

## МАЙЕНИТ – СТРУКТУРА С СОБСТВЕННОЙ НАНОПОРИСТОСТЬЮ И ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

*А. С. Толкачева<sup>1</sup>, С. Н. Шкерин<sup>1</sup>, С. В. Плаксин<sup>1</sup>, И. В. Корзун<sup>1</sup>,  
Э. Г. Вовкотруб<sup>1</sup>, К. М. Буланин<sup>2</sup>, В. А. Кочедыков<sup>1</sup>, Д. П. Ординарцев<sup>1</sup>,  
В. Р. Хрустов<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> – *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург*

<sup>2</sup> – *Кафедра молекулярной спектроскопии НИИ физики СПбГУ, Санкт-Петербург*

<sup>3</sup> – *Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург*

Майенит, получаемый в производстве цемента, известен в материаловедении как сложный оксид кальция – алюминия  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ). Структура этого материала кубическая, пространственная группа I-43d (параметр решетки  $a_0 = 11.989(1) \text{ \AA}$ ), соответствует одной из разновидностей граната – пиропу. Структура майенита обладает специфической особенностью: наличием замкнутых камер (cage) с внутренним размером порядка 0.44 нм, поэтому можно утверждать, что в материале существует собственная наноразмерная пористость [Yang et al., 2004], рисунок 1.

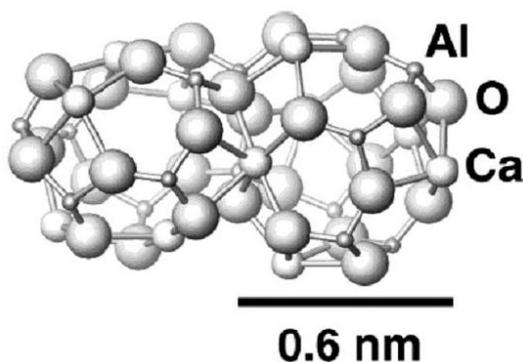


Рис. 1. Структура каркаса майенита [Yang et al., 2004].

В отличие от других известных материалов с собственной нанопористостью – цеолитов, майенит имеет положительно заряженный каркас, что определяет специфику его свойств. В структуре майенита имеются три различные структурные позиции кислорода, одна из которых заселена не полностью. Было показано, что химический состав материала корректно может быть представлен как  $(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32})\text{O}$ . Здесь скобками выделен «жесткий каркас» материала, а вне скобок слабосвязанный кислород, количество разрешенных позиций для которого существенно превышает количество его атомов [Hosono, Abe, 1987]. Отдельными группами ученых проводился ряд уточняющих исследований структуры майенита [Büssem, Eitel, 1936; Jeevaratnam et al., 1962; Boysen et al., 2007]. Было установлено, что майенит обладает каркасом, составленным алюминий-кислородными тетраэдрами  $\text{AlO}_4$ , которые соединяются между собой через атомы кислорода и частично через мостиковые катионы кальция, формируя восьмичленные кольца [Boysen et al., 2007].

Исследования данного алюмината кальция в основном были сосредоточены на определении температуры плавления материала и свойств расплава майенита [Jeevaratnam et al., 1962; Rankin, Wright, 1915; Nurse et al., 1965], тогда как исследования в твердом состоянии не многочисленны [Nurse et al., 1965; Bonnicksen, 1955].

Предметом нашего исследования являлись структура и фазовые переходы майенита.

Изучавшиеся образцы были получены методом твердофазного синтеза из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (чда) и  $\text{CaCO}_3$  (ч). Исследования структуры образцов майенита проводили с помощью прибора Rigaku DMAX-2200/PC в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Спектры комбинационного рассеяния (КР) изучали с использованием микроскопа-спектрометра Renishaw 1000 в красном (633 нм) и зеленом (514.5 нм) излучении: мощность лазера 20 мВт, область используемых волновых чисел от 100 до  $4000 \text{ см}^{-1}$ , время интегрирования 30 с. Инфракрасный спектр (ИК) был получен с помощью ИК-Фурье спектрометра Tensor 27 (Германия) при использовании таблеток KBr. Спектральный диапазон волновых чисел  $400\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ .

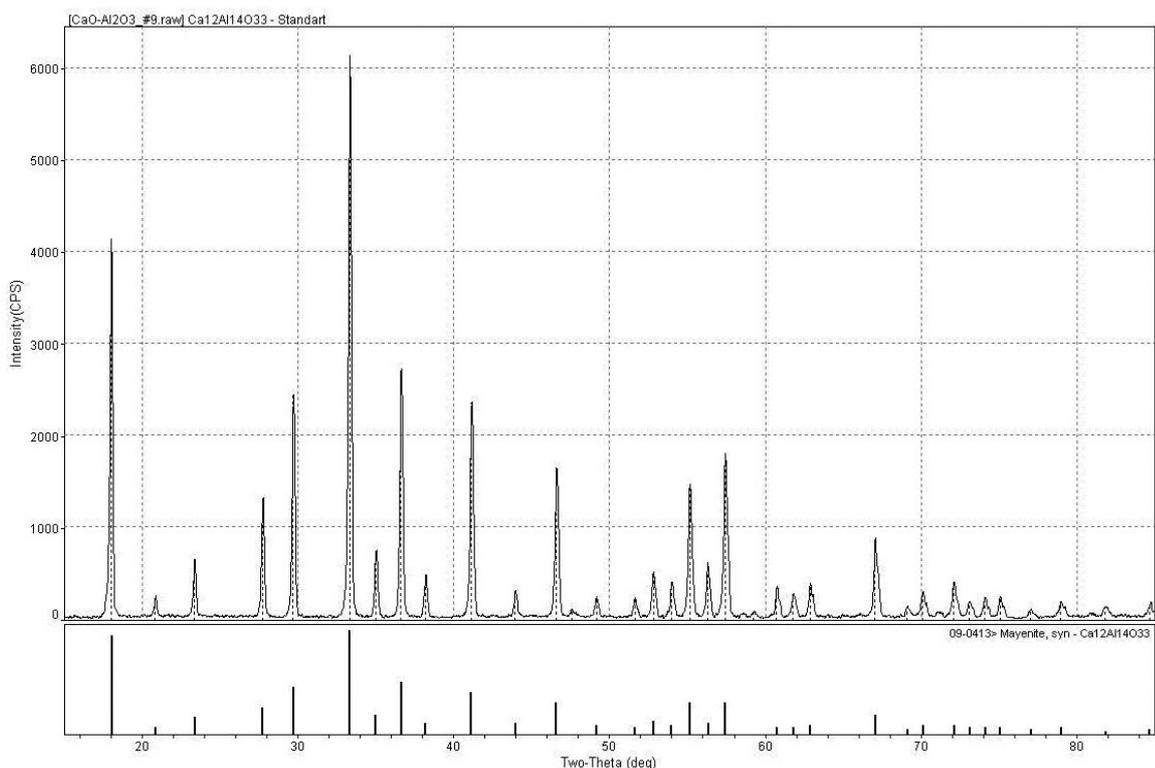


Рис. 2. Рентгенограмма исследуемого материала и ее сравнение со штрихграммой для записи майенита из базы данных PDF-2.

На рис. 2 представлена дифрактограмма однофазного майенита. Результат рентгенографических исследований структуры хорошо совпадает с результатами базы данных PDF-2 [PDF; 2002]. Сопоставление полученных ИК спектроскопических результатов с литературными данными указывает на наличие октаэдров  $AlO_6$  в структуре майенита (Полосы в области от  $540$  до  $670\text{ см}^{-1}$  на рис. 3). Анализ инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния (рис. 4) в области валентных колебаний  $OH$ -групп обнаруживает присутствие двух главных полос при  $3670$  и  $3560\text{ см}^{-1}$  (ИК) и  $3680$  и  $3570\text{ см}^{-1}$  (КР). Вместе с этим в области  $1600\div 1700\text{ см}^{-1}$  КР спектров полосы деформационного колебания воды отсутствуют. Нами сделан вывод о наличии гидроксидов в структуре анализируемого образца майенита, молекулярная вода при этом в образце отсутствует.

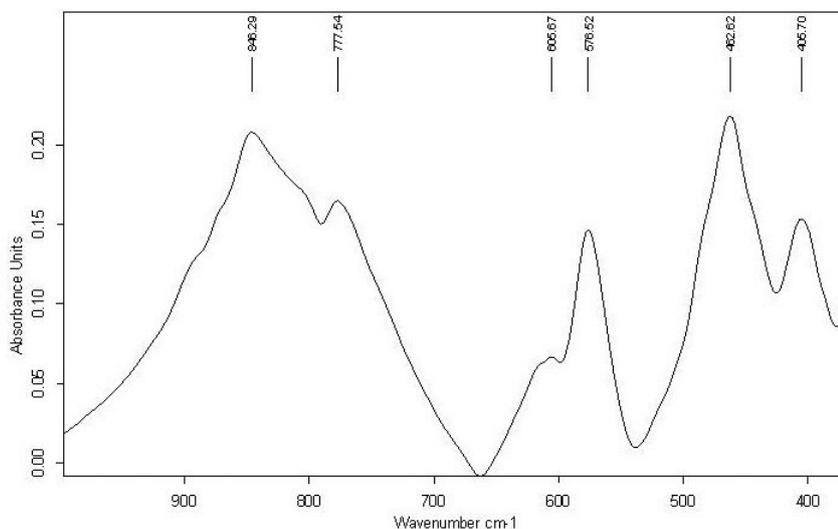


Рис. 3. ИК-спектр полученного материала в области волновых чисел  $400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ .

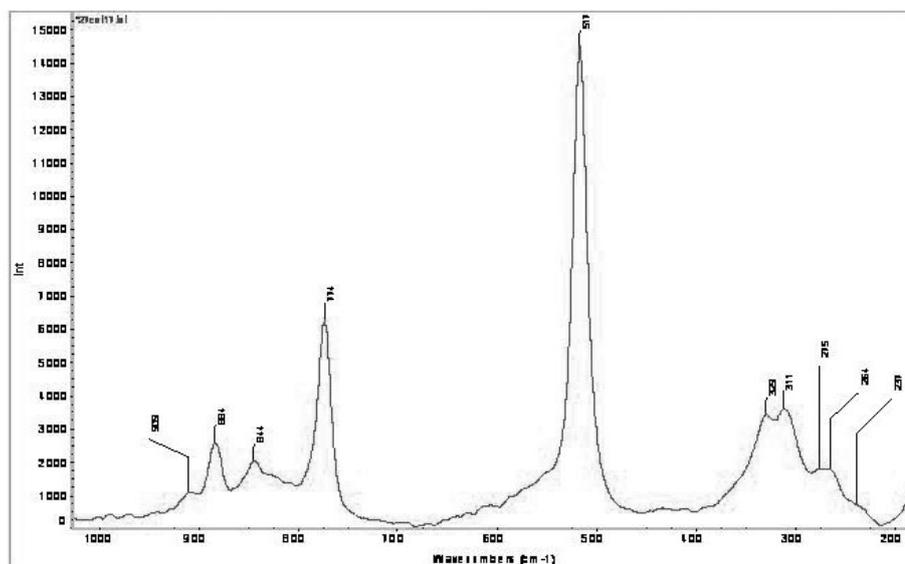


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния полученного материала в области волновых чисел 200–1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Майенит обладает уникальной сложной структурой, составленной из полых сфер. Наличие в материале наноразмерной пористости и «подвижного» аниона кислорода при высокой концентрации незанятых кислородных позиций дает основание предполагать, что материал будет интересен для применения в электрохимии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 10-08-00127-а.*

### Литература

- Bonnicksen K. R.* High temperature heat contents of aluminates of calcium and magnesium // *J. Phys. Chem.* 1955. V. 59. P. 220–221.
- Boysen H., Lerch M., Stys A., Senyshyn A.* Structure and oxygen mobility in mayenite ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ): a high-temperature neutron powder diffraction study // *Acta Cryst.* 2007. No. B63 P. 675–682.
- Büssem W., Eitel A.* Die Struktur des Pentacalciumaluminats // *Z. Krist.* 1936. V. 95. P. 175.
- Hosono H., Abe Y.* Occurrence of superoxide radical ion in crystalline  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared via solid-state reactions // *Inorg. Chem.* 1987. V. 26. P. 1192–1195.
- Jeevaratnam J., Glasser L. S. D., Glasser F. P.* Structure of Calcium Aluminate,  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  // *Nature*. Vol. 194. No. 4830. 1962. P. 764–765.
- 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.
- Powder Diffraction File – 2, 2002. JCPDS International Centre for Diffraction Data, запись № 70–2144.
- Rankin G. A. and Wright F. E.* Ternary System  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  // *Amer. J. Sci.* 1915. 39. N. 1. P. 11–12.
- Yang S., Kondo J. N., Hayashi K., Hirano M., Domen K., Hosono H.* Formation and Desorption of Oxygen Species in Nanoporous Crystal  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  // *Chem Mater.* 2004. N. 16. P. 104–110.