоговая кристаллическая структура C12A7 обладает ПГС I-43d, с параметром элементарной ячейки, варьирующимся около 11,989 Å для различных соединений на её основе. Более масштабное изображение этой структуры приведено на рисунке 1.5 из [19].

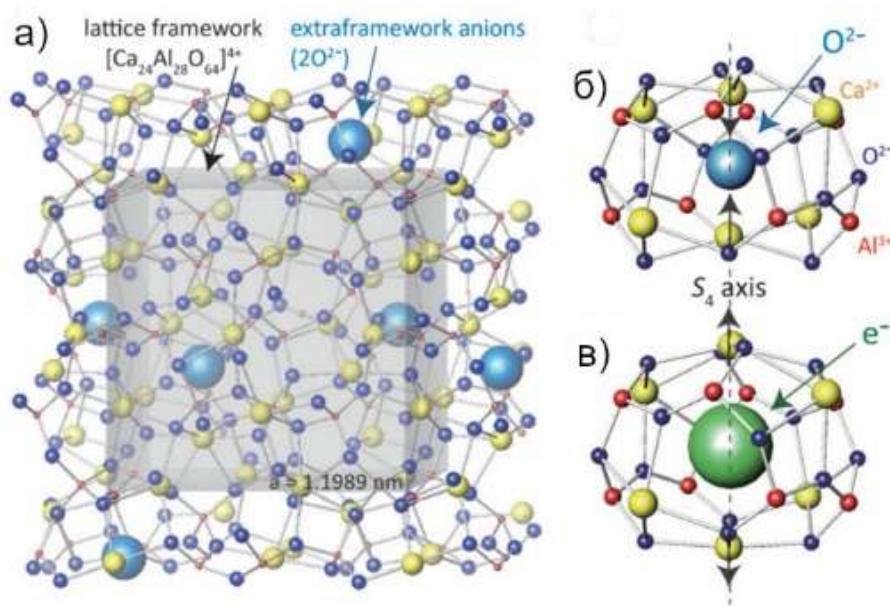
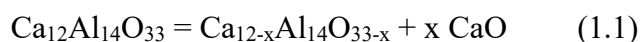


Рисунок 1.5 – Изображение модели полной элементарной ячейки майенита (а), а также отдельных «клеток», содержащих анионы O^{2-} (б) и e^- (в) [19]

Необходимо отметить, что $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}:2O^{2-}$ является достаточно разупорядоченной структурой. Изучение локального порядка в майените показало [48, 49], что внутренние анионы кислорода могут способствовать сжатию и искажению ячейки майенита, связываясь с двумя атомами Ca1 и одним атомом Al1. В связи с этим, атомы Ca1 и Al1 слегка смещаются (не более чем на 5%) относительно исходных координат, что приводит к появлению новых возможных кристаллографических позиций (Cala, Calb, Calc, Alla). В литературе выделяют два основных типа искажений. Первый связан со смещением ионов Ca^{2+} вдоль вертикальной кристаллографической оси вращения S_4 (рисунок 1.4б). В другом случае наблюдается смещение внутриклеточного кислорода O3 и связывание его с атомом Al1, что приводит к нарушению структуры тетраэдра AlO_4 , ввиду разрыва связи Al1-O1 и формированию связи Al1a-O3 (рисунок 1.4в). Таким образом, кальций-алюминатный каркас не является жёстко зафиксированным возле определённых позиций, и вариация состава по кислороду может приводить к его существенному искажению. В работах [36, 45], в частности, предлагается считать «основой» структуры не кальций-алюминатный, а лишь алюминатный каркас на основе колец из алюминия и кислорода. В связи с этим, для описания реальной кристаллической структуры требуется более сложная её модель.

1.2.2 Модель структуры нестехиометричного граната. Твёрдые растворы вычитания

Сравнительно недавно, в литературе был представлен новый подход к пониманию структуры майенита [39, 40]. Авторы работы продемонстрировали модель на примере структуры сложных ванадатов кальция-магния, таких как $\text{Ca}_3\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$. Данное соединение имеет структурный тип граната $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$, где А имеет координационное число, равное 8, В — 6, а С — 4. За счёт перераспределения катионов по позициям, а также за счёт обмена кислородом с окружающей средой, исходное соединение может менять состав в сторону оксида $\text{Ca}(\text{Mg})_3\text{Mg}(\text{V})_2\text{V}_3\text{O}_{12}$, при условии, что оно изначально нестехиометрично, т.е., имеет дефекты вакансионного типа $\text{Ca}_{2.5}\square_{0.5}\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12-\delta}$ [50]. Симметрия кристаллической структуры при этом остаётся кубической, однако ПГС меняется при появлении вакансий с Ia-3d до I-43d. Аналогичная модель предлагается и для структуры майенита. В таком случае, структуру майенита можно рассматривать как структуру нестехиометричного граната, с формулой $(\text{Ca}_{3-x}\square_x)(\text{Ca},\text{Al})_2\text{Al}_3\text{O}_{12-x}$, где полости внутри «клеток» формируются как ассоциаты точечных дефектов: катионных и анионных вакансий одновременно. В одной из работ [39] авторам удалось, как утверждается, выявить фазовый переход с Ia-3d до I-43d при высоких температурах, который и является, по сути, следствием перераспределения кислорода и катионов кальция по кристаллографическим позициям. Этот процесс может также сопровождаться формированием высокотемпературной Са-дефицитной формы майенита по реакции (1.1) [38]:



На микрофотографиях выращенных монокристаллов майенита удалось выявить трёхмерные дефекты, которые, по словам авторов, являются вкраплениями фазы майенита с ПГС Ia-3d, и появляются в результате особенностей обмена кислорода со средой. Сам же майенит может демонстрировать вариабельность по количеству катионов кальция в составе аж до 20% от исходного значения [36], что довольно существенно. Фактически, на основе структуры $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ возможно формирование стабильных твёрдых растворов вычитания по кальцию со структурой майенита $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-x}$ (в более общем случае — $\text{Ca}_{2-x}\text{Al}_2\text{O}_{5-x}$). Именно подвижность кальция в структуре обуславливает упоминаемые ранее фазовые переходы 1 и 2 рода для C12A7, поскольку катионы Ca^{2+} связываются в структуре с анионами кислорода с образованием пероксидных мостиковых связей (Ca-O-O-Ca), заодно приводящих к смещению позиций данного типа катионов. Изменение активности кислорода способствует формированию или разрушению данных связей, что также сопровождается и выделением оксида кальция на поверхности майенита. Иногда это может приводить к довольно нежелательным последствиям в системе, таким как гетерофазность получаемого материала, что более подробно обсуждается в разделе 1.4. Данные особенности, в свою очередь, позволяют также формировать и твёрдые растворы

замещения, причём как по катионам, так и по анионам. Возможность формирования соединений последнего типа наиболее важна, поскольку именно она обеспечивает возможность получения неорганического майенитного электрида.

1.2.3 Твёрдые растворы замещения по катионам

На основе C12A7 можно получать соединения с разным составом катионной подрешётки, замещая часть катионов Ca^{2+} и Al^{3+} катионами других химических элементов. Это возможно благодаря стерическому фактору – достаточно большим полостям в их решётке – однако, тем не менее, необходимо, чтобы внедряемые катионы соответствовали или были близки по размеру замещаемым. Особую роль играет валентность внедряемых катионов, которая может влиять на геометрию ячейки майенита, а также на состав подвижной части анионной подрешётки. Наиболее хорошо тема катионного допирования каркаса $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ освещена в обзоре [45], где проанализированы работы по допированию различными катионами щелочноземельных, редкоземельных и переходных металлов.

С точки зрения практической применимости, введение катионов редкоземельных металлов в матрицы широкозонных оксидов систематически изучают с точки зрения варьирования их люминесцентных свойств. Структура майенита здесь вызывала особый интерес [51-61], связанный с возможностью изменять люминесцентный спектр за счет изменения окислительно-восстановительного потенциала в мягких условиях. В литературе имеется достаточно обширный ряд работ, посвящённый редкоземельным элементам, поскольку сами по себе катионы из данной группы обладают люминесцентными свойствами, что было показано и при внедрении их в оксидные матрицы различных типов. Среди катионов, использовавшихся для этих целей, можно упомянуть $\text{Eu}^{2+/3+}$ [51, 52], Er^{3+} [53-55], $\text{Yb}^{2+/3+}$ [55-57], Sm^{3+} [58], Nd^{3+} [51], Ho^{3+} [54, 59], $\text{Ce}^{3+/4+}$ [60, 61]. Замещение катионов при допировании такими элементами происходит в Ca-подрешётке, что согласуется с представлениями об алюминатном каркасе структуры.

Известны работы по допированию майенита металлами переходной группы, такими как Fe, Ni, Cu, Mn [62-67]. Хуан и др. [62] провели квантово-химические расчеты и исследования функции локализации электронной плотности для оценки изменения анионного состава при различных катионных легирующих добавках. Они смоделировали стехиометрические и полностью восстановленные структуры электрида, легированные ~0,86 %_{мол} Cu, Sr, Fe, Ir и V [62]. Параметр решетки имел линейный тренд, коррелирующий с ионными радиусами, что подтверждало замещение легирующей примесью. Cu, Fe и Ir несколько выбивались из тренда, демонстрируя большее искажение элементарной ячейки по сравнению с другими катионами, что связывалось с особенностями электронной структуры смоделированных электридов,

вызванными замещающими катионами. При допировании катионного каркаса металлами переходной группы здесь уже, как правило, замещается Al^{3+} , хотя в некоторых случаях наблюдалось и замещение Ca^{2+} [45]. Важно помнить, что в структурной модели нестехиометричного граната с тремя типами катионных подрешёток $A_3B_2C_3O_{12}$, катионы в В-подрешётке могут быть как катионами Ca^{2+} , так и Al^{3+} . Исходя из формулы $(Ca_{3-x}□_x)(Ca,Al)_2Al_3O_{12-x}$ стабильной здесь является именно С-подрешётка (алюминатный каркас), а потенциальное замещение возможно в В-подрешётке структуры типа граната. Переходные металлы представляют здесь интерес с точки зрения каталитических свойств. Исследования показывают, что майенит, замещенный катионами переходных металлов, таких как Fe, Ni, Co, Cr, Cu, может обладать каталитической активностью в реакциях окисления [67].

Известны и твёрдые растворы, получаемые допированием майенита щелочноземельными металлами в кальциевой подрешётке [68-70]. В частности, существует полностью замещённый стронциевый аналог майенита – $12SrO \cdot 7Al_2O_3$ (S12A7), изоструктурный майениту [68], а также твёрдые растворы на основе этих двух соединений [69]. Допирование майенита по кальциевой подрешётке катионами Mg^{2+} приводило к изменению (снижению) его проводящих свойств по механизму «перескока» (англ. «hopping») анионов в структуре [70].

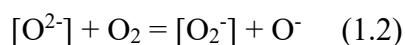
Достаточно интересными являются примеры допирования майенита неметаллами, а именно, P и Si. Оба замещают трёхвалентные катионы алюминия в ходе твёрдофазного синтеза и формируют твёрдые растворы типа $[Ca_{24}Al_{28-x}X_xO_{64}]^{4+2x+}:2O^{2-}$ при замещении алюминия в структуре. Количество фосфора, который возможно внедрить, согласно [71], довольно мало, в то время как кремний может образовывать соединение $[Ca_{24}Al_{20}Si_8O_{64}]^{12+}:6O^{2-}$ [67, 72]. Последнее соединение показало несколько улучшенные характеристики проводимости (возрастает в 2 раза) при формировании электрида на основе Si-замещённого майенита. Однако Бертони и др. подчеркивают [73], что увеличение проводимости в первую очередь обусловлено увеличением доступных «прыжковых» центров проводимости, а не увеличением концентрации электронов, связанным с изменениями валентности. Формировавшиеся Si-замещённые майенитные электриды обладали низкой концентрацией электронов и, из-за метастабильности фазы в восстановительных условиях, получить теоретически возможную максимальную концентрацию электронов для $[Ca_{24}Al_{20}Si_8O_{64}]^{12+}$ не представляется возможным.

1.2.4 Легирование анионной подрешётки. Неорганический электрид C12A7:e⁻

В связи с вышеупомянутыми особенностями кристаллической структуры (строение «кейджей» и нанопористость структуры), майенит C12A7 допускает разнообразие фаз на своей основе, с одинаковым катионным каркасом, как у исходного майенита, но разным составом «подвижной» части анионной подрешётки [42]. Большинство из таких фаз можно получить

относительно простыми путями – термообработкой сложного оксида в газовой атмосфере определённого состава или методом твёрдофазного синтеза, с использованием стехиометрического количества прекурсоров, содержащих вводимые анионы. Для указания состава анионной подрешётки обычно используют сокращённую формулу $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{:X}^n$. Важно контролировать состав этой части анионной подрешётки, поскольку он может существенно влиять на такие свойства оксида, как электронно-ионная проводимость или люминесценция.

Детальные исследования показали, что майенит потенциально способен удерживать в каркасе не только анионы O^{2-} , но и анион-радикалы, такие как O_2^- и O^- [74-81]. Несмотря на то, что последний из анион-радикалов является крайне нестабильным и реакционноспособным, он может существовать длительное время внутри структуры майенита. Данные разновидности анион-радикалов могут возникать благодаря реакции рекомбинации, протекающей в объеме майенита (1.2)):



Существование подобных анион-радикалов подтверждено экспериментально методом ЭПР спектроскопии. Также внутри каркаса могут клатрироваться кислородные радикалы с «виртуальным» отрицательным зарядом $-1/3$, являющимся следствием делокализации суммарного заряда, согласно теоретическим предсказаниям [78]. Итоговый состав такой анионной подрешётки будет во многом зависеть от активности кислорода в газовой среде, с которой осуществляется диффузионный обмен кислородом, а формулу такого кислород-обогащённого соединения можно записать как $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33+\delta}$, где δ – параметр кислородной нестехиометрии [78]. Важно отметить, что реакция рекомбинации (1.1) протекает преимущественно в приповерхностных слоях майенита [79, 80]. Дальнейшее насыщение объёма возможно лишь благодаря процессам диффузии сформировавшихся анионов и анион-радикалов внутри структуры, которые сами по себе достаточно лимитированы. Сами молекулы кислорода при этом внутрь не диффундируют, а в теоретическом механизме предполагается, что обмен «каркасных» и «внекаркасных» анионов кислорода преобладает над междоузельной диффузией [81]. Это также влияет и на сохранность электридного состояния в обычной атмосфере, что выделило майенитный электрид относительно других неорганических электридов. На рисунке 1.6 представлена примерная схема диффузионного обмена кислородом C_{12}A_7 с газовой средой:

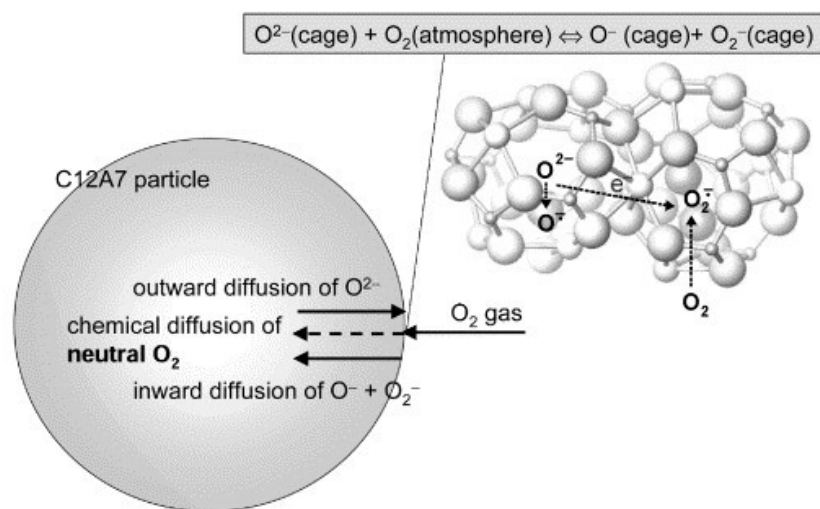


Рисунок 1.6 – Схема диффузионного обмена кислорода между майенитом и газовой средой [80]

На состав анионной подрешётки влияет и такой параметр, как влажность газовой среды. Майенит способен включать в себя молекулы воды, которые могут диссоциировать при взаимодействии с содержащимися внутри майенита анион-радикалами на гидроксил-анионы OH^- [82-84]. Целенаправленное насыщение анионами такого типа может приводить к формированию C12A7:2OH^- фазы, которая может обратимо отдавать и принимать воду из окружающей среды. Следовательно, влажность может оказывать влияние на стабильность структуры майенита. При наличии влаги в атмосфере структура C12A7 достаточно стабильна. Энтальпия гидратации майенита значительно высока, в сравнении с остальными оксидами, что позволяет ему растворять большое количество гидроксил-анионов, как элементы своей кристаллической структуры, и удерживать их до достаточно высоких температур [84]. В условиях критического перенасыщения, например, в ходе целенаправленной гидратации в гидротермальной установке, майенит может разлагаться на смесь гидроксидов, таких как $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и AlOOH [85]. Некоторыми авторами утверждается [19, 42, 86], что на стабильность C12A7 при охлаждении из расплава влияет наличие в атмосфере компонентов, которые могут играть роль «внутренних» (темплатных) анионов X^- , среди которых есть OH^- , Cl^- и др.. Ниже, на рисунке 1.7а представлена фазовая диаграмма майенита в диапазоне 1300-1700°C для сухой атмосферы. В этом случае, фазы C3A и CA формируют эвтектику, а фазы C12A7 не наблюдается. Как видно из диаграммы состояния на рисунке 1.7б, стабилизации структуры майенита как раз-таки могут способствовать различные внедряемые анионы, в том числе и OH^- . Газообразный кислород также потенциально может быть таким компонентом, вследствие чего, активность/парциальное давление кислорода определяет стабильность структуры. Однако концепция «темплатных» стабилизирующих X^- анионов, в сравнении с представлением о влиянии лишь активности кислорода, может быть несколько более всеобъемлющей и универсальной.

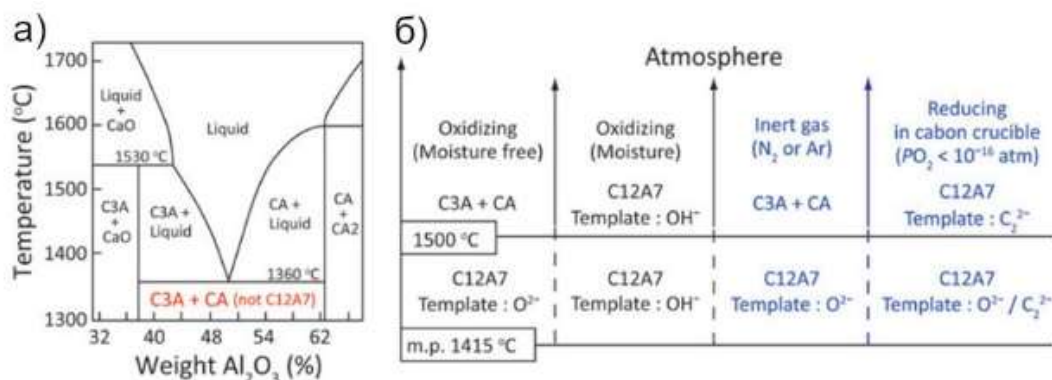


Рисунок 1.7 – Фазовая диаграмма C12A7 в условиях сухой атмосферы (а) и диаграмма состояния в зависимости от наличия/отсутствия влаги и окислительно-восстановительного характера газовой среды (б) [19]

Хорошим примером стабилизации структуры являются галоген-замещённые аналоги майенита. Помимо аниона кислорода O²⁻ структура C12A7 может включать в себя анионы галогенов, такие как F⁻ [87-89] или Cl⁻ [89-92]. В природе существует не сам майенит, а его аналог – хлормайенит – имеющий формулу Ca₁₂Al₁₄O₃₂Cl₂ или сокращённо C12A7:Cl⁻ [89]. Существование такого минерала в природе обусловлено несколько большей стабильностью данного соединения, по сравнению с кислородсодержащим майенитом. В случае F⁻, структура C12A7:F⁻ также достаточно стабильна, причём значительную роль здесь играет большое значение электроотрицательности данного аниона, которая обеспечивает его более прочное связывание с положительно заряженным каркасом. Структура в галоген-замещённых майенитных структурах стабилизируется за счёт упорядочения катионов кальция [87, 88]. Хорошим способом получения таких соединений является синтез, где часть кальция вводится через CaF₂ или CaCl₂ прекурсоры путём твёрдофазного синтеза [89, 90]. Получить Br-замещённый майенит уже не представляется возможным, ввиду недостаточного размера «клетки» в C12A7.

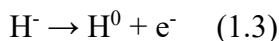
Внедряются в структуру и достаточно экзотические типы анионов. Например, в одной из работ удавалось получить фазу с CN⁻ анионами, путём синтеза с использованием CaCO₃, Al₂O₃, AlN и CO, причём последний формируется при взаимодействии CO₂ с используемым графитовым реактором [93]. Фазу C12A7:S²⁻ можно получить, добавляя CaS в качестве реагента при твёрдофазном синтезе [94] или также внедряя анионы S²⁻ из газовой среды [95]. Данное свойство планировалось к использованию в целях предотвращения отравления катализаторов серой, однако получавшаяся фаза C12A7:S²⁻ была стабильнее кислородсодержащего майенита и лишь частично возвращалась в исходное состояние путём обработки в кислороде [96]. В случае, когда через структуру майенита пропускается газовая смесь с определённым содержанием аммиака, это может приводить к появлению различных азотсодержащих типов анионов, таких

как нитрид N^{3-} , амид NH_2^- и гидразид $N_2H_{3-x}^{(1+x)-}$ [97-99]. Итоговый состав такой анионной подрешётки довольно сложен, поскольку все типы анионов формируются одновременно. Также можно получить фазу $C12A7$ с NO_2^- анионами [99].

При попадании молекулы H_2 в структуру $C12A7$, последняя может восстановить имеющиеся виды слабосвязанного кислорода в структуре и, впоследствии, диссоциировать с образованием гидрид-анионов H^- [100-102]. В случае синтеза майенита в инертной атмосфере и в графитовом тигле можно получить структуру, насыщенную C_2^{2-} анионами восстановительного характера [103]. Данные анионы формируются из стенок используемого реактора, благодаря высокой температуре ($>1300^\circ C$), и, переходя в газообразное состояние, попадают через инертную среду в кристаллическую решётку $C12A7$. Два последних типа анионов (H^- и C_2^{2-}) играют ключевые роли в процессе формирования электрида, а также (в случае H^-) в некоторых каталитических процессах.

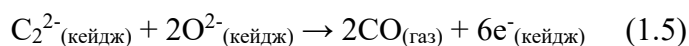
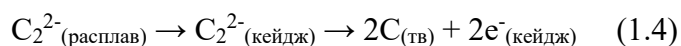
Пожалуй, самым интересным случаем анионного легирования являются анион-электроны e^- , которые могут образовываться внутри $C12A7$ и оставаться там довольно продолжительное время, благодаря чему майенит приобретает свойства **неорганического электрида**. Впервые, существование электронов в $C12A7$ структуре, в качестве самостоятельных элементов, было доказано Хидео Хосоно, чему впоследствии было посвящено немало его работ, например [20, 22, 100-105]. Ряд произведённых физико-химических исследований майенитного электрида показали, что внутри положительно заряженного каркаса, отдельно от ядер атомов, локализуется скопление электронной плотности с отрицательным зарядом. В этом случае, общепринятым обозначением майенитного электрида является аббревиатура **$C12A7:e^-$** , явно указывающая на наличие электронов в качестве структурного элемента. Анион-электроны могут появляться в структуре при высокой температуре в восстановительных условиях, что связано с удалением «внекаркасного» слабосвязанного кислорода в данной кристаллографической позиции O3 при восстановлении, при этом максимальная теоретическая концентрация может составлять порядка $2,3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ или же, в пересчёте на грамм (с учётом плотности майенита $2,7 \text{ г/см}^3$) $8,5 \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$ [19]. Формированию электрон-анионов способствуют анионы восстановительного характера, такие как H^- или C_2^{2-} [20, 102], которые образуются (в случае водорода) и восстанавливают слабосвязанный кислород в структуре майенита. В литературе такой «восстановленный» кислород-дефицитный майенит может записываться формулой $Ca_{12}Al_{14}O_{33-\delta}$ ($\delta = 0-1$). Параметр δ в данном случае указывает на степень кислородной нестехиометрии, связанной с восстановлением кислородной подрешётки [78]. После восстановления части кислорода продукты восстановления решёточного кислорода, такие как OH^- или CO , покидают каркас майенита, при дальнейшем нагреве в инертной атмосфере или под воздействием УФ-излучения. Возможный механизм появления фотоиндуцированной проводимости из гидрид-ионов можно

представить следующим образом: ультрафиолетовое излучение вызывает электронную эмиссии из H^- анионов (1.3):



Полученные электроны могут мигрировать по кристаллу путем «перескокового» механизма. Оставшиеся H^0 рекомбинируются в молекулы H_2 внутри каркаса [100, 105]. Важным моментом в замещении слабосвязанного кислорода является то, что структура каркаса остается устойчивой в ходе восстановления, и стехиометрия кислорода обратимо возвращается в ходе процесса повторного окисления [104].

При восстановлении карбид-анионами возможно протекание следующих реакций [102] (1.4, 1.5):



Образующийся при карботермическом восстановлении СО может также способствовать восстановлению кислорода и формированию электрида [44] (1.6):



На месте формирующихся при восстановлении вакансий по «внекаркаасному» кислороду ОЗ формируется комплекс кислородной вакансии с отрицательно заряженным электроном, который стабилизируется положительно заряженным катионным каркасом «клетки» [22]. На рисунке 1.5 представлена кристаллическая структура C_{12}A_7 , для которой показаны отличия на рисунке 1.5b и 1.5c, в зависимости от содержащихся в ней анионов. Там продемонстрированы «клетки» данной структуры, содержащие O^{2-} и e^- , соответственно.

Интересно взглянуть на трёхмерный вариант фрагмента фазовой диаграммы, представленной в обзорной работе Хосоно [19] (рисунок 1.8), где путём экстраполяции экспериментальных данных показана предполагаемая зависимость температуры формирования расплава майенита C_{12}A_7 и майенитного электрида $\text{C}_{12}\text{A}_7:\text{e}^-$, в зависимости от парциального давления кислорода. Как можно видеть, температура формирования расплава C_{12}A_7 существенно снижается в атмосфере с очень низким парциальным давлением кислорода, и двойная эвтектика с тугоплавким соединением C_{12}A_7 переходит в одинарную эвтектику для электрида. Температура данной эвтектики составляет, исходя из экстраполяции данных, порядка 1230°C . Данное условие фазового перехода верно в случае очень низкого парциального давления кислорода ($p_{\text{O}_2} < 10^{-24}$ атм.), а также при отсутствии стабилизирующих анионов, типа C_2^{2-} , которые могут быть устойчивы при данных температурах, в отличии от OH^- анионов [36]. Для исследования данного же фазового перехода использовался электрид, полученный

металлотермическим высокотемпературным восстановлением, что обеспечило отсутствие примесных анионов в структуре майенита. Довольно примечательным здесь является то, что при увеличении давления p_{O_2} с 10^{-24} до 10^{-20} атм (на 4 порядка величины), концентрация электронов N_e уменьшается лишь с $2,3 \cdot 10^{21}$ (теоретическая максимальная концентрация) до 10^{20} см^{-3} , а при последующем увеличении p_{O_2} до 10^{-6} атм уменьшилась всего лишь до 10^{19} см^{-3} . Это позволяет говорить о достаточно высокой стабильности майенитного электрида, в плане сохранения концентрации электронов внутри объёма фазы, при значительной вариации величины давления кислорода.

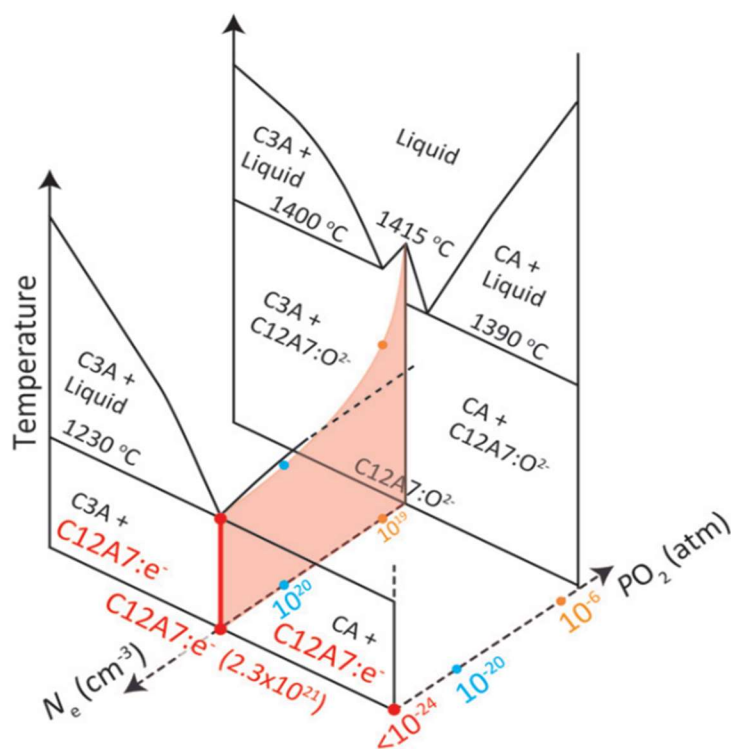


Рисунок 1.8 – Трёхмерная фазовая диаграмма CaO-Al₂O₃ системы из работы, с зависимостью температуры плавления от p_{O_2} в системе [19]

Достаточно хорошо изучена электронная структура майенитного электрида C12A7:e⁻. Исходный майенит обладает ионным типом проводимости, который, впоследствии, сменяется на смешанный, а затем на электронный, с увеличением концентрации электронов в структуре [40]. Есть несколько моделей электронного строения электридов, одна из них, самая распространенная – это теория «внутренних кластеров», где электроны заключены в инертном положительном каркасе («кейдже», «клетке»), как в некоей потенциальной яме. Энергетический барьер для перескока («прыжка») электрона в соседний «кейдж» относительно небольшой – 0,1 эВ [100]. Когда электрон внедряется в эту «клетку», его энергетический уровень понижается на 1 эВ от минимума из-за сильной релаксации решетки, подобно внедрению атома H. В результате электрон локализуется в «клетке» таким же образом, как электрон локализуется в анионной

вакансии в галогенидах щелочных металлов («F-центры») или оксидах щелочноземельных металлов («F⁺-центры»). Поэтому такой электронный центр в C12A7 называется «центром, подобным F⁺» или же «F⁺-like» центром (с англ. «F⁺-like center»). Экспериментальные исследования методом спектроскопии ЭПР подобных центров в электриде показали, что их количество составляет порядка 3-5% от общего возможного количества электронов и коррелирует с ним [102], т.е., максимальное теоретически возможное количество таких центров может составлять $2,5-4,2 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$, в пересчёте на грамм. Поскольку каждая «клетка» напрямую связана с несколькими другими «клетками», электроны могут перескакивать в соседние пустые «клетки» с энергией активации 0,1 эВ, вызывая поляронную электропроводность. Этот поляронный механизм проводимости согласуется с тем фактом, что наблюдаемая полоса 0,4 эВ сопоставима с четырьмя энергиями активации проводимости. Есть также и другие теории об электронном строении майенитного электрида [105].

Благодаря своим особенностям кристаллической и электронной структуры, C12A7:e⁻ обладает достаточно уникальными свойствами, такими как, например, низкая работа выхода электронов (~2,1 эВ) [105], что, в свою очередь, делает данное соединение интересным для применений в различных сферах, основные из которых будут рассмотрены далее. При этом, исходя из уже вышеизложенной информации, данное соединение может быть стабильно в достаточно широком диапазоне условий, таких как температура и парциальное давление кислорода, что, во многом, и провоцировало исследовательский интерес именно к данному типу неорганических электридов.

1.3 Применение материалов на основе C12A7/C12A7:e⁻

1.3.1 Применение в сферах катализа и газовой сорбции

Столь большое разнообразие соединений на основе майенита, получаемых при его легировании, делает данный оксид потенциально применимым в различных сферах. Одной из таких сфер является катализ химических реакций. При этом, сам по себе майенит и его производные, в первую очередь, выступают не как катализаторы, а как источник различных анионов, клатрируемых в его структуре. Отдельное внимание стоит уделить понятию донорных свойств майенита и электрида. «Донорность» здесь выражается в возможности достаточно эффективной эмиссии электронов или ионов различного типа, в зависимости от состава системы.

Одна из причин, по которой кислородсодержащий майенит интересен в области катализа – способность стабилизировать и выделять с приповерхностных слоёв кислородные анион-радикалы, обладающие высокой реакционной способностью (например, O⁻). В литературе изучены окислительные свойства как самого C12A7, так и легированного различными

оксидными добавками. Для майенита установлена высокая активность окисления CO и различных углеводородов (предельных/непредельных, алифатических/ароматических) до CO₂ и H₂O [66, 67, 96, 106-110]. В частности, в одной из работ в качестве носителя рутения в реакции окисления CO использовался и электрид [109]. По мнению авторов, именно эффективный транспорт электронов в C12A7:e⁻ играл решающую роль в данном каталитическом процессе. Кремний-замещенный майенит также может применяться для сжигания дизельной сажи, что было показано на примере активированного угля в [67]. В исследовании наилучший результат показывает Cu-замещенный майенит – температура начала сжигания сажи 741 K (468 °C), в то время как для незамещенного майенита 803 K (530 °C) [67]. Возможно проведение реакции частичного окисления CH₄ в синтез-газ при нанесении на C12A7 металлических Ni или Pt [110].

Благодаря способности майенита окислять уголь, катализаторы на его основе устойчивы к отравлению. В [66] 5%_{вес} Ni-катализатор на майените, благодаря наличию активного слабосвязанного кислорода, показал себя эффективным против зауглероживания при риформинге метана с оксидом углерода. Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ в качестве катализатора демонстрирует высокую устойчивость против отравления сероводородом [96]. По результатам Раман-спектроскопии, сера замещает слабосвязанный кислород в майените, что обуславливает защищённость никеля от отравления серой. Частицы O⁻ крайне активны в реакции пиролиза, поэтому майенит может применяться для риформинга различных углеводородов и сложных органических соединений [72, 111-115], в качестве однофазного носителя или в составе композита, с основными свойствами. Например, смесь CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ в соотношении 15:85 демонстрирует высокую каталитическую активность при риформинге метана [111]. Mg-замещенный майенит значительно повышает выход водорода в процессе риформинга биомасел (до 80%) и конверсию угля (96%) [112]. В [72, 113] изучались C12A7 системы, допированные кремнием и магнием, соответственно, также показавшие высокую активность в реакциях риформинга углеводородов и биомасел. C12A7 с добавками K₂O проявляет высокую активность в риформинге этанола [115].

C12A7:e⁻ достаточно часто применяется в качестве носителя с донорными свойствами для металлического рутения. Ru/C12A7 катализаторы интересны, в первую очередь, возможностью осуществления реакции синтеза аммиака [116-119], где носитель C12A7:e⁻ выступает в качестве донора электронов. Исследования механизмов реакции для данных катализаторах показали, что процесс синтеза молекулы NH₃ может задействовать C12A7:e⁻ или C12A7:H⁻ формы в ходе реакции. В связи с этим, рассматривается два потенциально возможных варианта данного механизма [116-119]. Также на данном типе катализаторов аналогично осуществляется реакция безокислительного разложения аммиака [120]. Этот процесс интересен ещё и тем, что аммиак рассматривается в качестве перспективного молекулярного носителя водорода, используемого в

ТОТЭ [121]. Пересечение температурных диапазонов реакции разложения аммиака и работы ТОТЭ позволяет, в перспективе, создавать устройства, совмещающие эти два процесса [121, 122]. Это, в свою очередь, позволяет максимально эффективно использовать тепло, возникающее при электрохимических реакциях. Электрид также может применяться в органической электрохимии как селективный восстановитель в органических реакциях [123-125]. На C12A7:e^- возможно проведение реакции метанирования CO_2 , хотя гидроксил-замещённый C12A7:OH^- показал здесь большую активность [126], что, впрочем, не снижает интереса к системам на основе майенита в общем. На данный момент, большинство каталитических исследований было реализовано для систем с относительно малой величиной удельной поверхности, что, как будет рассмотрено в дальнейшем, связано со спецификой их синтеза.

Достаточно перспективным является использование гетерофазных систем с майенитом в области хемосорбции некоторых газов. Отдельно здесь стоит выделить CO_2 . Применение смеси $\text{CaO/Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ получило дальнейшее развитие в фильтрации углекислого газа [127-130]. CaO применяется для сорбирования CO_2 в карбонат и контроля парникового эффекта, для улавливания SO_2 . Здесь майенит используется как инертный носитель для сорбента [127], что значительно повышает износостойчивость последнего. Смесь $\text{CaO/Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ не подвергается раннему отравлению благодаря особенностям пористой структуры данного композита: поры в нём достаточно велики и распределены по всему объёму, в отличие от других, более мелкопористых носителей [128]. Также было выявлено, что майенит создает устойчивую структуру вокруг микрогранул CaO и замедляет тем самым спекание данного оксида [129, 130].

Нельзя не упомянуть и про использование C12A7 для получения чистого гелия [131]. Данный процесс возможен благодаря эффекту натекания молекул He через те самые «нанопоры» в структуре данного алюмината кальция. Величина газопроницаемости составляет $16,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с} \cdot \text{атм}$, что соизмеримо с аналогичной величиной для бумаги или кожных покровов. На основе этого эффекта предложена технология, использующая майенит в качестве фильтра для извлечения гелия из природных газов [132].

Несмотря на активное использование, сам майенит и его производные не были охарактеризованы в достаточной степени как носители, с точки зрения некоторых функциональных свойств. В гетерогенном катализе существует понятие активных центров поверхности твёрдых тел [133]. Их существование обусловлено наличием различных типов координационно-ненасыщенных структур на поверхности. Они в существенной степени определяют результат адсорбционного взаимодействия поверхности с молекулами внешней среды, находящимися в газовой, либо жидкой фазах. Активные центры играют наиболее важную роль при использовании материалов в каталитических и адсорбционных технологиях, в том числе, и для создания материалов на основе алюминатов кальция, таких как C12A7 , при

нанесении на них металлов. Несмотря на явную важность таких параметров, как удельная концентрация активных центров на поверхности, подобная характеристика материалов на основе майенита в явном виде не проводилась ранее в литературе.

1.3.2 Применение в других областях (эмиссия ионов и электронов, микроэлектроника)

При определённых условиях (температура, прилагаемое напряжение) в майените и его производных генерируется высокий ток эмиссии, что обеспечивает их применение в различных областях. В кислородсодержащем SrAl_2O_7 возможен ток инжекции атомарного кислорода высокой плотности, благодаря чему оказалось возможным создать на его основе, в сочетании с ZrO_2 , эмиссионное устройство для контролируемого окисления кремния [134]. Толщина оксида кремния регулируется количеством пропускаемого кислорода и временем обработки. Предложенный способ окисления кремния позволяет существенно уменьшить минимальный размер элементов на кристалле. Это возможно, благодаря отсутствию диффузионного термического размытия областей в ходе обработки, поскольку процесс окисления осуществим при температурах 110-120°C, а не при 600-700°C, как было ранее.

Электронная инжекция и низкая работа выхода электронов для $\text{SrAl}_2\text{O}_7:e^-$ материала дает возможность использовать электрид в качестве катода, холодного эмиттера электронов, термоэлектронного генератора [135-137]. Ток инжекции электронов наблюдается в пределах 1-10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ [105], поэтому он хорошо подходит для применения в холодно-катодных флуоресцентных лампах. $\text{SrAl}_2\text{O}_7:e^-$, в отличие от известных органических электридов, обладает лучшей устойчивостью при более высокой температуре и более интенсивным током эмиссии.

Уже упоминалось о том, что существует широкий ряд работ, посвящённый люминесцентным свойствам SrAl_2O_7 материалов [45, 51-62, 138-140]. Наличие электронной проводимости в электридах позволяет вызывать люминесценцию за счёт пропускания тока, а не облучения от источника электромагнитного излучения с большей энергией квантов, что обеспечивает «мягкость» рабочих условий. Также майенит интересен благодаря возможности в одном материале локализовано друг от друга разместить несколько сортов катионов редкоземельных металлов и/или сделать материал проводящим за счёт легирования анионной подрешётки [138, 139]. Более того, при определенном подборе катионов редкоземельных металлов оказывается возможной преобразование с повышением частоты или, так называемая, «восходящая конверсия» – ситуация когда в результате поглощения нескольких квантов меньшей энергии излучается квант с более высокой энергией [140]. 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.

Установлено, что электропроводность майенита можно регулировать в широком диапазоне от 10^{-10} до 10^3 См·см⁻¹ за счёт формирования электридов [62]. Не так специфичны оказались свойства высокотемпературной сверхпроводимости электрида. Переход в суперпроводящее состояние у C12A7:e⁻ предполагают лишь при 0,4 К [141], хотя изначально Хосоно ожидал, что он будет принимать подобное состояние при несколько более высокой температуре.

Куда более интересными являются возможности применения в области микроэлектроники. Например, на основе электрон-замещенного майенита был получен полевой транзистор с двухпозиционным токовым соотношением около 10^2 при комнатной температуре [142, 143]. Электрид также потенциально может применяться в устройстве резистивной памяти с произвольной выборкой (ReRAM). Данный тип устройств обладает такими преимуществами, как дешёвая себестоимость, низкое потребление энергии, при высокой скорости работы, и возможности интеграции в вычислительную архитектуру, минуя процесс обмена данными хранилища с процессором [144]. Для хранения информации данным способом, в частности, необходима возможность осуществления бистабильных резистивных переключений в образце. Обычно за это отвечает химический градиент в материале, способствующий взаимному транспорту O²⁻ и e⁻ в оксидах при приложении к ним напряжения переключения состояний. Потенциально, подобная схема может осуществляться и в майенитном электриде, что было также подтверждено и Хосоно [145] (рисунок 1.9).

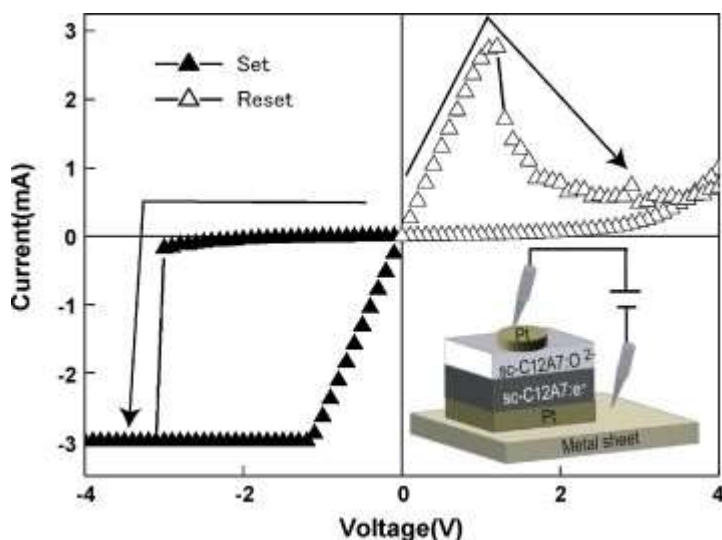


Рисунок 1.9 – Изображение циклов ВАХ, а также прототипа устройства для исследования резистивных переключений в материале [145]

Для исследования C12A7:e⁻ в экспериментальном устройстве использовался специально выращенный монокристалл C12A7:e⁻. Его приповерхностный слой был контролируемо окислен до толщины порядка 100-150 нм, благодаря чему на основе исходного монокристалла была создана комбинация недопированного C12A7 и электрида C12A7:e⁻. Для создания прототипа

мемристорной структуры, снизу и сверху монокристалла также были нанесены платиновые контакты, с которых осуществлялось измерение вольтамперных характеристик (ВАХ). Наблюдался бистабильный эффект переключения сопротивления в течении 50 циклов, с различием в 2 порядка (10^2) по сопротивлению, для двух данных состояний, благодаря чему, материал оказался применим для создания ячеек памяти. Материалы на основе майенита интересны здесь ещё тем, что транспорт кислорода в них может осуществляться в пределах фаз с одинаковой кристаллической структурой (C12A7:O^{2-} и C12A7:e^-), что позволяет избегать фазовых превращений в материале, ведущих к разрушению устройства [145].

1.4. Способы синтеза дисперсных C12A7/C12A7:e^- материалов

1.4.1 Проблема гетерофазных состояний в C12A7 системах

Стоит отметить, что ближайшие соседи C12A7 являются достаточно тугоплавкими в сравнении с ним, что, в некоторой степени, замедляет кинетику их реакции в твёрдофазном состоянии. Это, в свою очередь, усложняет процесс получения майенита керамическим способом в случае их образования из-за неоднородного распределения кальция и алюминия, так как синтез однофазной системы в данном случае требует крайне высоких температур, близких к температуре плавления майенита [40]. Однако эти затруднения могут быть преодолены путём выбора исходных соединений для синтеза, а также за счёт режимов обработки, обеспечивающих более равномерное распределение химических элементов, что, в частности, показано в работе [146].

В работе [147] произведено исследование механизма формирования фазы майенита из твёрдофазных CaCO_3 и Al_2O_3 , где было показано достаточно неравномерное распределение кальция и алюминия по слоям частиц в процессе реакции, что заметно визуально по контрасту темнопольных изображений (рисунок 1.10). Впоследствии, система становилась однофазной после длительного прокаливания при высокой температуре ($1100\text{--}1200^\circ\text{C}$), согласно РФА. Авторы объясняют это замедленной кинетикой диффузии катионов кальция, что приводило к его преимущественной сегрегации в приповерхностных слоях с образованием кальций-обогащенных фаз, в то время как ядро частиц было обогащено алюминием, по данным ЭДС.

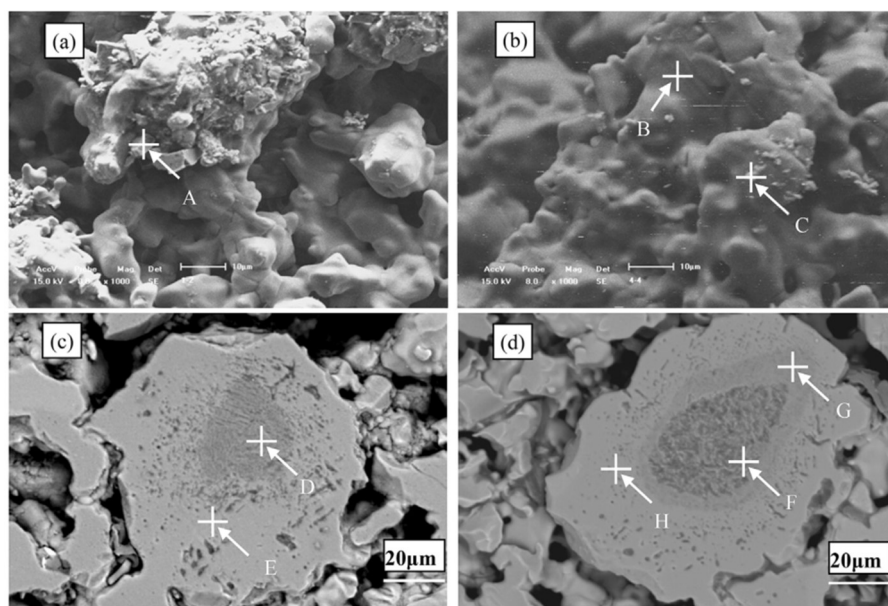


Рисунок 1.10 – Микрофотографии, показывающие неоднородное распределение кальций-алюминатных фаз [147]

Важно отметить, что в ходе синтеза майенита $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ при взаимодействии индивидуальных компонент CaO и Al_2O_3 могут образовываться сторонние алюминаты кальция, имеющие состав, отличающийся от целевого оксида. Появление подобных интермедиатов может быть характерным для выбранной стратегии синтеза и не всегда препятствует получению целевой системы. Роли промежуточных алюминатов кальция (по типу C5A3) в формировании фазы майенита посвящены некоторые работы [148, 149]. В [147] была отмечена схожесть кристаллических структур для C5A3 и C12A7 соединений, что наглядно показывает их изображение вдоль кристаллографического направления **[010]** (рисунок 1.11). Слоистая структура C5A3 фазы имеет подобие со структурой C12A7, где также можно выделить квази-слои в решётке. Соответственно, фазовое превращение C5A3 в C12A7 можно рассматривать как миграцию части подвижных ионов кальция в сторону соседних тетраэдрических слоев Al, где они перестраиваются в структуру майенита путем последующей релаксации положений тетраэдров.

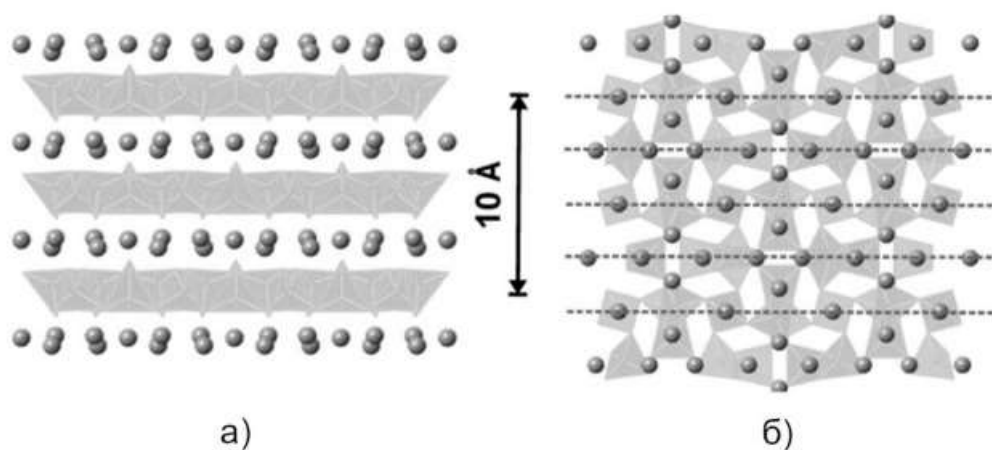
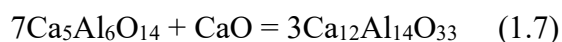


Рисунок 1.11 – Изображения кристаллической структуры C5A3 (а) и C12A7 (б) вдоль кристаллографического направления $[010]$ [147]

Сам процесс фазового превращения в ходе синтеза можно представить уравнением (1.7):



Данная реакция может быть верна в случае, когда майенит формируется из Ca-Al оксидов твёрдофазным способом и не противоречит высокотемпературному фазовому превращению (1.1). «Лишний» оксид кальция, по-видимому, формирует тугоплавкую примесь $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. В работе [149] было также показано с помощью дифракционных исследований *in situ*, что формирование C5A3 и C3A не является предпочтительным механизмом формирования структуры майенита. C5A3 фаза, согласно [149], всё-таки больше является продуктом разрушения фазы C12A7, а сам процесс протекает через образование алюминатов кальция CA и C3A, в случае гетерофазных негомогенных систем, или через прямую высокотемпературную кристаллизацию гомогенного предшественника в C12A7. Таким образом, процесс образования кристаллической структуры майенита будет существенно зависеть от степени гомогенизации реагентов в ходе синтеза, а также зачастую требует дополнительного воздействия в виде температуры реакции свыше 1000°C , что, хоть и способствует повышению однофазности системы, но также ускоряет спекание частиц в системе, что, в свою очередь, снижает удельную поверхность и пористость материала.

1.4.2 Способы синтеза высокодисперсных алюминатов кальция со структурой майенита

Для различных приложений, особенно в области катализа и химических реакций, ключевой характеристикой является дисперсность вещества. Прежде всего, стоит внимательно рассмотреть само понятие дисперсности материала. Сама по себе, дисперсность – это физическая величина, характеризующая размер взвешенных частиц в системах – чем меньше размер частиц, тем больше дисперсность. Дисперсность имеет смысл отношения площади поверхности частиц

к занимаемому ими объёму или к их суммарной массе. Усреднённым показателем дисперсности является удельная поверхность [150]. Системы могут быть низкодисперсными (>1 мкм) и высокодисперсными (<1 мкм). В случае размеров <100 нм может быть введено понятие нанодисперсной системы. В катализаторах данная величина является характеристикой доступности нанесённой фазы, определяемой как отношение числа поверхностных атомов к общему числу атомов. В связи с этим, нередко понятие дисперсности заменяют понятием пористости, однако это верно лишь в случае монолитных пористых тел. В литературе на данный момент представлено немало способов получения дисперсного майенита. Однако большинство из них имеет свои нюансы, которые будут рассмотрены в этом разделе.

Твёрдофазный синтез. Твёрдофазный синтез представляет собой реакцию соединений-прекурсоров при высокой (обычно $>1000^{\circ}\text{C}$) температуре. Классическим примером твёрдофазного синтеза является керамический способ получения C12A7 [147-149]. Данный способ не очень хорош по двум причинам. Первая причина связана с гетерофазностью формируемых систем. Вторая причина кроется в низкой дисперсности получаемых систем, ввиду крайне высоких температур, необходимых для синтеза майенита и производных на его основе.

Одним из возможных способов снижения гетерофазности и повышения дисперсности майенитных алюмокальциевых систем может быть механохимический синтез. Механохимическая обработка (или мехактивация (МА)) в шаровой мельнице как прекурсоров, так и конечных продуктов может приводить к увеличению доли фазы майенита в составе, а также увеличению удельной поверхности. В одной из работ [151] предлагалось использование механического помола для достаточно однофазного C12A7 соединения, полученного из CaCO_3 и Al_2O_3 при 1300°C . Время помола составило порядка 36 часов, после чего удалось получить порошок с удельной поверхностью порядка $17,3 \text{ м}^2/\text{г}$. Процедура также способствовала получению высокодисперсной системы, поскольку исходные частицы 2-5 мкм в диаметре претерпевали разрушение до частиц порядка 200-500 нм в размере, согласно данным микроскопии. Схожий метод применялся для синтеза $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ [152] и также привёл к появлению значительного количества C12A7 в составе, хотя изначально закладываемая стехиометрия существенно отличалась.

Альтернативным подходом для получения дисперсных систем может быть синтез из гидроксидных предшественников. Последние могут быть получены в нанокристаллическом состоянии при достаточно мягких температурных условиях ($<100^{\circ}\text{C}$) и не требуют высокотехнологичного оборудования для синтеза. Этот способ приготовления C12A7 уже не раз освещался в литературе, однако результаты в разных работах порой значительно отличаются друг от друга, равно как и методики приготовления. Важно отметить, что Ca-Al гидроксидные системы могут, как существовать в виде гетерофазной смеси простых гидроксидов, так и

формировать сложные гидроксиды различного состава. В случае кальциево-алюминиевых гидроксидов существует несколько возможных фаз, относящихся к классу слоистых двойных гидроксидов (СДГ) [153], которые могут приводить к получению различных оксидных фаз при термообработке, в том числе и фазы майенита. Рассмотрение фазовой диаграммы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ системы даёт понимание общей картины. На рисунке 1.12 показана фазовая диаграмма системы в зависимости от температуры, демонстрирующая стабильность кальций-алюминиевых гидроксидов и кристаллогидратов с различной стехиометрией. Очевидно, что температура получения гидроксидов будет влиять на их фазовый состав.

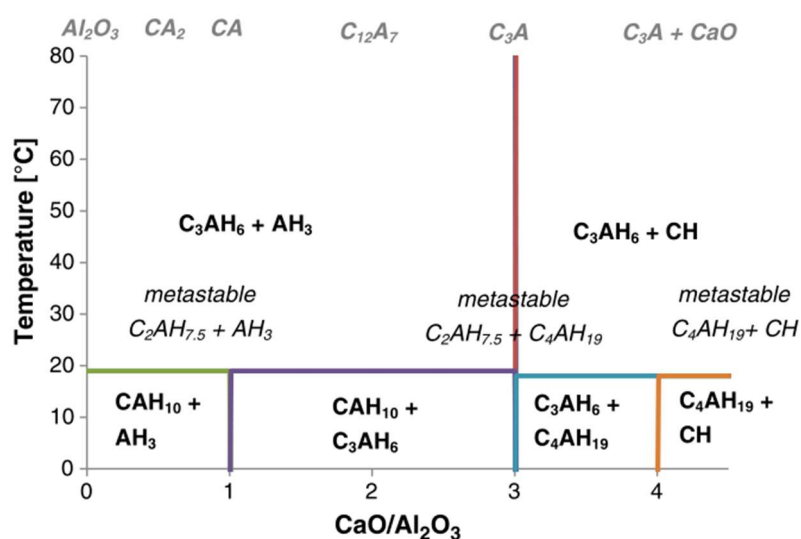


Рисунок 1.12 – Диаграмма фазового состояния $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ системы в зависимости от температуры и соотношения $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ [153]

Достаточно интересным способом синтеза майенита из гидроксидов является работа Хосоно [154], где в качестве гидроксидного предшественника использовался катоит $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, приготовленный из готовых $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и AlOOH прекурсоров. При этом в ходе последовательной термообработки, начиная с температуры 300°C , протекала топотактическая реакция превращения катоита в майенит, с выделением оксида кальция при разложении. Именно этот механизм, по заявлению авторов, является ключевым для получения требуемой оксидной фазы с удельной поверхностью порядка $60 \text{ м}^2/\text{г}$ [154]. Фазовые превращения других систем авторами этой работы не рассматривались, упоминалось лишь о различиях в морфологической форме частиц. В тоже время, в более поздней работе [155] проведено термогравиметрическое исследование отдельных систем катоита $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, монокарбалюмината кальция $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ и кальцита CaCO_3 , в которой утверждается об образовании кубического алюмината кальция $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ из катоита при его потере воды. Однако в данном случае будет наблюдаться явный переход из одной ПГС Ia-3d в другую – Pa-3, что должно подтверждаться

дифракционными данными. В данной работе [155] дифрактограммы соединений до и после термического анализа представлены не были.

В достаточно большом количестве работ исходные гидроксиды получали гидротермальной обработкой исходных оксидов или гидроксидов [156-160], требующей обеспечения определённого парциального давления паров воды в автоклавных условиях. В большинстве случаев, это приводило к формированию гетерофазных гидроксидных систем. В работе [156] приготовление майенита осуществлялось смешением простых гидроксидов, причём в исходном составе, согласно заверению авторов, наблюдались катоит, простые гидроксиды $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и AlOOH , а также примеси $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и CaCO_3 . Термообработка предшественников данного фазового состава приводила к получению гетерофазной системы, где, помимо майенита и CaO , также присутствовали Al_2O_3 и CaCO_3 , до температуры порядка 760°C . Появление же самой фазы майенита авторы детектируют в области температуры 470°C , опираясь на данные термогравиметрии, при этом они не подчеркивают роль того или иного гидроксида при образовании данной фазы. В другой работе [157] исследовалось поведение гетерофазной смеси катоита и монокарбоалюмината кальция, приготовленной методом гидротермальной обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и CaO . Термообработка гидроксидных предшественников проводилась в режимах *ex situ* и *in situ*, причём, по итогу термообработки *ex situ* формирование майенита отмечено при 300°C , аналогично работе Хосоно. В случае *in situ* эксперимента полное разложение предшественников происходило при 350°C . При этом само формирование майенита происходило в диапазоне температур $850\text{--}1150^\circ\text{C}$, что существенно противоречит предыдущим результатам, так как повышение температуры дегидратации катоита с 300 до 900°C возможно только в условиях высоких давлений [158], и по всей видимости, обусловлено слишком быстрым режимом нагрева, что приводило к существенной погрешности при измерении температуры. Сами авторы утверждают, что как катоит, так и монокарбоалюминат кальция играют роль в формировании майенитной фазы, также не выделяя отдельно какой-либо из предшественников. В ещё одной работе [85] в ходе исследования процессов дегидратации катоита и повторной гидратации получающихся продуктов формирование майенита наблюдалось при температуре обработки порядка 400°C . Также было отмечено присутствие в получаемом фазовом составе портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и некоторой неидентифицированной аморфной фазы. Наиболее потенциально интересной работой здесь является работа [159], где проводилось сравнение реакционной способности систем простых гидроксидов ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$), полученных в различных условиях, без использования гидротермальной обработки (простой твёрдофазный синтез) и с использованием данной обработки в автоклаве, при 150°C , где наблюдалось появление $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$. Здесь удавалось получать майенит с удельной поверхностью порядка $68\text{--}70\text{ м}^2/\text{г}$ при 400°C , в случае гидротермальной обработки предшественников, причём авторы также

упоминали о важной роли катоита в фазовом составе. Однако методы приготовления систем существенно отличались (фактически, варьировалось слишком много параметров в двух случаях приготовления), из-за чего сравнивать их достаточно трудно.

Золь-гель синтез. Золь-гель метод является альтернативным подходом к получению майенита, при котором предшественник алюмината кальция формируется в аморфном гелеобразном виде. Первоначально, готовятся растворы исходных реагентов, из которых, например, путём осаждения вследствие химических превращений формируются коллоидные золи частиц промежуточных соединений (как правило, гидроксидов). Данные золи претерпевают процесс старения и формируют пространственные пористые сетки аморфных гелей, именуемых после сушки ксерогелями [160]. Последующая термообработка данных соединений ведёт к получению требуемой фазы. Как правило, такие системы являются более гомогенными, ввиду получения их из растворов. Данная особенность получаемых промежуточных продуктов синтеза нередко используется для внедрения в матрицу C12A7 сторонних катионов [161]

В литературе представлено большое количество золь-гель методик синтеза дисперсного майенита [151, 161-167]. Возможно также получение и тонкоплёночных материалов, для использования в микроэлектронике [166, 167]. Некоторые из них приводят к формированию майенитных систем с довольно существенными величинами удельной поверхности. Например, в работе [151] удельная поверхность C12A7, полученного золь-гель методом, составила порядка $50 \text{ м}^2/\text{г}$, что было практически в 2 раза больше, чем для твёрдофазного синтеза, при равносильной степени помола реагентов. Процессы кристаллизации C12A7 из получаемых аморфных прекурсоров, как показали исследования, достаточно схожи [149, 162-165]. При равномерном формировании ксерогеля последний напрямую преобразуется в C12A7 в области температур 800-900°C, по данным разных работ [163-166], хотя в некоторых работах заявляется об исключениях из данной эмпирической закономерности [167]. Здесь стоит подчеркнуть, что используемые в органических растворителях прекурсоры могут быть подвержены гидролизу в различной степени. Алюминий, как правило, вводят в виде легко гидролизующихся органических комплексов, а вот для кальция подобные соединения зачастую бывают труднорастворимыми. При осаждении последнего из нитрата также определённую роль играет растворимость получаемого гидроксида. Поэтому, для обеспечения равномерного гелеобразования необходимо, или регулировать скорость осаждения гидроксидов алюминия, путём, например, использования хелатных комплексов и управления pH среды, в которой происходит осаждение [151, 163-165], или осаждать кальций из легко гидролизующихся реагентов (например, вводить в виде металла [166, 167]). В противном случае, получаемые системы будут обладать высокой степенью гетерофазности [162], не соответствующей ожидаемым характеристикам. Это, в свою очередь, несколько усложняет сам процесс синтеза. Получение допированного C12A7 также требует

комплексного анализа условий осаждения, в частности, и для легирующего элемента, как было показано в случае меди [168].

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Ещё одним высокоэффективным «растворным» методом может быть самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [140, 146, 169-174]. Этот метод также позволяет получать однофазные $C_{12}A_7$ системы, в том числе и с различными допирующими катионами [140, 169, 170]. Зачастую, удельная поверхность таких систем не отличается высокими значениями, поскольку, с целью повышения уровня гомогенности и плотности материала, последний подвергают высокотемпературной обработке (1100-1300°C) [146]. В качестве источников кальция и алюминия обычно используются нитраты данных металлов, а в качестве «топлив» – разнообразные органические соединения, такие как карбамид (мочевина) [169-172], этиленгликоль [146, 173], или, например, глицин [174]. В работе [172] удавалось получить систему с высокой удельной поверхностью, благодаря использованию добавки щавелевой кислоты в ходе синтеза. Добавление последней привело к существенному увеличению удельной поверхности – порядка 70 м²/г, хотя сами авторы упоминают в работе, что для достижения сколько-нибудь значимого реакционного эффекта требуются значения от 100 м²/г и больше. Возможен СВС и в твёрдофазной вариации, с использованием пероксида кальция [175].

Аэрогельный метод. Пожалуй, наиболее эффективные результаты по увеличению удельной поверхности наблюдаются в работах, посвящённых получению кальций-алюминиевых аэрогелей [107, 108, 176, 177]. Первенство в синтезе подобных материалов бесспорно закреплено за исследователями из Института Катализа им. Г.К. Борескова. Аэрогели со стехиометрией $C_{12}A_7$ получают в автоклаве, в условиях сверхкритической сушки материала, что позволило добиться, на настоящий момент, рекордных величин удельной поверхности материала – порядка 500 м²/г. Данные системы, помимо этого, являются нанодисперсными и состоят из частиц размером 10-20 нм, по данным микроскопии [176, 177]. Однако у майенита, получаемого данным методом, также имеются определённые особенности. Во-первых, удельная поверхность снижается даже после сушки до 330 м²/г, при вариации стехиометрии аэрогеля [177], а при термообработке при 500°C стремительно снижается почти в 2 раза – до 170 м²/г. Второй негативной особенностью является выраженный гетерофазный характер получаемого материала, из-за чего нельзя утверждать, что данный, достаточно дисперсный материал является однофазным. Наконец, получение данных материалов, как и в случае, например, гидротермального синтеза, требует использования автоклава. Тем не менее, материалы показывают повышенную каталитическую активность при нанесении на них различных металлов, за счёт развитой удельной поверхности, хотя связывать её со структурными особенностями майенита нельзя, ввиду существенной гетерофазности [107,

108]. Это подчёркивает важность баланса между уровнем дисперсности и фазовым составом системы для каталитических свойств C12A7 системы.

Физическое осаждение из газовой фазы. Методы физического осаждения из газовой фазы могут быть потенциально интересны для получения нанодисперсного C12A7. Данная область остаётся слабоизученной, ввиду необходимости в специализированном оборудовании для синтеза. Основные работы были направлены на получение тонкоплёночных покрытий [178, 179], с целью применения в составе микро- и нанoeлектронных устройств [142, 143]. Свойства подобных покрытий зависят от условий напыления, а также от характера субстрата, на котором происходил рост плёнок [179]. Также есть работы, в которых получали дисперсный порошок C12A7:O²⁻ методом магнетронного распыления [180]. Исследования данных порошков и тонких плёнок проводились с целью выявления их антимикробной активности. Размер частиц в получаемых материалах оценен в пределах 100-200 нм, измерения удельной поверхности для порошков не проводились.

Химическое осаждение из газовой фазы. Химическое осаждение из газовой фазы не является предпочтительным методом для получения дисперсного майенита, ввиду сложности подбора оптимальных прекурсоров кальция и алюминия, которые можно было бы разложить в газовой фазе с целью получения соответствующего оксида. Тем не менее, есть некоторые работы, которые можно было бы отнести к данной разновидности процессов, а именно, работа по получению алюминатов кальция спрей-сушкой [181] и спрей-пиролизом [182]. В первой работе аморфные прекурсоры Ca(NO₃)₂ и Al(NO₃)₃ превращались в фазу C5A3 в процессе кристаллизации, которая, в свою очередь, трансформировалась в смесь C12A7 и CA, т.е. получаемый материал был гетерофазным [181]. Размер частиц составлял 1-4 мкм. Во второй работе [182] отмечалось, что удалось получить текстурированную плёнку C12A7 с преимущественной ориентацией кристаллов в ней вдоль плоскостей (310). Утверждалось, по данным рентгеновской дифракции, что плёнки имели нанокристаллическую структуру. Получение отдельных дисперсных частиц подобным методом не проводилось.

1.4.3 Способы синтеза дисперсного майенитного электрида: металлотермическое и карботермическое восстановление

Следует еще раз отметить, что именно возможность формирования состояния электрида обусловила интерес многочисленных групп исследователей к исследованию алюминатов кальция со структурой майенита. Разработка способов получения таких соединений и управления их морфологией в значительной степени была ориентирована на их использование в качестве прекурсоров для синтеза дисперсных порошков и плёнок электридов, а также для создания композитных катодных материалов. Способы получения дисперсного C12A7:e⁻ с высокой

удельной поверхностью, с целью применения их в катализе, на данный момент всё ещё активно исследуются и разрабатываются.

Получение из C12A7:H. Как уже было упомянуто ранее, один из процессов формирования электрида заключается в разложении гидрида C12A7:H. Самый простой способ насыщения структуры майенита гидрид-анионами – это взаимодействие с молекулярным водородом при температурах выше 1000°C, которые приводят к спеканию используемого дисперсного предшественника [100, 101]. В качестве одного из альтернативных способов может рассматриваться горячая имплантация Ag^+ и He^+ ионов, предложенная японскими исследователями [183]. Образование гидридов в «клетках» C12A7 происходит вследствие взаимодействия внедряемых ионов с OH^- , имеющимися в структуре. Дальнейшее облучение ультрафиолетом гидридов приводило к образованию электрида. Данный процесс, ввиду отсутствия необходимости использования высокой температуры, позволяет предотвратить спекание материала. Однако подобный метод синтеза требует высокотехнологичного оборудования. Альтернативным подходом к синтезу может быть проведение реакции исходных предшественников с CaH_2 , где общая стехиометрия прекурсоров равна таковой для C12A7 фазы [101]. Данный метод показал возможность внедрения гидрид-анионов при 800°C, против стандартного получения в атмосфере H_2 при 1300°C. На основе получаемых гидридов возможно получить майенитный электрид с достаточно высокой концентрацией электронов.

Физическое осаждение аморфного электрида. Несмотря на то, что физическое осаждение из газовой фазы, с помощью лазерной абляции или магнетронного распыления, рассматривалось лишь с целью получения плёнок, интерес может представлять сам получаемый материал, осаждаемый в инертной газовой атмосфере. В одной из работ упоминается о восстановительных свойствах аморфного слоя C12A7, получаемого методом импульсного лазерного осаждения [178]. Данный слой способствует формированию проводящего состояния в поликристаллической плёнке C12A7, на которую он наносится при 700°C [178, 179]. Сам Хосоно в своём обзоре характеризовал данное состояние как аморфный C12A7:e⁻, наделив этот материал, по результатам исследований, свойствами электрида, которые сохраняются при использовании данного материала в промежуточных внутренних слоях многослойных плёнок [2]. Исходя из этого, получение и исследование подобного материала в дисперсном виде уже представляет собой интересную исследовательскую задачу. Сам по себе метод лазерного испарения является достаточно перспективным способом получения наночастиц из керамических оксидных предшественников с целью использования их уникальных люминесцентных и каталитических свойств, обеспечивая получение системы с заданным составом, морфологией и свойствами [184-188]. Процесс отличается от лазерной абляции лишь непрерывным характером

используемого излучения [186-188]. Теоретически, данным методом возможно получение нанодисперсного C_{12}A_7 или $\text{C}_{12}\text{A}_7:\text{e}^-$.

Карботермическое восстановление. Другим уже упомянутым способом получения $\text{C}_{12}\text{A}_7:\text{e}^-$ является карботермическое восстановление, впервые описанное Хосоно [102], а впоследствии и в других работах [44]. Для его осуществления исходный майенит $\text{C}_{12}\text{A}_7:\text{O}^{2-}$ нагревают в графитовом тигле до температур, близких или соизмеримых с температурой плавления (порядка 1400°C) в атмосфере инертного газа. Образующиеся со стенок реактора карбид-анионы C_2^{2-} выступают в качестве темплатных анионов и реагируют с внекаркасным кислородом майенита. Возможные механизмы восстановления были показаны ранее, в разделе 2. В результате, внутри катионного каркаса образуется электронная плотность, за счёт чего майенит приобретает свойства проводящего материала, в зависимости от степени восстановления кислородных анионов [189]. Подобным образом восстановление электрида может проходить не только в графитовом тигле, но и при целенаправленном использовании углеродсодержащего прекурсора [190-192]. Например, для получения дисперсного майенитного электрида может применяться метод Пекини [192], удельная поверхность материала в данном случае составляет не более $10 \text{ м}^2/\text{г}$.

Достаточно уникальным способом получения дисперсного электрида через карботермическое восстановление является синтез посредством формирования «core-shell» структур ($\text{C}_{12}\text{A}_7@\text{C}$), где ядром выступает частица оксида (C_{12}A_7), а оболочкой – наносимое покрытие из углерода. Данный метод является уникальным и разработан в Институте катализа им Г.К. Борескова. При этом, в данном случае для получаемых $\text{C}_{12}\text{A}_7@\text{C}$ частиц работает так называемая концепция «нанореактора», когда образовавшаяся на частице оболочка служит источником карбид-анионов при высоких температурах, подобно стенкам графитового реактора. Подобная концепция рассматривалась для целого ряда оксидных соединений [193] и позволяет, в случае получения электрида $\text{C}_{12}\text{A}_7:\text{e}^-$, значительно снизить температуру восстановления майенита (с $1350\text{-}1400$ до $1200\text{-}1250^\circ\text{C}$). Помимо этого, метод карботермического восстановления также позволяет стабилизировать размер частиц $\text{C}_{12}\text{A}_7@\text{C}$ в пределах $100\text{-}150 \text{ нм}$ и удельную поверхность в пределах $20 \text{ м}^2/\text{г}$ в условиях воздействия повышенных температур (до 1400°C) [194, 195]. Однако вклад углерода в удельную поверхность в рамках данных работ не учитывался, в связи с чем, непонятно, действительно ли углерод стабилизирует частицы в малоразмерном состоянии или же сам вносит вклад в поверхность композита. Также, в работе [196] отмечалось формирование частиц электрида с морфологией типа вискер при нанесении углерода из паров дивинила, что потенциально указывает на возможность управления данной характеристикой путём вариации условий синтеза. Остаётся не совсем понятно, был ли этот эффект вызван другим методом нанесения углерода. Также в фазовом составе получаемого

материала наблюдалось такое отличие, как образование алюмината кальция CaAl_2O_4 . В целом, способ создания дисперсных частиц C12A7:e^- посредством «core-shell» структур остаётся слабо изученным, особенно вопрос влияния параметров синтеза на фазовый состав, структуру, морфологию, поверхность и концентрацию электронов в получаемых электридах. В связи с этим, разработка и оптимизация данного метода является актуальной задачей.

Металлотермическое восстановление. Наиболее эффективным способом восстановить кислород в C12A7 оказался подход, базирующийся на использовании в качестве восстановителя металлов, некоторые из которых сами по себе являются очень хорошими восстановителями и способны инициировать процесс за счет высокой теплоты образования соответствующих оксидов. Впервые данный подход к синтезу электридов был апробирован исследователями группы Хосоно, где в качестве восстановителя использовались пары металлического кальция при его возгонке [103]. Единственный недостаток использования подобного реагента может заключаться в отклонении получаемой алюмокальциевой системы от исходной стехиометрии. Концентрация электронов, достигаемая данным методом, была максимально близка к теоретической – $2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Также был продемонстрирован аналогичный эффект при восстановлении майенита металлическим титаном [104]. Поверхность C12A7 предшественника была довольно существенной (около $60 \text{ м}^2/\text{г}$), однако она снизилась в 3 раза после процедуры восстановления металлическим Ti при 700°C [153]. Помимо того, чтобы восстанавливать исходный дисперсный майенит, металлотермическое восстановление можно использовать для одностадийного синтеза электрида из простых оксидов CaO и Al_2O_3 или из сложных кальций-алюминиевых оксидов CA и C3A [197-201]. Данная процедура осуществлялась при помощи электродугового плазменного спекания порошков, которые состояли из смеси алюмината и металлических алюминия или кальция. Следует отметить, что в цитированных выше работах [197-201] добавление в смесь восстановителей – металлического алюминия и кальция – проводилось в исходную смесь реагентов с итоговой стехиометрией, соответствующей составу $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. Получаемые электродуговым или обычным высокотемпературным спеканием образцы представляли собой плотную керамику с высокой концентрацией электронов. В работе [201] металлическим алюминием восстанавливали смесь $\text{C3A} + \text{C12A7}$, что также приводило к формированию электрида. В целом, металлотермические способы получения C12A7:e^- являются ещё достаточно слабоизученными. В частности, метод алюмотермического восстановления может представлять интерес ввиду низкой температуры плавления данного металла. При этом алюминий мог бы стабилизировать высокотемпературные формы майенита, склонные к выделению CaO и образованию примесей C3A при высоких температурах [36]. Пример же с восстановлением C12A7 с помощью Ti показывает, что получать дисперсный C12A7:e^- металлотермическим восстановлением, с поверхностью минимум до $20 \text{ м}^2/\text{г}$, представляется

возможным. В связи с этим, исследование возможностей метода алюмотермического восстановления с целью синтеза дисперсного майенитного электрида также является достаточно актуальной задачей.

1.5 Заключение по литературному обзору

В целом же, из представленных двух первых подразделов литературного обзора становится понятно, что даже, с виду, в простой однофазной алюмокальциевой системе со стехиометрией $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, может сосуществовать несколько различных фазовых состояний, что значительно усложняет его получение в чистом виде. При этом, соединение $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ может легироваться в катионной и анионной подрешётке, а также формировать твёрдые растворы вычитания, с разным содержанием кальция. В рамках третьего подраздела, в свою очередь, продемонстрирована перспективность применения $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ материалов, делающая задачи по их получению весьма актуальными. Среди свойств особенно выделяются свойства фазы неорганического майенитного электрида $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{e}^-$, которая сама по себе является достаточно уникальной и имеет множество потенциальных приложений в области катализа, микроэлектроники, люминесцентных и эмиссионных устройств. Материалы на основе $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ могут использоваться как самостоятельно, так и в составе композитов, в зависимости от поставленной прикладной задачи. Наибольший интерес для исследования представляют каталитические свойства $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ материалов, а также некоторые электрофизические характеристики, такие как резистивные переключения в $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{e}^-$.

В рамках четвёртого подраздела показана основная проблематика, связанная с синтезом систем на основе $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ и $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{e}^-$. Становится ясно, что необходим баланс между фазовым составом и дисперсностью системы для эффективного использования свойств майенита и майенитного электрида в каталитических технологиях. Существует достаточно большое количество методов синтеза исходного майенита, среди которых достаточно эффективным является термическое получение из гидроксидных соединений. Механизм формирования из них фазы алюмината кальция со стехиометрией $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ до конца неясен, поскольку Ca-Al гидроксидные предшественники демонстрируют разнообразие фаз, а также синтезировались в труднодоступных условиях в ранних работах. Методов получения дисперсного $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{e}^-$ при этом существенно меньше в литературе, нежели самого майенита или фаз на его основе. Практически неизученной остаётся область синтеза посредством физического испарения/осаждения, хотя она потенциально может приводить к получению высокодисперсных/нанодисперсных систем с высокой величиной удельной поверхности. Синтез электрида посредством карботермического восстановления майенита внутри «core-shell» $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}@\text{C}$ структур препятствует спеканию при высоких температурах, однако влияние условий

синтеза на получаемый материал недостаточно описано в литературе. Для синтеза дисперсного майенитного электрода также крайне перспективными являются различные способы металлотермического восстановления, поскольку позволяют получать электрод с высокой концентрацией электронов. Алюмотермическое восстановление ранее практически не использовалось для получения дисперсных систем на основе электрода, хотя его применение может позволить снизить температуру синтеза $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{:e}^-$, что позволит сохранять удельную поверхность и дисперсность его майенитного предшественника. Важной составляющей всех вышеупомянутых методов синтеза является термообработка при высоких температурах, в некоторых случаях (как, например, при восстановлении в «core-shell» структурах), близких к температуре плавления. В связи с этим, важно исследование фазовых превращений, происходящих в ходе подобной обработки, которое можно эффективно осуществлять, например с помощью метода рентгеновской порошковой дифракции, в том числе, в *in situ* условиях.

Таким образом целью данной диссертационной работы является установление закономерностей и механизмов формирования дисперсных алюминатов кальция со структурой майенита (C_{12}A_7), структур типа «ядро-оболочка» ($\text{C}_{12}\text{A}_7\text{@C}$), а также получаемых на их основе неорганических электродов ($\text{C}_{12}\text{A}_7\text{:e}^-$ и $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{:e}^-\text{@C}$), и изучение твердофазных превращений в этих системах в широком (до 1500°C) интервале температур. Достижение этой цели, в свою очередь, требует решения таких задач, как:

- 1) Синтез дисперсных материалов со стехиометрией C_{12}A_7 посредством термической обработки гидроксидных прекурсоров и исследование протекающих в ходе синтеза твердофазных реакций;
- 2) Получение нанодисперсных материалов со стехиометрией C_{12}A_7 методом лазерного испарения и исследование их фазовых превращений при повышении температуры;
- 3) Синтез «core-shell» композитных материалов $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{@C}$ на основе майенита и исследование закономерностей формирования их морфологии и структуры в ходе высокотемпературных обработок;
- 4) Получение дисперсных $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{:e}^-$ и $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{:e}^-\text{@C}$ материалов в процессах алюмотермического и карботермического восстановления, исследование структурных особенностей получаемых электродов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Синтез дисперсных образцов C12A7/C12A7:e⁻

2.1.1 Методика синтеза дисперсных C12A7 систем из гидроксидных предшественников

Суть использованного в работе метода заключается в формировании гидроксидных соединений кальция и алюминия в растворе, с дополнительным нагревом при необходимости. Формировать гидроксид кальция, как известно, можно в водном растворе, путём осаждения из растворимых солей в щелочной среде. Однако этот путь может приводить к появлению анионов в растворе, способных формировать структуру СДГ (CO_3^{2-} , NO_3^-) или же способствовать формированию хлормайнита при последующем нагреве гидроксидов в присутствии хлорид-ионов. Помимо этого, гидроксид кальция обладает слишком большой растворимостью по сравнению с гидроксидом алюминия, что обеспечивает неравномерное осаждение из растворов. Альтернативным способом получения гидроксида кальция может быть добавление в водный раствор металлического кальция или его оксида. Нами был выбран последний вариант, как наиболее простой в исполнении. Как было выяснено в ходе экспериментов, свежепрокаленный при 900°C CaO практически не содержит примесей карбонатов, в связи с чем, он использовался нами в ходе синтезов. Исходный Al(OH) помещали в воду при перемешивании, после чего к полученной суспензии добавляли свежеприготовленный CaO, полученный путём разложения CaCO_3 . Его добавление приводило к существенному помутнению раствора, которым характеризуется образование гидроксида кальция, после чего, полученную суспензию гидроксидов перемешивали в течении 1-2 часа, затем высушивали либо при комнатной температуре (25°C), либо при небольшом нагреве в сушильном шкафу ($110\text{--}250^\circ\text{C}$), в течении 6 часов. Схема синтеза показана на рисунке 2.1:

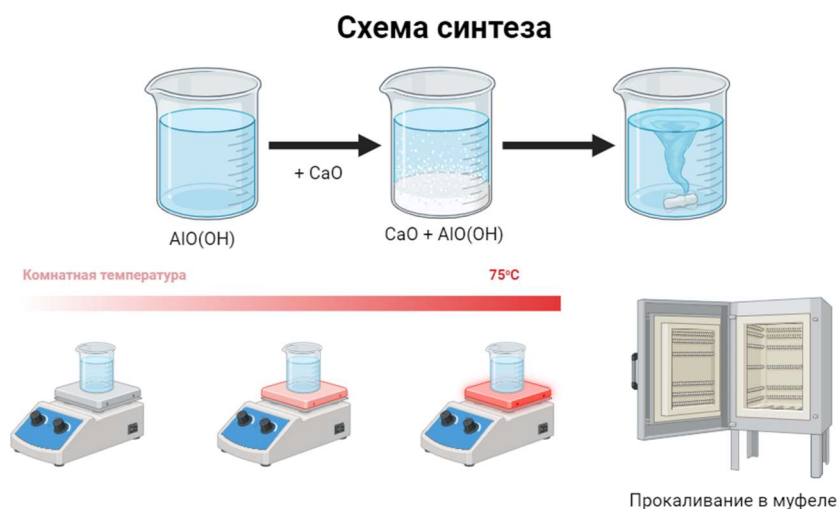


Рисунок 2.1 – Схема синтеза образцов алюминатов кальция из гидроксидных предшественников

Для получения майенита образцы гидроксидных прекурсоров прокаливали в муфельной печи (точность определения температуры $\pm 2^\circ\text{C}$), при различных температурах (далее будут обозначаться как C12A7-T) и в различных газовых средах (инертная среда - аргон и кислородсодержащая – воздух). Нагрев образцов осуществлялся в течении 6 часов, после чего образец выдерживали ещё 6 часов при заданной температуре и охлаждали.

2.1.2 Методика синтеза нанодисперсных C12A7 систем посредством лазерного испарения

Получение наночастиц C12A7 методом лазерного испарения проводилось в установке, описанной ранее в работе [202]. Схема устройства данной установки показана на рисунке 2.2. В качестве исходной керамики брался образец керамики C12A7, полученный из гидроксидов. Процесс осуществлялся путём фокусировки на мишени непрерывного лазерного CO₂-излучения в пятно диаметром 0,4-0,5 мм, в котором образовывалась зона кипения. Также вокруг пятна формировалась зона расплава диаметром 2-3 мм. Используемый лазер излучал на длине волны 10,6 мкм, мощность генерации излучения составляла 100 Вт на одной поперечной моде TEM₀₀, диаметр пучка на выходе – 8 мм, расходимость в дальней зоне – 3 мрад. Для равномерного испарения осуществлялось перемещение мишени относительно лазерного пучка. Охлаждение и конденсация паров оксидов и их радикалов происходили в потоке буферного газа Ar высокой чистоты (99,998%) или He (99,99%), поступающего совместно с лазерным излучением. Осаждение наночастиц происходило по всему испарительному тракту по направлению распространения газопылевого потока. При этом, камера спроектирована таким образом, что большая часть наночастиц осаждалась на фильтре (более 50%). Большинство экспериментов по испарению проводились при характерном давлении 10 кПа (0,1 атм). Для получения наноразмерных порошков с различным средним размером наночастиц давление в камере варьировалось в диапазоне от 3,4 кПа (0,034 атм) до 91,2 кПа (0,9 атм). Для сохранения узкого распределения получаемых наночастиц по размерам давление в камере поддерживалось постоянным на протяжении всего синтеза.

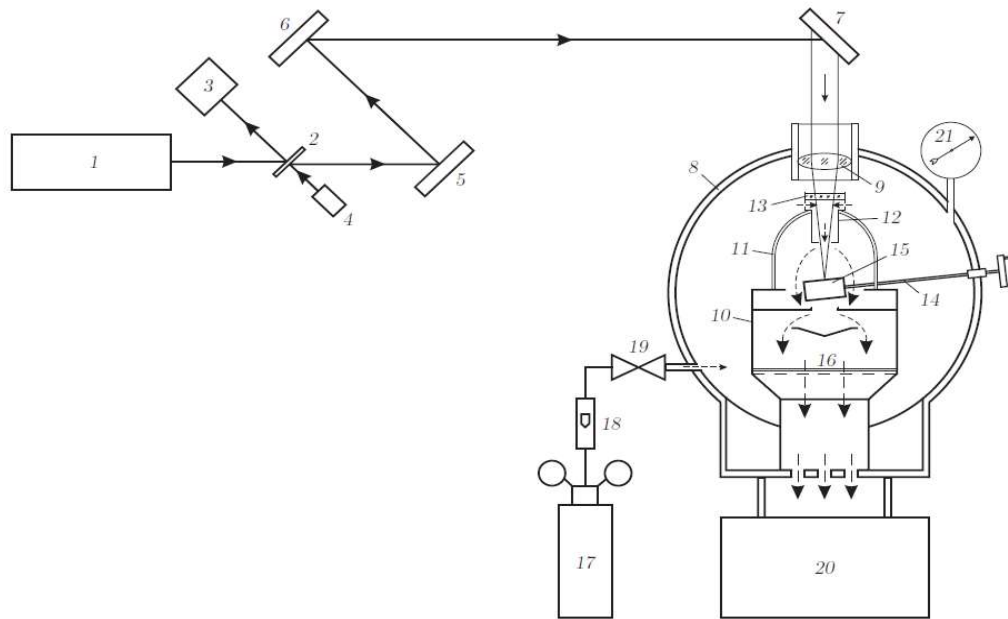


Рисунок 2.2 – Схема установки для синтеза наночастиц методом лазерного испарения, где:
 1 – непрерывный CO_2 -лазер; 2 – делительная пластина; 3 – калориметр; 4 – трассирующий полупроводниковый лазер; 5-7 – зеркала оптической трассы; 8 – вакуумная камера; 9 – объектив; 10 – испарительная камера; 11 – кварцевый колпак; 12 – сопловая насадка; 13 – защитная пластинка (KCl); 14 – штوك для крепления и сканирования мишени; 15 – мишень; 16 – фильтр для сбора наночастиц; 17 – баллон с газом; 18 – ротаметр; 19 – вентиль; 20 – система прокачки газа; 21 – вакуумметр. Сплошные стрелки – направление распространения излучения лазера, штриховые – направление движения потока газа.

2.1.3 Методика синтеза C12A7@C «core-shell» структур и получение из них электрида посредством карботермического восстановления

Методика получения «core-shell» структур и их карботермического восстановления проводилась в соответствии с ранее опубликованными работами [194, 196]. Саму схему получения материала в углеродном «нанореакторе», для удобства в обозначениях, можно представить в виде краткой аббревиатуры C12A7-T1-@C-T2 , где T1 – температура получения исходного алюмокальциевого материала, @C – нанесение углеродной оболочки (ключевыми параметрами здесь являются весовая концентрация углерода, а также метод его нанесения), а T2 – температура пост-обработки получаемого материала в аргоне. В качестве методов нанесения углерода использовались осаждение путём разложения расплава поливинилового спирта (ПВС), а также химическое осаждение из газовой фазы (CVD). Для осаждения углерода из расплава, полученный ранее порошок C12A7-T1 смешивали с ПВС в различных соотношениях (9:1, 4:1, 7:3 и 1:1), с последующей прокалкой в атмосфере аргона при заданной температуре. Для нанесения углеродной оболочки из газовой фазы порошок C12A7 помещали в кварцевый

реактор, затем через реактор продували газовую смесь с углеродсодержащим прекурсором. В качестве прекурсора нами был выбран этилен. В реактор подавалась смесь с содержанием 10 %_{об} этилена в аргоне при 700°C в течении 6 часов. Содержание нанесенного углерода по итогу синтеза составляло 30%_{вес} и регулировалось длительностью процесса нанесения. Высокотемпературную обработку (карботермическое восстановление) образцов проводили в специальной корундовой ампуле при задаваемой температуре T₂. Навеску полученного на предыдущем этапе материала (0,5-1 г) помещали в графитовый тигель, который вставляли в ампулу, продутую аргонem. Закрытая ампула размещалась внутри высокотемпературной трубчатой печи, изготовленной с использованием нагревательного элемента Starbar из карбида кремния и возможностью нагрева системы до 1500°C. Изображение схемы высокотемпературной печи, а также фотография корундовой ампулы представлены на рисунке 2.3. Точность поддержания температуры составляла $\pm 2^\circ\text{C}$. Скорость изменения температуры составляла 4°C/мин. Образец выдерживался при выбранной заранее температуре в течение 6 ч.

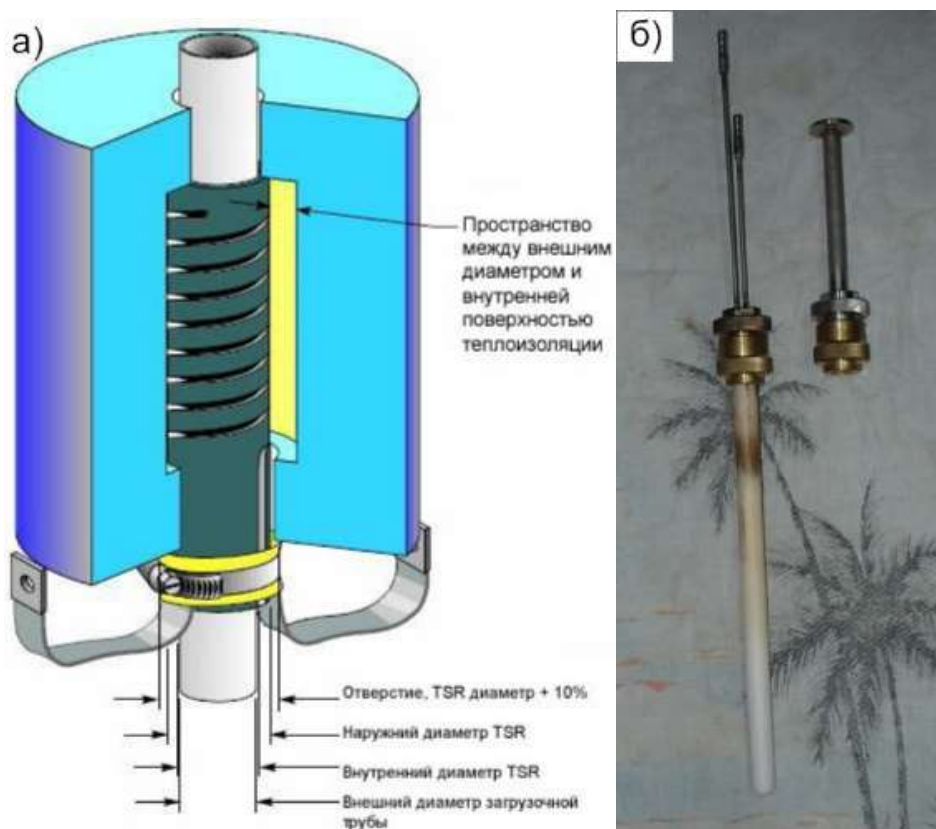


Рисунок 2.3 – Схема высокотемпературной печи с регулируемой газовой атмосферой (а) и фотография корундовой ампулы (б) для прокаливания образцов

2.1.4 Методика синтеза электрода C12A7:e^- методом алюмотермического восстановления

Для алюмотермического синтеза использовался C12A7 , синтезированный из гидроксидов при 500°C . В ходе исследований нами была проведена серия экспериментов по синтезу, в которых варьировалась концентрация добавляемого алюминия и температура прокалики в атмосфере аргона. Полученный майенит смешивался с мелкодисперсным порошком металлического алюминия в требуемом процентном соотношении (10, 20 и 50%_{вес}), после чего прокаливался в потоке аргона в корундовой ампуле (рисунок 2.3б). Один из образцов прокаливался на воздухе, для сравнения влияния атмосферы. Полученные образцы в дальнейшем обозначались как СА-Т-Х, где Т – температура прокалики, а Х – количество добавленного алюминия в процентах по массе. Нагрев образцов во всех случаях проводился со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ с последующей выдержкой при температуре Т в течение 6 часов.

2.2 Рентгеновская порошковая дифракция

Теоретические основы метода рентгеновской порошковой дифракции. Дифракционные методы исследований основаны на упругом рассеянии излучения или потока частиц, при этом дифракционная картина рассеяния обусловлена волновыми свойствами излучения и частиц. Для рентгеновской дифракции обычно используется характеристическое излучение, вырабатываемое анодом рентгеновской трубки. Формируемый тип пучка излучения называется при этом первичным.

Когда первичное рентгеновское излучение, генерируемое лабораторным источником, попадает на электронную плотность атомов исследуемого вещества, часть его претерпевает упругое рассеяние, с сохранением изначальной энергии кванта и длины волны. В последнем случае наблюдаются электромагнитные колебания возбуждаемых электронов, которые, в свою очередь, формируют вторичное или дифрагированное рентгеновское излучение. Закономерности упругого рассеяния рентгеновского излучения очень схожи с оптической дифракцией, в честь которой и было названо данное явление. В том случае, когда волны рассеиваются и отражаются в противоположных фазах, их интерференция приводит к размытию и исчезновению интенсивности сигнала от них, однако когда волны продифрагировавшего излучения идут «в одной фазе», это приводит к усилению сигнала и появлению характерных детектируемых пиков (максимумов) отражения рентгеновского излучения [203].

Вкратце, условие возникновения дифракционного максимума звучит так: разность хода лучей должна быть равна целому числу длин волн. Данное условие определяется хорошо известным уравнением Вульфа-Брэгга [203] для рентгеновской дифракции (2.1):

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

где d – расстояние между кристаллографическими плоскостями, θ – угол падения первичного пучка излучения, при котором наблюдается дифракция (фактически, положение дифракционного максимума), λ – длина волны излучения, n – целое число длин волн. Уравнение Вульфа-Брэгга, в свою очередь, является упрощённой интерпретацией более общей системы уравнений Лауэ, затрагивающей индексы кристаллографических плоскостей в трёхмерном пространстве [203]. Его также можно вывести путём нехитрых геометрических построений, как на рисунке 2.4:

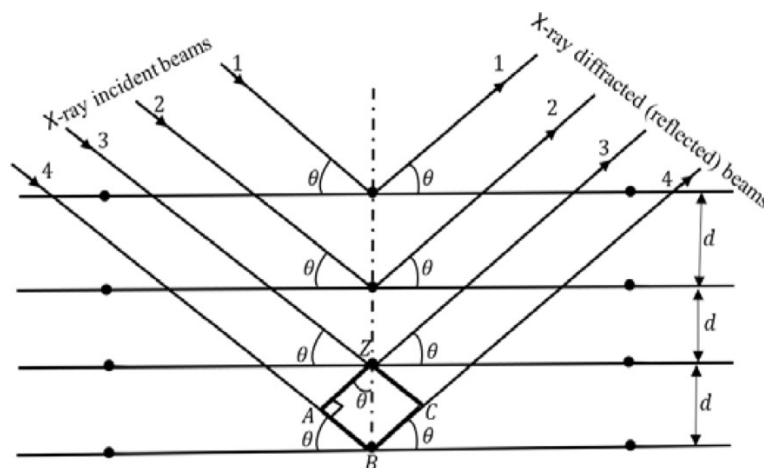


Рисунок 2.4 – Геометрический вывод уравнения Вульфа-Брэгга [203]

Для описания кристаллической структуры используются пространственные группы симметрии, описывающие геометрию выбираемой элементарной ячейки структуры [203]. При описании решётки кристалла один из её узлов выбирают за начало координат. Все узлы решётки нумеруются по порядку вдоль координатных осей. В любой решётке можно провести множество серий узловых сеток различной ориентации. Каждая серия характеризуется своим наклоном к координатным осям и своим межплоскостным расстоянием. Наклон серии передаётся посредством так называемых индексов Миллера (hkl) – число частей, на которые разбиваются рёбра элементарной ячейки. Межплоскостное расстояние d_{hkl} или d зависит как от индексов, так и от параметров решётки. В упрощённом варианте для кубической ячейки, обладающей наивысшей симметрией ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), эта зависимость может быть выражена формулой (2.2):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2.2)$$

где a – параметр элементарной ячейки; h, k, l – индексы Миллера; d – межплоскостное расстояние.

Характер наблюдаемых отражений (положение и интенсивность) полностью определяются структурой исследуемого кристалла. Формула структурной амплитуды F_{hkl} – одна из основных формул в рентгеноструктурном анализе, определяющая интенсивность дифракционных максимумов – может быть записана следующим образом (2.3):

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.3)$$

где f_j – рассеивающая способность атома; x, y, z – координаты атома; h, k, l – индексы Миллера.

Особенностью рентгеновской дифракции поликристаллов является то, что первичное излучение попадает не на один, а на множество маленьких кристаллов, хаотично расположенных в пространстве. Лауэграммы от такой системы кристаллов сливаются в дифракционные конусы, образуя так называемые дебаеграммы. Условие формирования подобных дифракционных картин было сформулировано ранее Дебаем и Шеррером [204] и определяется количеством кристаллов в анализируемом соединении. Чем больше количество кристаллов в анализируемом соединении, тем точнее получаемые дифракционные картины от порошка, поскольку распределение кристаллитов по ориентациям при этом близко к случайному и не обладает преимущественной их ориентировкой в пространстве, что позволяет исключать эффект текстурирования образца.

Оборудование для исследований. Основные исследования методом порошковой рентгеновской дифракции осуществлялись на приборе ARL X'tra («ThermoElectron», Швейцария). На рисунке 2.5 продемонстрирована упрощённая рентгенооптическая схема подобного прибора [205], который оснащён: рентгеновской трубкой с линейным фокусом (1), сцинтилляционным точечным детектором (8), юстируемым столиком с образцом (5) и стандартным набором рентгеновской оптики: щель расходимости на первичном пучке (2), приёмная щель на дифрагированном (7), а также рассеивающие щели (4, 9) и коллиматоры Соллера (3, 6) на первичном и вторичном пучках. Прибор также оснащён никелевым фильтром на рентгеновской трубке, позволяющим отсеивать и получать на выходе Cu-K α характеристическое излучение.

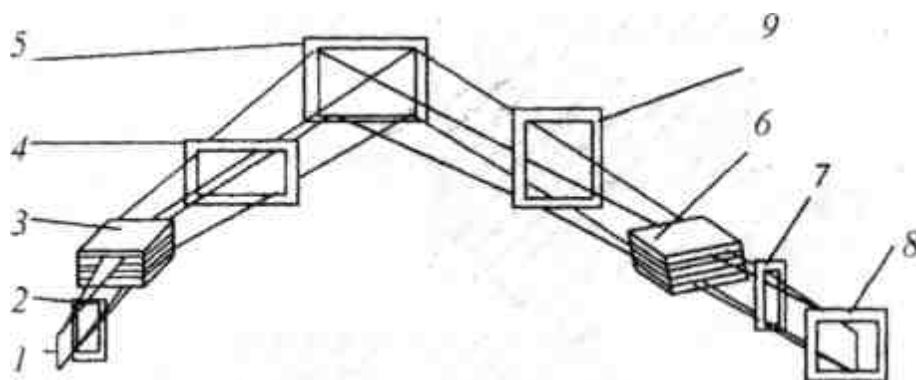


Рисунок 2.5 – Схема использованной рентгеновской оптики дифрактометра: 1 – рентгеновская трубка с линейным фокусом; 2 – щель расходимости первичного пучка; 3 – щели (коллиматор)

Соллера на первичном пучке; 4 – рассеивающая щель первичного пучка; 5 – держатель с образцом; 6 – щель Соллера на вторичном пучке излучения; 7 – приёмная щель;

8 – сцинтилляционный точечный детектор; 9 – антирассеивающая щель на дифрагированном пучке [205]

В качестве источника рентгеновского излучения использовалась рентгеновская трубка с длиной волны характеристического излучения меди $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. Съёмка образцов была выполнена с использованием симметричной геометрии по Брэггу-Брентано на отражение, при которой угол падения первичного пучка равен углу отражения дифрагированного. Суммарный регистрируемый угол при этом записывается как 2θ . Большинство измерений было выполнено в диапазоне углов $2\theta = 15-85^\circ$, для наглядности большинство дифрактограмм представлено в диапазоне $15-50^\circ$. Величина шага в ходе съёмки составляла $0,02-0,05^\circ$, а время накопления – 3-5 с в каждой точке. Фотография прибора ARL X'tra представлена на рисунке 2.6а.



Рисунок 2.6 – Фотографии рентгеновских порошковых дифрактометров ARL X'tra (а) и Bruker D8 Advance (б)

In situ исследования образцов осуществлялись на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance («Bruker», Германия) (рисунок 2.6б). Исследование проводилось путём нагрева образцов в воздушной атмосфере и, в некоторых случаях, в среде гелия, с использованием высокотемпературной камеры Anton Paar, позволяющей обеспечивать температуру нагрева образца до 900°C . Скорость нагрева составляла $12^\circ\text{C}/\text{мин}$, дифрактограммы записывались с шагом по температуре 100°C , время выдержки при каждой температуре составляло ~ 1 ч. Условия регистрации дифрактограмм во всех случаях – медное излучение Cu-K α с длиной волны $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, время накопления 3 с, шаг $0,05^\circ$. Часть экспериментов in situ

была выполнена с использованием синхротронного излучения в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения в Институте Ядерной Физики им. Г.И. Будкера на накопительном кольце ВЭПП-3: длина волны составляла $\lambda = 0,172$ нм, шаг $0,02^\circ$, время экспозиции 1 мин.

Рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошковых образцов выполнялся по положениям 2θ отдельных пиков, путём расчётов по ним значений межплоскостных расстояний, согласно уравнению Вульфа-Брэгга, и сравнением их с имеющимися данными из структурной базы данных. Фазовый анализ проводился с помощью программного обеспечения CSM "Search-Match", позволяющего проводить сравнение межплоскостных расстояний в автоматическом режиме, на основе штрих-рентгенограмм, извлекаемых с экспериментального дифракционного профиля. В качестве справочной картотеки использовалась база данных PDF-2, составленная Международным комитетом по дифракционным данным JCPDS (ныне ICDD).

Анализ структурных параметров фаз по отдельным пикам. Расчет и уточнение предварительных параметров элементарной ячейки проводились по положению отдельных пиков методом наименьших квадратов с использованием программного пакета POLYCRYSTAL [206]. Для уточнения величины погрешности обычно использовался набор из 3-4 пиков, во избежании излишнего «переуточнения» параметров. Также производилась оценка величин ОКР в различных направлениях. Под областью когерентного рассеяния (ОКР) понимается минимальный размер частицы вещества, имеющей правильное кристаллическое строение, на которой рентгеновские лучи рассеиваются когерентно, то есть с постоянной разностью фаз. Известно, что ширина максимумов интерференционной функции Лауэ в обратном пространстве (то есть, ширина пиков на дифрактограмме) обратно пропорциональна количеству рассеивающих центров (атомов, плоскостей) вдоль данного направления. Ширина дифракционного максимума FWHM определяется на половине его высоты, интегральная ширина $\beta(2\theta)$, определяется по формуле (2.4):

$$\beta(2\theta) = \frac{\int f(x) dx}{f(x)_{\max}} \quad (2.4)$$

где $f(x)_{\max}$ – значение максимальной интенсивности.

Получаемая величина уширения β может быть использовано для определения размеров ОКР по формуле (2.5), в направлении, перпендикулярном отражающей плоскости с индексами hkl [205]:

$$D_{hkl} = \frac{n\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.5)$$

где D – размер ОКР (Å); λ – длина волны излучения (Å); θ – угол дифракционного рассеяния (радиан); n – коэффициент, учитывающий форму частиц (~ 1); β – уширение линии на дифрактограмме (радиан).

Значительный вклад в уширение пиков может вноситься самим прибором. В таком случае величину инструментального уширения удобно определять по эталонному образцу (в нашем случае использовался корунд NIST-1976a). Исходя из полученных контрольных значений полуширины пиков, может быть построена следующая полиномиальная зависимость (2.6):

$$H_k^2 = U \lg^2 \theta_k + V \lg \theta_k + W \quad (2.6)$$

Полученные коэффициенты U , V и W (в литературе известные также как коэффициенты Каглиотти), в дальнейшем, использовались для определения инструментального уширения H_k при определённом значении угла 2θ . Как следствие, учёт инструментального уширения, в дальнейшем, позволил получить более точные величины ОКР.

Полнопрофильный анализ методом Ритвельда. Метод Ритвельда — методика обработки экспериментальных данных, разработанная и опубликованная в 1969 году [207, 208] Хьюго Ритвельдом для характеристики кристаллических материалов методом порошковой рентгеновской дифракции. Он использует метод наименьших квадратов для уточнения и приближения теоретической линии всего профиля дифрактограммы к её экспериментальному профилю. Формула Ритвельда вначале использовалась для уточнения положений (x , y , z) атомов в элементарной ячейке фазы — этот метод известен как уточнение структуры кристалла с помощью нелинейного метода наименьших квадратов. С его помощью получают теоретический профиль линии, который совпадает с измеренным профилем. Вместе с уточнением структуры кристаллов концепция метода Ритвельда была расширена и на другие виды дифракционного анализа, такие как количественный фазовый анализ, анализ микроструктуры и пр.. Основным принципом метода уточнения по Ритвельду состоит в минимизации функции M (2.7), которая характеризует разницу между расчетным профилем y^B и экспериментальными данными y^E :

$$M = \sum_{i=0}^n W_i \left\{ y_i^E - \frac{1}{c} y_i^B \right\}^2 \quad (2.7)$$

где W_i — статистический вес; c — общий масштабный фактор (2.8):

$$y^B = c y^E \quad (2.8)$$

Дифрактограмма поликристаллического вещества (рентгеновского, нейтронного излучения) рассматривается как математическая функция зависимости интенсивности пиков дифракции от угла дифракции, которая в свою очередь зависит от параметров кристаллической

структуры и параметров прибора. Интенсивность дифрагированного излучения может зависеть от многих факторов (атомный фактор, координаты атомов, тепловые факторы), более подробные выкладки которых приведены в других работах [207, 208]. Упрощенно, интенсивность дифракционного отражения кристаллической фазы можно описать в виде (2.9):

$$I_{hkl} = K \cdot p_{hkl} L(\theta) \cdot P(\theta) \cdot A(\theta) \cdot T(hkl) \cdot E(hkl) \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (2.9)$$

где K – шкальный фактор, p_{hkl} – фактор повторяемости, $L(\theta)$ – фактор Лоренца, $P(\theta)$ – фактор поляризации, $A(\theta)$ – фактор поглощения, $T(hkl)$ – фактор преимущественной ориентировки (текстуры), $E(hkl)$ – экстинкционный фактор, $|F_{hkl}|$ – структурный фактор (структурная амплитуда). Исходя из этого с помощью метода наименьших квадратов проводится уточнение инструментальных параметров и кристаллической структуры (или структур в образце, содержащем более чем одну фазу), достигая при этом наилучшей подгонки теоретически рассчитанного профиля дифрактограммы к экспериментально полученному профилю и наименьшего значения факторов различия. В частности, соотношение кристаллических фаз в образце может быть получено путём соотнесения шкалирующих множителей S каждой из фаз, получаемых по результатам уточнения (2.10):

$$W_\alpha = \frac{S_\alpha}{\sum_{k=1}^n S_k} \quad (2.10)$$

Отправная точка процесса уточнения — загрузка профилей фаз, в кристаллохимическом отношении идентичных тем, которые обнаружены в пробе. После этого следует ручная настройка параметров (интенсивностей на отдельных участках, фона и др.). Затем уточняют суммарные интенсивность и фон, а также положение, форму и структуру пиков. После этого оценивают достоверность проведённого уточнения и правильность выбранной модели. Для описания точности соответствия модели экспериментальным данным вводятся так называемые R-факторы:

- профильный R_p (2.11):

$$R_p = \frac{\sum |y_i^a - y_i^b|}{\sum y_i^a} \quad (2.11)$$

- взвешенный профильный R_{wp} (2.12), должен стремиться к 0:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i |y_i^a - y_i^b|^2}{\sum w_i (y_i^b)^2}} \quad (2.12)$$

где w_i – весовой множитель, обычно равный $1/\sigma_i$ (σ_i – стандартное отклонение при измерении интенсивности в i -й точке).

- Брэгговский R_B (2.13), должен стремиться к 0:

$$R_B = \frac{\sum |I_a - I_b|}{\sum I_a} \quad (2.13)$$

- Ожидаемый R_I (2.14):

$$R_l = \sqrt{\frac{(N-P)}{\sum w_i (y_i^p)^2}} \quad (2.14)$$

где N и P – число экспериментально измеренных точек и число уточняемых параметров соответственно.

Также используется понятие пригодности описания GOF (2.15), величина которой должна стремиться к 1:

$$GOF = \sqrt{\frac{\sum w_i |y_i^p - y_i^b|^2}{(N-P)}} = \left(\frac{R_{wp}}{R_l}\right)^2 \quad (2.15)$$

Общая схема анализа по методу Ритвельда достаточно хорошо известна и может быть представлена визуально ниже, на рисунке 2.7. В целом, сам метод может обладать достаточно высокой степени точности, при корректно выбранной структурно-фазовой модели [209].

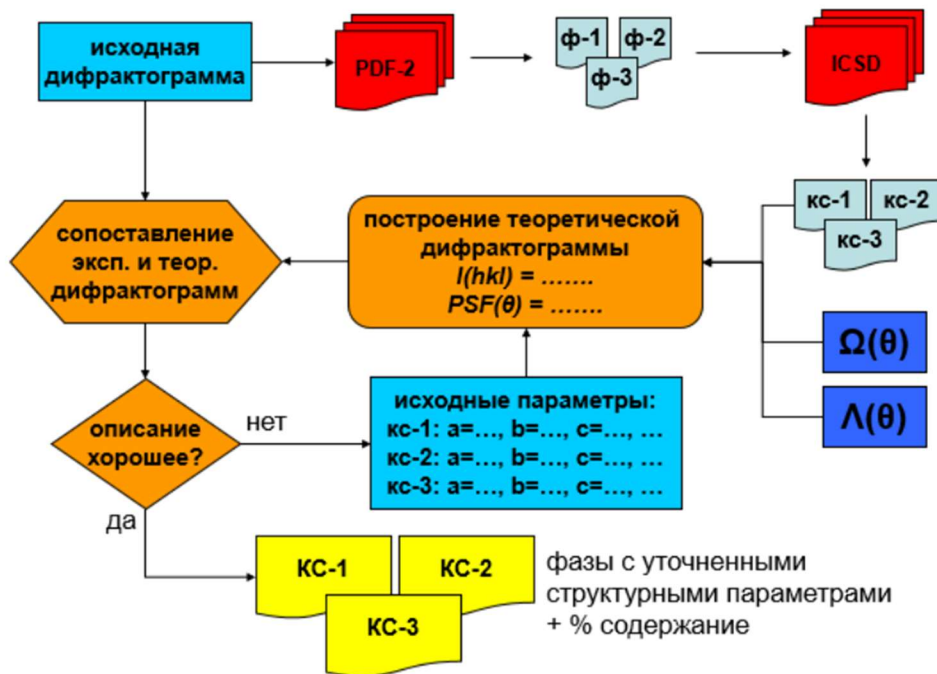


Рисунок 2.7 – Схема анализа по методу Ритвельда (Ф – фаза, КС – кристаллическая структура (фаза с известными кристаллогеометрическими параметрами), PDF – база эталонных дифрактограмм, ICSD – база кристаллических структур) [209]

В настоящее время существует большое количество программ, позволяющих проводить анализ полного профиля дифрактограмм (Jana, X'pert, TOPAS, XND, GSAS и др.). В данной работе для анализа по методу Ритвельда использовалась программа GSAS-2 [210].

2.3 Методы электронной микроскопии

Электронная микроскопия — это метод исследования микроструктуры материалов с помощью электронного пучка вместо светового, что позволяет достигать значительно более высокого увеличения и разрешения, чем у оптических микроскопов. Существует два основных типа: трансмиссионная или просвечивающая (ПЭМ), которая визуализирует внутреннюю структуру объекта, и растровая или сканирующая (СЭМ), которая создает изображение поверхности с высокой глубиной резкости. В случае сканирующей микроскопии электроны зонда (пучка) взаимодействуют с материалом образца и генерируют различные типы сигналов: вторичные электроны, обратноотраженные электроны, Оже-электроны, рентгеновское излучение, световое излучение (катодоллюминесценция) и т. д. Эти сигналы являются носителями информации о топографии и материале образца. В случае просвечивающей микроскопии электронный пучок проникает через образец, при этом неоднородное поглощение электронов разными участками образца дает двумерную картину распределения плотности прошедшего электронного потока, характеризующуюся чёрно-белым контрастом формируемого изображения в зависимости от толщины материала. Прошедшие через образец электроны фокусируются на регистрирующей поверхности магнитными электронными линзами, давая изображение в увеличенном размере [211]. Дополнительные методики электронной микроскопии, в частности, использование энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС или EDX) позволяет проанализировать химический состав наблюдаемых частиц материала, а дополнительная обработка цифровых изображений с использованием алгоритма быстрого преобразования Фурье (FFT) позволяет моделировать дифракцию электронов и подтверждать кристаллическую структуру исследуемых материалов.

СЭМ-исследование морфологии нанопорошка проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6460 (JEOL, Токио, Япония) при ускоряющем напряжении 5 кВ и при увеличениях от 1000× до 100 000×.

Исследование микроструктуры методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) проводилось с использованием электронного микроскопа ThemisZ (Thermo Fisher Scientific, Уолтем, Массачусетс, США) с ускоряющим напряжением 200 кВ и максимальным разрешением 0,07 нм. Изображения регистрировались с помощью CCD-матрицы Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, Уолтем, Массачусетс, США). Прибор оснащен энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) SuperX (Thermo Fisher Scientific, Уолтем, Массачусетс, США) с полупроводниковым Si-детектором с энергетическим разрешением 128 эВ.

2.4 Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света

Рамановская спектроскопия или спектроскопия комбинационного рассеяния — спектроскопический метод исследования, используемый для определения колебательных мод молекул и вибрационных мод в твёрдых телах, который также служит для определения вращательных и других низкочастотных мод систем. Рамановская спектроскопия основана на неупругом рассеянии фотонов, известном как комбинационное рассеяние. В современных спектрометрах используется источник монохроматического света, обычно от лазера в видимом, ближнем инфракрасном или ближнем ультрафиолетовом диапазоне. Лазерный свет взаимодействует с колебаниями атомов в молекулах, фононами или другими возбуждениями в системе, в результате чего энергия лазерных фотонов смещается в область высоких или низких значений. Сдвиг энергии даёт информацию о колебательных модах в системе [212].

Рамановские исследования образцов проводились на рамановском спектрометре T64000 (Horiba Jobin Yvon, Chilly Mazarin, Франция). Источником излучения служил аргоновый лазер GFL-515-0200-FS (Inversiya-Fiber, Новосибирск, Россия). Длина волны зеленой линии накачки рамановского лазера составляла 514,5 нм. Спектры регистрировались с помощью микрорамановской приставки на базе встроенного оптического микроскопа BX41 (Olympus, Япония). Использовалась короткофокусная линза с увеличением $\times 50$. При регистрации спектров мощность лазера составляла 100 мВт (но до образца доходил ~ 1 мВт), а размер пятна лазера на образце ~ 10 мкм, поэтому заметного влияния локального нагрева образцов не наблюдалось. Рамановские спектры монокристаллического кремния регистрировались в тех же условиях, а локальный нагрев не превышал 20-25°C. Поскольку образец визуально не изменил своего вида, вклад нагрева следует считать незначительным в измерениях Рамана. Спектры регистрировались в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре в диапазоне 100-4000 см^{-1} .

2.5 Термогравиметрический метод анализа

Термогравиметрия - метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры в условиях программированного изменения температуры среды. Экспериментально получаемая кривая зависимости изменения массы от температуры (называемая термогравиметрической кривой или термограммой) позволяет судить о термостабильности и составе образца в начальном состоянии, о термостабильности и составе веществ, образующихся на промежуточных стадиях процесса и о составе остатка, если таковой имеется. Этот метод эффективен в том случае, когда образец выделяет летучие вещества в результате различных физических и химических процессов.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на установке синхронного термического анализа Netzsch STA-409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Исследования проводили в диапазоне температур 50-1000°C со скоростью нагрева 5°C/мин в искусственной воздушной атмосфере (смесь 20% O₂ + 80% N₂) со скоростью подачи 30 мл/мин. Анализ проводили в корундовых тиглях с использованием образцов массой 70 мг. Инструментальная точность составила ± 0,05%.

2.6 Газовая адсорбция для исследования поверхности и пористой структуры

Текстурные характеристики образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота на приборе Sync 200 (3P Instruments, Одельцхаузен, Германия). Перед анализом образцы дегазировали в динамическом вакууме при температурах, не превышающих температуру прокалики каждого образца (300°C для образцов, прокаленных при 300-900°C, и 200°C для прокаленных при 200°C). Изотермы адсорбции/десорбции азота снимали при 77 К. Удельную площадь поверхности рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [213]. Общий удельный объем пор определяли по объему азота, адсорбированному при относительном давлении $p/p_0 = 0,99$. Для оценки распределения пор по размерам использовали метод Барретта–Джойнера–Халенды (БДХ) [213].

2.7 Методы спектроскопии электронно-парамагнитного резонанса

Спектроскопия ЭПР — это метод, используемый для изучения систем с неспаренными электронами, таких как свободные радикалы, ионы переходных металлов и дефекты кристаллов. Он позволяет получать информацию о структуре, динамике и окружении этих парамагнитных центров путем наблюдения за их поведением при воздействии магнитного поля и микроволнового излучения. Метод ЭПР даёт уникальную информацию о парамагнитных центрах [214]. Он однозначно различает примесные ионы, изоморфно входящие в решётку от микровключений. Важно, что метод позволяет определить концентрацию парамагнитных центров в областях кристалла с разной структурой. Спектр ЭПР это не только характеристика иона в кристалле, но и самого кристалла, особенностей распределения электронной плотности, кристаллического поля и пр.. Парамагнитный центр является своеобразным зондом, дающим спектроскопические и структурные характеристики своего микроокружения. Поскольку в рамках данной работы исследуемые электроиды обладают парамагнитными «F⁺-like» центрами в своём строении, метод ЭПР-спектроскопии является одним из ключевых методов для их характеристики. Метод ЭПР в варианте спиновых зондов был использован для получения информации об активных (донорных и акцепторных) центрах на поверхности исследуемых

оксидных материалов, а также для непосредственного детектирования объемных парамагнитных центров, возникающих в процессах формирования состояния электрида.

Спектры ЭПР регистрировались при комнатной температуре с использованием спектрометра ERS-221 (Центр научного приборостроения, Лейпциг, Германская Демократическая Республика), работающего в диапазоне X. Концентрации парамагнитных частиц определялись методом численного двойного интегрирования с компенсацией базовой линии. Для калибровки спектрометра перед исследованием использовался первичный стандарт для количественной ЭПР-спектроскопии — кристаллический порошок 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (ДФПГ).

Для определения концентрации электронодонорных центров на поверхности исследуемых систем в качестве спиновых зондов использовали анион-радикалы, возникающие в результате адсорбции акцепторных молекул 1,3,5-тринитробензола (ТНБ). В работе использовали $2 \cdot 10^{-2}$ М раствор ТНБ в толуоле. Для определения концентрации электроноакцепторных центров в качестве спиновых зондов использовали радикалы, возникающие при адсорбции антрацена ($4 \cdot 10^{-2}$ М раствора в толуоле). Перед адсорбцией проводили дегидратацию образцов на воздухе при 480°C в течение 20 часов, для удаления с поверхности воды, блокирующей активные центры на поверхности. Адсорбцию антрацена и ТНБ проводили сразу после быстрого охлаждения ампулы до комнатной температуры. Во всех случаях определяли предельную концентрацию зондовых радикалов, достигаемую после выдерживания образцов с адсорбированными молекулами-зондами при 80°C в течение 10 часов.

2.8 Исследование каталитических свойств систем на основе $\text{C12A7}/\text{C12A7:e}^-$

Методика приготовления образцов для каталитических испытаний. Для каталитических испытаний были подготовлены C12A7:e^- , $\text{C12A7:e}^-@\text{C}$ и $\text{Ru}/\text{C12A7:e}^-@\text{C}$ образцы. В качестве исходников были взяты дисперсные порошки электридов, полученных посредством карботермического восстановления в графитовом тигле (C12A7:e^-) и в углеродном покрытии ($\text{C12A7:e}^-@\text{C}$) при температурах порядка $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$. Образцы C12A7:e^- , полученные из гидроксидов, подвергались прокаливанию в выбранной газовой среде (аргон, воздух, водород) при температуре порядка 700°C , после чего проводили механическую активацию в шаровой мельнице, для получения носителей с поверхностью порядка $1\text{--}2 \text{ м}^2/\text{г}$. Поверхность дисперсных $\text{C12A7:e}^-@\text{C}$ носителей варьировалась в пределах $20\text{--}30 \text{ м}^2/\text{г}$. Для получения нанесённых $\text{Ru}/\text{C12A7:e}^-@\text{C}$ катализаторов нами использовались дисперсные порошки электридов $\text{C12A7:e}^-@\text{C}$. Для осаждения рутения в растворе использовался его предшественник в форме аммиачного комплекса, в количестве $4\%_{\text{в.с.}}$. После нанесения комплекса получаемый $\text{Ru}/\text{C12A7}@\text{C}$ материал восстанавливали в атмосфере водорода при 450°C в течении 3 ч.

Методика измерения каталитической активности образцов. Скорость каталитического разложения аммиака определяли в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Эксперимент проводили в присутствии катализатора (20 мг) при атмосферном давлении в стеклянном реакторе объемом 12 см³ в интервале температур от 400 до 500 °С, при скорости потока аммиака 20, 60 и 100 мл/мин. Контроль температуры осуществлялся с помощью термопары, помещенной в середину слоя катализатора. Продукты реакции идентифицировали с помощью хроматографа ЦВЕТ-500М (Россия), снабженного детектором по теплопроводности. Разделение компонентов реакционной смеси осуществляли на колонке Naeyesep C с водородом в качестве газа-носителя при температуре 70 °С.

2.9 Измерение вольтамперных характеристик электродной C12A7:e⁻ керамики

Перед исследованием электрофизических свойств на образцы (рисунок 2.8а,б) были нанесены никелевые контакты толщиной 200 нм методом магнетронного распыления. На одной из сторон при помощи специальной маски была сформирована квадратная сетка контактов площадью 0,49 мм² каждый (рисунок 2.8в,г). С обратной стороны нанесён сплошной слой контакта.

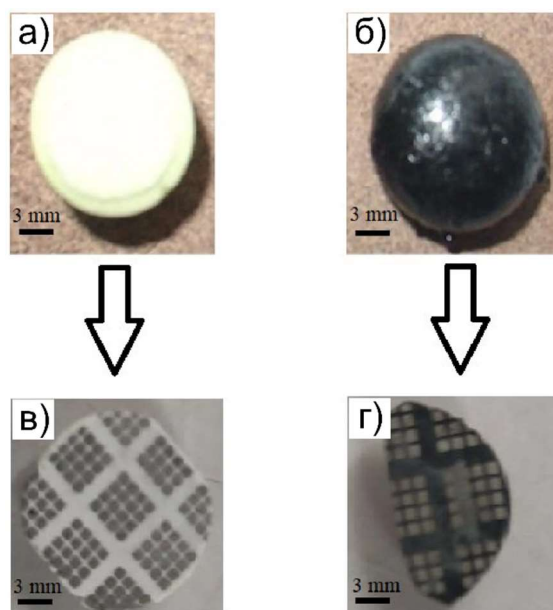


Рисунок 2.8 – Фотографии образцов майенита C12A7 и майенитного электрода C12A7:e⁻ до (а, б) и после (в, г) нанесения никелевых контактов

Первичные измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) полученных ячеек проводились при комнатной температуре в режиме постоянного тока с помощью двухканального источника-измерителя Agilent B2902A с подключенными к нему микропозиционерами с зондами (рисунок 2.9а,б).

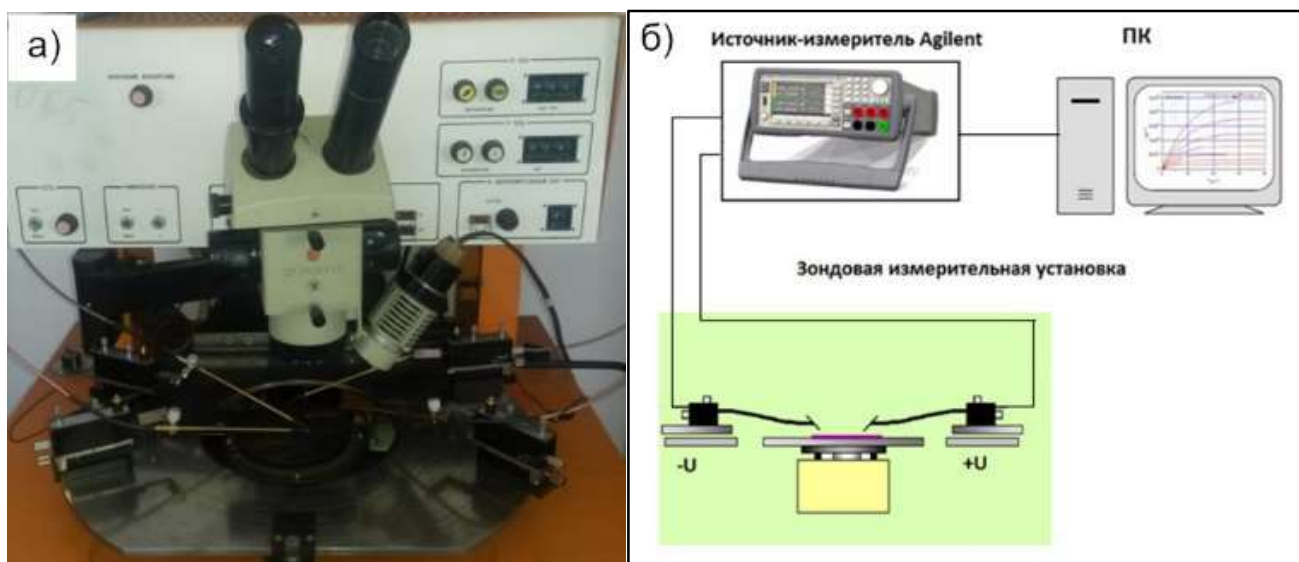


Рисунок 2.9 – Фотография (а) и блок-схема (б) прибора Agilent B2902A для измерения вольтамперных характеристик

Развертка по напряжению осуществлялась ступенчато с заданным шагом по времени, а измерения проводились в конце шага. Задание параметров измерений и считывание данных осуществлялось с помощью программы Agilent B2900A Quick I/V Measurement Software. Исследования электрофизических свойств при разных температурах (300-450 K) проводилось в ячейке Linkam LTS420E (Великобритания) с использованием электрометра Keythley 2400(США) и контроллера температуры Linkam T95 (Великобритания). Развертка по напряжению осуществлялась от 0 до 100 В. Скорость развертки по напряжению при измерении ВАХ варьировалась от 0,05 В/сек до 0,5 В/сек.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Синтез дисперсного C12A7 из гидроксидных предшественников

3.1.1 Синтез исходных Ca-Al гидроксидов и дисперсных C12A7 систем

Согласно литературным источникам, представленным, в том числе, в [154-159], группой Хосоно и ещё некоторым другим научным группам удавалось получить майенит из гидроксидных предшественников, причём в некоторых случаях удавалось получать сравнительно однофазные дисперсные системы. Данные, имеющиеся на данный момент, весьма неоднозначны, и не во всех случаях удавалось получить относительно однофазные (хотя бы исходя из данных по рентгеновской дифракции) C12A7 системы с высокой удельной поверхностью. Более того, сами гидроксидные предшественники зачастую были не строго определённого фазового состава, а приготавливались, в первую очередь, с акцентом на их дисперсность/размер частиц. Обычное смешивание простых гидроксидов кальция и алюминия на воздухе, очевидно, может приводить к появлению карбонатных примесей, типа карбоната кальция CaCO_3 или монокарбоксиалюмината кальция, относящегося к семейству слоистых двойных гидроксидов, появление которого как раз обуславливается наличием в системе анионов, внедряющихся в межслоевые пространства и стабилизирующие структуру. В связи с этим, нами была усовершенствована методика формирования исходных гидроксидных предшественников, в рамках которой Ca-Al гидроксиды формируются непосредственно в коллоидной суспензии частиц (за исключением AlOOH), за счёт температурно (до 75°C) активированных реакций между Ca^{2+} и Al^{3+} содержащими соединениями. Её детальное описание представлено в экспериментальной части.

Первоначальное исследование получаемых порошков гидроксидов после сушки показало, что фазовый состав формируемых гидроксидных предшественников может существенно отличаться, в зависимости как от стехиометрии, что было ожидаемо, так и от температурного фактора. В литературе ранее упоминалось, что на получение данных соединений могут оказывать влияние температура раствора/суспензии и pH среды, в которой происходит формирование гидроксидов [153]. В нашем случае, в среде всегда обеспечивается сильнощелочное значение pH (13-14) вследствие щелочного характера добавляемого CaO. При этом на фазообразование существенно влияют: а) температура водной суспензии, б) температура сушки получаемых гидроксидов. В первом случае, приготовление суспензий гидроксидов велось при двух различных температурных режимах: без нагрева (C12A7-ОН-25) и с дополнительным нагревом до 75°C (в ходе приготовления и сушки, C12A7-ОН-75). Согласно данным РФА (рисунок 3.1), полученные при различной температуре гидроксидные прекурсоры со стехиометрией,

соответствующей C12A7, действительно обладают различным фазовым составом. В случае нагрева, в системе наблюдаются преимущественно двойной гидроксид катоит $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ и бемит AlOOH [215], хотя в составе также могут присутствовать в примесном количестве гидроксиды $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и монокарбоксиалюминат кальция $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, причём последний относится к особому классу так называемых слоистых двойных гидроксидов. В случае же, когда нагрев смеси не производился (20-25°C), система представляла собой смесь фаз простых гидроксидов $\text{Ca}(\text{OH})_2$, AlOOH , и карбонатные примеси слоистого двойного гидроксида $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ и карбоната CaCO_3 , причём последняя фаза, судя по всему, формируется из гидроксида кальция, при его нахождении на воздухе. Схожий состав наблюдался при вариации стехиометрии в сторону соотношения $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C3A), за исключением того, что фаза AlOOH присутствует в существенно меньшем количестве при получении суспензии без нагрева или отсутствует вообще, в случае образования $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$. Достаточно естественно ожидать, что сдвиги в сторону обогащения кальцием или алюминием в системе вблизи области составов C12A7 (от C3A до CA) будут приводить к формированию систем с большим или меньшим количеством фазы AlOOH .

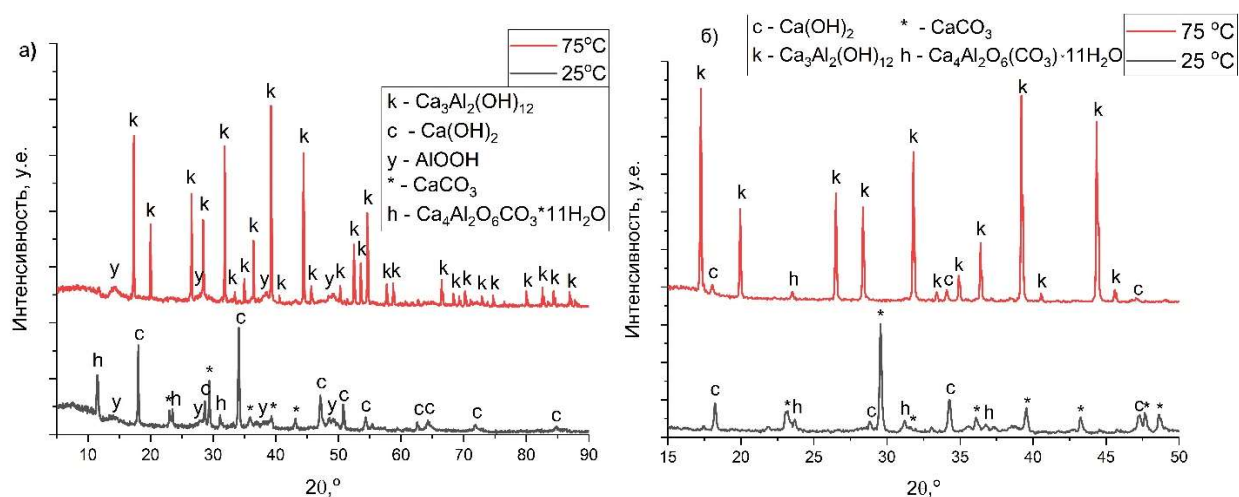


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы образцов Ca-Al гидроксидов со стехиометрией C12A7 (а) и C3A (б), показывающие влияние температуры раствора на фазовый состав

На рисунке 3.2 показаны дифрактограммы образцов, полученных без нагрева раствора, но высушенных при различных температурах: 25, 110 и 250°C. Как можно видеть по фазовому составу систем, нагрев суспензии в ходе стандартной процедуры сушки также способствует формированию смешанного гидроксида $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$. Однако дальнейшее увеличение температуры сушки до 250°C начинает приводить к появлению аморфного вещества с примесью мелкокристаллических соединений, среди которых достаточно трудно идентифицировать конкретные фазы. С другой стороны, данный предшественник C12A7 обладал потенциально наибольшей удельной площадью поверхности – порядка 45 м²/г, вследствие чего представлял

интерес для изучения дальнейших термических превращений. Детальный рентгенофазовый анализ показал, что образец гидроксидов со стехиометрией C12A7, высушенный при 250°C (C12A7-ОН-250), является достаточно сложной системой. Из-за сильного уширения и слияния пиков, судить о конечном фазовом составе трудно, однако исходя из набора пиков, можно предполагать, что образец является смесью гидроксидов типа $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и AlOOH , формируя, таким образом, промежуточное фазовое состояние между двумя предыдущими образцами.

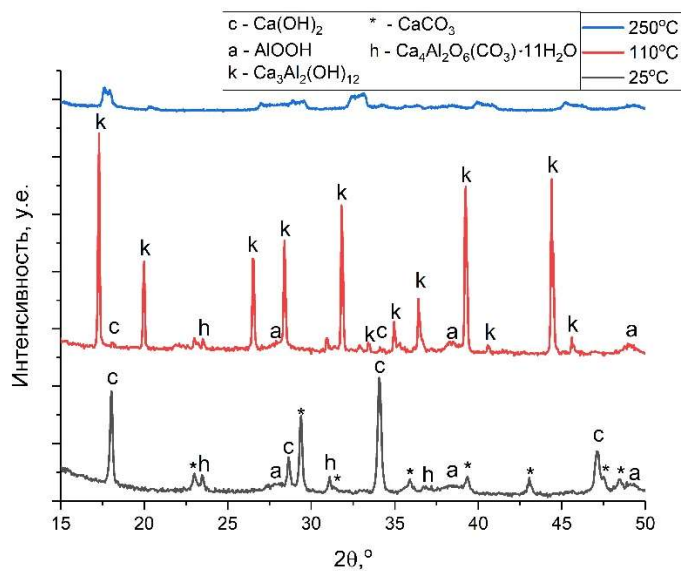


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы образцов Ca-Al гидроксидов, показывающие влияние температуры сушки на фазовый состав

Таким образом, с помощью новой методики, основанной на непосредственном формировании гидроксидных предшественников в водных суспензиях, для синтеза майенита оказалось возможным получение прекурсоров контролируемого фазового состава, посредством вариации стехиометрического соотношения Ca к Al и температуры их формирования.

Для непосредственного получения C12A7 гидроксидные предшественники прокаливались при различной температуре. В условиях термообработки в Ar и на воздухе при температурах 500-900°C (рисунок 3.3а), удавалось получить дисперсную фазу майенита $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C12A7, JCPDS № 9-413). Однако, материал является гетерофазным, из-за чего, в системах наблюдаются достаточно интенсивные пики CaO (JCPDS № 37-1497). Поскольку избыток кальция в системах не предусматривался исходной стехиометрией прекурсоров, скорее всего, в системе также имеется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, являющийся рентгеноаморфным. Рефлексы данной фазы расположены близко к пикам от CaO и майенита и перекрываются с ними, из-за чего идентифицировать их рентгеновской дифракцией весьма затруднительно. В таблице 3.1 представлены данные о фазовом составе и удельной поверхности систем, полученных в

диапазоне температур 500-900°C. Видно, что полученные материалы со стехиометрией C12A7 обладают достаточно большой величиной удельной поверхности (от 25 до 60 м²/г).

Таблица 3.1 – Фазовый состав, структурные параметры и удельная поверхность получаемых C12A7 материалов

Газовая среда	T, °C	Фазовый состав	Параметр ячейки C12A7 a, Å	Размер ОКР C12A7 D, нм	Удельная поверхность S, м ² /г
Воздух	500	C12A7 (76%) + CaO (24%)	12,047	49	63
	700	C12A7 (74%) + CaO (26%)	12,044	49	45
	900	C12A7 (75%) + CaO (25%)	12,022	81	38
Аргон	500	C12A7 (74%) + CaO (26%)	11,995	35	61
	700	C12A7 (72%) + CaO (28%)	11,970	46	54
	900	C12A7 (75%) + CaO (25%)	11,966	125	26

Исследование влияния газовой атмосферы (воздух, аргон) показало, что процесс их формирования в данном диапазоне температур практически не зависит от газовой среды, которая, например, в случае воздуха, могла бы способствовать образованию карбонатов. Как видно на дифрактограммах, ни в одном из случаев не наблюдалось явного формирования CaCO₃, в том числе и до температуры его разложения.

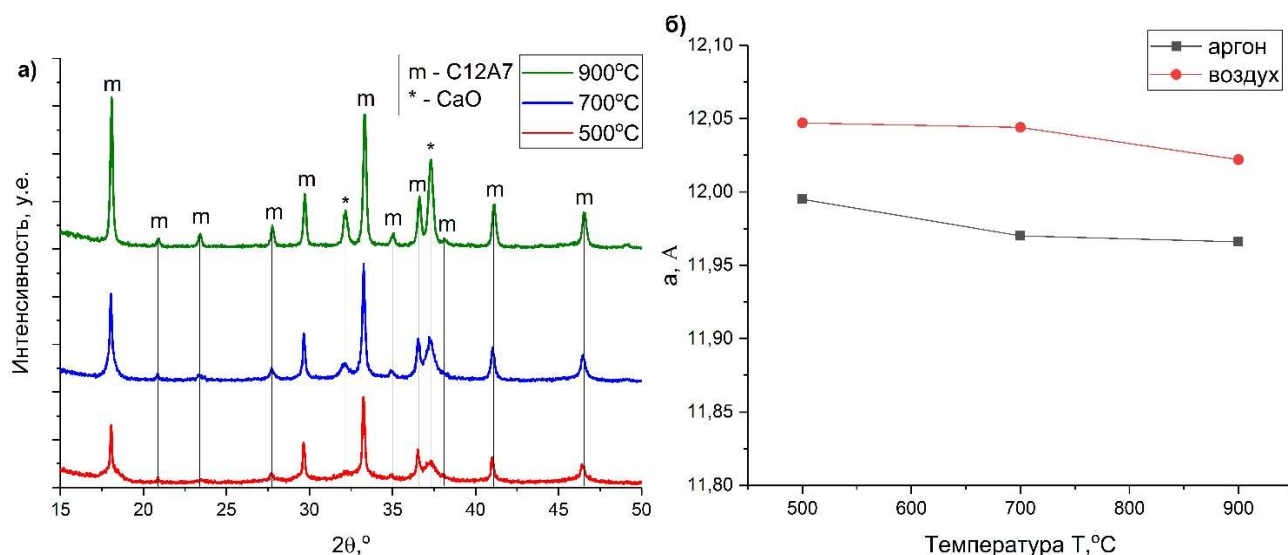


Рисунок 3.3 – Дифрактограммы образцов C12A7-T, полученных при различной температуре (500-900°C) (а) и параметры ячейки C12A7 фазы, в зависимости от температуры и газовой среды обработки материала (аргон/воздух) при прокаливании (б)

Вместе с тем, параметры ячейки C12A7 (таблица 3.1, рисунок 3.3б) существенно отличаются, в зависимости от газовой среды, в которой формируется данная фаза. По всей видимости, на параметры оказывает влияние кислород в системе. Анализ литературы позволяет сделать предположение о том, что именно насыщение структуры кислородом и, в частности, кислородными анион-радикалами может оказывать влияние на параметры, приводя к их увеличению и образованию соединения $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33+\delta}$. Эти результаты хорошо согласуются с теоретическими предсказаниями [78] и с результатами экспериментов, полученными ранее [36]. Интересно то, что данный эффект зависимости параметров от парциального давления кислорода наблюдался далеко не во всех работах, посвящённых майениту, хотя и воспроизводится в упомянутых выше, а также зафиксирован в данном случае экспериментально. Наличие кислородных анион-радикалов в C12A7 при его синтезе на воздухе можно подтвердить методом ЭПР.

ЭПР-спектроскопия, как известно [19, 102], является одним из удобных способов характеристики парамагнитных анионов в структуре C12A7, позволяющим также измерять их концентрацию. Хорошо видно, что прокалка майенита вплоть до температуры 1250°C в атмосфере Ar (рисунок 3.4а) не приводит к появлению анион-радикалов кислорода: в спектрах ЭПР таких образцов наблюдаются лишь малоинтенсивные компоненты от примесных ионов Mn^{2+} , наличие которых объясняется содержанием данного элемента в исходном Ca-прекурсор. Нагрев же образца C12A7 в кислородсодержащей атмосфере (на воздухе) при аналогичных температурах сопровождается формированием фазы $\text{C12A7}:\text{O}_2^-$ в котором в качестве противоионов выступают молекулярные анион-радикалы кислорода O_2^- . На рисунке 3.4б

приведены типичные спектры этих анион радикалов после прогрева майенита на воздухе при 1250°C. Существенно, что предельно достижимые в наших экспериментах Концентрация подобных парамагнитных центров может варьироваться в пределах $2\cdot 5\cdot 10^{19}$ спин/г. Таким образом, подтверждается ранее высказанное предположение о различии в анионной структуре получаемых фаз, в зависимости от газовой среды обработки.

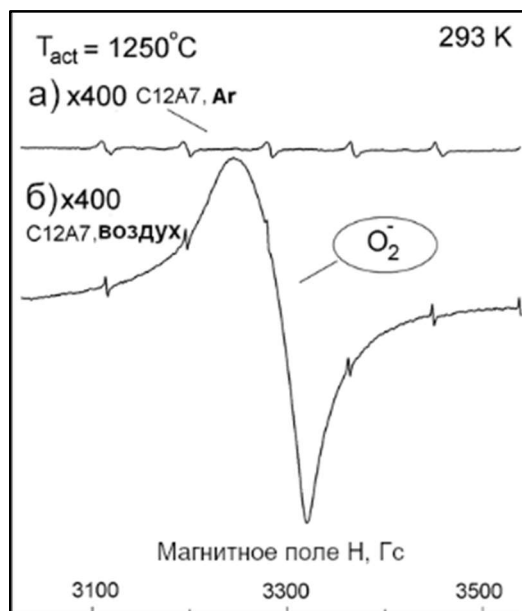


Рисунок 3.4 – Спектры ЭПР образцов C12A7 прокаленных при 1250°C в потоке аргона (а) и на воздухе (б). Множители $\times 400$ характеризуют коэффициенты усиления, при которых проводилась регистрация спектров ЭПР

В полученных нами образцах размер ОКР майенита не коррелирует напрямую с размерами частиц. Морфология частиц наглядно демонстрируется на снимках растровой электронной микроскопии (рисунок 3.5). Хорошо видно, что в системе преобладают частицы с ярко выраженной кубической формой. Их размер не изменяется существенно при вариации температуры прокаливания и лежит в пределах 0,5-5 мкм. В то же время, размер ОКР C12A7-600 составляет порядка 35 нм, тогда как для C12A7-900 – в районе 80 нм. Судя по всему, майенит обладает нанокристаллической структурой, при которой размер кристаллических блоков не совпадает с реальными размерами частиц. С увеличением температуры термообработки не наблюдается явного увеличения в размерах частиц оксидов, то есть, основные изменения ОКР связаны, в первую очередь, с микроструктурой образцов. Также на микрофотографиях местами на кубических частицах C12A7 видно присутствие частиц с пластинчатой морфологией. Данные частицы, скорее всего, представляют собой другую фазу – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, о возможном присутствии которой в составе материала упоминалось ранее. Данный тип морфологии является как раз достаточно характерным для ряда оксидов алюминия.

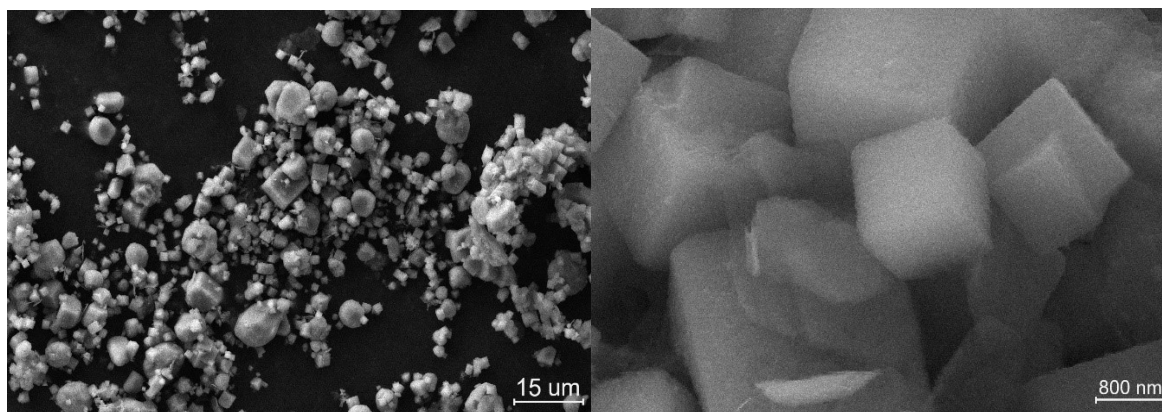


Рисунок 3.5 – Микрофотографии РЭМ морфологии образца C12A7, полученного из гидроксидных предшественников при 600°C

По итогу, методом синтеза из гидроксидных прекурсоров была получена серия дисперсных материалов на основе майенита, с варьируемой удельной поверхностью до 60 м²/г. При этом, исследование самих гидроксидов показало, что их состав может существенно различаться и, очевидно, оказывает влияние на процесс синтеза самого майенита. В связи с этим, следующим шагом в ходе исследований стало изучение фазовых превращений гидроксидных систем с различным составом при термообработке, в т.ч. в условиях *in situ*.

3.1.2 Фазовые превращения кальций-алюминиевых гидроксидов в процессе синтеза майенита

Как уже было выявлено ранее, фазовый состав гидроксидных предшественников может зависеть от условий их получения. В частности, возможно получение систем, представляющих как смесь простых гидроксидов, так и содержащих преимущественно двойной гидроксид катоит. Поскольку в литературе вопрос о влиянии фазового состава предшественника, как оказалось, так и не был раскрыт детально, часть данной работы была посвящена этому моменту. В её рамках продемонстрировано наглядное различие в фазовом составе кальций-алюминиевых систем при прокаливании гидроксидов различного состава. Здесь представлены фазовые превращения образцов гидроксидов, синтезированных без нагрева (C12A7-ОН-25) и с нагревом суспензии до 75°C (C12A7-ОН-75) (рисунок 3.6).

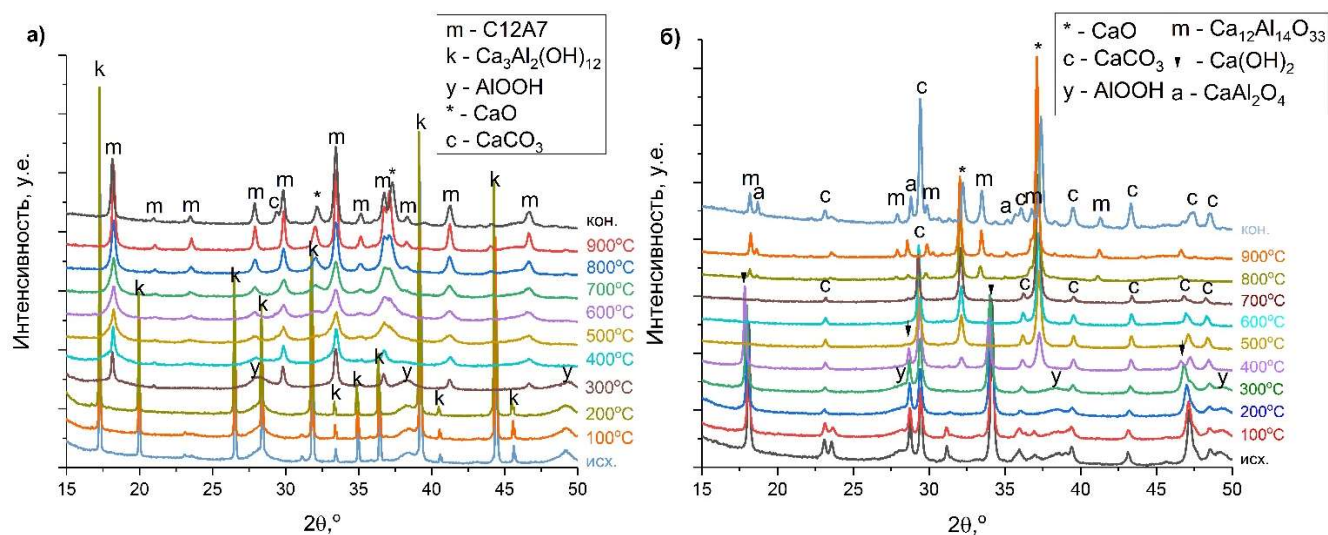


Рисунок 3.6 – Дифрактограммы *in situ*, показывающие изменение фазового состава катодсодержащего образца (C12A7-OH-75 (а) и C12A7-OH-25 (б)) в ходе нагрева

В случае гидроксидных предшественников, получаемых при нагреве (C12A7-OH-75), процесс протекал через последовательное разложение гидроксидов $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ и AlOOH . Формирование фазы майенита, как показано на рисунке 3.6а, было отмечено уже при 300°C , что ранее не отмечалось в работах [155-159] и является следствием фазового превращения катодита $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, с ПГС Ia-3d, в майенит, имеющий ПГС I-43d. При этом, майенит представляет собой основную фазу в системе (около 72%, по данным уточнения методом Ритвельда). Здесь корректнее говорить об образовании фазы именно гидроксомайенита, или C12A7:OH^- , ввиду большого количества гидроксильных групп в предшествующих фазах. Фазы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в ходе формирования гидроксомайенита не наблюдается в явном виде. Однако в дальнейшем процесс сопровождается появлением и кристаллизацией фазы CaO , что может говорить о формировании гидроксида кальция в исходной системе в рентгеноаморфном состоянии, например, в виде наночастиц. Их присутствие может проявляться, например, в уширенных подножьях некоторых рефлексов C12A7, которые близки по положению с наиболее интенсивными отражениями для $\text{Ca}(\text{OH})_2$, хотя точную природу этих уширений однозначно определить затруднительно. Также в данной гетерофазной системе ожидается аморфный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, согласно исходной стехиометрии.

В случае, когда гидроксидные предшественники представляли собой смесь простых гидроксидов (рисунок 3.6б), майенита формировалось существенно меньше в системе (около 22%). При этом появление фазы C12A7 отмечается не ранее 800°C , а превалирующей фазой в составе является CaO . Данные о различиях в фазовом составе хорошо представимы в виде зависимости доли майенита от температуры *in situ* нагрева (рисунок 3.7). Помимо оксидных фаз, вроде CaO или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, после охлаждения на воздухе дополнительно формируется карбонатная примесь CaCO_3 . Сам процесс протекал через поэтапное разложение простых гидроксидов

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ и AlOOH в диапазоне 400-500°C, а также через разложение исходного CaCO_3 в диапазоне температур 700-800°C. Таким образом, температура получения C12A7 из гетерофазной смеси простых гидроксидов существенно повышается и, судя по всему, приближается к температуре получения майенита из кальций-алюминиевых оксидов [147, 149].

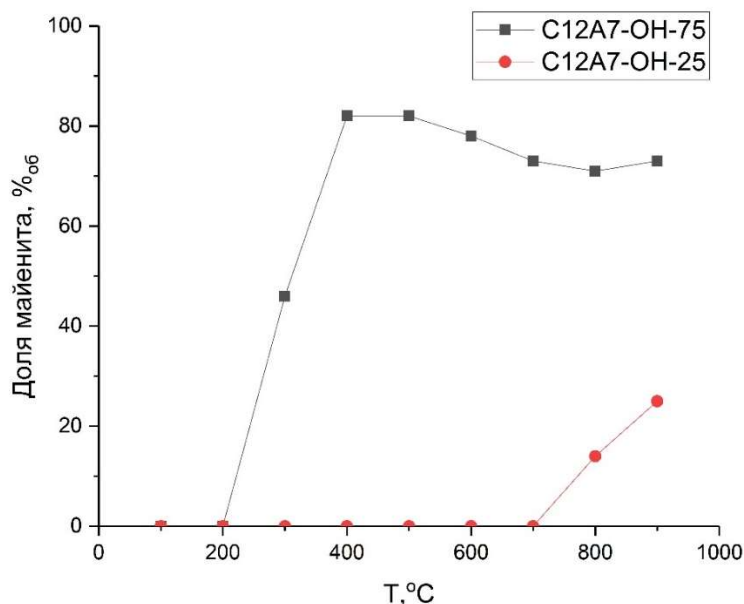


Рисунок 3.7 – График, демонстрирующий изменение доли фазы майенита в смеси кристаллических фаз в ходе нагрева *in situ* смеси различных гидроксидных предшественников

Достаточно интересно было взглянуть на динамику изменения структурных параметров C12A7 (рисунок 3.8), получаемого из катоита, поскольку их структуры являются близкими друг к другу. Сами значения параметра ячейки a ожидаемо оказались близкими к тому, что получалось для экспериментов по прокаливанию образцов на воздухе. Гораздо интереснее выглядела динамика изменений, показавшая нелинейную зависимость параметра a майенитной фазы от температуры. Параметр вначале увеличивался при нагреве с 300°C, демонстрируя максимум при температуре 600°C, а в дальнейшем, при нагреве до 900°C, параметр ячейки снова постепенно снижался. R_{wp} -фактор при расчётах оставался всё время примерно на уровне 7-9%, что свидетельствует о практически одинаковой точности уточнения. Данная динамика плохо согласуется с эффектом термического уширения ячейки, при котором на всём температурном диапазоне для фазы ожидается линейное и сравнительно небольшое увеличение параметров ячейки. Наблюдаемые же нелинейные изменения могут быть следствием фазовых превращений в системе, связанных с разложением гидроксидов, которое приводит к накоплению объёмных напряжений в структуре получаемого майенита, ввиду её дефектности при формировании из катоита. Подобные напряжения могут приводить к смещению кристаллических плоскостей, что отражается на вариации межплоскостных расстояний и, как следствие, параметра элементарной

ячейки. Дальнейшие стабилизация и незначительное уменьшение параметра ячейки при высоких температурах (600-900°C) могут быть следствием релаксации напряжений, в частности, благодаря насыщению структуры кислородом и перераспределения формируемых анионов по вакантным позициям, возникшим после удаления гидроксильных групп. Стоит отметить, что подобные перестройки структуры могут сопровождаться изменением ПГС самого майенита, который демонстрирует подобный эффект в некоторых случаях [39]. В этом случае ожидалось бы изменение ПГС с Ia-3d, которую новообразовавшийся майенит может наследовать от катоита при его разложении, в I-43d, более характерную для майенита. Однако экспериментальных подтверждений, в виде соответствующих дополнительных рефлексов на дифрактограмме, подобно тому, как было в [39], обнаружено не было.

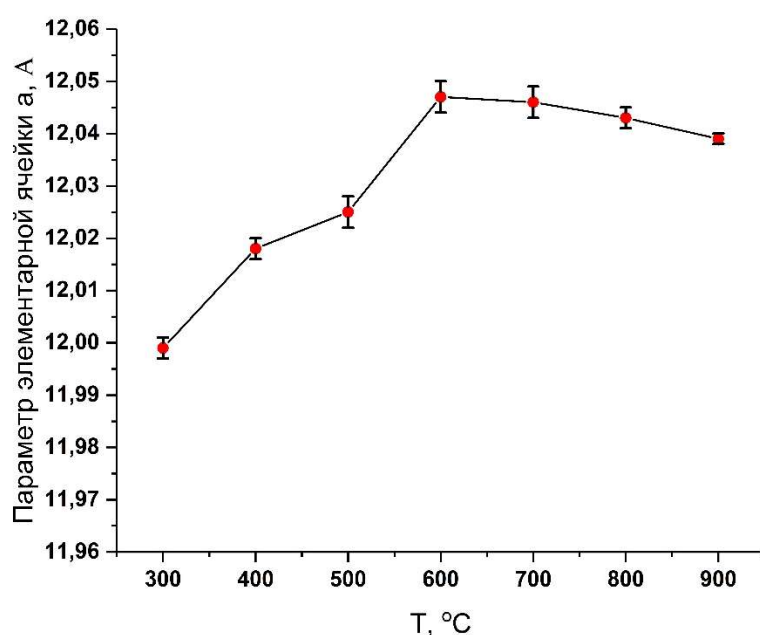


Рисунок 3.8 – Зависимости параметра ячейки a C12A7 от температуры в ходе нагрева образца

Интерес также представляет зависимость размеров ОКР фазы майенита от температуры (рисунок 3.9). Для данной величины наблюдалось резкое падение значения до 30 нм при температуре 500°C. Одновременно с этим, при данной температуре происходил резкий скачок площади поверхности до 85 м²/г, что является достаточно интересным эффектом. Полученное значение оказалось несколько больше, чем аналогичная величина для майенита приведенная в литературных источниках [154]. В дальнейшем, с увеличением температуры размеры ОКР ожидаемо увеличиваются, а площадь удельной поверхности – снижается. Скорее всего, данное резкое снижение ОКР и является следствием релаксации образовавшихся до этого напряжений. Поводом для этого могут служить фазовые превращения в уже сформировавшейся C12A7 системе, связанные с одним из образующихся компонентов.

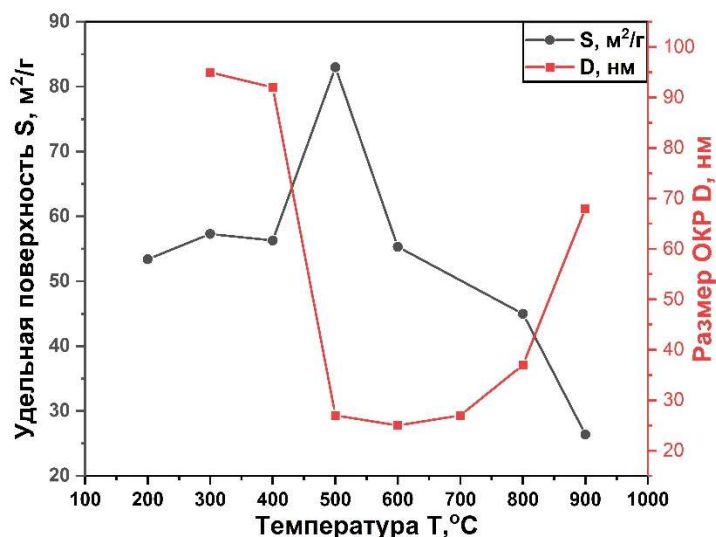


Рисунок 3.9 – Зависимость размеров ОКР и величины удельной поверхности от температуры прокаливания

Подобные изменения структурных и текстурных характеристик должны также отражаться либо на размере частиц, что не подтверждалось методами электронной микроскопии, либо на пористой структуре катоитсодержащих образцов. Последнее предположение подтвердило детальное исследование изотерм адсорбции азота, давшее информацию о распределении пор по размерам. На рисунке 3.10 представлены распределения пор по размерам для образцов С12А7-ОН-75 и С12А7-ОН-25. Заметно, что для катоитсодержащего образца наблюдается ярко выраженное бимодальное распределение пор по размерам. После прокалки при 500°C на распределении появился новый острый пик, соответствующий порам с размером отверстия 3,8 нм (рис. 3.10а), при этом объем пор увеличивается с 0,11 до 0,18 см³/г, а положение и интенсивность пика при 7 нм остались неизменными. Образование новых малых пор, по-видимому, сопровождается одновременным нарушением размеров ОКР, приводящим к их снижению. Характерная бимодальность в распределении сохраняется даже после температуры обработки 900°C, несмотря на некоторое снижение объема пор до 0,15 см³/г. Размеры пор при этом увеличиваются, судя по положениям пиков на 10 и 50 нм.

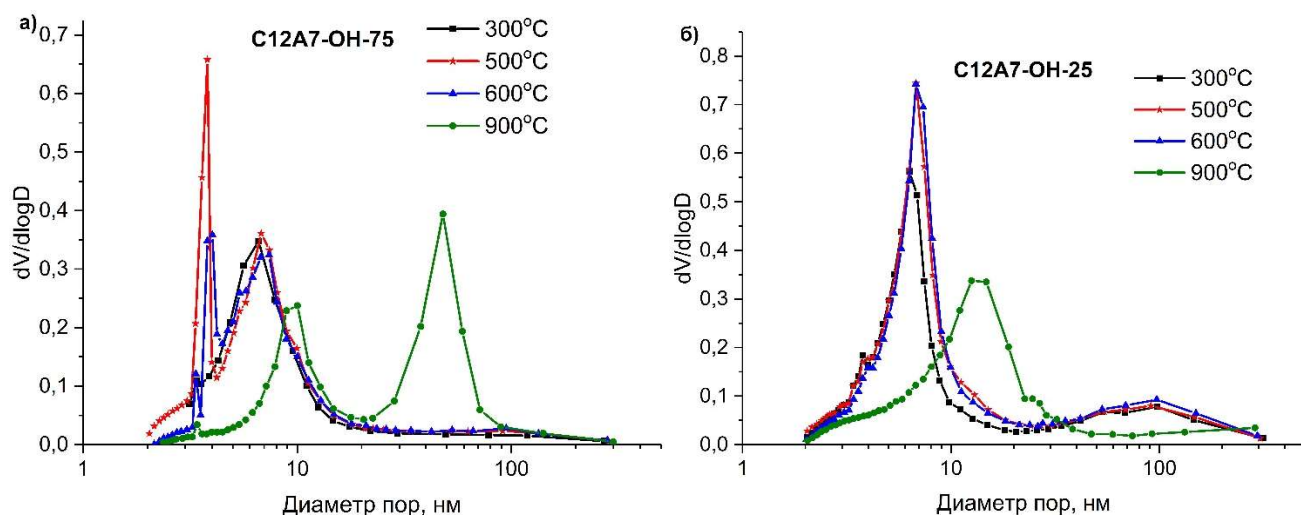


Рисунок 3.10 – Распределения пор по размерам для образцов C12A7-OH-75 (а) и C12A7-OH-25 (б), прокалённых при различных температурах

В то же время, для удельной поверхности смеси простых гидроксидов наблюдается другая картина после прокаливания, в сравнении с катоитсодержащим образцом (рисунок 3.11). Удельная поверхность для данной системы изначально получается выше, чем в случае использования двойного гидроксида при синтезе (достигает 90-95 м²/г при 400-500°C), что довольно закономерно, поскольку в данном случае существенный вклад в величину поверхности вносит γ -Al₂O₃, формирующийся при разложении AlOOH. При постепенном повышении температуры данная система также демонстрирует уменьшение поверхности. Однако, данная система имеет более упрощённую пористую структуру, где при низких (300-600°C) температурах также формируется скорее мономодальное распределение пор по размерам, с очень малым вкладом больших (~100 нм) пор, что заметно по интенсивности пика распределения (рисунок 3.10б). Мономодальность становится ярко выраженной после нагрева при высоких температурах, например, при 900°C, при этом размер пор ожидаемо увеличивается, со смещением максимума с 7 до 12-14 нм.

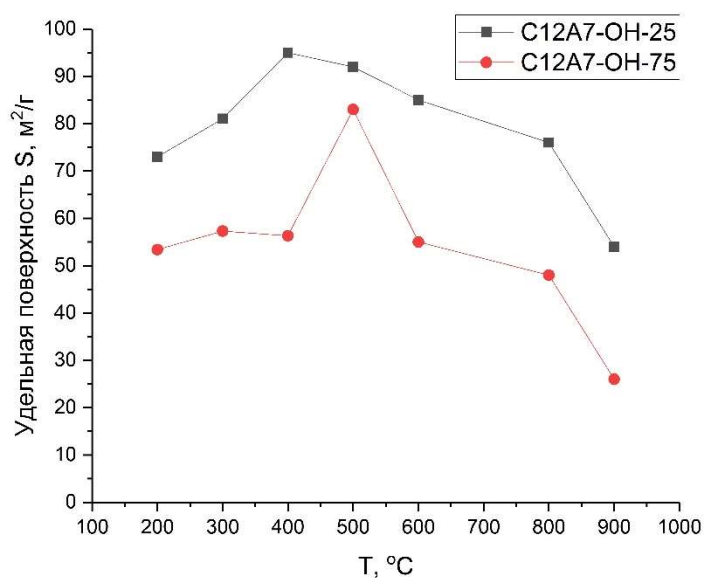


Рисунок 3.11 – Зависимость удельной поверхности майенита при получении из гидроксидов различного состава

Важно подчеркнуть, что ключевую роль в скачкообразном изменении удельной поверхности для C12A7-OH-75 играют именно фазовые превращения, связанные с катоитом. Для сравнения, на рисунке 3.12а показана динамика изменения объёма пор в образцах C12A7-OH-75 и C3A-OH-75, где в случае последнего в составе гидроксидов преобладал катоит. Видно, что в случае C12A7-OH-75 объём пор при 500°C возрастает примерно на 50% величины, в то время как для C3A-OH-75 данная характеристика возрастает в 5 раз. Противоположная динамика наблюдается для среднего размера пор (рисунок 3.12б), который резко снижается в образце C3A-OH-75, в отличие от C12A7-OH-75, сохраняющего значение размера пор. Это также позволяет говорить о том, что прирост величин удельной поверхности и пористости осуществляется за счёт появления большого количества малых пор, которое приводит к снижению их среднего размера.

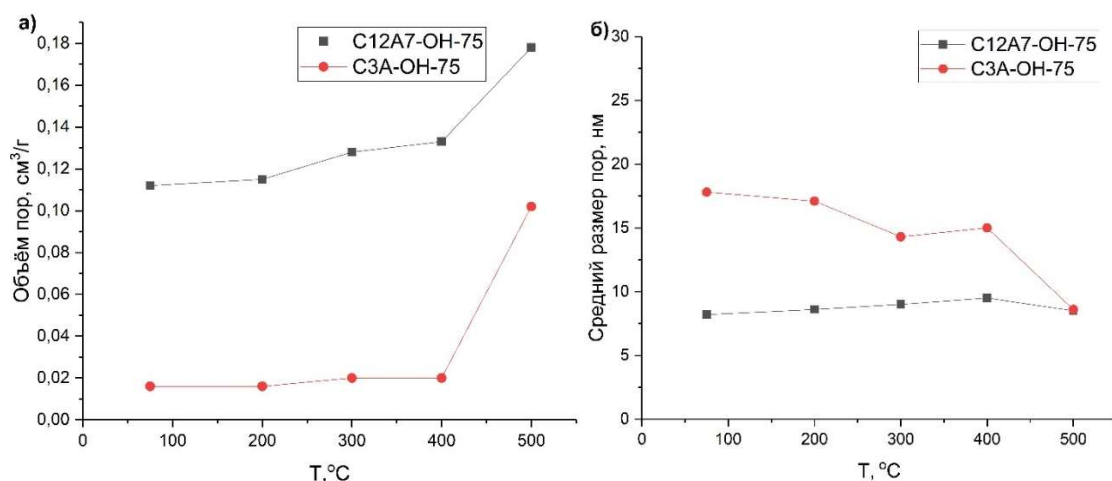


Рисунок 3.12 – Зависимость объёма (а) и среднего размера пор (б) от температуры прокаливания для гидроксидных прекурсоров с различной стехиометрией

Подобные изменения в фазовом составе, дисперсности и пористости должны сопровождаться скачками массы и фазовыми переходами в системе, в связи с чем дополнительно проводился термогравиметрический анализ предшественников материалов в условиях синтеза. Для этого также были проведены термогравиметрические исследования в аналогичном диапазоне температур до 900°C на воздухе. Полученные результаты представлены на рисунке 3.13. Характерной особенностью C12A7-OH-75 является появление интенсивного пика потери массы при 310°C , соответствующего необратимой потере воды катоитом при его разложении [155]. Второй пик расположен при температуре 450°C . Этот пик, согласно литературе [84, 156], соответствует разложению $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который, судя по стехиометрии, образуется при разложении катоита. Аналогичные пики наблюдались и для C3A-OH-75 системы.

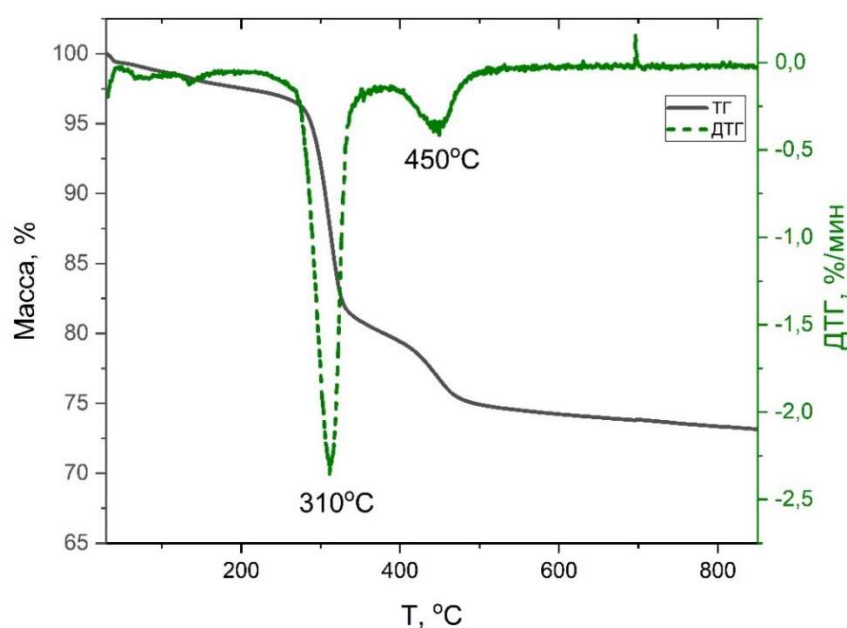


Рисунок 3.13 – Кривые ТГ/ДТГ образца гидроксида C12A7-OH-75

Пик при 450°C, соответствующий разложению гидроксида кальция, наблюдался также для гидроксидной системы, полученной при комнатной температуре C12A7-ОН-25 (рисунок 3.14). Для этого образца этот пик был более интенсивным из-за большего исходного количества гидроксида кальция в системе. Пик при 720°C, очевидно, связан с разложением карбоната кальция. Он имеет слегка асимметричный вид, связанный с интенсификацией этого процесса с ростом температуры. Пики при более низких температурах соответствуют потере воды системой при 80°C, а также разложению других гидроксидов, присутствующих в системе, таких как $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

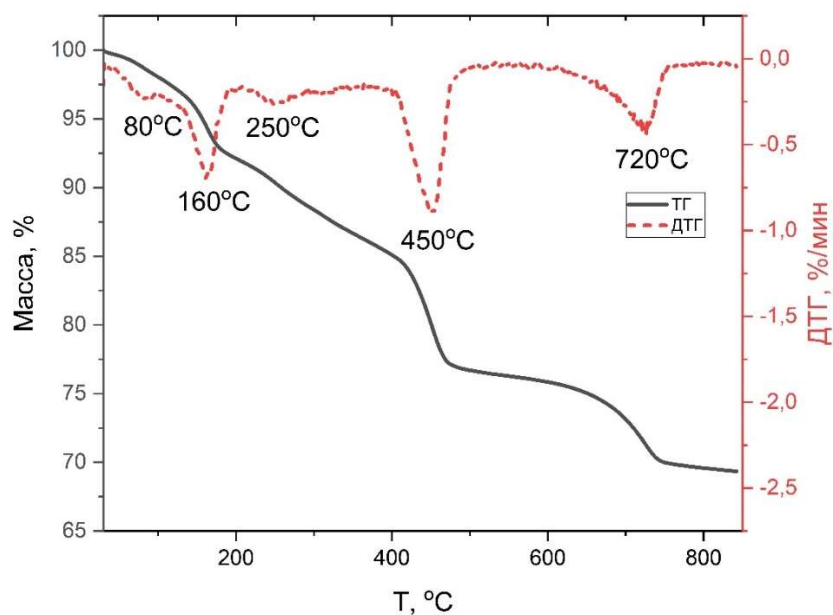


Рисунок 3.14 – Кривые ТГ/ДТГ образца гидроксида C12A7-ОН-25

Корреляция этих данных с фазовыми превращениями систем, зафиксированными методом *in situ* XRD, дает понимание процессов, происходящих в системе. В сочетании с данными ТГА резкое уменьшение размера ОКР майенита при 500°C, а также начало кристаллизации CaO при той же температуре позволяют предположить, что именно выделение и разложение гидроксида кальция способствуют образованию нанокристаллической структуры майенита при прокаливании, а также аномальному нелинейному поведению структурных параметров. Нагрев исходного катоита, очевидно, сопровождается его топотактическим разложением с сохранением общей кубической симметрии структуры, в ходе которого выделяются избыточные катионы кальция. При этом, в структуре формирующегося майенита могут возникать объёмные напряжения, приводящие к увеличению объёма ячейки. Процесс разложения катоита может быть описан, в соответствии с уравнением (3.1):



Сам же $\text{Ca}(\text{OH})_2$, по-видимому, формируется всё же в нанокристаллическом состоянии, а не в виде хорошо окристаллизованного соединения, как указывалось ранее при анализе дифрактограмм [154]. Его нанодисперсное состояние, судя по всему, определяется механизмом разложения катоита. Для данного гидроксида характерен механизм спинодального распада [154], из-за чего частицы гидроксида кальция могут выделяться по всему объёму вещества, откладываясь и сегрегируясь в порах, возникающих при сжатии катоита в ходе дегидратации. В дальнейшем, разложение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приводит к образованию новых пор и, как следствие, к релаксации объёмных напряжений на границах пор и зёрен в майените, что проявляется в характерном снижении параметра ячейки C12A7, а также в разрушении границ кристаллических доменов в C12A7, согласно данным об размерах ОКР.

Изменения морфологии C12A7 хорошо заметны на изображениях, полученных методом кольцевой визуализации в тёмном поле, с использованием просвечивающей электронной микроскопии в сканирующем режиме. Стабилизированные при 300°C частицы C12A7 могут быть достаточно однородными по своему химическому составу и иметь характерную монолитную кубическую морфологию с размером частиц в несколько микрон (рисунок 3.15). Частицы продукта, фактически, сохраняют размеры и морфологию катоитного предшественника, что позволяет классифицировать их как псевдоморфозы. Катионы кальция высвобождаются из структуры $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, но еще не сегрегируются на этой стадии, в связи с чем, их незаметно на ЭДС-картировании. Местами заметны лишь скопления алюминия, связанная, прежде всего, с частицами AlOOH , оставшимися на поверхности после прокаливания.

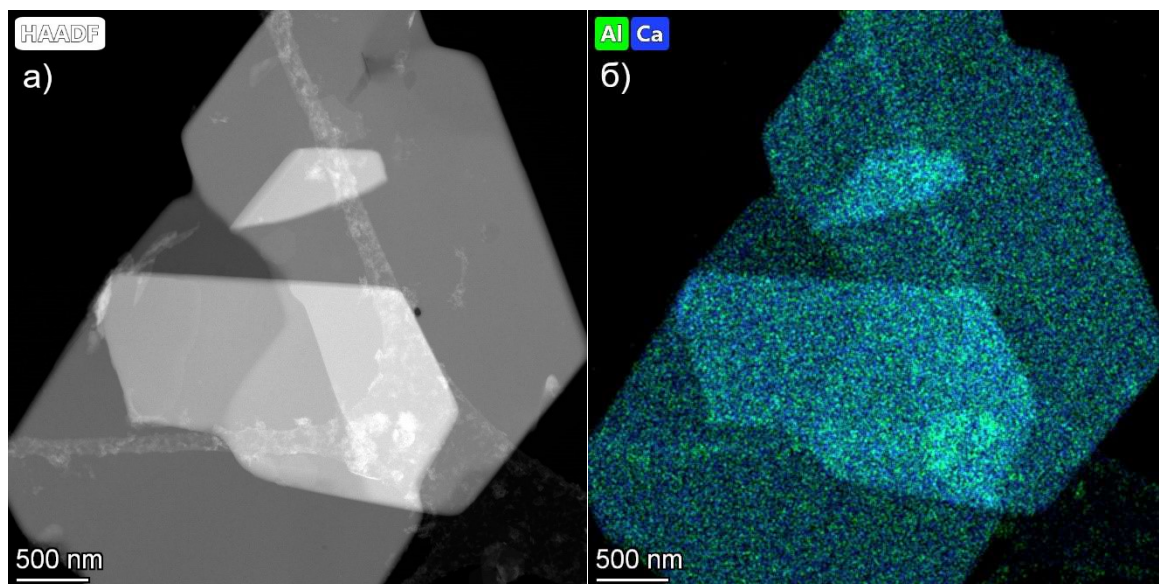


Рисунок 3.15 – Темнопольное ПЭМ-изображение в сканирующем режиме (а) и ЭДС-картирование (б) образца C12A7-ОН-75 при 300°C

В то же время, образец, полученный при 900°C (рисунок 3.16), является довольно пористым. Поры можно увидеть на изображении ПЭМ как более темные пятна. Хотя поры имеют переменные размеры, они, по-видимому, соответствуют среднему размеру крупных пор 50 нм. Образец характеризуется довольно неоднородным распределением Ca и Al, заметным на поверхности майенита, что связано с высвобождением оксидов кальция и алюминия. При этой температуре поры C12A7 заметно увеличиваются, что согласуется с рассчитанным распределением пор по размерам. Это, в свою очередь, приводит к нарушению целостности псевдоморфозы и диспергации. Интересно то, что это также позволяет регулировать пористость получаемого майенита путем вариации температуры синтеза и получать материал с различным распределением пор по размерам.

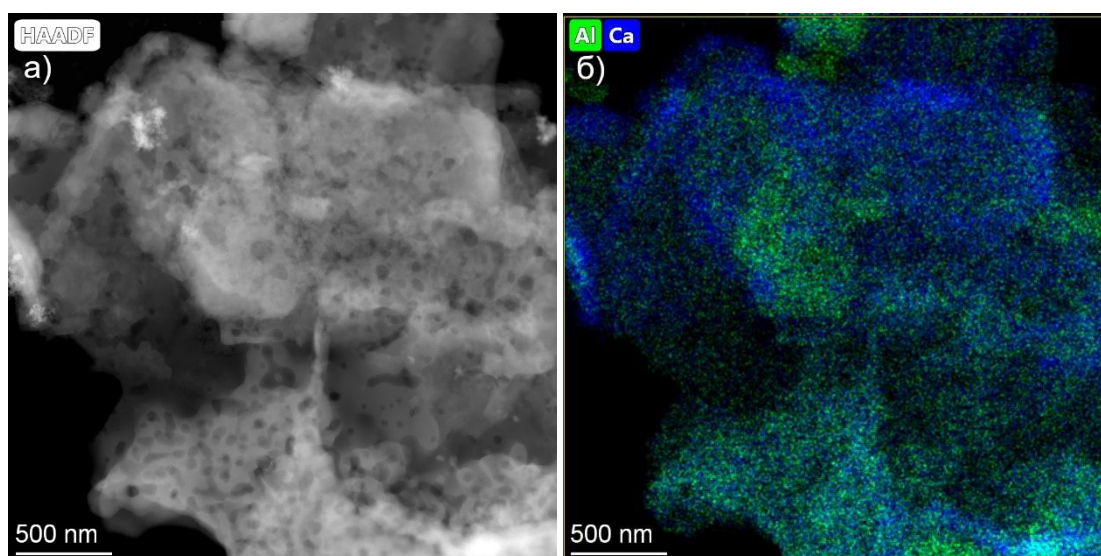


Рисунок 3.16 – Темнопольное ПЭМ-изображение в сканирующем режиме (а) и ЭДС-картирование (б) образца C12A7-ОН-75 при 900°C

Таким образом, было выявлено, что фазовый состав гидроксидных предшественников определяет конечный фазовый состав и пористую структуру образцов. Удельная поверхность получаемых материалов может быть сравнимой или даже несколько больше в случае простых гидроксидов, однако преобладание майенита в фазовом составе, а также бимодальное распределение пор по размерам характерны лишь в случае получения фазы C12A7 из катоита, что, в свою очередь, может быть важно для получения носителей на основе майенита с требуемой пористой структурой. При этом, учитывая гетерофазный характер получаемых систем, представляет интерес исследование их дальнейших превращений, по мере приближения к температуре формирования электрида.

3.1.3 Высокотемпературные фазовые превращения C12A7 систем, получаемых из гидроксидов

Для понимания того, что происходит с системами, получаемыми из гидроксидов, свыше 1000°C, полученные образцы последовательно подвергались термообработке при температурах 1000-1300°C с шагом в 50°C. Для наглядности, ниже продемонстрированы системы с шагом по температуре обработки в 100°C (рисунок 3.17а). При повышении температуры обработки до 1100°C в фазовом составе системы наблюдалось резкое снижение интенсивности рефлексов майенита, вместе с появлением рефлексов от других фаз, свидетельствующее о разрушении структуры и снижении доли C12A7 в фазовом составе. Было отмечено появление таких фаз, как $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C3A, JCPDS № 38-1429) и CaAl_2O_4 (CA, JCPDS № 23-1036), а также, в виде малозначительной примеси может наблюдаться CaAl_4O_7 (CA2, JCPDS № 23-1037). При дальнейшем повышении температуры до 1300°C интенсивность пиков майенита вновь возрастала, а для примесных фаз она снижалась, что вызвано изменением соотношения этих фаз в сторону повторного формирования фазы C12A7.

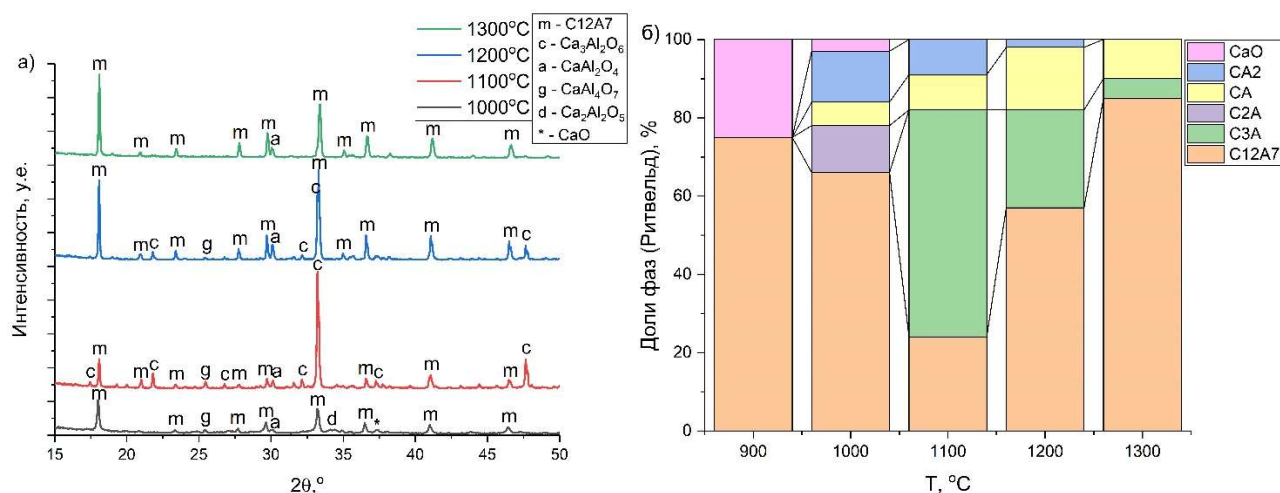


Рисунок 3.17 – Дифрактограммы образцов C12A7, полученных в атмосфере воздуха из гидроксидов (C12A7-ОН-75) при различных температурах (а) и доли алюмокальциевых фаз в них (б)

На диаграмме наглядно показано изменение соотношения фаз, оценённого с помощью метода Ритвельда (рисунок 3.17б). В целом, для высокотемпературного диапазона (1000-1300°C) можно отметить, что полученная из гидроксидных предшественников система со стехиометрией соответствующей C12A7 в данной области температур формируется достаточно гетерофазной и содержит в своём составе преимущественно алюминаты кальция со стехиометрией CA и C3A. Полученные данные хорошо согласуются с уже имеющейся литературой [147-149], где упоминается о лимитировании твёрдофазной реакции процессами диффузии катионов в объём. При этом удельная поверхность систем, получаемых при данных температурах, заметно

снижается. Уже при 1000-1100°C она составляет порядка 10 м²/г, а при дальнейшем повышении температуры до 1300°C падает до 1-2 м²/г.

Согласно литературе, причин наблюдаемых фазовых превращений может быть две. Первая причина может быть связана с фазовыми превращениями в самом майените – в диапазоне 1000-1100°C данная фаза действительно может претерпевать фазовый переход, сопровождающийся изменением состава кислородной подрешётки. По утверждениям некоторых авторов [40-42], это может вызывать реакцию разложения самого майенита, сопровождающуюся выделением некоторого количества оксида кальция. Вторая причина разложения C12A7 и формирования примесных алюминатов кальция в диапазоне температур 1000-1100°C, может быть более банальной и связана с неоднородным химическим составом системы, а также с реакционной способностью оксидов кальция и алюминия в данном диапазоне температур. При повышении температуры данные оксиды, сопутствующие фазе майенита, могут взаимодействовать с ним, формируя алюминаты кальция других составов. В качестве подтверждения нами были проведены опыты по прокаливанию как смесей простых оксидов CaO и Al₂O₃, так и смесей данных оксидов с майенитом. Ниже на дифрактограммах (рисунок 3.18) представлен фазовый состав смеси простых оксидов со стехиометрией C12A7, полученных изохронно (с временем выдержки 6 часов) при различной температуре. Уже при 1000°C, при детальном рассмотрении дифракционного профиля, видны пики алюминатов кальция Ca₃Al₂O₆ и CaAl₂O₄, вместе с пиками CaO. При нагревании же до 1200°C пиков исходного реагирующего CaO не наблюдается, что говорит о практически полном переходе в состав различных сложных оксидов. Полученная система не является однофазной и имеет в своём составе фазы Ca₃Al₂O₆, Ca₂Al₂O₅ и CaAl₂O₄, помимо фазы майенита. Данное фазовое состояние, а именно, присутствие алюминатов кальция CA и C3A, как упоминалось ранее, характерно в случае недостаточно гомогенной системы прекурсоров [149].

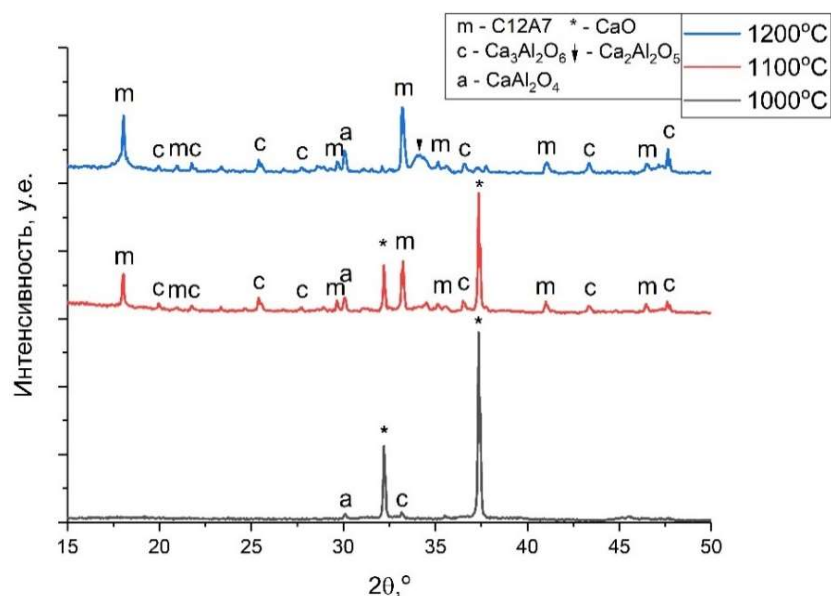


Рисунок 3.18 – Дифрактограммы образцов C12A7, полученных в атмосфере воздуха из смеси простых оксидов ($\text{CaO} + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) при различных температурах

Аналогичный результат с образованием примесных алюминатов кальция был получен при добавлении к C12A7, полученному при 1300°C с выдержкой 32 часа, 50%_{вс} оксидов CaO и Al_2O_3 , при температуре 1100°C . В фазовом составе материалов наблюдались ожидаемые смещения в Ca или Al-обогащённые области составов (рисунок 3.19а). Для чистоты эксперимента данный исходный образец майенита грели в различных атмосферах при аналогичной температуре (рисунок 3.19б), однако увеличения долей примесных оксидов, которое могло бы произойти в результате разрушения C12A7 фазы, не наблюдалось. Следовательно, наблюдаемый эффект возникает вследствие твёрдофазных реакций майенита с остаточными оксидами в системе.

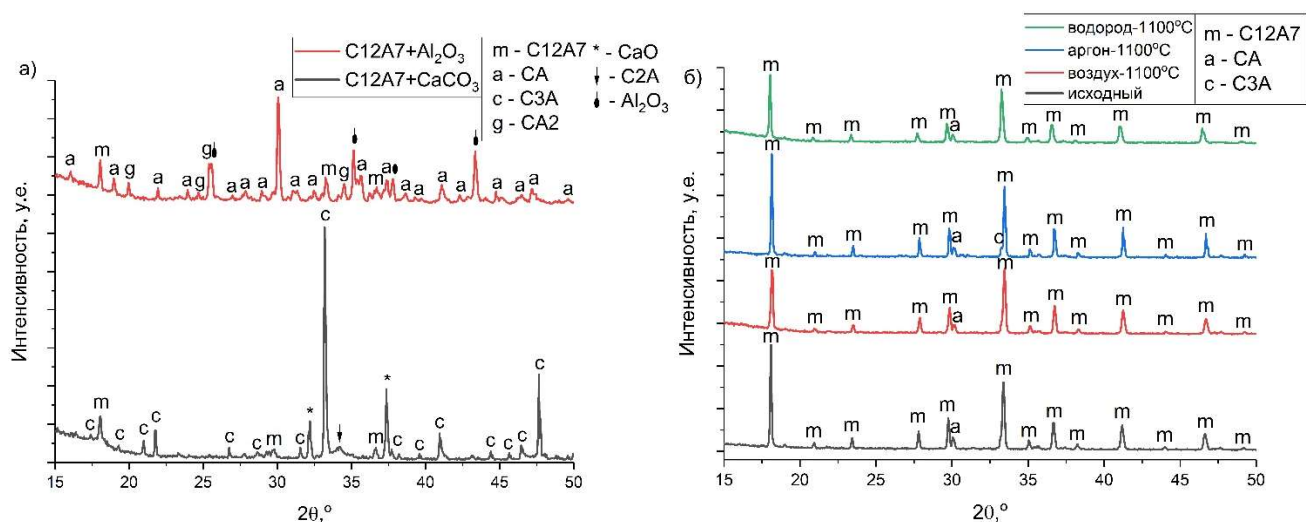


Рисунок 3.19 – Дифрактограммы образцов C12A7 с добавлением 50%_{вс} CaO и Al_2O_3 (а) и после прокаливания в различных газовых атмосферах (б) при 1100°C

Ещё одно ключевое фазовое превращение, которое необходимо рассмотреть – это плавление майенита. Осуществление именно этого процесса в инертной восстановительной атмосфере (например, в графитовом тигле) приводит к формированию электрида, в виде чёрной капли расплава. В литературе указывается, что процесс осуществляется, начиная с 1350°C, хотя оценки температуры данного фазового перехода разнятся. В нашем случае дополнительно проводилось экспериментальное исследование температуры плавления методом рентгеновской высокотемпературной дифрактометрии *in situ*, с использованием синхротронного излучения. Полученные данные подтвердили (рисунок 3.20), что процесс плавления действительно осуществляется в области 1350°C, что явно видно по исчезновению пиков кристаллической фазы.

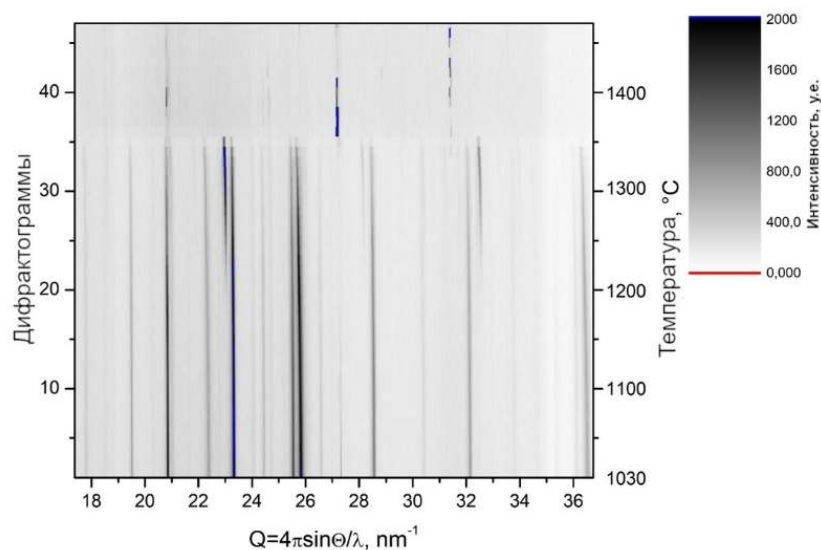


Рисунок 3.20 – Дифрактограммы *in situ* с использованием СИ, демонстрирующие процесс плавления C12A7:e^- .

Электрид, полученный данным способом, практически не обладает значимой величиной удельной поверхности, однако для каталитических испытаний возможно проведение механохимической активации (МА) в шаровой мельнице, что, в свою очередь, позволяло получить удельную поверхность в пределах 1-2 м²/г. Ниже представлены дифрактограммы, а также ЭПР-спектры электрида, полученного при 1450°C (рисунок 3.21), фракции которого были получены путём простого механического помола «чёрной капли» в ступке (C12A7-1450) и путём механической активации в шаровой мельнице (C12A7-1450-MA). На спектрах заметен характерный сигнал $g = 1,9943$ для «F⁺-like» центров в электриде, который является сам по себе достаточно широким ($\Delta H_{p-p} = 7,87$ Гс). При мехактивации образца сигнал значительно уширяется, вплоть до $\Delta H_{p-p} = 28,9$ Гс. Вполне возможно, что это может быть связано с нарушениями локализации «F⁺-like» центров при диспергации, которые, по сути, являются отдельными комплексами кислородных вакансий и электронов, изолированными от остальной

электронной плотности в структуре электрида. Соединение с остальной частью подвижных электронов в структуре в ходе дополнительных обработок может приводить к снижению концентрации подобных локальных центров и, как следствие, к снижению интенсивности сигнала ЭПР.

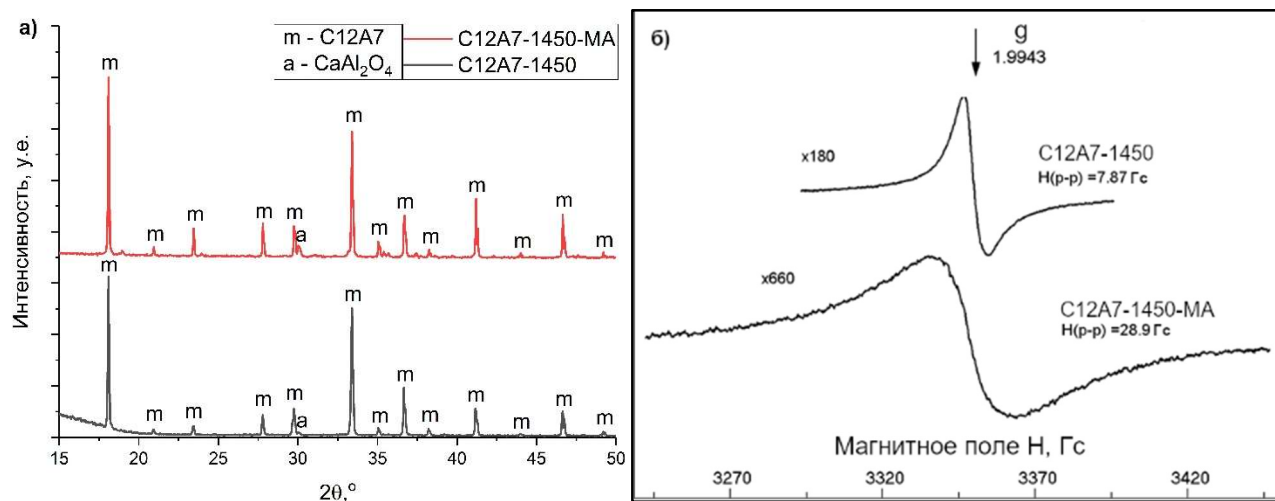


Рисунок 3.21 – Дифрактограммы (а) и ЭПР-спектры (б) образцов C12A7-1450 и C12A7-1450-МА

Обобщая результаты данного подраздела, можно заключить, что известный из литературы и наблюдаемый нами эффект разрушения структуры C12A7 при температуре 1100°C объясняется неоднородным фазовым составом материалов и взаимодействием майенита с остающимися в системе оксидами CaO и Al₂O₃. Дальнейшее существенное повышение температуры выше 1300°C сопровождается формированием однофазного майенита C12A7, а впоследствии, переходом в желаемое электридное состояние C12A7:e⁻. Однако дисперсность таких систем существенно снижается, что, несмотря на оптимальный фазовый состав, ограничивает их применение в катализе, в сравнении с C12A7 материалами, получаемыми в низкотемпературном (500-900°C) диапазоне. В связи с этим, требуется рассмотрение подходов к синтезу, которые будут обеспечивать либо получение дисперсного электридного материала в более мягких условиях, во избежании спекания, либо сохранение уже имеющегося дисперсного состояния, путём стабилизации размеров частиц и поверхности сложного оксида за счёт модифицирующих добавок.

3.1.4 Заключение по разделу

Предложен новый метод синтеза дисперсных систем со стехиометрией майенита (C12A7) из гидроксидных предшественников, формируемых в водно-щелочных суспензиях из CaO и Al(OH)₃. Данный метод позволяет получать дисперсные (60-80 м²/г) C12A7 материалы при 500-900°C. Изучены процессы формирования фазового состава C12A7 систем в области температур

100-1500°C. Показано, что наличие фазы катоита в составе исходной гидроксидной системы обеспечивает преимущественное образование майенита, начиная с температуры 300°C, вследствие возможности осуществления реакции топотактического разложения, в то время как в случае смеси простых гидроксидов формирование майенита наблюдается не ранее 800°C. Нелинейное поведение в условиях синтеза структурных параметров C12A7 фазы, таких как размеры ОКР и параметры элементарной ячейки, связано с процессами разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и выделения H_2O , которые, в свою очередь, приводят к формированию майенита с высокой удельной поверхностью. Гетерофазный характер получаемых алюминат-кальциевых систем при дальнейшем нагреве до 1100°C способствует снижению содержания фазы майенита, вследствие реакционного взаимодействия с CaO и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ведущего к образованию примесных фаз алюминатов кальция.

Результаты, обсуждаемые в данном разделе, приведены в работах [216, 217].

3.2 Синтез нанодисперсного C12A7 методом лазерного испарения

3.2.1 Синтез нанодисперсного C12A7 посредством лазерного испарения и его характеристика

В данном разделе рассмотрен потенциально новый подход, который был использован для получения нанодисперсных систем со стехиометрией C12A7 – лазерное испарение исходного кристаллического материала для получения его наночастиц. Суть данного метода заключается в нагреве материала вплоть до температуры кипения при помощи непрерывного лазерного излучения, в результате чего, в газовую среду могут выбрасываться и конденсироваться атомные кластеры исходного вещества различного размера. Ранее данный подход был успешно апробирован для целого ряда оксидных систем (Al_2O_3 , Fe_3O_4 , ZrO_2) [186-188], в связи с чем, представляло интерес применение аналогичного подхода к майениту, потенциально позволяющего получать системы с большой величиной удельной поверхности. Основываясь на литературных данных, в частности, предполагалось, что этот метод способен приводить к формированию высокодисперсного майенитного электрида, поскольку аналогичные свойства для аморфных слоёв, получаемых методом лазерной абляции, ранее заявлялись группой Хосоно в литературе [2].

Для процедуры лазерного испарения был взят образец хорошо окристаллизованного однофазного электрида C12A7:e⁻, полученный при температуре 1450°C. Данный образец керамики подвергался воздействию непрерывного лазерного излучения, согласно методике описанной в экспериментальной части. На рисунке 3.22 представлены дифрактограммы образцов C12A7 до и после процедуры лазерного испарения. Исходный образец C12A7, взятый для получения наночастиц, представляет собой однофазную систему с основной фазой $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (JCPDS № 9-413). Никаких существенных примесей в исходном образце обнаружено не было, согласно РФА. По дифрактограмме образцов, полученных лазерным испарением, видно, что они в исходном состоянии рентгеноаморфны. Это свидетельствует о сильном нарушении дальнего порядка кристаллической структуры в исходной фазе, вследствие диспергации в ходе синтеза. Между тем, удельная поверхность подобных порошков варьировалась в диапазоне 110-120 м²/г, что является довольно существенной величиной. Однако, ЭПР-спектроскопия не подтвердила формирование состояния электрида в данном материале, что проявлялось в отсутствии какого-либо характерного для данного соединения сигнала.

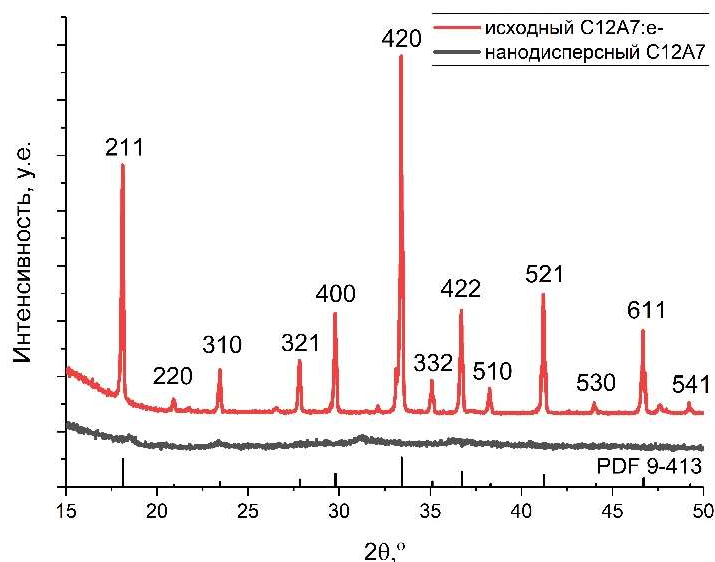


Рисунок 3.22 – Дифрактограммы исходного и полученного испарением C12A7 материалов

Поскольку рентгеновская порошковая дифракция давала слишком мало информации о состоянии полученных наночастиц, предпочтение для характеристики образцов отдавалось просвечивающей электронной микроскопии. На микрофотографиях ПЭМ наглядно показана морфология полученных образцов (рисунок 3.23). Заметно, что при вариации такого параметра, как давление P , при котором происходил процесс осаждения, получают агломераты частиц с отличающимися размерами и плотностью. Полученные наночастицы формируют между собой преимущественно дендритоподобную морфологию. При увеличении давления в системе с 0,034 атм до 0,9 атм дополнительно наблюдалось появление частиц достаточно крупного размера (100–200 нм), некоторые из которых обладали пластинчатой морфологией, схожей с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

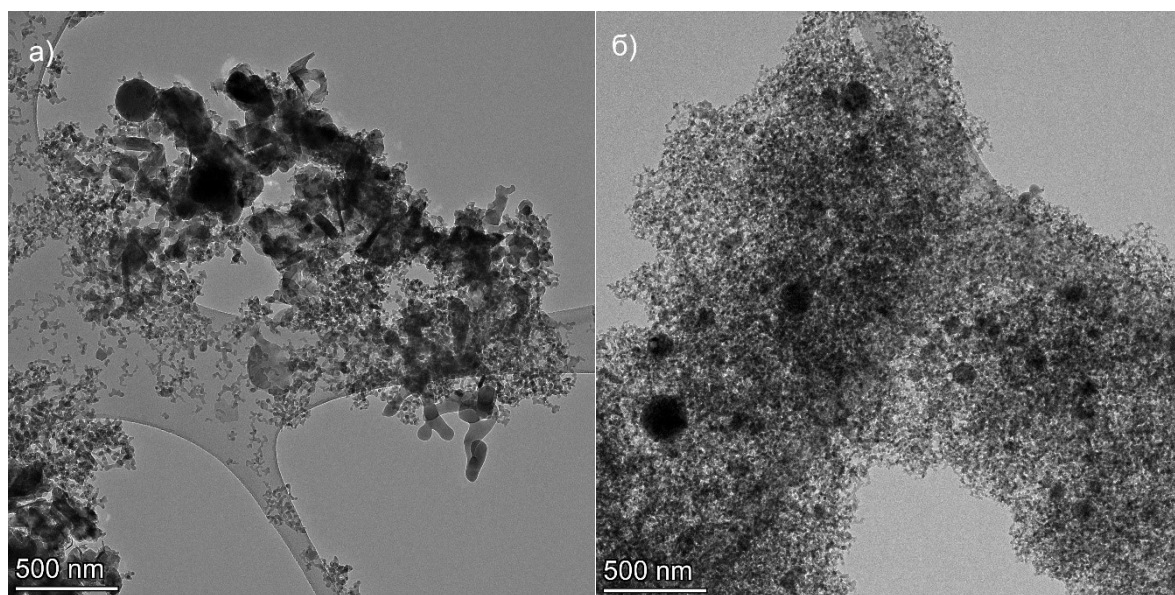


Рисунок 3.23 – Общая морфология нанодисперсного C12A7, получаемого при давлении $P = 0,9$ атм (а) и $P = 0,034$ атм (б) в установке

Дендритная организация наночастиц лучше видна при большем увеличении (рисунок 3.24). В некоторых случаях размеры частиц могут составлять более 20 и даже 100 нм. Однако, в целом, размер большинства частиц лежит в диапазоне 10-20 нм, поэтому можно утверждать, что была получена именно наноразмерная система на основе алюминатов кальция.

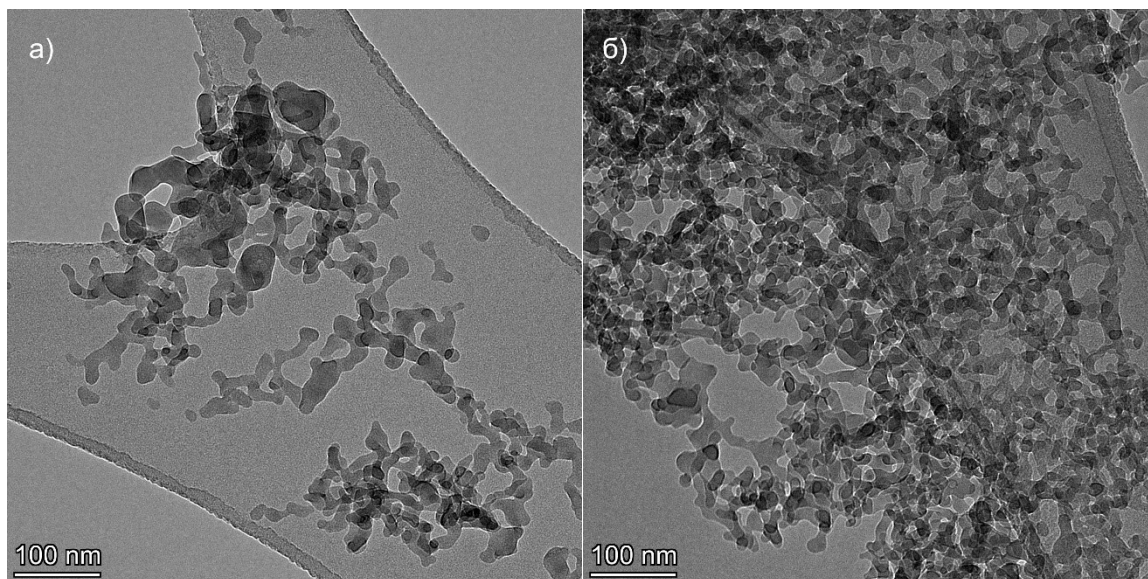


Рисунок 3.24 – Морфология полученных лазерным испарением агломератов наночастиц C12A7 при детальном увеличении: $P = 0,9$ атм (а) и $P = 0,034$ атм (б)

Необходимо также отметить, что полученные наночастицы отличаются между собой своей микроструктурой. Отчётливо это заметно на примере образца наночастиц, полученного при большем давлении. Как можно видеть из изображения ниже (рисунок 3.25), система преимущественно состоит из частиц, не обладающих какой-либо кристаллической структурой, что наглядно показывает анализ изображений кристаллической структуры, подвергнутой Фурье-преобразованию (FFT-анализ). Вполне возможно, что данные частицы обладают стеклоподобной структурной организацией, которую потенциально может формировать C12A7 [19]. Вместе с тем, в системе также есть частицы, обладающие кристаллической структурой. Как правило, эти частицы имеют размер в диапазоне 50-100 нм и могут быть осколками исходного кристаллического соединения. Исходя из FFT-анализа межплоскостных расстояний (0,49 нм), они близки по структуре к C12A7 (0,489 нм для рефлекса 211), что говорит о формировании данной фазы в системе. Присутствие таких крупных частиц более характерно в случае лазерного испарения при $P = 0,9$ атм.

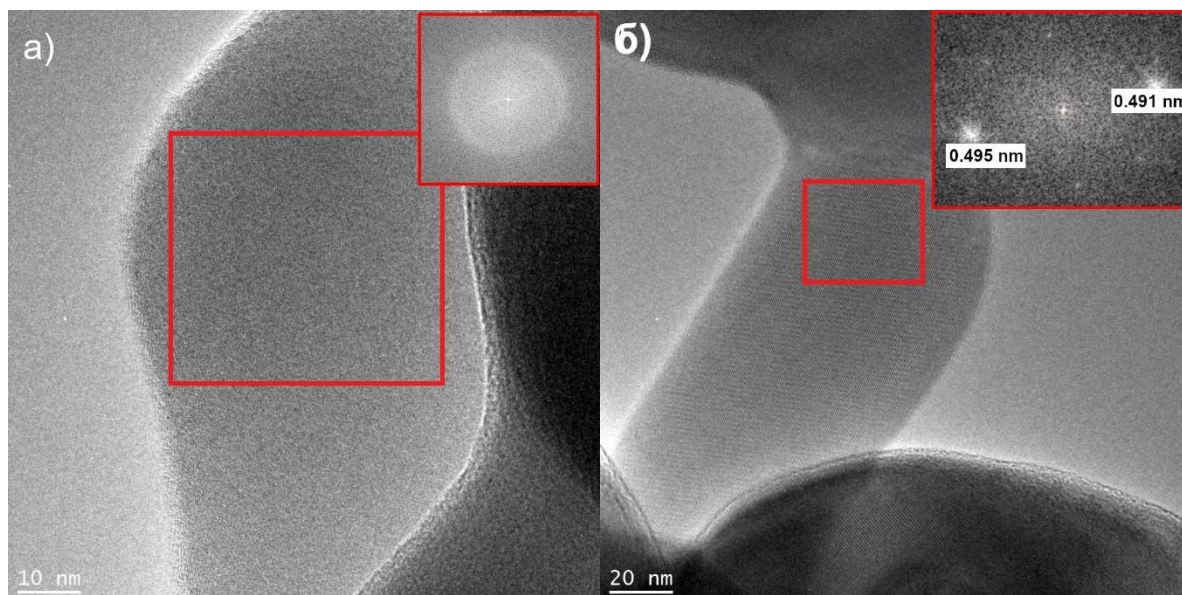


Рисунок 3.25 – Микроструктура аморфных (а) и кристаллических (б) наночастиц C12A7 после лазерного испарения

Анализ химического состава данного материала также представлял интерес, ввиду его потенциальной неоднородности, в связи с чем наночастицы исследовались также методом энергодисперсионной спектроскопии в электронном микроскопе. Сканирование полученных наночастиц в данном режиме показало достаточно равномерное распределение Ca и Al для большинства участков (рисунок 3.26а). Соотношения данных элементов достаточно близки к соотношению, характерному для майенита ($\text{Ca}:\text{Al} \approx 12:14$ или $\sim 1,27$). На некоторых отдельных микрофотографиях (рисунок 3.26б) также замечены области обогащения по Ca и Al отдельно, причём они хорошо заметны визуально. Соотношение Ca к Al в них (например, 5,79) существенно отличается от значений, характерных для майенита и стремится к значениям, близким к соотношению в простых оксидах, типа CaO и Al_2O_3 , что может указывать на формирование данных фаз в процессе испарения C12A7. В таблице 3.2 представлены доли химических элементов с различных участков.

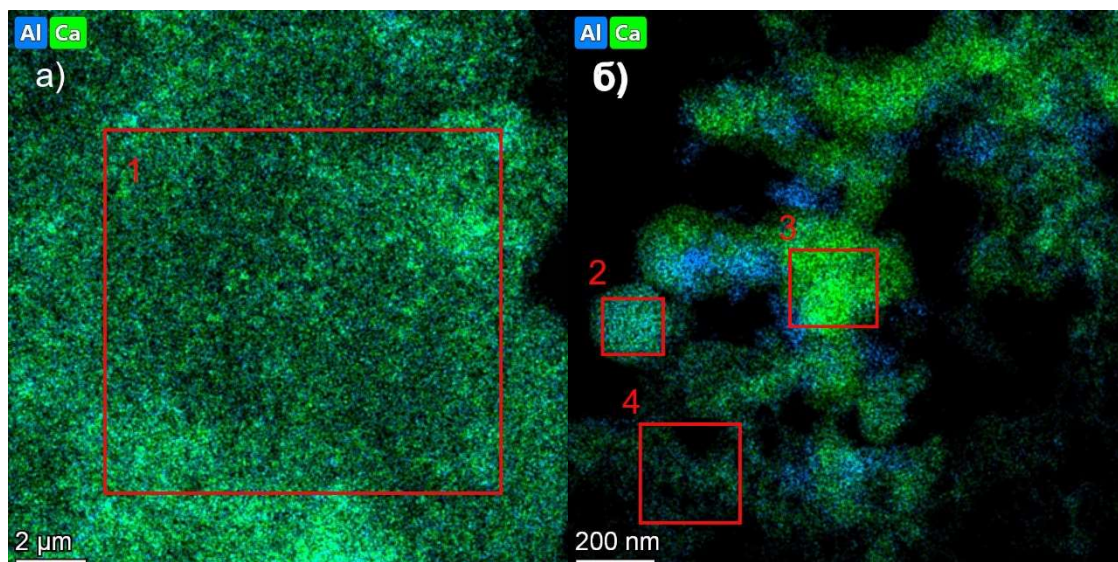


Рисунок 3.26 – Общее ЭДС картирование образца наночастиц C12A7 (а) и локальные участки с гетерофазными образованиями (б). Цифрами показаны участки, с которых снимался спектр ЭДС (представлены в таблице 3.2)

В целом, формирование данных особенностей может быть связано с условиями получения частиц. Хорошо известно, что майенит, в условиях отсутствия темплатных анионов, может быть нестабилен в условиях инертной атмосферы при повышенной температуре [42]. В ходе получения систем на керамической мишени формировались так называемые «зона кипения» и «зона расплава», что может свидетельствовать о воздействии крайне высоких температур на материал. В связи с этим, не исключается возможность частичного разрушения структуры данного материала в ходе использованного процесса. Малый размер частиц также способствует облегчённой диффузии в них кислорода, за счёт большего контакта воздушной среды с поверхности. Вследствие этого, хоть данные частицы в теории и могли бы сохранять состояние электрида в инертной среде, однако на воздухе происходило бы их спонтанное окисление.

Таблица 3.2 – Данные ЭДС анализа с различных участков C12A7, испарённого лазером

Сектор	Массовая доля Al, %	Массовая доля Ca, %	Массовая доля O, %	Соотношение Ca:Al
1	17,27	22,64	60,09	1,31
2	13,57	20,79	65,64	1,53
3	5,33	30,85	63,82	5,79
4	12,79	24,14	63,07	1,89

Достаточно эффективным средством диагностики наноразмерных систем также может выступать спектроскопия КРС. На рисунке 3.27 представлены спектры комбинационного рассеяния исходного нанопорошка C12A7 и образцов после соответствующих термообработок в диапазоне $200\text{--}1100\text{ см}^{-1}$. Исходный образец электрида до испарения имеет спектр с большим количеством диффузных мод рассеяния, относительно C12A7:e⁻ [218]. Для полученного в

результате испарения нанопорошка можно отметить отсутствие колебательных мод 515 и 777 см^{-1} , которые, согласно литературным данным [219], могут соответствовать кольцевым связям Al-O-Al и Al-O в катионном каркасе C12A7:O^{2-} . Данные моды имеют слабую интенсивность сигнала и не наблюдались в случае образца наночастиц C12A7 , полученного методом лазерного испарения, что связано с их малыми размерами, а также малым количеством более крупных окристаллизованных частиц. Однако спектр нанодисперсного C12A7 показывает наличие колебательной (ν_1 -симметричной CO_3^{2-} растягивающей) моды для фазы CaCO_3 при 1085 см^{-1} [220]. Таким образом, исходный испаренный нанопорошок характеризуется наличием карбоната кальция, помимо оксидных примесей.

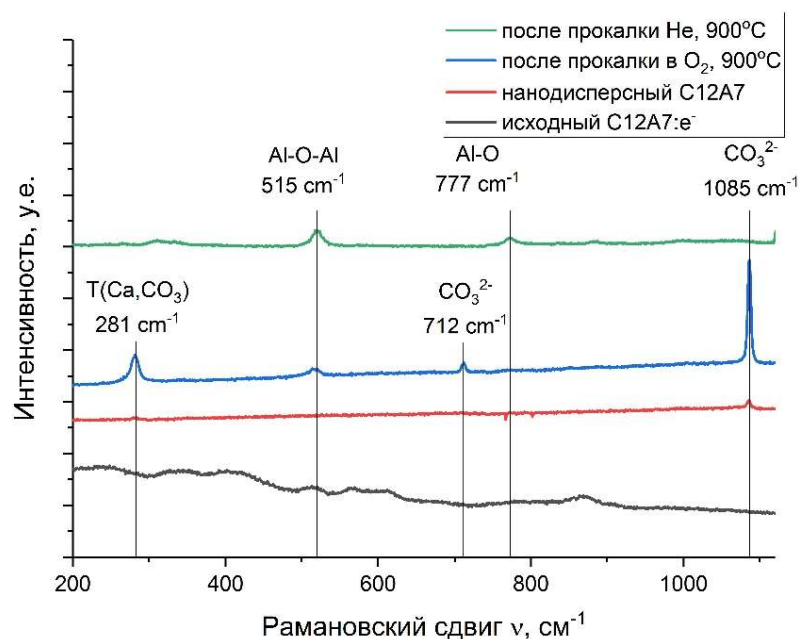


Рисунок 3.27 – Спектры КРС нанодисперсного C12A7 до и после различных процедур обработок

Исходя из полученных результатов, наночастицы C12A7 , получаемые лазерным испарением, имеют высокую величину удельной поверхности (в среднем $115\text{ м}^2/\text{г}$), однако могут быть достаточно неоднородными по химическому и фазовому составу. Вопреки ожиданиям, частицы C12A7:e^- не сохраняли состояние электрида после испарения, что может обуславливаться, в частности, активной диффузией кислорода в материал при попадании в воздушную атмосферу. При этом, отмечена также потенциальная возможность управления морфологией получаемых систем за счёт регулировки такого параметра, как давление P в камере.

3.2.2 Исследование процессов рекристаллизации нанодисперсного C12A7 при высокотемпературной термообработке

В связи с выявленными особенностями полученных в результате испарения нанопорошков C12A7 возникает вопрос о том, как повлияет повторная термообработка данных систем при высоких температурах на их фазовый состав, и какие превращения будут происходить в ходе этого процесса. В частности, гетерофазный характер полученных нанодисперсных систем создаёт вопрос о сохранении суммарной стехиометрии материала в ходе синтеза. Очевидно, что необратимая потеря материала приводила бы к формированию алуминатов кальция отличной от C12A7 стехиометрии при повторном высокотемпературном нагреве, в связи с чем, представляло интерес изучение процесса рекристаллизации.

Согласно данным *in situ* XRD, при термообработке на воздухе нанодисперсные C12A7 системы остаются в аморфном состоянии вплоть до температуры 300°C включительно (рисунок 3.28). При температуре 400°C в системе замечено появление рефлексов, которые могут быть отнесены к фазе карбоната кальция CaCO_3 (JCPDS № 5-586). Данная единственная фаза наблюдается на рентгенограмме вплоть до 700°C, при этом, судя по всему, происходит рост размеров частиц данной фазы, проявляющийся в увеличении размеров ОКР от 17 до 33 нм. При 800°C на дифрактограмме появляются рефлексы, которые могут быть отнесены к фазам майенита C12A7 (JCPDS № 9-413) и оксида кальция CaO (JCPDS № 37-1497), при этом наблюдается значительное снижение интенсивности рефлексов CaCO_3 . Это свидетельствует о разложении фазы карбоната кальция в диапазоне температур 700-800°C, что хорошо согласуется с имеющимися литературными данными для CaCO_3 , соосаждённого с катионами Al^{3+} в системе [221]. При достижении температуры 900°C в системе остаются только рефлексы фаз майенита и оксида кальция. Стоит отметить, что полученный результат для аморфных наночастиц хорошо согласуется с данными о кристаллизации аморфных стёкол майенита [19]. Также характер данных фазовых превращений схож с аналогичными процессами, происходящими при термообработке гетерофазных смесей простых гидроксидов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и AlOOH из раздела 3.1.2.

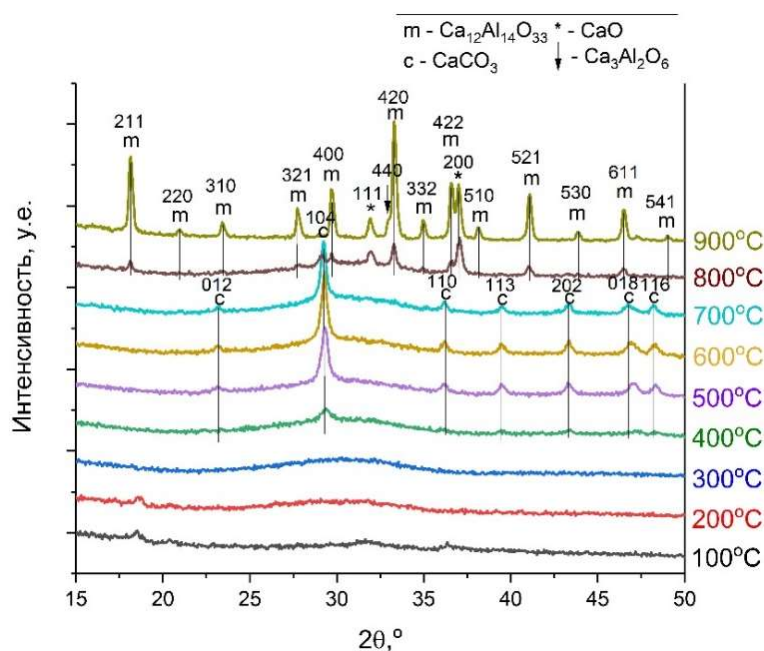


Рисунок 3.28 – Дифрактограммы in situ испарённого лазером C12A7 при нагреве на воздухе

Схожий характер процессов отмечен и при прокаливании образца в инертной атмосфере гелия (рисунок 3.29), однако разложение карбоната кальция завершается в этом случае уже при 700°C. Стоит отметить, что формирование фазы карбоната кальция, скорее всего, происходит ещё в исходной системе, например, за счёт взаимодействия CaO с CO_2 при хранении на воздухе. Формирование карбоната кальция было отмечено как для эксперимента в атмосфере воздуха, так и в инертной атмосфере. Это позволяет утверждать, что при термообработке наблюдался как процесс образования фазы CaCO_3 в ходе взаимодействия с CO_2 , так и процесс спекания уже имевшейся карбонатной фазы. Важно отметить, что удельная поверхность образцов после термообработок не сохранялась и была порядка 40 м²/г, т.е. снизилась примерно в 3 раза от первоначального значения.

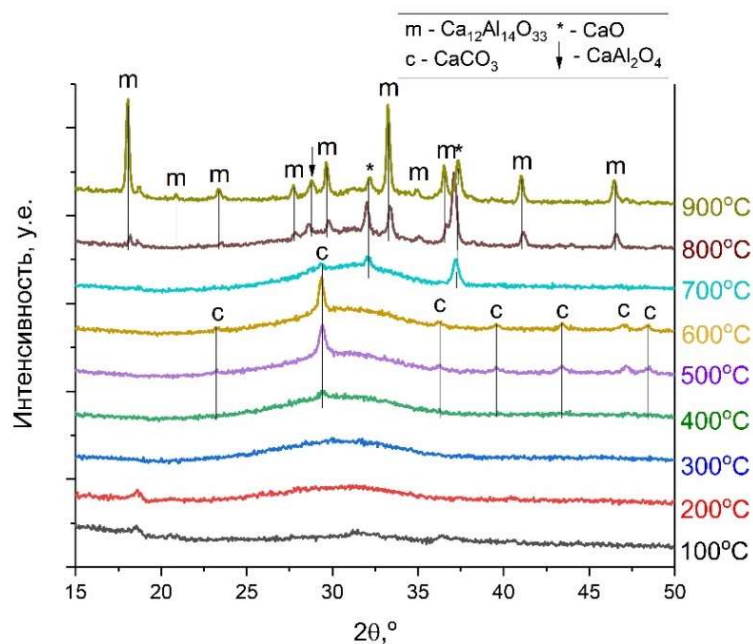


Рисунок 3.29 – Дифрактограммы *in situ* испарённого лазером S12A7 при нагреве в гелии

Можно отметить, что моды 515 и 777 см^{-1} для связей Al-O-Al и Al-O наблюдались в случае образцов после *in situ* экспериментов при анализе их КРС спектров (рисунок 3.27). Также были замечены интенсивные колебательные моды при 281 (трансляционная (Т) решеточная мода CaCO_3) и 712 см^{-1} (ν_4 -симметричная CO_3^{2-} деформационная мода), помимо наиболее интенсивной моды для фазы CaCO_3 при 1085 см^{-1} [222], для образца после эксперимента в воздушной среде, содержащего фазу кальцита, согласно РФА. Для образца, кристаллизованного *in situ* в инертной среде He, подобных пиков в спектре не наблюдалось.

Наличие остаточных непрореагировавших оксидных примесей в материале после нагрева связано с кинетическими трудностями в ходе твердофазной реакции образования майенита [147], вследствие чего требовалась или долгая выдержка при заданной температуре, или её увеличение. Поскольку использованное оборудование имело допустимый диапазон температур в камере до 900°C , проведение экспериментов с более высокой температурой не представлялось возможным. Однако нанодисперсный S12A7 полностью превращается в электрид при нагревании до 1450°C в инертной атмосфере аргона. В ходе отдельного эксперимента по отжигу рентгеноаморфный нанопорошок снова трансформировался в черную каплю S12A7:e⁻, застывающую при охлаждении. Фазовое состояние при этом практически повторяло состояние исходного образца, согласно РФА, что явно свидетельствовало о сохранении общей стехиометрии материала. На ПЭМ-изображениях частиц S12A7, полученных после отжига, было отмечено наличие большого количества хорошо окристаллизованных частиц, соответствующих майениту (рисунок 3.30). Фурье-преобразование изображения кристаллической решётки выявило наличие явно выраженного семейства плоскостей (110) ($d = 4,33\text{ Å}$), при этом в изображениях электронной

дифракции также наблюдались рефлексы, которые не наблюдаются на дифрактограммах ввиду ограниченного углового диапазона регистрации прибора (например, $d = 8,6 \text{ \AA}$).

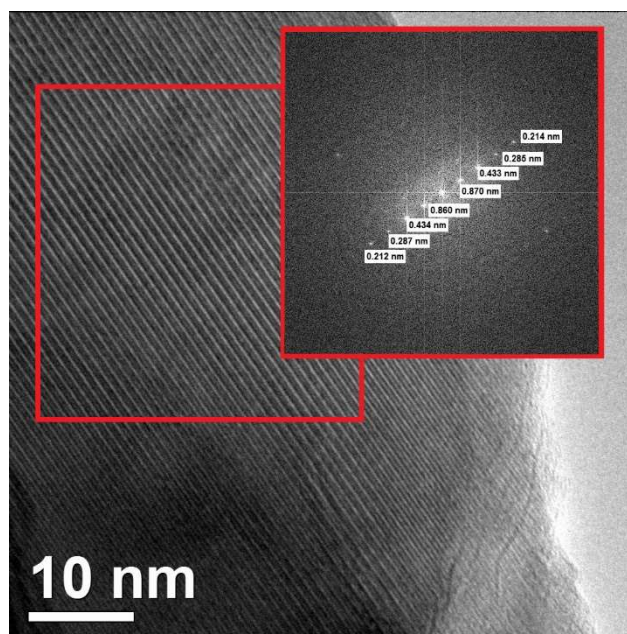


Рисунок 3.30 – Изображение микроструктуры C12A7 после рекристаллизации при 1450°C в аргоне

Таким образом, было показано, что материал сохраняет свою стехиометрию после лазерного испарения, что было продемонстрировано в рамках экспериментов по высокотемпературному нагреву. Также исследование фазовых превращений показало, что рекристаллизация рентгеноаморфных наночастиц C12A7 начинается в интервале температур 700-800°C, по аналогии с аморфными стеклами C12A7, и слабо зависит от природы газовой среды (окислительная или инертная). Поверхность при нагреве таких образцов падает существенно (примерно в 3 раза) и составляет около 40 м²/г при прокалке до 900°C, что сравнимо с величинами для образцов, получаемых из гидроксидов.

3.2.3 Заключение по разделу

В данной работе был рассмотрен и предложен новый метод синтеза нанодисперсных систем со стехиометрией C12A7 посредством лазерного испарения майенита. Данные системы характеризуются средним размером частиц до 20 нм, а также высокой площадью поверхности до 120 м²/г. Показана потенциальная возможность управления размерами частиц путём вариации давления в установке при осаждении. Получаемый материал сохраняет свою стехиометрию после синтеза, что было подтверждено в ходе термических обработок, и может быть обратно кристаллизован до C12A7 и C12A7:e⁻, в зависимости от условий кристаллизации.

Результаты, обсуждаемые в данном разделе, приведены в работе [223].

3.3 Синтез и применение композитных C12A7@C материалов для стабилизации удельной поверхности в высокотемпературных условиях

3.3.1 Влияние условий синтеза C12A7@C материалов на их фазовый состав и морфологию

Альтернативным подходом к синтезу дисперсного электридного материала может быть его модификация углеродом посредством синтеза, так называемых, C12A7@C «core-shell» структур. Ранее уже упоминалось о том, что углерод в данных системах может выступать в качестве стабилизатора удельной поверхности, предотвращая активное спекание материала [194-196]. Однако синтез подобных «core-shell» структур является недостаточно изученным процессом. По-прежнему плохо охарактеризовано влияние параметров синтеза, таких как температура, концентрация углерода или же способ его нанесения/осаждения в алюминат-кальциевые системы, которые могут влиять на их морфологию, состав или дисперсность. На данном этапе работы рассматривалось влияние параметров синтеза на формирование данных «core-shell» структур, а также была рассмотрена стабилизирующая функция углерода в условиях высоких температур, демонстрирующая новый подход к синтезу дисперсного майенита/электрида.

Первым рассмотренным нами параметром являлась температура синтеза. Как упоминалось в описании методики синтеза, при получении C12A7@C композитов соединения проходят две стадии термообработки: предобработку при температуре T1, определяющую дисперсность исходного оксида для «ядра» будущего композита, и постобработку – температуру нагрева T2 после нанесения на частицы углеродной оболочки для её стабилизации. При этом, температура постобработки может быть очень высокой и не совпадать с температурой процесса нанесения углеродной оболочки. Ключевая роль последней, также заключается в формировании состояния электрида в системе, в ходе карботермического восстановления при температурах свыше 1200°C. Как было выявлено по данным РФА, вариация температуры предобработки может также затрагивать структуру получаемых материалов. При сравнении образцов, где для нанесения углерода использовался предшественник различного фазового состава – катоит в случае 110°C и дисперсный низкотемпературный майенит (550°C) – был выявлен достаточно интересный эффект, связанный с размерами ОКР майенита. В обоих случаях углерод осаждался из газовой фазы при 700°C посредством CVD процесса. Сравнение рассчитанных методом Ритвельда размеров ОКР показало, что в случае 550°C рассчитанная величина получается заметно ниже (17 нм), нежели в случае 110°C (30 нм). Разница в уширении пиков также заметна визуально (рисунок 3.31). Эффект является достаточно интересным и, скорее всего, связан с размерами частиц и пористостью исходных систем, претерпевающих изменения после финальной обработки при температуре T2.

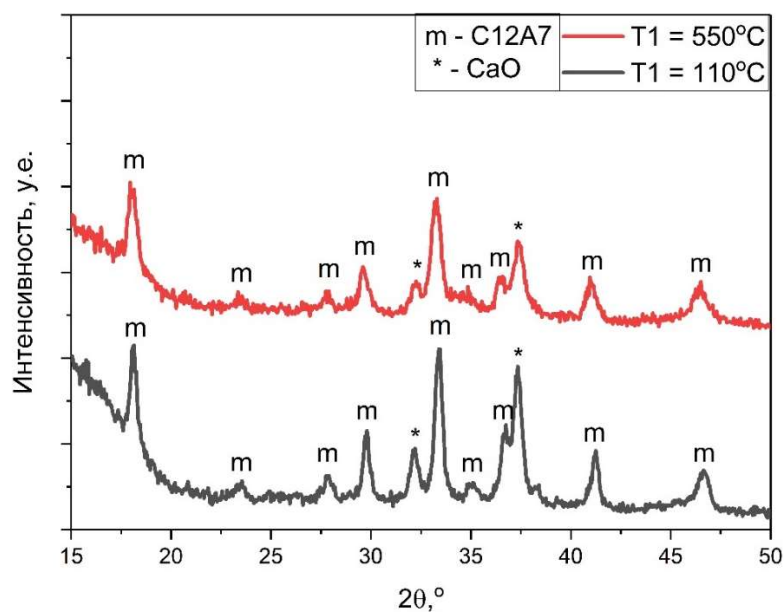


Рисунок 3.31 – Дифрактограммы образцов C12A7-T1-@C-700 для C12A7 предшественников, полученных при различной температуре T1

Данный эффект также был хорошо изучен на C12A7@C образцах, получаемых путём разложения поливинилового спирта (ПВС). На рисунке 3.32 представлена зависимость размеров ОКР от температуры постобработки композита T2, для серий предшественников с различной температурой предобработки T1. Хорошо видно, что размеры ОКР получаются меньше для всех образцов из серии T1 = 550°C, в диапазоне температуры T2 = 500-900°C. В случае системы с T1 = 110°C зависимость демонстрирует некоторое снижение размеров ОКР при 700°C, с последующим увеличением данного параметра вплоть до 900°C. Нелинейный характер, в некоторой степени, здесь подобен наблюдаемому ранее для образцов, полученных из гидроксидов без углерода и объясняется различием в фазовом составе, поскольку при 110°C майенит в системе ещё не формируется. При нанесении же углерода на частицы катоита получаемый материал претерпевает те же превращения, со схожей тенденцией изменения параметров. Также частицы катоита обладают большим размером частиц и большими размерами ОКР, в связи с чем получаемый C12A7@C после его разложения может наследовать размер частиц исходного вещества.

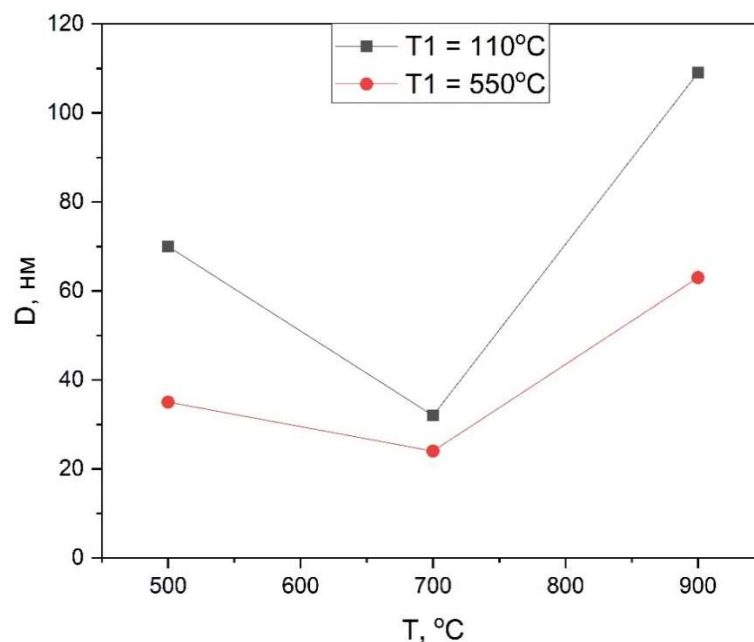


Рисунок 3.32 – Зависимость размеров ОКР D образцов C12A7-T1-@C-T2 от температуры получения C12A7 предшественника.

Исследование влияния температуры T2 в более широком температурном диапазоне (до 1400°C) также подтвердило, что фазовые превращения в C12A7@C системах не зависят от наличия углеродного покрытия. Во-первых, в диапазоне T2 = 700-900°C наблюдалось существенное увеличение размеров ОКР для C12A7 фазы, что видно визуально как на рисунке 3.33, где представлены дифрактограммы образцов с нанесением углерода методом CVD, так и на графике 3.32, где показаны возрастающие величины ОКР для образцов, полученных из ПВС. Во-вторых, в системе также наблюдаются фазовые превращения при 1100°C, связанные со взаимодействием оксидов в исходном материале, приводящему к формированию примесных алюминатов кальция. Впоследствии, в системе также формируется фаза C12A7 из алюминатов кальция СА и СЗА при 1300°C, имеющая углеродное покрытие на оксидных частицах. При этом величина удельной поверхности во всех случаях менялась слабее, чем для систем без углеродной оболочки. Для сравнения, удельная поверхность при 1300°C для C12A7@C композитов составляла около 14 м²/г, в то время как для C12A7, полученного при данной температуре без углеродного покрытия данная величина составляет не более 2 м²/г. Это связано с тем, что углеродная оболочка в значительной степени препятствует непосредственному контакту материала оксидных ядер, необходимому для их спекания.

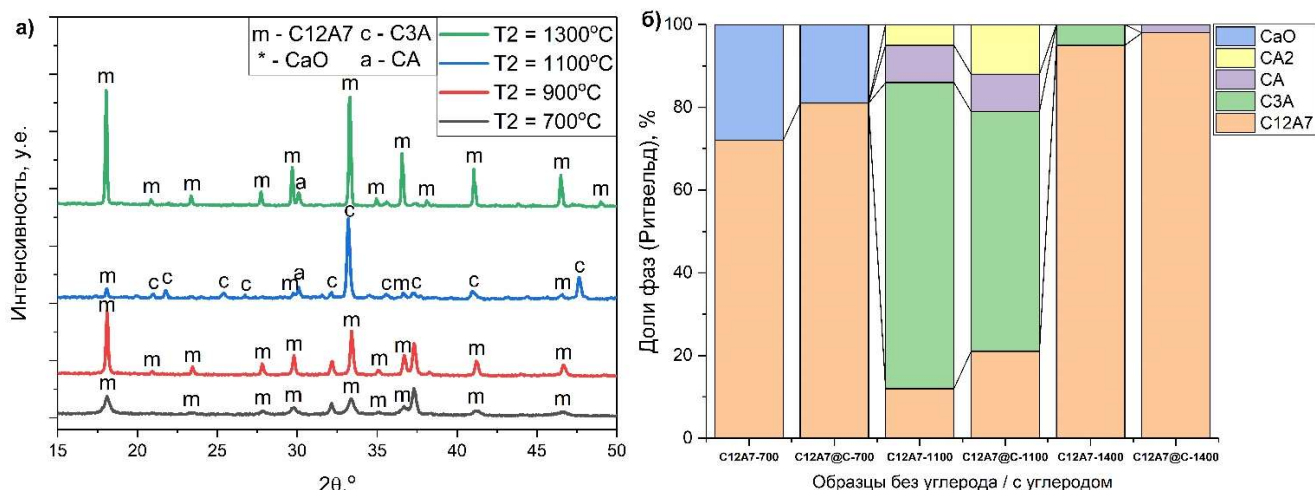


Рисунок 3.33 – Дифрактограммы образцов C12A7-550-@C-T2, полученных при различной температуре T2 осаждением из газовой фазы (а) и диаграммы, отображающие фазовый состав образцов (б)

Помимо этого, нагрев в инертной атмосфере, начиная с $T_2 = 1200^\circ\text{C}$, приводит к формированию электрида типа C12A7:e⁻@C, вследствие процесса карботермического восстановления, при котором в качестве источников карбид-анионов выступает уже оболочка C12A7@C структур. Процесс формирования электрида можно отследить по появлению характерного сигнала от «F⁺-like» центров на ЭПР-спектрах (рисунок 3.34), которые представляют собой отдельные локализованные электроны в подсистеме алюминат-кальциевых «кейджей». Очевидно, что использование «core-shell» структур может быть оправданным подходом при получении дисперсных и преимущественно однофазных C12A7:e⁻ систем при высоких температурах. Фазовые превращения для оксидных «ядер» являются при этом практически идентичными тому, что наблюдается для систем без нанесения на них углерода.

Следующим фактором, который может оказывать воздействие на структуру и морфологию получаемых C12A7@C систем, является способ нанесения углерода. Как уже упоминалось ранее, формирование углеродной оболочки вокруг оксидных частиц осуществлялось двумя способами: из расплава ПВС и путём разложения органических соединений в газовой фазе (CVD нанесение). Исходя из анализа дифрактограмм и ЭПР-спектров (рисунок 3.34) можно утверждать, что фазовый состав или электронная структура данным фактором синтеза практически не определяются, и углерод можно наносить из любого источника. Однако морфология оксидных ядер и структурная организация углерода на их поверхности в данных случаях может существенно различаться. Поводом для данного предположения служат более ранняя работа [196], где после нанесения углерода CVD методом были обнаружены частицы C12A7@C висцероподобной морфологии. Однако при этом остаётся неясным, формируются ли частицы-вискеры в случае нанесения углерода из ПВС.

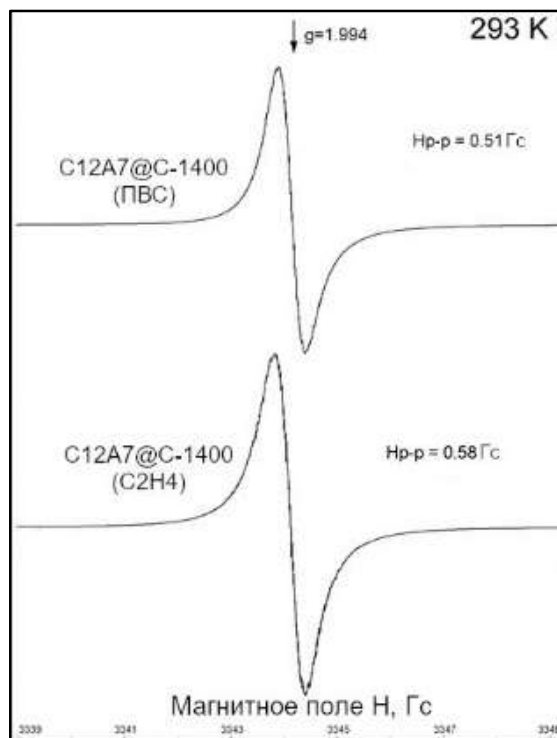


Рисунок 3.34 – Спектры ЭПР от F^{+} -like центров для образцов $C12A7:e^{-}@C-1400$, полученных после карботермического восстановления при различных способах формирования углеродной оболочки

Проведённое сравнение морфологии композитов посредством микроскопических снимков выявило существенные различия как в морфологии (форме) наблюдаемых частиц, так и в микроструктуре углерода. В случае разложения расплава ПВС оксидные частицы располагаются в углеродной матрице в объёме материала (рисунок 3.35). На изображениях чётко видно, что все частицы $C12A7@C$ имеют дополнительное слоёвое покрытие, судя по всему, из углерода, и обладают при этом исключительно глобулярной морфологией. Незначительное количество частиц вытянутой формы может объясняться наследованием композитом морфологии частиц от Al_2O_3 , имеющегося в исходном материале при низких ($<1000^{\circ}C$) температурах синтеза. Стоит отметить, что большое количество углерода располагается не на самих частицах, а в виде аморфной матрицы. На микроскопических изображениях отмечено достаточно большое количество частиц-глобул, размеры которых лежат в пределах 100 нм, но также отмечается наличие частиц 0,5-1 мкм в диаметре. Важно отметить, что получаемый композит наследует размер частиц своего предшественника, в котором также наблюдались частицы микронного размера.

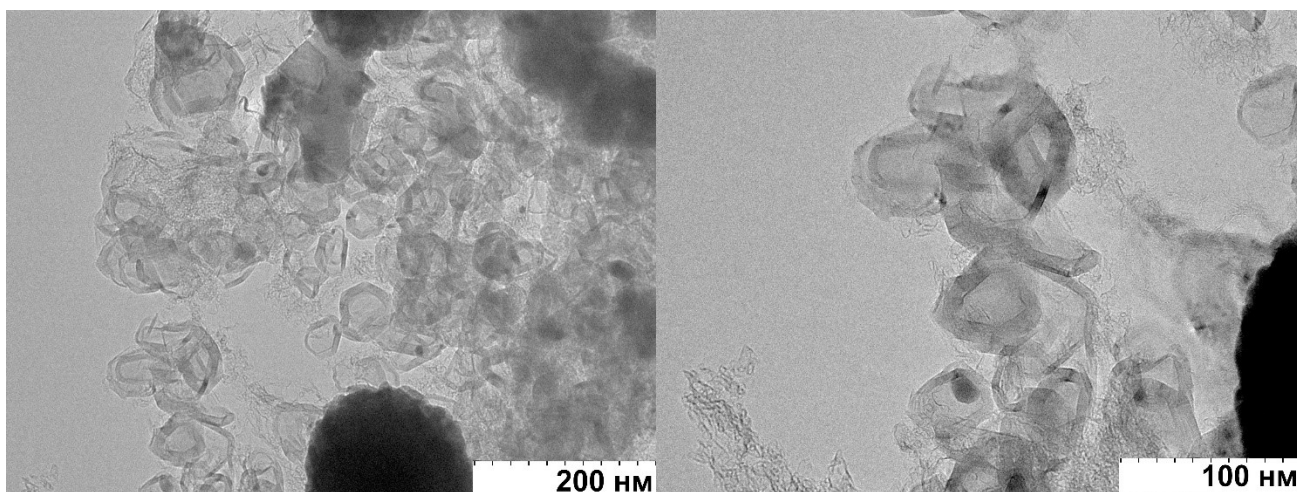


Рисунок 3.35 – Морфология частиц C12A7@C, полученных из расплава ПВС

В то же время, формирование висцероподобных частиц было отмечено в композитах, полученных путём нанесения углерода из газовой фазы (рисунок 3.36). Активный рост вискероидов начинается с температур T_2 , характерных для формирования электрида из этих композитов и, по совместительству, близких к температуре плавления майенита ($1300-1400^{\circ}\text{C}$). Получаемые вискеры имеют длину порядка 1-3 мкм и диаметр не более 100 нм. Снимки при больших увеличениях подтвердили кристаллическую структуру данных вискероидов, а анализ ЭДС – химический состав, близкий для оксида со стехиометрией C12A7.

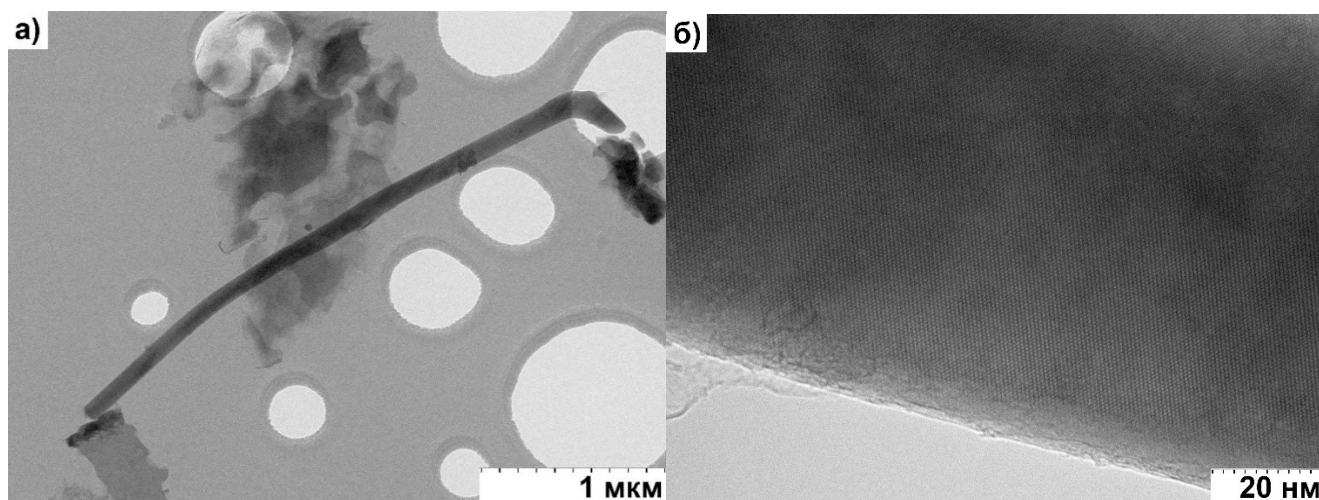


Рисунок 3.36 – Морфология (а) и структура (б) частиц C12A7@C, полученных осаждением углерода из газовой фазы

Сравнение дифракционных данных для C12A7@C образцов, для получения которых использовались разные методы нанесения углерода – CVD и из расплава ПВС – показало, что при формировании углеродной оболочки путём осаждения из газовой фазы на дифрактограмме также появляются пики графита при температурах формирования электрида (1400°C , рисунок 3.37), в то время как при нанесении из расплава ПВС аналогичного эффекта не наблюдается. По-

видимому, структура формируемой углеродной оболочки существенно зависит от способа её нанесения, причём в случае CVD способа наблюдается её кристаллизация в модификацию графита, а в случае ПВС наносимый углерод остаётся практически рентгеноаморфным.

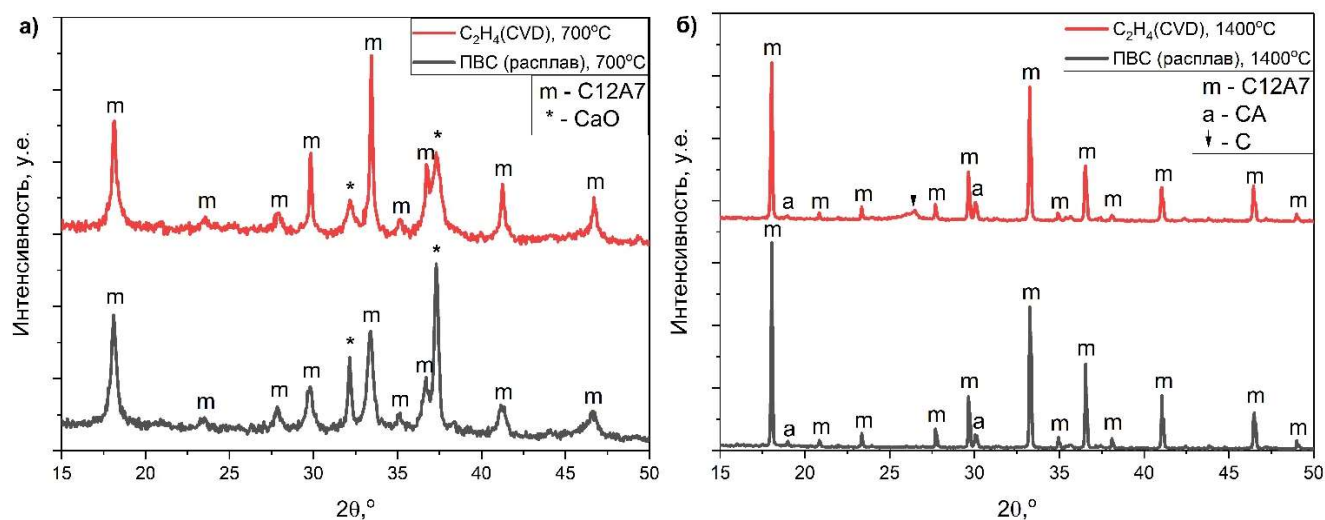


Рисунок 3.37 – Дифрактограммы образцов C12A7@C, полученных при 700 (а) и 1400°C (б), при вариации способа формирования углеродной оболочки на частицах

Детальные микроскопические исследования также показали различие в структуре углерода, наносимого этими двумя способами. В случае расплава ПВС-предшественника, углерод чаще всего находится в аморфном состоянии, а при высоких температурах (1400°C) формирует многослойные углеродные оболочки вокруг оксидных частиц, по типу «луковицы» (рисунок 3.38). Данный вид морфологии углерода, получаемого при высоких температурах, упоминался в литературе и ранее [224], причём это одно из переходных морфологических и структурных состояний в процессе кристаллизации некоторых модификаций углерода в графит. В то же время, при осаждении методом CVD на поверхности частиц практически сразу формируются тонкие (<10 нм) слои графита, которые, видимо, кристаллизуются в ходе процессов спекания системы при высоких температурах, благодаря чему слои становятся видны на дифрактограммах. Интересно то, что в случае ПВС покрытия могут достигать в 2 раза большей толщины, однако, судя по всему, слои здесь стыкуются разупорядоченно друг с другом, вследствие чего структуры, дающей интенсивные отражения, не формируется, и дифракционные рефлексы от углерода уширяются, размываясь с фоном по интенсивности.

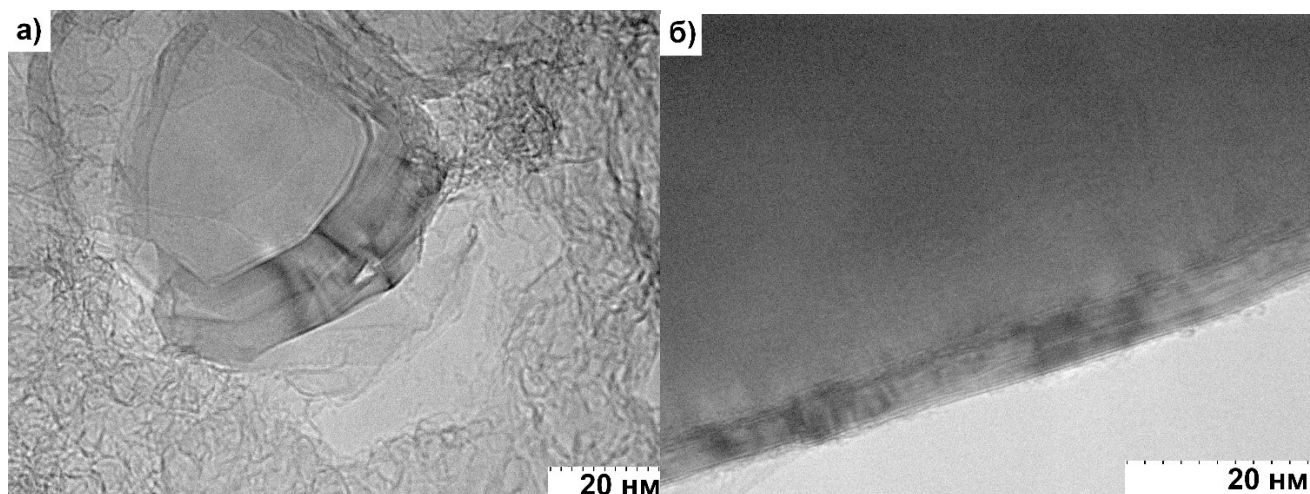


Рисунок 3.38 – Микроструктура углеродного покрытия C12A7@C, сформированного из ПВС (а) и CVD-методом (б)

Различия в структуре углеродной оболочки подтверждаются также Рамановскими спектроскопическими исследованиями. На рисунке 3.39 представлены спектры КРС C12A7@C-700 и C12A7@C-1400 композитов, записанные в диапазоне длин волн, характерном для проявления колебательных мод углерода на поверхности. Анализ мод показал, что во всех случаях наблюдаются пики, характерные для углерода – D-пик на 1345 см^{-1} , соответствующий разупорядочению в графите и G-пик на $1585\text{--}1595\text{ см}^{-1}$, характерный для хорошо окристаллизованной фазы [225, 226]. Соотношение интенсивностей данных пиков свидетельствует о степени упорядочения в углероде, причём чем выше интенсивность D-моды, тем более разупорядоченным является углерод в системе. В случае углерода, наносимого из ПВС при 700°C , интенсивность D-моды довольно существенна, причём также наблюдается существенное уширение пиков, вплоть до их слияния в один пик, а также присутствует значительный фон люминесценции. Всё это свидетельствует об аморфном характере осажденного углерода и высокой степени разупорядоченности его микроструктуры на поверхности оксидных частиц. При повышении температуры до 1400°C ширина пиков существенно снижается. FWHM мод для образца C12A7@C-1400 из ПВС в данном случае становится соразмерна аналогичной величине для образца, получаемого CVD способом при 700°C , для которого также не наблюдается пиков графита на рентгене. Для CVD образца колебательные моды углерода также демонстрируют сужение при повышении температуры его обработки до 1400°C , причём более существенное и заметное, чем для ПВС-образца. Относительная интенсивность D-моды для CVD образцов существенно ниже, чем для ПВС-образцов. Ширина пиков в колебательной спектроскопии, как известно, отвечает за среднюю длину свободного пробега фонона в структуре. Чем когерентнее кристаллическая структура (отсутствие изменений длин связи, точечных дефектов и т.д.), тем пик уже, в связи с чем, более

узкие пики можно соотносить с более «правильной» и упорядоченной кристаллической структурой. Таким образом, видно, что структура углеродной оболочки в C12A7@C может существенно отличаться и иметь разную упорядоченность, что в дальнейшем, также может сказываться на её свойствах.

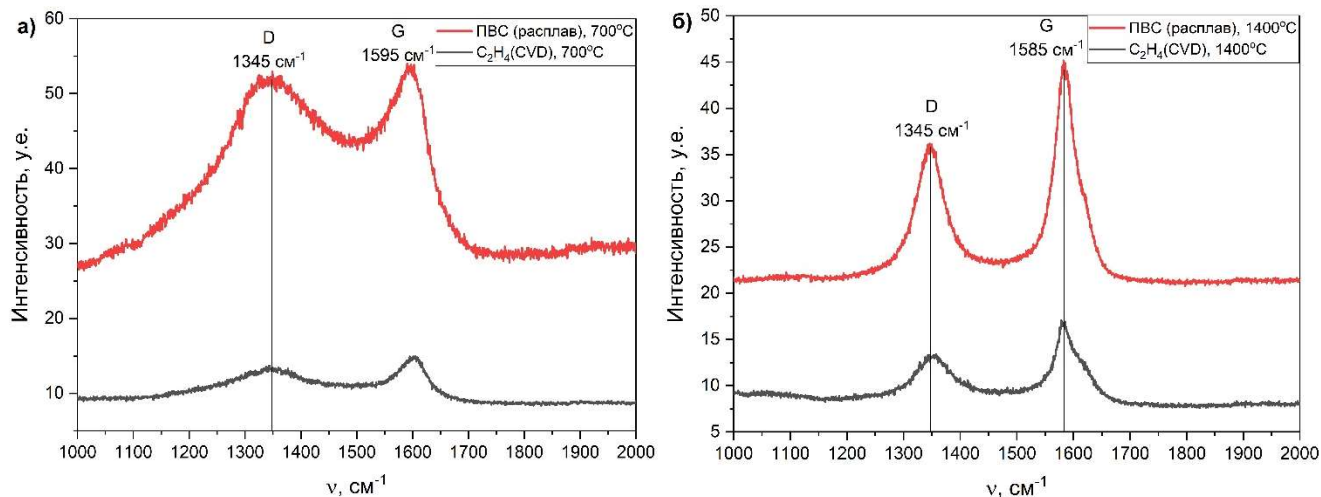


Рисунок 3.39 – Спектры КРС материалов C12A7@C, полученных при 700 (а) и 1400°C (б) с помощью различных способов осаждения углерода

Ещё одним, довольно важным параметром при получении «core-shell» C12A7@C структур является концентрация добавляемого в систему углерода. Сравнение фазового состава образцов, отличающихся различным содержанием углерода (от 10 до 50%_{вес} ПВС) не выявило существенных различий в поведении образцов для температурного диапазона 500-700°C. Основными фазами в таких образцах был майенит C12A7 и оксид кальция СаО. Однако концентрация углерода в «core-shell» структурах C12A7@C существенно влияет при дальнейшем повышении температуры на удельную поверхность получаемого материала, а также на эффективность процесса формирования состояния электрида. На рисунке 3.40 показаны ЭПР-спектры, записанные для C12A7:e⁻@C электридов, полученных при различном содержании углерода (10 и 30%_{вес}), а также референсный образец C12A7:e⁻, полученный при температуре плавления майенита. Видно, что ширина ΔH_{p-p} для сигнала $g = 1,9943$ снижается с увеличением концентрации добавляемого углерода практически на порядок (с 7,87 до 0,92 Гс). Это существенное её изменение, свидетельствующее о формировании дисперсных частиц с повышенной концентрацией электронов в них, причём дисперсность в системе возрастает с увеличением содержания углерода.

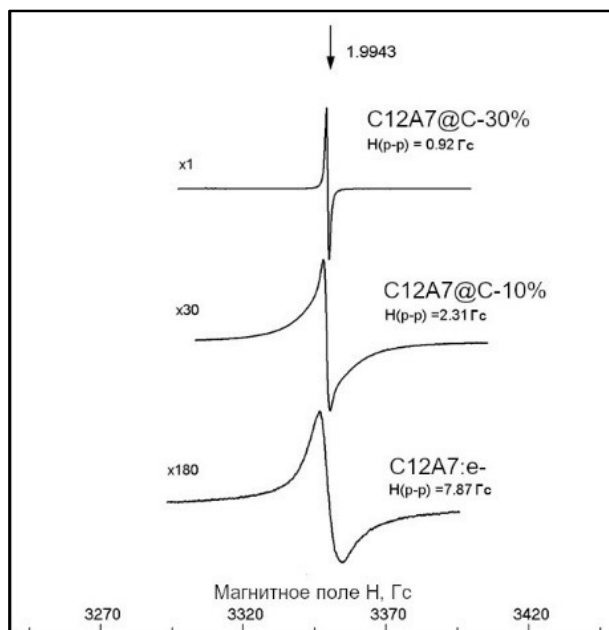


Рисунок 3.40 – Спектры ЭПР $C12A7:e^-@C$ с различным содержанием углерода

Важно также подчеркнуть, что при этом системы с концентрацией 10 и 20% углеродного прекурсора при температуре плавления всё ещё формируют расплав с ничтожно малой удельной поверхностью, подобно той, что детектировалась у $C12A7:e^-$ без добавления углерода. Лишь начиная с 30%, система после прокалки при 1400°C представляет собой уже не чёрную каплю, а дисперсный порошок, с заявленными ранее величинами поверхности (рисунок 3.41).

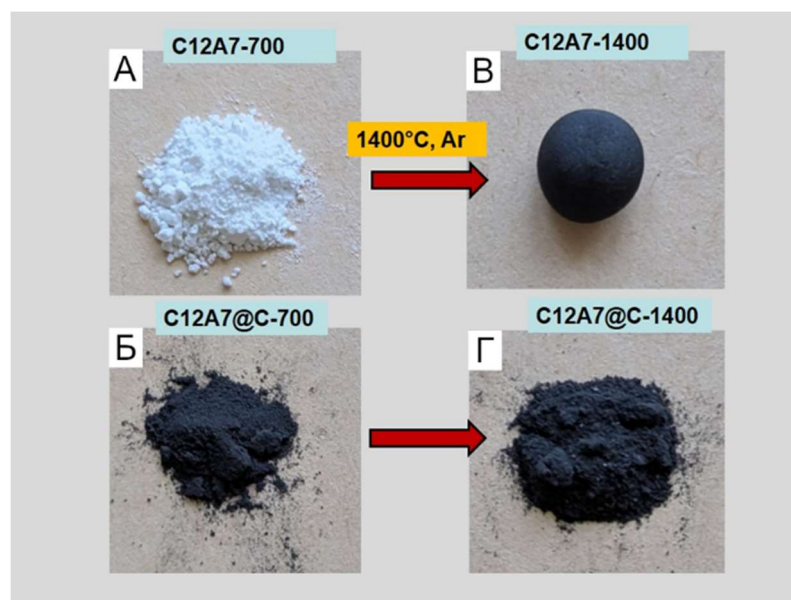


Рисунок 3.41 – Фото образцов $C12A7$ и $C12A7@C$ до (а, б) и после (в, г) прокалки их в атмосфере аргона при 1400°C

Также были замечены некоторые морфологические особенности для композитов с повышенным содержанием углерода. Увеличение содержания углерода с 30 до 50%, в случае

добавления ПВС, приводило к осаждению большого количества аморфного углерода (рисунок 3.42), по данным электронной микроскопии. Данная ситуация наблюдалась для «core-shell» материалов для различных температур получения T1 и T2. Лишь начиная с T2 = 1300°C, может наблюдаться его частичная кристаллизация в графит.

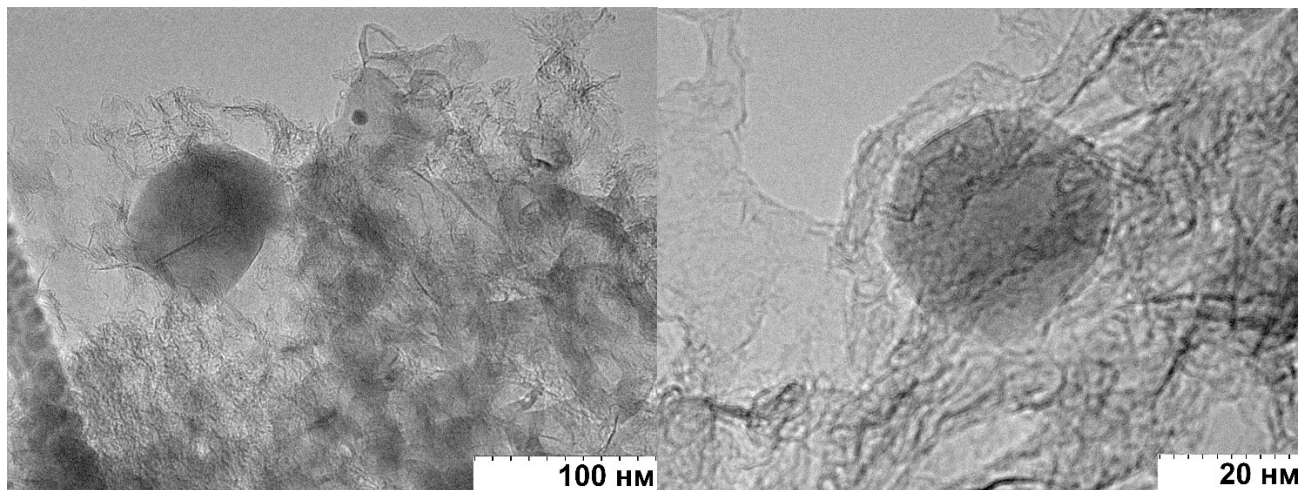


Рисунок 3.42 – Морфология углерода в C12A7@C, полученного при 50%_{вес} углерода

В случае осаждения углерода путём разложения этилена, концентрация добавляемого углерода регулируется длительностью процесса. В этом случае наблюдался довольно интересный эффект графитизации поверхности даже при относительно низких (700°C) температурах, заметный, в частности, на дифрактограммах (рисунок 3.43). Оценка толщины оболочки из данных порошковой дифракции об ОКР и межплоскостных расстояниях показала, что, в среднем, формируемая углеродная оболочка содержит около 10 слоёв графена при температуре 700°C, а после термообработки при 1400°C – около 35 слоёв. Эффекта графитизации не наблюдается в случае, если концентрация осаждённого углерода при низкой температуре была недостаточно большой, что соответствует меньшему времени осаждения.

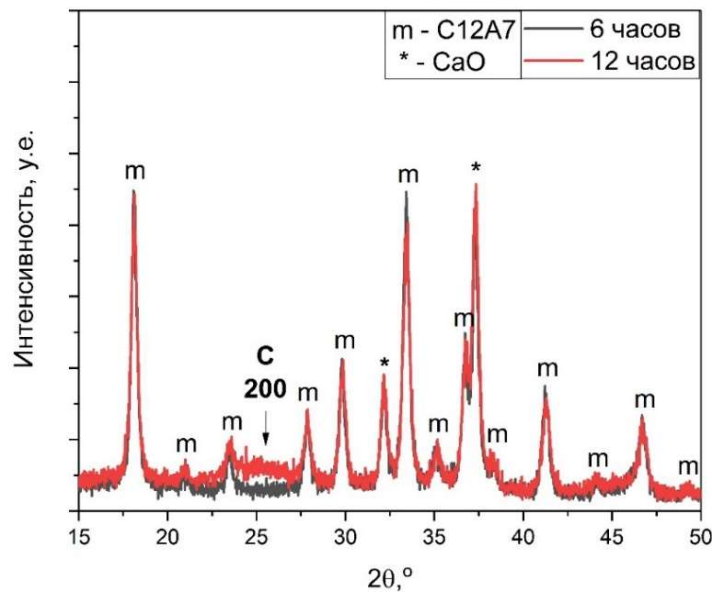


Рисунок 3.43 – Дифрактограммы образцов C12A7@C-700, полученных при варьировании времени осаждения углерода (6 и 12 часов). Стрелочкой обозначен рефлекс графита

3.3.2 Роль углерода в качестве стабилизатора удельной поверхности и дисперсности C12A7/C12A7:e

Отдельно стоит рассмотреть стабилизирующую роль углерода в C12A7@C материалах. Как уже упоминалось ранее, для C12A7@C композитов характерно сохранение высокой величины удельной поверхности ($10\text{--}20\text{ м}^2/\text{г}$) даже после их прокалики при температурах $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$, на чём и основывался способ получения дисперсного электрида, посредством карботермического восстановления [194]. При этом, C12A7@C композиты необходимо формировать в инертной газовой атмосфере, в противном случае, будет наблюдаться разрушение углеродного покрытия вследствие его окисления кислородом. Поскольку углерод в данных материалах, по всей видимости, вносит существенный вклад в величину удельной поверхности, возникает вопрос о том, за счёт чего же именно обеспечивается данная величина. Вклад углерода в более ранних работах подробно не обсуждался. Помимо этого, в некоторых случаях необходимо обеспечивать фазовую чистоту получаемого материала, в связи с чем, возникал вопрос о возможности контролируемого удаления углерода из C12A7@C композита с помощью окислительных процессов и получения хорошо окристаллизованного и преимущественно однофазного майенита, обладающего повышенной удельной поверхностью, в сравнении с обычной высокотемпературной керамикой. Таким образом, углерод можно использовать в качестве стабилизатора поверхности и размеров частиц материала при таких высоких температурах, где фазовые превращения оксидного ядра будут протекать независимо от наличия оболочки и наиболее оптимально с точки зрения формирования требуемой структуры. Избыток

углерода в таких системах будет удаляться путём отжига C12A7@C материала в кислородсодержащей атмосфере (например, воздух) при умеренных ($500\text{--}600^\circ\text{C}$) температурах, где не происходит активного спекания.

В рамках рассмотрения данного подхода нами были проведены подобные опыты с образцами C12A7@C-1300 и C12A7@C-1400 , на которые углерод осаждался различными способами (ПВС и CVD). Отжиг на воздухе таких образцов осуществлялся при температуре 600°C , что предполагало удаление углеродного покрытия, при достаточно низких скоростях процесса спекания частиц с сохранением пористой структуры. Результат измерения удельной поверхности образцов после отжига в кислороде воздуха показал, что её величина остаётся достаточно большой (рисунок 3.44), при этом фазовый состав после отжига фактически не изменяется. На диаграмме, демонстрирующей изменение поверхности, видно, что удельная поверхность снижается после отжига с 33 до $10\text{ м}^2/\text{г}$, что говорит о существенном вкладе углеродного покрытия в эту величину. Однако, в сравнении с образцом без углеродного покрытия наблюдается различие на порядок величины (10 вместо $1\text{ м}^2/\text{г}$), то есть углеродное покрытие действительно способствует стабилизации размеров частиц оксидного ядра даже при столь высоких температурах. Это, в свою очередь, открывает потенциально новый подход к формированию дисперсного однофазного C12A7 в качестве материала для носителей катализаторов. Углерод в данном случае можно использовать не только как восстановитель для получения электрида, но и в качестве стабилизатора дисперсного состояния материала. Одновременно с этим, решается проблема однородности фазового состава, в случае, когда углерод не является примесью, негативно воздействующей на каталитические свойства C12A7 и C12A7:e^- в некоторых реакциях.

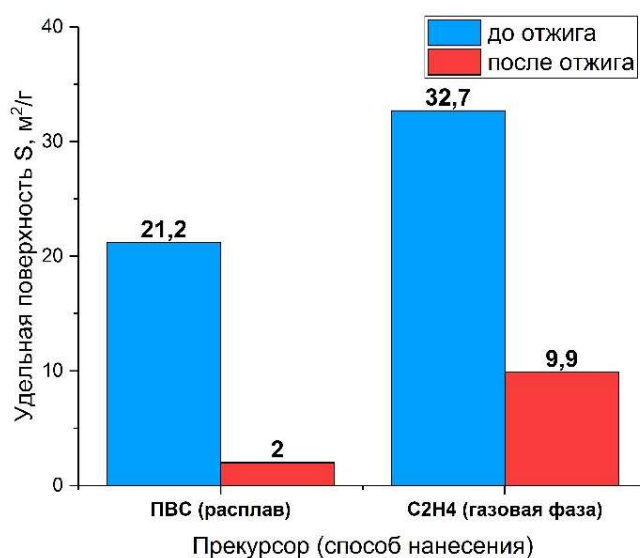


Рисунок 3.44 – Диаграмма, демонстрирующая изменение удельной поверхности C12A7@C-1400 материалов в результате отжига в кислороде

В таблице 3.3 представлены текстурные параметры C12A7 материалов, полученных в углеродном покрытии при различной температуре T2, а затем подвергнутых отжигу в кислороде. Здесь была выявлена ещё одна особенность, связанная, по всей видимости, со структурным состоянием углерода в материалах, которая стала очевидной при сравнении влияния различных способов нанесения. Исходя из полученных величин, можно заметить, что удельная поверхность C12A7@C, полученных из ПВС, после отжига углерода близка к значениям для нестабилизированного C12A7. Упомянутое выше различие на порядок величины характерно лишь для образцов, для которых углеродное покрытие осаждалось из газовой фазы.

Таблица 3.3 – Изменение массы и характеристики удельной поверхности C12A7@C образцов после отжига в кислородсодержащей атмосфере

Температура T2, °C	Способ нанесения	Δm (C), %	Удельная поверхность S, м ² /г	Объём пор V, см ³ /г	Размер пор d, нм
1300	ПВС	-2.1	3.6	0.021	23.8
	C ₂ H ₄	-20.1	13.6	0.059	17.4
1400	ПВС	-3.5	2.0	0.01	21.4
	C ₂ H ₄	-25.8	9.9	0.044	18.0

Потери массы после отжига данных материалов также различны. В случае CVD-нанесённого углерода, последний отжигался практически полностью, судя по изменению массы навески, позволяя получать системы с увеличенной удельной поверхностью и развитым поровым пространством, в то время как в случае углерода, наносимого из расплава ПВС, существенного изменения массы образца не происходило. Это заметно также и по термическим кривым, записанным для данных образцов на воздухе (рисунок 3.45), где видно более интенсивное снижение массы в случае, когда углерод наносился из этилена.

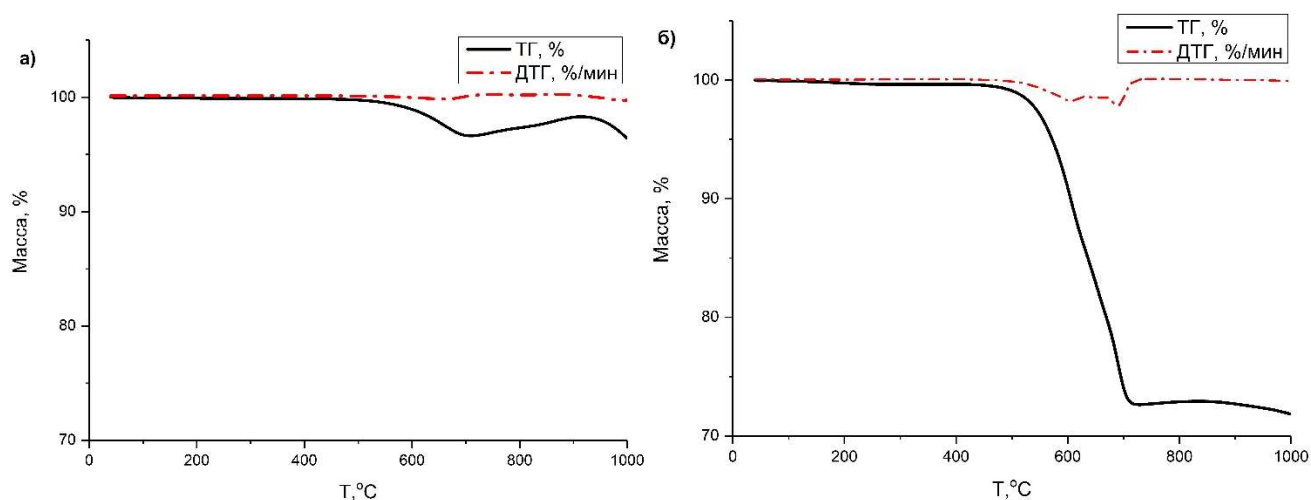


Рисунок 3.45 – Кривые ТГА на воздухе для C12A7@C, в которых углерод осаждался из ПВС (а) и из газовой фазы C₂H₄ (б)

Исследования пористой структуры образцов после отжига (рисунок 3.46 а, б) показали, что в случае образцов, получаемых при отжиге CVD-нанесённой оболочки, наблюдалось бимодальное распределение пор по размерам с существенной величиной их объёма. В ПВС-образцах конкретных пиков распределения не наблюдается. Вместо этого данные образцы демонстрируют одну крайне широкую моду распределения пор по размерам, свидетельствующую о крайне большом разбросе данной величины и случайном характере формирования пор. По всей видимости, различия в протекании процесса отжига и пористой структуре C12A7 образцов связаны с распределением углерода в исходных C12A7@C композитах. В случае ПВС-нанесённой углеродной оболочки последняя блокирует поровое пространство для доступа кислорода, лимитируя процесс отжига, в то время как при CVD-нанесённой оболочке углерод, находится на поверхности в виде тонких слоёв, что позволяет эффективнее отжигать его и лучше сохранять морфологические особенности исходного оксидного C12A7 ядра.

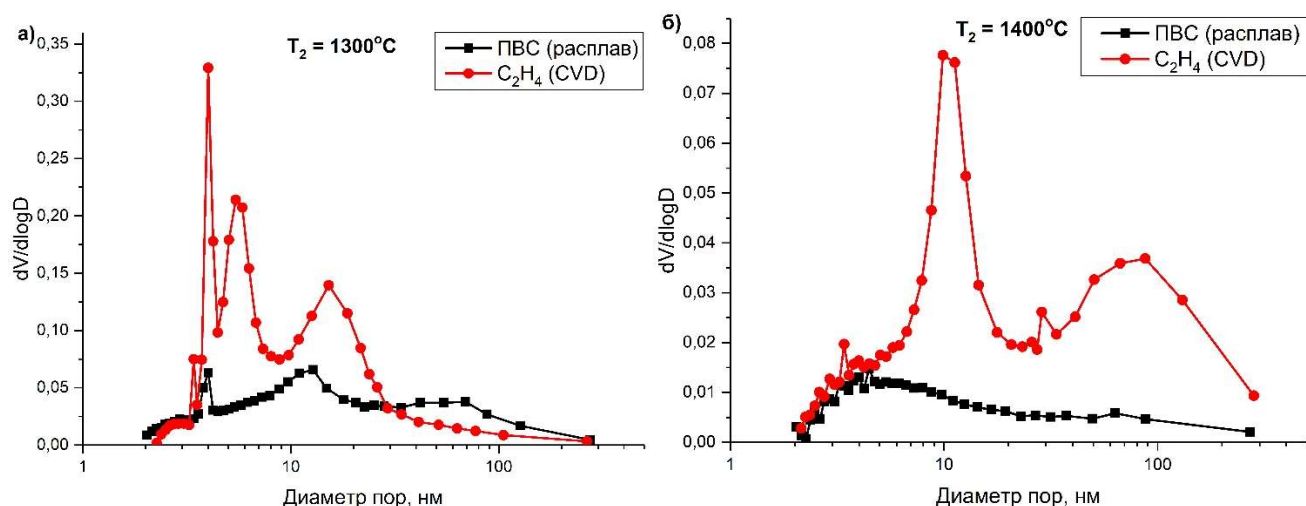


Рисунок 3.46 – Распределение пор по размерам в образцах C12A7@C-1300 (а) и C12A7@C-1400 (б) после отжига углеродного покрытия

Довольно интересным эффектом, к которому приводило добавление углерода в систему, оказалось повышение температуры плавления C12A7@C материала. Для этого образец C12A7@C-1400 исследовали с помощью высокотемпературной рентгенографии. Как уже упоминалось ранее в предыдущем разделе, температура плавления C12A7, при которой также формируется состояние электрида, лежит в области 1350°C, что было подтверждено экспериментально. Однако в случае C12A7@C модифицированного материала ситуация значительно изменяется. Сам композит при этом содержит лишь C12A7 и углерод, судя по рефлексу 002 на дифрактограмме (рисунок 3.47а). Никаких других тугоплавких примесей в составе обнаружено не было.

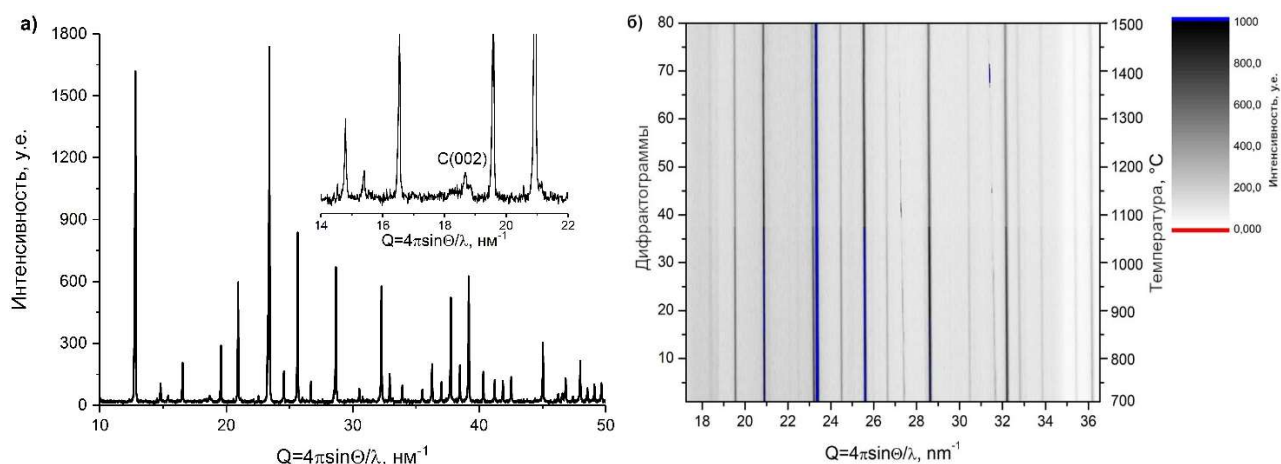


Рисунок 3.47 – Дифрактограммы исходного (а) и при in situ нагреве до 1500°C (б) образца C12A7@C-1400

При всем этом, как можно заметить, рефлексы майенита практически остаются неизменными при достижении температуры 1350°C и вплоть до 1500°C (рисунок 3.47б).

Фактически, это служит экспериментальным свидетельством изменения такой термодинамической характеристики, как температура плавления C12A7 в системах C12A7@C.

3.3.3 Заключение по разделу

Было исследовано влияние условий формирования композитных материалов C12A7@C на их структуру, морфологию и фазовые превращения. Наличие углеродной оболочки практически не оказывает влияния на фазовый состав системы и её трансформацию при нагреве. Способ нанесения углерода на оксидные частицы может существенно влиять на морфологию частиц и микроструктуру углеродных слоёв в композитах. В случае нанесения методом CVD характерно формирование вискерообразных наряду с глобулярными частицами, в отличие от формирования только глобулярных частиц, при нанесении в расплаве ПВС. Исследование микроструктуры углеродного покрытия показало, что при CVD осаждении углерод преимущественно формирует равномерные тонкие (до 10 нм) покрытия графита, в то время как при осаждении углерода из расплава ПВС формируются неоднородные многослойные оболочки, а также аморфный углерод в поровом и межчастичном пространстве. Рассмотрена роль углеродного покрытия в C12A7@C материалах в качестве стабилизатора удельной поверхности оксидного ядра в условиях высоких температур (~1300-1500°C). Предложен новый подход к получению однофазных дисперсных (до 20 м²/г) C12A7 систем из C12A7@C структур путём стабилизации майенита в углеродной оболочке и последующего её отжига в кислороде. При этом, поверхность и структура пор оксидного ядра майенита сохраняется после отжига C12A7@C материала, полученного с использованием CVD, в отличие от аналогичных материалов, синтезированных в расплаве ПВС, что свидетельствует о влиянии на данный процесс структурной организации углерода в C12A7@C. Углеродная оболочка не только предотвращает спекание частиц, но и также оказывает влияние на температуру плавления майенита, для которой обнаружен эффект её увеличения более чем на 100°C в системах C12A7@C.

3.4 Алюмотермическое восстановление как метод синтеза дисперсного C12A7:e⁻ электрида

3.4.1 Синтез майенитного электрида методом алюмотермического восстановления

Ещё одним способом синтеза дисперсного C12A7:e⁻, согласно литературе, является металлотермическое восстановление. Среди имевшихся в литературе способов восстановления майенита достаточно популярно использование металлического титана [104, 154] или кальция [103, 197]. Алюминий также рассматривался в литературе, но исключительно для получения электридной керамики [198-200]. В связи с этим, представляло интерес изучение возможности использования алюминия в качестве восстановителя для получения дисперсного C12A7:e⁻.

Первый эксперимент по алюмотермическому восстановлению был тестовый и заключался в добавлении небольшого количества металлического алюминия в виде фольги, на которую насыпался порошок алюмината кальция со стехиометрией C12A7, полученный при 500°C на воздухе. Слой C12A7 закрывался сверху аналогичной алюминиевой фольгой, после чего майенит восстанавливали при нагреве в инертной атмосфере, путём взаимодействия с металлом. Общее содержание алюминия составляло около 5%_{вс}. Дифрактограмма полученного после нагрева при 1250°C в аргоне материала представлена на рисунке 3.48а. Как можно заметить, полученная система содержит, помимо майенитного электрида C12A7:e⁻, примеси алюминатов кальция со стехиометрией CA и C3A. Однако доля примесей неожиданно оказалась существенно меньше, нежели в случае термообработки материала, получаемого из гидроксидов без добавления алюминия (см. рисунок 3.48б).

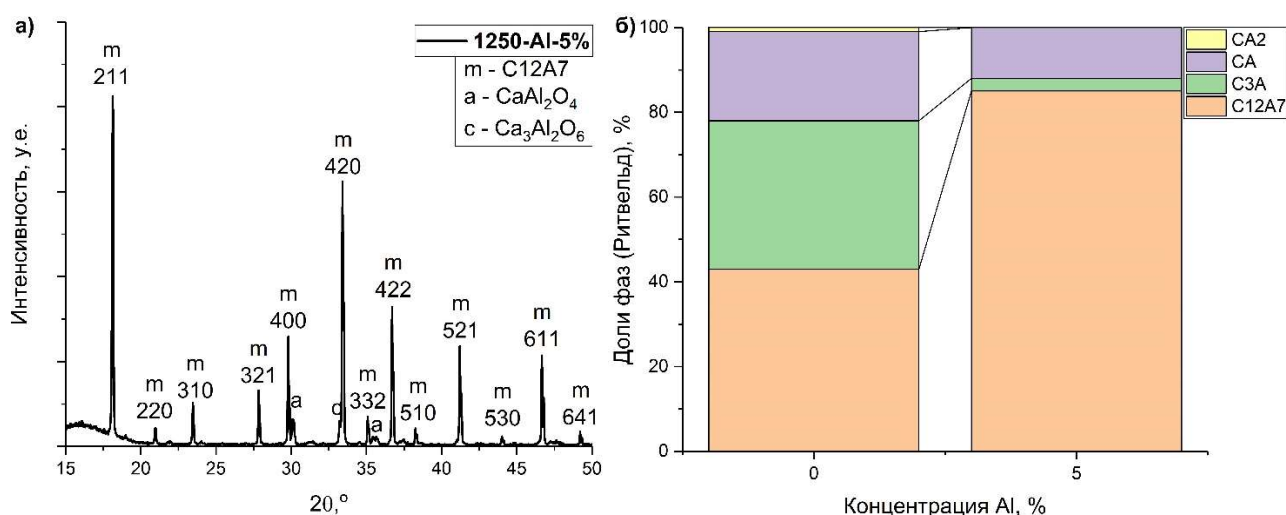
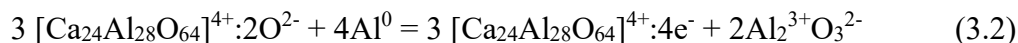


Рисунок 3.48 – Дифрактограмма образца C12A7-1250-5, полученного алюмотермическим восстановлением (а) и сравнение фазового состава при добавлении алюминия (б)

Формирование электрида в системе также было подтверждено ЭПР-спектроскопией, детектированием характерного сигнала «F⁺-like» центров с $g \approx 1,994$. В целом, результат оказался

очень близок к тому, что получали, например, в работе [201]. Сам процесс алюмотермического восстановления, в котором алюминий выступает в качестве восстановителя кислорода в майените, может быть представлен уравнением (3.2), без учёта возможных твёрдофазных реакций между компонентами:



Необходимо отметить важность инертной атмосферы в ходе синтеза, поскольку металлический алюминий пассивируется кислородом воздуха за счёт формирования тонкой оксидной плёнки из нестехиометричных оксидов AlO_x , упоминаемых в литературе для алюминия [227, 228]. При синтезе в атмосфере воздуха (рисунок 3.49) в системе оставалось значительное количество непрореагировавшего металлического алюминия. Сигнал ЭПР от «F⁺-like» центров, для этого образца также не наблюдается, что говорит об отсутствии электрида в получаемом образце.

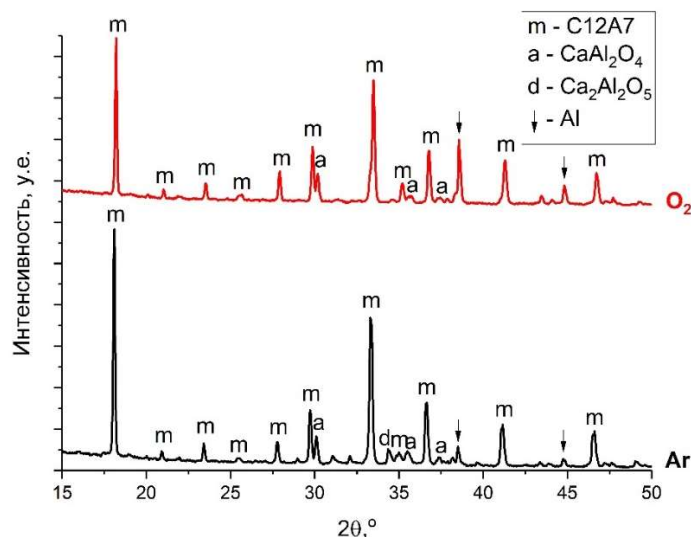


Рисунок 3.49 – Дифрактограммы образцов C12A7-Al(20%)-1100, полученные в аргоне (Ar) и на воздухе (O_2)

Таким образом, результаты синтеза показали возможность формирования электридов путём алюмотермического восстановления. Между тем, достаточно интересным оказалось то, что добавление данного металла привело к существенным изменениям в фазовом составе в сторону целевого продукта C12A7:e^- , поскольку изначально ожидалось обогащение системы примесями CA и CA2, содержащими значительное количество алюминия. В связи с этим было предпринято исследование влияния концентрации восстановительного агента на фазовый состав, концентрацию электронов и поверхностные характеристики получаемого C12A7:e^- .

3.4.2 Влияние температуры и концентрации алюминия на фазовый состав и концентрацию парамагнитных «F⁺-like» центров C12A7 систем

Поскольку введение алюминия в систему, по всей видимости, оказывало влияние на её состав, проводилось исследование алюминат-кальциевых C12A7 систем при вариации концентрации металла. Представляло интерес узнать, как поведёт себя C12A7 система при добавлении в неё алюминия до предельных значений, ожидаемо приводящих к существенному смещению фазового равновесия (10, 20 и 50%_{всес}). Для получения более гомогенной реакционной смеси алюминий добавлялся в качестве дисперсного порошка. При алюмотермическом восстановлении ключевым параметром, помимо концентрации вводимого металла, также была выбрана температура синтеза. В качестве отправных точек для исследования влияния концентрации были выбраны температуры 900, 1100 и 1400°C. Связано это с тем, что кальций-алюминиевые C12A7 системы, получаемые при данных температурах, имеют различный фазовый состав: в случае 900°C мы наблюдаем трёхфазную систему из C12A7, CaO и рентгеноаморфного Al₂O₃; при температуре 1100°C формируется система, обогащённая сложными алюминатами кальция, типа CA или C3A, вследствие затруднённой кинетики реакции с CaO и γ -Al₂O₃; при 1400°C формируется преимущественно однофазная система C12A7:е⁻, для которой диффузионные ограничения были преодолены путём достижения температуры плавления майенита.

Первые исследования были проведены для C12A7-900 систем. Данная температурная точка, в частности, представляла интерес с точки определения нижних границ по температуре, начиная с которой возможно формирование электрида. На рисунке 3.50 и в таблице 3.4 приведены результаты измерений РФА для образцов с различной концентрацией добавленного алюминия, прокаленных при 900°C в атмосфере аргона.

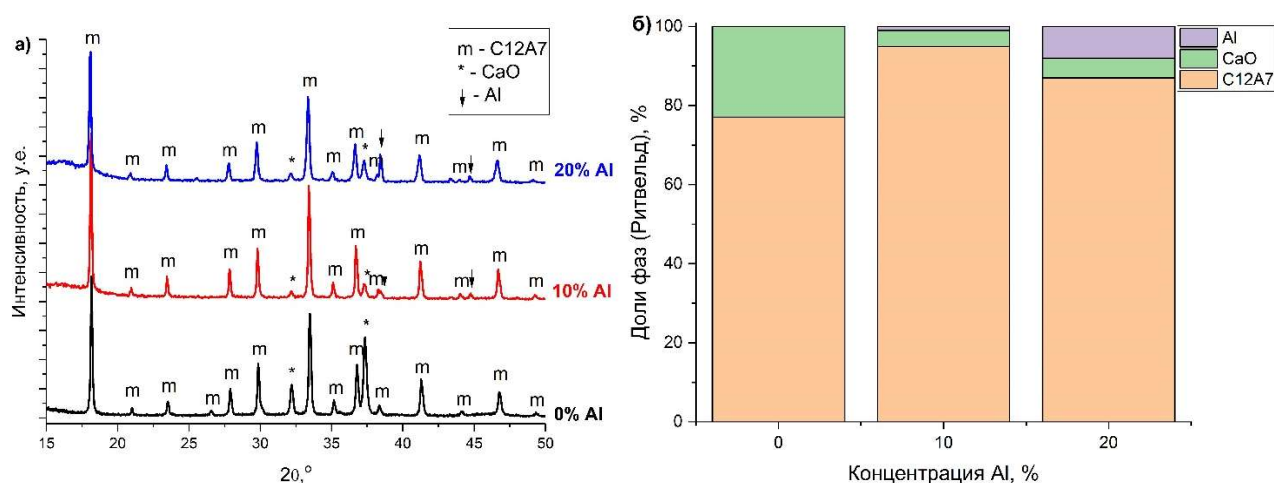
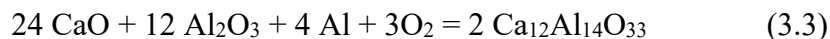


Рисунок 3.50 – Дифрактограммы образцов C12A7 с различным содержанием алюминия после прокалки в атмосфере аргона при 900°C (а) и фазовый состав получаемых систем (б)

Таблица 3.4 – Параметры ячейки, фазовый состав и удельная поверхность для прокаленных в атмосфере аргона при разных температурах образцов C12A7

T, °C	Концентрация Al, % _{вес}	Фазовый состав	Параметры элементарной ячейки C12A7, Å	Удельная поверхность, м ² /г
900	0	C12A7 (77%) + CaO (23%)	11.967	26
900	10	C12A7 (95%) + CaO (4%) + Al (1%)	11.989	18
900	20	C12A7 (87%) + CaO (5%) + Al (8%)	12.001	18
1100	0	Ca ₃ Al ₂ O ₆ (52%) + C12A7 (24%) + CaAl ₂ O ₄ (24%)	11.984	12
1100	10	Ca ₃ Al ₂ O ₆ (24%) + C12A7 (25%) + CaAl ₂ O ₄ (23%) + Ca ₅ Al ₆ O ₁₄ (26%) + Al (2%)	11.999	20
1100	20	C12A7 (72%) + Ca ₃ Al ₂ O ₆ (5%) + CaAl ₂ O ₄ (15%) + Ca ₂ Al ₂ O ₅ (5%) + Al (3%)	12.031	10
1100	50	C12A7 + Al ₂ O ₃ + CaAl ₄ O ₇ + CaAl ₂ O ₄ + Al	11.981	4
1400	0	C12A7 (93%) + Ca ₃ Al ₂ O ₆ (7%)	11.991	1
1400	10	CaAl ₂ O ₄ (64%) + C12A7 (30%) + Ca ₂ Al ₂ O ₅ (6%)	12.025	4
1400	20	C12A7 + CaAl ₂ O ₄ + CaAl ₄ O ₇ + CaAl _{1.9} O ₄ C _{0.4}	11.989	-
1400	50	CaAl _{1.9} O ₄ C _{0.4} + CaAl ₄ O ₇ + Al ₂ OC + Al	-	-

Как видно из таблицы, в референсном образце C12A7-900-0 преобладает фаза майенита с относительно большой примесью непрореагировавшего CaO (до 20%) и рентгеноаморфного Al₂O₃, присутствие которого не учитывалось при расчёте доли фазы. В образце C12A7-900-10 с содержанием 10%_{вес} избыточного алюминия заметно увеличивается содержание фазы майенита и уменьшается содержание остаточного CaO. Кроме того, в таком образце наблюдалась примесь фазы металлического алюминия ($\approx 1\%$), которая возростала до 8% для образца C12A7-900-20. По данным метода ЭПР синглетного сигнала с $g = 1,994$, характерного для состояния электрида, в спектрах ЭПР этой серии образцов не наблюдается. Наиболее вероятно, что сформировавшаяся при температуре 900°C фаза майенита не подверглась существенному восстановлению и также содержит внутри катионного каркаса преимущественно анионы кислорода (структуры типа $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{2+}:\text{O}^{2-}$). Следует отметить (таблица 3.4) несколько увеличенный параметр ячейки для майенита в таких образцах, содержащих дополнительно введенный алюминий. Такой эффект часто связывают с формированием электрида, ввиду ослабления связей в каркасе из-за появления вакансионных дефектов, однако в данном случае этого не подтверждается. Скорее всего, в данной ситуации алюминий начинает вступать в реакцию с CaO и Al₂O₃, поскольку температура синтеза была выше его температуры плавления, что могло способствовать реакционному взаимодействию. Предположительно, общее уравнение этого процесса может быть описано как (3.3):



При этом, в ходе данной реакции источником кислорода, скорее всего, выступает часть анионов и анион-радикалов кислорода в майените, что может приводить к формированию вакансий и вариации его структурных параметров. Однако количество участвовавшего кислорода, скорее всего, было достаточно мало, в связи с чем, формирования значимого количества электрон-анионов и появления сигнала от «F⁺-like» центров не наблюдалось методом ЭПР. Необходимо отметить, что приведённое уравнение может не отражать всей сложности кислородной нестехиометрии в фазе C12A7.

Далее рассматривались образцы при температуре 1100°C, поскольку в данной температурной области в системах со стехиометрией C12A7 наблюдалось наиболее интенсивное протекание твёрдофазных реакций с участием простых оксидов кальция и алюминия. На рисунке 3.51 и в таблице 3.4 представлены данные для этой серии образцов после их прокалики в атмосфере аргона при 1100°C. Из приведенных данных хорошо видно, что проковка исходного образца при 1100°C сопровождается заметным разложением фазы майенита и образованием алюминатов кальция различного состава. Добавление 10%_{вес} алюминия к системе приводит к увеличению концентрации майенита примерно в 2 раза, доля фазы Ca₃Al₂O₆ (C3A) при этом

снижается также вдвое, а в системе появляется сопоставимое количество фазы $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ (C5A3). При увеличении же концентрации добавляемого алюминия до 20%_{вес} происходит исчезновение пиков данной фазы и увеличение относительной доли майенита примерно в 3 раза, при появлении $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ (C2A) в системе. Во всех случаях также наблюдается формирование фазы CaAl_2O_4 (CA), обогащённой алюминием. Стоит отметить, что доля фазы непрореагировавшего металлического алюминия в полученных образцах была крайне незначительна. Дальнейшее же увеличение концентрации избыточного алюминия до 50%_{вес} привело к ожидавшемуся уменьшению доли майенита в системе (количественная оценка соотношений фаз не проводилась) и преобладанию в фазовом составе металлического алюминия, а также оксидов на его основе (Al_2O_3 , CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 (CA2)), что связано со смещением в другую область составов.

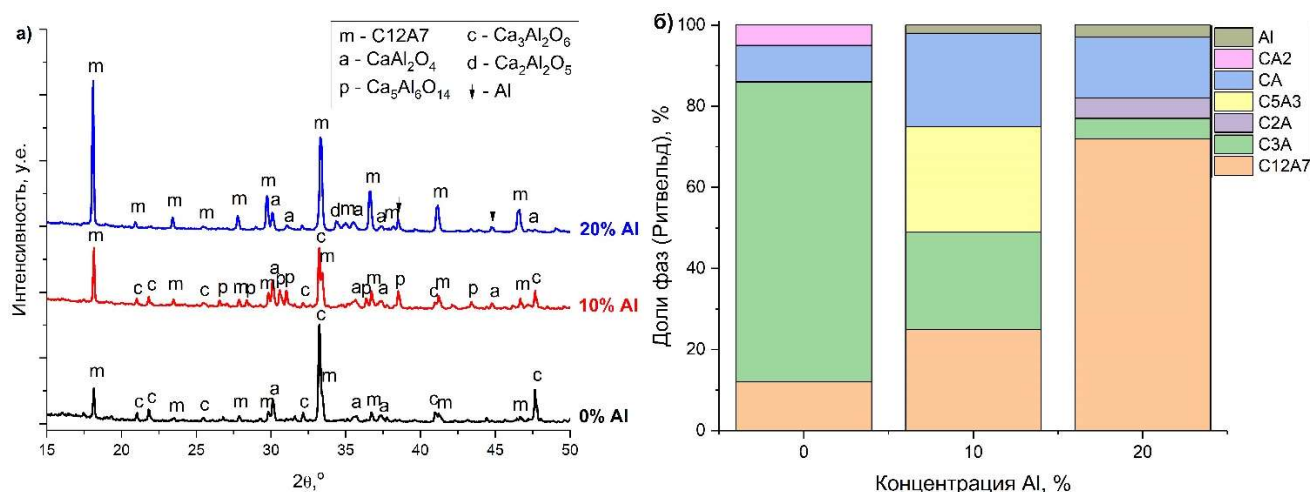


Рисунок 3.51 – Дифрактограммы образцов C12A7 с различным содержанием алюминия после прокалики в атмосфере аргона при 1100°C (а) и фазовый состав получаемых систем (б)

Можно полагать, что наличие избыточного алюминия способствует стабилизации фазы майенита при этой температуре. Вполне вероятно, что система стремилась к смещению в сторону кальций-обогащённых твёрдых растворов, родственных майениту, типа C5A3 или C2A, формирование которых характерно в жёстких восстановительных условиях, например, в атмосфере водорода [27]. Однако избыточное количество алюминия создаёт вынужденный сдвиг системы по соотношению катионов в сторону фаз типа C12A7 и CA. Судя по всему, алюминий активнее вступает в реакционное взаимодействие с CaO и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ именно при температурах выше 1000-1100°C, когда у всех компонентов системы, в том числе у γ -модификации оксида алюминия, существенно возрастает реакционная способность. Процесс может лимитироваться, в данном случае, уже взаимодействием алюминатов кальция друг с другом, для которого необходимо дальнейшее повышение температуры. Исходя из этого, можно предполагать получение метастабильных систем, дальнейший нагрев которых может приводить к изменению их состава в сторону фаз, обогащённых алюминием. Важно отметить, что проведение реакции в

данных условиях также позволяет обеспечить величину удельной поверхности систем в диапазоне 10-20 м²/г (таблица 3.4), в то время как дальнейшее увеличение температуры неизбежно приводило бы к её снижению, вследствие спекания частиц.

Характеризация методом ЭПР показала, что для образца C12A7-1100-0 состояние электрида в фазе C12A7 не формируется и сигнала от электронных центров в спектрах ЭПР не наблюдается. Однако добавление 10%_{вес} алюминия (образец C12A7-1100-10) приводит к появлению интенсивного сигнала ЭПР от «F⁺-like» центров с характерным синглетным спектром с $g \sim 1,994$ (рисунок 3.52а). Это является крайне интересным результатом, учитывая тот факт, что при данной температуре обработки содержание фазы майенита в нем не превышает 30%.

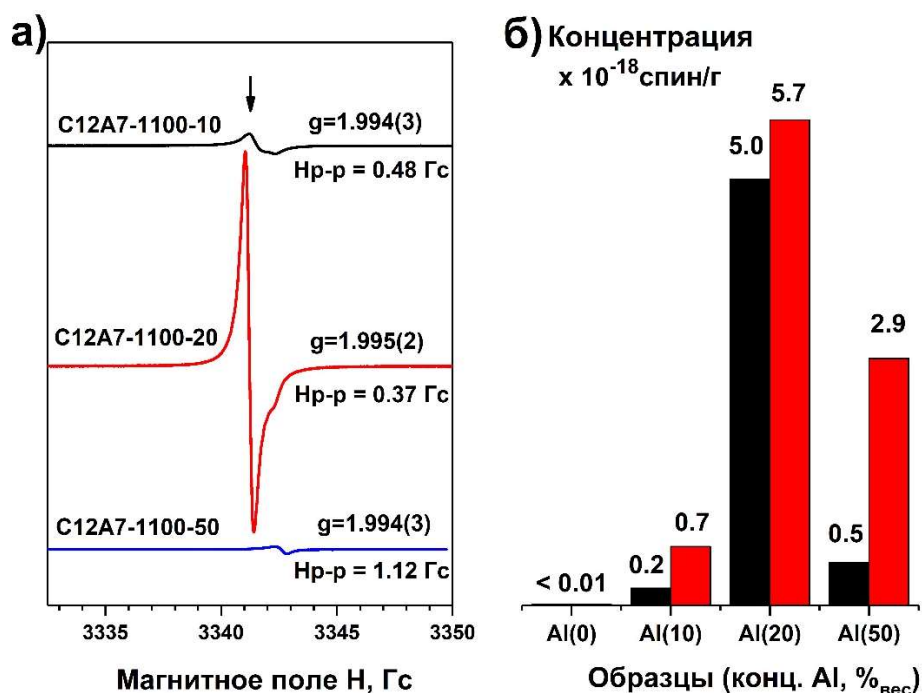


Рисунок 3.52 – Спектры ЭПР серии образцов C12A7, прокаленных при 1100°C (а), регистрируемые для этих образцов концентрации «F⁺-like» центров (б, черный) и концентрации этих центров, нормированные на содержание в образцах фазы майенита (б, красный)

Для исходного майенита (образец C12A7-500-0-O₂) температура формирования состояния электрида в аргоне составляет около 1350-1400°C, что существенно больше температуры, использованной при процессе алюмотермического восстановления. Таким образом, добавлением к исходному майениту 10%_{вес} алюминия температуру формирования состояния электрида можно понизить до 1100°C. Величина удельной поверхности для такого образца также увеличивается почти в 2 раза (таблица 3.4), что учитывалось при расчёте концентрации активных центров. Исходя из приведенных на рисунке 3.52б данных, видно, что концентрация детектируемых методом ЭПР «F⁺-like» центров для таких образцов возрастает практически на порядок. В дальнейшем, при этой же температуре прокаливании и увеличении содержания алюминия до 20%

концентрация регистрируемых методом ЭПР «F⁺-like» центров возрастает практически ещё на порядок величины. В данном случае, резкое увеличение интенсивности сигнала происходит вследствие увеличения фазы майенита в образце. Интересен также узкий характер данных спектров ($H_{p-p} < 0,5$ Гс), который наблюдался также для частиц электрида, получаемых в C12A7@C материалах. Узость данного сигнала обычно связывают с тем, что частицы электрида имеют очень малый размер. Интенсивность сигнала ЭПР существенно падает для образца C12A7-1100-50, что хорошо согласуется с данными РФА о значительном снижении в нем доли фазы майенита. При этом, сигнал от «F⁺-like» центров для таких образцов сохраняется, а их удельная концентрация падает почти в 2 раза.

Как уже отмечалось в разделе 3.1, C12A7:e⁻ обычно формируется в системах со стехиометрией C12A7 при температурах, близких к температуре плавления. В этой связи, представляло интерес изучить поведение материала в этой области температур при введении в систему металлического алюминия. На рисунке 3.53 и в таблице 3.4 представлены дифрактограммы и данные о фазовом составе таких образцов после их прокаливания при 1400°C.

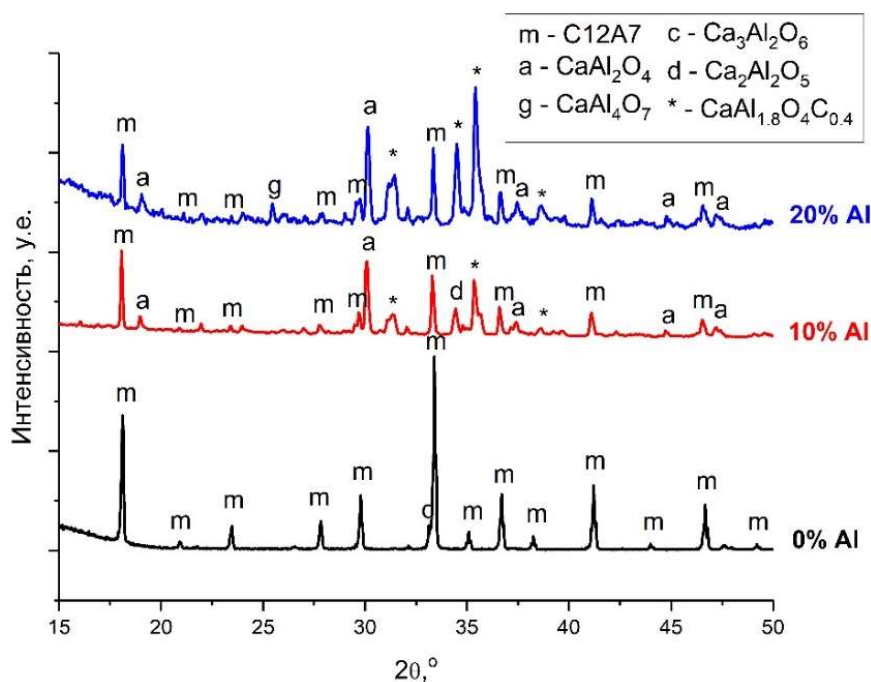


Рисунок 3.53 – Дифрактограммы образцов C12A7 с различным содержанием алюминия после прокали в атмосфере аргона при 1400°C

Хорошо видно, что образец C12A7-1400-0 представляет собой практически однофазную систему с незначительной примесью фазы С3А. Добавление алюминия в количестве 10% приводит к заметному росту доли фазы СА, которой ранее практически не наблюдалось, и уменьшению доли майенита примерно в 3 раза (таблица 3.4). При этом также появляются малоинтенсивные рефлексы, оценочная доля которых в общей интенсивности не более 2-3%, и

которые могут быть отнесены к фазе смешанного оксокарбида $\text{CaAl}_{1.9}\text{O}_4\text{C}_{0.4}$ [229], появление которого в системе было довольно неожиданно. В дальнейшем, увеличение концентрации избыточного алюминия с 10%_{вес} до 20%_{вес} приводит к появлению фазы СА2 на дифрактограмме (рисунок 3.53), а также к росту интенсивности рефлексов $\text{CaAl}_{1.9}\text{O}_4\text{C}_{0.4}$. Поскольку для последней фазы точные структурные данные отсутствуют, произвести количественную оценку доли фазы, как и состава окристаллизованной части системы в целом, представляется крайне затруднительным. Однако на дифрактограммах (рисунок 3.53) явно видно, что интенсивность рефлексов C12A7 при этом снижается, а при концентрации 50%_{вес} алюминия пики данной фазы совсем не наблюдались на дифрактограмме (таблица 3.4), что позволяет сделать вывод о негативном влиянии увеличения концентрации алюминия на процесс формирования C12A7:e^- , за счёт смещения в область составов, обогащённых алюминием. Образование же фазы $\text{CaAl}_{1.9}\text{O}_4\text{C}_{0.4}$ при $T = 1400^\circ\text{C}$ объясняется попаданием примесей углерода со стенок реакционного графитового тигля.

Формирование при данной температуре состояния электрида подтверждается данными ЭПР о наличии в нем сигнала от « F^+ -like» центров (рисунок 3.54а). Из приведенных в таблице 3.4 данных хорошо видно, что уже в образце C12A7-1400-10 содержание фазы на основе майенита значительно уменьшается. Однако, для этих образцов наблюдаются очень узкие и интенсивные сигналы ЭПР от « F^+ -like» центров, ранее детектируемые только для наночастиц электрида в системах типа C12A7@C [194]. Концентрация этих центров достигает наибольшего значения при 10%_{вес} алюминия (рисунок 3.54б). В связи с этим можно полагать, что протекание процесса алюмотермического восстановления в наших условиях может сопровождаться появлением субмикронных частиц электрида, характеризующихся высоким содержанием электронов и дефицитом по кислороду ($\delta \approx 1$ для $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-\delta}$) [78] и, как следствие, этим интенсивным и аномально узким сигналом ЭПР. С учётом того, что концентрация « F^+ -like» центров составляет порядка 3-5% от общего количества электронов, последнее может достигать в образцах C12A7-1100-20 и C12A7-1400-10 порядка $1,7 \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$, что составляет порядка 20% от теоретического максимума. Для образца СА-1400-50, где майенит, а, следовательно, и электрид на его основе, отсутствует, сигнал ЭПР от « F^+ -like» центров также не наблюдался.

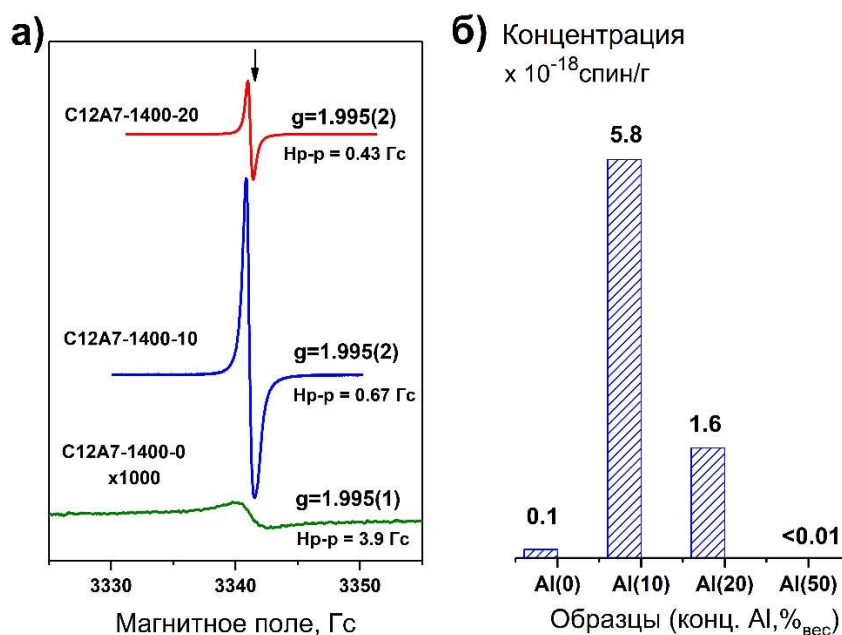


Рисунок 3.54 – Спектры ЭПР образцов C12A7-Al(20%)-1400, C12A7-Al(10%)-1400 и C12A7-1400 (а), и концентрация парамагнитных центров в них (б).

3.4.3 Заключение по разделу

Таким образом, была показана возможность получения майенитного электрида с удельной поверхностью до $20 \text{ м}^2/\text{г}$, начиная с температур 1100°C и концентраций введенного алюминия до $20\%_{\text{вес}}$. Впервые для таких систем обнаружено появление сверхузких ($H_{p-p} < 0,5$ Гс) спектров ЭПР, ранее наблюдавшихся только для нанокристаллических электридов в системах C12A7@C. Это также свидетельствует об образовании электрида в дисперсном виде в полученном композитном материале. Данные материалы характеризуются высоким содержанием «F⁺-like» центров ($5,0\text{--}5,7 \cdot 10^{18}$ спин/г), детектируемых методом ЭПР, что свидетельствует о высокой концентрации электронов в получаемых системах. Показано, что добавление $10\text{--}20\%_{\text{вес}}$ металлического алюминия к майениту увеличивает содержание алюмината кальция с данной структурой в фазовом составе вблизи температуры 1100°C , когда возрастает реакционная способность таких компонентов системы, как CaO и Al₂O₃.

Результаты, обсуждаемые в данном разделе, приведены в работе [230].

3.5 Исследование каталитических и электрофизических свойств материалов на основе C12A7

3.5.1 Исследование донорных и акцепторных центров на поверхности дисперсного C12A7

Активные центры на поверхности твердых тел обусловлены наличием различных типов координационно-ненасыщенных структур и в существенной степени определяют результат взаимодействия поверхности с молекулами внешней среды, находящимися в газовой, либо в жидкой фазах. Наиболее важную роль играют активные центры при использовании материалов в каталитических и адсорбционных технологиях, в том числе, и для материалов на основе алюминатов кальция, таких как C12A7. Методы спиновых зондов, основанные на использовании спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), позволяют обнаруживать и определять концентрацию различных типов активных центров на поверхности дисперсных оксидных систем, обладающих кислотными и основными свойствами [231-236]. Так, для исследования катализаторов, обладающих основными свойствами, эффективными спиновыми зондами являются анион-радикалы ароматических нитросоединений, возникающие при их адсорбции на донорных центрах поверхности [231, 232], в то время как для диагностики кислотных свойств поверхности используются катион-радикалы, возникающие при адсорбции донорных молекул ароматических соединений на акцепторных центрах поверхности [235]. В настоящей части работы были изучены такие центры на поверхности образцов C12A7, полученных из гидроксидов и охарактеризованных ранее методом РФА. В качестве образцов сравнения в этих экспериментах были использованы Al_2O_3 и CaO – индивидуальные компоненты, часто используемые в качестве прекурсоров для синтеза майенита.

На рисунке 3.55 приведены спектры ЭПР, возникающих при адсорбции молекул 1,3,5-тринитробензола (ТНБ) на донорных центрах поверхности исследованных образцов. Это спектры анион-радикалов ТНБ, стабилизированных на донорных центрах поверхности [231, 232]. Они представляют собой трехкомпонентный сигнал, обусловленный сверхтонким взаимодействием с атомом азота. Хорошо видно, что центры, ответственные за образование этих анион-радикалов присутствуют на майените, а их спектры подобны наблюдаемым на Al_2O_3 . Несколько различающиеся значения константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) A_{zz} (31 Гс для Al_2O_3 , 30 Гс для C12A7 и 25 Гс для CaO) для этих образцов хорошо коррелируют с увеличением силы основных центров в этом ряду. Дополнительные сигналы на спектре CaO соответствуют линиям от ионов Mn^{2+} , которые содержались в примесном количестве.

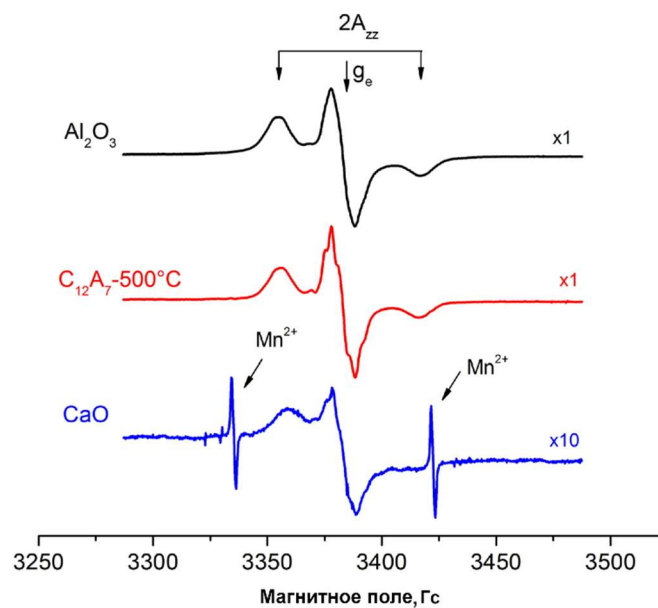


Рисунок 3.55 – Спектры ЭПР анион-радикалов на поверхности активированных при 500°C образцов Al_2O_3 , C_{12}A_7 -500 и CaO , возникающие после адсорбции 1,3,5-тринитробензола

Донорные центры на поверхности оксидных материалов играют важную роль в стабилизации нанесенных благородных металлов [231-234] и определяют активность таких систем в реакциях каталитического окисления. В этой связи представляло интерес сравнить детектируемые методом спиновых зондов концентрации донорных центров для C_{12}A_7 -T материалов и Al_2O_3 – традиционным носителем для разнообразных катализаторов. На рисунке 3.56 приведены результаты такого сравнения. Как видно из данных, приведенных ранее в таблице 3.1, удельная поверхность этих образцов различна. По этой причине данные на этом рисунке отнесены к единице площади образцов.

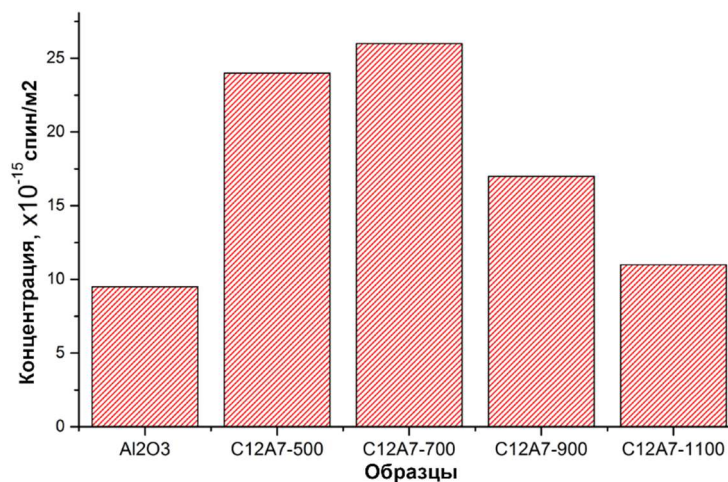


Рисунок 3.56 – Концентрация анион-радикалов ТНБ, отнесенная к единице поверхности образцов

Хорошо видно, что прогрев образцов С12А7 в интервале температур от 500 до 700°С обеспечивает небольшой прирост удельной поверхностной концентрации детектируемых донорных центров и превышает таковую для Al_2O_3 более чем в 2 раза. Ее снижение при повышении температуры до 1100°С связано с разрушением фазы майенита в ходе твёрдофазных реакций и образованием фаз сторонних алюминатов кальция С3А и СА с другими свойствами поверхности.

Наличие и сила электроноакцепторных центров на поверхности оксидных систем связана с их кислотными свойствами. Во многих случаях их концентрация может определять эффективность протекания каталитических реакций, обусловленных кислотными свойствами катализатора [235, 236]. В настоящей работе для оценки концентрации акцепторных центров в качестве спиновых зондов мы использовали катион-радикалы, возникающие после адсорбции антрацена. На рисунке 3.57 приведен типичный спектр ЭПР, возникающий после адсорбции молекул антрацена на исследованных образцах. Он представляет собой синглетную линию ($g = 2,0036$, $H_{p-p} = 7.2$ Гс) одинаковую для образцов Al_2O_3 и С12А7. Различается лишь концентрация этих радикалов, определяемая концентрацией акцепторных центров на поверхности исследуемых материалов. Для СаО образования этих радикалов не наблюдается, что связано с отсутствием у него кислотных свойств.

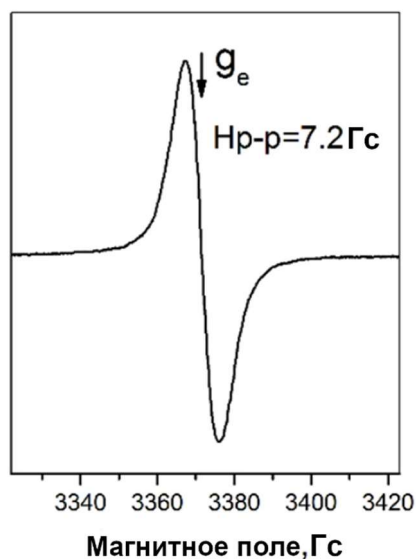


Рисунок 3.57 – Типичный спектр ЭПР радикалов, возникающих после адсорбции антрацена на образцах Al_2O_3 и С12А7

На рисунке 3.58 приведено сравнение удельной (отнесенной к единице поверхности) концентрации этих радикалов для исследованных образцов. Хорошо видно, что концентрация акцепторных центров на поверхности образцов С12А7 и Al_2O_3 близки вплоть до температуры прокали 900°С. Ее падение для образцов, прокаленных при 1100°С связано, наиболее вероятно,

как и в случае с анион-радикалами TNB^- , с уменьшением доли фазы майенита в исследуемом материале вследствие его разложения.

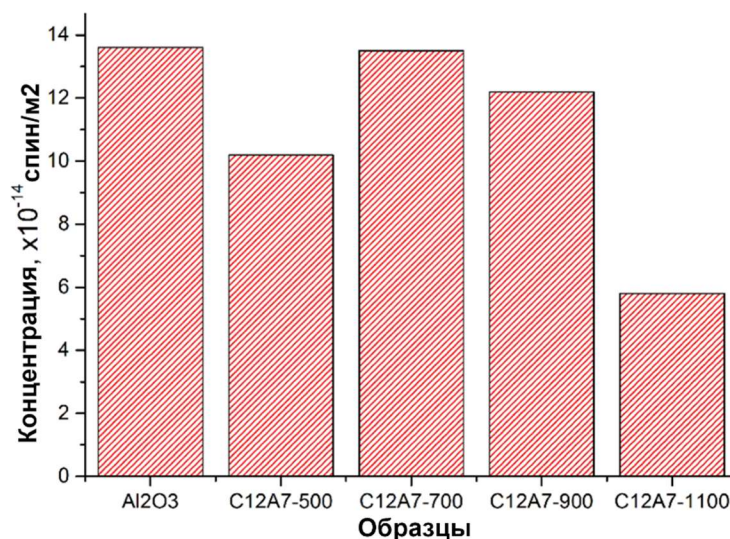


Рисунок 3.58 – Концентрация радикалов, возникающих при адсорбции молекул антрацена на акцепторных центрах. Приведенные значения концентрации отнесены к единице поверхности образцов

Приведенные результаты позволяют заключить, что удельные концентрации акцепторных центров на поверхности всех исследованных образцов C12A7 близки к таковым для Al₂O₃. В то же время, удельная концентрация донорных центров на майените почти в 2 раза превышает таковую для Al₂O₃. Весьма вероятно, что майенит может быть более эффективным по сравнению с Al₂O₃ носителем для катализаторов, важную роль для которых играет наличие донорных центров. В частности, это могут быть катализаторы на основе благородных металлов, например рутения.

3.5.2 Каталитические свойства систем, использующих C12A7:e⁻ в качестве электронодонорного носителя

Каталитические системы на основе рутения, нанесенного на майенит в состоянии электрида, проявляют высокую активность в синтезе аммиака, причём электрид также участвует в реакции. Установлено, что эффективным катализатором является система, в которой рутений нанесен на майенит, в анионной подрешетке которого в качестве делокализованных носителей заряда выступают гидрид-ионы [119], поскольку, атомы водорода, диссоциированного на поверхности рутения, способны проникать в структуру электрида, контактируя с делокализованным электронным газом с образованием гидрид-ионов. При этом гидрид-ионы, как установили авторы [119], не принимают непосредственного участия в процессах синтеза или

бескислородного разложения аммиака. Последняя реакция представляется крайне интересной, поскольку может осуществляться в устройствах, скомбинированных с ТОТЭ, где аммиак используется в качестве носителя водорода и разлагается на катализаторах при температурах, близких к рабочим для топливного элемента. В данном разделе была произведена оценка каталитической активности для рутениевых катализаторов, нанесённых на полученные ранее дисперсные $\text{C}_{12}\text{A}_7:\text{e}^-/\text{C}$ материалы. Для экспериментов были выбраны электридные материалы, полученные с использованием карботермического восстановления в инертной среде, поскольку они являются наиболее оптимальными в плане фазового состава и величины удельной поверхности.

На первом этапе изучили, как влияют температура и среда, при которых происходит переход майенита в состояние электрида, на каталитические свойства носителей в реакции разложения аммиака. Изначально исследовался вклад носителей без активного компонента в скорость реакции, причём для исследований использовался мехактивированный электрид без нанесения углеродного покрытия. Следует отметить, что в условиях каталитического эксперимента исходный майенит проявил крайне слабую каталитическую активность. Соответственно, можно утверждать, что факт появления каталитических свойств, в виде электронодонорности, в процессе разложения аммиака у майенита связан с появлением делокализованной электронной плотности при его переходе в состояние электрида. Условия высокотемпературной постобработки электрида (газовая среда) также оказывают некоторое влияние на каталитические свойства. С усилением восстановительного характера среды обработки $\text{C}_{12}\text{A}_7:\text{e}^-$ демонстрировал увеличение параметра элементарной ячейки (рисунок 3.59а), что может быть связано с различной силой связи формируемой анионной подрешётки с каркасом. Обработка в среде водорода при 700°C также приводит к росту каталитической активности материала более чем в 1,5 раза, с 0,27 до 0,43 ммоль $\text{NH}_3/\text{мин}\cdot\text{г}$ (рисунок 3.59б), что, по-видимому, свидетельствует о возрастании доли делокализованной электронной плотности в материале. Выдерживание же в воздушной среде, наоборот, приводит к снижению каталитической активности материала в 1,6 раза, с 0,27 до 0,17 ммоль $\text{NH}_3/\text{мин}\cdot\text{г}$ (рисунок 3.59б). Можно полагать, что относительно более высокая активность электрида, содержащего делокализованные гидрид-ионы, объясняется процессами более эффективной диффузии атомов водорода в объём фазы электрида, благодаря увеличению параметров ячейки $\text{C}_{12}\text{A}_7:\text{H}$. Эффективный «сток» H_2 в объём кристаллической структуры C_{12}A_7 снижает эффект водородного ингибирования и повышает эффективность работы катализатора разложения аммиака.

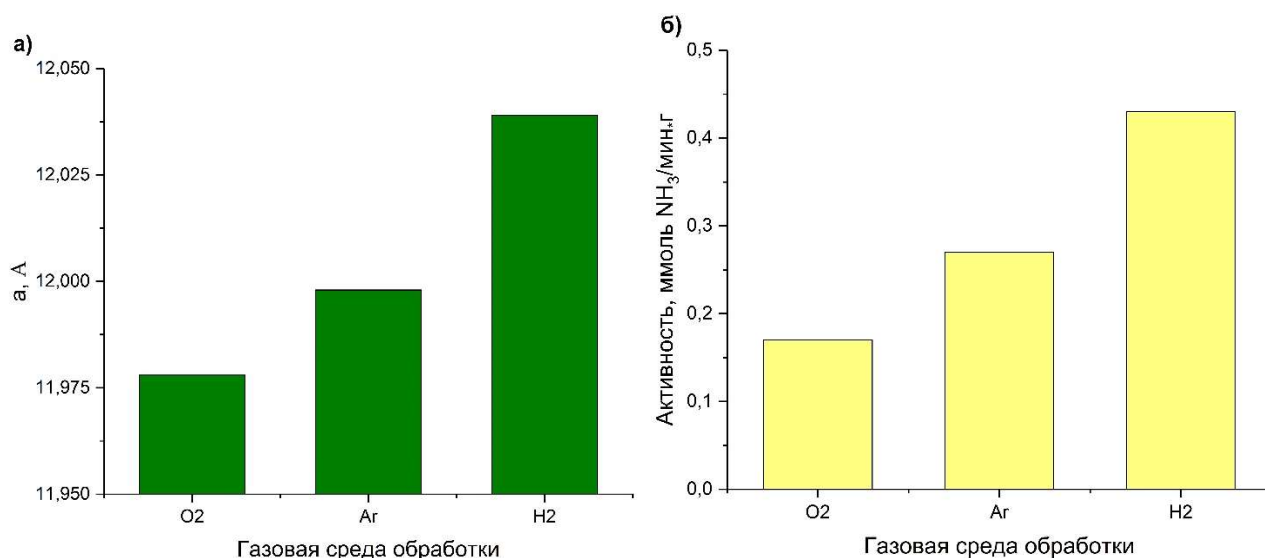


Рисунок 3.59 – Параметр элементарной ячейки a (а) и каталитическая активность C12A7:e⁻ в реакции разложения аммиака (б), в зависимости от характера газовой среды термообработки

На втором этапе брались C12A7:e⁻@C материалы, полученные с помощью карботермического восстановления, в том числе, с нанесением активного компонента. Как видно из данных представленных в таблице 2, варьирование температуры синтеза в интервале 1300-1400°C не оказывает значительного влияния на каталитические свойства майенитного носителя, значения активности образцов C12A7@C-1300 и C12A7@C-1400 близки к значениям для мехактивированного электрида и составляют 0,3 и 0,5 ммоль NH₃/мин·г соответственно. Полученные значения были достаточно близки, поэтому сложно говорить о существенных различиях между ними. Однако большее значение активности здесь, по факту, наблюдается для C12A7:e⁻@C с большей долей электронов, поскольку процесс карботермического восстановления интенсифицируется по мере приближения к температуре плавления C12A7:e⁻. Нанесение на майенит 4%_{вес} Ru привело к возрастанию каталитической активности образца на 2 порядка. Рутениевый катализатор на электриде, полученном при более высокой температуре 1400°C показывает активность на 20% ниже (10 ммоль NH₃/мин·г), чем образец, при приготовлении которого был использован электрид, полученный при температуре 1300°C (12,3 ммоль NH₃/мин·г). Эти данные несколько коррелируют с величинами поверхности рассмотренных носителей, в связи с чем, можно сказать, что в Ru/C12A7:e⁻@C большую роль, судя по всему, уже играет не концентрация электронов в объёме, а распределение рутения, как основного активного компонента, по поверхности. Становится очевидно, что наблюдаемые эффекты имеют достаточно сложную природу, в связи с чем, их изучение крайне перспективно для создания эффективных катализаторов разложения аммиака.

Таблица 3.5 – Каталитические свойства исследованных C12A7@C и Ru/C12A7@C образцов

Образец	Удельная поверхность S, м ² /г	Активность при 500°C, ммоль NH ₃ /мин·г
C12A7@C-1300	30,1	0,30
Ru/C12A7@C-1300		12,3
C12A7@C-1400	21,2	0,50
Ru/C12A7@C-1400		10,0

3.5.3 Электрофизические свойства и резистивные переключения в поликристаллической C12A7:e⁻ керамике

Ещё одним прикладным и интересным аспектом, затронутым в данной работе, является изучение электрофизических свойств майенитного электрида, а именно, характер резистивных переключений в нём. Данный вопрос рассматривался в работе [145] для монокристалла электрида, полученного металлотермическим восстановлением. В случае, например, карботермического восстановления в графитовом тигле, по аналогии с работой [102], также возможно получение C12A7:e⁻, однако в этом случае в системе может присутствовать углерод, что может приводить к изменению свойств материала. В данном разделе были охарактеризованы вольтамперные характеристики образцов высокотемпературной электридной керамики, полученной при карботермическом восстановлении в графитовом тигле. Для оценки электрофизических свойств материала были созданы структуры с никелевыми контактами на поверхности полученной ранее таблетки электрида, по типу мемристормых ячеек «металл-диэлектрик-металл».

Первые ВАХ образца C12A7-1450 были исследованы в диапазоне напряжений от -2 до 2 В с шагом напряжения 0,01 В и ограничением тока 10⁻⁶ А (рисунок 3.60). Стрелки показывают направление сканирования данных, а изображения ВАХ представлены в перестроенной системе координат с учётом полярности, по аналогии с тем, что представлено в [145]. Из ВАХ видно, что в случае резистивных переключений в материале наблюдаются характерные петли гистерезиса в областях отрицательного и положительного напряжения, причём в последнем случае эффект менее выражен. Для электрида, в области отрицательных напряжений, по достижении значения -1,4 В происходит резкое увеличение тока, и последний достигает своего ограничения (в нашем

случае 10^{-6} А). Материал находится при этом ограничении тока при обратном изменении напряжения до -1 В, после чего образец проявляет меньшее сопротивление. Таким образом, при -1,4 В осуществляется переход из высокоомного (ВО) состояния в низкоомное (НО) состояние. Окно между состояниями в этой области составляет два порядка величины по току. Затем к структуре прикладывалось положительное напряжение смещения от 0 до 1,6 В, где с ростом напряжения ток также увеличивается и достигает заданного предела. В области положительных напряжений ВАХ нестабильны, что свидетельствует об униполярном переключении между состояниями, т.е. переключение происходит только в одной полярности. Однако характер ВАХ, в целом, схож с тем, что наблюдалось для других мемристорных структур [145, 237].

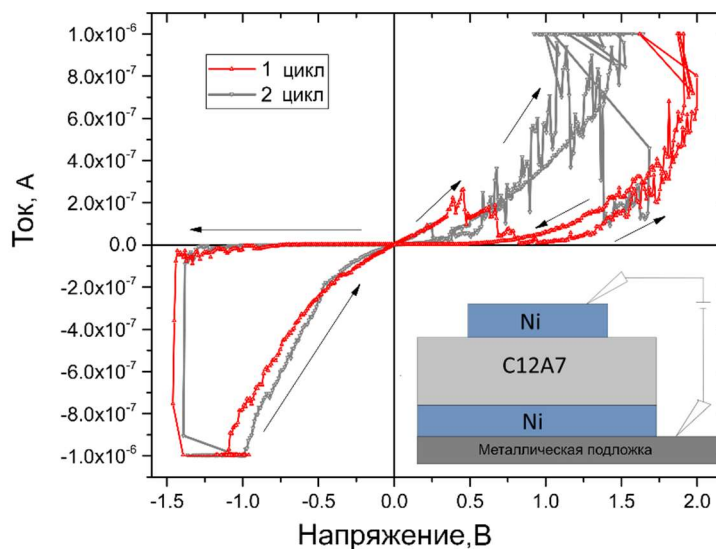


Рисунок 3.60 – Изображение циклов ВАХ электрида C12A7:Ce, в составе гетероструктуры Ni-C12A7-Ni, использованной для электрофизических измерений, с учётом полярности (по аналогии с работой [145])

Разница между состояниями по току лучше демонстрируется в рамках повторного эксперимента, ВАХ для которого представлены без дополнительного преобразования (рисунок 3.61a). Для сравнения, на вставке на рисунке 3.61a также представлены ВАХ для C12A7:O²⁻, полученного при 1300°C, где резкого скачкообразного изменения тока, характерного для резистивных переключений, не наблюдается, что соответствует поведению диэлектрического майенита. Рядом также представлены зависимости тока от температуры в ВО и НО состояниях (рисунок 3.61б). Детальное исследование показало, что они носят различный характер и могут быть описаны различными моделями механизмов транспорта заряда, что может свидетельствовать об изменении характера проводимости при переключениях.

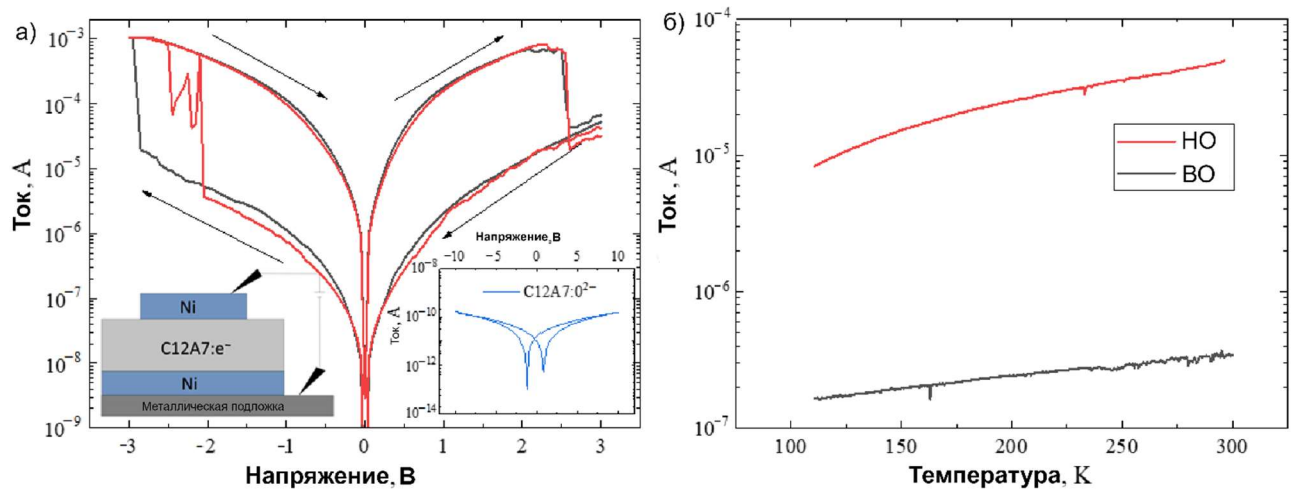


Рисунок 3.61 – Изображение циклов ВАХ электроида $C12A7:e^-$, в составе гетероструктуры Ni- $C12A7-Ni$, использованной для электрофизических измерений, без учёта полярности (а); общий вид зависимостей тока в ВО и НО состояниях (б)

Для исследования зависимостей использовались две модели механизмов, Аррениуса и Хурда [238]. Правило Аррениуса гласит, что в материале преобладают надбарьерная эмиссия переносчиков заряда, либо их термически индуцированное туннелирование. Зависимость тока в этом случае выражается следующим образом (3.4):

$$I \sim \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (3.4)$$

где U – энергия активации, k – константа Больцмана.

Модель Хурда предполагает туннелирование носителей заряда через барьер. В этом случае, зависимость тока выражается как (3.5):

$$I \sim \exp\left(\frac{T}{T_b}\right) \quad (3.5)$$

где T_b – температура Бергло.

На рисунке 3.62 представлены аппроксимации ВО (а) и НО (б) состояний в рамках различных моделей. Правило Аррениуса в случае ВО состояния не аппроксимировало экспериментальные данные достаточно точно. Аппроксимация же с помощью модели Хурда (рисунок 3.62а), дала более точное приближение, а также позволило определить температуру Бергло T_b , которая составляет 255 К (или 22 мэВ в единицах энергии). Полученные результаты показали, что в ВО состоянии преобладает туннелирование заряда между ловушками, в нашем случае – положительно заряженными вакансиями. Аппроксимация зависимости тока для НО состояния (рисунок 3.62б) показала возможное существование точки изменения энергии активации в диапазоне от 234 К до 100 К, по аналогии с проводимостью в полупроводниках [239].

Данное предположение может существовать в рамках правила Аррениуса. Энергия активации U для низкотемпературной области составляет 25,5 мэВ (или 295 К), в то время как для высокотемпературной области энергия активации составляет 40,6 мэВ (или 467,9 К). Можно предполагать, что в НО состоянии доминирует надбарьерная эмиссия из ловушек. Природа этих различий может быть связана с тем, что монокристаллический C12A7:e^- электрид способен переходить из металлического состояния в состояние металл-полупроводник в зависимости от концентрации электронов [239]. Возможно, что при переключении между состояниями меняется и данный параметр, что приводит к изменению механизма транспорта носителей заряда.

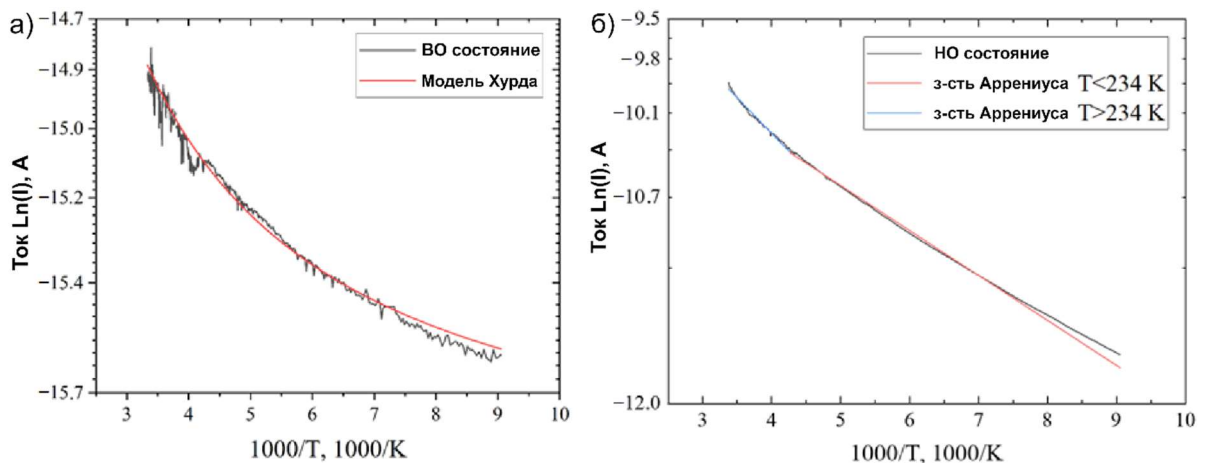


Рисунок 3.62 – Зависимости тока от температуры в ВО (а) и НО (б) состояниях

В данном материале наблюдаются и другие характерные особенности в электрофизических свойствах, например, вариация напряжения переключения между состояниями по току, в зависимости от начального приложенного напряжения V_0 , существование нескольких состояний по сопротивлению и пр. Некоторые из них, например, время хранения памяти о токе, проходившем через образец после отключения от сети, пока ставят под вопрос практическое использование данного материала в составе элементов памяти. Однако уже сейчас было выявлено, что резистивные переключения в материале между двумя состояниями могут оставаться явно выраженными на протяжении 1000 циклов и более (рисунок 3.63). Такая характеристика, как стабильность переключения между состояниями, является одной из ключевых для мемристорных устройств. Дальнейшие исследования подобного материала в виде более тонких, плёночных структур могут определить другие его особенности и свойства.

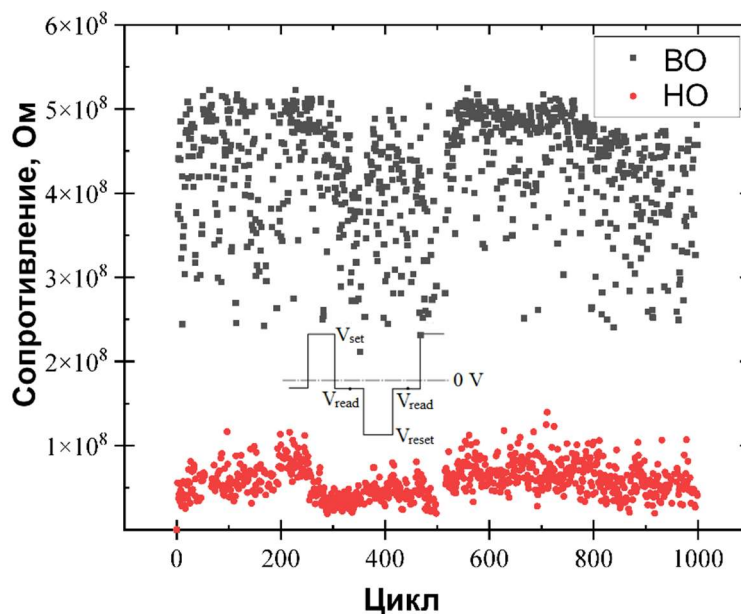


Рисунок 3.63 – График, демонстрирующий изменение сопротивления в ходе циклов переключений

Помимо этого, фазовая стабильность электрида при высоких температурах делает его перспективным материалом в области высокотемпературной электроники. На рисунке 3.64 представлены ВАХ образца C12A7:e⁻ при температурах от 300 до 450 К (27-177°C). При повышении температуры наблюдается уменьшение напряжения включения и выключения, однако, данное явление может быть связано с выборкой данных (разброс от напряжений от цикла к циклу при одной температуре составляет 1 В). Так же с ростом температуры наблюдается и рост тока в выключенном состоянии (нижняя ветвь ВАХ), при этом ток во включенном состоянии (верхняя ветвь ВАХ) ток практически не меняется. Разная зависимость тока от температуры у выключенного и включенного состояний может свидетельствовать, в частности, об изменении типа проводимости при переключении (из полупроводникового в металлический). При этом токи во включенном и выключенном состоянии, а, следовательно, и окно памяти, при вариации температуры существенно не изменились, что, в частности, свидетельствует о стабильности данных свойств в условиях повышенных температур.

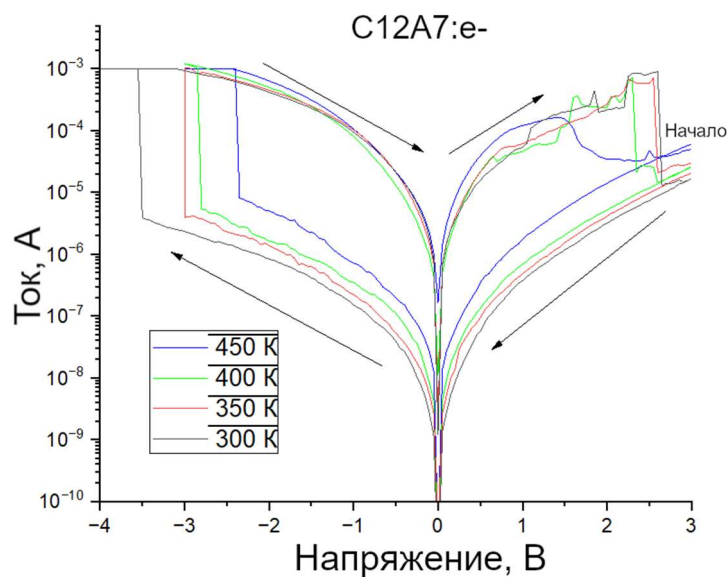


Рисунок 3.64 – Температурная зависимость ВАХ C12A7:e⁻ в диапазоне 300-450 K

3.5.4 Заключение по разделу

Исследование концентраций донорных и акцепторных активных центров на поверхности майенита показало, что удельная концентрация подобных центров может быть больше (в случае донорных) или сопоставима (в случае акцепторных) с таковой для таких носителей, как γ -Al₂O₃. Это, в свою очередь, определяет их способность к нанесению частиц металлов и адсорбции газообразных реагентов. На основе получаемых дисперсных C12A7 материалов также могут быть разработаны рутениевые катализаторы, демонстрирующие активность в реакции разложения аммиака порядка 10-12 ммоль NH₃/мин·г.

На основе C12A7:e⁻ электрида возможно создание мемристорных ячеек, осуществляющих стабильное переключение между состояниями по сопротивлению в течение ~1000 циклов в широком диапазоне температур. Исследование температурных зависимостей тока для майенитного электрида в ходе переключений между состояниями по сопротивлению показало, что механизм проводимости в этих состояниях может различаться, что может быть связано с вариацией концентрации электрон-анионов в электриде.

Результаты, обсуждаемые в данном разделе, приведены в работах [240, 241].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены процессы формирования дисперсных систем со стехиометрией майенита (C12A7) из гидроксидных предшественников в области температур 100-1500°C. Показано, что наличие фазы катоита в составе исходной гидроксидной системы способствует образованию майенита, начиная с температуры 300°C, вследствие протекания реакции топотактического разложения. Изменение структурных параметров и удельной поверхности C12A7 в диапазоне температур 300-900°C связано с процессами выделения и разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
2. Предложен новый метод синтеза нанодисперсных C12A7 систем со средним размером частиц до 20 нм и высокой площадью поверхности (110-120 м²/г) посредством лазерного испарения майенита, с сохранением его стехиометричного состава. Показана потенциальная возможность управления размерами частиц путём вариации давления в установке при осаждении.
3. Впервые продемонстрировано отсутствие влияния наносимого углеродного покрытия на фазовые превращения оксидного ядра в C12A7@C материалах. При нанесении углерода методом CVD характерно формирование вискерообразных структур наряду с глобулярными частицами, в отличие от формирования только глобулярных частиц в расплаве ПВС. Также, при CVD осаждении углерод преимущественно формирует равномерные тонкие (до 10 нм) покрытия, в то время как при его осаждении из расплава ПВС формируются неоднородные многослойные оболочки и аморфный углерод в порах и межчастичном пространстве.
4. Продemonстрирована роль углеродного покрытия в C12A7@C материалах в качестве стабилизатора удельной поверхности оксидного ядра в условиях высоких (до 1400°C) температур. Предложен подход к получению однофазного дисперсного майенита из C12A7@C структур путём их отжига в кислородсодержащей атмосфере.
5. Предложенный новый подход к алюмотермическому синтезу электрида C12A7:e⁻ показал возможность получения его в дисперсном (10-20 м²/г) виде, благодаря снижению температуры процесса до 1100°C. Данные материалы характеризуются высоким содержанием «F⁺-like» центров (5,0-5,7·10¹⁸ спин/г), детектируемых методом ЭПР, что свидетельствует о высокой концентрации электронов в получаемых системах.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ТОТЭ – твёрдооксидный топливный элемент

СДГ – слоистый двойной гидроксид

МА – механохимическая активация

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез

CVD – chemical vapour deposition (химическое осаждение из паровой фазы)

ПВС – поливиниловый спирт

ПГС – пространственная группа симметрии

РФА – рентгенофазовый анализ

СИ – синхротронное излучение

FWHM – полная ширина на полувысоте

ОКР – область когерентного рассеяния

ПЭМ(ВР) – просвечивающая электронная микроскопия (высокого разрешения)

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЭДС (EDX) – энергодисперсионная спектроскопия

FFT – быстрое преобразование Фурье

КРС – комбинационное рассеяние света

ЭПР – электронно-парамагнитный резонанс

СТВ – сверхтонкое взаимодействие

ДФПГ – 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил

ТНБ – 1,3,5-тринитробензол

ТГА – термогравиметрический анализ

ВАХ – вольтамперные характеристики

ВО – высокоомное состояние

НО – низкоомное состояние

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю, д.х.н. Володину Александру Михайловичу, который оказывал неоценимую помощь на всех этапах работы, в том числе, с получением данных методом ЭПР, поддерживал энтузиазм, различные идеи и начинания со стороны автора. Автор отдельно благодарит к.ф.-м.н. Герасимову Е.Ю. за проведенные исследования методами электронной микроскопии. Автор также выражает благодарность: к.х.н. Шувараковой Е.И. за приготовление ряда образцов для исследований; к.ф.-м.н. Снытникову В.Н. за проведение экспериментов по лазерному испарению; к.х.н. Шляпину Д.А. за измерение каталитической активности образцов; Аюпову А.Б. за измерения поверхности образцов методом низкотемпературной адсорбции азота; д.ф.-м.н. Шмакову А.Н. за проведение высокотемпературных "in situ" экспериментов с использованием синхротрона; к.х.н. Беспалко Ю.А. за проведение термогравиметрических измерений; д.ф.-м.н. Володину В.А. за измерения образцов методом КРС; Юшкову И.Д. за электрофизические измерения образцов; к.х.н. Бедило А.Ф. и к.ф.-м.н. Черепановой С.В. за помощь с обработкой результатов, полезные замечания и консультации по научным вопросам. Отдельно автор выражает благодарность D.Sc.(Tech.) Гейдту П.В. (НГУ), за замечания и полезные методические советы в плане составления структуры диссертации. Кроме того, автор также выражает благодарность всем членам коллективов отдела исследования катализаторов и отдела материаловедения и функциональных материалов ИК СО РАН, а также коллективу лаборатории функциональной диагностики низкоразмерных структур НГУ за приятную рабочую атмосферу и полезный разносторонний опыт.

Особую благодарность автор работы выражает Прокопенко Ю.А., родителю и человеку, благодаря которой, во многом, стало возможным обучение в аспирантуре и написание диссертации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu C., Nikolaev S.A., Ren W., Burton L.A. Electrides: a review //Journal of Materials Chemistry C. – 2020. – V. 8. – №. 31. – P. 10551-10567.
2. Hosono H., Kitano M. Advances in materials and applications of inorganic electrides //Chemical Reviews. – 2021. – V. 121. – №. 5. – P. 3121-3185.
3. Meng W., Wang J., Wang X., Wang W., Zhang X., Bando Y., Cheng Z. Multi-dimensional inorganic electrides for energy conversion and storage //Journal of Materials Chemistry A. – 2024. – V. 12. – №. 5. – P. 2583-2604.
4. Kraus C. A. Solutions of Metals in Non-Metallic Solvents; IV. 1 Material Effects Accompanying the Passage of an Electrical Current Through Solutions of Metals in Liquid Ammonia. Migration Experiments //Journal of the American Chemical Society. – 1908. – V. 30. – №. 9. – P. 1323-1344.
5. Le L.D., Issa, D., Van Eck, B., Dye, J. L. Preparation of alkalide and electride films by direct vapor deposition //The Journal of Physical Chemistry. – 1982. – V. 86. – №. 1. – P. 7-9.
6. Dye J. L. Electrides: early examples of quantum confinement //Accounts of chemical research. – 2009. – V. 42. – №. 10. – P. 1564-1572.
7. Zhao S., Kan E., Li Z. Electride: from computational characterization to theoretical design //Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2016. – V. 6. – №. 4. – P. 430-440.
8. Miao M. S., Hoffmann R. High pressure electrides: a predictive chemical and physical theory //Accounts of chemical research. – 2014. – V. 47. – №. 4. – P. 1311-1317.
9. Büssem W. Die Struktur des Pentacalciumtrialuminats //Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 1936. – V. 95. – №. 1-6. – P. 175-188.
10. Rankin G. A. The Ternary System CaO-Al₂O₃-SiO₂ //Am. Jour. Sci.(4th series). – 1915. – V. 39. – №. 229. – P. 1-79.
11. Jeevaratnam J., Glasser L. S. D., Glasser F. P. Structure of calcium aluminate, 12CaO•7Al₂O₃ //Nature. – 1962. – V. 194. – №. 4830. – P. 764-765.
12. Jasmund K., Hentschel G. Seltene Mineralparagenesen in den Kalksteineinschlüssen der Lava des Ettringer Bellerberges bei Mayen (Eifel) //Beiträge zur Mineralogie und Petrographie. – 1964. – V. 10. – №. 3. – C. 296-314.
13. Wells L. S., Carlson E. T. Hydration of aluminous cements and its relation to the phase equilibria in the system lime-alumina-water //Journal of Research of the National Bureau of Standards. – 1956. – V. 57. – №. 6. – P. 335-353.
14. zur Strassen H. Die Prüfung der Zementklinker //Die Prüfung nichtmetallischer Baustoffe. – 1957. – C. 329-345.
15. Nurse R. W. Paper II-1. Phase Equilibria and Constitution of Portland Cement //Proceedings. – Cement and Concrete Association., 1962. – V. 1. – P. 9.
16. Metselaar R., Hoefsloot A. M. Electrical transport properties of calcium and barium aluminates //Solid state ionics. – 1987. – V. 24. – №. 4. – P. 305-314.
17. Lacerda M., Irvine J.T.S., Glasser F.P., West A.R. High oxide ion conductivity in Ca₁₂Al₁₄O₃₃ // Nature. – 1988. – V. 332. – №. 7. – P. 525-526.
18. Bartl H. Structure of 12CaO• 7Al₂O₃ //Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. – 1970. – V. 35. – P. 547-552.
19. Kim S. W., Hosono H. Synthesis and properties of 12CaO• 7Al₂O₃ electride: review of single crystal and thin film growth //Philosophical Magazine. – 2012. – V. 92. – №. 19-21. – P. 2596-2628.
20. Hayashi K., Matsuishi S., Kamiya T., Hirano M., Hosono H. Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor //Nature. – 2002. – V. 419. – №. 6906. – P. 462-465.

21. Zhang X., Li Z., Xu M., Hosono H., Ye T.N. Recent progress and prospects in active anion-bearing C12A7-mediated chemical reactions //Journal of Materials Chemistry A. – 2023. – V. 11. – №. 28. – P. 15074-15099.
22. Sushko P. V., Shluger A.L., Hayashi K., Hirano M., Hosono H. Electron localization and a confined electron gas in nanoporous inorganic electrides //Physical review letters. – 2003. – V. 91. – №. 12. – P. 126401.
23. Kamiya T., Hiramatsu H., Ide K., Katase T., Hosono H. Exotic Crystal Structures and Electronic Structures in Novel Structured Inorganic Materials //Novel Structured Metallic and Inorganic Materials. – 2019. – P. 107-120.
24. Hosono H., Hayashi K., Hirano M. Active anion manipulation for emergence of active functions in the nanoporous crystal $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$: a case study of abundant element strategy //Journal of materials science. – 2007. – V. 42. – №. 6. – P. 1872-1883.
25. Lagerqvist K., Wallmark S., Westgren A. Röntgenuntersuchung der System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1937. – V. 234. – №. 1. – P. 1-16.
26. Филоненко Н. Е., Лавров И. В. Гексаалюминат извести в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. //Докл. Акад. Наук СССР. – 1949. – Т. 66. – №. 4. – С. 673-676.
27. Чеमेкова Т. Ю., Удалов Ю. П. Условия синтеза соединений $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ и $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ //Неорганические материалы. – 1974. – Т. 10. – №. 12. – С. 2191-2193.
28. Tavasci B. The Constitution of Fused Cement-System $\text{CaOAl}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ and its Application to the Study of Fused Cement //Tonind Ztg. – 1937. – V. 61. – P. 717-719.
29. Görnerup M., Wijk O. Liquidus relationships in the CaO -corner of the ternary system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ //ISIJ international. – 1996. – V. 36. – №. 12. – P. 1465-1470.
30. Eriksson G., Pelton A. D. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, and $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ systems //Metallurgical Transactions B. – 1993. – V. 24. – №. 5. – P. 807-816.
31. Nurse R. W.; Welch J. H.; Majumdar A.J. The $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ phase in the $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ system //Trans. Br. Ceram. Soc. – 1965. – V. 64. – P. 323-332.
32. Liao S., Yao R., Chen X., Wang G., Zheng F. Characteristics, thermodynamics, and preparation of nanocaged $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ and its derivatives //International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2016. – V. 13. – №. 5. – P. 844-855.
33. Chatterjee A. K., Zhmoidin G. I. The phase equilibrium diagram of the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ //Journal of Materials Science. – 1972. – V. 7. – P. 93-97.
34. Hallstedt B. Assessment of the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system //Journal of the American ceramic society. – 1990. – V. 73. – №. 1. – P. 15-23.
35. Welch J.H. Chemistry of cements. Edited by H.F.W. Taylor. //London: Academic Press. 2004. 2 edition. – V. 1. – 465 pp.
36. Толкачева А. С. Майенит: синтез, структура и область существования : дис. ... канд. хим. наук. – Екатеринбург., 2013. 102 с.
37. Tolkacheva A. S., Shkerin S. N., Korzun I. V., Plaksin S. V., Khrustov V. R., Ordinartsev D. P. Phase transition in mayenite $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2012. – V. 57. – №. 7. – P. 1014-1018.
38. Shkerin S. N., Tolkacheva, A. S., Korzun, I. V., Plaksin, S. V., Vovkotrub, E. G., Zabolotskaya, E. V. Phase transitions in mayenite //Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2016. – Т. 124. – №. 3. – С. 1209-1216.
39. Shkerin S. N., Ulyanova E. S., Naumov S. V., Shmakov A. N., Tolkacheva A. S. The interaction of defects in a mayenite structure //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2020. – V. 22. – №. 47. – P. 27818-27828.
40. Shkerin S. N., Tolkacheva A. S. Mayenite (A Review) //Russian Journal of General Chemistry. – 2022. – V. 92. – №. 11. – P. 2312-2333.

41. Li, J., Hayashi, K., Hirano, M., Hosono, H. Field-assisted sustainable O²⁻ ion emission from fluorine-substituted 12CaO·7Al₂O₃ with improved thermal stability //Solid State Ionics. – 2009. – V. 180. – №. 17-19. – P. 1113-1117.
42. Eufinger, J. P., Schmidt, A., Lerch, M., Janek, J. Novel anion conductors—conductivity, thermodynamic stability and hydration of anion-substituted mayenite-type cage compounds Ca₁₂A₇X (X= O, OH, Cl, F, CN, S, N) //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – V. 17. – №. 10. – P. 6844-6857.
43. Christensen A. N. Neutron powder diffraction profile refinement studies on Ca_{11,3}Al₁₄O_{32,3} and CaClO(D 0,88 H 0,12) //Acta Chemica Scandinavica. Series A. Physical and inorganic chemistry. – 1987. – V. 41. – №.2. – P. 110-112.
44. Salasin, J. R., Schwerzler, S. E. A., Mukherjee, R., Keffer, D. J., Sickafus, K. E., Rawn, C. J. Direct formation and structural characterization of electride Ca₁₂A₇ //Materials. – 2018. – V. 12. – №. 1. – P. 84.
45. Salasin J. R., Rawn C. Structure property relationships and cationic doping in [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺ framework: a review //Crystals. – 2017. – V. 7. – №. 5. – P. 143.
46. Boysen, H.; Lerch, M.; Stys, A.; Senyshyn, A. Structure and oxygen mobility in mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃): A high-temperature neutron powder diffraction study //Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. – 2007. – V. 63 – №.5. – P. 675–682.
47. Środek D., Dulski M., Galuskina I. Raman imaging as a new approach to identification of the mayenite group minerals //Scientific Reports. – 2018. – V. 8. – №. 1. – P. 13593.
48. Sakakura, T.; Tanaka, K.; Takenaka, Y.; Matsuishi, S.; Hosono, H.; Kishimoto, S. Determination of the local structure of a cage with an oxygen ion in Ca₁₂Al₁₄O₃₃ //Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. – 2011. – V. 67. – №. 3. – P. 193–204.
49. Nomura, T.; Hayashi, K.; Kubota, Y.; Kamiya, T.; Hirano, M.; Takata, M.; Hosono, H. Anion Incorporation-induced Cage Deformation in 12CaO · 7Al₂O₃ //Crystal. Chem. Lett. – 2007. – V. 36 – №. 7. – P. 902–903
50. Iishi K., Ikuta Y. Isomorphous substitutions in vanadate garnets //Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen. – 2006. – V. 182. – №. 2. – P. 157-163.
51. Zhang, J., Zhang, Z., Wang, T., Hao, W. Preparation and characterization of a new long afterglow indigo phosphor Ca₁₂Al₁₄O₃₃: Nd, Eu //Materials letters. – 2003. – V. 57. – №. 26-27. – P. 4315-4318.
52. Iwata T., Haniuda M., Fukuda K. Crystal structure of Ca₁₂Al₁₄O₃₂Cl₂ and luminescence properties of Ca₁₂Al₁₄O₃₂Cl₂:Eu²⁺ //Journal of Solid State Chemistry. – 2008. – V. 181 – №. 1. – P. 51–55.
53. Dan W., Yuxue, L., Changshan, X., Yichun, L., Guorui, W., Xinghua, L. Local microstructure and photoluminescence of Er-doped 12CaO·7Al₂O₃ powder //Journal of Rare Earths. – 2008. – V. 26. – №. 3. – P. 433-438.
54. Liao, S. Y., Yao, R., Chen, X. Y., Wang, G. R., Zheng, F. Structure refinement and up-conversion of Ho³⁺/Er³⁺ Co-doped 12CaO·7Al₂O₃ //Materials & Design. – 2016. – V. 108. – P. 93-105.
55. Rui, W., Zhang, Y., Jinchao, S., Liang, L., & Yanling, X. Up-conversion luminescence of Er³⁺-doped and Yb³⁺/Er³⁺ co-doped 12CaO·7Al₂O₃ poly-crystals //Journal of rare earths. – 2011. – V. 29. – №. 9. – P. 826-829.
56. Joshi C., Kumar K., Rai S. B. Intense white luminescence from combustion synthesized Ca₁₂Al₁₄O₃₃: Yb³⁺/Yb²⁺ single phase phosphor //Journal of fluorescence. – 2010. – V. 20. – P. 953-959.
57. Wang R., Liu L., Sun J., Qian Y., Zhang Y., Xu Y. Blue upconversion luminescence in 12CaO·7Al₂O₃:Tm³⁺/Yb³⁺ polycrystals // Optics Communications. – 2012. – V. 285. – №. 6. – P. 957–959
58. Zhang X., Liu Y., Zhang M., Yang J., Zhu H., Yan D., Liu C., Xu C. Red-emitting nano-porous 12CaO·7Al₂O₃:Sm³⁺ conductive phosphor for low-voltage field emission displays //Materials Research Bulletin. – 2017. – V. 86. – P. 51-56.

59. Liao, S., Yao, R., Liu, Y., Chen, X., Hu, X., Zheng, F. Green up-conversion of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_7\text{O}_{33}\text{-Ho}^{3+}$ prepared by co-precipitation method // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 642. – P. 7-14.
60. Kirm M., Avarmaa T., Denks V., Feldbach E., Kunnus K., Maaros A., Tõldsepp E., Liblik P. Investigation of Electronic Excitations of Pure and Ce Doped $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Using Luminescence Spectroscopy // *ECS Transactions*. – 2009. – V. 25. – №. 9. – P. 45.
61. Tõldsepp E., Avarmaa T., Denks V., Feldbach E., Kirm M., Maaros A., Mändar H., Vielhauer S. Synthesis and luminescence properties of Ce^{3+} -doped nanoporous $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ powders and ceramics // *Optical Materials*. – 2010. – V. 32. – №. 8. – P. 784–788.
62. Huang J., Valenzano L., Sant G. Framework and channel modifications in mayenite ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) nanocages by cationic doping // *Chemistry of Materials*. – 2015. – V. 27. – №. 13. – P. 4731-4741.
63. Teusner, M., De Souza, R. A., Krause, H., Ebbinghaus, S. G., Martin, M. Oxygen transport in undoped and doped mayenite // *Solid State Ionics*. – 2016. – V. 284. – P. 25-27.
64. Maurelli, S., Ruzsak, M., Witkowski, S., Pietrzyk, P., Chiesa, M., Sojka, Z. Spectroscopic CW-EPR and HYSCORE investigations of Cu^{2+} and O_2^- species in copper doped nanoporous calcium aluminate ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – V. 12. – №. 36. – P. 10933-10941.
65. Schmidt A. Synthese und Charakterisierung substituierter Mayenitphasen: Doctoral dissertation – Berlin: Technische Universität Berlin, 2014. 171 p.
66. Ranjbar A., Rezaei M. Dry reforming reaction over nickel catalysts supported on nanocrystalline calcium aluminates with different $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios // *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2012. – V.21. – №. 2. – P. 178–183.
67. Sato K., Yamaguchi M., Fujita S., Suzuki K., Mori T. Enhancement of the activity of calcium aluminosilicate ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$) for the combustion of diesel soot via the substitution of Ca^{2+} ions with transition metal ions // *Catalysis Communications*. – 2006. – V.7. – №.3. – P. 132–135.
68. Hayashi, K., Ueda, N., Matsuishi, S., Hirano, M., Kamiya, T., Hosono, H. Solid state syntheses of $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ and formation of high density oxygen radical anions, O^- and O_2^- // *Chemistry of Materials*. – 2008. – V. 20. – №. 19. – P. 5987-5996.
69. Miyakawa M., Kobayashi K., Taniguchi T. High-pressure synthesis of a $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ – $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ solid solution // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2017. – V. 100. – №. 4. – P. 1285-1289.
70. Berton, M. I., Mason, T. O., Medvedeva, J. E., Freeman, A. J., Poeppelmeier, K. R., Delley, B. Tunable conductivity and conduction mechanism in an ultraviolet light activated electronic conductor // *Journal of applied physics*. – 2005. – T. 97. – №. 10. – P. 103713
71. Irvine J. T. S., West A. R. $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ solid electrolytes doped with zinc and phosphorus // *Solid State Ionics*. – 1990. – V. 40. – №. 2. – P. 896-899.
72. Fujita S., Suzuki K., Ohkawa M., Mori T., Iida Y., Miwa Y., Masuda H., Shimada S. Oxidative destruction of hydrocarbons on a new zeolite-like crystal of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$ including O_2^- and O_2^{2-} -radicals // *Chemistry of materials*. – 2003. – V. 15. – №. 1. – P. 255-263.
73. Berton, M. I., Mason, T. O., Medvedeva, J. E., Wang, Y., Freeman, A. J., Poeppelmeier, K. R. Enhanced electronic conductivity in Si-substituted calcium aluminate // *Journal of applied physics*. – 2007. – V. 102. – №. 11. – P. 113704
74. Hosono H., Abe Y. Occurrence of superoxide radical ion in crystalline calcium aluminate $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ prepared via solid-state reactions // *Inorganic Chemistry*. – 1987. – V. 26. – №. 8. – P. 1192-1195.
75. Hosono, H., Hayashi, K., Kajihara, K., Sushko, P. V., Shluger, A. L. Oxygen ion conduction in $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\text{:O}_2^-$ conduction mechanism and possibility of O^- fast conduction // *Solid State Ionics*. – 2009. – V. 180. – №. 6-8. – P. 550-555.

76. Li Q. X., Hayashi K., Nishioka M., Kashiwagi H., Hirano M., Torimoto Y., Hosono H., Sadakata M. Absolute emission current density of O[−] from 12 CaO· 7 Al₂O₃ crystal //Applied physics letters. – 2002. – V. 80. – №. 22. – P. 4259-4261.
77. Dong Y., Hosono H., Hayashi K. Formation and quantification of peroxide anions in nanocages of 12CaO· 7Al₂O₃ //RSC Advances. – 2013. – V. 3. – №. 40. – P. 18311-18316.
78. Yu, Z., Okoronkwo, M. U., Sant, G., Misture, S. T., Wang, B. Understanding oxygen nonstoichiometry in mayenite: From electride to oxygen radical clathrate //The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – V. 123. – №. 18. – P. 11982-11992.
79. Ruszac M., Witkowski S., Sojka Z. EPR and Raman investigations into anionic redox chemistry of nanoporous 12CaO·7Al₂O₃ interacting with O₂, H₂ and N₂O //Res. Chem. Intermed. – 2007. – V. 33. – №. 8–9. – P. 689–703.
80. Hayashi K., Ueda N., Hirano M., Hosono H. Effect of stability and diffusivity of extra-framework oxygen species on the formation of oxygen radicals in 12CaO·7Al₂O₃ // Solid State Ionics – 2004. – V.173. – №.1-4. – P. 89–94.
81. Sushko, P. V., Shluger, A. L., Hayashi, K., Hirano, M., Hosono, H. Mechanisms of oxygen ion diffusion in a nanoporous complex oxide 12CaO·7Al₂O₃ //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2006. – V. 73. – №. 1. – P. 014101.
82. Li, J., Huang, F., Wang, L., Yu, S. Q., Torimoto, Y., Sadakata, M., Li, Q. X. High Density Hydroxyl Anions in a Microporous Crystal:[Ca₂₄Al₂₈O₆₄] 4+⊙4(OH-) //Chemistry of materials. – 2005. – V. 17. – №. 10. – P. 2771-2774.
83. Li J., Huang F., Wang L., Wang Z., Yu S., Torimoto Y., Sadakata M., Li Q. Mechanistic Features for Hydroxyl Anion Emission from the Modified 12CaO⊙7Al₂O₃ Surface //The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – V. 109. – №. 30. – P. 14599-14603.
84. Hayashi K., Hirano M., Hosono H. Thermodynamics and Kinetics of Hydroxide Ion Formation in 12CaO⊙7Al₂O₃ //The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – V. 109. – №. 24. – P. 11900-11906.
85. Pacheco, A. A. L., Nobre, T. R. S., Maciel, M. H., Santilli, C. V., Coelho, A. C. V., Angulo, S. C. Rehydration of katoite as a layered double hydroxide: an in situ study //RILEM Technical Letters. – 2021. – V. 6. – P. 8-16.
86. Taylor H. F. Cement chemistry. – London : Thomas Telford, 1997. – V. 2. – P. 459.
87. Williams P.P. Crystal structure of a fluoride derivative of 12CaO·7Al₂O₃ //J. Amer. Cer. Soc. – 1968. – V. 51. – №. 9. – P. 531.
88. Williams P.P. Refinement of the structure of 11CaO·7Al₂O₃·CaF //Acta Cryst. – 1973. – V. 29. – №. 7. – P. 1550 – 1551.
89. Jeevaratnam J., Glasser F. P., Glasser L. S. D. Anion Substitution and Structure of 12CaO· 7Al₂O₃ //Journal of the American Ceramic Society. – 1964. – V. 47. – №. 2. – P. 105-106.
90. Schmidt A., Lerch M., Eufinger J.P., Janek J., Tranca I., Islam M.M., Bredow T., Dolle R., Wiemhöfer H.D., Boysen H., Hölzel M. Chlorine ion mobility in Cl-mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₂Cl₂): An investigation combining high-temperature neutron powder diffraction, impedance spectroscopy and quantum-chemical calculations //Solid State Ionics. – 2014. – V. 254. – P. 48-58.
91. Sun, J. Q., Song, C. F., Ning, S., Lin, S. B., Li, Q. X. Preparation and characterization of storage and emission functional material of chlorine anion:[Ca₂₄Al₂₈O₆₄] 4+(Cl[−]) 3.80 (O^{2−}) 0.10 //Chinese Journal of Chemical Physics. – 2009. – V. 22. – №. 4. – P. 417.
92. Hayashi, K., Muramatsu, H., Matsuishi, S., Kamiya, T., & Hosono, H. Humidity-Sensitive Electrical Conductivity in Ca₁₂Al₁₄− xSixO₃₂Cl₂+ x (0≤ x≤ 3.4) Ceramics //Electrochemical and Solid-State Letters. – 2008. – V. 12. – №. 2. – P. J11.
93. Schmidt A., Lerch M., Eufinger J.P., Janek J., Dolle R., Wiemhöfer H.D., Tranca I., Islam M.M., Bredow T., Boysen H., Hölzel M. CN-mayenite Ca₁₂Al₁₄O₃₂ (CN)₂: Replacing mobile oxygen ions by cyanide ions //Solid state sciences. – 2014. – V. 38. – P. 69-78.

94. Zhmoidin G. I., Chatterjee A. K. Conditions and mechanism of interconvertibility of compounds $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ and $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ // *Cement and Concrete Research*. – 1984. – V. 14. – №. 3. – P. 386-396.
95. Saito, K., Nagata, S., Kashiwaya, Y., Hasegawa, M. Chemical Reaction between Inclusion Compound of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ and Sulfur in Gas Phase // *ISIJ International*. – 2023. – V. 63. – №. 7. – P. 1178-1184.
96. Li C., Hirabayashi D., Suzuki K. A crucial role of O^{2-} and O^{22-} on mayenite structure for biomass tar steam reforming over $\text{Ni}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – V. 88. – №. 3-4. – P. 351–360.
97. Boysen H., Kaiser-Bischoff I., Lerch M. Anion diffusion processes in O- and N-mayenite investigated by neutron powder diffraction // *Diffusion Fundamentals* – 2008. – V. 8. – P. 21-27
98. Polfus, J. M., Toyoura, K., Hervoches, C. H., Sunding, M. F., Tanaka, I., Haugrud, R. Nitrogen and hydrogen defect equilibria in $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$: a combined experimental and computational study // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22. – №. 31. – P. 15828-15835.
99. Schmidt, A., Boysen, H., Senyshyn, A., Lerch, M. New findings on N-mayenite and a new kind of anion substituted mayenite: $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}(\text{NO}_2)_2$ // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. – 2014. – V. 229. – №. 6. – P. 427-434.
100. Matsuishi, S., Hayashi, K., Hirano, M., Hosono, H. Hydride ion as photoelectron donor in microporous crystal // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – V. 127. – №. 36. – P. 12454-12455.
101. Hayashi K. Heavy doping of H^- ion in $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2011. – V. 184. – №. 6. – P. 1428-1432.
102. Kim S. W., Miyakawa, M., Hayashi, K., Sakai, T., Hirano, M., Hosono, H. Simple and efficient fabrication of room temperature stable electride: melt-solidification and glass ceramics // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – V. 127. – №. 5. – P. 1370-1371.
103. Matsuishi S., Toda Y., Miyakawa M., Hayashi K., Kamiya T., Hirano M., Tanaka I., Hosono H. High-Density Electron Anions in a Nanoporous Single Crystal: $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4\text{e}^-)$ // *Science*. – 2003. – V. 301. – №. 5633. – P. 626-629.
104. Kim S. W., Matsuishi S., Nomura T., Kubota Y., Takata M., Hayashi K., Kamiya T., Hirano M., Hosono H. Metallic state in a lime– alumina compound with nanoporous structure // *Nano letters*. – 2007. – V. 7. – №. 5. – P. 1138-1143.
105. Watanabe S., Watanabe T., Ito K., Miyakawa N., Ito S., Hosono H., Mikoshiba S. Secondary electron emission and glow discharge properties of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ electride for fluorescent lamp applications // *Science and technology of advanced materials*. – 2011. – V. 12. – №. 3. – P. 034410.
106. Fujita S., Nakano H., Suzuki K., Mori T., Masuda H. Oxidative Destruction of Hydrocarbons on $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14-x}\text{Si}_x\text{O}_{33+0.5x}$ ($0 \leq x \leq 4$) with Radical Oxygen Occluded in Nanopores // *Catalysis letters*. – 2006. – V. 106. – №. 3 – P. 139-143.
107. Shuvarakova E.I., Bedilo A.F., Kenzhin R.M., Ilyina E.V., Gerus, Y.Y. Synthesis and investigation of finely dispersed calcium aluminates and catalysts based on them // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2022. – V. 16. – №. 3. – P. 411-420.
108. Ilyina E.V., Bedilo A.F., Veselov G.B., Gerus Y.Y., Shuvarakova E.I., Stoyanovskii V.O., Vedyagin A.A. Comparative study of Pd-mayenite catalysts prepared via aerogel approaches // *Gels*. – 2022. – V. 8. – №. 12. – P. 809.
109. Sharif M. J., Kitano M., Inoue Y., Niwa Y., Abe H., Yokoyama T., Hara M., Hosono H., Electron donation enhanced CO oxidation over Ru-loaded $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ electride catalyst // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – №. 21. – P. 11725-11731.
110. Yang S., Kondo J. N., Hayashi K., Hirano M., Domen K., Hosono H. Partial oxidation of methane to syngas over promoted C_{12}A_7 // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – V. 277. – №. 1-2. – P. 239-246.

111. Martavaltzi C. S., Pampaka E. P., Korkakaki E. S., Lemonidou A. A. Hydrogen Production via Steam Reforming of Methane with Simultaneous CO₂ Capture over CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ //Energy Fuels. – 2010. – V. 24. – №. 4. – P. 2589–2595.
112. Wang Z., Pan Y., Dong T., Zhu X., Kan T., Yuan L., Torimoto Y., Sadakata M., Li Q. Production of hydrogen from catalytic steam reforming of bio-oil using C₁₂A₇-O - - based catalysts //Applied Catalysis A: General. – 2007. – V. 320. – P. 24–34.
113. Pan Y., Wang Z. X., Kan T., Zhu X. F., Li Q. X. Hydrogen production by catalytic steam reforming of bio-oil, naphtha and CH₄ over C₁₂A₇-Mg catalyst //Chinese Journal of Chemical Physics. – 2006. – V. 19. – №. 3. – P. 190-192.
114. Huang L., Ma Y., Niu M., Ren S., Guo Q., Xu C., Shen B. Formation of H₂O in the CH₄-CO₂ dry reforming process and its activation to this reaction over Ni-Fe/MC₁₂A₇ catalysts //Applied Catalysis B: Environmental. – 2023. – V. 334. – P. 122822.
115. Dong T., Wang Z., Yuan L., Torimoto Y., Sadakata M., Li Q. Hydrogen production by steam reforming of ethanol on potassium-doped 12CaO·7Al₂O₃ catalyst //Catalysis letters. – 2007. – V. 119. – №. 1. – P. 29-39.
116. Kitano M., Inoue Y., Yamazaki Y., Hayashi F., Kanbara S., Matsuishi S., Yokoyama T., Kim S.W., Hara M., Hosono H. Ammonia synthesis using a stable electride as an electron donor and reversible hydrogen store //Nature chemistry. – 2012. – V. 4. – №. 11. – P. 934-940.
117. Inoue Y., Kitano M., Kim S. W., Yokoyama T., Hara M., Hosono H. Highly dispersed Ru on electride [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺(e⁻)₄ as a catalyst for ammonia synthesis //Acs Catalysis. – 2014. – V. 4. – №. 2. – P. 674-680.
118. Hara M., Kitano M., Hosono H. Ru-loaded C₁₂A₇: e⁻-electride as a catalyst for ammonia synthesis //ACS Catalysis. – 2017. – V. 7. – №. 4. – P. 2313-2324.
119. Kammert J., Moon J., Cheng Y., Daemen L., Irle S., Fung V., Liu J., Page K., Ma X., Phaneuf V., Tong J., Ramirez-Cuesta A.J., Wu Z. Nature of reactive hydrogen for ammonia synthesis over a Ru/C₁₂A₇ electride catalyst //Journal of the American Chemical Society. – 2020. – V. 142. – №. 16. – P. 7655-7667.
120. Hayashi F., Toda Y., Kanie Y., Kitano M., Inoue Y., Yokoyama T., Hara M., Hosono H. Ammonia decomposition by ruthenium nanoparticles loaded on inorganic electride C₁₂A₇: e⁻ //Chemical Science. – 2013. – V. 4. – №. 8. – P. 3124-3130.
121. Aika K. Brief Review of the Japanese Energy Carrier Program and an Energy Science View of Fuel Ammonia //CO₂ Free Ammonia as an Energy Carrier: Japan's Insights. – 2022. – P. 3-16.
122. Plaza J. F., Toledo J., Post A. Ammonia fuelled space electric propulsion systems using C₁₂A₇: e-electride as electron emitter //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2023. – V. 2526. – №. 1. – P. 012112.
123. Li J., Fuchigami T., Inagi S., Hosono H., Ito S. Electrochemical Carboxylation of Olefins to Form Monocarboxylic Products By Using 12CaO·7Al₂O₃ Electride Cathode //ECS Meeting Abstracts. – IOP Publishing, 2013. – №. 40. – P. 2420.
124. Li J., Yin B., Fuchigami T., Inagi S., Hosono H., Ito S. Application of 12CaO·7Al₂O₃ electride as a new electrode for superoxide ion generation and hydroxylation of an arylboronic acid // Electrochemistry Communications. – 2012. – V. 17. – P. 52–55.
125. Buchamagari H., Toda Y., Hirano M., Hosono H., Takeuchi D., Osakada K. Room Temperature-Stable Electride as a Synthetic Organic Reagent: Application to Pinacol Coupling Reaction in Aqueous Media //Organic letters. – 2007. – V. 9. – №.21. – P. 4287–4289.
126. Wu H., Yuan M., Huang J., Li X., Wang Y., Li J., You Z. CO₂ methanation over Ru/12CaO·7Al₂O₃ catalysts: Effect of encaged anions on catalytic mechanism //Applied Catalysis A: General. – 2020. – V. 595. – P. 117474.
127. Qin C., Yin J., An H., Liu W., Feng B. Performance of Extruded Particles from Calcium Hydroxide and Cement for CO₂ Capture // Energy Fuels. – 2012. – V. 26. – №. 1. – P. 154–161.

128. Pacciani R., Muller C. R., Davidson J. F., Dennis J. S., Hayhurst A. N. Performance of a Novel Synthetic Ca-Based Solid Sorbent Suitable for Desulfurizing Flue Gases in a Fluidized Bed // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2009. – V. 48. – №. 15. – P. 7016–7024.
129. Yu F., Phalak N., Sun Z., Fan L. Activation Strategies for Calcium-Based Sorbents for CO₂ Capture: A Perspective // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2012. – V. 51. – №. 4. – P. 2133–2142.
130. Wu S. F., Jiang M. Z. Formation of a Ca₁₂Al₁₄O₃₃ Nanolayer and Its Effect on the Attrition Behavior of CO₂-Adsorbent Microspheres Composed of CaO Nanoparticles // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2010. – V. 49. – №. 23. – P. 12269–12275.
131. Tolkacheva A. S., Shkerin S. N., Kalinina E. G., Filatov I. E., Safronov A. P. Ceramics with mayenite structure: Molecular sieve for helium gas // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2014. – V. 87. – №. 4. – P. 536–538.
132. Шкерин С.Н., Толкачева А.С., Калинина Е.Г., Филатов И.Е., Сафронов А.П. Молекулярный фильтр для извлечения гелия из гелийсодержащих газовых смесей // Патент РФ № 2492914. 2013.
133. Pan Y., Shen X., Yao L., Bentalib A., Peng Z. Active sites in heterogeneous catalytic reaction on metal and metal oxide: theory and practice // *Catalysts*. – 2018. – V. 8. – №. 10. – P. 478.
134. Nishioka M., Nanjyo H., Hamakawa S., Kobayashi K., Sato K., Inoue T., Mizukami F., Sadakata M. O²- emission from 12CaO·7Al₂O₃ and MSZ composite and its application for silicon oxidation // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177 – №. 26–32. – P. 2235–2239.
135. Kim S. W., Toda Y., Hayashi K., Hirano M., Hosono H. Synthesis of a Room Temperature Stable 12CaO·7Al₂O₃ Electride from the Melt and Its Application as an Electron Field Emitter // *Chem. Mater.* – 2006. – V 18. – №. 7. – P. 1938–1944.
136. Toda Y., Matsuishi S., Hayashi K., Ueda K., Kamiya T., Hirano M., Hosono H. Field emission of electron anions clathrated in subnanometer-sized cages in [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]^{4+(4e⁻)} // *Advanced materials*. – 2004. – V. 16. – №. 8. – P. 685–689.
137. Toda Y. et al. Intense thermal field electron emission from room-temperature stable electride // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 87. – №. 25. – P. 254103
138. Liu X., Liu Y., Yan D., Zhu H., Liu C., Xu C., Liu Y., Wang X. Single-phased white-emitting 12CaO·7Al₂O₃:Ce³⁺, Dy³⁺ phosphors with suitable electrical conductivity for field emission displays // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22. – №. 33. – P. 16839–16843.
139. Liu X., Liu Y., Yan D., Zhu H., Liu C., Liu W., Xu C., Liu Y., Wang X. A multiphase strategy for realizing green cathodoluminescence in 12CaO·7Al₂O₃–CaCeAl₃O₇:Ce³⁺, Tb³⁺ conductive phosphor // *Dalton Transactions*. – 2013. – V. 42. – №. 46. – P. 16311–16317.
140. Joshi C., Kumar K., Rai S. B. Upconversion and anomalous power dependence in Ca₁₂Al₁₄O₃₃:Er³⁺/Yb³⁺ single phase nanophosphor // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – V. 105. – №. 12. – P. 123103.
141. Matsuishi S., Nomura T., Hirano M., Kodama K., Shamoto S. I., Hosono H. Direct synthesis of powdery inorganic electride [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]^{4+(e⁻)₄} and determination of oxygen stoichiometry // *Chemistry of Materials*. – 2009. – V. 21. – №. 13. – P. 2589–2591.
142. Nishio Y., Nomura K., Miyakawa M., Hayashi K., Yanagi H., Kamiya T., Hirano M., Hosono H. Fabrication and transport properties of 12CaO·7Al₂O₃ (C₁₂A₇) electride nanowire // *physica status solidi (a)*. – 2008. – V. 205. – №. 8. – P. 2047–2051.
143. Nishio Y., Nomura K., Yanagi H., Kamiya T., Hirano M., Hosono H. Short-channel nanowire transistor using a nanoporous crystal semiconductor 12CaO·7Al₂O₃ // *Materials Science and Engineering B*. – 2010. – V. 173. – №. 1–3. – P. 37–40.
144. Исаев А.Г., Пермякова О.О., Рогожин А.Е. Оксидные мемристоры для ReRAM: подходы, характеристики, структуры // *Микроэлектроника*. – 2023. – Т. 52. – №2. – С. 127–151.

145. Adachi Y., Kim S.W., Kamiya T., Hosono H. Bistable resistance switching in surface-oxidized C12A7: e⁻ single-crystal //Materials Science and Engineering: B. – 2009. – V. 161. – №. 1-3. – P. 76-79.
146. 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 (Ca₁₂Al₁₄O₃₂)O //Russian Journal of Applied Chemistry. – 2011. – V. 84. – P. 907-911.
147. Tian Y., Pan X., Yu H., Tu G. Formation mechanism of calcium aluminate compounds based on high-temperature solid-state reaction //Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 670 – P. 96–104.
148. Ruszak M., Witkowski S., Pietrzyk P., Kotarba A., Sojka Z. The role of intermediate calcium aluminate phases in solid state synthesis of mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) //Funct. Mater. Lett. – 2011. – V. 4. – №. 2. – P. 183–186
149. Salasin J. R., Rawn C. In-situ kinetic investigation of calcium aluminate formation //Ceramics. – 2018. – V. 1. – №. 1. – P. 175-197.
150. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. — М.: Мир, 1984. — 520 с.
151. Ozawa K., Sakamoto N., Wakiya N., Suzuki H. Fabrication of 12CaO·7Al₂O₃ powders with high specific surface area by sol–gel and ball-milling method //Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2011. – V. 119. – №. 1390. – P. 460-463.
152. Mercury J.M.R., De Aza A.H., Turrillas X., Pena P. The synthesis mechanism of Ca₃Al₂O₆ from soft mechanochemically activated precursors studied by time-resolved neutron diffraction up to 1000 C //Journal of Solid State Chemistry. – 2004. – V. 177. – №. 3. – P. 866-874.
153. Lothenbach B., Pelletier-Chaignat L., Winnefeld F. Stability in the system CaO–Al₂O₃–H₂O //Cement and concrete research. – 2012. – V. 42. – №. 12. – P. 1621-1634.
154. Hasegawa G., Moriya S., Inada M., Kitano M., Okunaka M., Yamamoto T., Matsukawa Y., Nishimi K., Shima K., Enomoto N., Matsuishi S., Hosono H., Hayashi K. Topotactic synthesis of mesoporous 12CaO· 7Al₂O₃ mesocrystalline microcubes toward catalytic ammonia synthesis //Chemistry of Materials. – 2018. – V. 30. – №. 14. – P. 4498-4502.
155. Jiménez A., Rives V., Vicente M. A. Thermal study of the hydrocalumite–katoite–calcite system //Thermochimica Acta. – 2022. – V. 713. – P. 179242.
156. Berent K., Komarek S., Lach R., Pyda W. The effect of calcination temperature on the structure and performance of nanocrystalline mayenite powders //Materials. – 2019. – V. 12. – №. 21. – P. 3476.
157. Koplík J., Tomala L., Novotný R. Hydration of calcium aluminate phases at different temperatures //Advanced Materials Research. – 2014. – V. 1000. – P. 24-27.
158. Kyono A., Kato M., Sano-Furukawa A., Machida S. I., Hattori T. Crystal structure change of katoite, Ca₃Al₂(OD₄)₃, with temperature at high pressure //Physics and Chemistry of Minerals. – 2019. – V. 46. – №. 5. – P. 459-469.
159. Li C., Hirabayashi D., Suzuki K. Synthesis of higher surface area mayenite by hydrothermal method //Materials Research Bulletin. – 2011. – V. 46. – №. 8. – P. 1307-1310.
160. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2007. — 416 с.
161. Zhu H., Liu Y., Yan D., Yan X., Liu C., Xu C. White luminescence of Dy³⁺ ions doped 12CaO· 7Al₂O₃ nanopowders under UV light excitation //Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2011. – V. 11. – №. 11. – P. 9958-9963.
162. Goktas A. A., Weinberg M. C. Preparation and Crystallization of Sol-Gel Calcia–Alumina Compositions //Journal of the American Ceramic Society. – 1991. – V. 74. – №. 5. – P. 1066-1070.

163. Sakamoto N., Hori M., Matsuyama Y., Wakiya N., Suzuki H. Oxygen-Enhanced Crystallization of Solution-Derived $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2009. – V. 92. – P. S189-S191.
164. Zahedi M., Ray A. K., Barratt D. S. Preparation and crystallization of sol–gel C12A7 thin films // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2008. – V. 41. – №. 3. – P. 035404.
165. Zahedi M., Roohpour N., Ray A. K. Kinetic study of crystallisation of sol–gel derived calcia–alumina binary compounds // *Journal of alloys and compounds*. – 2014. – V. 582. – P. 277-282.
166. Sakamoto N., Matsuyama Y., Hori M., Wakiya N., Suzuki H. Solution derived $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ thin films on MgO (1 0 0) substrate // *Materials Science and Engineering: B*. – 2010. – V. 173. – №. 1-3. – P. 21-24.
167. Chavhan P. M., Sharma A., Sharma R. K., Singh G., Kaushik N. K. Dip coated $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ thin films through sol–gel process using metal alkoxide // *Thin Solid Films*. – 2010. – V. 519. – №. 1. – P. 18-23.
168. Salasin J.R., Schwerzler S.E.A., Koehler M.R., Keffer D.J., Rawn C.J. The effect of process parameters on the amorphous citrate sol-gel synthesis of Cu-doped $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ // *Materialia*. – 2018. – V. 4. – P. 466-477.
169. Singh S.K., Kumar K., Rai S.B. Multifunctional Er^{3+} – Yb^{3+} codoped Gd_2O_3 nanocrystalline phosphor synthesized through optimized combustion route // *Applied Physics B*. – 2009. – V. 94. – №. 1. – P. 165-173.
170. Bian H., Liu Y., Yan D., Zhu H., Liu C., Xu C., Liu Y., Zhang H., Wang X. et al. Spectral modulation through controlling anions in nanocaged phosphors // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2013. – V. 1. – №. 47. – P. 7896-7903.
171. Tas A. C. Chemical preparation of the binary compounds in the calcia-alumina system by self-propagating combustion synthesis // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1998. – V. 81. – №. 11. – P. 2853-2863.
172. Meza-Trujillo I., Devred F., Gaigneaux E. M. Production of high surface area mayenite (C_{12}A_7) via an assisted solution combustion synthesis (SCS) toward catalytic soot oxidation // *Materials Research Bulletin*. – 2019. – V. 119. – P. 110542.
173. Mironova E.Y., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Tolkacheva A.S., Shkerin S.N., Yaroslavl'tsev A.B. Transformations of Ethanol on Catalysts Based on Nanoporous Calcium Aluminate–Mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) and Mayenite Doped by Copper // *Nanotechnologies in Russia*. – 2017. – V. 12. – №. 11. – P. 597-604.
174. Matović B., Prekajski M., Pantić J., Bräuniger T., Rosić M., Zagorac D., Milivojević D. Synthesis and densification of single-phase mayenite (C_{12}A_7) // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – V. 36. – №. 16. – P. 4237-4241.
175. Yang S., Xiao G., Ding D., Ren Y., Lv L., Yang P. Preparation of calcium aluminate cement by combustion synthesis and application for corundum-based castables // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2018. – V. 15. – №. 3. – P. 678-688.
176. Ilyina E.V., Gerus Y.Y., Cherepanova S.V., Bedilo A.F. Synthesis of C_{12}A_7 calcium aluminate aerogels // *Materials Letters*. – 2021. – V. 293. – P. 129699.
177. Ilyina E. V., Bedilo A.F., Cherepanova S.V., Gerus Y.Y., Shuvarakova E.I., Vedyagin A.A. Aerogel synthesis of calcium aluminates with varied stoichiometry // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2022. – V. 104. – №. 2. – P. 259-266.
178. Miyakawa M. Fabrication of high-density electron-doped $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ thin films by physical and chemical processes // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2009. – V. 117. – №. 1363. – P. 395-401.

179. Miyakawa M., Hiramatsu H., Kamiya T., Hirano M., Hosono H. Fabrication and electron transport properties of epitaxial films of electron-doped $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ and $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2010. – V. 183. – №. 2. – P. 385-391.
180. Hu Q., Xia P., Wang J., Huang J., Tan R., Li J., Song W. Antimicrobial properties of C12A7: e⁻ nanoparticles and transparent C12A7 films. // *Materials Letters*. – 2022. – V. 318. – P. 132234.
181. Douy A., Gervais M. Crystallization of amorphous precursors in the calcia–alumina system: a differential scanning calorimetry study // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2000. – V. 83. – №. 1. – P. 70-76.
182. Kerrou W., Kabir A., Schmerber G., Boudjema B., Zerkout S., Bouabellou A., Sedrati C. Characterization of C12A7 thin films deposited by spray pyrolysis // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2016. – V. 27. – №. 10. – P. 10106-10112.
183. Miyakawa M., Toda Y., Hayashi K., Hirano M., Kamiya T., Matsunami N., Hosono H. Formation of inorganic electride thin films via site-selective extrusion by energetic inert gas ions // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 97. – P. 023510-1 – 023510-6.
184. Kim M., Osone S., Kim T., Higashi H., Seto T. Synthesis of nanoparticles by laser ablation: A review. // *KONA Powder and Particle Journal*. – 2017. – V. 34 – P. 80-90.
185. Semaltianos N. G. Nanoparticles by laser ablation // *Critical reviews in solid state and materials sciences*. – 2010. – V. 35. – №. 2. – P. 105-124.
186. Baronskiy M.G., Kostyukov A.I., Zhuzhgov A.V., Zaitseva N.A., Cherepanova S.V., Larina T.V., Snytnikov V.N. Synthesis, Spectroscopic and Catalytic Properties of FeOx/Al₂O₃ Nanopowders Prepared by CO₂ Laser Vaporization // *Catalysis Surveys from Asia*. – 2022. – V.26. – №. 4. – P.322-335.
187. Kostyukov A.I., Nashivochnikov A.A., Snytnikov V.N., Rakhmanova M.I., Snytnikov V.N. Study of t-ZrO₂: Eu³⁺ Nanophosphor Obtained by Laser Vaporisation Using a cw CO₂ Laser // *Quantum Electronics*. – 2022. – V. 52. – №. 2. – P. 149-154.
188. Kostyukov A.I., Baronskiy M.G., Larina T.V., Snytnikov V.N., Zaitseva N.A., Pochtar A.A., Ishchenko A.V., Cherepanova S.V., Snytnikov V.N. Laser Vaporized CrOx/Al₂O₃ Nanopowders as a Catalyst for Isobutane Dehydrogenation // *Materials Characterization*. – 2020. – V. 169. – P. 110664-110678.
189. Dinter J.K., Lange J., Hofmann D.M., Fernández J.F.P., Post A., Chatterjee S., Elm M.T., Klar P.J. Identifying different electronic transport mechanisms in nanoporous inorganic electrides—a combined study using Hall measurements and electron paramagnetic resonance spectroscopy // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2023. – V. 11. – №. 10. – P. 3480-3492.
190. Rudradawong C., Ruttanapun C. High temperature electrical and thermal properties of activated bamboo charcoal/C12A7 mayenite composite prepared by carbon diffusion process // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – V. 226. – P. 296-301.
191. Khan K., Tareen A.K., Elshahat S., Yadav A., Khan U., Yang M., Bibbo L., Ouyang Z. Facile synthesis of a cationic-doped [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]^{4+(4e⁻)} composite via a rapid citrate sol–gel method // *Dalton Transactions*. – 2018. – V. 47. – №. 11. – P. 3819-3830.
192. Jiang D., Zhao Z., Mu S., Phaneuf V., Tong J. Simple and efficient fabrication of mayenite electrides from a solution-derived precursor // *Inorganic chemistry*. – 2017. – V. 56. – №. 19. – P. 11702-11709.
193. Volodin A.M., Bedilo A.F., Stoyanovskii V.O., Zaikovskii V.I. High-temperature synthesis of finely dispersed oxide materials and C12A7: e⁻ electrides in carbon nanoreactor conditions // *Наносистемы: физика, химия, математика*. – 2018. – Т. 9. – №. 4. – С. 558-567.
194. Volodin A.M., Zaikovskii V.I., Kenzhin R.M., Bedilo A.F., Mishakov I.V., Vedyagin A. A. Synthesis of nanocrystalline calcium aluminate C12A7 under carbon nanoreactor conditions // *Materials Letters*. – 2017. – V. 189. – P. 210-212.

195. Gerus Y.Y., Cherepanova S.V., Ilyina E.V., Shuvarakova E.I., Bedilo A.F., Vedyagin A.A. Interfacial stabilization of calcium aluminate aerogels by carbon shell //Surfaces and Interfaces. – 2025. – V. 56. – P. 105754.
196. Zaikovskii V.I., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., Cherepanova S.V., Vedyagin A.A. Effect of carbon coating on spontaneous C12A7 whisker formation //Applied Surface Science. – 2018. – V. 444. – P. 336-338.
197. Li F., Zhang X., Liu H. Calciothermic synthesis of inorganic $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4\text{e}^-)$ electride from solid-derived precursor //Vacuum. – 2019. – V. 169. – P. 108880.
198. Li F., Zhang X., Zhang J. Aluminothermic synthesis of $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4\text{e}^-)$ electride ceramic directly from $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ precursor //Vacuum. – 2019. – V. 167. – P. 352-356.
199. Jiang D., Zhao Z., Mu S., Qian H., Tong J. Facile and massive aluminothermic synthesis of mayenite electrides from cost-effective oxide and metal precursors //Inorganic Chemistry. – 2018. – V. 58. – №. 1. – P. 960-967.
200. Li F., Zhang X., Liu H. Insights into the direct formation of $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4\text{e}^-)$ and its electrical characterization //Journal of the American Ceramic Society. – 2020. – V. 103. – №. 1. – P. 35-42.
201. Li F., Zhang X., Liu H., Zhao J., Xiao Y., Feng Q., Zhang J. In situ synthesis of $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4\text{e}^-)$ electride ceramic from C12A7+ C3A mixture precursor //Journal of the American Ceramic Society. – 2019. – V. 102. – №. 3. – P. 884-888.
202. Snytnikov V.N., Snytnikov V.N., Masyuk N.S., Markelova T.V., Parmon V.N. A laser catalysis apparatus //Instruments and Experimental Techniques. – 2021. – V. 64. – №. 3. – P. 474-482.
203. Ameh E. S. A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications //The international journal of advanced manufacturing technology. – 2019. – V. 105. – №. 7. – P. 3289-3302.
204. Etter M., Dinnebier R. E. A century of powder diffraction: a brief history //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2014. – V. 640. – №. 15. – P. 3015-3028.
205. Klug H. P., Alexander L. E. X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials. – 1974. – pp. 992.
206. Tsybulya S. V., Cherepanova S. V., Soloviyova L. P. Polycrystal software package for IBM/PC //Journal of structural chemistry. – 1996. – V. 37. – №. 2. – P. 332-334.
207. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures //Applied Crystallography. – 1969. – V.2. – №. 2. – P. 65-71.
208. Rietveld H.M. The rietveld method //Physica Scripta. – 2014. – V.89. – №.9. – P.098002.
209. Горбунов А. А., Юровских А. С. Оценка точности определения содержания кристаллических фаз методом Ритвельда //XVII международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых. Ч. 2. — Екатеринбург, 2016. – 2016. – Т. 2. – №. 17. – С. 282-286.
210. Toby B. H., Von Dreele R. B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package //Applied Crystallography. – 2013. – V. 46. – №. 2. – P. 544-549.
211. Inkson B. J. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization //Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods. – Woodhead publishing, 2016. – P. 17-43.
212. Mulvaney S. P., Keating C. D. Raman spectroscopy //Analytical Chemistry. – 2000. – V. 72. – №. 12. – P. 145-158.
213. Bardestani R., Patience G. S., Kaliaguine S. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT //The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2019. – V. 97. – №. 11. – P. 2781-2791.
214. Ондар М.А., Дубинский А.Г., Гринберг О.Я., Григорьев И.А., Володарский Л. Б., Лебедев Я.С. Определение магнитных параметров и структуры нитроксильных

- бирадикалов по спектрам ЭПР 2-х миллиметрового диапазона //Журнал структурной химии. – 1981. – Т. 22. – №. 4. – С. 59-66.
215. Bokhimi X., Toledo-Antonio J. A., Guzman-Castillo M. L., Hernandez-Beltran F. Relationship between crystallite size and bond lengths in boehmite //Journal of Solid State Chemistry. – 2001. – V. 159. – №. 1. – P. 32-40.
 216. Kapishnikov A.V., Kenzhin R.M., Koskin A.P., Volodin A.M., Geydt P.V. Mayenite synthesis from hydroxide precursors: Structure formation and active sites on its surface //Materials. – 2022. – V. 15. – №. 3. – P. 778.
 217. Kapishnikov A.V., Shuvarakova E.I., Cherepanova S.V., Gerasimov E.Y., Bepalko Y.N., Maksimovskiy E.A., Volodin A.M., Bedilo A.F. Effect of the phase composition of Ca-Al hydroxide precursors on the mayenite formation //Ceramics International. – 2025. – V. 51. – №. 22. – P. 35496-35505.
 218. Hosono H., Kim S.W., Miyakawa M., Matsuishi S., Kamiya T. Thin film and bulk fabrication of room-temperature-stable electride C12A7: e⁻ utilizing reduced amorphous 12CaO· 7Al₂O₃ (C12A7) //Journal of Non-Crystalline Solids. – 2008. – V. 354. – №. 19-25. – P. 2772-2776.
 219. Feizi E., Ojeda J. J., Ray A. K. Vibrational spectroscopic studies on crystallisation of sol-gel derived thin films of calcia-alumina binary compound //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2014. – V. 25. – №. 5. – P. 2261-2266.
 220. Schmid T., Dariz P. Shedding light onto the spectra of lime: Raman and luminescence bands of CaO, Ca (OH)₂ and CaCO₃ //Journal of Raman Spectroscopy. – 2015. – V. 46. – №. 1. – P. 141-146.
 221. Beruto D.T., Botter R., Lagazzo A., Finocchio E. Calcium oxides for CO₂ capture obtained from the thermal decomposition of CaCO₃ particles coprecipitated with Al³⁺ ions //Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – V. 32. – №. 2. – P. 307-315.
 222. Gunasekaran S., Anbalagan G., Pandi S. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure //Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering. – 2006. – V. 37. – №. 9. – P. 892-899.
 223. Kapishnikov A.V., Snytnikov V.N., Gerasimov E.Y., Volodin V.A., Volodin A.M., Geydt P.V. Preparation of C12A7 nanoparticles by laser vaporization and their phase transformations during thermal treatment //Ceramics International. – 2025. – V. 51. – №. 3. – P. 3675-3681.
 224. Кузнецов В.Л., Усольцева А.Н., Мазов И.Н. Общие закономерности формирования углеродных наноструктур и нитевидных кристаллов карбида кремния на поверхности металлических катализаторов //Российский химический журнал. – 2004. – Т. 48. – №. 5. – С. 37-45.
 225. Castiglioni C., Mapelli C., Negri F., Zerbi G. Origin of the D line in the Raman spectrum of graphite: A study based on Raman frequencies and intensities of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules //The Journal of chemical physics. – 2001. – V. 114. – №. 2. – P. 963-974.
 226. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon //Physical review B. – 2000. – V. 61. – №. 20. – P. 14095.
 227. Springer R. W., Catlett D. S. Structure and mechanical properties of Al/Al_xO_y vacuum-deposited laminates //Thin Solid Films. – 1978. – V. 54. – №. 2. – P. 197-205.
 228. Fritz S., Radtke L., Schneider R., Weides M., Gerthsen D. Structural and nanochemical properties of Al O_x layers in Al/Al O_x/Al-layer systems for Josephson junctions //Physical Review Materials. – 2019. – V.3. – №. 11. – P. 114805.
 229. Wang J., Morishita K., Takarada T. High-temperature interactions between coal char and mixtures of calcium oxide, quartz, and kaolinite //Energy & fuels. – 2001. – V. 15. – №. 5. – P. 1145-1152.

230. Volodin A.M., Kenzhin R.M., Kapishnikov A.V., Komarovskikh A.Y., Vedyagin A.A. Aluminothermic synthesis of dispersed electrides based on mayenite: XRD and EPR study //Materials. – 2022. – V. 15. – №. 24. – P. 8988.
231. Vedyagin A.A., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., Mishakov I.V., Medvedev D.A., Noskov A.S. Characterization of active sites of Pd/Al₂O₃ model catalysts with low Pd content by luminescence, EPR and ethane hydrogenolysis //Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – V. 103. – №. 3-4. – P. 397-403.
232. Vedyagin A.A., Volodin A.M., Kenzhin R.M., Chesnokov V.V., Mishakov I.V. CO oxidation over Pd/ZrO₂ catalysts: role of support' s donor sites //Molecules. – 2016. – V. 21. – №. 10. – P. 1289.
233. Vedyagin A.A., Volodin A.M., Kenzhin R.M., Stoyanovskii V.O., Rogov V.A., Kriventsov V.V., Mishakov I.V. The role of chemisorbed water in formation and stabilization of active sites on Pd/Alumina oxidation catalysts //Catalysis Today. – 2018. – V. 307. – P. 102-110.
234. Vedyagin A.A., Shubin Y.V., Kenzhin R.M., Plyusnin P.E., Stoyanovskii V.O., Volodin A.M. Prospect of using nanoalloys of partly miscible rhodium and palladium in three-way catalysis //Topics in Catalysis. – 2019. – V. 62. – №. 1. – P. 305-314.
235. Bedilo A.F., Ivanova A.S., Pakhomov N.A., Volodin A.M. Development of an ESR technique for testing sulfated zirconia catalysts //Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2000. – V. 158. – №. 1. – P. 409-412.
236. Zotov R.A., Molchanov V.V., Volodin A.M., Bedilo A.F. Characterization of the active sites on the surface of Al₂O₃ ethanol dehydration catalysts by EPR using spin probes //Journal of Catalysis. – 2011. – V. 278. – №. 1. – P. 71-77.
237. Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S. The missing memristor found //Nature. – 2008. – V. 453. – №. 7191. – P. 80-83.
238. Hurd C. M. Quantum tunnelling and the temperature dependent DC conduction in low-conductivity semiconductors //Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1985. – V. 18. – №. 35. – P. 6487.
239. Hosono H., Hayashi K., Kamiya T., Atou T., Susaki T. New functionalities in abundant element oxides: ubiquitous element strategy //Science and technology of advanced materials. – 2011. – V. 12. – №. 3. – P. 034303.
240. Rybak A.A., Yushkov I.D., Nikolaev N.A., Kapishnikov A.V., Volodin A.M., Krivyakin G.K., Kamaev G.N., Geydt P.V. Electrophysical properties of polycrystalline C12A7: e⁻ electride //Electronics. – 2022. – V. 11. – №. 4. – P. 668.
241. Yushkov I.D., Kamaev G.N., Volodin V.A., Geydt P.V., Kapishnikov A.V., Volodin A.M. Resistance switching in polycrystalline C12A7 electride //Micromachines. – 2022. – V. 13. – №. 11. – P. 1917.