

ПОИСК СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ МАЙЕНИТА В РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМАХ

Ординарцев Д.П.⁽¹⁾, Толкачева А.С.⁽²⁾

⁽¹⁾Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, корп. 3

⁽²⁾Институт высокотемпературной электрохимии РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22

В 1964 году Хенчель описал минерал, сложный оксид кальция и алюминия, который был найден вблизи города Майен в Германии и поэтому получил название майенит. Оказалось, что этот материал достаточно подробно изучался при получении цемента и имел название C12A7, что в рамках принятой классификации означает формулу $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$). В структуре соединения $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, есть три структурных типа кислорода. Кислород который находится в каркасе в двух неэквивалентных позициях, и кислород, который находится вне каркаса. Кислород вне каркаса имеет степень заселенности 1/6, поэтому является относительно свободным. В литературе такой кислород обозначается «free»[1,2,3], то есть, свободный кислород, именно с ним связано явление кислородной проводимости открытое для данного материала. Поэтому формулу соединения можно корректно представить в виде $(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32})\text{O}$.

Подробное исследование системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и соединения C12A7, позволило нам выдвинуть предположение о существовании соединения со структурой майенита в родственных системах.

Целью настоящей работы является исследование предполагаемой области существования соединения со структурой майенита в следующих системах: $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{CaO}$, $\text{SrO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{In}_2\text{O}_3-\text{CaO}$.

При исследовании фазовых диаграмм, различных систем, в качестве основного метода синтеза выбран метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) вариант Красильникова. Полученные материалы аттестованы методом РФА.

Для системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ получены фазы $\text{SrO}, 12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, это хорошо согласуется с литературными данными.

Для системы $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ получена новая фаза $\text{Ca}_5\text{Ga}_6\text{O}_{14}$, вероятнее всего, что эта фаза со структурой майенита. На рентгенограмме эта фаза отображена как смесь сложного оксида и галлата кальция.

Для системы SrO-Ga₂O₃, структуру майенита синтезировать не удалось, но удалось дополнить фазовую диаграмму новой фазой Sr₃Ga₂O₆.

Для системы In₂O₃-CaO получена фаза CaIn₂O₄, и в качестве примеси новая фаза, которой нет в картотеке ICDD.

1. Shuwu Y., Junko N., Kondo K.H. Formation and desorption of Oxygen Species in Nanoporous Crystal 12CaO·7Al₂O₃//Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 104-110.

2. Katsuro H., Naoto U., 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. P.89-94

3. Nishioka M., Nanjyo H., Hamakawa S. O⁻ emission from 12CaO·7Al₂O₃ and MSZ composite and its application for silicon oxidation// Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 2235-2239

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СЕЛЕНИДОВ МЕДИ, ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ ГИДРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ

Федорова Е.А., Туленин С.С., Маскаева Л.Н.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, корп. 3

Выбор состава реакционной смеси и определение условий гидрохимического осаждения пленок Cu₂Se, Ga₂Se₃ и In₂Se₃ значительно облегчается после проведения предварительных термодинамических расчетов, позволяющих найти граничные состояния осаждения указанных труднорастворимых соединений. Анализ ионных равновесий был проведен в многокомпонентной системе, включающей хлориды меди, галлия, индия и селеносульфат натрия.

В основу анализа условий осаждения из растворов, содержащих селеносульфат натрия, легло положение об обратимом характере гидротермического разложения халькогенизатора.

В качестве критерия образования твердой фазы селенида металла с учетом создания необходимого пересыщения Δ_{кр}, обеспечивающего образование зародышей критического размера, использовали соотношение:

$$\text{PI}_{\text{Me}_2\text{Se}_n} \cdot \Delta_{\text{кр}} = \left[\text{Me}^{n+} \right]_{\text{H}}^2 \left[\text{Se}^{2+} \right]_{\text{H}}^n = \text{ПИ}_{\text{Me}_2\text{Se}_n},$$