

что такое допирование ионами фтора промотирует процесс образования высших кислородных соединений (в том числе озона) [4]. Однако полученные нами данные свидетельствуют, что допирование PbO_2 ионами Cl^- , а тем более F^- , тормозит процесс синтеза хлоркислородных соединений и увеличением перенапряжения этого процесса. Показано, что в области потенциалов максимума I влияние вида электрода почти не наблюдается, тогда как максимум II смещается в электроположительную сторону в ряду $PbO_2 - PbO_2/Cl^- - PbO_2/F^-$. Можно предположить, что внедренные ионы хлора и фтора, изменяя структуру кристаллической решетки, приводят к возрастанию адсорбции кислорода на поверхности. Последний вытесняет ионы хлора с поверхности, что приводит к торможению процесса синтеза хлоркислородных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электросинтез окислителей и восстановителей. Л.: Химия, 1981.
2. Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М. // Электрохимия. 1997. Т.33. №3. С. 284.
3. Изидинов С.О., Веселовский В.И. // Электрохимия. 1970. Т.4. №11. С. 1621.
4. Yeo I.H., Johnson D.C. // J. Electrochem. Soc. 1987. V.135. P.134.

УДК 546

А.И.Волков, О.Н.Комшилова, А.А.Черник, И.М.Жарский
(БГТУ, г.Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ

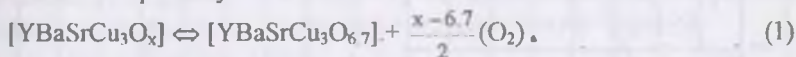
Достижение высоких температур (T_c) высокотемпературных сверхпроводников взаимосвязано прежде всего с содержанием кислорода в керамических образцах. Впервые использованный для изучения оксидной керамики тензиметрический метод позволяет получить термодинамические характеристики процесса абсорбции-десорбции кислорода керамических сверхпроводников.

Термодинамическое изучение оксидных сверхпроводников выполнено нами для $YBaSrCu_3O_x$ ($x = 7-8$). Для керамики данного состава была обнаружена температура перехода в сверхпроводящее состояние при 65 К.

В зависимости от давления кислорода, при котором мы осуществляли обжиг керамики, изменялось и содержание кислорода в ней ($\frac{dP}{dx} = 0.7 \div 1$ МПа/мольный %). Максимальное содержание кислорода в синтезированной нами керамике отвечало составу $YBaSrCu_3O_{6.86}$.

Тензиметрическим методом изучен процесс установления равновесного давления кислорода над данной оксидной керамикой в зависимости от температуры. Опыты проводились с варьированием отношения m/v (m - масса навески, v - объем мембранной камеры) в температурном интервале 0-850 °С и при давлении (P) до 700 МПа.

Анализ кривых зависимости $P = f(T)$ позволил определить зависимость $\lg(P) = f(1/T)$ для определенных значений X. Вначале по экспоненциальной зависимости $P = f(T)$ протескает абсорбция - десорбция кислорода, отвечающая процессу



Быстрое (до 10-20 мин) установление равновесия данного процесса и сильная зависимость содержания кислорода (X) в керамике от внешнего давления кислорода при синтезе, отмеченная выше, указывают на пористую структуру образцов.

Обработка экспериментальных данных на данном участке зависимости $P = f(T)$ позволила получить усредненную логарифмическую зависимость давления кислорода от обратной температуры, выражаемую уравнением

$$\lg P_{(\text{мм})} = 13.99 - \frac{10050}{T},$$

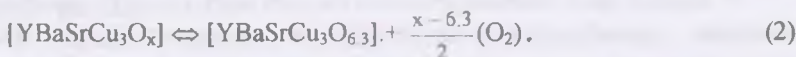
Исходя из которого на основании известных формул рассчитаны значения энтальпии и энтропии процесса (1) на один моль кислорода при температуре опыта:

$$\Delta H_T^\circ = 45.98 \pm 2.67 \text{ ккал/моль} = 192.4 \pm 11.2 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_T^\circ = 50.83 \pm 1.9 \text{ э.е.} = 212.7 \pm 7.9 \text{ Дж/К·моль}.$$

При дальнейшем нагревании образцов отвечающих составу $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_{6.7}$, изменяется характер зависимостей $P=f(T)$, что дает излом на кривых $\lg P = f(1/T)$. Рентгенофазовый анализ указывает, что данный переход, протекающий в температурном интервале 500-560 °С, сопровождается превращением орторомбической фазы в тетрагональную. Определение содержания кислорода в керамике, соответствующее данному переходу, дает значение $X = 6.7 \pm 0.03$.

Линейный участок зависимости $P = f(T)$ характеризуется гомогенностью конденсированной фазы и бивариантностью изучаемой системы. Удаление кислорода при этом определенным образом меняет состав тетрагональной фазы без изменения структуры конденсированной части системы.



На основании экспериментальных зависимостей $P = f(X)$ были опре-

делены значения ΔS° , представленные на рис. 1, указывающие на небольшое уменьшение значения ΔS° процесса (2). Так, например, для $X = 6.6$ $\Delta S^\circ = 49$ э.е., при $X = 6.36 = 42 \cdot 6.36$ $\Delta S^\circ = 42$ э.е. и $\Delta S^\circ = 41$ э.е. при $X = 6.28$.

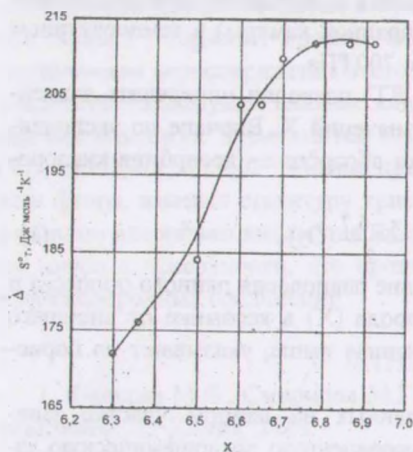


Рис. 1. Зависимость ΔS°_T от состава (X) керамики $YBaSrCu_3O_x$

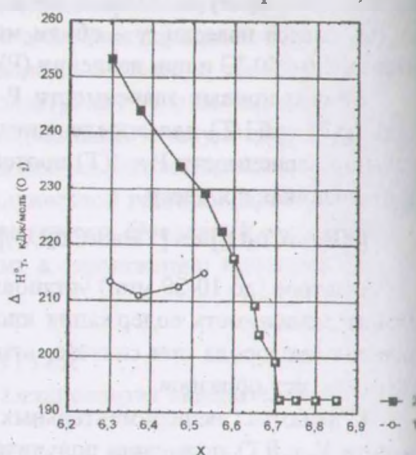


Рис. 2. Зависимость ΔH°_T от состава (X) керамики $YBaSrCu_3O_x$

С использованием полученных результатов изменения энтальпии процесса абсорбции - десорбции кислорода тетрагональной фазой найдены значения ΔH° процесса (2). Как показано на рис. 2, ΔH°_T имеет два характерных излома вблизи составов $X = 6.7$ и $X = 6.6$ (кривая 1).

Первый излом ($X = 6.7$) отвечает фазовому переходу, второй ($X = 6.6$) связан с утратой керамикой сверхпроводящих свойств. Образцы тетрагональной фазы при $X < 6.6$ уже не обнаруживали сверхпроводимость при понижении температуры вплоть до 77 К (-196 °C).

Интересно отметить, что в выражении для изменения энтропии процесса (2)

$$\Delta S^\circ = S^\circ(O_2) - S^\circ[O_2] \quad (3)$$

член $S^\circ[O_2]$, отражающий энтропию кислорода в твердой фазе, хотя и является небольшим по величине в сравнении с $S^\circ(O_2) = 49,00$ э.е., но постепенно возрастает для значений $X < 6.7$.

Составу же $[YBaSrCu_3O_{6.7}]$ отвечает наибольшая ($T_c = 86$ К) температура перехода в сверхпроводящее состояние, достигнутая нами при замещении 1 мольной доли бария на стронций в $YBaSrCu_3O_{7.5}$.

В первом приближении, казалось бы, при расчете ΔH°_T процесса (1) возможно пренебречь величиной $S^\circ[O_2]$ в выражении (3), учитывая ее малую величину и незначительное изменение с температурой. По крайней

мере, представлялось возможным считать ΔS° этого процесса постоянным и близким по величине к 48-49 э.е. Тем не менее, при расчете ΔH°_T , кривая (см. рис. 2), построенная на данном приближении, сильно отличается от теоретической ΔH°_T , найденных с учетом изменения энтропии кислорода в твердой фазе (кривая 1). Это особенно сильно проявляется для составов изучаемой керамики при $X < 6.5 \div 6.6$.

Кроме того, состав $YBaSrCu_3O_{6.6}$, отвечающий второму излому зависимости $\Delta H^\circ_T = f(x)$, близок к составу $YBaSrCu_3O_{6.5}$, в котором все атомы меди обладают степенью окисления +2, что приводит к утрате керамикой сверхпроводящих свойств. Формально это соответствует переходу



Как показали термодинамические расчеты, выполненные нами на основе экспериментальных данных для Cu_2O_3 , данный переход становится экзотергичен при температурах выше $720^\circ C$. На зависимости $\Delta H^\circ = f(X)$, невыпуклого рис. 2., второму излому кривой при $X = 6.6$ отвечает температура $695-720^\circ C$.

Несомненно, это служит еще одним доказательством, что свойства высокотемпературных сверхпроводящих керамик связаны с разновалентным состоянием меди, в частности Cu^{+3}/Cu^{+2} . Поэтому дальнейший прогресс в поиске новых высокотемпературных сверхпроводников, очевидно, представляется возможным связать с необходимостью стабилизации состояния меди с высшей степенью окисления в структуре оксидной керамики.

В.Н. Кудрявцев

(РХТУ им ДИ Менделеева, Москва)

О РАБОТАХ КАФЕДРЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ В ОБЛАСТИ РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВАХ

На кафедре технологии электрохимических производств РХТУ им. Д.И. Менделеева проводится цикл работ, направленных на решение вопросов экологии, энерго- и ресурсосбережения в электрохимических производствах. Специалисты кафедры проводят научно-исследовательские работы для промышленных предприятий, решая следующие задачи: рациональное водопотребление, сокращение потерь цветных металлов и реагентов, организация замкнутых водооборотных циклов, регенерация технологических растворов и т.п.

В частности, широкое применение в промышленности нашли погружные электрохимические модули. Погружной электрохимический модуль (ПЭМ) – это устройство, состоящее из подключенных к источнику