

связан с удалением физической влаги. При температуре 560°C отмечается эндотермический эффект, обусловленный разложением каолинита. Диссоциация карбонатов характеризуется двумя эндоэффектами: при температуре 815–820°C, обусловленными разложением магнезита, и при 860–865 °C – кальцита. Интенсивный экзоэффект при 910–915°C свидетельствует о высокой интенсивности кристаллизационных процессов, происходящих в глазурном покрытии при его формировании.

Рентгенограммы синтезированных глазурных покрытий снимались на дифрактометре D 8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия). Излучение – $\text{CuK}\alpha$, детектор – сцинтилляционный счетчик. Запись производилась в диапазоне углов 2θ от 20 до 80° с шагом 0,1° и накоплением импульсов в течение 2 с. Установлено, что фазовый состав полуфриттованных глазурных покрытий представлен анортитом, гематитом, маггемитом и магнетитом. Количество окрашивающих фаз – гематита, маггемита и магнетита закономерно увеличивается с ростом содержания в составе глазурной суспензии отходов обогащения железистых кварцитов. Рациональное сочетание вышеуказанных кристаллических фаз обеспечивает высокие значения физико-механических свойств глазурных покрытий и, прежде всего, износостойкости и микротвердости.

Проведенные испытания глазурных покрытий в условиях промышленного производства ОАО «Керамин» свидетельствует о возможности внедрения разработанных рецептур глазурных сырьевых смесей при обеспечении требуемых эксплуатационных свойств и декоративно-эстетических характеристик покрытий.

Исследования показали реальную возможность использования отходов обогащения железистых кварцитов для получения цветных глазурных покрытий. Это позволяет исключить из состава дорогостоящие жаростойкие пигменты, что обеспечивает снижение себестоимости продукции на 30–35 %.

Важными факторами ресурсосбережения являются расширение минерально-сырьевой базы за счет использования природных компонентов; замена дорогостоящих и дефицитных пигментов сырьем с высоким содержанием окрашивающих оксидов железа, марганца, хрома и других; синтез менее энергоемких полуфриттованных глазурей, в которых фриттованная составляющая обеспечивает интенсификацию процессов глазугообразования и снижение температуры обжига; повышение показателей износостойкости покрытий и, как следствие, увеличение срока эксплуатации плиток для полов.

Преимуществом синтезированных составов является также отсутствие в сырьевых композициях компонентов первого и второго класса опасности.

УДК 666.654

Влияние катионного состава на термоэлектрические свойства плюмбата стронция

Студент 5 курса 10 группы факультета ХТиТ Пилипчук Д.В.
Научные руководители – Клындюк А.И., Чижова Е.А.
Белорусский государственный технологический университет
г. Минск

Традиционными материалами, применяемыми в термоэлектрических преобразователях, являются сплавы кремния–германия (Si–Ge), халькогениды висмута–свинца (Bi_2Te_3 , PbTe и твердые растворы на их основе) [1]. Главным недостатком этих материалов, ограничивающим их использование при высоких температурах, является их низкая устойчивость к окислению атмосферным кислородом. Высокие термическая и химическая устойчивость оксидов на воздухе позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов для

высокотемпературной термоэлектроконверсии. Твердые растворы на основе перовскитных метаплюмбатов бария–стронция представляют интерес как оксидные материалы для *n*-ветвей термоэлектрических устройств различного назначения. Улучшения термоэлектрических и иных свойств перовскитных оксидов можно достичь путем варьирования их катионного состава.

Целью настоящей работы является исследование термоэлектрических свойств керамики на основе метаплюмбата стронция (SrPbO_3).

Образцы керамики с различным соотношением Sr:Pb (1,3:1; 1,2:1; 1,1:1; 1,05:1; 1:1; 1:1,05; 1:1,1; 1:1,2; 1:1,3) получали из SrCO_3 (ч.) и PbO (ч.д.а.), смешиваемых при помощи мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (Германия) (материал тиглей и мелющих шаров – ZrO_2) на воздухе при 1073 К в течение 12 ч. Для изучения электропроводности и термо-ЭДС из полученных порошков прессовали бруски размером 5×5×30 мм, которые затем спекали на воздухе при $T = 1123$ К в течение 26 часов. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD (CuK_α -излучение). Электропроводность (σ) керамики на основе $\text{SrPbO}_{3-\delta}$ измеряли 4-х-контактным методом на постоянном токе на воздухе при $T = 300$ –1100 К в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения 3–5 К·мин⁻¹. Коэффициент термо-ЭДС (S) образцов определяли относительно серебра в интервале температур 300–1000 К на воздухе в динамическом режиме со скоростью нагрева и охлаждения 3–5 К·мин⁻¹. Градиент температур между горячим и холодным концами образца в ходе измерений поддерживали на уровне 20–25 К. Перед измерениями электрофизических свойств на поверхности образцов формировали Ag-электроды путем вжигания серебряной пасты при 1073 К в течение 15 мин. Для измерения температуры (и разности температур) использовали хромель-алюмелевые термопары.

После заключительной стадии синтеза однофазными оказались образцы состава $\text{Sr}_{1,05}\text{PbO}_{3,05}$, SrPbO_3 и $\text{SrPb}_{1,05}\text{O}_{3,1}$, что согласуется с литературными данными, согласно которым структура перовскита сохраняется при образовании до 5–10 % катионных вакансий в его подрешетке [2]. Рентгенограммы образцов $\text{Sr}_{1,3}\text{PbO}_{3,3}$, $\text{Sr}_{1,2}\text{PbO}_{3,2}$, $\text{Sr}_{1,1}\text{PbO}_{3,1}$ содержали линии примесной фазы Sr_2PbO_4 , интенсивность которых уменьшалась при уменьшении содержания стронция, а образцы $\text{SrPb}_{1,3}\text{O}_{3,4}$, $\text{SrPb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$, $\text{SrPb}_{1,1}\text{O}_{3,1}$ содержали примесь оксида свинца (PbO). Основная фаза образцов имела орторомбически искаженную структуру перовскита (пр.гр.симм. $Ibmm$ $a > b \approx a_p \cdot \sqrt{2}$, $c \approx 2 \cdot a_p$). Параметры элементарной ячейки основной фазы в пределах погрешности опыта оставались постоянными. Введение в шихту избытка оксида свинца приводило к улучшению спекаемости, поскольку кажущаяся плотность образцов увеличивалась с ростом содержания в образцах свинца.

Как видно из рисунка, температурная зависимость удельной электропроводности (σ) керамики носила полупроводниковый характер, при этом рост содержания оксида свинца в образцах приводил к некоторому увеличению их электропроводности. Аномалия в виде выраженного минимума на зависимостях $\sigma = f(T)$ для исследованных образцов в области температур 700 – 800 К, в соответствии с результатами [4], может быть объяснена восстановлением части катионов свинца Pb^{4+} до Pb^{2+} в поверхностном слое зерен керамики, сопровождающимся выделением “слабосвязанного” кислорода из керамики в газовую фазу.

Поскольку коэффициент термо-ЭДС (S) во всем исследованном интервале температур был отрицательным, все изученные образцы являются проводниками *n*-типа. Электрофизические свойства образцов немонотонно менялись с составом, что связано, вероятно, с их гетерогенностью.

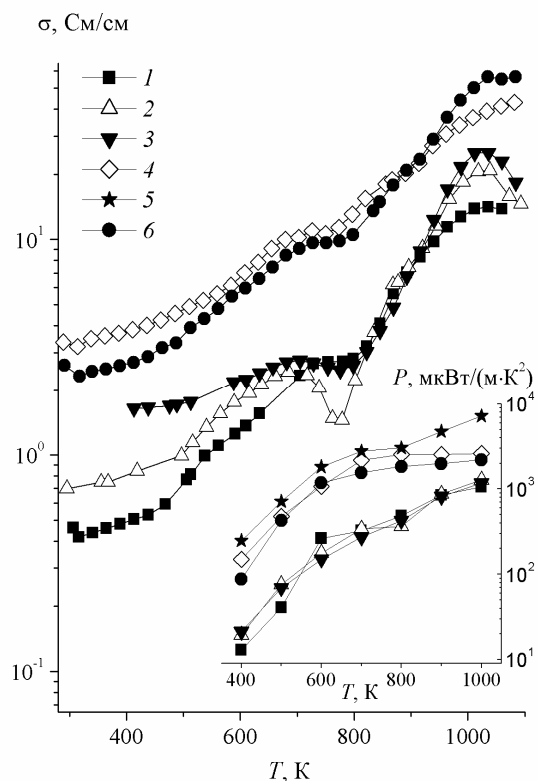
Фактор мощности (P) исследованной керамики, рассчитанный из значений удельной электропроводности (σ) и коэффициента термо-ЭДС (S) ($P = \sigma \cdot S$), как видно

из рисунка, возрастал при увеличении температуры и содержании в образцах оксида свинца. Значения P для керамики, содержащей избыток оксида свинца по сравнению со стехиометрическим, при $T > 600$ К превышают $1 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$, что сопоставимо с фактором мощности для оксида $\text{Na}(\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1})_2\text{O}_4$ при близких температурах ($P_{1073} \sim 3 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$) [3]. Наибольшим значением фактора мощности обладал состав $\text{SrPb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$.

Большие значения фактора мощности керамики $\text{SrPb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$ обусловлены достаточно высокими значениями ее термо-ЭДС, которые вызваны, по всей видимости, фазовой неоднородностью образцов.

Таким образом, результаты данной работы позволяют рассматривать полученную и исследованную в настоящей работе керамику $\text{SrPb}_{1,2}\text{O}_{3,4}$ как перспективную основу для разработки новых эффективных оксидных термоэлектриков n -типа

Работа выполнена при частичной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X10M – 026).



Рисунок– Температурные зависимости электропроводности (σ) и фактора мощности (P) керамических образцов состава: $\text{Sr}_{1,3}\text{PbO}_{3,3}$ (1), $\text{Sr}_{1,1}\text{PbO}_{3,1}$ (2), SrPbO_2 (3), $\text{SrPb}_{1,1}\text{O}_{2,3}$ (4), $\text{SrPb}_{1,2}\text{O}_{2,4}$ (5).

Литература

1. CRC Handbook of Thermoelectrics // Ed. by D. M. Rowe. – CRC Press, Boca Raton, FL, 1995. – 701 p.
2. Кольцова, Т. Н. Влияние катионной нестехиометрии на свойства $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / Т. Н. Кольцова, Г. Д. Нипан // Журн. неорг. химии. – 1996. – Т. 41, № 12. – С. 1944–1947
3. Influence of partial substitution of Cu for Co on the thermoelectric properties of NaCo_2O_4 / K. Park [et al.] // J. of Alloys and Comp. – 2006. – V. 419. – P. 213–219.

4.Клындюк, А. И. Аномальные свойства твердых растворов на основе BaPbO_3 при высоких температурах / А. И. Клындюк, Г. С. Петров, Л. А. Башкиров // Неорган. матер. – 2001. –Т. 37, № 4. – С. 482–488.

УДК 543.25

Электрохимическое разложение азокрасителей с использованием анодов на основе модифицированного оксида свинца (IV)

Студентки 1 гр. 3 к. ф-та ТОВ Евлакова А.В., Остренко А.А.
Научный руководитель – Болвако А.К.
Белорусский государственный технологический университет
г. Минск

Интенсивное развитие промышленности и энергетики, значительный рост водопотребления, возросшие требования к качеству воды обуславливают строительство новых систем и сооружений водоснабжения, а также модернизацию существующих. Сточные воды предприятий химической и нефтехимической промышленности характеризуются сложным и переменным составом, высокой токсичностью, преимущественным содержанием растворенных, а не взвешенных, загрязнений, поэтому биологические методы не всегда обеспечивают очистку, достаточную для повторного использования воды на предприятиях. Применение физико-химической обработки позволяет решить проблему использования очищенных сточных вод для нужд технического водоснабжения и создания на этой базе замкнутых циклов.

Среди перспективных направлений очистки сточных вод от токсичных примесей можно выделить применение электрохимической анодной обработки. Электрохимическая обработка позволяет осуществлять эффективное разрушение соединений, удаление которых другими методами затруднено или невозможно. Особое место среди искусственных загрязнителей занимают органические вещества, которые не подвержены биоразложению. По сравнению с традиционными процессами, анодное разложение обладает значительными преимуществами: возможностью *in situ* генерировать активные формы кислорода, высокой эффективностью окисления, возможностью автоматизации, дешевизной и отсутствием вторичного загрязнения. Это обуславливает перспективы использования электрохимических методов в области водоподготовки с целью очистки сточных вод промышленных предприятий Республики Беларусь от токсичных загрязнителей.

Нами были изучены процессы анодной электрохимической деструкции органического красителя 9-(2-карбоксифенил)-6-(диэтиламино)-3Н-ксантен-3-илидена в сернокислых средах с использованием анодов на основе модифицированного оксида свинца (IV). Разложение осуществлялось в бездиафрагменном электролизере при перемешивании. Анодом являлся PbO_2 , катодом – никель. Анодная плотность тока изменялась в диапазоне 0,25-5 А/дм², объемная плотность тока не превышала 1 А/дм³. Определение содержания красителя осуществлялось фотометрически с использованием фотоколориметра КФК-3-01. Поляризационные измерения проводились на потенциостате ПИ 50-1 в комплекте с программатором ПР-8.

На основании проведенных исследований разработаны условия проведения эффективной анодной деструкции органического красителя 9-(2-карбоксифенил)-6-(диэтиламино)-3Н-ксантен-3-илидена в сернокислых средах в бездиафрагменном электролизере. Установлены оптимальные режимы проведения анодной обработки в сернокислых растворах, при которых достигается полное разложение красителя в