

На правах рукописи



**ТОЛКАЧЕВА АННА СЕРГЕЕВНА**

**МАЙЕНИТ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ОБЛАСТЬ  
СУЩЕСТВОВАНИЯ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург - 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (ИВТЭ УрО РАН), г. Екатеринбург

Научный руководитель:

Шкерин Сергей Николаевич,  
доктор химических наук, главный  
научный сотрудник ИВТЭ УрО РАН

Официальные оппоненты:

Бушкова Ольга Викторовна  
доктор химических наук, главный  
научный сотрудник ИВТЭ УрО РАН

Красненко Татьяна Илларионовна  
доктор химических наук, ведущий  
научный сотрудник ИХТТ УрО РАН,  
г. Екатеринбург

Ведущая организация:

Институт химии  
твердого тела и механохимии  
(ИХТТМ СО РАН), г. Новосибирск

Защита состоится «**10 апреля**» **2013 г.** в **13.<sup>00</sup>** часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки по адресу: г. Екатеринбург Свердловской обл., ул. Академическая д.20, конференц-зал.

Ваши отзывы в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим высылать по адресу: 620990, Екатеринбург, ул. Академическая 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне. ([n.p.kulik@ihite.uran.ru](mailto:n.p.kulik@ihite.uran.ru)), факс +7(343)3745992.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 20. Автореферат разослан «5» марта 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук

Кулик Н.П.

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** Появление новых материалов с неизвестными ранее свойствами или открытие уникальных свойств у ранее известных материалов дает толчок для развития новых технологий и технических устройств. Например, качественное улучшение характеристик цифровой электроники за последнее десятилетие обусловлено уменьшением размера микросхемы в целом за счет сокращения размеров отдельных элементов на кристалле полупроводника. Это стало возможным благодаря появлению «пушки атомарного кислорода» - устройства, излучающего направленный поток анионов одновалентного кислорода  $O^-$ . Это позволяет исключить из процесса производства микросхемы высокотемпературный отжиг, в ходе которого диффузионно размываются границы областей различного легирования на кристалле полупроводника. Создание устройства, генерирующего поток реакционно активного  $O^-$ , оказалось возможным исключительно благодаря **майениту** – алюминату кальция с уникальными особенностями структуры, которые обуславливают его специфические свойства. Как показали японские исследователи в 1980х годах, основными из этих свойств являются: наличие в структуре замкнутых наноразмерных полостей, высокой концентрации кислородных вакансий, подвижных анионов кислорода, комбинированный механизм кислород-ионной проводимости, высокая электропроводность до 1500 См/см в восстановительных условиях. В научной литературе уже описаны успешные попытки применить майенит в катализе для реформинга углеводородов и дожига CO, в органическом синтезе, в запоминающих устройствах и других областях техники. Несмотря на широкий спектр интересных для практики свойств, надежного способа получения однофазного майенита до сих пор не предложено. При синтезе этого соединения стандартным твердофазным методом в составе продукта оказывались посторонние фазы, наличие которых исследователями никак не обсуждалось. По-видимому, этим и обусловлена крайняя скудость сведений о физико-химических свойствах

майенита. Единственные физико-химические данные относятся к температуре плавления, однако о характере плавления единого мнения нет. Фазовые переходы в твердом состоянии не изучены. Данные об области гомогенности майенита также отсутствуют.

Вместе с тем, отсутствие сведений об области существования и фазовых превращениях майенита создает объективные трудности как при исследовании и интерпретации его транспортных и других физико-химических свойств, так и при использовании этого малоизученного, но очень интересного материала в технических устройствах. Восполнение этого пробела в знаниях является актуальной и перспективной задачей, поскольку расширяет наши представления о твердооксидных электролитах и позволяет найти новые области применения материалов с необычной структурой.

Диссертационная работа выполнялась в рамках темы «Экспериментальные и теоретические исследования материалов для средне- и высокотемпературных электрохимических приложений» (№ государственной регистрации 01201000809), при частичном финансировании РФФИ (10-08-00127а) и гранта поддержки аспирантов Министерством образования и науки (Государственный контракт №14.740.11.1177 от 14.06.2011).

**Целью работы** является синтез майенита, получение плотной керамики на его основе и уточнение фазовой диаграммы системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  в окрестностях области существования майенита.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- твердофазный синтез однофазного алюмината кальция со структурой майенита;
- разработка альтернативного способа получения однофазного майенита на основе метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС);
- определение границ области гомогенности твердых растворов со структурой майенита в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  при варьировании парциального давления кислорода;

- исследование фазовых переходов майенита в атмосфере воздуха методами термического и рентгеноструктурного анализов;
- разработка способа получения беспористой керамики на основе майенита и исследование ее селективной проницаемости по гелию.

#### **Научная новизна:**

- внесены существенные уточнения в фазовую диаграмму системы  $Al_2O_3 - CaO$ ;
- впервые показано, что майенит представляет собой фазу переменного состава с широкой областью гомогенности;
- обнаружено и объяснено влияние парциального давления кислорода на границы области гомогенности майенита;
- уточнены структурные особенности майенита;
- впервые установлено существование у майенита фазовых переходов при температурах 922 и 1290 К и выяснена их природа;
- экспериментально установлена селективная проницаемость беспористой керамики майенита для атомов гелия.

#### **Практическая значимость:**

- предложен метод получения однофазного майенита на основе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза;
- разработан способ получения беспористой керамики майенита;
- предложен новый высокоэффективный способ извлечения гелия из смеси газов с использованием селективной мембраны из газоплотной керамики майенита; подана заявка на изобретение.

#### **На защиту выносятся:**

1. Экспериментальные результаты по установлению области гомогенности твердых растворов со структурой майенита на основе алюмината кальция с изменяющейся концентрацией катионов кальция.
2. Экспериментальные данные о фазовых переходах майенита.
3. Способ получения однофазной газоплотной керамики со структурой майенита.

4. Способ селективного извлечения гелия из газовых смесей с применением газоплотной керамики майенита.

**Апробация работы.** Результаты работы доложены и обсуждены на: Международной научно-технической конференции "Нанотехнологии функциональных материалов" (Санкт-Петербург, 2010), XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Нальчик, 2010), XX молодежной научной конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной физики" (Екатеринбург, 2010), Региональном совещании "Рациональное природопользование и передовые технологии материалов" (Екатеринбург, 2010), III Всероссийской молодежной научной конференции "Минералы: строение, свойства, методы исследования" (Миасс, 2011), Международном симпозиуме ODPO-14 "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (Ростов-на-Дону – пос. Лоо, 2011), VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 2011), XXII Российской молодежной научной конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Екатеринбург, 2012), 11-м международном совещании "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела" (Черноголовка, 2012), 10-th International Symposium "Systems with Fast Ionic Transport" (Черноголовка, 2012), IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (Москва, 2012).

**Публикации.** Основное содержание диссертационной работы отражено в 19 научных публикациях, в том числе 2 статьях в рецензируемых российских научных журналах, рекомендованных ВАК, 2 статьях в сборниках материалов конференций, одной статье в электронном журнале, одном патенте и 14 тезисах докладов российских и международных конференций.

**Личный вклад автора состоит в следующем:** проведение синтеза и аттестации исследуемого материала и твердых растворов на его основе, разработка способа получения плотной керамики, аттестация ее пористости,

проведение измерений по газопроницаемости керамики майенита, подготовка проб для методов вибрационной спектроскопии, обработка и интерпретации полученных результатов. Постановка задач исследования осуществлялась совместно с научным руководителем. В поиске методов синтеза участвовал Красильников В.Н., интерпретации данных инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния - Буланин К.М., в выращивании монокристалла – Наумов С.В.

Исследования частично выполнены на оборудовании центра коллективного пользования «Урал-М» при Институте металлургии УрО РАН (Екатеринбург), оборудовании Института физики металлов (Екатеринбург) и Института электрофизики УрО РАН (Екатеринбург).

**Объем и структура работы** Работа изложена на 102 страницах, содержит 71 рисунок и 7 таблиц. Она состоит из оглавления, введения, литературного обзора, заканчивающегося постановкой задачи исследования, описания использованных методик, четырех экспериментальных глав, заключения, списка цитированной литературы, содержащего 160 ссылок и списка благодарностей.

### **Содержание работы**

Во **введении** показаны актуальность и практическая значимость выбранной темы исследования.

**В первой главе** приведен литературный обзор существующих сведений о структуре майенита, его свойствах и о практическом применении материала и его производных. Майенит – это алюминат кальция, обладающий уникальной структурой, построенной из ажурных элементов с внутренними полостями нанометрического размера (рис. 1.). Для их обозначения в англоязычной научной литературе используется термин *sage*, устоявшегося русского аналога термина пока нет. В данной работе мы использовали русскую транскрипцию англоязычного термина – "кэйдж".

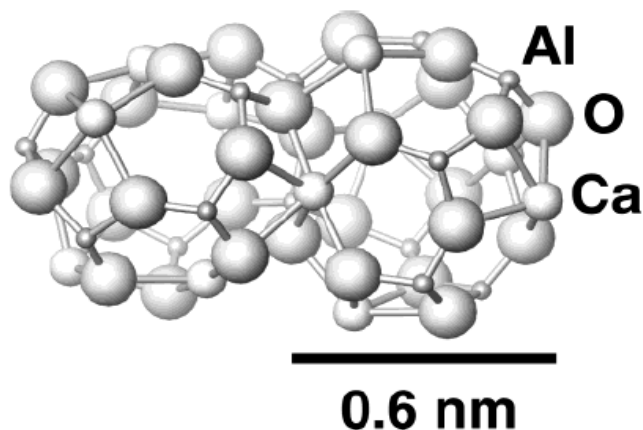


Рис. 1. Кэйджи – фрагмент структуры майенита [1].

В майените есть три различных структурных позиции анионов кислорода. Две из них участвуют в построении каркаса кристаллической решетки, третья содержит слабосвязанный кислород со степенью заселенности существенно ниже 0.5, что приводит к появлению кислород-ионной проводимости в этой подсистеме. Поэтому химическую формулу майенита можно представить как  $(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32})\text{O}$ , где в скобках представлен жесткий каркас решетки, а кислород за скобками – подвижный. Ранее этот материал был известен как состав  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (C12A7) на диаграмме состояния  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , и кроме температуры плавления и структурного типа о нем практически ничего не было известно. В литобзоре приведены основные существующие варианты диаграммы состояния системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  в области от 38 до 64 массовых %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Показаны противоречия в имеющихся данных, обоснована необходимость их уточнения и подчеркнута наличие вообще неисследованных вопросов, касающихся основных характеристик фазы майенита.

**Во второй главе** описаны применяемые в работе методы определения фазового состава, структуры и физико-химических свойств исследуемых соединений.

Идентификацию синтезированного материала по структуре и фазовому составу проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku DMAX-2200/PC с монохроматором в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении.



Высокотемпературную дифрактографию проводили на дифрактометрах Rigaku DMAX-2200/PC и XRD7000, ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, высокотемпературная камера HA-1001 Shimadzu) в ЦКП при ИМЕТ УрО РАН

Особенности структуры майенита определяли методом колебательной спектроскопии с использованием: ИК-Фурье спектрометра Tensor 27 Bruker (инфракрасная спектроскопия – ИК) и микроскопа-спектрометра Renishaw 1000 (комбинационная спектроскопия – КР).

Термические исследования проводили при помощи дилатометра 402С и синхронного термоанализатора STA 449С Jupiter фирмы Netzsch в воздушной атмосфере.

Плотность и открытую пористость керамики измеряли методом гидростатического взвешивания в керосине по ГОСТ 2409 – 95 (ИСО 5017 – 88). Газопроницаемость плотных образцов определяли по ГОСТ 11573-98 (ИСО 8841-91) на оборудовании ИЭФ УрО РАН.

**В третьей главе** описано тестирование различных способов получения однофазного майенита, его аттестация, а также получение плотной керамики со структурой майенита.

Твердофазный способ синтеза майенита, описанный в литературных источниках, не гарантирует получения однофазного продукта. Согласно полученным нами результатам, для этого необходимо строго соблюдать следующие условия: синтез в сухой атмосфере, температура отжига не ниже 1573 К, длительность отжига не менее 15 часов. Однако такой способ синтеза, не смотря на однофазность продукта, не позволяет получить образцы плотной керамики. Поэтому нами был разработан альтернативный способ получения однофазного майенита с применением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Отличительной особенностью разработанного нами СВС метода получения майенита является применение этиленгликоля для восстановления нитратов. Преимущества метода сводятся к следующему:

- перемешиванием компонентов в жидкой фазе гарантируется их гомогенное распределение;
- применение этиленгликоля создает высокую активность кислорода в зоне реакции;
- выброс оксидов азота отсутствует;
- промежуточным продуктом синтеза прекурсоров является нанопорошок.

Разработанный нами СВС метод синтеза активных нанопорошков позволяет получать керамику без сквозной и открытой пористости, что не удастся сделать при использовании продуктов твердофазного синтеза майенита. В работе получено техническое решение, сутью которого является прессование прекурсоров-нанопорошков оксидов и одновременный синтез и спекание керамики.

Однофазный майенит методом СВС получали после отжига прессовок при 1273 -1473 К в течение 48 часов.

При исследовании однофазного полученного материала (рис. 2) методами ИК и КР установлено сосуществование тетраэдрической и октаэдрической координации атомов алюминия в майените. Проводимость керамического образца, измеренная четырехзондовым методом на постоянном токе (рис. 3), оказалась несколько выше литературных данных для сопоставимых внешних условий. Очевидно, это связано с тем, что измерения проводились нами на образцах с плотностью керамики 100%, в отличие от других авторов.

**В четвертой главе** описаны исследования фазовых переходов майенита и других его термических эффектов. Впервые установлено существование фазовых переходов майенита при температуре 922 и 1290 К и обнаружены другие термические эффекты при его нагревании, сопровождающиеся изменением массы материала (рис. 4 и 5, таблица 1).

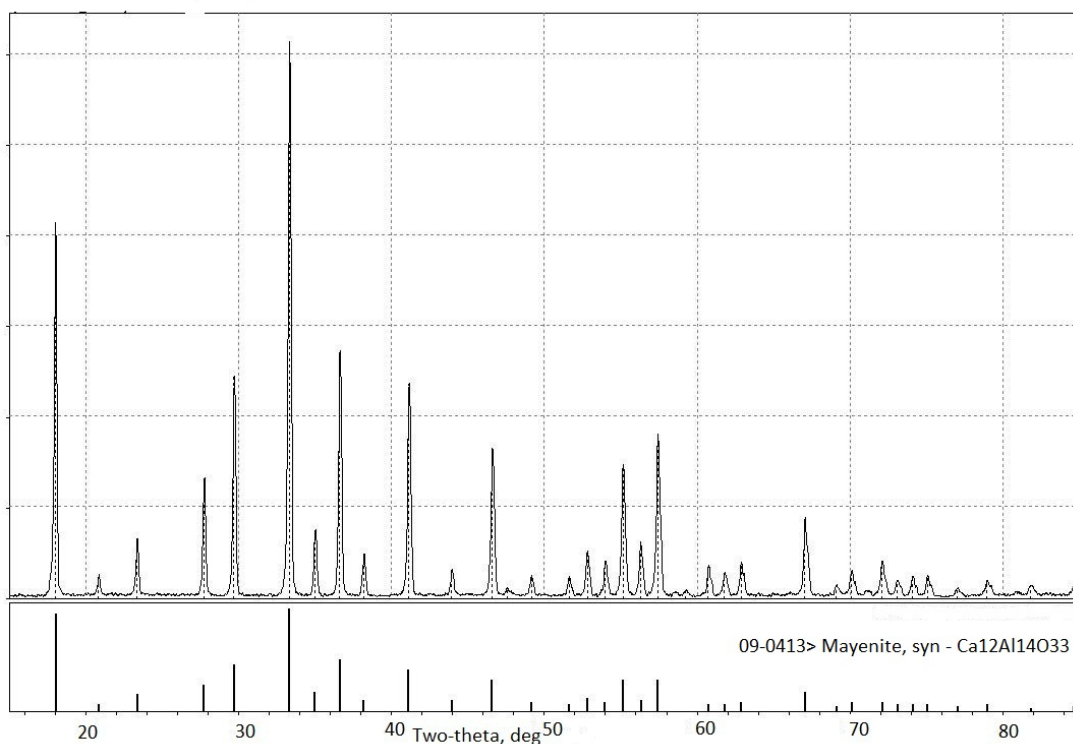


Рис. 2. Дифрактограмма однофазного майенита.

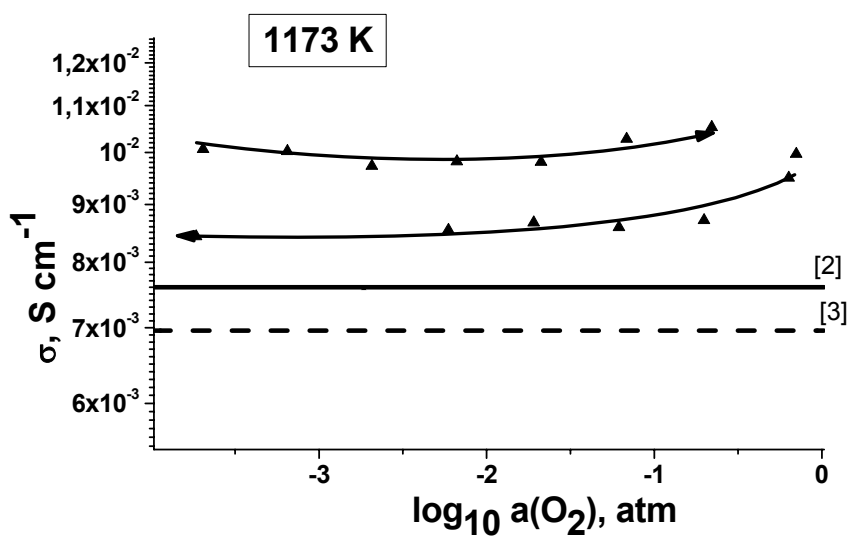


Рис. 3. Электропроводность майенита при температуре 1173 К. Для сравнения приведены литературные данные [2,3].

Отличительной особенностью майенита является обратимая сорбция воды (рис. 4), в этом процессе слабосвязанные анионы одновалентного кислорода, содержащиеся в майените, взаимодействуют с водой с образованием  $\text{OH}^-$  - групп. Удаление сорбированной воды происходит вблизи 600 К. Природа десорбируемого вещества доказана данными масс-спектропии. Тот факт,

что наблюдаемый эффект является экзотермическим указывает на особенности сорбционных позиций воды в структуре майенита.

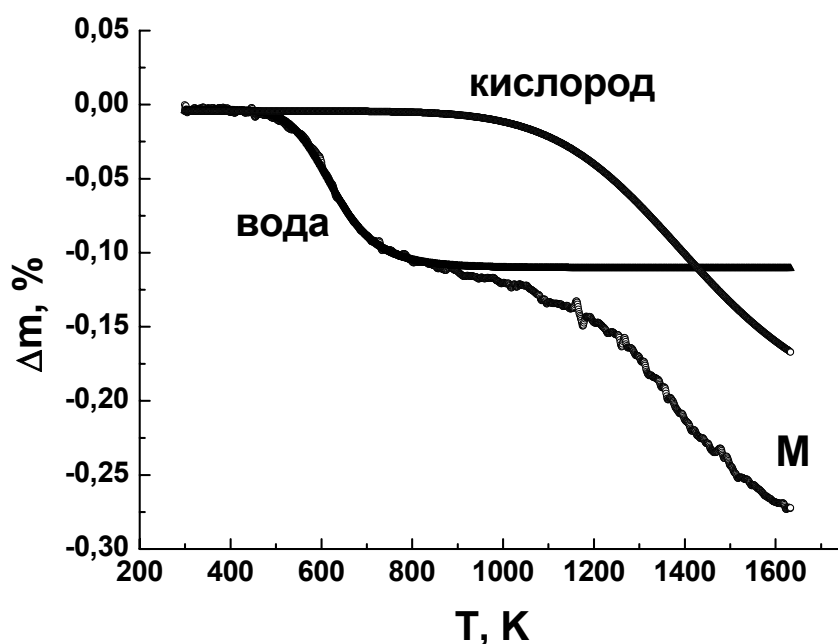


Рис. 4. Результаты термогравиметрии (M) с выделением соответствующих процессов удаления воды и кислорода.

В ходе первого термического цикла эффект, обусловленный десорбцией воды, маскирует эффект фазового перехода (рис 5) при температуре 922 К, но последний четко виден в ходе последующих термических циклов (рис. 6). Высокотемпературное рентгеновское исследование показывает, что при повышении температуры структура майенита не претерпевает качественных изменений, однако меняется наклон температурной зависимости параметра решетки (рис. 7). Этот результат следует отнести к отсутствию изменений в катионной подсистеме майенита, так как анионная подсистема не может быть зарегистрирована использованными в работе рентгеновскими методами.

В тоже время высокотемпературное исследование методом комбинационного рассеяния света (рис. 8) показывает исчезновение одной из полос валентных колебаний. Сопоставление этих данных дает основания утверждать, что фазовый переход при 922 К обусловлен изменениями в анионной подсистеме майенита.

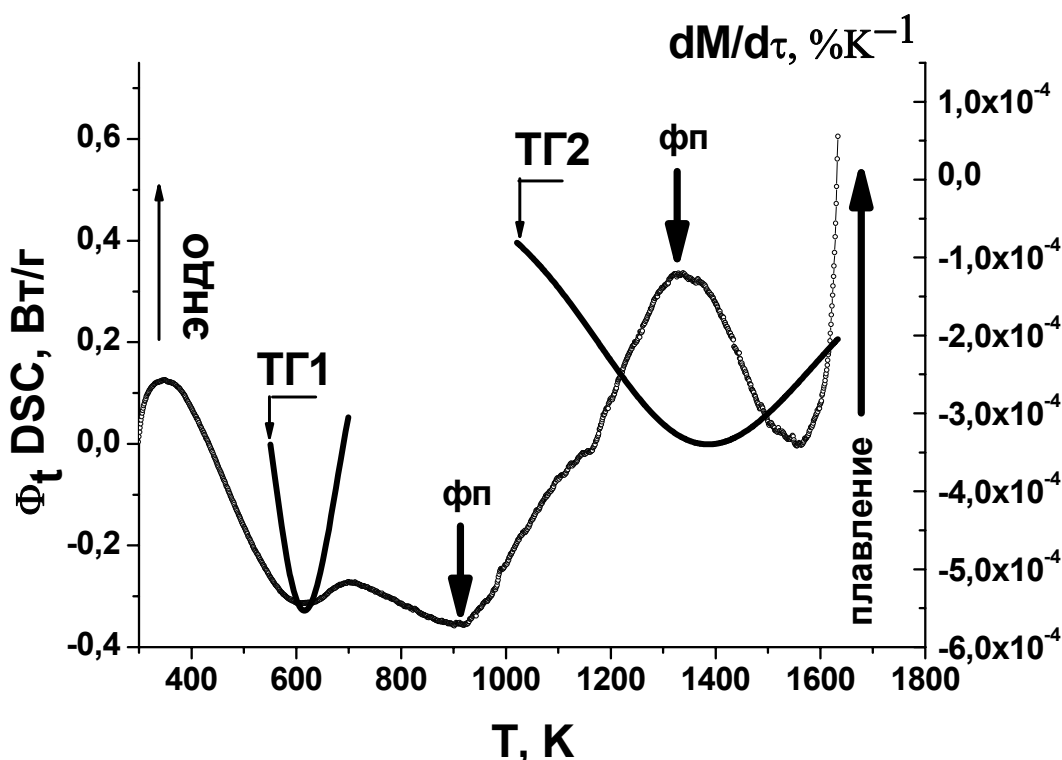


Рис. 5. Экспериментальная ДСК-кривая для  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm\delta}$ . И результаты дифференцирования парциальных ТГ-кривых (правая ось).

Таблица 1  
Термические эффекты майенита в диапазоне температур от комнатной до температуры плавления

Термический эффект	Температура, К	Изменение массы, %	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль·К)
Удаление химически связанной воды	$618 \pm 15$	0,111	$-590 \pm 13$	$-998 \pm 14$
Фазовый переход	$922 \pm 45$	-	$-929 \pm 13$	$-1034 \pm 14$
Фазовый переход	$1290 \pm 20$	-	$264 \pm 13$	$206 \pm 14$
Выделение $\text{O}_2$	$1373 \pm 15$	0,217	$354 \pm 13$	$257 \pm 14$
Плавление	1650	-	-	-

Экзотермический эффект, сопровождающий фазовый переход, позволяет предположить, что его природа заключается в распаде пероксидного аниона, существование которого в структуре майенита было ранее доказано другими авторами методами ЭПР и вибрационной спектроскопии.

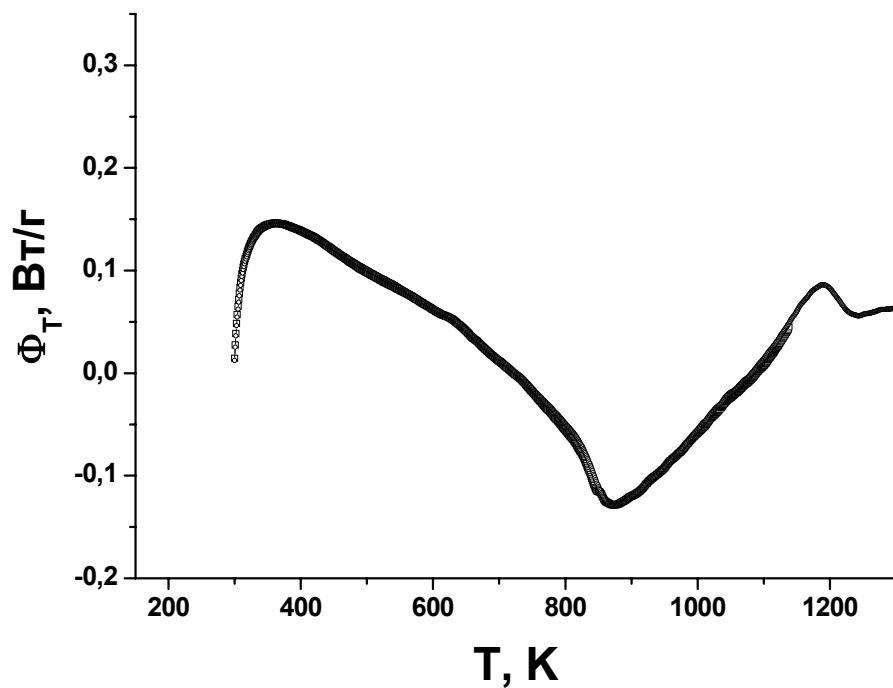


Рис. 6. ДСК кривые для второго ("□") и третьего ("○") циклов нагрева и охлаждения.

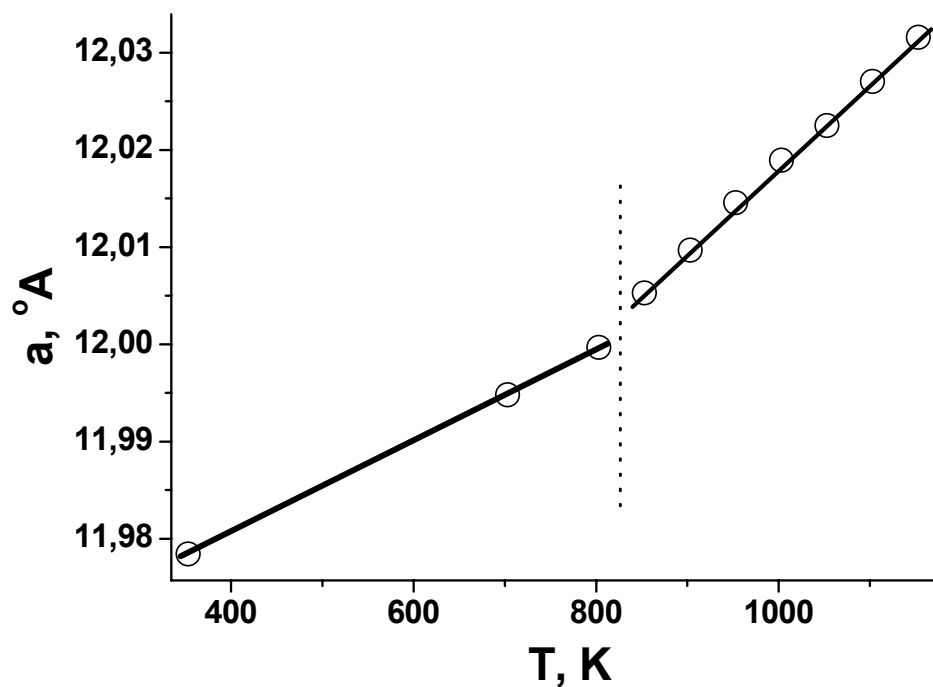


Рис. 7. Температурная зависимость параметра кубической решетки майенита в диапазоне от 400 до 1200 К.

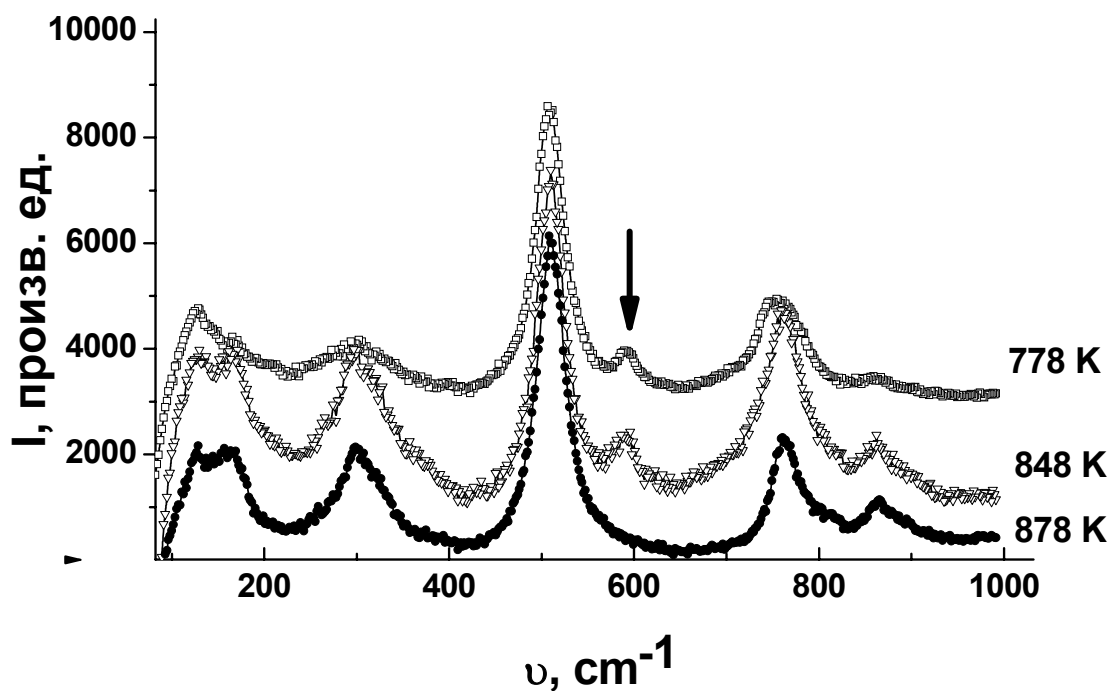


Рис. 8. Высокотемпературные кривые комбинационного рассеяния  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm\delta}$ .

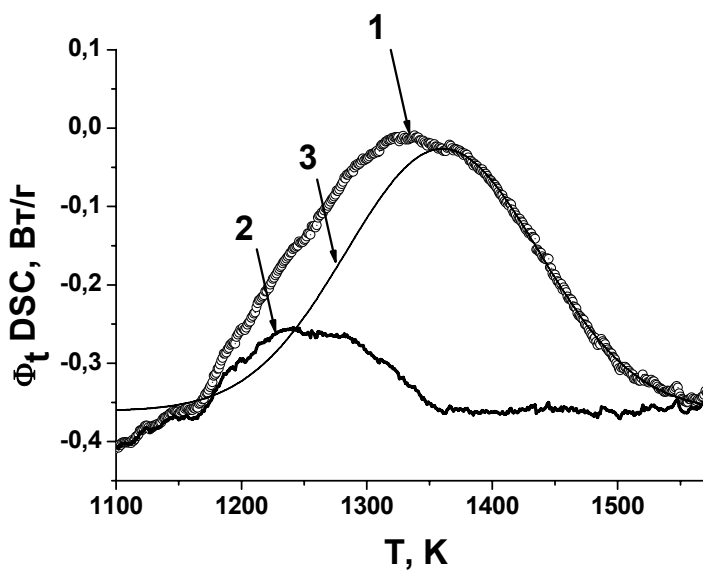


Рис. 9. Дублетный экзотермический пик: 1 – экспериментальные данные, 2 – математическое описание первого пика дублета, 3 – кривая, описывающая второй пик дублета.

Еще один фазовый переход (рис 5) наблюдается вблизи 1300 К. На кривых ДСК термический эффект в диапазоне температур 1200 – 1500 К имеет вид дублета (рис. 9, укрупненный фрагмент рисунка 5), один из пиков которого соответствует фазовому переходу, а второй – процессу удаления из

структуры избыточного кислорода. По данным высокотемпературного рентгеновского анализа, изменения структуры не происходит, т.е. катионная подсистема качественно не меняется. Однако изменяется наклон температурной зависимости параметра решетки (рис. 10). При изменении стехиометрии материала, выраженной принятым в литературе отношением  $Al_2O_3/(CaO+Al_2O_3)$ , температура фазового перехода меняется согласно зависимости, приведенной на рис. 11.

**В пятой главе** приведены результаты исследования фрагмента фазовой диаграммы  $CaO - Al_2O_3$  в диапазоне от состава  $Ca_3Al_2O_6$  до  $CaAl_2O_4$  включительно. Впервые была установлена область существования нестехиометрических соединений со структурой майенита (рис. 12). Сам факт существования обнаруженной нами области гомогенности майенита разрешает давний спор о природе его необычной структуры.

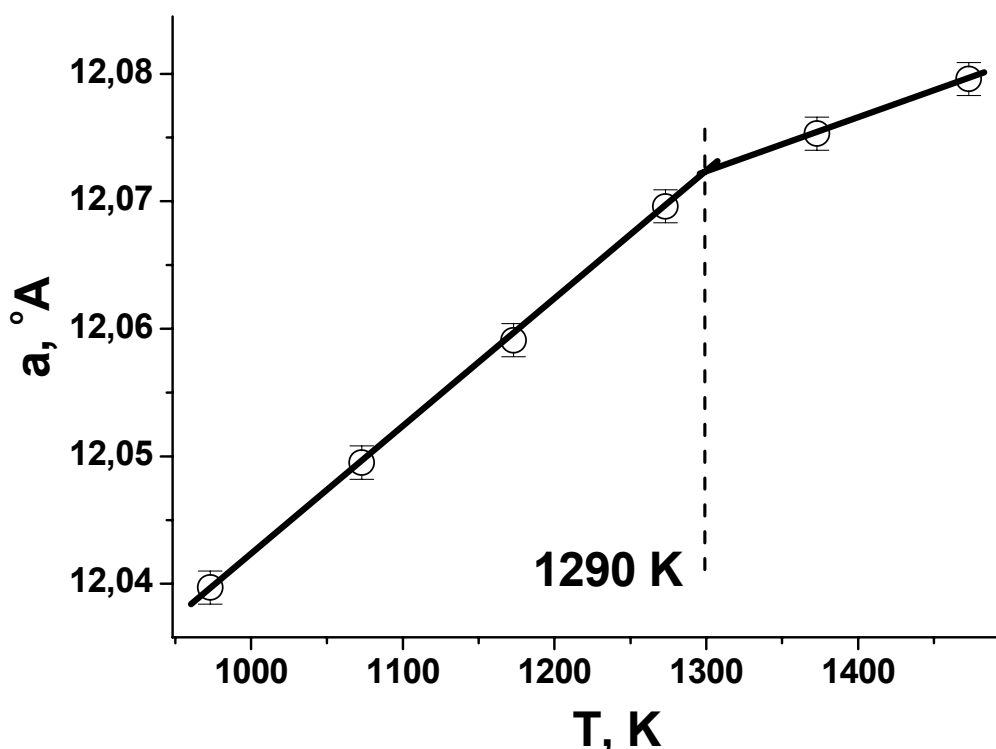


Рис. 10. Температурная зависимость параметра решетки образца майенита от 1000 до 1450 К, воздух.



Полученные нами результаты позволяют согласиться с тем, что майенит имеет алюминатный каркас, а не кальций-алюминатный. Алюминатный

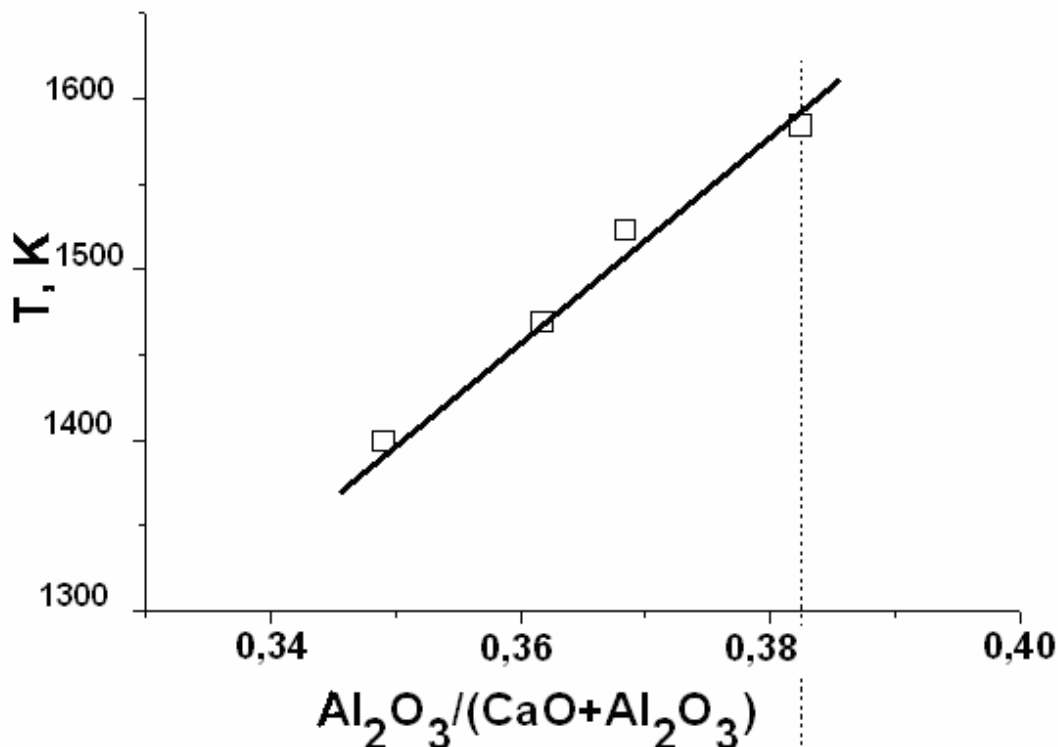


Рис. 11. Зависимость температуры фазового перехода в майените от химического состава материала.

каркас подразумевает возможность дефектности структуры майенита не только по подрешетке кислорода, но и в подрешетке кальция.

В работе проанализированы литературные данные по плавлению алюминатов кальция, относящихся к фрагменту диаграммы состояния в окрестностях области существования майенита (рис. 13). Оказалось, что как температура плавления, так и состав плавящейся фазы существенным образом зависит от давления кислорода. Так, для предельно восстановительных условий, когда равновесие кислорода задавалось системой C/CO (кривая 1 на рис. 13), температура плавления максимальна и относится к составу  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ . При повышении активности кислорода состав химического соединения становится обедненным по кальцию и плавится при более низкой температуре. Это позволяет считать, что майенит является

твердым раствором общей формулы  $\text{Ca}_{2-x}\text{Al}_2\text{O}_{5-x}$  с дефектностью как в подсистеме кальция, так и в подсистеме кислорода.

При повышении давления кислорода химический состав майенита изменяется таким образом, что его температура плавления снижается. Это снижение настолько значительно, что некоторые авторы предполагали в этой области наличие эвтектики вместо химического соединения. Сам факт зависимости деталей структуры майенита от давления кислорода находит подтверждение и в наших результатах (рис. 14).

В атмосфере воздуха величина  $x$  находится в пределах от 0,214 до 0,403 (рис. 12 и 13). Исходя из правого края области существования майенита на рис. 12, максимальная нестехиометрия по кальцию может достигать почти 25%, что соответствует составу  $\text{Ca}_{1,5}\text{Al}_2\text{O}_{4,5}$ .

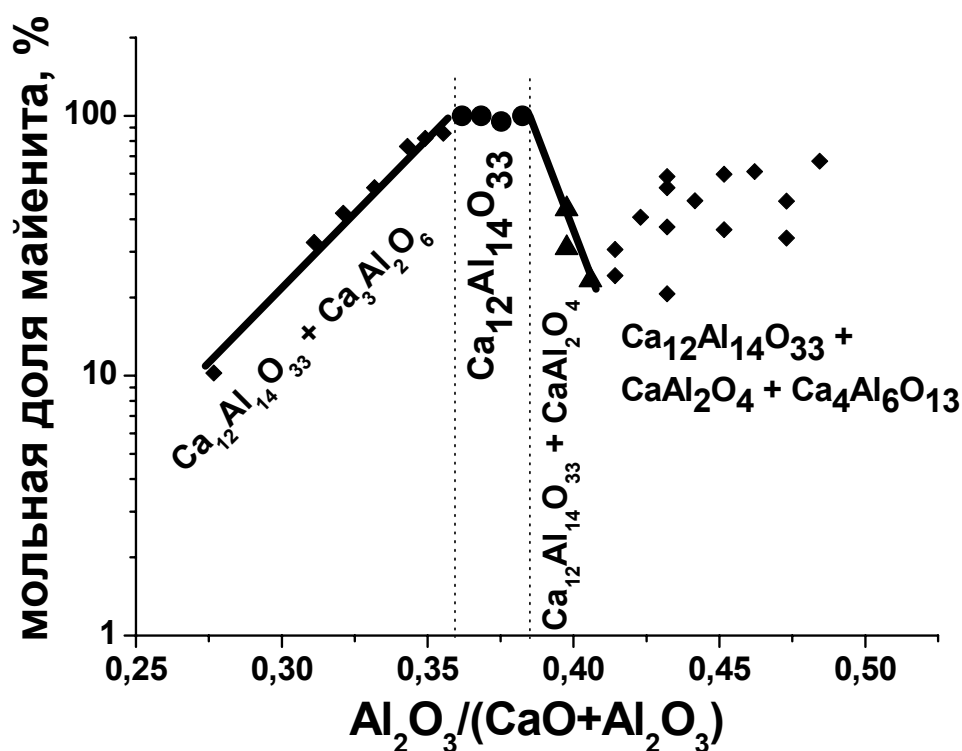


Рис. 12. Зависимость доли алюмината кальция со структурой майенита в составе алюминатов кальция от соотношения концентраций оксидов кальция и алюминия. Температура синтеза 1273 К, температура съемки 298 К. (Количество фазы майенита оценивали по данным РФА).

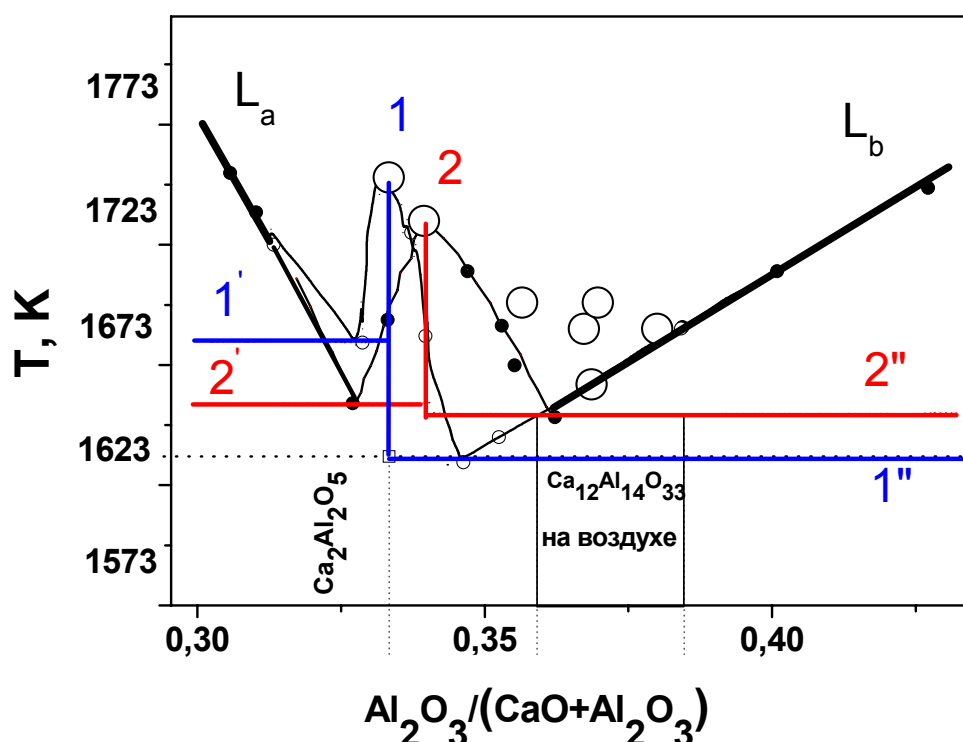


Рис. 13. Обобщенные данные о фрагменте диаграммы состояния системы CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1 – предельно восстановительные (равновесие C/CO), 2 – умеренно восстановительные условия (равновесие CO/CO<sub>2</sub>); 1' и 2' – линии солидуса в восстановительных условиях, 1'' и 2'' – линии солидуса в окислительных условиях [2, 4 - 7].

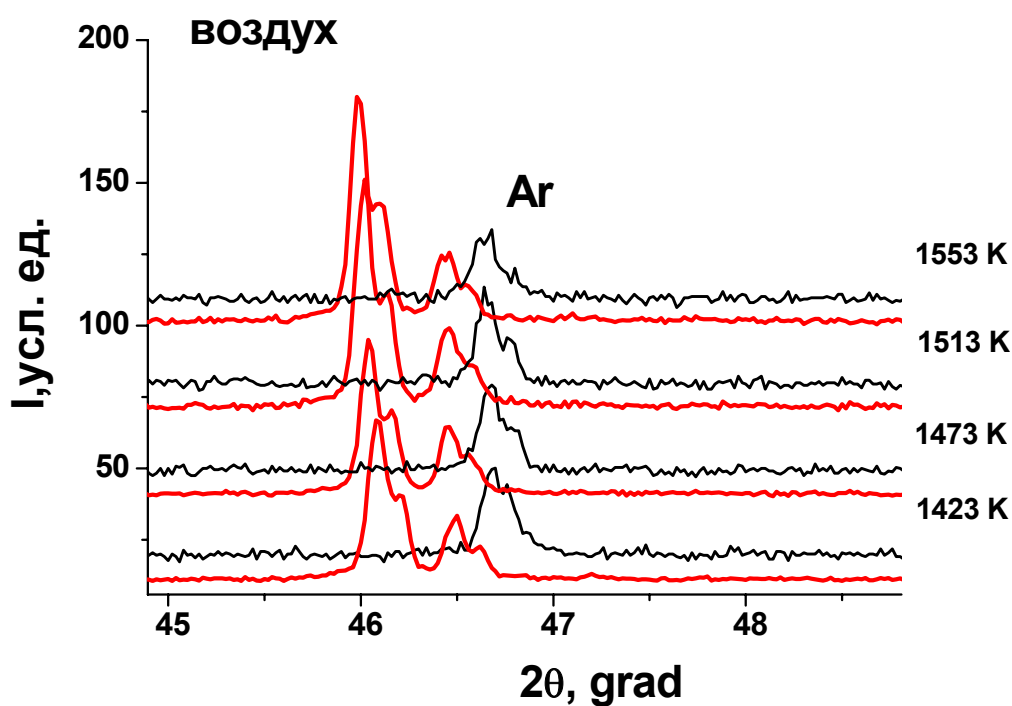


Рис. 14. Фрагменты дифрактограмм одного и того же образца майенита в атмосферах воздуха и аргона. Видно исчезновение одного из рефлексов.

**В шестой главе** рассмотрены новые перспективы практического применения майенита.

Тепловое расширение майенита, равное  $(8,35 \div 8,9) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , совместимо с КТР перспективных материалов кислород-проводящих электролитов:  $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{LaScO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ . Электронная проводимость майенита, по литературным данным, составляет 1500 См/см в восстановительных условиях при 300 К. Согласно литературным данным, майенит также обладает смешанной кислород-ионной проводимостью, но при повышенной температуре. Совместным спеканием майенита с некоторыми электролитами ( $\text{CaZr}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{Ga}_{0,82}\text{Mg}_{0,18}\text{O}_{2,85 \pm \delta}$ ,  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ ,  $\text{Ba}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{ZrO}_3$ ) экспериментально показано отсутствие химического взаимодействия до 1473 К, кроме цирконата бария, взаимодействие с которым начинается при 1273 К. Начало этого химического взаимодействия соответствует температуре фазового перехода в майените. Таким образом, майенит можно применить для разработки анодов в твердооксидных топливных элементах.

Во второй части **шестой главы** показана возможность применения майенита в качестве молекулярного фильтра. В настоящее время существует несколько способов выделения гелия из смеси газов. Их основными недостатками являются необходимость транспортировки газов от места добычи до места обработки смеси и высокие затраты энергии на производство. В работе предложен простой малозатратный способ фильтрования гелия, исключаяющий его потерю при транспортировке.

Экспериментально показана селективная фильтрация атомов гелия через керамику майенита, в которой отсутствует сквозная и открытая пористость. Проницаемость гелия через майенит равна  $(16,5 \div 17,0) \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек} \cdot \text{атм}$ . Другие испытываемые газы – водород, метан, аргон – не имеют величины натекания выше, чем уровень натекания измерительной системы, отмеченный на рис. 15. Это обусловлено размерным фактором (Таблица 2).

Газ	Газокинетические диаметры молекул	
	диаметр молекулы d, нм	
	[8]	[9]
метан	0,380	0,444
водород	0,250	0,270
гелий	0,200	0,215

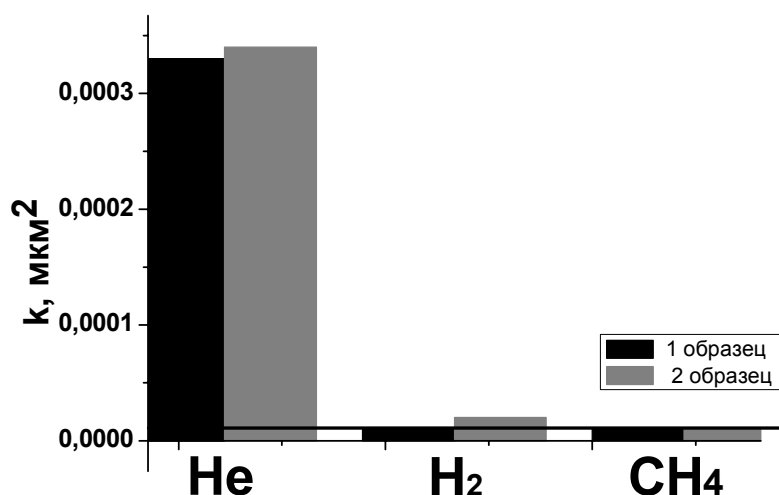


Рис. 15. Селективное пропускание майенитом испытываемых газов.

### Выводы

1. Разработаны два метода синтеза майенита: твердофазный и самораспространяющийся высокотемпературный (СВС), позволяющие получить однофазный продукт. Условия твердофазного синтеза: сухое перемешивание исходных компонентов и отжиг образцов при 1573 К в течение 15 часов. Условия СВС метода: использование раствора нитратов исходных компонентов, применение этиленгликоля в качестве топлива для сжигания нитратов, отжиг образцов при температуре 1273 К в течение 48 часов.
2. Разработан и запатентован способ получения плотной керамики со структурой майенита, основанный на прессовании мелкодисперсных прекурсоров (смеси оксида кальция и оксида алюминия) и дальнейшей термообработке образца при 1473 К в течение 48 часов.
3. Обнаружен фазовый переход майенита, происходящий при температуре 922 К, который соответствует процессу разрушения пероксидной связи кислорода ( $O-O=2O$ ).
4. Выявлен фазовый переход майенита из низкотемпературной модификации в высокотемпературную при температуре 1290 К. Установлен

процесс выделения избыточного кислорода из материала при температуре выше 1290 К.

5. Проанализировано влияние давления кислорода на структуру майенита, его состав и температуру плавления. В предельно восстановительных условиях состав майенита описывается формулой  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ . Полученные данные позволили объяснить различия в температуре и характере плавления майенита, существующие в научной литературе, так как сообщаемые ранее данные были получены при различном давлении кислорода.

6. Установлена область существования однофазного твердого раствора вычитания алюмината кальция со структурой майенита  $\text{Ca}_{2-x}\text{Al}_2\text{O}_{5-x\pm\delta}$ , где  $x$  в атмосфере воздуха находится в пределах от 0,214 до 0,403.

7. Экспериментально показана селективная проницаемость беспористой керамики майенита для газообразного гелия, равная  $(16,5\div 17,0)\cdot 10^{-3}$   $\text{см}^2/\text{сек}\cdot\text{атм}$ .

#### Список цитированной литературы:

1. S. Yang, J. N. Kondo, K. Hayashi, et all // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 104-110.
2. Lacerda M., Irvine J.T.S., Glasser F.P., West A.R. High oxide ion conductivity in  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  // Nature. 1988. V. 332. N. 7. P. 525-526.
3. 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  $\text{O}^-$  fast conduction // Solid State Ionics. 2009. V. 180. N. 6-8. P. 550-555.
4. Чемякова 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.
5. Rankin G.A. and Wright F.E. Ternary System  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  // Amer. J. Sci. 1915. V. 39. N.1. P. 11 – 12.
6. 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.
7. Zharebtsov D. A., Archugov S. A., Mikhailov G. G. Старение и калибровка термопар // Известия Челябинского научного центра. 1999. Вып. 3. С. 11 – 14.
8. Артюхов В. В. All-In-One. Энциклопедический справочник. [электронный ресурс] // Practical science [сайт].[1996 – 2013].URL:<http://www.sci.aha.ru/ALL/b4.htm>
9. Бекман И.Н. Мембраны в медицине. Курс лекций [электронный ресурс] // URL: <http://www.chem.msu.su>[сайт].[2013]. (дата обращения 07.02.2013).

#### Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Толкачева А.С., Шкерин С.Н., Плаксин С.В., Вовкотруб Э.Г., Буланин К.М., Кочедыков В.А., Ординарцев Д.П., Гырдасова О.И., Молчанова Н.Г. Получение плотной керамики однофазного майенита  $(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32})\text{O}$  // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. № 6. С. 881-886.
2. Толкачева А.С., Шкерин С.Н., Корзун И.В., Плаксин С.В., Хрустов В.Р., Ординарцев Д.П. Фазовый переход в майените  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. №7. С. 1089 – 1093.
3. Шкерин С.Н., Толкачева А.С. Способ получения керамики со структурой майенита. Патент RU № 2459781. Опубликовано 27.08.2012 г. Бюл. №24.

4. Толкачева А.С., Шкерин С.Н., Корзун И.В., Титова С.Г., Федорова О.М., Ординарцев Д.П. Высокотемпературная граница существования структуры майенита // Электронный журнал Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. 2011. №5. [сайт]. URL: <http://www.ptosnm.ru/catalog/i/645>.

5. Толкачева А.С., Шкерин С.Н., Корзун И.В., Титова С.Г., Федорова О.М., Ординарцев Д.П. Высокотемпературное исследование фазового перехода в майените  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  // Сборник трудов "Рациональное природопользование и передовые технологии материалов". Екатеринбург. 2010 г. С. 87-91.

6. Толкачева А.С., Шкерин С.Н., Корзун И.В., Плаксин С.В., Хрустов В.Р., Ординарцев Д.П. Фазовые переходы майенита  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  // Труды международного симпозиума ODPO-14 "Порядок, беспорядок и свойства оксидов". г. Ростов-на-Дону – пос. Лоо. 2011. С. 160-162 (т. II).

7. Толкачева А.С., Шкерин С.Н., Плаксин С.В., Вовкотруб Э.Г., Буланин К.М., Кочедыков В.А., Ординарцев Д.П., Гырдасова О.И., Молчанова Н.Г., Корзун И.В., Хрустов В.Р. Майенит – материал с собственной нанопористостью // Тезисы международной научно-технической конференции Нанотехнологии функциональных материалов. Санкт-Петербург. 2010 г. С. 276-277.

8. Толкачева А.С., Шкерин С.Н., Плаксин С.В., Вовкотруб Э.Г., Буланин К.М., Кочедыков В.А., Ординарцев Д.П., Гырдасова О.И., Молчанова Н.Г. Синтез однофазного майенита  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  // Тезисы докладов XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Нальчик. 2010 г. С. 53 – 54.

9. Толкачева А.С., Шкерин С.Н., Корзун И.В., Плаксин С.В., Хрустов В.Р., Ординарцев Д.П. Фазовые переходы в майените  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  // Тезисы докладов XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Нальчик. 2010 г. С. 55 – 56.

10. Ординарцев Д.П., Толкачева А.С. Получение однофазного майенита  $(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32})\text{O}$  // Тезисы докладов XX молодежной научной конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной химии", Екатеринбург. 2010 г. С. 284-285.

11. Толкачева А.С., Шкерин С.Н., Плаксин С.В., Корзун И.В., Вовкотруб Э.Г., Буланин К.М., Кочедыков В.А., Ординарцев Д.П., Хрустов В.Р., Майенит – структура с собственной нанопористостью и ионной проводимостью // Тезисы докладов III Всероссийской молодежной научной конференции "Минералы: строение, свойства, методы исследования". Миасс. 2011. С. 287 – 289.

12. Толкачева А. С. Технология синтеза плотной керамики майенита  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  при помощи наноразмерного прекурсора // Тезисы докладов VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. Москва. 2011. С. 406 – 407.

13. Ординарцев Д.П., Толкачева А. С. Поиск соединений со структурой майенита в различных системах // Тезисы докладов XXII Российской

молодежной научной конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной химии". Екатеринбург. 2012 г. С. 216 – 217.

14. Толкачева А.С., Шкерин С.Н., Корзун И.В., Плаксин С.В., Ординарцев Д.П. Область существования алюмината кальция со структурой майенита и твердых растворов на его основе // Тезисы докладов 11 международного совещания "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела". Черногловка. 2012 г. С. 74-75.

15. Толкачева А.С., Шкерин С.Н., Корзун И.В., Плаксин С.В., Ординарцев Д.П. Область существования твердых растворов при легировании алюмината кальция со структурой майенита катионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{La}^{3+}$  // Тезисы докладов 11 международного совещания "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела". Черногловка. 2012 г. С. 191 – 192.

16. Толкачева А.С., Шкерин С.Н., Калинина Е.Г., Филатов И.Е., Сафронов А.П. Селективное натекание гелия через керамику алюмината кальция со структурой майенита // Тезисы докладов 11 международного совещания "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела". Черногловка. 2012 г. С. 347 – 348.

17. Толкачева А.С., Шкерин С.Н., Корзун И.В., Плаксин С.В., Ординарцев Д.П. Homogeneity range of calcium aluminum oxide with a mayenite structure // Report thesis of 10<sup>th</sup> International Symposium "Systems with Fast Ionic Transport". Черногловка. 2012 г. С. 69.

18. Толкачева А.С. Получение монокристаллов майенита  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33\pm\delta}$  // Тезисы докладов IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов". Москва. 2012 г. С. 402.

19. Шкерин С.Н., Толкачева А.С., Калинина Е.Г., Филатов И.Е., Сафронов А.П. Применение газоплотной керамики со структурой майенита для селективного извлечения гелия из гелийсодержащих смесей. Заявка № 2012113077, опубликована 27.01.2013г. Бюл. №3.