

В ходе ресурсного испытания полученные электроды проработали в качестве анода в 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100 часов, в 1М  $\text{HCl}$  - 50 часов, в растворе сильного окислителя ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  - 100 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 8 г/л) - 100 часов ( $j=1$  А/дм<sup>2</sup>). При этом существенных изменений рабочих характеристик анода не обнаружено.

Таким образом, в ходе исследований получены некоторые параметры изготовления универсального малоизнашиваемого анода с достаточно высокими электрокаталитическими и эксплуатационными свойствами с содержанием платины, не превышающим  $5 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>2</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Стрельцов Е.А, Свиридов В.В, Лаборевич И.И. Селективные электрохимические процессы на поверхности полупроводниковых гетероструктур "полупроводник-частицы металла"/Доклады Академии наук Беларуси. 1992. Т36, N2. -С.225-228.
2. Oxygen-generating electrode. МКИ с.25./Nakada N. Kawashima Y., TDK Corp. - N 88308703. 23.03.93.

УДК 621.35:541.138

А.А.Черник, аспирант;  
В.В.Дроздович, доцент;  
И.М.Жарский, профессор

#### ОЧИСТКА ДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ ОТ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСЕЙ В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

A possibility of the employment of sulphuric acid solutions of  $\text{KMnO}_4$  for the clearing of the dispersed diamonds from carbon-containing impurities has been studied.

Синтетические алмазные микронорошки широко применяются при изготовлении абразивных материалов, паст, нанесении композиционных химических и электрохимических покрытий, производстве резинотехнических изделий, в виде присадок к дизтопливу и смазочным маслом.

Удовлетворение потребностей промышленности возможно за счет искусственного синтеза. Наиболее перспективным и высокопроизводительным является синтез дисперсных алмазов из графитовой композиции подрывом ее в инертной атмосфере [1]. Рост объема производства искусственных алмазов сдерживается в значительной мере

очисткой и выделением их из реакционной углерод- и металлсодержащей шихты.

Недостатками существующих как физических, так и химических методов являются сложность аппаратного оформления, большие потери алмазного порошка, использование крайне агрессивных, экологически опасных рабочих сред с выделением в окружающую среду токсичных продуктов.

Наиболее целесообразно, с точки зрения экологии проводить чистку озоном путем окисления углеродсодержащих примесей. В связи с высокой стоимостью получения высококонцентрированных смесей озона на современном этапе развития технологии это экономически неоправдано.

Наиболее перспективным представляется применение химических методов очистки с использованием высокообратимых электрохимических Red-Ox-систем [2-3].

Нами впервые была исследована система на основе  $MnO_4^-/Mn^{2+}$ . В качестве модельной примеси использовался графит марки ПГ-50 с размером зерна 30-100 мкм. Для приготовления рабочих растворов использовались реактивы квалификации "хч". Изучение кинетики химического окисления графита в сернокислом растворе  $KMnO_4$  проводилось методом снятия кинетических кривых в зависимости от температуры и состава электролита. Степень окисления графита определялась титриметрически по изменению концентрации валентных форм марганца. Потенциалы электродов и ЭДС электрохимических систем фиксировались с помощью рН-150 с точностью 3 мВ; микро-токи фиксировались микроампером марки Ц4311.

Для исследования возможности регенерации окислителя снимались хроновольтамперметрические кривые с использованием потенциостата ПИ-50-1 в комплекте с программатором ПР-8 и двухкоординатным графопостроителем ПДД-1.

Из анализа зависимостей (рис. 1а) установлено, что наиболее существенное влияние на скорость окисления графита оказывает увеличение температуры при нагревании более 60°C. Предварительными исследованиями было показано, что при температуре до 60°C происходит преимущественно реакция интеркалирования графита, при более высоких температурах - реакция разложения. Полобная закономерность была обнаружена авторами [4-5] при окислении графитового порошка в хромовокислых средах. Влияние  $H_2SO_4$  (рис. 1а) на процесс



разложения графитового порошка менее существенно. При этом изменение концентрации  $H_2SO_4$  от 0,35 до 0,75 моль/л увеличивает скорость окисления в 1,3 раза.

Табл.1 Константы скорости окисления графита ПГ-50 в 0,3М  $KMnO_4$  при различных условиях,  $\times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$

Температура, °C	Концентрация $H_2SO_4$ , М		
	0.35	0.55	0.75
20	-	1.24	-
60	1.512	1.776	2.52
80	2.92	3.57	6.08

Обработка полученных результатов в координатах  $\ln(C_0/C_t)$ -t свидетельствует о том, что реакция окисления графита описывается уравнением 1-го порядка по  $KMnO_4$ . Значения констант скоростей рассчитаны из полученных зависимостей (рис.1б) и представлены в табл.1. При этом величина энергии активации составила 42,56 кДж/моль, что согласуется с работой [6].

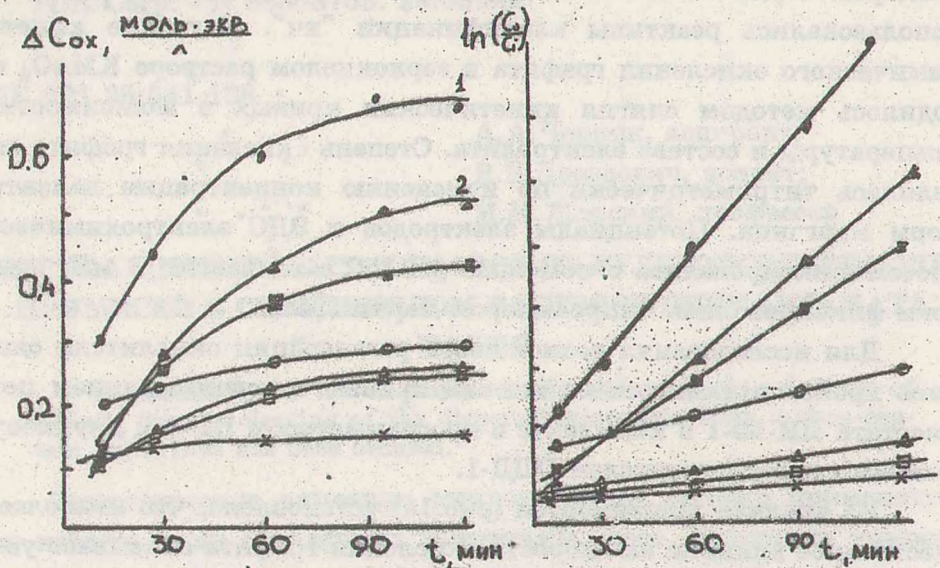


Рис.1. а) Изменение концентрации  $KMnO_4$  в ходе реакции окисления графитовой шихты.

б) Зависимость  $\ln(C_0/C_t)$ -t.

1,4 - 0,3 М  $KMnO_4$  + 0,35 М  $H_2SO_4$  1,2,3 - 80°C

2,5,7 - 0,3 М  $KMnO_4$  + 0,55 М  $H_2SO_4$  4,5,6 - 60°C

3,6 - 0,3 М  $KMnO_4$  + 0,75 М  $H_2SO_4$  7 - 20°C



С целью выявления лимитирующей стадии процесса окисления графита и с учетом того, что реакция окисления протекает на поверхности зерна, обладающего высокой электропроводностью, была апробирована методика снятия диаграмм поляризации работы короткозамкнутого элемента: (-)C/KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Pt(+).

Установлено, что при комнатной температуре процесс окисления графита лимитируется катодной стадией восстановления перманганат-иона. Учитывая, что перемешивание раствора увеличивает ток коррозии, можно сделать вывод о диффузионном торможении катодной стадии.

Повышение температуры приводит к значительному увеличению максимального  $i_{кор}$ . Однако при повышенных температурах реакция окисления протекает с анодным контролем, практически без диффузионных ограничений.

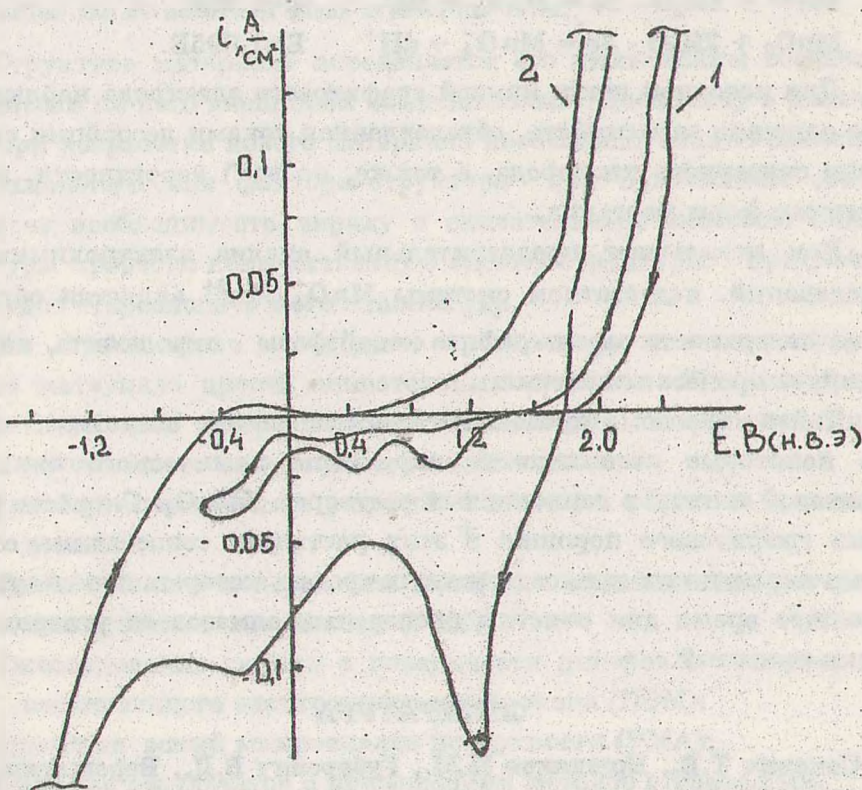
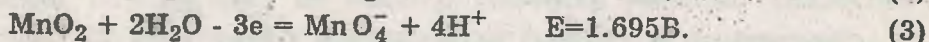
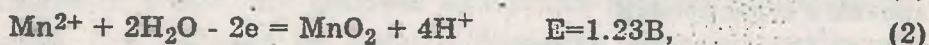
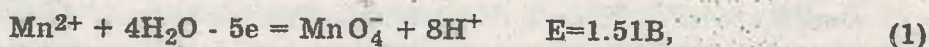


Рис. 2. ЦВА кривые платинового (1) и графитового (2) электродов в растворе 0,3 М KMnO<sub>4</sub> + 0,55 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре 20°C. Скорость развертки 100 мВ/с.

Изучение возможности регенерации  $\text{KMnO}_4$  анодным окислением было проведено циклической хроновольтамперометрией на электродах в виде пластинок Pt, Pb марки СО, стали X18Н10Т, графита ПГ-50 с видимой поверхностью  $1 \text{ см}^2$ .

Анализ  $i$ -E- кривых для графитового и платинового электродов (рис.2) показал, что окисление графитового электрода начинается при потенциале положительнее  $+0,4 \text{ В}$ . Большие анодные токи при потенциалах положительнее  $1,2 \text{ В}$  объясняются выделением кислорода.

На катодной ветви  $i$ -E- кривой для платинового электрода четко выражены пики восстановления  $\text{MnO}_4^-$ . Восстановление возможно по реакциям:



Для катодной ветви кривой графитового электрода наблюдается более сложная зависимость, обусловленная токами десорбции слабо и прочно связанного кислорода, а также, по всей вероятности, восстановлением форм марганца.

Как показывает предварительный анализ электрохимических исследований, недостатком системы  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  является образование на поверхности зерен графита новой фазы - пиролюзита, который блокирует процесс окисления.

Таким образом, проведенные исследования позволили определить некоторые кинетические параметры химического окисления графитовой шихты в сернокислых растворах  $\text{KMnO}_4$ . Скорость разложения графитового порошка в этих растворах сопоставима со скоростью окисления в хромсодержащих средах, которые используются в настоящее время для очистки дисперсных алмазов от углеродсодержащих примесей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сакович Т.В., Брыляков П.М., Губаревич В.Д., Верещагин А.А., Комаров В.Ф. // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. 1990. Т.35. №5. С.600-602.
2. Дроздович В.Б., Жданович С.Е., Курило И.И. // Тезисы докл. XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии Минск, 24-29 мая 1993 г. - Мн.: Наука і тэхніка, 1993.
3. Ненинеску К. Общая химия. М.: Мир, 1968.



4. Бондаренко С.Г., Рыкова А.А., Станюха Г.А., Черныш Н.Г.//Химия твердого топлива. 1988. N4. С.141-143.
5. Черныш Н.Г., Бурая И.Д.//Химия твердого топлива. 1990. N1. С.123-127.
6. Каменев Ю.Б., Бибикина Н.А., Симонова Т.Г., Русин А.И.//ЖПХ. Т.56. N7. 1983. С.112-116.

УДК 666.266

А.А.Ситнов, зав.лабораторией;  
В.В.Рудаков, инженер;  
А.А.Шпартов, инженер

### АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

With the use of the methods of electronic microscopy authors studied the structure of glass-crystal material.

Структура материала определяется его химическим составом и оказанными на него внешними воздействиями. Поскольку в конечном итоге при разработке нового материала необходимо знание зависимости "технологические факторы-структура" при неизменном составе, возникает необходимость наряду с описательным способом анализа структуры провести количественную оценку структуры с привлечением методов стереологического анализа [1].

На первом этапе необходимо проанализировать структуру исходного материала просто описательным способом. Цель настоящей работы - методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии работа имеет несколько основных этапов:

- 1)выбор оптимальных условий подготовки образцов для исследований; \*
- 2)исследование поверхности шлифов с применением растрового электронного микроскопа (РЭМ);
- 3)исследование реплик с поверхности шлифов с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ);
- 4)рентген вский микроанализ поверхности (РМА);
- 5)анализ результатов с применением методов стереологии.

Особенности структуры ситаллов предъявляют особые требования к подготовке образцов для исследования. Методика препарирования разрабатывалась исходя из необходимости получения как можно более полной информации о структуре материала.