

На правах рукописи



**Долинина Алеся Сергеевна**

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ  
КАДМИЯ И МЕДИ В АППАРАТАХ  
НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ  
ЧАСТОТЫ**

05.17.02 – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Томск – 2021

Работа выполнена в Инженерной школе новых производственных технологий федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национального исследовательского Томского политехнического университета» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ).

**Научный руководитель:** **Колпакова Нина Александровна**,  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** **Белоусов Олег Владиславович**,  
доктор химических наук,  
старший научный сотрудник,  
Институт химии и химической технологии  
Сибирского отделения Российской академии  
наук – обособленном подразделении  
Федерального государственного бюджетного  
научного учреждения «Федеральный  
исследовательский центр «Красноярский  
научный центр Сибирского отделения  
Российской академии наук» (ИХХТ СО РАН)

**Сачков Виктор Иванович**,  
доктор химических наук, доцент,  
Национальный исследовательский Томский  
государственный университет,  
заведующий лабораторией химических  
технологий

**Защита состоится** 22 декабря 2021 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании  
диссертационного совета ДС.ТПУ.21 на базе ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу:  
634034, г. Томск, ул. Ленина, 10, ауд. 332

**С диссертацией можно ознакомиться** в научно-технической библиотеке  
ФГАОУВО НИ ТПУ по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 53а, и на сайте:  
<http://dis.tpu.ru/>

**Автореферат разослан** \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета ДС.ТПУ.21, к.х.н.



Егоров Н.Б.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования.

Оксид кадмия – ядовитый продукт (первый класс опасности). Благодаря высокой электропроводности, уже более 80 лет используется в качестве незаменимой гетерофазной добавки в материалах разрывных электрических контактов низковольтной коммутационной аппаратуры на средние токи (известный материал СОК-15 состава  $85\text{Ag}-15\text{CdO}$ ). Ужесточение экологических норм ведет к необходимости внедрения в производство дешевой и экологически безопасной технологии получения материалов для производства разрывных электрических контактов низковольтной коммутационной аппаратуры на средние токи. Увеличение электропроводности оксида кадмия и снижение его токсичности можно добиться путем использования смеси его с другими оксидами, обладающими меньшей токсичностью, например, с оксидами меди. Важно получить смесь оксидов кадмия и оксидов меди, имеющую наноразмерные фазы, хорошую электропроводимость и содержащую минимальное количество примесей.

В настоящее время оксиды кадмия и меди применяются в различных областях. Наибольшее применение получили нанодисперсные оксиды кадмия и меди в производстве материалов разрывных электрических контактов низковольтной коммутационной аппаратуры на средние токи, катализаторов, сенсорных датчиков, люминофоров, сорбентов, композитных материалов, пигментов.

Существует множество методов получения оксидов металлов, которые включают в себя как физические, так и химические способы. В зависимости от того, какими свойствами должен обладать материал для достижения поставленной цели, выбирают тот или иной метод получения.

Информации по методам получения многокомпонентных материалов с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами очень мало. Проблемы получения материалов с равномерным распределением компонентов по матрице твердого тела остро стоят при производстве материалов разрывных электрических контактов низковольтной коммутационной аппаратуры на средние токи, смешанных катализаторов, керамических композитов, сенсорных датчиков, стекольных шихт. Большую актуальность приобретает решение задачи равномерного распределения фаз в силу стремления улучшить свойства материалов путем уменьшения размерных характеристик порошков оксидов металлов до нанодисперсных. Уникальные свойства наноматериалов обусловлены как особенностями отдельных частиц, так и их совместным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами.

Электрохимический способ производства оксидов металлов позволяет отказаться от применения технологии порошковой металлургии, химических окислителей и восстановителей, сократить или исключить образование отходов минеральных солей, что снижает негативное воздействие на окружающую среду. Благодаря технологии с замкнутым циклом водопользования удается получать материал с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами “мокрым” способом, где ПДК кадмия –  $1 \text{ мг/м}^3$ .

Существующие в настоящее время технологии осуществляются “сухим” способом (порошковая металлургия), где при ПДК кадмия – 0,1 мг/м<sup>3</sup>. Преимуществом электрохимического синтеза на переменном токе является возможность получения чистых оксидов, а при регулировании параметров процесса синтеза сформировать порошки с заданными характеристиками.

Исследования электрохимического окисления металлов на переменном токе и создание аппаратного оформления для такого процесса являются актуальным как для получения оксидов металлов, так и для получения смеси оксидов металлов. Многокомпонентные оксиды с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами, полученные при совместном электрохимическом окислении кадмия и меди, ранее не изучались.

Работа выполнена по теме «Изучение химических процессов, фазообразование и модифицирование в системах с участием наноразмерных дискретных и плёночных структур» в рамках тематического плана НИР по заданию министерства образования и науки Российской Федерации (1.4.09), в рамках проекта федеральной целевой программы № ВИУ–НОЦ Н.М. Кижнера №188-2020.

#### **Степень разработанности темы исследования.**

Изучению электрохимического окисления металлов в нестационарных условиях и получению оксидов металлов посвящены труды Ю.Д. Кудрявцева, Ж.И. Беспаловой (коллектив Новочеркасского политехнического института), Л.А. Елшиной, В.Я. Кудякова, В.Б. Малкова (коллектив Института высокотемпературной электрохимии Уро РАН, г. Екатеринбург), А.Б. Килиминик, Е.Ю. Острожковой (Никифоровой), Е.Э. Дегтяревой (коллектив Тамбовского государственного технического университета, г. Тамбов), А.А. Ламберова, А.Ф. Дресвянникова, Е.В. Петрова, Р.Г. Романовой, Л.Р. Хайруллиной (коллектив Казанского исследовательского технологического университета, г. Казань), В.М. Нагирного, Р.Д. Апостоловой (коллектив Украинского государственного химико-технологического университета, г. Киев), P.V. Kamath, G.H.A. Thesrese, M. Dixit (Бангалорский университет, Индия), Zhenhua Li, Mingfei Shao, Hongli An, Zixuan Wang, Simin Xu (Пекинский университет химической технологии, г. Пекин), K. Najati, K. Asadpour-Zeynali (Университет пайме Нур, Иран).

Опубликованные материалы содержат опытные данные отдельных видов металлов, а исследования, в основном, проводятся для определения коррозионной стойкости металлов. В работах рассматриваются зависимости скорости растворения металлов от частоты и плотности переменного тока, при этом характеристики продуктов окисления и состав, как правило, не исследуются.

Коллектив Национального исследовательского Томского политехнического университета (В.В. Коробочкин, Е.А. Ханова, Д.В. Коновалов, М.А. Балмашнов, Н.В. Усольцева) проводил комплексные исследования процессов электрохимического окисления металлов (алюминий, титан, олово, медь, цинк) на переменном токе.

Процессы получения смеси наноразмерных оксидов кадмия и меди путем совместного электрохимического окисления с использованием переменного тока промышленной частоты рассмотрены впервые.

**Цель диссертационной работы:** изучение физико-химических закономерностей процесса совместного электрохимического окисления кадмия и меди с использованием переменного тока, разработка аппаратного обеспечения для получения дисперсных материалов с наноразмерными фазами.

В соответствии с поставленной в диссертационной работе целью решались следующие **задачи**:

1. Изучить кинетические закономерности процессов окисления металлических кадмия и меди в хлоридных электролитах, а также их совместное окисление с помощью электролиза на переменном токе промышленной частоты.

2. Выбрать параметры электрохимического синтеза на переменном токе (состав и концентрацию электролита, температуру электролиза, плотность переменного тока).

3. Исследовать фазовый состав и параметры пористой структуры полученных материалов с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами (дисперсность, площадь удельной поверхности, суммарный объем пор).

4. Исследовать электропроводность дисперсного материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами, полученного на переменном токе промышленной частоты.

5. Провести расчет основных параметров технологического процесса электрохимического получения наноразмерными кадмий- и медьсодержащих продуктов.

6. Разработать аппаратно-технологическую схему электрохимического производства материалов с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами с использованием переменного тока промышленной частоты.

**Научная новизна** работы заключается в следующем:

1. Впервые установлены зависимости скорости совместного окисления кадмия и меди от состава и концентрации электролита, плотности переменного тока промышленной частоты и температуры электролиза. Показано, что максимальная скорость окисления кадмия и меди наблюдается в 3 М растворах хлоридов натрия и аммония. Определена функция, аппроксимирующая скорость окисления кадмия и меди в различных электролитах от плотности переменного тока.

2. Показано, что процесс электрохимического окисления кадмия и меди, с использованием переменного тока, регулируются диффузией ионов через барьерный слой оксидов. Кажущаяся энергия активации составляет 8–25 кДж/моль.

3. Установлено, что при совместном электрохимическом окислении кадмия и меди с использованием переменного тока образуется материал с кадмий- и медьсодержащими фазами с условным диаметром

первичных частиц в нанометровом диапазоне, обладающий высокой удельной площадью поверхности ( $S_{уд}=14,2-19,4 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и преимущественным размером пор в интервале 3,3–25 нм (мезопоры). При температуре прогрева в интервале 110–500 °С для продуктов электролиза кадмия и меди наблюдается незначительное уменьшение удельной площади поверхности (до  $S_{уд}= 8,95-15,4 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

4. Предложена модель, позволяющая оптимизировать процессы электрохимического окисления металлов с использованием переменного тока. Установлены параметры, при которых скорость совместного электрохимического окисления кадмия и меди достигает максимального значения.

**Теоретическая и практическая значимость работы:** разработаны условия возможности совместного электроокисления одновременно двух металлов с получением наноразмерных оксидов; развиты представления о кинетике протекании процесса в нестационарных условиях, что позволяет получать наноразмерный дисперсный материал с кадмий- и медьсодержащими фазами, обладающими мезопористой структурой.

Получен высокодисперсный материал с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами, который можно использовать в материалах разрывных электрических контактов низковольтной коммутационной аппаратуры на средние токи.

Разработана аппаратно-технологическая схема получения материалов с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами электрохимическим методом на переменном токе промышленной частоты.

Практическая ценность подтверждается актом об использовании результатов диссертационных исследований.

**Методология и методы диссертационного исследования.**

Методологической основой диссертационного исследования является системный подход, состоящий в теоретически обоснованном формулировании научной гипотезы о получении дисперсных порошков оксидов металлов путем электрохимического окисления металлов на переменном токе промышленной частоты. Планирование и выполнение экспериментов, связанных с получением активных дисперсных материалов с высокоразвитой пористой структурой электрохимическим синтезом оксидов металлов на переменном токе промышленной частоты. В диссертационной работе использованы методы исследования: рентгенофазовый анализ (РФА), дифференциально – термический анализ, электронно – микроскопические исследования, адсорбционные исследования.

**Положения диссертационной работы, выносимые на защиту:**

1. Влияние параметров (состав, концентрация электролита, плотность переменного тока, температура) электрохимического процесса на скорость окисления наноразмерных кадмий- и медьсодержащих продуктов.
2. Оценка кинетических параметров электрохимического окисления кадмия и меди на переменном токе промышленной частоты.

3. Оценка фазового состава и дисперсности продуктов совместного электрохимического окисления кадмия и меди при различных концентрациях электролитов.
4. Результаты габаритных размеров электролизера, расчет энергетических затрат на процесс, расчет расхода охлаждающей воды в рубашке электролизера.

#### **Степень достоверности результатов.**

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена современными методами анализа с применением поверенного оборудования: электронная микроскопия, термический анализ, метод БЭТ; достаточным числом проб и образцов в сериях для обеспечения доверительной вероятности результатов испытаний, равной 0,95.

**Личный вклад автора.** Состоит в непосредственном участии в поиске и анализе литературных данных, проведении теоретических и экспериментальных исследований, обработке результатов экспериментов, разработке методики расчета основных параметров процесса и аппаратурно-технологической схемы производства дисперсных материалов с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами, полученного с помощью электрохимического синтеза на переменном токе. Постановка цели и задач исследования, обсуждение результатов и выводов по работе выполнены под руководством д.х.н., профессора Колпаковой Н.А.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Международном симпозиуме имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых (2013–2015г.), Международной научно-практической конференции «Наука и образование XXI века» (г. Уфа, 2014г.), на VIII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН (г. Москва, 2013г.), V Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2016 г.), XV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии (RTAC-2016) (г. Санкт-Петербург, 2016г.)

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 26 работ, в том числе 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК, 4 статьи в изданиях, входящих международную реферативную базу данных Scopus, 5 статей в изданиях, входящих международную реферативную базу данных Web of Science.

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, приложения и списка литературы, включающего 188 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Работа изложена на 188 страницах, содержит 50 рисунков, 24 таблицы и приложения.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**В первой главе** представлен анализ имеющихся литературных данных о существующих способах получения оксидов кадмия и меди. На основе современных представлений показана возможность получения нанодисперсных оксидов кадмия и меди электрохимическим способом на переменном токе промышленной чистоты. Рассмотрены основные области применения материалов на основе оксидов кадмия и меди. Определены цель и основные задачи работы.

**Во второй главе** представлены характеристики исходных и вспомогательных веществ, используемых для получения дисперсных материалов с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами.

Исследования кинетики процесса получения фазовых оксидов металлов электролизом на переменном токе промышленной частоты проводились по разработанной ранее оригинальной методике. Она позволяет определить скорость окисления металлов при любых изменениях параметров процесса электролиза.

Исследования влияния плотности переменного тока, температуры, состава и концентрации электролита в растворе на скорость окисления металлических электродов проводились на экспериментальной лабораторной установке (схема представлена на рис. 1а, б).

Скорость процесса окисления рассчитывали для каждого электрода отдельно по следующей формуле:

$$q = \frac{M}{S \times t} \quad (1)$$

где  $q$  – скорость окисления электрода, г/см<sup>2</sup>·ч;  $M$  – потеря массы электрода, г;  $S$  – рабочая поверхность электрода, см<sup>2</sup>;  $t$  – время электролиза, ч.

Суммарная скорость окисления электродов:

$$\sum q = q_{\text{Cd}} + q_{\text{Cu}} \quad (2)$$

где  $\sum q$  – суммарная скорость окисления электродов, г/см<sup>2</sup>·ч;  $q_{\text{Cd}}$  – скорость окисления кадмиевого электрода, г/см<sup>2</sup>·ч;  $q_{\text{Cu}}$  – скорость окисления медного электрода, г/см<sup>2</sup>·ч.

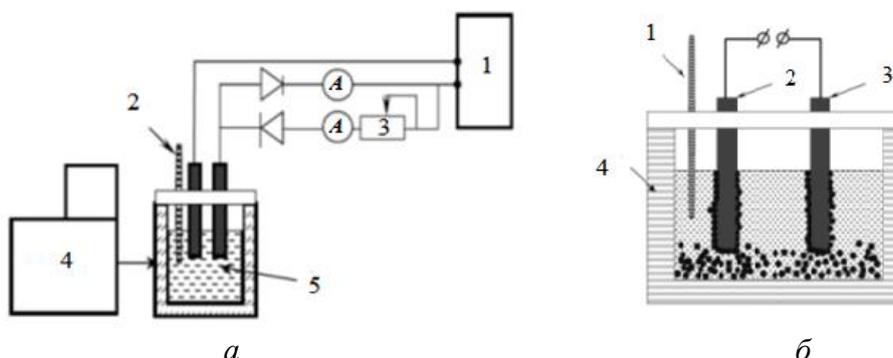


Рисунок 1а – Схема экспериментальной установки для получения оксидов металлов электролизом на переменном токе:

1 – лабораторный автотрансформатор ЛАТР TDGC-3; 2 – термометр; 3 – реостат; 4 – термостат; 5 – электрохимическая ячейка; (А) – амперметры типа МУ-68

Рисунок 1б – Схема электрохимической ячейки:

1 – термометр; 2,3 –металлические электроды; 4 – рубашка для термостатирования раствора.

В третьей главе представлены результаты исследования влияния параметров электролиза (состав электролита, состав и концентрация раствора электролита, плотность тока, температура) на скорость процесса электрохимического окисления кадмия и меди. Знание кинетических закономерностей растворения металлов позволило рационально выбрать плотность, частоту тока и установить параметры проведения процесса: концентрацию электролитов, температуру проведения процесса электрохимического окисления и плотность тока, с целью получения порошков оксидов металлов с заданными физико-химическими свойствами.

Изучение зависимости скорости совместного окисления кадмиевых и медных электродов от природы электролита в наибольшей степени удовлетворяют растворы хлоридов аммония и натрия (рис.2).

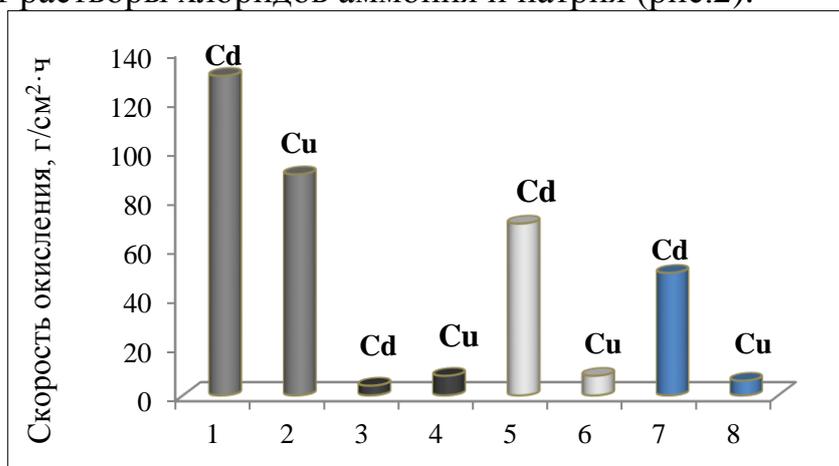


Рисунок 2 – Зависимости скорости совместного окисления кадмиевых и медных электродов от природы электролита:  
1,2 –  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 3,4 –  $\text{NaOH}$ ; 5,6 –  $\text{NaCl}$ ; 7,8 –  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

На рисунках 3 (а и б) представлены зависимости скоростей окисления кадмиевых и медных электродов при совместном (обозначение Cu – Cd) и раздельном (обозначение Cu – Cu, Cd – Cd) электрохимическом окислении на переменном токе при плотности тока  $2 \text{ A/cm}^2$  и температуре  $95^\circ\text{C}$  от концентрации растворов хлорида аммония и натрия.

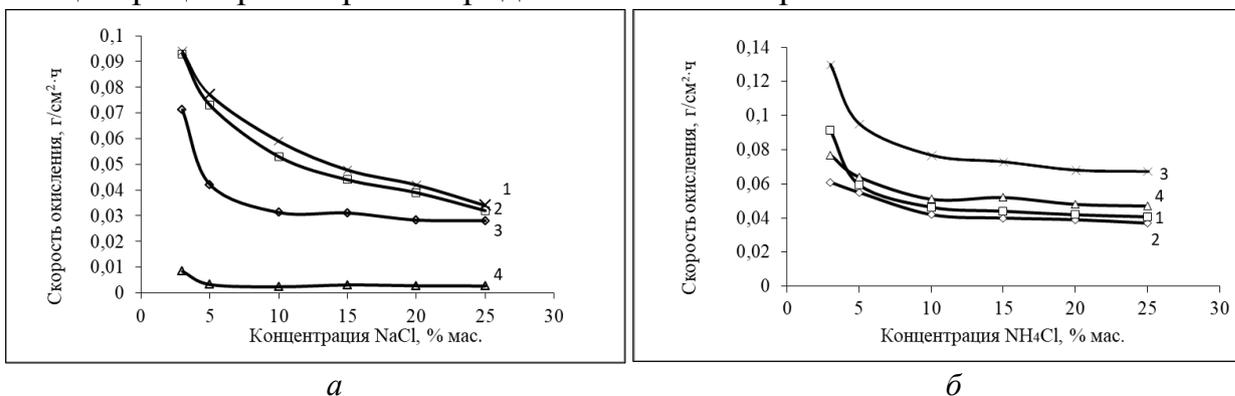


Рисунок 3 – Зависимость скорости окисления кадмиевых и медных электродов электрохимическим окислением на переменном токе от концентрации растворов: 1 – Cd (Cd – Cd); 2 – Cu (Cu – Cu); 3 – Cd (Cd – Cu); 4 – Cu (Cd – Cu).

Как видно из рисунка 3, скорость окисления чистых кадмиевых и медных электродов в растворах NaCl выше, чем у электродов, подвергающихся окислению совместно. В растворах NH<sub>4</sub>Cl наблюдается обратная тенденция: скорость окисления чистых кадмия и меди выше при их совместном окислении, это позволяет получать наноразмерный кадмий- и медьсодержащие материалы с необходимыми параметрами.

Скорость окисления кадмия в растворах хлоридов аммония и натрия возрастает с уменьшением концентрации электролита до 3 % мас. и уменьшается с увеличением концентрации до 25 % мас. Такая же зависимость наблюдается у меди при аналогичных условиях электрохимического синтеза (рис.4).

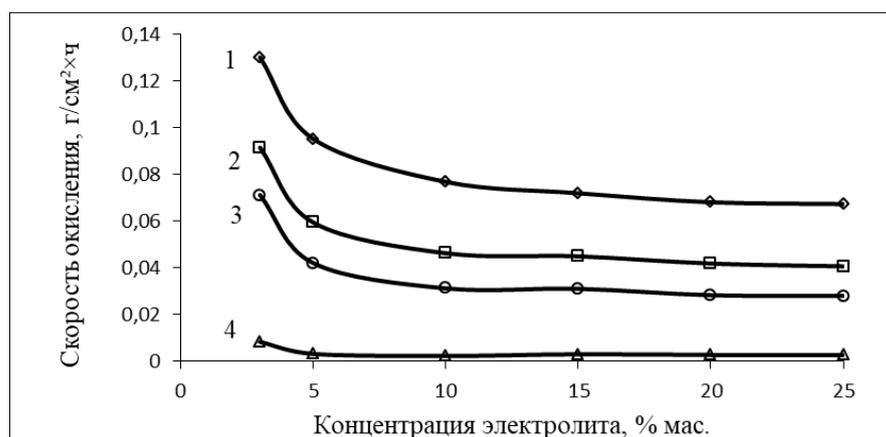


Рисунок 4 – Зависимости скорости совместного окисления кадмия (1,3) и меди (2,4) от концентрации NH<sub>4</sub>Cl (1,2) и NaCl (3,4) в растворе при плотности тока 2 А/см<sup>2</sup> и температуре 95 °С

Скорость окисления кадмия в растворах хлоридов аммония и натрия в 2–3 раза выше, чем скорость окисления меди. Как видно из рисунка, прирост скорости окисления в интервале температур 60–100 °С значителен для металлического кадмия и составляет 30–35 %, в то время как скорость окисления меди возрастает лишь на 20 %.

Скорость окисления кадмия при совместном электрохимическом окислении кадмия и меди под действием переменного тока промышленной частоты (рис.5 а) возрастает (в интервале плотности тока 1–3 А/см<sup>2</sup>) в 3–4 раза при всех значениях концентраций NH<sub>4</sub>Cl в растворе, а для меди в 6–8 раз при тех же условиях. Таким образом, при увеличении плотности тока в интервале 2–3А/см<sup>2</sup> процессы окисления металлов существенно интенсифицируются, особенно возрастает скорость окисления меди. Наибольшая скорость процесса достигается при концентрации хлорида аммония, равной 3 % мас. При плотности тока 3 А/см<sup>2</sup> скорости окисления кадмия и меди сопоставимы и составляют 0,027 и 0,029 г/(см<sup>2</sup>·ч) соответственно. Такая симбатность в зависимостях скорости электрохимического окисления кадмия и меди обеспечивает возможность регулирования скорости окисления металлов в диапазоне 1–3 А/см<sup>2</sup> плотностей тока, что важно для формирования необходимого фазового состава продуктов электрохимического синтеза, а, следовательно, свойств материала.

Скорость окисления кадмия при совместном электрохимическом окислении кадмия и меди под действием переменного тока (рис.5 б) возрастает: как в растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (в интервале плотности тока  $1\text{--}3 \text{ A/cm}^2$ ) в 4–5 раз, так и в растворе  $\text{NaCl}$  при всех значениях концентраций. Для меди скорость окисления возрастает в 7–10 раз при тех же условиях электролиза. Из рисунка видно, что при увеличении плотности тока в интервале  $2\text{--}3 \text{ A/cm}^2$ , процессы окисления металлов существенно интенсифицируются. Наибольшая скорость окисления кадмия и меди достигается при концентрации хлорида натрия 3 % мас. и плотности тока  $3 \text{ A/cm}^2$ .

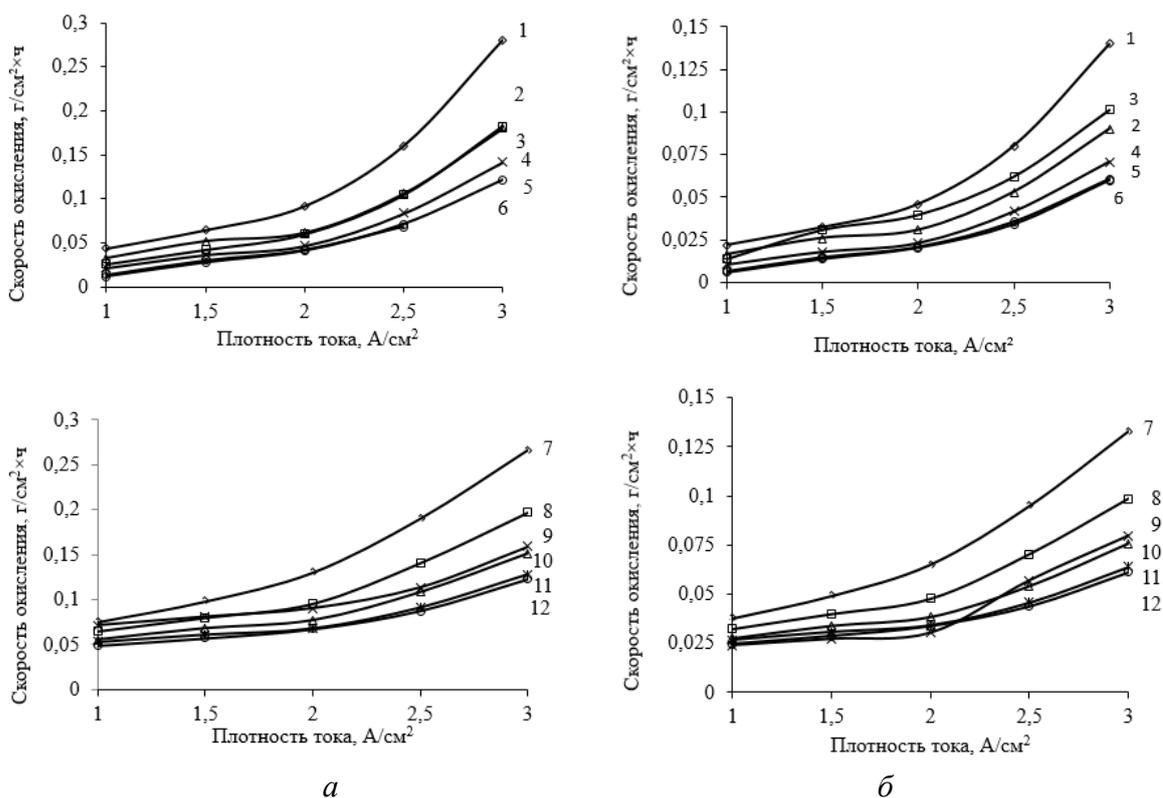


Рисунок 5 – Зависимости скоростей окисления меди (1–6) и кадмия (7–12) от плотности тока при различной концентрации: а) хлорида аммония; б) хлорида натрия.

Изучена зависимость скорости окисления кадмия и меди от температуры, установлена лимитирующая стадия процессов получения наноразмерных кадмий- и медьсодержащих оксидов на переменном токе промышленной частоты. Значения энергии активации, определенные по тангенсу угла наклона прямых, построенных для различных концентраций хлорида аммония и натрия, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения кажущейся энергии активации процесса электрохимического окисления кадмия и меди при различных концентрациях электролита

Концентрация электролита, % мас.		3	5	10	15	20	25
$E_{a, \text{кДж/моль}}$	$\text{NH}_4\text{Cl (Cd)}$	8,0	6,6	7,4	7,8	5,4	10,0
	$\text{NH}_4\text{Cl (Cu)}$	8,0	6,2	10,5	12,8	23,3	24,8
	$\text{NaCl (Cd)}$	4,0	3,5	4,0	4,5	3,0	5,8
	$\text{NaCl (Cu)}$	4,3	3,0	6,0	6,5	11,7	12,5

Значения кажущейся энергии активации, приведенные в таблице 1, говорят о том, что процесс электрохимического окисления кадмия и меди протекает в диффузионной области реагирования компонентов ( $E_a=8-24,8$  кДж/моль). При варьировании концентрации электролитов от 3 до 25% мас. наблюдается узкий интервал значений кажущейся энергии активации, что указывает на то, что скорость процесса зависит, в основном, от состояния оксидной пленки (барьера) и пористой структуры фазовых оксидных слоев. Барьерный слой в нестационарных условиях функционирует в режиме псевдоравновесия, его диффузионная проницаемость изменяется в незначительном интервале, что подтверждается приведенными выше значениями в таблице 1 и хорошо согласуется с литературными данными для металлов n- и p- типа.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования фазового состава и пористой структуры продуктов, полученных с помощью электрохимического синтеза на переменном токе: площадь удельной поверхности –  $S_{уд}$ , суммарный объем пор –  $V_{\Sigma}$ , распределение пор по размерам; влияния термообработки на изменение параметров пористой структуры материалов с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами. Фазовый состав продуктов исследовался для разных условий их получения, приведенных в таблице 2.

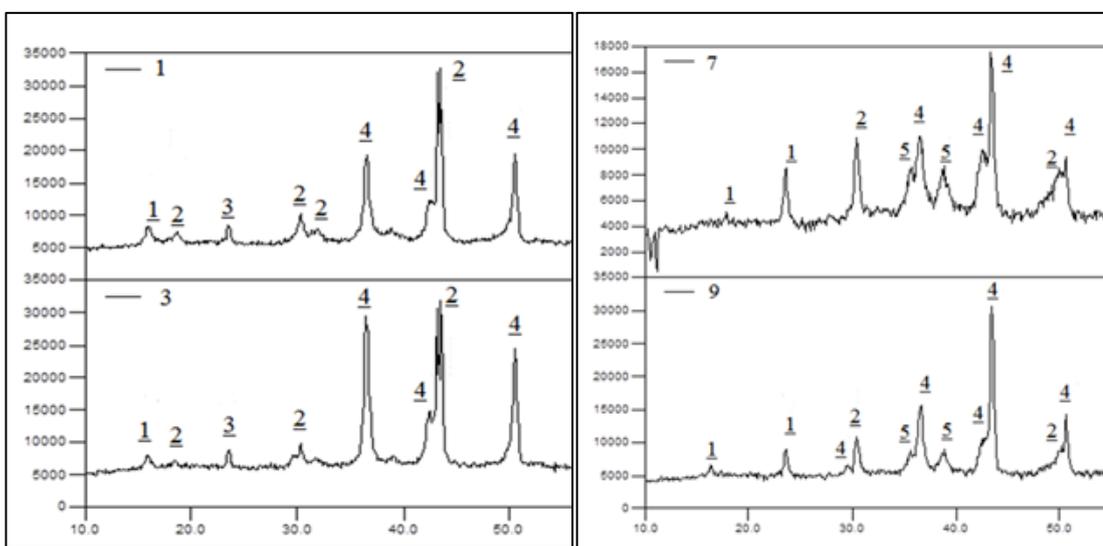
Таблица 2 – Условия электрохимического синтеза продуктов совместного окисления кадмия и меди при электролизе на переменном токе

Номер образца	Электролит	Концентрация электролита, % мас.	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Номер образца	Электролит	Концентрация электролита, % мас.	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>
1	<b>NH<sub>4</sub>Cl</b>	3	1	10	<b>NaCl</b>	3	1
2		3	2	11		3	2
3		3	3	12		3	3
4		15	1	13		15	1
5		15	2	14		15	2
6		15	3	15		15	3
7		25	1	16		25	1
8		25	2	17		25	2
9		25	3	18		25	3

Исследования образцов высушенных при температуре 110 °С, проведенные методом РФА, показали, что продукты, полученные в растворах NH<sub>4</sub>Cl с концентрацией 3 % мас., преимущественно, содержат  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub> и

$\text{Cu}_2\text{O}$  (рис. 6 а). Продукты электролиза, полученные при использовании растворов хлорида аммония с концентрацией 25% мас., содержат  $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (рис. 6 б). Плотность тока при электролизе не оказывает влияния на состав образующихся продуктов. Сухие продукты, полученные в растворах  $\text{NaCl}$  с концентрацией 3 % мас. с использованием различной плотности тока на электродах, имеют различный состав. Так, продукт, синтезированный при плотности тока  $1 \text{ А/см}^2$  (образец 10), преимущественно содержит  $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , а также  $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CdO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  (рис. 7 а), в то время как при использовании плотности тока  $3 \text{ А/см}^2$  (образец 12) в составе продуктов преобладает  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а также присутствует смесь гидроксидов  $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (рис. 7 б).

Д

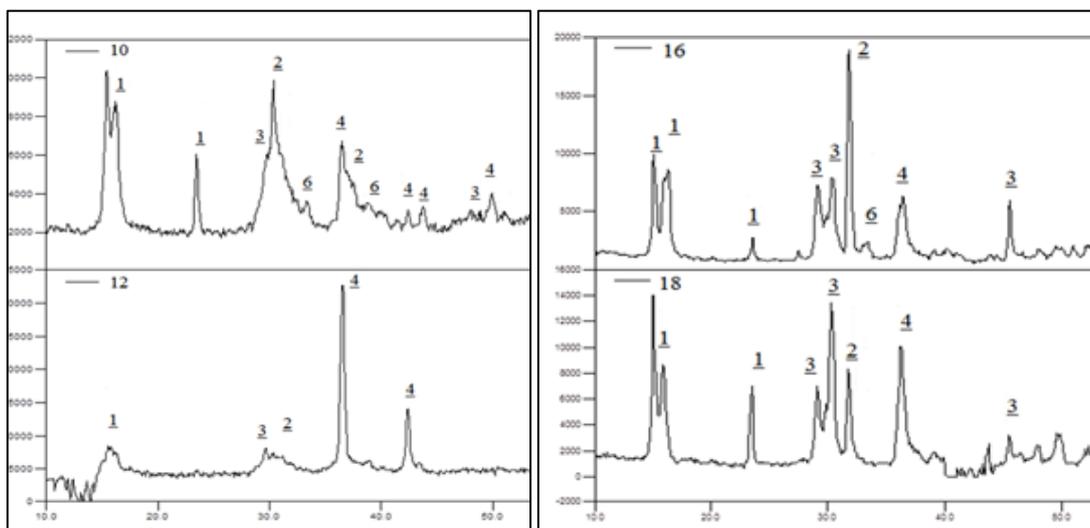


а

б

Рисунок 6 – Дифрактограммы образцов

1 –  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , 2 –  $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ , 3 –  $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ , 4 –  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 5 –  $\text{CuO}$



а

б

Рисунок 7 – Дифрактограммы образцов

1 –  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , 2 –  $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ , 3 –  $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ , 4 –  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 6 –  $\text{CdO}$

Продукты электрохимического окисления кадмия и меди обладают развитой поверхностью (таблица 3), при этом наибольшие значения удельной поверхности приходятся на образцы, полученные при электролизе в растворах хлоридов натрия и аммония с концентрацией 3% и 15% мас. при плотности тока 3 А/см<sup>2</sup> (19,4 и 15,6 м<sup>2</sup>/г в растворах NaCl и 16,5, и 14,2 м<sup>2</sup>/г для NH<sub>4</sub>Cl соответственно). Приведенные значения  $S_{уд}$  свидетельствуют о том, что удельная поверхность исследуемых образцов увеличивается с уменьшением концентрации электролита и увеличением плотности тока.

Таблица 3 – Зависимость параметров пористой структуры продуктов совместного электрохимического окисления кадмия и меди от концентрации электролитов и плотности тока

Номер образца	Электролит	Концентрация электролита, % мас.	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$d_{пор}$ , нм
1	NH <sub>4</sub> Cl	3	1	1,4	0,007	4,7
2		3	2	2,3	0,006	3,4
3		3	3	16,5	0,007	4,9
4		15	1	2,0	0,007	3,4
5		15	2	9,2	0,070	3,8
6		15	3	14,2	0,047	3,3
7		25	1	7,3	0,012	4,3
8		25	2	2,6	0,013	4,3
9		25	3	5,4	0,019	4,8
10	NaCl	3	1	8,2	0,028	14,0
11		3	2	2,2	0,006	11,6
12		3	3	19,4	0,077	16,0
13		15	1	2,7	0,007	11,5
14		15	2	11,5	0,071	24,9
15		15	3	15,6	0,048	12,4
16		25	1	3,9	0,012	13,2
17		25	2	4,3	0,014	13,2
18		25	3	2,5	0,014	18,5

Это происходит потому, что более высокая плотность тока создает более неравновесные условия процесса, поэтому структура продукта характеризуется большим числом дефектов и обладает высокой поверхностной энергией. Продукты обладают незначительным суммарным объемом пор от 0,006 до 0,048 см<sup>3</sup>/г как в растворах NaCl, так и в растворах NH<sub>4</sub>Cl (от 0,006 до 0,070 см<sup>3</sup>/г).

При этом значение диаметра пор варьируется в интервале 11-24 нм для продуктов, полученных в растворах NaCl. Средние значения диаметра пор для продуктов, полученных в растворах NH<sub>4</sub>Cl, в 3-5 раз меньше, чем для продуктов, полученных в растворах NaCl и составляют 3-5 нм.

Изучено распределение пор образцов наноразмерных кадмий- и медьсодержащих оксидов по размерам. Для пористой структуры синтезированных образцов характерно преобладание мезопор. Максимальный суммарный объем пор имеют образцы 1 и 11, минимальные значения принадлежат продуктам 7,8,9 и 16,17,18, полученным в растворах хлоридов аммония и натрия с концентрацией 25 % мас. и при плотностях тока 1, 2, 3 А/см<sup>2</sup>. Вместе с тем продукт 12, синтезированный в растворах хлорида натрия с концентрацией 3 % мас., не содержит поры более 17 нм и имеет минимальный объем пор (0,006 см<sup>3</sup>/г). При более высокой плотности тока материал имеет наибольший диаметр пор в мезодиапазоне (16–19 нм). Наибольшей площадью удельной поверхности и объемом пор характеризуются образцы, полученные при плотности тока 3 А/см<sup>2</sup> и концентрации хлорида аммония и натрия 3 % мас. Для формирования развитой пористой структуры материала целесообразно проводить электрохимическое окисление кадмия и меди на переменном токе в области малых концентраций электролита и при высоких плотностях тока.

Существенные изменения в характере пористой структуры происходят при термообработке. Как правило, при термообработке осадка снижаются значения удельной площади поверхности и сорбционный объем, возрастает условный диаметр пор. У образцов, полученных электрохимическим окислением в электролитах хлорида натрия 25 % мас. при плотности тока 1 А/см<sup>2</sup>, удельная площадь поверхности осадка уменьшается в 2 раза (t=250 °С). У образцов, полученных электрохимическим окислением кадмия и меди при плотности тока 2 А/см<sup>2</sup> в электролитах хлорида аммония, удельная площадь поверхности осадка уменьшается в 4 раза (t=500 °С). Можно предположить, что такие эффекты связаны с перестройкой структуры Cu<sub>2</sub>O, который окисляется до оксида меди (II) (CuO). Известно, что при температурах выше 300 °С оксиды меди подвергаются процессам рекристаллизации. Это приводит к укрупнению зерен и, как следствие, к снижению поверхности материала.

Исследована электропроводность дисперсного материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами, полученного на переменном токе промышленной частоты, с целью использования этих материалов для производства электроконтактного материала в качестве оксидного материала. Значение электропроводности всех образцов меняется в диапазоне от 30 до 0,15 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Наилучшей электропроводностью при низкой температуре обладает образец с наибольшей концентрацией кадмия, состава 80 % Cd – 20 % Cu, ее значение составляет – 12 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.

Были рассчитаны значения удельного сопротивления при температуре 323К по формуле:

$$R = 1/G \quad (3)$$

где R – удельное сопротивление, Ом·см;

G – удельная электропроводность, Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>

Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Удельное сопротивление дисперсного материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами

Дисперсный материал с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами	Состав			Удельное сопротивление, Ом·см
	Компоненты	% мас.		
		состав Cd части	состав Cu части	
Смесь оксидов Cu <sub>2</sub> O, CuO, CdO и гидроксидов γ-Cd(OH) <sub>2</sub> , β-Cd(OH) <sub>2</sub> , Cu(OH) <sub>2</sub>		80	20	0,08
		60	40	0,16
		50	50	0,25
		40	60	1
		20	80	2,5
		10	90	10
<b>CdO</b>				0,01 – 0,5
<b>CuO</b>				1·10 <sup>5</sup>
<b>Cu<sub>2</sub>O</b>				1,0

Из данных, представленных в таблице 4 видно, что дисперсный материал с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами образцов (состав 80–50 % Cd и 20–50 % Cu) обладает меньшим удельным сопротивлением, относительно материалов с добавками индивидуальных оксидов.

Электрохимический синтез на переменном токе, при регулировании параметров процесса синтеза, дает возможность сформировать порошки с заданными характеристиками. Варьируя площадь кадмиевого электрода при постоянной площади медного электрода или, наоборот, при тех же значениях плотности тока (но для кадмиевого электрода) и температуры раствора можно получить материал с заданным составом (данные представлены в таблице 5).

Таблица 5 – Содержание кадмия и меди в смеси дисперсного материала с кадмий- и медьсодержащими фазами, полученного при совместном электрохимическом окислении на переменном токе в растворе хлорида натрия

Номер образца	Электролит	Концентрация электролита, % мас.	Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	Скорость окисления, 10 <sup>3</sup> , г·(см <sup>2</sup> ·ч)			Cu, %	Cd, %	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	Класс опасности	Удельное сопротивление, Ом·см
				Cu	Cd	Σ						
10	NaCl	3	1	24	150	174	14	86	8,2	0,028	1,6	0,08
11		3	2	8	70	87	9	91	2,2	0,006	1,2	-
12		3	3	130	125	255	51	49	19,4	0,077	2,3	0,25
13		15	1	8	25	33	25	75	2,7	0,007	1,8	-
14		15	2	3	30	33	9	91	11,5	0,071	1,2	-
15		15	3	48	59	107	45	65	15,6	0,048	2,1	0,16
16		25	1	7	20	27	26	74	3,9	0,012	1,8	-
17		25	2	2	20	22	9	91	4,3	0,014	1,2	-
18		25	3	18	51	69		74	2,5	0,014	1,8	

Оксид кадмия относится к веществам первого класса опасности, оксиды меди – второй класс опасности. Так, за счет пониженного суммарного содержания токсичного кадмия можно добиться снижения класса токсичности с первого до второго. Для расчета класса опасности полученного материала с кадмий- и медьсодержащими фазами можно использовать расчетную формулу:

$$K_i = \frac{\lg(DL_{50})_i}{(S + 0,1F + C\vartheta)_i} \quad (4)$$

где  $\lg(DL_{50})_i$  – логарифм средней смертельной дозы химического ингредиента при попадании в желудок;

$$LD_{50} (\text{Cd}) = 72 \text{ мг/кг}$$

$$LD_{50} (\text{Cu}) = 470 \text{ мг/кг}$$

$S$  – коэффициент, отражающий растворимость химического ингредиента в воде;

$$S (\text{Cd}) = 0$$

$$S (\text{Cu}) = 0$$

$F$  – коэффициент летучести химического ингредиента;

$$F (\text{Cd}) \cong 0,1$$

$$F (\text{Cu}) \cong 0,1$$

$C\vartheta$  - содержание данного компонента в общей массе.

Суммарный индекс токсичности смеси компонентов определяется согласно формуле:

$$K_{\Sigma} = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n K_i \quad (5)$$

где  $n$  – число компонентов в смеси.

Величину  $K_i$  округляют до первого знака после запятой.

Таким образом, регулирование параметров процесса электрохимического синтеза, позволяет сформировать порошки с заданными характеристиками и достичь экологической чистоты дисперсного материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами за счет понижения суммарного содержания токсичного кадмия.

Образец 12 (состав 50 % Cd и 50 % Cu), полученный электрохимическим синтезом на переменном токе в растворе хлорида натрия 3 % мас. и плотности тока 3 А/см<sup>2</sup> обладает наилучшими характеристиками (высокая скорость окисления, развитая удельная поверхность, наличие преобладающего объема мезопор, низкая токсичность и низкое удельное сопротивление) среди исследуемых образцов.

На рисунке 8 представлен электронно-микроскопический снимок (состав 50 % Cd и 50 % Cu), полученный электрохимическим синтезом на переменном токе в растворе хлорида натрия 3 % мас. и плотности тока 3 А/см<sup>2</sup> (образец 12) отмытого от электролита и высушенного при 110 °С.

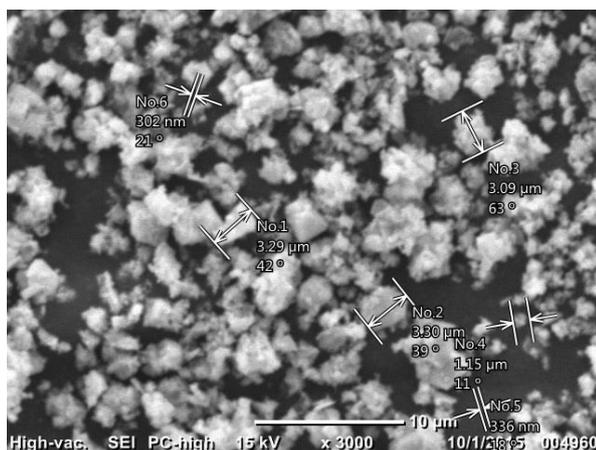


Рисунок 8 – Электронно-микроскопический снимок образца 12 отмытого от электролита и высушенного при 110 °С

Высушенные продукты синтеза состоят из частиц с размером 302 нм–3,29 мкм. Элементный анализ, проведенный посредством спектроскопии, позволил идентифицировать фазовый состав продукта (таблица 6).

Таблица 6 – Фазовый состав элементов структуры продукта неравновесного электрохимического совместного окисления кадмия и меди

Способ определения содержания элементов	Содержание элемента, % ат.		
	O	Cd	Cu
Микрорентгеноспектральный анализ	43,68	28,72	27,59
Расчет без учета углерода и водорода	42,81	28,02	29,16

Из приведенных данных в таблице 6, можно сделать вывод о том, что расчетные данные фазового состава образца 12 (состав 50 % Cd и 50 % Cu), полученного электрохимическим синтезом на переменном токе в растворе хлорида натрия 3 % мас. и плотности тока 3 А/см<sup>2</sup> подтверждаются микрорентгеноспектральным анализом.

Контактные системы Ag-CdO содержат, как правило, 10–15 % мас. CdO с мелкодисперсной структурой с размером включений 0,1–10 мкм, в то время, как материал с кадмий- и медьсодержащими фазами, полученного при совместном электрохимическом окислении на переменном токе позволяет получить нанодисперсный материал с частицами в 3 раза меньше (302 нм–3,29 мкм), что улучшает свойства: твердость и удельный электрический износ контактов из материала 85Ag-15CdO.

Таким образом, образец 12 (состав 50 % Cd и 50 % Cu), полученный электрохимическим синтезом на переменном токе в растворе хлорида натрия 3% мас. и плотности тока 3 А/см<sup>2</sup> обладает хорошими характеристикам (высокая скорость окисления, развитая удельная поверхность, наличие преобладающего объема мезопор, низкая токсичность и низкое удельное сопротивление) и может быть рекомендован в качестве оксидных добавок в электрические контакты на основе серебра и быть эффективной и экологически более безопасной заменой традиционной добавке – оксиду кадмия.

**В пятой главе** представлена методика расчета параметров процесса и аппарата совместного электрохимического окисления металлических кадмия и меди на переменном токе.

Производительность аппарата электрохимического синтеза металлических меди и кадмия, в общем случае, будет складываться из двух составляющих: производительности по оксиду меди ( $P_{CuO}$ , кг/ч) и производительности по оксиду кадмия ( $P_{CdO}$ , кг/ч):

$$P = P_{CuO} + P_{CdO} \quad (6)$$

На основании полученных в данной работе кинетических закономерностей, были выявлены параметры процесса, при которых скорость окисления кадмия и меди достигает максимума. Производительность по индивидуальным оксидам металлов можно выразить через скорость окисления металла, определенную экспериментально, следующим образом:

$$P_{CdO} = C_{Cd} \cdot q_{Cd} \cdot S_{Cd} \quad (7) \quad P_{CuO} = C_{Cu} \cdot q_{Cu} \cdot S_{Cu} \quad (8)$$

где  $C_{Cd}$ ,  $C_{Cu}$  – коэффициенты, учитывающие переход металлических меди и кадмия в оксид, соответственно ( $C_{Cu}=1,25$ ;  $C_{Cd}=1,14$ );  $q_{Cu}$ ,  $q_{Cd}$  – скорости электрохимического окисления меди и кадмия соответственно, определенные экспериментально, кг/ ( $m^2 \cdot ч$ );  $S_{Cu}$ ,  $S_{Cd}$  – рабочая поверхность медного и кадмиевого электрода соответственно,  $m^2$ .

Общая рабочая поверхность электродов, необходимая для обеспечения заданной производительности, будет равна:

$$S_{об} = S_{Cu} + S_{Cd} \quad (9)$$

где  $S_{об}$  – общая рабочая поверхность медных и кадмиевых электродов,  $m^2$ ;  $S_{Cd}$ ,  $S_{Cu}$  – рабочая поверхность одного кадмиевого или медного электрода,  $m^2$ .

Общая рабочая поверхность электродов не имеет принципиального значения для определения токовой нагрузки на электролизер ( $I_{об}$ ), поскольку последняя может быть задана по величине либо плотности тока на медных электродах, либо плотности тока на кадмиевых электродах:

$$I_{об} = i_{Cu} \cdot S_{Cu_i} = i_{Cd} \cdot S_{Cd_i} \quad (10)$$

где  $i_{Cu_i}$ ,  $i_{Cd_i}$  – плотность тока на медном или кадмиевом электроде соответственно,  $A/m^2$ .

Определяющую роль в поддержании стабильного стационарного режима электролиза играет постоянство концентрации раствора электролита в растворе. В процессе окисления металлических кадмия и меди расходуется вода, что приводит к увеличению концентрации раствора электролита при электролизе.

Общий расход воды можно рассчитать по выражению:

$$G_{об}^{H_2O} = G_{Cu}^{H_2O} + G_{Cd}^{H_2O} \quad (11)$$

где  $G_{Cu}^{H_2O}$  и  $G_{Cd}^{H_2O}$  количество воды, расходуемое на образование гидратированных фаз.

Согласно результатам рентгенофазовых исследований (глава 4), при любых условиях проведения процесса электролиза из кадмия образуется гидроксид кадмия II. Следовательно, коэффициент  $C_{Cd}^*$ , рассчитанный на основании баланса по уравнениям, равен 0,32 мас. доли.

При электролизе медных электродов РФА фиксирует следующие фазы: CuO, Cu<sub>2</sub>O, Cu(OH)<sub>2</sub>, и вода расходуется на их образование в соответствии с уравнениями реакций. Следовательно, коэффициент  $C_{Cu}^*$  носит сложный характер и зависит от массовых долей, образующихся при электролизе медьсодержащих фаз:

$$C_{Cu}^* = NC_{Cu(OH)_2} + MC_{Cu_2O} + PC_{CuO} \quad (12)$$

где  $N$ ,  $M$ ,  $P$  – массовые доли соответствующих фаз в составе медьсодержащей части продукта. Рассчитанные на основании уравнений коэффициенты равны:

$$C_{Cu(OH)_2} = 0,56; C_{Cu_2O} = 0,14; C_{CuO} = 0,28.$$

Таким образом, для поддержания постоянной концентрации электролита необходимо в электролизер добавлять воду в количестве, рассчитанном по уравнению:

$$G_{об}^{H_2O} = C_{Cu}^* \frac{\Pi_{Cu}}{C_{Cu}} + C_{Cd}^* \frac{\Pi_{Cd}}{C_{Cd}} \quad (13)$$

При проведении процесса электрохимического синтеза кадмия и меди в экспериментальных условиях установлено, что количество выделяемого «джоулева» тепла превышает суммарные затраты на нагрев всех материальных потоков. Это обуславливает необходимость отвода избыточного количества тепла из установки ( $W_{изб}$ ), которое можно определить по уравнению:

$$W_{изб} = 0,95W_m - t_{онм} (Ac_p^{эл} + Bc_p^{H_2} + Dc_p^{H_2O} + F) - Ac_p^{эл} t_n^{эл} - Dc_p^{H_2O} t_n^{H_2O},$$

$$\text{где } A = \Pi \cdot \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (14)$$

$\varepsilon$  – доля дисперсионной среды (раствора электролита) в составе суспензии, определяется экспериментально.

$$B = \Pi_{Cd} + \Pi_{Cu} (N_{Cu(OH)_2} + 2M_{Cu_2O} + P_{CuO}) \quad (10) \quad D = G_{об}^{H_2O} = C_{Cu}^* \frac{\Pi_{Cu}}{C_{Cu}} + C_{Cd}^* \frac{\Pi_{Cd}}{C_{Cd}}$$

(15)

$$F = \Pi_{Cd} c_p^{Cd(OH)_2} + \Pi_{Cu} (N_{Cu(OH)_2} c_p^{Cu(OH)_2} + M_{Cu_2O} c_p^{Cu_2O} + P_{CuO} c_p^{CuO}) + G^{эл} c_p^{эл} \quad (16)$$

$c_p$  – удельные теплоемкости продуктов электролиза, Дж/(кг·К).

Необходимый расход охлаждающей воды  $G^{ох}$  определится из уравнения:

$$G^{xl} = \frac{0,95W_t - t_{onm} (Ac_p^{эл} + Bc_p^{H_2} + Dc_p^{H_2O} + F) - Ac_p^{эл}t_n - Dc_p^{H_2O}t_n}{c_p^{H_2O}(t_k - t_n)}$$

(17)

$W_t$  – энергия, выделяющаяся в виде «джоулева» тепла, Вт;  $t_n$  и  $t_k$  – начальная и конечная температуры охлаждающей воды, соответственно, °С.

На основе проведенных расчетов с учётом технологических особенностей процесса предложена аппаратурно-технологическая схема получения дисперсного материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами (рисунок 9).

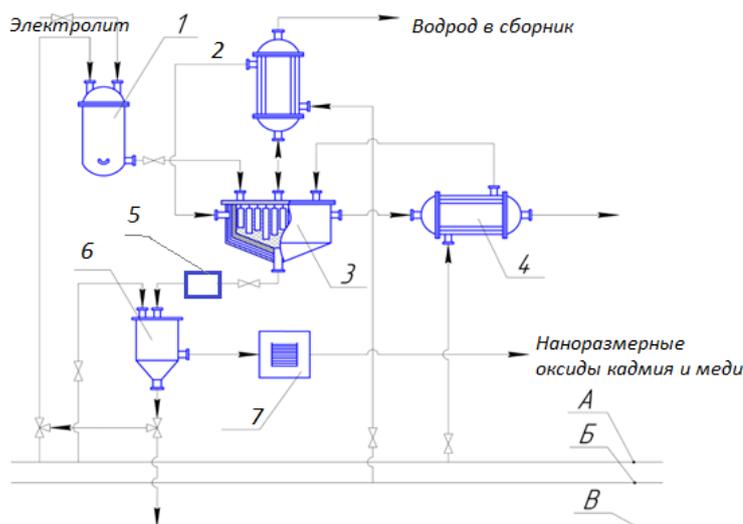


Рисунок 9 – Аппаратурно-технологическая схема электрохимического получения наноразмерных оксидов кадмия и меди совместным электрохимическим окислением с использованием переменного тока *A* – вода дистиллированная; *B* – вода техническая; *B* – технологические стоки.

1 – аппарат для подготовки раствора электролита; 2 – конденсатор; 3 – электролизер; 4 – подогреватель воды; 5 – смеситель; 6 – нутч-фильтр; 7 – сушильно-прокалочная печь.

Аппаратурно-технологическая схема включает в себя аппарат для подготовки раствора электролита, электролизёр для материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами, фильтровальный аппарат, сушильную камеру. Достоинством данной схемы является то, что она легко вписывается в уже существующие производства.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые изучен процесс получения высокодисперсного наноразмерного кадмий- и медьсодержащего оксидного материала, полученного путем одновременного электроокисления кадмия и меди переменным током промышленной частоты (50 Гц).

2. Выбраны рабочие параметры получения наноразмерного кадмий- и медьсодержащего материала. В качестве электролита рекомендовано использовать раствор  $NH_4Cl$  с концентрацией 3 % мас. Рекомендуемая плотность тока 1–3 А/см<sup>2</sup>. Варьирование плотности переменного тока

позволяет получать различные по составу наноразмерные кадмий- и медьсодержащие материалы.

3. Изучена кинетика электрохимического процесса совместного электроокисления кадмия и меди. Установлено, что электродный процесс контролируется диффузией электролита через пористую оксидную пленку. Кажущаяся энергия активации составляет 8–25 кДж/моль.

4. Определена удельная поверхность наноразмерных кадмий- и медьсодержащих материалов. Наибольшие значения удельной поверхности приходятся на образцы, полученные при электролизе в растворах хлоридов натрия и аммония с концентрацией 3 % и 15 % мас. при плотности тока 3 А/см<sup>2</sup> (19,4 и 15,6 м<sup>2</sup>/г в растворах NaCl и 16,5, и 14,2 м<sup>2</sup>/г для NH<sub>4</sub>Cl соответственно). Для формирования развитой пористой структуры материала целесообразно проводить электрохимическое окисление кадмия и меди на переменном токе в области малых концентраций электролита и предельных плотностях тока (3 А/см<sup>2</sup>).

5. Показано, что при проведении термообработки при температурах 250–500 °С наноразмерные кадмий- и медьсодержащие материалы укрупняются. Наибольшая удельная поверхность полученных материалов после термообработки составляет 2,5 м<sup>2</sup>/г.

6. Образец (состав 50 % Cd и 50 % Cu), полученный электрохимическим синтезом на переменном токе в растворе хлорида натрия 3 % мас. и плотности тока 3 А/см<sup>2</sup> обладает хорошими характеристиками (высокая скорость окисления, развитая удельная поверхность, наличие преобладающего объема мезопор, низкая токсичность и низкое удельное сопротивление) и может быть рекомендован в качестве оксидных добавок в электрические контакты на основе серебра вместо чистого оксида кадмия.

7. Предложена аппаратурно-технологическая схема получения оксидов кадмия и меди на переменном токе промышленной частоты (50 Гц) и разработана методика расчёта основных параметров технологического процесса, учитывающая изменение концентрации электролита при электролизе.

## **ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

### **В рецензируемых научных журналах, входящих в список ВАК:**

1. Долинина А. С., Коробочкин В. В., Усольцева. Пористая структура продуктов совместного электрохимического окисления меди и алюминия под действием переменного тока // Перспективные материалы. – 2016 – № 3. – С. 59–69.
2. Долинина А. С., Коробочкин В. В., Усольцева Н. В., Балмашнов М. А., Горлушко Д. А. Исследования фазового состава продуктов электрохимического окисления кадмия и меди в растворах хлорида аммония // Перспективные материалы. – 2014 – Вып. 5. – С. 77–80.
3. Долинина А.С., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А., Пугачева С.Е., Коробочкин В.В. Закономерности процесса совместного электрохимического окисления на переменном токе металлических меди и кадмия // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2014 – Т. 57 – №. 11. – С. 41–43.
4. Долинина А. С., Коробочкин В. В., Усольцева, Балмашнов М. А., Горлушко Д. А. Карбонизация продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия

// Известия Томского политехнического университета / Томский политехнический университет (ТПУ). – 2014 – Т. 324, № 3. С. 118–126.

**В зарубежных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science:**

5. Korobochkin, V.V., Potgieter, J.H., Usoltseva, N.V., **Dolinina, A.S.**, An, V.V. Thermal preparation and characterization of nanodispersed copper-containing powders produced by non-equilibrium electrochemical oxidation of metals // *Solid State Sciences*. – 2020 – Vol. 108. (Q2).
6. **Dolinina A.S.**, Korobochkin V.V., Usoltseva N.V., Frolova I.V., Popov M.V., Kozik V.V. The porous structure characterization of products of non-equilibrium electrochemical oxidation of copper and cadmium // *Key Engineering Materials*. – 2017 – Vol. 743. – p. 292–296.
7. **Dolinina A.S.**, Korobochkin V.V., Usoltseva N.V., Sudarev E.A., Skobelkina A.V., Popov M. V. Textural characteristics of products obtained by electrochemical oxidation of copper and cadmium using alternating current // *Key Engineering Materials*. – 2016 – Vol. 712. – p. 112–116.
8. **Dolinina A.S.**, Korobochkin V.V., Usoltseva N.V. Infrared Spectra Investigation of CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Precursors produced by electrochemical oxidation of copper and aluminum using alternating current // *Key Engineering Materials Scientific Journal*. – 2016 – Vol. 712. – p. 65–70.
9. **Dolinina A.S.**, Korobochkin V.V., Usoltseva N.V., Pugacheva S.E., Popov M.V. The porous structure of copper – cadmium oxide system prepared by AC Electrochemical synthesis // *Procedia Chemistry*. – 2015 – Vol. 15. – p. 143–147.
10. **Dolinina A.S.**, Usoltseva N.V., Korobochkin V.V., Balmashnov M.A. // Solution transformation of the products of AC electrochemical metal oxidation // *Procedia Chemistry*. – 2015 – Vol. 15. – p. 84–89.
11. **Dolinina A.S.**, Korobochkin V.V., Balmashnov M.A., Usoltseva N.V., Botyanova I.V. Joint Destruction of Cadmium and Copper at Alternating Current Electrolysis in Sodium Hydroxide Solution // *Procedia Chemistry*. – 2014 – Vol. 10. – p. 369–372.
12. **Dolinina A.S.**, Korobochkin V.V., Usoltseva N.V., Балмашнов М. А. AC Electrochemical copper and aluminum oxidation in sodium acetate solutions // *Procedia Chemistry*. – 2014 – Vol. 10. p. 314–319.
13. **Dolinina A.S.**, Korobochkin V.V., Usoltseva N.V., Балмашнов М. А. Characterization of copper and aluminum AC electrochemical oxidation products // *Procedia Chemistry*. – 2014 – Vol. 10 p. 320–325.

**Публикации в прочих научных изданиях:**

14. **Dolinina A.S.**, Usoltseva, N.V., Frolova I.V. // International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016), 16–23 September, 2016 Saint-Petersburg, Russia: proceeding: – 2016 – Vol. 1. – P. 455–458.
15. **Долинина (Авхимович) А. С.**, Коробочкин В. В., Усольцева Н. В., Попова Е. В. Пористая структура продуктов неравновесного электрохимического окисления медь-кадмиевой системы // *Высокие технологии в современной науке и технике: сборник трудов V Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, Томск, 5-7 Декабря 2016*. – Томск: STT, 2016 – С. 328–329.
16. **Долинина А. С.**, Бикбаева (Скобелкина) А. В., Пугачева С. Е., Влияние концентрации и плотности тока на скорость электрохимического окисления кадмия в растворах хлорида натрия // *Проблемы геологии и освоения недр: труды XIX Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 70-летию юбилею Победы советского народа над фашистской Германией, Томск, 6–10 Апреля 2015*. – Томск: Изд-во ТПУ, 2015 – Т. 2 – С. 283–284.
17. **Долинина А.С.**, Скобелкина А.В., Пугачева С.Е. Дисперсность и пористая структура продуктов электрохимического окисления кадмия и меди на переменном токе // *Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения*

- профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 25–29 Мая 2015. - Томск: ТПУ, 2015 – Т. 1 – С. 77–78.
18. **Долинина А.С.**, Устюгов А.М. Пористая структура продуктов электрохимического окисления на переменном токе меди и кадмия // Проблемы геологии и освоения недр: труды XIX Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 70-летию юбилею Победы советского народа над фашистской Германией, Томск, 6–10 Апреля 2015. – Томск: Изд-во ТПУ, 2015 – Т. 2 – С. 256–258.
19. **Долинина А. С.**, Ботянова (Хлебникова) И. В., Исследование кинетики процесса электрохимического окисления кадмия на переменном токе в растворе хлорид аммония // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVIII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 115-летию со дня рождения академика Академии наук СССР, профессора К.И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения члена-корреспондента Академии наук СССР, профессора Ф.Н. Шахова, Томск, 7–11 Апреля 2014. – Томск: Изд-во ТПУ, 2014 – Т. 2 – С. 251–252.
20. **Долинина А.С.** Закономерности процесса электрохимического окисления на переменном токе металлических меди и кадмия // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XV Международной научно–практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 26–29 Мая 2014. – Томск: ТПУ, 2014 – Т. 1 – С. 41–43.
21. **Долинина А.С.**, Коробочкин В.В. Закономерности электрохимического синтеза нанодисперсных оксидов кадмия и меди в растворах хлоридов // Новината за напреднали наука: материалы за 9-а Международная научна практична конференция, София, 17–25 Мая 2013. – София (Болгария): "Бял ГРАД-БГ" ООД, 2013 – Т. 51 – С. 53–55.
22. **Долинина А.С.**, Балмашнов М.А. Влияние параметров процесса на скорость электрохимического окисления кадмия и меди в растворах хлоридов на переменном токе // Актуальные вопросы науки и образования: тезисы докладов Всероссийской молодёжной научно-практической конференции, г. Уфа, 25–27 Апреля 2013. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2013 – С. 287.
23. **Долинина А. С.**, Усольцева Н. В., Балмашнов М. А., Пугачева С. Е., Скобелкина А. В., Ботянова (Хлебникова) И. В. Закономерности процесса электрохимического окисления на переменном токе металлических меди и кадмия // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XV Международной научно- практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 26–29 Мая 2014. – Томск: ТПУ, 2014 – Т. 1 – С. 41–43.
24. **Долинина А. С.** Кинетика электрохимического окисления кадмия и меди в растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NaCl}$  // Проблемы геологии и освоения недр: труды XVII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 150-летию со дня рождения академика В.А. Обручева и 130-летию академика М. А. Усова, основателей Сибирской горно–геологической школы, Томск, 1-6 Апреля 2013. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013 – Т. 2 – С. 167–169.
25. **Долинина А.С.**, Коробочкин В.В. Закономерности процесса электрохимического окисления кадмия и меди в растворах хлорида аммония // Наука и образование XXI века: сборник статей Международной научно-практической конференции в 5 ч., г. Уфа, 31 Мая 2013. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2013 – Т. 4 – С. 6–8.
26. **Долинина А.С.**, Пугачева С.Е., Исследование фазового состава оксидов кадмия и меди методом рентгенофазового анализа // ФИЗИКОХИМИЯ – 2013: тезисы докладов VIII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН, Москва, 11–13 Ноября 2013. – Москва: Академиздатцентр "Наука" РАН, 2013 – С. 115–116.