

ОТЗЫВ

дополнительного члена диссертационного совета совета ДС.ТПУ.21 на диссертационную работу 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»

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.

Вместе с тем, существует тенденция сокращения использования кадмия в связи с его высокой токсичностью. Особое внимание уделяется технологиям получения функциональных кадмий содержащих материалов для обеспечения гигиенической и экологической безопасности при их производстве. Таким образом, вопросы, связанные со снижением уровня токсической опасности изделий и материалов, содержащих кадмий, является весьма актуальными.

Целью данной работы является 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. Поставленные для достижения указанной цели задачи автор решает последовательно и обосновано.

Диссертация изложена на 180 страницах, состоит из введения, пяти глав, основных выводов, включает 50 рисунков, 24 таблицы и 188 литературных ссылок.

Автором выполнен большой объем экспериментальных исследований на высоком научном и методическом уровне. Стиль изложения материала лаконичный и ясный для восприятия. Результаты работы хорошо обоснованы, являются актуальными, обладают практической ценностью и научной новизной. Положения, вынесенные автором на защиту, в целом, не вызывают возражений. Достоверность экспериментальных данных по получению мелкодисперсных фаз оксидов и гидроксидов кадмия и меди не вызывает сомнений.

Стиль изложения материала лаконичный и ясный для восприятия. Автореферат диссертации соответствует представленной работе и в достаточной мере отражает ее содержание. Публикации отражают основное содержание работы и выполнены в авторитетных научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, индексируемых в SCOPUS и/или Web of Science. Результаты работы доложены на международных и российских конференциях.

Вместе с тем, по работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Содержание работы позволяет судить об объемности проведенного исследования. Однако заключение отсутствует, нет количественных характеристик для защищаемых положений.
2. С чем связан ограниченный перечень используемых электролитов? Данные по сравнению скоростей окисления металлов в NaCl и NH₄Cl могут указывать на ключевую роль ионов аммония, а не хлора, как это предполагается в работе.
3. При проведении процесса окисления кадмия и меди вполне вероятно образование побочных продуктов таких как кислород и хлор особенно при больших плотностях тока. В работе не приведены данные по исследованию состава образующихся газов. Оценивался ли риск образования взрывоопасной смеси в аппарате?
4. При исследовании кинетики протекания процессов используется средняя скорость образования продуктов. Однако в нескольких местах диссертации отмечается, что процесс протекает в нестационарных условиях. Оценивалась ли изменение скорости протекания процесса от времени его проведения, ведь если будет изменяться скорость процесса (особенно соотношение скоростей для кадмия и меди) для разной глубины протекания процесса, то это не позволит в должной мере им управлять.
5. Максимальная скорость процесса наблюдалась при минимальной исследованной концентрации электролита. Однако не приведены данные при меньших их концентрациях. Может ли случиться так, что еще более низкие концентрации электролитов будут более оптимальными?
6. В работе обнаружен эффект увеличения скорости окисления кадмия и меди при их совместном электролизе. К сожалению, этот вопрос не обсуждается и не выдвигается гипотез, позволяющих объяснить данных эффект.
7. При описании предполагаемого механизма описания процессов электрохимического окисления кадмия (рис. 3.9) в адсорбционном слое и растворе предполагается существование (CdO_{z/2} · nH₂O) и [CdO(H₂O)_n]^{z+}(aq.). С чем связана необходимость введения переменной *z*?
8. На стр. 76 указано, что «При электролизе воды в катодный полупериод реакция (3.2) приводит к образованию гидроксид-ионов». Однако уравнение (3.2) описывает анодный процесс электролиза воды. Наверное автор имел в виду реакцию $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + \text{OH}^-$. При чем выделение водорода в работе обсуждается, но не приводится ни одной реакции в предполагаемом механизме процесса, приводящем к его выделению.
9. При обсуждении результатов исследования кажущейся энергии активации процессов указывается что «наблюдается узкий интервал значений кажущейся энергии активации (8–24,8 кДж/моль)». Изменение энергии в три раза для окисления меди является значительным, по сравнению с существенно меньшим интервалом для окисления кадмия (4,3–12,5 кДж/моль). Что указывает на отличие в механизмах окисления кадмия и меди и косвенно подтверждает выдвигаемые автором предположения.
10. В конце 5 главы автор отмечает, что: «Полученные данные показывают, что наиболее точно кинетические кривые электроокисления кадмия и меди

описываются уравнением «сокращающейся сферы» Грея – Веддингтона, когда частица реагирующего вещества, теряя массу, уменьшается в размере.». К сожалению, полученный результат не обсуждается в работе. Не противоречит ли это рассматриваемому механизму процессов?

11. В названии работы указано, что работа посвящена получению «наноразмерных оксидов кадмия и меди», однако в главе 4 (рис. 4.19–4.24) не приведены количественные характеристики размеров синтезируемых частиц. Только на рис. 4.27 сделаны оценки размеров различных элементов одной из полученных структур. Из этого рисунка видно, что синтезируемые частицы скорее относятся к микроразмерному диапазону, чем наноразмерному (1–100 нм), в отличие от мезопор, которые, действительно, имеют наноразмерность.
12. В разделах 4.1 и 4.2 изучается фазовый состав, дисперсность и пористость полученных продуктов электролиза. По полученным данным это: оксиды меди и гидроксиды кадмия и меди. Однако во введении указывается, что наиболее перспективным целевым продуктом является оксид кадмия (для электрических контактов). Каким автору видится окончательный продукт его технологии?
13. Остается не ясным с какой целью проводился расчет энтропии смешения в разделе 4.4.
14. Автор использует устаревшие нормативные документы для ПДК соединений кадмия и меди. В настоящий момент действует СанПиН 1.2.3685-21 «ГИГИЕНИЧЕСКИЕ НОРМАТИВЫ И ТРЕБОВАНИЯ К ОБЕСПЕЧЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ И (ИЛИ) БЕЗВРЕДНОСТИ ДЛЯ ЧЕЛОВЕКА ФАКТОРОВ СРЕДЫ ОБИТАНИЯ». Кстати, действующие нормативы на несколько порядков жестче, что только повышает актуальность работы.
15. Расчет класса опасности проведен по СанПиН 4286-87, который в части методических рекомендаций по определению класса токсичности промходов заменен на СП 2.1.7.1386-03. Кроме того, в используемой формуле допущена опечатка. Сами расчеты проведены не вполне верно. В частности, используется фактор летучести (принят в расчетах оксидов кадмия и меди как 0,1), который не следует учитывать для нелетучих веществ.
16. Вызывает сомнения расчет удельных затрат электроэнергии (табл. 5.1). В частности, вызывает сомнения приведенные значения выхода по току. Не приведены исходные данные для проведения расчета.
17. Имеются погрешности в оформлении диссертации.
 - Встречаются неудачные выражения и жаргонизмы: на стр. 7 «Опубликованные материалы содержат опытные данные отдельных видов металлов...»; стр. 11 «Результаты габаритных размеров электролизера», «... достаточным числом проб и образцов в сериях для обеспечения доверительной вероятности результатов испытаний, равной 0,95»; стр. 44 «... строение является результатом очень большой скорости зарождения центров кристаллизации и очень малой скорости роста кристаллов»; стр. 118 «экологическая чистота дисперсного материала».

- В работе используются не общепринятые обозначения, которые не рекомендованы для использования ИЮПАК: в некоторых химических реакциях используется « $\leftrightarrow$ », вместо рекомендованного « $\rightleftharpoons$ ».
- Не всегда верно приводятся размерности. Например, стр. 51 «кг/см²·ч» вместо «кг/(см²·ч)»; стр. 119 «Дж/моль» для энтропии смешения вместо «Дж/(моль К)»

Высказанные замечания носят дискуссионный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Таким образом, диссертационная работа Долининой Алеси Сергеевны по актуальности выбранного направления, новизне и достоверности полученных результатов отвечает требованиям пп. 8–10 «Порядку присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете» (в редакции приказа Томского политехнического университета No 66/од от 28.08.2019, а ее автор Долинина Алеся Сергеевна достойна присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов».

Согласен на обработку персональных данных.

Профессор ИШХБМТ ТПУ,
доктор химических наук

07.12.21



Романенко Сергей Владимирович

Подпись С.В. Романенко заверяю:

Ученый секретарь Томского
политехнического университета

Е.А. Кулинич

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

634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30.

Телефон: +7 (3822) 60-63-33.

E-mail: tpu@tpu.ru , svr@tpu.ru, zarubinag@tpu.ru