

жительнее 2.8 В. Такая зависимость характерна для немодифицированных электродов в растворах серной, хлорной, фосфорной кислот и свинца, в первую очередь, с участием в образовании озона адсорбированных радикалов $\bullet\text{O}$ и $\bullet\text{OH}$, образующихся при разряде воды (пик I) и адсорбированных радикалов $\bullet\text{SO}_4$ и $\bullet\text{HSO}_4$ (пик II). Сглаженность пика (I) в случае допированных электродов может свидетельствовать об увеличении доли участия анион-радикалов совместно с кислородными радикалами в образовании озона при этих потенциалах. Косвенным свидетельством этого является наиболее существенное увеличение каталитической активности допированного диоксида свинца по сравнению с «чистым» именно при потенциалах пика II. Выход по току озона при потенциалах максимума II, на объемно допированных ионами Cl^- , F^- , а также частицами ZrN и PbO_2 в 2 М H_2SO_4 , увеличивался с 5 до соответственно 8, 15, 10, 9 %

Показано, что на каталитическую активность исследуемых электродов существенное влияние оказывает предварительная поляризация электрода. В случае «чистых», а также допированных ионами F^- и частицами ZrN образцов наблюдается незначительное снижение ВТ озона. В то же время на электродах, модифицированных частицами PbO_2 и хлорид-анионами, ВТ увеличивался.

Проведенные исследования показали, что объемная модификация диоксида свинца значительно увеличивает его активность в процессе синтеза озона, а наилучшие показатели наблюдаются у электродов, допированных ионами Cl^- . В этом случае ВТ озона может достичь 20 и более %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черник А.А., Жарский И.М. // Электрохимия. - 2000. - Т.36. - №4. - С.387.
2. I.H. Yeo, D. C. Johnson//J. Electrochem. Soc. - 1987. - V.135. - P.134.
3. Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М. //Электрохимия. - 1997. - Т.33. - №3. - С. 284.

УДК 541.127:541.138.2:661.2:661.666.2

А.А. Черник, И.И. Курило, И.М. Жарский
(БГТУ, г.Минск)

ПРИМЕНЕНИЕ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ХРОМА (VI) ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ ОТ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСЕЙ

Перспективным методом очистки синтетических алмазов от угле-

родсодержащих примесей является использование жидкофазных систем на основе Cr(VI) в связи с высокой скоростью окисления в этих средах непрореагировавшего графита, простотой аппаратного оформления и возможностью полной регенерации рабочего раствора.

Углеродсодержащие примеси состоят из неструктурированных углеродных кластеров с высокой дисперсностью и различным типом высокодефектной структуры. Поэтому в качестве исходного материала был использован порошок электродного графита марки ПГ-50, соответствующего наиболее устойчивой фракции углеродных примесей (размер зерна графита 30-100 мкм) и промышленные образцы реакционных спеков, содержащие % (мас.): алмазов 12-14, никеля 30, марганца 20, остальное - неперекристаллизовавшийся графит.

Было показано, что количество окисленного графита увеличивается с ростом концентрации оксида хрома (VI), в то время как константа скорости процесса восстановления Cr^{+6} падает. Увеличение содержания H_2SO_4 при повышении температуры и соотношения фаз приводит к росту константы скорости и количества окисленного графита. Меньшая константа скорости, а также удельное количество окисленной графитовой шихты при соотношении фаз 1:8 по сравнению с 1:50 указывают на то, что в этом случае в системе скорость окисления на начальном этапе выше и накопление Cr^{3+} протекает быстрее. Это в дальнейшем приводит к торможению процесса за счет обеднения раствора оксидом хрома (VI) и увеличения содержания ионов Cr^{3+} . Таким образом, температура и содержание H_2SO_4 являются интенсивными параметрами для возрастания скорости процесса восстановления, тогда как соотношение фаз и содержание в растворе CrO_3 - экстенсивными.

Максимальное количество графита окисляется при соотношении фаз Т:Ж=1:50. В то же время подобное количество окисленного графита наблюдается при соотношении фаз 1:17. Увеличение концентрации CrO_3 и H_2SO_4 соответственно более 3.5 и 4 моль l^{-1} не имеет практического смысла ввиду того, что скорость процесса и количество окисленного графита увеличиваются незначительно, тогда как токсичность раствора возрастает. В то же время достаточно высокую скорость окисления можно поддерживать при нагревании до 85°C.

Исследования влияния состава раствора на скорость окисления компонентов реакционного спека показали, что увеличение концентрации ионов хрома (VI) значительно интенсифицирует процесс окисления углерода, но тормозит скорость процесса ионизации металлов. Это указывает на электрохимический механизм растворения и объясняется смещением потенциала пассивации никеля и марганца в отрицательную область при достаточном содержании в растворе окислителя. Кроме того, в концентриро-

ванных растворах Cr^{+6} в результате хемосорбции анионов хромовой кислоты на поверхности металла образуются оксиды хрома (III), которые оказывают каталитическое действие на процесс ориентированной адсорбции молекул воды и образование поверхностных комплексов, что также приводит к пассивации металлов. Увеличение концентрации серной кислоты способствует повышению растворимости продуктов взаимодействия реакционного спека с раствором, разрушению пассивирующих пленок на металлах, а также усиливает поляризующее действие анионов раствора на ориентированный слой адсорбированных молекул воды и депротонизацию последних, интенсифицирует интеркалирование графита. Все это приводит к возрастанию скорости окисления реакционного спека. Однако использование высококонцентрированных растворов затруднено из-за формирования полихроматной структуры, в которой свободная вода отсутствует, а подвижность ионов водорода резко снижается.

Установлено, что скорость окисления графита при плотности тока выше 0.25 А/см^2 несколько замедляется, а в случае компактного графита выходит на плато. Причем при более высоких плотностях тока изменение массы графитового анода происходит в основном за счет механического разрушения (на долю окисления приходится от 25 до 38% от уменьшения массы анода). Это обусловлено значительным возрастанием количества анодного газа. Окисление углеродсодержащей шихты с ультрадисперсными алмазами протекает интенсивнее модельной графитовой шихты. Это объясняется более высокой химической активностью углеродсодержащей шихты за счет наличия в ее составе всех модификаций углерода с более развитой поверхностью. Повышение плотности тока более 0.25 А/см^2 не приводит к значительной интенсификации процесса окисления как углеродсодержащей шихты с УДА, так и компактного графита. Это связано с началом пассивационного процесса на графите. В присутствии H_2SO_4 процесс электрохимического окисления графита значительно интенсифицируется.

В отличие от углеродной шихты химическая неоднородность реакционных спеков предопределяет различие парциальных скоростей их химического и электрохимического растворения. Наиболее прямым доказательством стадийности процесса окисления исследуемых композиций является существенное изменение скорости процесса, обусловленное изменением фазового состава и кристаллохимической структуры, при незначительном изменении состава раствора. В процессе селективного растворения металлов происходит смещение межфазной границы и развитие поверхности реакционного спека за счет увеличения числа макро- и микропор. Это приводит к замедлению реакции ионизации металлов ввиду некоторой неравноступности внутренней поверхности электрода и к интен-

сификации процесса интеркалирования графита с образованием ламеллярных соединений с серной кислотой. С течением времени процесс селективного растворения постепенно сменяется равномерным растворением композиции. Дальнейшая ионизация металлов начинает контролироваться нестационарной объемной диффузией электролита и ионов металла в углеродной матрице. Основной потенциалобразующей реакцией на этом участке является электрохимическое и химическое окисление графита. Более высокие скорости электрохимического процесса растворения объясняются как анодным окислением металлы- и углеродсодержащих компонентов исследуемых композиций, так и интенсификацией химического процесса за счет увеличения концентрации окислителя в прианодной области в результате его регенерации. В случае электрохимического окисления одним из факторов, определяющих интенсивность протекания процесса, является увеличение газосодержания и снижение эффективной проводимости с увеличением пористости электрода. Это приводит к перераспределению активной поверхности в объеме спека, затруднению прохождения электрического тока через тело пористого спека и поровое пространство, заполненное электролитом. В этой связи важной кинетической характеристикой процесса окисления является изменение во времени степени развития поверхности.

В процессе исследований была показана возможность электрохимической регенерации CrO_3 непосредственно в процессе разложения графитового порошка. После двухчасового электрохимического окисления графита и углеродсодержащей шихты в растворах хромового ангидрида при соотношении Т:Ж=1:17 установлено, что ионы Cr(III) присутствуют в растворе в виде следов.

УДК 669.58:621.793

Н.П.Иванова, М.С.Капица, И.М.Жарский
(БГТУ, г.Минск)

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Все возрастающие требования к антикоррозионным защитным покрытиям, в том числе и к цинковым, на долю которых приходится большая часть металлических защитных покрытий, выдвигают задачу повышения их коррозионной стойкости и уменьшения безвозвратных потерь металла от коррозии.

Для решения этих задач предлагаются новые виды покрытий на основе сплавов, разрабатываются новые электролиты, позволяющие получать малопористые, коррозионностойкие металлические осадки. Немалые