

ОТЗЫВ

введенного члена диссертационного Совета на диссертацию Долининой Алеси Сергеевны на тему: **«Получение наноразмерных оксидов кадмия и меди в аппаратах на переменном токе промышленной частоты»**, представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Актуальность работы.

Работа Долининой А.С. посвящена изучению процесса получения высокодисперсного наноразмерного кадмий- и медьсодержащего оксидного материала, полученного путем одновременного электроокисления кадмия и меди переменным током промышленной частоты (50 Гц) и разработка аппаратного обеспечения для получения дисперсных материалов с наноразмерными фазами. Интерес к получению материалов на основе оксидов металлов, в связи с их широким использованием в научных разработках и нанотехнологиях, постоянно растет. В настоящее время, более 50 % всех производимых нанопорошков в мире, являются материалами на основе оксидов металлов. Электрохимический способ позволяет отказаться от применения химических окислителей и восстановителей, сократить или исключить образование отходов минеральных солей, что снижает негативное воздействие на окружающую среду.

В отличие от традиционных способов получения оксидов металлов, электрохимический синтез на переменном токе дает возможность получения чистых веществ в процессе электролиза, а не в результате очистки исходных реагентов, с высокоразвитой поверхностью (на постоянном токе невозможно получение порошков оксидов металлов размером частиц до 500 нм). Варьирование условий проведения процесса электролиза позволяет изменять состав и свойства продуктов.

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.

В работе Долининой А.С. показано, что такие исследования позволяют получить высокодисперсный материал с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами,

который можно использовать в материалах разрывных электрических контактов низковольтной коммутационной аппаратуры на средние токи.

На основании обзора литературы сформулированы цель и задачи настоящей работы.

Целью работы было изучить физико-химические закономерности процесса совместного электрохимического окисления кадмия и меди с использованием переменного тока и разработать аппаратное обеспечение для получения дисперсных материалов с наноразмерными фазами.

Степень обоснованности научных положений.

В литературном обзоре (глава 1) диссертации рассмотрены взгляды на существующие способы получения оксидов кадмия и меди. Проведена оценка возможности получения нанодисперсных оксидов металлов электрохимическим способом на переменном токе промышленной частоты. Рассмотрены основные области применения материалов на основе оксидов кадмия или меди.

Литературный обзор написан грамотно, отражает рассматриваемые в работе подходы, читать его интересно. *Однако исследования, которые приведены, относятся к более ранним работам, а хотелось бы автор рассмотрел более современные взгляды на данную проблему. Основная литература датируется 2000 годами и ранее.*

В настоящее время, в ряде работ отечественных и зарубежных ученых, наблюдается закономерность: скорость растворения определяется природой металла, электрохимическими свойствами среды, а при использовании переменного тока скорость окисления металлов, в целом, увеличивается. Имеющиеся в литературе данные указывают на то, что процесс можно проводить с использованием переменного тока промышленной частоты (50 Гц).

Поэтому исследования в этой области являются **научно обоснованными**.

Как отмечается в диссертации Долининой А.С. для того, чтобы решить разработать аппаратное обеспечение для получения дисперсных материалов с наноразмерными фазами, необходимо изучить процесс получения высокодисперсного наноразмерного кадмий- и медьсодержащего оксидного материала

В главе 2 диссертации описаны исследования по характеристикам исходных и вспомогательных веществ, используемых для получения дисперсных материалов с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами.

В третьей главе установлены параметры электрохимического синтеза на переменном токе оксидов кадмия и меди, полученные при определении скорости процесса с учетом варьирования состава и концентрации электролита, плотности тока и температуры

электролиза. Показано, что интенсифицирующим процессом электролиза является плотность переменного тока. Исследован процесс совместного окисления металлических кадмия и меди при электролизе на переменном токе, в растворах NH_4Cl и NaCl , который контролируется диффузией. Процесс электрохимического окисления кадмия и меди, с использованием переменного тока, регулируется диффузией ионов через оксидный барьерный слой.

В четвертой главе представлены результаты исследования фазового состава и пористой структуры продуктов, полученных с помощью электрохимического синтеза на переменном токе: площадь удельной поверхности – $S_{\text{уд}}$, суммарный объем пор – V , распределение пор по размерам; влияния термообработки на изменение параметров пористой структуры материалов с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами.

В пятой главе представлена методика расчета параметров процесса и аппарата совместного электрохимического окисления металлических кадмия и меди на переменном токе. Методика позволяет определить основные размеры аппарата, материальные и энергетические затраты на производство заданного количества дисперсных материалов с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами и рассчитать тепловой баланс установки в непрерывном и периодическом режимах работы. Проведено технико-экономическое обоснование технологии получения кадмий- и медьсодержащих материалов и оценена себестоимость 1 кг дисперсного материала, полученного совместным электрохимическим окислением кадмия и меди на переменном токе.

Научная новизна диссертационной работы. Диссертационная работа Долининой Алеси Сергеевны является интересным научным исследованием. Она систематизирует известные данные и показывает новые перспективы в изучении химических процессов, фазообразование и модифицирование в системах с участием наноразмерных дискретных и плёночных структур.

Новыми научными данными в работе являются следующие.

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.

3. Установлено, что при совместном электрохимическом окислении кадмия и меди с использованием переменного тока образуется материал с кадмий- и медьсодержащими фазами с условным диаметром 6 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 °C 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.

Практическая значимость диссертационной работы:

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

2. Разработана аппаратурно-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.

Личный вклад автора состоит в постановке целей и задач диссертационной работы, анализе значительного списка литературы – 188 источников, 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.

Рассмотрев материалы диссертационной работы можно сделать вывод о том, что методы исследования выбраны корректно, в соответствии с поставленными задачами.

Экспериментальные исследования продуктов электрохимического окисления кадмия и меди на переменном токе выполнены с использованием современных методов, на метрологически обеспеченном оборудовании, что соответствует требованиям к экспериментальным данным и свидетельствует об их достаточном научном уровне. Полученные результаты статистически обработаны. Выводы изложены последовательно,

логично и являются научно обоснованными. Достоверность полученных экспериментальных данных и научная обоснованность выводов не вызывают сомнений.

Содержание диссертации отвечает формуле специальности 05.17.02 –Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов, в части получения промежуточных соединений необходимой степени чистоты, гранулометрического состава и т.п. для производства металла или изделий.

По материалам 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.

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

Недостатки (упущения) диссертации.

1. Чем отличается электролиз на переменном токе от электролиза на постоянном токе?
2. При окислении металлических кадмия и меди образуются оксиды этих металлов.
Какие еще продукты образуются при окислении металлов на переменном токе?
3. В работе представлена методика инженерного расчета производительности аппарата. Имеет ли этот расчет патентную ценность?
4. Выделяющийся в процессе электролиза водород осложняет технологический процесс или нет?
5. В таблице 4.6 на стр.111 при увеличении плотности тока в 12 образце резко увеличивается скорость окисления. Данный факт в тексте не объяснен.

Приведенные замечания не носят принципиального характера и не уменьшают научную и практическую ценность диссертационной работы. По объему, актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Долининой Алеси Сергеевны на тему: **«Получение наноразмерных оксидов кадмия и меди в аппаратах на переменном токе промышленной частоты»** полностью соответствует критериям п.8, п.9, п. 10 «Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете» (Приказ № 93/од от 06.12.2018), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор - Долинина Алеся Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 –Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Дополнительный член диссертационного совета ДС.ТПУ.21

доктор химических наук, профессор отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,

Слепченко Галина Борисовна

29.11.2021

«ЗАВЕРЯЮ»

Ученый секретарь Национального
исследовательского Томского
политехнического университета



Кулинич Е.А.

Сведения:

Полное наименование организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Юридический адрес: город Томск, проспект Ленина, дом 30.

Телефон: 8 (3822) 606317

Эл. адрес: microlab @ tpu.ru

Должность: профессор ОХИ ИШПР

Ф.И.О.: Слепченко Галина Борисовна