

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

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»

Диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
Доктор химических наук, профессор  
Колпакова Нина Александровна

Томск – 2021

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВВЕДЕНИЕ.....                                                                                                                                      | 5  |
| ГЛАВА 1. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ<br>МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ КАДМИЯ И МЕДИ.....                                                  | 13 |
| 1.1 Применение материалов на основе оксидов кадмия и меди .....                                                                                    | 13 |
| 1.2 Методы получения нанопорошков оксидов кадмия и меди .....                                                                                      | 23 |
| 1.3 Использование электролиза с применением переменного тока для<br>получения оксидов кадмия и меди .....                                          | 35 |
| 1.4 Постановка задач исследования .....                                                                                                            | 39 |
| ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ,<br>МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА<br>ПРОДУКТА.....                                | 41 |
| 2.1 Характеристика объектов исследования.....                                                                                                      | 41 |
| 2.2 Методика проведения экспериментов .....                                                                                                        | 47 |
| 2.3 Методы анализа продуктов электрохимического окисления кадмия и<br>меди на переменном токе .....                                                | 52 |
| ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ<br>ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ<br>МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАДМИЯ И МЕДИ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ..... | 54 |
| 3.1 Влияние состава и концентрации электролита на скорость электрохими-<br>ческого окисления кадмия и меди .....                                   | 54 |
| 3.2 Влияние температуры и плотности тока на выход продуктов окисления<br>кадмия и меди.....                                                        | 61 |
| 3.3 Особенности образования оксидных форм кадмия и меди при<br>электрохимическом синтезе на переменном токе .....                                  | 66 |
| 3.4 Определение лимитирующей стадии процесса электрохимического<br>окисления кадмия и меди .....                                                   | 79 |

|                                                                                                                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.5 Выводы по главе 3 .....                                                                                                                                                                    | 86  |
| ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ                                                                                                                                              |     |
| ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАДМИЯ И МЕДИ.....88                                                                                                                                                   |     |
| 4.1 Фазовый состав продуктов электрохимического окисления кадмия и меди на переменном токе .....                                                                                               | 89  |
| 4.2 Дисперсность и пористая структура продуктов электрохимического окисления кадмия и меди на переменном токе .....                                                                            | 102 |
| 4.3 Влияние термообработки на изменение параметров пористой структуры дисперсных материалов с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами.....                                             | 115 |
| 4.4 Экологический фактор, улучшающий безопасность производства оксидных материалов с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами, полученного на переменном токе промышленной частоты..... | 118 |
| 4.5 Применение дисперсного материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами в материалах разрывных электрических контактов низковольтной коммутационной аппаратуры.....             | 123 |
| 4.4 Выводы по главе 4.....                                                                                                                                                                     | 132 |
| ГЛАВА 5. МЕТОДИКА РАСЧЕТА ОСНОВНЫХ РАЗМЕРОВ АППАРАТА                                                                                                                                           |     |
| И ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА                                                                                                                                               |     |
| ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ КАДМИЙ- И                                                                                                                                               |     |
| МЕДЬСОДЕРЖАЩИМИ ФАЗАМИ.....                                                                                                                                                                    |     |
| 5.1 Определение габаритных размеров электролизера .....                                                                                                                                        | 138 |
| 5.2 Расчет энергетических затрат на процесс .....                                                                                                                                              | 143 |
| 5.3 Расчет расхода охлаждающей воды в рубашке электролизера .....                                                                                                                              | 148 |
| 5.4 Техничко-экономическое обоснование технологии получения кадмий- и медьсодержащих материалов .....                                                                                          | 152 |

|                         |   |     |
|-------------------------|---|-----|
| ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ .....   | 4 | 158 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ..... |   | 160 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ .....        |   | 182 |

## ВВЕДЕНИЕ

### **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 удастся 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 –  $0,1 \text{ мг/м}^3$ . 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-Zeypali (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 аппаратурно-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 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.

**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 (2013-2015 г.), Международной научно-практической конференции «Наука и образование XXI века» (г. Уфа, 2014 г.), на VIII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН (г. Москва, 2013 г.), 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, 2016 г.).

**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 в 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.

## **ГЛАВА 1. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ КАДМИЯ И МЕДИ**

### **1.1 Применение материалов на основе нанопорошков оксидов кадмия и меди**

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 [1–4]. Благодаря химическим свойствам оксидов кадмия и меди, их широко применяют в катализе, в гальванотехнике, электрохимии, лакокрасочной и легкой промышленности, в сельском хозяйстве [5–16].

Оксиды кадмия и меди, благодаря высоким термомеханическим свойствам и возможности регулирования текстурных, структурных, размерных характеристик, являются перспективными материалами для создания материалов разрывных электрических контактов низковольтной коммутационной аппаратуры на средние токи и эффективных каталитических систем.

Материалы на основе нанопорошков оксидов кадмия и меди находят применение в составе электрохимических сенсоров и биосенсоров, люминесцентных материалов и солнечных элементов [17–20].

**Оксиды кадмия** находят широкое применение во многих отраслях промышленности:

- в катализе - для катализаторов реакций дегидрогенизации и гидрогенизации;
- в области электрохимии, при производстве химических источников тока (в никель – кадмиевых и серебрено – кадмиевых аккумуляторах);
- применяется как компонент ювелирных и легкоплавких сплавов;

- используют для нанесения антикоррозионных покрытий деталей морских судов, в автомобильной промышленности;
- в лакокрасочной промышленности – в производстве стабилизаторов пластмасс и пигментов;
- в качестве добавки, в изготовлении шихты для получения специальных стекол.

**Оксиды меди (I)** используются в качестве:

- катализатора для улучшения процессов горения ракетного топлива и взрывчатых веществ;
- катализатора низкотемпературной конверсии монооксида углерода;
- катализатора синтеза метанола;
- катализатора для синтеза, гидрирования, окислительных процессов и прочих органических реакций;
- вспомогательного реагента в фотокаталитическом разложении органических соединений;
- добавки в краски для морских судов от биологического обрастания, а также увеличения срока службы краски;
- добавки для дезодорирования и дезинфицирования тканей;
- пигмента красок;
- аналитического реактива;
- добавки, снижающей горючесть и дымность ПВХ.

**Оксиды меди (II)** применяются как:

- катализаторы в ракетном топливе, что позволяет значительно увеличить скорость горения топлива, снизить коэффициент давления;
- сверхпроводящие, термоэлектрические, сенсорные материалы, в стекле, керамике и в других материалах;
- преобразователи солнечной энергии;
- магнитные запоминающие устройства;

- пигменты (синие и зеленые цвета), в производстве керамики, эмалей, глазурей, стекол;
- добавки в комбикорма животным.

**Сенсоры.** Поверхностная проводимость делает оксид меди (II) идеальным материалом для полупроводникового резистивного датчика газа, поэтому он используется для детектирования различных соединений таких, как угарный газ, синильная кислота и глюкоза. Так как свойства датчика связаны с химической реакцией, удельная поверхность является ключевым фактором для достижения высокой чувствительности. В результате увеличения удельной поверхности чувствительность нанопорошка оксида меди значительно возрастает. Предполагается, что форма частиц оксида также влияет на чувствительность. Например, сферические кристаллы часто имеют большую чувствительность, чем призматические [21].

В работе [22], была рассмотрена чувствительность оксида меди, приготовленного сольвотермическим методом, к монооксиду углерода, как функцию от морфологии и размера наночастиц. Результаты показали, что облакоподобные структуры с высокой удельной поверхностью имеют более быстрый отклик и повышенный предел обнаружения, чем другие структуры. Исследования [23] показали, что удельная поверхность наноструктур оксида меди (II) играет важную роль в чувствительности к синильной кислоте. В обоих сообщениях авторы показали, что чувствительность сенсоров зависит не только от поверхности, но и от структуры. Изменение в чувствительности различных наноструктур объясняется изменением реакционной способности различных плоскостей кристалла.

Другим важным применением оксида меди является детектирование глюкозы [24]. В традиционном методе обнаружение глюкозы основывается на использовании фермента глюкооксидазы. Этот фермент катализирует окисление глюкозы до глюконолактона и пероксида водорода. Уровень глюкозы определяется по электрохимическому отклику на выделившийся пероксид.

Основными недостатками традиционного способа являются высокая стоимость, неустойчивость фермента, сложная процедура иммобилизации фермента и помехи в биологических жидкостях при критических условиях процесса. Большинство данных ограничений разрешается при использовании наноструктур оксида меди в качестве оксидазы. Оксид меди будет действовать как катализатор превращения глюкозы в глюконолактон и, затем, в глюконовую кислоту.

Металлооксидный сенсор на основе нанопорошка оксида кадмия, может быть применен в составе стационарных и портативных газоаналитических приборов, используемых для определения паров диоксида азота, сероводорода и аммиака в воздухе. Однако, возможности сенсора ограничиваются его температурными режимами работы, а также процессами модификации поверхности газочувствительного слоя [25]. Несмотря на достоинства оксида кадмия, его основным недостатком является угроза, которую кадмий представляет для окружающей среды [26]. Замена токсичного оксида кадмия в составе электроконтактных материалов на двойные оксидные фазы, например, кадмий-медь, позволит снизить экологическую опасность электроконтактной продукции, не ухудшая ее характеристик.

**Суперконденсаторы и электроды для литий-ионных батарей.** Ионистор – один из видов суперконденсаторов – привлекает внимание множества исследователей как эффективный накопитель энергии с превосходными свойствами (высокая плотность энергоснабжения, отличная реверсивность, долгий цикл питания), которые необходимы для портативных устройств. Необходимость в накопителях с большой ёмкостью постоянно увеличивается, но ионисторы стали актуальными недавно. Среди оксидов переходных металлов, которые считаются лучшими материалами для электродов в ионисторах, оксиды кадмия и меди представляют собой достаточно перспективный материал, благодаря распространённости, экономичности и подходящих для конденсаторов свойств.

Было обнаружено [27], что морфология и размер частиц оксида меди (II) заметно сказывается на удельной ёмкости. Согласно авторам этой статьи, морфология структуры CuO может значительно повлиять на электрохимические свойства. Электрохимические свойства электрода из оксида меди можно улучшить развитием структуры. Разветвлённая структура оксида меди показала более высокую ёмкость, эффективность использования и диффузию электролита, чем наноленточная и перистая.

Наночастицы оксида меди (II) могут заменить графитовый анод в спектроанализаторе с возбуждением лазерно-индуцированным пробоем благодаря высокой теоретической ёмкости, повышенной безопасности, низкой стоимости и экологичности. Тем не менее, оксид меди имеет быстрое затухание потенциала, вызванное большими и неровными скачками во время процесса поглощения/высвобождения лития. Одним из возможных подходов для улучшения электрохимических характеристик наночастиц оксида меди является использование настроенных наноструктур, начиная от нульмерных наночастиц до многомерных узлов. В данных структурах не только литий с лёгкостью диффундирует, но и процессы, связанные с поглощением лития, приводят к лучшему электрохимическому эффекту. Ученые [28] успешно получили наностержни и наноленты на медной подложке. Уникальные наноструктурные свойства обеспечили отличные электрохимические характеристики с высокой ёмкостью и почти 100 % её сохранение после 100 рабочих циклов.

В последнее время был разработан композитный материал на основе оксида меди для увеличения ёмкости в спектроскопии [29], где удалось успешно применить оксидный нанокompозит, заменивший графит, в качестве анода для литий-ионных аккумуляторов.

В патенте [30], представлены электроды на основе оксидов кадмия, для высокоскоростных и высокоэнергетических устройств аккумуляирования электроэнергии.

**Фотокатализ и преобразование солнечной энергии.** Оксид кадмия, представляет собой широкозонный полупроводник n-типа, с оптической шириной запрещенной зоны от 2,3 до 2,7 эВ у  $\beta$ -CdO, поэтому, ожидаемо, что оксиды кадмия и меди найдут широкое применение в фотокатализе и преобразовании солнечной энергии.

Оксиды меди являются полупроводниками p-типа с шириной запрещенной зоны 2,0–2,2 эВ, в видимой области.

Группы исследователей сообщают, что оксид меди показывает очень низкую фотокаталитическую активность при видимом излучении. Добавление небольшого количества пероксида водорода может значительно увеличить активность. Было изучено разложение бромированного огнезащитного состава наночастицами оксида меди и найдено, что добавление пероксида водорода усиливает фотокаталитические свойства оксида меди [31]. Взаимодействие частиц оксида меди с  $\text{H}_2\text{O}_2$  вызывает электронный спиновый резонансный спектр аналогичный спектру иона  $\text{Cu}^{2+}$ . Это может свидетельствовать о выделении иона  $\text{Cu}^{2+}$  в раствор либо об изменении в электронной конфигурации наночастиц оксида меди в твёрдой фазе. Основываясь на данных эффектах, авторы полагают, что  $\text{H}_2\text{O}_2$  может играть роль в активации катализатора, не являясь окислителем. Примечательно, что свойства фотокатализатора также зависят от формы и размера наноструктуры CuO, что можно объяснить усилением влияния за счёт большой площади поверхности, а также анизотропией монокристалла CuO. Это означает, что для различных кристаллических решёток будет различная фотокаталитическая активность.

Оксиды кадмия и меди являются перспективными материалами для преобразования солнечной энергии, благодаря высокому коэффициенту поглощения с узкой запрещённой зоной в видимой области, а также благодаря высокой эффективности конверсии, хорошей электропроводности, простоте получения [31]. Оксид кадмия представляет собой широкозонный полупроводник n-типа, с оптической шириной запрещенной зоны от 2,3 до 2,7 эВ у  $\beta$ -CdO, поэтому,

ожидаемо, что оксиды кадмия и меди найдут широкое применение в фотока- тализе и преобразовании солнечной энергии.

Более прямым способом конверсии солнечной энергии в электричество является использование оксида кадмия и меди в качестве поглотителя в сол- нечном элементе. Эффективность солнечного элемента с оксидом меди намного ниже халькогенидной системы, но, из-за низкой стоимости, распро- странённости и простоте получения, достаточно нескольких процентов эффек- тивности для промышленного производства медь–оксидных солнечных бата- рей. В солнечных батареях используется в основном  $\text{Cu}_2\text{O}$ , который более эф- фективен.  $\text{CuO}$  используется реже, но проводятся исследования, которые по- казывают многообещающие результаты. Дальнейшая разработка солнечных элементов на оксиде меди (II) имеет большое будущее. В настоящее время, создана солнечная батарея [32] на основе оксида меди, где размер зерна со- ставляет – 3,4 нм. Известны исследования [33], где оксид меди приготовили сольвотермическим методом и создали на их основе солнечный элемент с эф- фективностью 0,863 %, что сопоставимо с другими исследованиями [34–36]. На сегодняшний день максимальная эффективность солнечной батареи на ос- нове оксида меди около 2 %, в то время как теоретический выход около 20 %, поэтому можно сделать вывод о перспективности направления.

Материалы на основе оксидов меди могут использоваться в качестве хо- рошей замены благородных металлов в катоде ячейки Гретцеля. Впервые дан- ный вопрос был представлен авторами [37] в 2005 году. Оптимальная эффек- тивность преобразования энергии составила 0,29 % для медь-оксидных нано- стержней и 1,23 % для платинового электрода при равных условиях. Лиу и др. [38], используя игольчатую наноструктуру оксидов меди высокой удельной поверхности, достигли эффективности 1,12 % для ячейки Гретцеля на основе диоксида титана. Данные результаты показывают, что наночастицы оксидов меди могут заменить платиновые электроды и достичь лучшей эффективности при оптимизации.

**Эффект автоэлектронной эмиссии.** После открытия автоэмиссии мониторы и телевизоры с ЭЛТ были вытеснены FED-дисплеями благодаря высокой яркости, хорошей цветопередаче, быстрому отклику и малому энергопотреблению. Среди различных наноматериалов, применяемых в автоэлектронной эмиссии, одномерная наноструктура кадмия и меди, становится перспективным полевым излучателем благодаря свойствам: низкому порогу включения поля, высокой плотности тока и низкой стоимости получения.

В работе [39] рассмотрены автоэмиссионные свойства отдельных наноиگل CuO с помощью локальной микроскопии. Авторы показали, что отдельная наноигла обладает хорошими свойствами автоэмиссии: низким порогом включения поля и высоким максимальным током. Сравнение свойств отдельных наноиگل и плёнки массива наноиگل показали, что экранирующий эффект играет важную роль в автоэлектронной эмиссии.

Авторы [40] приготовили плёнку из нанопроводов оксида меди простым методом прямого нагрева сыпучих медных пластин на воздухе. Полученный продукт имел высокую плотность, хорошую ориентированность и остроконечность кристаллов, что положительно влияет на эффект полевой эмиссии. Измерения показали, что нанопровода имеют низкий порог включения поля и высокую плотность тока при приложенном поле. Авторы также показали, что нанопровода оксидов меди, имеющие большое отношение длины к радиусу, могут улучшить локальное поле, что влияет на автоэмиссию.

В работе [41] приготовили различные наноструктуры оксидов меди методом осаждения. С помощью изменения концентрации окислителя авторы смогли отрегулировать структуру от наностержней до нанотрубок. Обнаружено, что концы наноструктур CuO имеют решающее значение для автоэлектронной эмиссии. Наностержни с игольчатыми наконечниками показали превосходные свойства (низкий порог включения поля и коэффициент усиления поля), сравнимые с другими структурами.

Помимо увеличения эффективности автоэмиссии, за счёт оптимизации соотношения длины к диаметру одномерной наноструктуры, другими методами был увеличен ток автоэлектронной эмиссии. В работе [42] обнаружили, что лазерное излучение может увеличить ток холодной эмиссии у матрицы нанопроводов оксидов меди. Было исследовано влияние интенсивности лазерного излучения, длины волны, тока эмиссии и вакуума на полевую эмиссию. Помимо этих факторов, вклад дополнительных возбуждённых электронов, которые повышают количество электронов в зоне проводимости оксида меди для туннельного эффекта, является решающим. Наблюдаемое повышение тока полевой эмиссии за счёт лазерного излучения связано с взаимодействием двух факторов: 1) лазерное излучение переводит электрон в возбуждённое состояние; 2) вызывает десорбцию кислорода с поверхности. В будущем могут быть разработаны вакуумные наноприборы с нанопроводами оксидов меди, основанные на холодной эмиссии, индуцируемой от света, такие, как фотодетекторы или коммутаторы.

**Антибактериальная активность и дезинфекция.** Веками люди использовали медь в качестве антибактериального средства. Наночастицы меди имеют более высокую антибактериальную активность. Достаточно малое количество наночастиц меди может обеззаразить сотни квадратных метров субстрата. Оксиды меди (II), используются для дезинфекции жидкостей, твёрдых веществ и человеческих тканей [43–47].

**Медицина.** В настоящее время, большая часть поливитаминных таблеток и диетических добавок содержат частицы кадмия и меди [48–52]. Кроме того, оксид кадмия присутствует в различных косметических и солнцезащитных кремах. Следовательно, оксид кадмия можно рассматривать как химическое вещество совместимое с жизнедеятельностью человека [53–55].

Наночастицы оксида кадмия обладают оптическими, химическими, фотоэлектрохимическими и электрическими свойствами, что делает их перспек-

тивными в борьбе с раковыми клетками. Было обнаружено [56–58], что большинство тяжелых металлов, таких как кадмий, могут устранить раковые клетки в низких концентрациях. Основной механизм влияния наночастиц оксида кадмия на раковые клетки происходит через повреждение ДНК и белка, а также через разрушение стенки клетки. Механизм действия наночастиц оксида кадмия похож на другие наночастицы, но его основная активация происходит через разрушение клеточной стенки. Эта особенность наночастиц оксида кадмия делают их очень востребованными в медицине в борьбе с раковыми заболеваниями. В результате таких уникальных характеристик, наночастицы оксида кадмия стали широко использовать в промышленных странах, что позволило открыть новые горизонты для исследования и в области профилактики рака. В связи с этим, на основе терапии оксидом кадмия, возникла новая ветвь нано-лечения.

В дополнение к кадмию, другие тяжелые металлы, такие как медь, благодаря своим оптическим, химическим, фотоэлектрохимическим и электрическим свойствам, также используется для лечения онкологических заболеваний. Таким образом, нанодисперсный материал с кадмий- и медьсодержащими фазами может быть использован в борьбе с раковыми заболеваниями [59–60].

Для задач создания новых конструкционных и функциональных материалов представляют интерес многокомпонентные системы оксидов кадмия и меди. Перспектива использования материалов с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами в качестве наноразмерного оксидного материала для сенсоров газов, а также в современной наноэлектронике, в медицине, становится актуальной. Каждый из компонентов этой системы будет иметь свое назначение, а эффективность материала будет, определяется степенью выполнения своей функции каждым из компонентов системы. При этом использование двойной оксидной системы позволит получить материал с равномерным распределением компонентов по матрице твердого тела, а наиболее сильное

взаимное влияние компонентов друг на друга будет проявляется в случае, когда компоненты системы образуются одновременно.

В настоящее время, оксиды кадмия и меди совместно применяются [61–68]:

- 1) в катализе, в качестве:
  - катализатора для окисления молекулярного азота;
  - катализатора для получения карбоновых кислот;
  - промотра катализатора, применяемого для получения алкенилацетатов;
  - катализатора пиролиза пропан – бутанового углеродного сырья в низшие олефины;
- 2) в лакокрасочной и стекольной промышленности, для производства:
  - пигментов и красок коричневой гаммы;
  - огнеупорной краски;
  - противокоррозионного пигмента;
- 3) в стекольной промышленности:
  - для производства стекла, для спаивания и герметизации микросборок и узлов в приборостроении.

## **1.2 Методы получения нанопорошков оксидов кадмия и меди**

Метод получения наноструктурных материалов играет важную роль в формировании структуры и свойств этих материалов. В зависимости от области применения материала, желательным набором свойств конечного продукта выбирают оптимальный метод получения наноматериалов. Такие характеристики получаемого продукта как гранулометрический состав, форма частиц, величина площади удельной поверхности, содержание примесей – могут изменяться в широком диапазоне в зависимости от способа получения. В зависимости от условий и способа получения нанопорошки могут иметь гексагональную, сферическую, хлопьевидную, дендрическую, игольчатую формы, аморфную или мелкокристаллическую структуру.

В зависимости от свойств порошков и области их применения получают частицы с заданными характеристиками. Перспективным направлением использования наночастиц оксидов металлов является технология изготовления микроэлектроники (оптоэлектроника, спинтроника) с помощью нанопорошков. Например, в оптоэлектронике и для люминофоров необходимым условием является получение частиц с высоким содержанием центров активации свечения (допантов) в сравнении с равновесным состоянием [69]. Для устройств энергонезависимой памяти необходимы наночастицы в аморфном состоянии [70]. В спинтронике применяют ферромагнитные материалы с высокой удельной намагниченностью, зависящие от концентрации дефектов в нанопорошках [71–72]. В каталитических системах нет строгого требования к слабой агломерации наночастиц.

Различные методы получения нанопорошков оксидов металлов подробно описаны в литературе [1, 2, 73–76]. Их можно условно классифицировать по типу процесса на физические и химические методы. Химические реакции играют большую роль при испарении в среде реакционных газов. В тоже время многие химические методы основаны на физических явлениях. При использовании физических методов, особенно конденсационных, управление размером, составом и формой наночастиц проще, но химические методы, как правило, более производительны [1].

В работах [75–79] подробно рассмотрены существующие методы получения нанопорошков оксидов кадмия и меди, их преимущества и недостатки.

**Способы получения оксидов меди.** *Осаждение* – данный метод состоит в растворении соли меди (хлорид, нитрат и др.) в воде (или другом растворителе) для осаждения оксо-гидроксидной формы с помощью основания. Данным методом сложно контролировать размер и однородность полученных оксидов. Однако, использование ПАВ, звукохимии и высокоплотных реактивов позволяет оптимизировать твёрдые морфологические характеристики [80]. Основная методика приготовления наноструктур оксида меди состоит из

следующих этапов: приготовление раствора, модификация продуктов добавками и ПАВ, термообработка, отмывка и сушка продукта. Ацетат меди используется в качестве прекурсора, гидроксид натрия в качестве стабилизатора.

Осаждением получают оксид меди с развитой удельной поверхностью, который может быть использован в качестве катализатора, применяемого для очистки газовых смесей от оксида углерода в системах коллективной и индивидуальной защиты органов дыхания от выбросов промышленных предприятий, для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания. Способ заключается в сливании растворов медного купороса и гидроксида натрия, и дальнейшей обработки осадка (промывка от сульфат-ионов, сушка, прокаливание) [81].

Существует ряд нововведений, которые улучшают качество оксидов меди:

- использование для отделения осадка электролиза для получения активного оксида меди, пригодного для создания высокоэффективного катализатора конверсии монооксида углерода [82];

- сливание растворов в мольном соотношении 1:2,2. Промывка осадка водой, затем десятипроцентным раствором аммиака, выдерживание осадка при температуре 100 °С в течение 5–6 часов, что позволяет получить оксид меди с повышенной удельной поверхностью ( $S_{уд}=130 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [83]. Взаимодействие растворов до остаточного содержания гидроксида натрия менее 1,5 % проводится для улучшения качеств катализатора [84].

Для получения оксида меди методом осаждения можно использовать медную соль N, N'-динитромочевина. Указанную соль меди подвергают непосредственному взаимодействию с органическим растворителем, в качестве которого используют диметилсульфоксид или диметилформамид. Полученный раствор нагревают при температуре 110–150 °С в течение 1–6 ч, а из образованной суспензии выделяют порошок оксида меди. Способ позволяет получить качественный целевой продукт высокой степени чистоты, однородности

и дисперсности при существенном повышении технологичности и экологичности процесса [85, 86].

Оксид меди (I) можно получить, восстанавливая ион  $\text{Cu}^{2+}$  глюкозой в присутствии щёлочи по реакции:



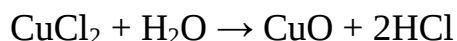
Сущность данного способа: сливают растворы медного купороса и глюкозы. Смесь фильтруют, следя за тем, чтобы фильтрат был абсолютно прозрачным. К фильтрату, нагретому до 32–35 °С (температура влияет на качество полученного оксида) приливают раствор NaOH. Через час осаждение  $\text{Cu}_2\text{O}$  заканчивается, осадок отделяют, промывают и сушат при температуре 40–75 °С [87].

Сжигание соответствующего аэрозоля в процессе пламенного распыления – многообещающий метод с универсальной техникой для быстрого и контролируемого синтеза наноструктурных материалов. Методика была основана на реакторах пламенных аэрозолей, которые широко использовались для получения порошков пигментного диоксида титана, пирогенного кремнезёма и оптических волокон. В последние десять лет знания и технология пиролиза аэрозолей были существенно разработаны. Основные нововведения в реакторной технике и химии прекурсоров позволили регулировать структуру слабо агломерированных порошков и тонких плёнок чистых или комбинированных оксидов, а также чистых металлов и сплавов.

Основные достоинства метода пиролиза аэрозолей в том, что он является простым и относительно экономически эффективным методом, с помощью которого можно получить плёнки любого состава. Он имеет низкие требования к качеству подложки. С другой стороны, с помощью пиролиза аэрозолей нельзя регулировать толщину плёнки и сложно подобрать подходящий прекурсор [88].

В статье [89] показана методика синтеза оксида меди с помощью пламенного распыления. Исходным материалом является 0,05–0,25 М раствор

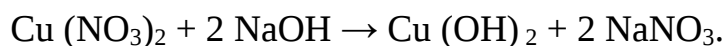
хлорида меди двухводного. Температура нанесения – 150–300 °С. Проводится пневматическое распыление над чистой нагретой стеклянной подложкой в естественном токе воздуха. Настройка оптимальных параметров показала, что для получения качественной поликристаллической плёнки продукта необходима температура подложки 200–225 °С, концентрация раствора 0,2 М, температура раствора более 150 °С и расход для распыления 1 мл/мин. Плёнка оксида меди (II) образуется распылением на разогретую поверхность по реакции:



**Золь-гель процесс** – применяется, в основном, для создания материалов (как правило, оксидов металлов) из химического раствора, который выступает исходным материалом для интегрированной сети (геля), отдельных частиц или сетчатых полимеров. Стандартные прекурсоры – алкоголяты и хлориды металлов, которые подвергаются гидролизу либо поликонденсации. Формирование оксидов металлов включает в себя соединение центров решётки с кислородом (Me-O-Me) или гидроксил-ионом (Me-OH-Me), вследствие этого в растворе образуются Me-O или Me-OH полимеры. Таким образом, золь развивается в двухфазную золь-гель систему, содержащую жидкую и твёрдую фазу, имеющую структуру от отдельных частиц до длинных полимерных сеток. Для удаления остатков жидкости (растворителя) необходима сушка, которая сопровождается значительной усадкой и уплотнением. Скорость удаления растворителя зависит от пористой структуры геля. Конечная микроструктура последнего компонента сильно зависит от изменений матрицы во время обработки фазы. После этого требуется термообработка или прокаливание, чтобы способствовать дальнейшей поликонденсации и улучшению механических свойств и структурной стабильности за счёт спекания, уплотнения и роста зёрен. Преимущество данной технологии перед традиционными в том, что уплотнение зачастую происходит при более низкой температуре. Золь-гель процесс более применим к тонкоплёночному осаждению благодаря простоте,

низкой температуре процесса, контролю стехиометрии и возможности создания гомогенных, химически однородных плёнок большой площади, которые могут обеспечить соединение с другими элементами цепи, и возможности нанесения покрытия на тонкую плёнку. Золь-гель метод может использоваться для создания чистых оксидов ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  и др.) для фотогальваники. Однако данный метод имеет ряд недостатков: сложность поддержания чистоты продукта, многоступенчатый процесс (снижение производительности), необходимость в термостойкой подложке и дорогостоящих реагентов [90].

Нанокристаллический оксид меди получают термическим разложением гидроксида меди. Гидроксид готовится смешением водного раствора 0,1 М нитрата меди трехводного и 0,5 М гидроксида натрия одноводного. Гидроксид натрия по каплям добавляют при постоянном перемешивании до pH равном 12. Химический процесс проходит по следующей реакции:



Получившийся сине-зелёный гель отмывается дистиллированной водой от нитрат-ионов. Гель высушивают при 100 °С в течение 10 часов. Гидроксид меди разлагается до оксида меди по реакции:  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ .

**Гидротермический синтез** – метод получения веществ с использованием закрытой системы химических и физических процессов, протекающих в водных растворах при температурах выше 100 °С и давлении выше одной атмосферы. Метод основан на свойстве воды растворять при высокой температуре (до 500 °С) и давлении (10–80 МПа, до 300 МПа) вещества, которые практически не растворяются при нормальных условиях (силикаты, оксиды, сульфиды). Основные параметры гидротермического синтеза, которые регулируют кинетику и свойства синтезируемых продуктов, начальное значение pH среды, давление в системе, время и температура процесса. Синтез осуществляется в автоклавах, которые представляют собой герметичные стальные цилиндры,

выдерживающие высокие давление и высокие температуры в течение продолжительного времени.

Для получения наночастиц обычно используют реакции высокотемпературного гидролиза в автоклаве либо гидротермическую обработку продуктов реакций при комнатной температуре. При этом используется резкое увеличение скорости кристаллизации многих аморфных фаз в гидротермических условиях.

Преимущества метода: возможность синтеза кристаллов веществ, нестабильных вблизи температуры плавления, а также крупных кристаллов высокого качества. Недостатками являются дороговизна оборудования и невозможность контроля роста кристаллов [91].

Гидротермический метод – простой и удобный способ получения наноструктур оксида меди (II). В статье [92] исходными веществами являются нитрат меди, нашатырный спирт, полиэтиленгликоль и гидроксид натрия. Для создания раствора использовалась дистиллированная вода. Сначала был приготовлен светло-синий раствор нитрата меди, в который добавлялся нашатырный спирт при постоянном перемешивании. Затем при перемешивании медленно приливают к раствору в течение 5 минут полиэтиленгликоль. Наконец, гидроксид натрия добавляют при энергичном перемешивании. Полученный раствор переносят в автоклав с тефлоновым покрытием и обрабатывают при 110 °С в течение 30 часов. Осадок собирают, отмывают дистиллированной водой с этанолом и высушивают.

Известно, что взаимодействие диэлектрических материалов, жидкостей или твердых веществ с микроволнами приводит к диэлектрическому нагреву. Электрические диполи, присутствующие в таких материалах, реагируют на приложенное электрическое поле. В жидкостях постоянная переориентация приводит к трению между молекулами, которые впоследствии нагреваются. Заявленные эффекты СВЧ облучения включают в себя тепловые и нетепловые

эффекты. В последние годы было зарегистрировано применение микроволнового излучения для получения наночастиц [93–95]. Применение СВЧ излучения быстро распространяется в материаловедении благодаря уникальным эффектам, таким как быстрое нагревание вещества в объёме и, как следствие, резкое повышение скорости реакции и др. По сравнению с обычными методами, микроволновый синтез имеет такие преимущества, как короткое время реакции, маленький размер частиц, небольшой разброс по размерам частиц и высокая чистота продукта.

Синтез наночастиц оксида меди в реакторах с микроволновым излучением показан в работе [96]. В стандартной процедуре 25 мл спиртового раствора 0,2 М ацетата меди смешивается с 25 мл спиртового раствора 0,01 М гидроксида натрия. Затем 0,5 г полиэтиленгликоля растворяется в исходном растворе. Смесь помещают в микроволновую систему на открытом воздухе на 10 минут. Заданный цикл микроволновой печи: 6 секунд работы, 24 секунды выключена; цикл повторён 20 раз. Затем появляется большое количество тёмно-коричневого осадка. После охлаждения до комнатной температуры осадок отмывается последовательно дистиллированной водой, чистым этанолом и чистым ацетоном и высушивается при комнатной температуре.

***Газофазное химическое осаждение (ГФХО)*** – метод получения твёрдых материалов, в основном, тонких плёнок. В ГФХО подложка нагревается до высокой температуры и испаряет прекурсор в газовую фазу. Прекурсоры реагируют или разлагаются на подложке до покрытия требуемым материалом. В значительной степени успех процесса зависит от условий в системе. Схемы ГФХО широко используются для различных процессов в полупроводниковой промышленности.

Данный метод имеет хорошую перенастраиваемость в производстве, широкий спектр материалов и огромную базу химических веществ-прекурсоров, которые были разработаны для ГФХО. Прекурсоры могут быть твердыми, жидкими или газообразными в условиях окружающей среды, но доставляются

в реактор в виде пара (из барботера или сублимированного материала, в случае необходимости).

Когда смесь газов реагентов доставляется в реакционную камеру, химические реакции между молекулами газа индуцируются подводом энергии (устойчивый нагрев, лазер и плазма). Хлориды являются популярными реагентами для образования оксидов из-за их низкой температуры испарения и низкой стоимости.

Нанопокрывание оксида меди было синтезировано с помощью изготовленного на заказ реактора ГФХО [97] при электронной чистоте кислорода, используя гексафторалкантетраметилэтилендиамин в качестве прекурсора. Температуры роста были зафиксированы на 350 и 550 °C, чтобы получить  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  нанопокрывания, соответственно. Поликристаллический глинозём был использован в качестве подложки и соответствующим образом очищен перед каждым осаждением, чтобы свести к минимуму наличие поверхностных примесей. Осаждение проводят при общем давлении 10 мбар и температуре нагрева прекурсора 70 °C, с общей скоростью потока кислорода 200 см<sup>3</sup>/мин (общая продолжительность – 2 часа). Газовые линии между испарителем прекурсора и реакционной камерой поддерживают при 120 °C в течение каждого осаждения, чтобы предотвратить нежелательные явления конденсации прекурсора. В конце каждого эксперимента образцы охлаждают до комнатной температуры в токе кислорода.

**Способы получения оксидов кадмия.** Для получения пленок оксида кадмия применяется *метод магнетронного распыления* кадмия в смеси с кислородом. Также ведутся работы по исследованию метода фототермического окисления [98]. Фототермическому окислению подвергали плоскости скола монокристаллов сульфида кадмия. Окисление проводили при температуре от 400 до 520 °C в присутствии воздуха при продолжительности процесса

от 60 до  $7,2 \cdot 10^3$  секунд, одновременно образец подвергался ультрафиолетовому излучению. При таком режиме на поверхности сульфида кадмия происходит образование пленки оксида кадмия.

Наночастицы оксидов кадмия могут быть получены с помощью химических методов, таких как соосаждение, золь – гель и гидротермальный синтез.

**Синтез наночастиц CdO с использованием поверхностно – активного вещества.** Сульфат кадмия, гидроксид натрия, графитовый порошок, уксусная кислота (99,955%), этанол (99,5%), соляная кислота, СТАВ была получена из сигмы, аскорбиновой кислоты и допамина. У полученного ацетатного буфера был отрегулирован pH 0,2M раствором  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .  $1 \cdot 10^{-5}$  М маточный раствор получали путем растворения в 0,1 М растворе хлорной кислоты. Исходный раствор  $1 \cdot 10^{-4}$  М получали путем растворения в бидистиллированной воде.

Этанол сушили с использованием молекулярных сит типа 3А, NaOH измельчали в поддонах до мелкого порошка под потоком сухого азота. В типичном эксперименте первый раствор, приготовленный с использованием 0,03M  $\text{CdSO}_4$ , 0,06M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 40 мг СТАВ в качестве поверхностно-активного вещества в 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды. Второй раствор готовили 0,09 М NaOH и 25 мл 70 % этанола в 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды. Затем первый раствор добавляли ко второму при перемешивании. Полученный осадок отфильтровывали с помощью фильтровальной бумаги Whatmann (сорт–41) и сушили при 80 °C в печи нагретым воздухом около 1 часа. Затем высушенный осадок помещали в кварцевый тигель и прокаливали при 400 °C в течение 4 часов. Полученный порошок промывали этанолом три – четыре раза для удаления примесей, присутствующих в частицах [99].

В патенте [100] представлен способ **получения оксида кадмия путем окисления кадмия кислородом воздуха**. Твердый кадмий подвергается плавлению и в виде плава через заслонку поступает в возгонную камеру. При этом

образуются пары кадмия, которые под собственным давлением выходят через воронку в окислительную камеру, где взаимодействуют с кислородом воздуха с образованием однородного высокодисперсного оксида кадмия.

В патенте [101] представлен способ *получения оксидов методом разложения кадмийорганических соединений*. Способ включает в себя несколько стадий. Раствор карбоната аммония охлаждают до температуры минус 25 – минус 30 °С. После охлаждения реакционную систему вакуумируют для уменьшения содержания кислорода и исключения неконтролируемого окисления. После первых двух стадий добавляют диалкилкадмий, затем реакционную смесь размораживают. При комнатной температуре в течение 2–2,5 часов происходит образование карбоната кадмия. Далее при температуре 750–800 °С полученную смесь прокаливают, в результате чего происходит образование оксида кадмия. Цель данного способа состоит не столько в получении оксида кадмия, сколько в обеспечении безопасной переработки изотопно – обогащенного соединения кадмия.

В качестве способа получения порошка оксида кадмия для производства кадмиевого электрода для аккумуляторов в патенте [102] было предложено *получение оксида путем электрохимического окисления кадмия пульсирующим током* однополупериодного выпрямления с амплитудной плотностью тока 1,04–4,0 А/см<sup>2</sup> промышленной частоты в 0,5–8,0 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроксида калия при температуре 25–35 °С, последующего отделения, отмывки, сушки и прокалики осадка оксида кадмия при 800–850 °С. При проведении опыта в растворе 2 моль/дм<sup>3</sup> гидроксида калия с кадмиевым рабочим электродом площадью 2 см<sup>2</sup>, в качестве вспомогательного электрода использовали кадмиевую пластину 10 см<sup>2</sup>, при плотности тока 1 А/см<sup>2</sup> и температуре электролита 25 °С, время эксперимента 1 час, скорость разрушения электрода составила 86,5 мг/см<sup>2</sup>·ч, а удельная поверхность продукта была равна 12,2 м<sup>2</sup>/г.

В работе [103] описана подготовка наночастиц CdO и CdS с помощью простой *термической обработки координационных полимеров*, а именно,

$[\text{Cd}(\text{DCA})_2(\text{MIM})_2] \cdot n$  и  $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{BIM})_2] \cdot n$  (где BIM и MIM являются бензи-мидазол и 1-метилимидазол, соответственно). Их полезность показана в качестве фотокатализаторов, краситель CI Reactive Yellow 84 (RY 84) (I). Краситель CI Reactive Yellow 84 (I) очень популярен и широко используется в хлопчатобумажной промышленности из-за его яркого оттенка, легкости нанесения и превосходных свойств мокрой прочности. Комплексы  $[\text{Cd}(\text{DCA})_2(\text{MIM})_2] \cdot n$  и  $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{BIM})_2] \cdot n$  были синтезированы и охарактеризованы по методике, описанной ранее. Конкретные размеры частиц CdO и CdS были получены из прекурсоров пиролиза следующим образом. Чистые синтезированные  $[\text{Cd}(\text{DCA})_2(\text{MIM})_2] \cdot n$  и  $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{BIM})_2] \cdot n$  комплексы были взяты отдельно в кварцевом тигле и прокалены на воздухе при температуре 650 °C в течение 2 ч, а для получения наноразмерных CdO и CdS соответственно в кварцевых тиглях после окисления. Все фотокаталитические эксперименты проводились в стеклянном реакторе емкостью 100 мл в тех же условиях под воздействием света.

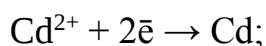
Пленка оксидов олово – кадмий имеет аморфную структуру и соотношение атомов олова к атомам кадмия между 1:1 и 3:1. Оксидная пленка олово кадмий имеет оптическую ширину запрещенной зоны от 2,7 эВ до 3 эВ. Способ получения этой оксидной пленки включает в себя введение прекурсоров олова и кадмия, а также кислорода в камеру осаждения низкого давления, имеющую температуру в пределах от 500 °C до 550 °C. В этих условиях аморфные оксиды олова и кадмия, могут быть нанесены на подложку, где оксидный материал олово-кадмий имеет соотношение атомов олова к атомам кадмия между 1:1 и 3:1. Прекурсоры могут быть смешаны неограниченно с газом – носителем (азотом) перед введением полученной смеси в камеру. Соответствующие прекурсоры включают тетраметилолово и диметилкадмий. В некоторых вариантах осуществления смесь прекурсоров может быть введена в соотношении от 0,5:1 до 5:1 тетраметилолова к диметилкадмия. При низком давлении и низкой температуре в технологии нанесения может быть использована

методика металлоорганического химического осаждения из паровой фазы низкого давления. Оксидный материал олово – кадмий может быть осажден на стеклянную подложку, в том числе, на силикатное, боросиликатное стекло, или алюмосиликатную подложку [104].

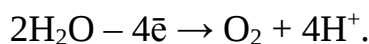
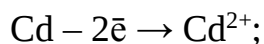
### 1.3 Использование электролиза с применением переменного тока для получения оксидов кадмия и меди

Согласно литературным данным [105], кадмий относится к электроотрицательным металлам, а медь – к электроположительным. Стандартный электродный потенциал  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$ :  $E_p^\circ = -0,402 \text{ В}$ .

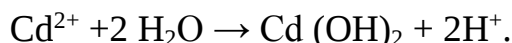
В водных растворах на катоде протекают реакции:



Перенапряжение выделения водорода на кадмии высокое, поэтому водорода в процессе электролиза выделяется немного. Если в качестве анода используется кадмий, то на аноде протекают реакции:



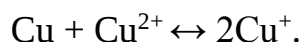
В результате этих процессов на аноде образуется  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  по реакции:



Стандартные электродные потенциалы для систем с медью:

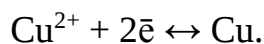
$$E_p^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,337 \text{ В}; E_p^\circ (\text{Cu}^+/\text{Cu}) = +0,521 \text{ В}; E_p^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = +0,153 \text{ В};$$

Между медью и ее ионами в растворе устанавливается равновесие:



Константа равновесия такого процесса мала ( $n \cdot 10^{-6}$ ). При таких значениях константы равновесия концентрация ионов одновалентной меди в растворе мала и составляет  $10^{-3}$  моль/л.

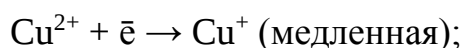
Поэтому основной электродной реакцией на катоде будет процесс:



Поскольку равновесный потенциал этой реакции лежит в области термодинамической устойчивости воды, то при катодной или анодной поляризации будут идти только реакции выделения меди или ее ионизация.

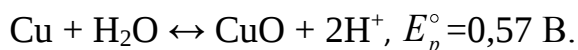
Реакции окисления-восстановления меди являются стадийными.

В катодном процессе первая стадия присоединения первого электрона протекает медленно, а вторая стадия быстро:



Поэтому одновалентная медь в растворе не накапливается.

В водных растворах электролитов на аноде могут протекать реакции образования оксидов меди:



Присутствие кислорода в растворе значительно снижает выход по току как для процессов электровосстановления кадмия и меди, так и процессов их электроокисления.

При электролизе не всегда удобно использовать только постоянный ток. Перерыв тока, наложение переменного тока на постоянный, реверсия тока дают возможность при постоянных условиях электролиза (концентрация, температура, состав электролита и электродов) регулировать скорость процесса и качество катодного осадка из-за снятия диффузионных ограничений.

Изменяя характер пульсаций, продолжительность периодов обращения тока во времени, можно создавать многие варианты режима электролиза и соответствующие этим режимам условия образования осадков по толщине слоя, крупности кристаллов, их структуре. Подобные режимы, в отличие от условий электролиза с постоянной плотностью тока, называют нестационарными. Они характеризуются непостоянством величины и направления тока во времени,

практически 100 % выходом по току и другими особенностями. Крупным недостатком таких процессов являются те тепловыделения, которые сопровождают процесс электролиза.

Обзор периодической литературы и патентный поиск позволяют говорить о том, что электрохимический синтез на переменном токе может стать одним из перспективных методов получения оксидов и гидроксидов металлов, оксидных систем [106], слоистых двойных гидроксидов [107], в виде покрытий или слоев.

Переменный ток – это электрический ток, который периодически меняет направление, в отличие от постоянного тока, который течет только в одном направлении. В отличие от постоянного тока, где поток электронов движется строго в одном направлении от «минуса» к «плюсу», поток электронов на переменном токе движется в хаотичном направлении и постоянно колеблется с определенной частотой (в 50 Гц), образуя синусоидальную волну, положительный полупериод которой соответствует положительному направлению тока и наоборот.

Среди большого количества способов получения оксидов металлов, особое внимание уделяется синтезу в нестационарных условиях (с использованием переменного тока, наложением переменного тока на постоянный, импульсный ток). Высокодисперсные материалы, полученные в таких условиях, обладают дефектной структурой и высоким запасом внутренней энергии, для которых характерна высокая реакционная способность как по отношению к фазовым превращениям, так и при использовании их в различных процессах.

Электрохимическое окисление металлов в нестационарных условиях, в отличие от процессов в стационарных условиях (постоянный ток), дает возможность получить более дешёвую продукцию, за счет отсутствия дорогостоящего и громоздкого оборудования для выпрямления тока.

Электролиз на переменном токе позволяет получить материалы на основе оксидов двух различных металлов (кадмия и меди) при одновременном

электрохимическом окислении. Это позволяет получить более чистые продукты, не загрязненные продуктами разрушения «инертными» электродами, а также упростить регенерацию и утилизацию электролитов, не содержащих соли металлов. Кроме того, продукты, полученные наложением переменного тока на постоянный, характеризуются развитой пористой поверхностью, большой площадью удельной поверхности, высокой термостойкостью.

Указанные возможности электрохимического способа не были в достаточной мере использованы для разработки электрохимических технологий синтеза оксидов металлов.

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 [108–115]. Имеющиеся в литературе данные указывают на то, что процесс можно проводить с использованием переменного тока промышленной частоты (50 Гц).

Кадмий и медь являются представителям одной группы периодической системы и относятся к d-элементам, при электрохимическом осаждении которых изменение плотности тока сопровождается незначительным изменением напряжения осаждения. В процессе электролиза происходит медленная пассивация поверхности металлов, но легко осуществляется электрохимическое окисление, с выпадением осадка в виде губки или порошка [116].

Процесс электролиза на переменном токе протекает в неравновесных условиях, что делает возможным протекание нескольких электродных реакций, в результате которых образуются различные оксиды металлов с большой площадью удельной поверхностью. Переменный ток меняет свое направление через определенные промежутки времени, создавая тем самым катодный и анодный периоды тока с частотой 50 Гц. Полярность электродов изменяется,

что приводит к восстановлению металла в катодный период тока и окислению металла в анодный период тока [117].

#### **1.4 Постановка задач исследований**

Из работ последних лет, рассмотренных в литературном обзоре, следует, что материалы на основе нанопорошков оксидов кадмия и меди находят применение в производстве катализаторов, композитных материалов, пигментов, сенсорных датчиков, люминофоров, медицине. Электрохимический синтез на переменном токе, в качестве способа получения материалов на основе оксидов металлов, имеет экологические, технологические и экономические преимущества, по сравнению с другими существующими способами.

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.

Вследствие устранения пассивации поверхности электродов и исключения оборудования для выпрямления тока при электролизе, сокращается расход электрической энергии на процесс.

Несмотря на ряд преимуществ электрохимического синтеза на переменном токе, способ не нашел широкого применения в промышленности и, в част-

ности, для производства оксидов металлов. Обусловлено это отсутствием литературных данных о комплексных исследованиях в кинетике и механизмах процессов, а также обобщения и обоснования полученных результатов.

**Цель работы:** изучение 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 совместного окисления с помощью электролиза на переменном токе.

2. Исследовать фазовый состав и параметры пористой структуры полученных материалов с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами.

3. Выбрать параметры электрохимического синтеза на переменном токе (состав и концентрация электролита, температура электролиза, плотность переменного тока) и оценить пористую структуру полученных продуктов (дисперсность, площадь удельной поверхности, суммарный объем пор).

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

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

## ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ

### 2.1 Характеристика объектов исследования

**Медь** – пластичный металл золотисто-розового цвета (розового цвета при отсутствии оксидной пленки), температура плавления 1083 °С, температура кипения 2600 °С.

Медь получила широкое применение в технике и промышленности благодаря ряду ценных свойств: высокие значения электро- и теплопроводности, теплоёмкости; высокая пластичность и способность подвергаться пластической деформации в холодном и нагретом состояниях; хорошая сопротивляемость коррозии и способность к образованию многих сплавов с широким диапазоном различных свойств

Более 50% добываемой меди применяется в электротехнической промышленности (чистая медь); примерно 30–40 % применяется в виде сплавов, которые имеют большое значение (латуни, бронзы, мельхиоры и др.).

В соединениях медь бывает двух степеней окисления: менее стабильную степень  $\text{Cu}^+$  и намного более стабильную  $\text{Cu}^{2+}$ , которая даёт соли синего и сине-зелёного цвета. В необычных условиях можно получить соединения со степенью окисления +3 и даже +5.

В химическом отношении медь является малоактивным металлом. Чистая пресная вода и сухой воздух практически не вызывают коррозии меди, но на воздухе, в присутствии углекислого газа, она покрывается плёнкой зелёного цвета (патиной), гидроокисным карбонатом меди  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . При нагреве на поверхности металла образуется чёрный налёт оксида меди  $\text{CuO}$ .

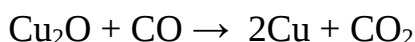
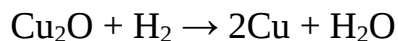
Медь обладает стойкостью к большинству кислот (кроме  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , которые являются более сильными окислителями), солей и щелочей.

Незначительное влияние на химическую стойкость меди оказывают сухие газы, ряд органических кислот, спирты и фенольные смолы. Хорошей коррозионной стойкостью обладает медь и в морской воде. При отсутствии других окислителей, на медь не действуют разбавленные серная и соляная кислоты. Но в присутствии кислорода воздуха медь растворяется в этих кислотах с образованием соответствующих солей (в серной кислоте – сульфат меди  $\text{CuSO}_4$ ; в соляной кислоте – хлорид меди  $\text{CuCl}_2$ ), в азотной кислоте медь растворяется, образуя нитрат  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

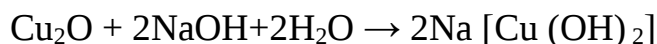
При взаимодействии её с уксусной кислотой образуется основной ацетат меди – ядовитая ярь-медянка. Медь плохо сопротивляется действию аммиака, аммиачных солей и щелочных цианистых соединений [118].

**Оксиды меди и их свойства.** В зависимости от степени окисления меди известно несколько ее оксидов, таких как:  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuO}_2$ .

При умеренном нагревании меди на воздухе поверхность ее покрывается оксидом меди  $\text{CuO}$ . Обычно образцы меди содержат сотые доли  $\text{Cu}_2\text{O}$ . При нагревании такого металла в атмосфере, содержащей водород и некоторые другие газы ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ), происходит восстановление  $\text{Cu}_2\text{O}$  до металла:

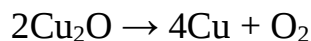
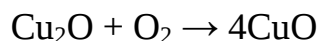


В воде оксид меди (I) (гемиоксид) почти не растворим и взаимодействует с гидроксидом калия или натрия по реакции:



Соединение  $\text{Cu}_2\text{O}$  представляет собой диамагнитные кубические кристаллы, цвет которых меняется то коричневого до красного, плавится при  $1229^\circ\text{C}$  (без разложения), плохо растворим в воде, растворяется в аммиаке или галогеноводородах с образованием координационных соединений. При нагревании оксид меди (I) легко восстанавливается до металла.

При  $1025^\circ\text{C}$   $\text{Cu}_2\text{O}$  превращается в  $\text{CuO}$ , а при температуре  $1800^\circ\text{C}$  диссоциирует:



Гемиоксид встречается в природе в виде минерала куприта, и он менее устойчив, чем оксид меди (II).

Оксид меди (II) – черные кристаллы с моноклинной решеткой, встречается в природе в виде минерала тенерита. Температура плавления тенерита 1447 °С (под давлением кислорода). Оксид меди (II) не растворяется в воде. При нагревании до 1100 °С оксид меди (II) разлагается:



CuO растворяется в концентрированных кислотах, при нагревании или в иодиде аммония. Оксид меди (II) проявляет окислительные свойства. В природе он встречается в окисленных зонах залежей медных руд и называется черной медью [119].

**Кадмий** – металл серебристо-белого цвета, с синеватым отливом. Цвет кадмия ближе к стали, чем к олову, с несколько желтоватым оттенком; на воздухе кадмий тускнеет, но сохраняет металлический блеск. Температура плавления кадмия составляет 320,92 °С. Кадмий устойчив по отношению к воздуху при обычной температуре. При действии влажного воздуха на поверхности металла образуется серовато-белая пленка, а при наличии кислотных окислов в воздухе – пленка из основных солей. Поверхностная пленка защищает металл от дальнейшей коррозии. Кадмий на воздухе, несмотря на образование поверхностной пленки, не теряет своего металлического блеска, а лишь несколько тускнеет. Хлор в сухом виде при обычной температуре не действует на кадмий. Кадмий пассивен в отношении обычного азота, но реагирует с активным азотом. При нагревании кадмия в смеси с селеном или серой в порошкообразном виде образуется селенид или сульфид кадмия.

В кислотах кадмий относительно легко растворяется, особенно в азотной кислоте. При растворении кадмия в азотной кислоте образуется нитрат

кадмия и аммиак в количествах, зависящих от концентрации кислоты; максимальное выделение аммиака наблюдается при действии на кадмий 27,5%-ной азотной кислоты. При растворении кадмия в серной кислоте при 160 °С образуется не водород, а сернистый газ.

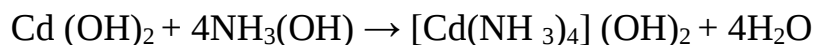
Кадмий растворяется в растворах иодидов. В насыщенном растворе азотнокислого аммония образуются нитриты кадмия и аммония без выделения газа [118].

**Оксиды, гидроксиды кадмия и их свойства.** Оксид кадмия (CdO) получают прокаливанием гидроксида либо карбоната кадмия. В зависимости от «термической истории» он может быть зеленовато-желтым, коричневым, красным или почти черным. Это частично обусловлено размером частиц, но в большей степени является результатом дефектов кристаллической решетки. Выше 900 °С оксид кадмия летуч, а при 1570 °С полностью возгоняется, обладает полупроводниковыми свойствами.

Оксид кадмия легко растворяется в кислотах и плохо в щелочах, легко восстанавливается водородом (при 900 °С), монооксидом углерода (выше 350 °С), углеродом (выше 500 °С).

Гидроксид кадмия представляет собой мелкокристаллическое вещество. Его мелкокристаллическое строение является результатом очень большой скорости зарождения центров кристаллизации и очень малой скорости роста кристаллов.

Щелочи осаждают из растворов солей кадмия мелкокристаллический студенистый белый осадок гидроксида, не растворимый в избытке реагента. Гидроксид кадмия хорошо растворяется в кислотах, аммиаке и в растворах цианидов щелочных металлов:



Осаждение из растворов  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  начинается при pH=8. В присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  гидроксид кадмия не выпадает вследствие образования тетрааммина  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4$ ; винная и лимонная кислоты также препятствуют ее осаждению.

Гидроксид кадмия относится к числу труднорастворимых соединений. Произведение растворимости для гидроксида кадмия разнятся от  $1 \cdot 10^{-14}$  до  $2,62 \cdot 10^{-15}$ . Если в растворе присутствуют ионы, образующие с кадмием комплексные соединения, то равновесие реакции  $\text{Cd}(\text{OH})_2 \rightarrow 4\text{OH}^- + \text{Cd}^{2+}$  смещается вправо, т.е. в сторону растворения осадка, например, при действии KCN на осадок  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  образуется комплексный анион  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ , в растворе которого концентрация иона  $\text{Cd}^{2+}$  значительно меньшая, чем в насыщенном растворе  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ . В последнем составляет  $1,3 \cdot 10^{-5}$ .

Кроме того, гидроксид кадмия переходит в раствор под действием цианидов щелочных элементов. Выше  $170^\circ\text{C}$  разлагается до оксида кадмия. Взаимодействие гидроксида кадмия с пероксидом водорода в водном растворе приводит к образованию пероксидов разнообразного состава [120].

В работе использовали медь марки М0 по ГОСТ 859-2001 [121] и кадмий марки Кд0 ГОСТ 1467-93 [122], составы которых представлены в таблицах 2.1 и 2.2, соответственно.

Таблица 2.1 – Химический состав меди марки М0 по ГОСТ 859-2001

| Cu, не менее | Примеси не более, % мас. |       |       |       |       |       |      |       |        |       |
|--------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|--------|-------|
|              | Fe                       | Ni    | S     | As    | Pb    | Zn    | O    | Sb    | Bi     | Sn    |
| 99,93        | 0,004                    | 0,002 | 0,003 | 0,001 | 0,003 | 0,003 | 0,04 | 0,002 | 0,0005 | 0,001 |

Таблица 2.2 – Химический состав кадмия марки Кд0 по ГОСТ 1467-93

| Cd, не менее | Примеси не более, % мас. |      |      |       |       |
|--------------|--------------------------|------|------|-------|-------|
|              | Zn                       | Pb   | Cu   | Fe    | Tl    |
| 99,96        | 0,004                    | 0,02 | 0,01 | 0,002 | 0,003 |

Выбранные металлы являются представителями одной группы периодической системы и относятся к *d*-элементам, однако имеют большое различие стандартных электродных потенциалов ( $E^\circ$ ) у кадмия ( $-0,402\text{ В}$ ) и ( $+0,521\text{ В}$ ) у

меди, характеризующие способность к окислительно–восстановительным взаимодействиям в водных растворах. Из электрохимического ряда напряжений металлов следует, что кадмий, являясь электроотрицательным металлом, обладает пониженной окислительной способностью, а электроположительная медь расположена правее от водорода и обладает повышенной окислительной способностью. Таким образом, при электрохимическом процессе на переменном токе кадмия основным катодным процессом будет образование водорода, а у меди в катодный полупериод тока на катоде будут восстанавливаться преимущественно ионы меди.

Учитывая химические свойства металлов, и то, что их оксидные соединения носят амфотерный характер, были экспериментально апробированы в качестве электролитов при варьировании концентрации в интервале 3–25 мас. %: гидроксид натрия ГОСТ 4328–77 [123]; хлорид аммония ГОСТ 2210–73 [124]; хлорид натрия ГОСТ 4233–77 [125] и ацетат натрия ГОСТ 199–78 [126]. В приложении А приведены составы хлорида натрия, хлорида аммония, ацетата натрия, гидроксида натрия согласно ГОСТ.

**Хлорид натрия  $\text{NaCl}$**  – натриевая соль соляной кислоты, хлористый натрий. Хлорид натрия известен в быту как поваренная соль. Чистый хлорид натрия имеет вид бесцветных кристаллов, но с различными примесями его цвет может принимать голубой, фиолетовый, розовый, жёлтый или серый оттенок. Хлорид натрия используется в пищевой промышленности. Его применяют как вкусовую добавку, а также для консервирования продуктов. В медицине используется как дезинтоксикационное средство, а также для растворения лекарственных препаратов. В коммунальном хозяйстве используется как антифриз при гололеде. Хлорид натрия нашел огромное применение в химической промышленности. Из него получают соду, хлор, соляную кислоту, гидроксид натрия, сульфат натрия и металлический натрий [127].

**Хлорид аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$**  – соль аммония, техническое название нашатырь. Представляет собой белое кристаллическое вещество без запаха. Нашел

широкое применение в азотных удобрениях, в качестве пищевой добавки E510, в гальванических элементах, как дымообразователь и в других отраслях [128].

**Гидроксид натрия NaOH** – широко используемое химическое соединение. Каустическая сода используется в фармацевтической, химической, пищевой промышленности, а также в косметической и текстильной. Едкий натр применяют при изготовлении синтетического фенола, глицерина, органических красителей, лекарственных препаратов.

**Ацетат натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$**  – натриевая соль уксусной кислоты, представляющая собой бесцветные прозрачные кристаллы, производится и применяется в промышленных масштабах.

Ацетат натрия используется в текстильном производстве, для нейтрализации отработанной серной кислоты в сточных водах. Также используется при дублении солями хрома (для протравливания), при производстве синтетических резин замедляет процесс вулканизации хлоропрена. Ацетат натрия известен как пищевая добавка E262 и применяется как консервант.

В растворе ацетат натрия и уксусная кислота могут применяться как буфер, для сохранения относительно постоянного pH. Это особенно полезно в биохимии в pH-зависимых реакциях [127].

## 2.2 Методика проведения экспериментов

Изучение кинетики процесса получения фазовых оксидов кадмия и меди электрохимическим синтезом на переменном токе проводились по методике [129]. Условия электролиза, выбранные на основании предварительных данных [130], поддерживались неизменными: температура 95 °C, плотность переменного тока 1–3 А/см<sup>2</sup>. Скорость окисления металлов ( $q$ ) определялась на основании убыли массы электродов за время электролиза 1–4 ч.

Особенностью электрохимического окисления в нестационарных условиях является то, что при наложении переменного тока на постоянный, полярность электродов меняется во времени с заданной частотой ( $50\text{Гц} = 50\text{ раз/секунду}$ ), следовательно, на одном и том же электроде протекают процессы окисления и восстановления.

Использование переменного тока для электрохимического синтеза создает уникальные условия для одновременного окисления двух электродов из различных металлов. Это дает ряд преимуществ по формированию фазового состава и улучшению эксплуатационных характеристик получаемых материалов.

Исследования влияния технологических параметров (состав и концентрация раствора, плотность тока, температура) на скорость окисления кадмия и меди проводились на экспериментальной лабораторной установке, схема которой представлена на рисунке 2.1.

В ходе экспериментов кадмиевые и медные электроды **4** с тщательно подготовленной поверхностью взвешивали на аналитических весах и помещались в герметичную ячейку **5** с раствором электролита и подключались к измерительно-управляющей цепи **1**. Азот, в качестве носителя газообразных продуктов к детектору хроматографа, подавался в ячейку под давлением и устанавливался стабильным расходом по пенному расходомеру **12** с помощью вентиля **7**. Для удаления влаги из газа на выходе из ячейки установлены конденсатор **8** и осушающая колонка с хлоридом кальция **9**. Вся газовая линия тщательно герметизировалась. Во время опыта ячейка термостатировалась в термостате **6** типа UTU-4, (температура поддерживалась с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ ) и контролировалась по показаниям вторичного прибора **2**.

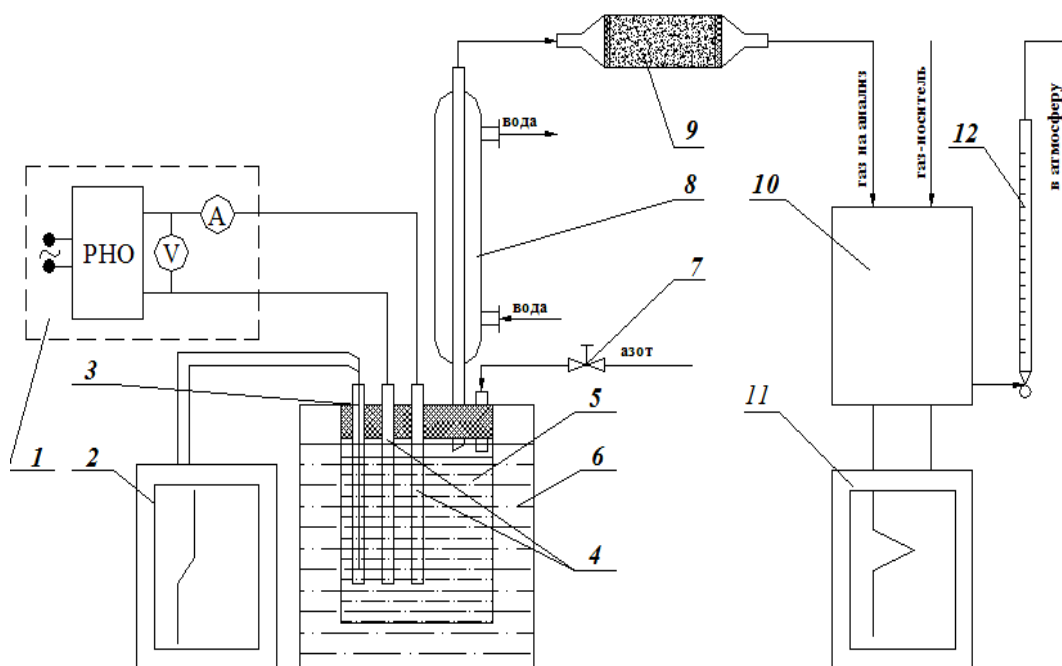


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки

1 – измерительно-управляющая цепь; 2 – прибор контроля и записи температуры;  
 3 – термопара; 4 – электроды; 5 – электрохимическая ячейка; 6 – термостат; 7 – вентиль;  
 8 – конденсатор; 9 – осушающая колонка; 10 – термостат колонок хроматографа;  
 11 – потенциометр; 12 – пенный расходомер

Эксперименты проводились следующим образом: перед началом опыта в герметичную ячейку с электродами подавался азот и устанавливался стабильный его расход по пенному расходомеру с помощью вентиля 7, включался термостат. После достижения заданной температуры и полного вытеснения воздуха из газовой линии азотом снималась контрольная хроматограмма газа с помощью детектора по теплопроводности хроматографа.

С помощью крана-дозатора осуществлялся ввод проб. После установления заданной плотности переменного тока на электродах, начинался отсчёт времени. Через равные его промежутки в течение всего опыта анализировались пробы газа из ячейки, и измерялся его расход. По полученным хроматограммам рассчитывалось содержание водорода в газе.

После завершения опыта отключалась измерительно-управляющая цепь, электроды вынимались из ячейки, поверхность их очищалась от остатков продуктов реакции по методике, описанной в [129]. Электроды высушивались и взвешивались.

Расчёт количества выделившегося водорода в  $i$ -й отрезок времени проводился по следующей формуле:

$$m_i^{H_2} = G_2 \cdot n_{H_2} \cdot \rho_{H_2}^t \cdot \tau_i, \quad 2.1$$

где  $m_i^{H_2}$  – масса выделившегося водорода за  $i$ -й отрезок времени, г;  $G_2$  – общий расход газа,  $\text{дм}^3/\text{с}$ ;  $n_{H_2}$  – относительное содержание водорода в газе;  $\rho_{H_2}^t$  – плотность водорода при температуре газа и атмосферном давлении,  $\text{г}/\text{дм}^3$ ;  $\tau_i$  – интервал времени, с.

Как показали ранее проведённые исследования [131], плотность водорода в большей мере зависит от изменения температуры, чем от атмосферного давления. Поэтому было принято решение часть газовой линии перед расходомером термостатировать с помощью блока хроматографа **10** и поддерживать постоянную температуру газа, равную  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . С учетом температурной поправки, плотность водорода в этих условиях будет постоянной и равной  $0,0811\text{ г}/\text{дм}^3$ . Эту величину и использовали в расчетах.

Интенсивность электродного процесса существенно зависит от плотности тока, а для надежной работы электродов (всего аппарата в целом) и получения продуктов нужного качества важным является равномерное распределение тока по поверхности электродов [131]. Для создания однородного распределения тока наиболее удобны электродные пары: плоскопараллельные, коаксиальные цилиндры и полусферы [132]. Однако, следует отдать предпочтение плоскопараллельной паре, так как плоские электроды просты в изготовлении, а самое главное то, что, выражая разрушение или окисление электрода через величину скорости, среднее ее значение всегда будет близко к вы-

численному на любом участке поверхности электродов, поскольку оба они работают при одинаковой плотности тока, чего в коаксиальной паре добиться невозможно. С практической точки зрения, при одинаковых энергетических затратах производительность электролизера с плоскими электродами по той же причине всегда будет выше. В процессе работы, использовались плоскопараллельные электроды с параллельной схемой подключения различных электродов в установке (рис.2.2).

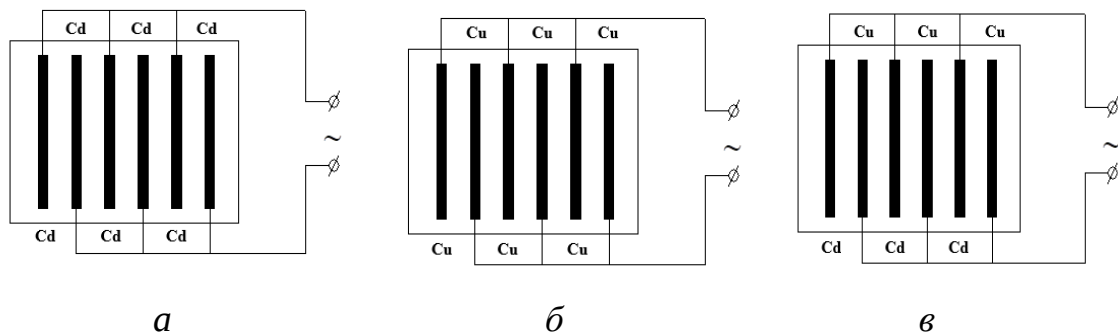


Рисунок 2.2 – Параллельная схема подключения электродов в установке:

*a* – при отдельном электрохимическом окислении кадмия;

*б* – при отдельном электрохимическом окислении меди;

*в* – при совместном электрохимическом окислении кадмия и меди.

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

$$q = \frac{M}{S \times t}, \quad (2.2)$$

где  $q$  – скорость окисления электрода,  $\text{кг}/\text{см}^2 \cdot \text{ч}$ ;

$M$  – потеря массы электрода,  $\text{кг}$ ;

$S$  – рабочая поверхность электрода,  $\text{см}^2$ ;

$t$  – время электролиза,  $\text{ч}$ .

Суммарная скорость окисления электродов:

$$\Delta q = q_{Cd} + q_{Cu} \quad (2.3)$$

где  $\Delta q$  – суммарная скорость окисления электродов,  $\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{ч}$ ;

$q_{Cd}$  – скорость окисления кадмиевого электрода,  $\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{ч}$ ;

$q_{Cu}$  – скорость окисления медного электрода,  $\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{ч}$ .

## 2.3 Методы анализа продуктов электрохимического окисления кадмия и меди на переменном токе

**Рентгенофазовый анализ.** Для определения фазового состава полученных образцов использовался метод рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ является методом качественного или количественного определения числа и соотношений кристаллических фаз в системах различной сложности.

Рентгенофазовый анализ (РФА) сухих продуктов электросинтеза проводили на дифрактометре ДРОН–3М с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения ( $I=20$  мА,  $U=20$  кВ), скорость съемки составляла  $2\theta/\text{мин}$ , область сканирования углов ( $2\theta$ ) ограничена интервалом  $20\text{--}70$  град. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли с помощью баз данных PDF2.

**Дифференциально – термический анализ.** Параметры процесса окисления при нагревании в атмосфере сухого воздуха определяли методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциально – термического анализа (ДТА) с использованием термоанализатора SDT Q 600. С использованием метода ДТА определяли изменение теплового потока в процессе фазовых переходов и тепловых эффектов химических реакций, теплоемкости. Навески образцов ( $m_0=5\text{--}30$  мг) в порошкообразном и компактном состоянии нагревали в диапазоне  $20\text{--}900$  °С при нагреве в атмосфере воздуха со скоростью  $10$  °С/мин. в открытых алундовых тиглях (90 мкл) при линейно увеличивающейся температуре печи, а также в условиях изотермического нагрева. Поток воздуха проходил через рабочую зону печи со скоростью  $v_{\text{возд}}=100$  мл/мин. Точность регистрации изменения массы образцов составляла  $1$  мкг, измерение температуры по ДТА проводили с точностью до  $0,001$  °С.

**Исследования поверхностных свойств** наноразмерных оксидов кадмия и меди проводились методом низкотемпературной адсорбции азота при  $77\text{K}$

на адсорбционной установке статического типа Quantachrome Nova 1000e. Перед исследованием образцы подвергались обработке в вакууме при температуре 120 °С в течение 12 часов для дегазации и удаления физически связанной воды. Измерение кривых адсорбции/десорбции азота проводились в диапазоне парциальных давлений от 0,005 до 0,995  $P/P_0$ . Полученные кривые обрабатывались по одно- и многоточечному методу БЭТ. Удельную поверхность пор, оставшихся после заполнения адсорбентом микропор и объем микропор, рассчитывали сравнительным  $t$ -методом Де Бура и Липпенса. Статистическую толщину адсорбционной пленки рассчитывали по уравнению Де Бура. Метод основан на сопоставлении приращений величин адсорбции на исследуемой изотерме адсорбции и стандартной изотерме адсорбции, полученной на хорошо охарактеризованных непористых материалах. В области полимолекулярной адсорбции после заполнения микропор и других специфических центров, эти приращения адсорбции пропорциональны поверхности вне зависимости от ее детальной химической природы [133, 134].

**Электронно – микроскопические исследования** проводились на микроскопе Analysis Station со сканирующей приставкой JED-2300 JEOL (Япония).

**Прокаливание образцов** продуктов электролиза меди и кадмия на переменном токе в среде воздуха осуществлялось в муфельной электропечи СНОЛ–1,6.2,5.1/10–ИЗМ.

### **ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАДМИЯ И МЕДИ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ**

Установить параметры электрохимического синтеза на переменном токе оксидов кадмия и меди позволяют зависимости, полученные при определении скорости процесса с учетом варьирования состава и концентрации электролита, плотности тока и температуры электролиза. От режимов проведения процесса будет зависеть фазовый состав продукта (соотношение кадмиевой и медной составляющих), а, следовательно, его эксплуатационные характеристики полученного продукта. Кинетические закономерности растворения металлов позволяют подобрать необходимую плотность и частоту тока, установить параметры проведения процесса получения порошков оксидов металлов с заданными физико-химическими свойствами: концентрацию электролитов, температуру проведения процесса электрохимического окисления и плотность тока.

#### **3.1 Влияние состава и концентрации электролита на скорость электрохимического окисления кадмия и меди**

Одними из определяющих параметров электрохимического окисления являются состав и концентрация электролита. Природа электролита является ключевым фактором при проведении электрохимического окисления металлов на переменном токе [129]. Для получения продуктов с заданными характеристикам, более эффективного протекания процесса электрохимического окисления электролит должен удовлетворять ряду требований:

- обладать высокой электропроводимостью;
- иметь в растворах электролитов кислородсодержащие соединения;

- иметь возможность формирования пористого слоя продуктов окисления на поверхности электродов;
- обладать нерастворимостью металлов и их оксидных форм в растворах электролитов;
- обладать простотой отмывки продуктов окисления от ионов электролитов;
- не содержать посторонних примесей.

Согласно результатам ранее проведенных исследований [130], требованиям, предъявляемым к электролитам для электрохимического окисления кадмия и меди, в наибольшей степени, удовлетворяют гидроксид натрия, хлорид натрия и хлорид аммония.

Для выбора оптимального электролита следует учитывать и такие показатели, как достижение максимальной производительности данного процесса при минимальных затратах мощности, стоимость и трудоемкость приготовления электролита.

Учитывая химические свойства металлов, были экспериментально апробированы в качестве электролитов растворы солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в различных концентрациях при температуре  $95\text{ }^\circ\text{C}$  и плотности тока  $2\text{ А/см}^2$  при отдельном электрохимическом окислении кадмия и меди. Результаты экспериментов по определению скорости процесса окисления кадмия и меди представлены в Таблице 3.1.

На основании данных, приведенных в таблице 3.1, можно сделать вывод о том, что скорость окисления кадмия при отдельном электрохимическом окислении на переменном токе максимальна в растворах хлорида аммония и возрастает с уменьшением концентрации от 25 % мас. до 3 % мас. в 2,5 раза. Максимальная скорость окисления кадмия наблюдается при минимальной концентрации хлорида аммония 3 % мас. и максимальной плотности тока  $3\text{ А/см}^2$ . Такая же закономерность наблюдается и для электроокисления меди в аналогичных условиях. Увеличение плотности тока приводит к росту скорости окисления

меди. Как видно из табл. 3.1, максимальные значения скорости окисления наблюдаются в растворах хлорида аммония при концентрации 3 % мас.

При окислении кадмия и меди в растворе 3 % масс. NaCl наблюдается одинаковая скорость окисления металлов при плотности переменного тока 2 А/см<sup>2</sup>.

Таблица 3.1 – Зависимость скорости раздельного окисления кадмия и меди при электролизе переменным током в различных электролитах

| Концентрация<br>электролита, %<br>мас. | Скорость окисления ·10 <sup>3</sup> , г/(см <sup>2</sup> ·ч) |     |      |    |                       |    | Плотность<br>тока, А/см <sup>2</sup> |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----|------|----|-----------------------|----|--------------------------------------|
|                                        | NH <sub>4</sub> Cl                                           |     | NaCl |    | CH <sub>3</sub> COONa |    |                                      |
|                                        | Cd                                                           | Cu  | Cd   | Cu | Cd                    | Cu |                                      |
| 3                                      | 83                                                           | 121 | 43   | -  | 47                    | 25 | 1                                    |
|                                        | 77                                                           | 60  | 93   | 93 | 63                    | 43 | 2                                    |
|                                        | -                                                            | -   | 199  | -  | -                     | -  | 3                                    |
| 10                                     | 46                                                           | 87  | 25   | -  | 18                    | -  | 1                                    |
|                                        | 60                                                           | 61  | 53   | 59 | 49                    | 6  | 2                                    |
|                                        | -                                                            | -   | 110  | -  | -                     | -  | 3                                    |
| 15                                     | 40                                                           | 60  | 29   | -  | 11                    | -  | 1                                    |
|                                        | 52                                                           | 57  | 53   | 47 | 47                    | 4  | 2                                    |
|                                        | -                                                            | -   | 106  | -  | -                     | -  | 3                                    |
| 20                                     | 36                                                           | 77  | 15   | -  | 10                    | 2  | 1                                    |
|                                        | 48                                                           | 75  | 56   | 45 | 42                    | 2  | 2                                    |
|                                        | -                                                            | -   | 96   | -  | -                     | -  | 3                                    |
| 25                                     | 32                                                           | 77  | 18   | -  | 9                     | 2  | 1                                    |
|                                        | 47                                                           | 76  | 53   | 34 | 34                    | 1  | 2                                    |
|                                        | -                                                            | -   | 86   | -  | -                     | -  | 3                                    |

При совместном электрохимическом окислении кадмия и меди на переменном токе были экспериментально апробированы в качестве электролитов

растворы солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и щелочи  $\text{NaOH}$ , различных концентраций. Опыты проводились при температуре  $95\text{ }^\circ\text{C}$  и плотности тока  $2\text{ А/см}^2$ . Это обусловлено тем, что при более высокой плотности тока наблюдается быстрый разогрев электролита, особенно при низких концентрациях, что приводит к нестабильности установки. В этом случае, также наблюдается закономерность, что с уменьшением концентрации раствора, и с увлечением плотности тока, скорость окисления возрастает. Результаты экспериментов по определению скорости процесса представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Зависимость скорости совместного окисления кадмия и меди при электролизе переменным током от концентрации различных электролитов

| Концентрация электролита, % мас. | Скорость окисления $\cdot 10^3$ , г/(см <sup>2</sup> ·ч) |           |               |           |               |           |                           |           |
|----------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------------------|-----------|
|                                  | $\text{NH}_4\text{Cl}$                                   |           | $\text{NaOH}$ |           | $\text{NaCl}$ |           | $\text{CH}_3\text{COONa}$ |           |
|                                  | <b>Cd</b>                                                | <b>Cu</b> | <b>Cd</b>     | <b>Cu</b> | <b>Cd</b>     | <b>Cu</b> | <b>Cd</b>                 | <b>Cu</b> |
| 3                                | 130                                                      | 90        | 4             | 8         | 70            | 8         | 50                        | 6         |
| 5                                | 90                                                       | 50        | 3             | 8         | 40            | 3         | 45                        | 5         |
| 10                               | 70                                                       | 40        | 3             | 7         | 30            | 2         | 35                        | 4         |
| 15                               | 90                                                       | 60        | 3             | 7         | 30            | 3         | 25                        | 3         |
| 20                               | 70                                                       | 40        | 2             | 6         | 20            | 2         | 15                        | 2         |
| 25                               | 70                                                       | 40        | 2             | 6         | 20            | 2         | 10                        | 1         |

Из данных, приведенных в табл. 3.2, можно сделать вывод, что скорость совместного окисления кадмиевых и медных электродов в солевых электролитах значительно превосходит скорость окисления этих металлов в растворе гидроксида натрия. В растворах  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  она выше, чем в  $\text{NaOH}$  в 10–30 раз, и резко возрастает с уменьшением концентрации. Максимальные значения скорости соответствуют концентрации электролитов равной 3 % мас.

На рисунке 3.1 представлены зависимости скорости совместного окисления кадмиевых и медных электродов от природы электролита при его концентрации, равной 3 %.

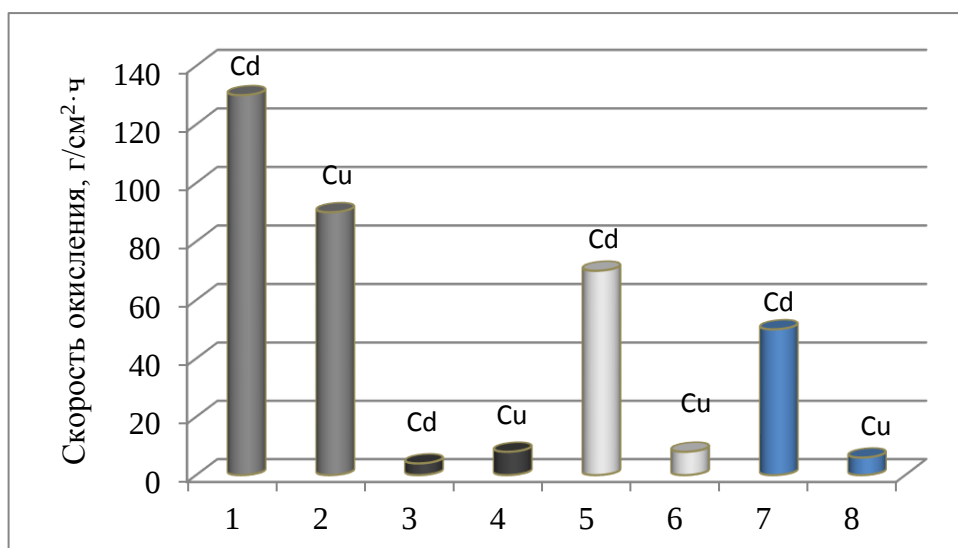


Рисунок 3.1 – Зависимости скорости совместного окисления кадмиевых и медных электродов от природы электролита:

1,2 –  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 3,4 –  $\text{NaOH}$ ; 5,6 –  $\text{NaCl}$ ; 7,8 –  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

Из рисунка 3.1 видно, что максимальные скорости окисления металлов достигаются при использовании хлоридов аммония и натрия. Скорость окисления кадмия, при совместном электрохимическом окислении с медью, в растворах хлорида натрия с концентрацией 3 %, в 8 раз выше скорости окисления меди. При совместном электрохимическом окислении кадмия и меди, в 3 % растворе хлорида аммония, скорость окисления кадмия в 1,5 выше, чем скорость окисления меди.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов, а также учитывая литературные данные [130,108] по электрохимическому окислению металлов на переменном токе [113–115, 136–145], для последующих исследований, в качестве электролита были выбраны растворы хлоридов аммония и натрия.

На рисунках 3.2, 3.3 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  $2\text{А/см}^2$  и температуре  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  от концентрации растворов хлорида аммония и натрия.

Из приведенных на рисунках 3.2–3.3 зависимостей, видно, что скорость индивидуального окисления кадмиевых и медных электродов в растворах NaCl выше, чем у электродов, подвергающихся окислению совместно. В растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  наблюдается обратная тенденция, скорость окисления кадмия и меди выше при их совместном окислении.

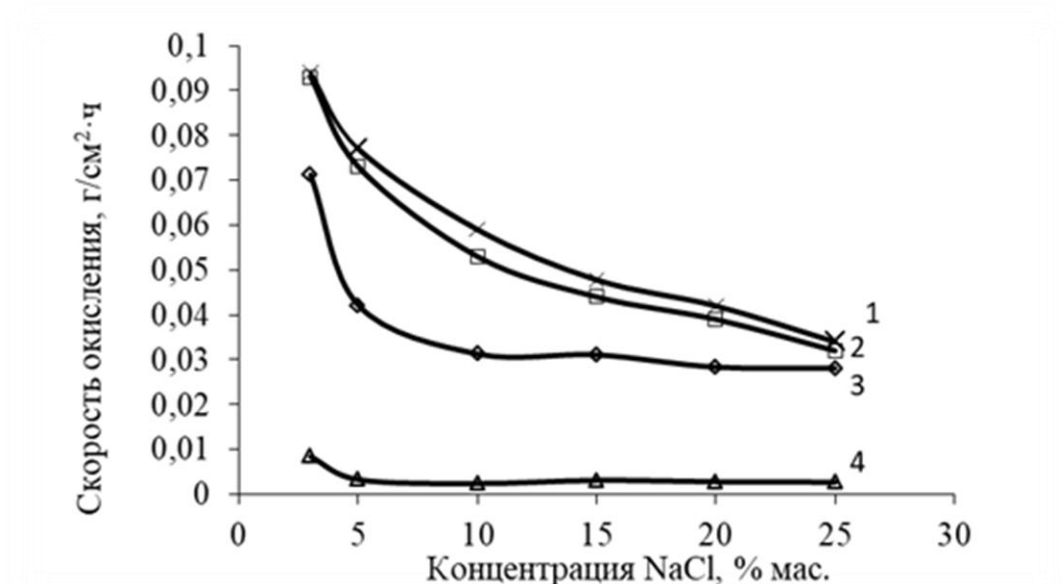


Рисунок 3.2 – Зависимость скорости окисления кадмиевых и медных электродов электрохимическим окислением на переменном токе от концентрации NaCl:

1 – Cd (Cd – Cd); 2 – Cu (Cu – Cu); 3 – Cd (Cd – Cu); 4 – Cu (Cd – Cu).

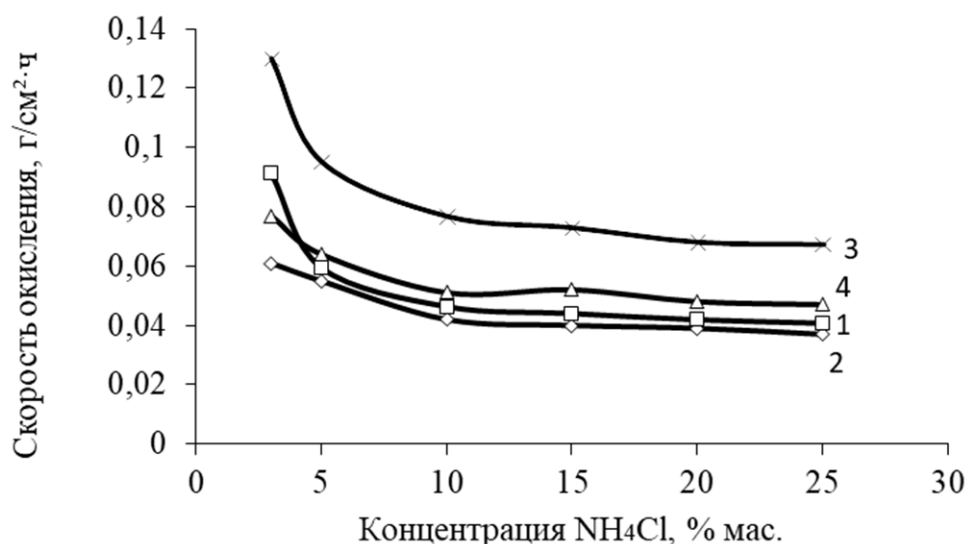


Рисунок 3.3 – Зависимость скорости окисления кадмиевых и медных электродов электрохимическим окислением на переменном токе от концентрации NH₄Cl:

1 – Cd (Cd – Cd); 2 – Cu (Cu – Cu); 3 – Cd (Cd – Cu); 4 – Cu (Cd – Cu).

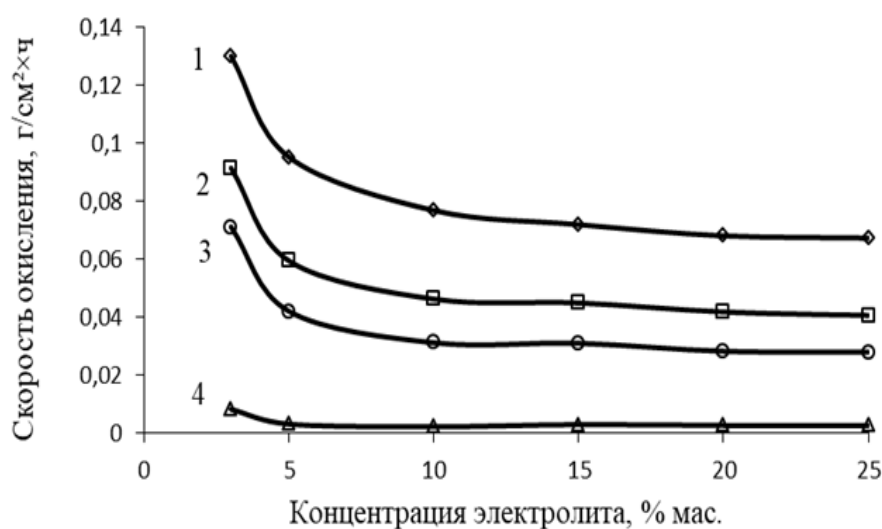


Рисунок 3.4 – Зависимости скорости совместного окисления кадмия (1,3) и меди (2,4) от концентрации NH₄Cl (1,2) и NaCl (3,4) в растворе при плотности тока 2 А/см²

На рис. 3.4 представлены зависимости скорости совместного окисления кадмия и меди от концентрации NH₄Cl и NaCl в растворах. Видно, что скорость окисления металлов с ростом концентрации электролитов в указанном интервале уменьшается. При этом в растворах хлорида аммония скорость

выше, чем в растворах хлорида натрия, примерно в 2 раза. Скорость окисления кадмия в обоих случаях выше, чем для меди.

Экспериментальные данные показали, что максимальная скорость окисления кадмия и меди выше при электролизе в растворе хлорида аммония во всем исследуемом интервале концентраций. 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, что объясняется конкурирующим влиянием при адсорбции на поверхности электрода ионов  $\text{Cl}^-$ , по сравнению с кислородсодержащими ионами, такими как  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ , необходимыми для получения оксидов.

### **3.2 Влияние температуры и плотности тока на выход продуктов окисления кадмия и меди**

Температурный интервал проведения процессов электролиза для каждой концентрации раствора следует подбирать индивидуально. Минимальная температура проведения экспериментов обуславливается возможностью охлаждения электрохимической ячейки при работе на больших плотностях тока. Максимальная температура ограничивается приближением к температуре кипения раствора, при которой наблюдалось интенсивное испарение воды. Это приводит к увеличению концентрации раствора электролита, уменьшению рабочей поверхности электродов, росту плотности тока и сильным колебаниям тока в цепи [142].

Исследования по выявлению зависимости скорости окисления кадмия и меди от температуры при различных концентрациях растворов в интервале температур (60–100 °C) проводились при плотности тока 1 А/см<sup>2</sup> в растворах хлорида аммония и натрия различных концентраций. Полученные результаты представлены на рис.3.5–3.6.

Исследования, проведенные в растворах хлоридов аммония и натрия, показали, что скорость окисления металлов возрастает с увеличением температуры и достигает своего максимума при 100 °С.

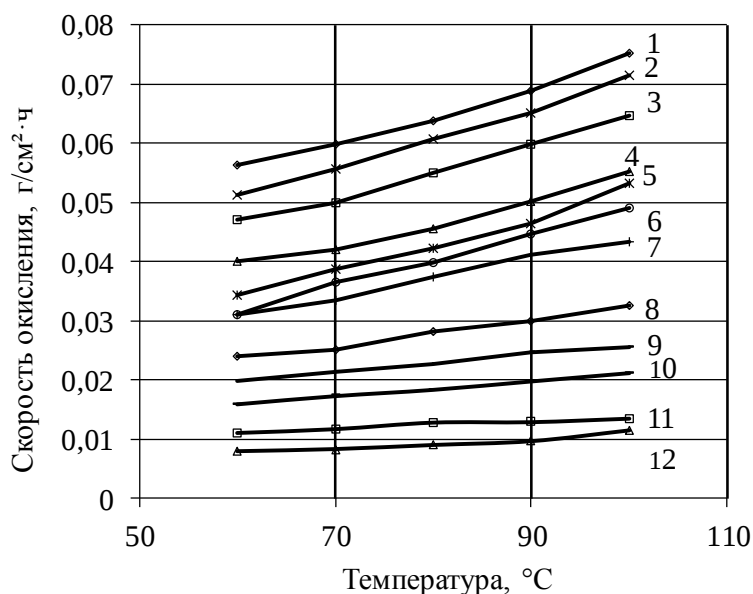


Рисунок 3.5 – Зависимости скорости окисления кадмия (1–6) и меди (7–12) от температуры при плотности тока 1 А/см<sup>2</sup> и концентрации хлорида аммония:  
(1,7) – 3; (3,9) – 5; (4,10) – 10; (2,8) – 15; (5,11) – 20; (6,12) – 25 % мас.

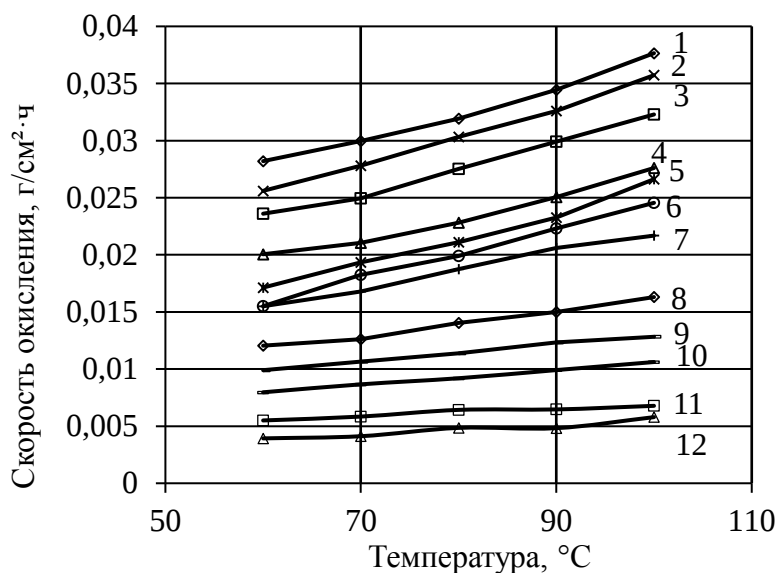


Рисунок 3.6 – Зависимости скорости окисления кадмия (1–6) и меди (7–12) от температуры при плотности тока 1 А/см<sup>2</sup> и концентрации хлорида натрия:  
(1,7) – 3; (3,9) – 5; (4,10) – 10; (2,8) – 15; (5,11) – 20; (6,12) – 25 % мас.

Из рисунков 3.5–3.6 видно, что прирост скорости в интервале температур 60–110 °С значителен для окисления металлического кадмия и составляет 30–35 %, в то время как скорость окисления меди возрастает лишь на 20 %.

Во всем интервале температур скорость окисления кадмия и меди снижается с увеличением концентрации растворов электролитов (хлоридов натрия и аммония) вследствие снижения молярной электропроводности, что обусловлено электрофоретическим и релаксационными эффектами. На основании полученных результатов было решено все последующие эксперименты проводить при температуре 95 °С и концентрации электролита 3 % мас.

Как показали исследования процесса электрохимического синтеза ряда оксидов металлов [136–142, 146–149], определяющим параметром, влияющим на скорость образования нанодисперсных порошков оксидов металлов, является плотность переменного тока. Зависимости скорости окисления металлов в интервале плотностей тока от 1,0 до 3,0 А/см<sup>2</sup> при различных концентрациях растворов хлоридов аммония и натрия представлены на рисунках 3.7–3.8. Выбранный интервал плотности тока обусловлен тем, что при плотности тока ниже 1 А/см<sup>2</sup> скорость процесса окисления металлов низкая и не представляет практического интереса; при плотности тока выше 3 А/см<sup>2</sup> проведение процесса технологически нецелесообразно, так как наблюдается в электрической цепи установки колебания тока, а в электрохимической ячейке происходит резкое повышение температуры раствора электролита. Вследствие чего требуется корректировка концентрации раствора (за счет испарения воды) и охлаждение электролизёра.

Из представленных на рисунке 3.7 зависимостей видно, что скорость окисления кадмия при электролизе под действием переменного тока возрастает в 3–4 раза при всех значениях концентраций NH<sub>4</sub>Cl в растворе (интервал плотностей тока 1–3 А/см<sup>2</sup>), а для меди в 6–8 раз при аналогичных условиях.

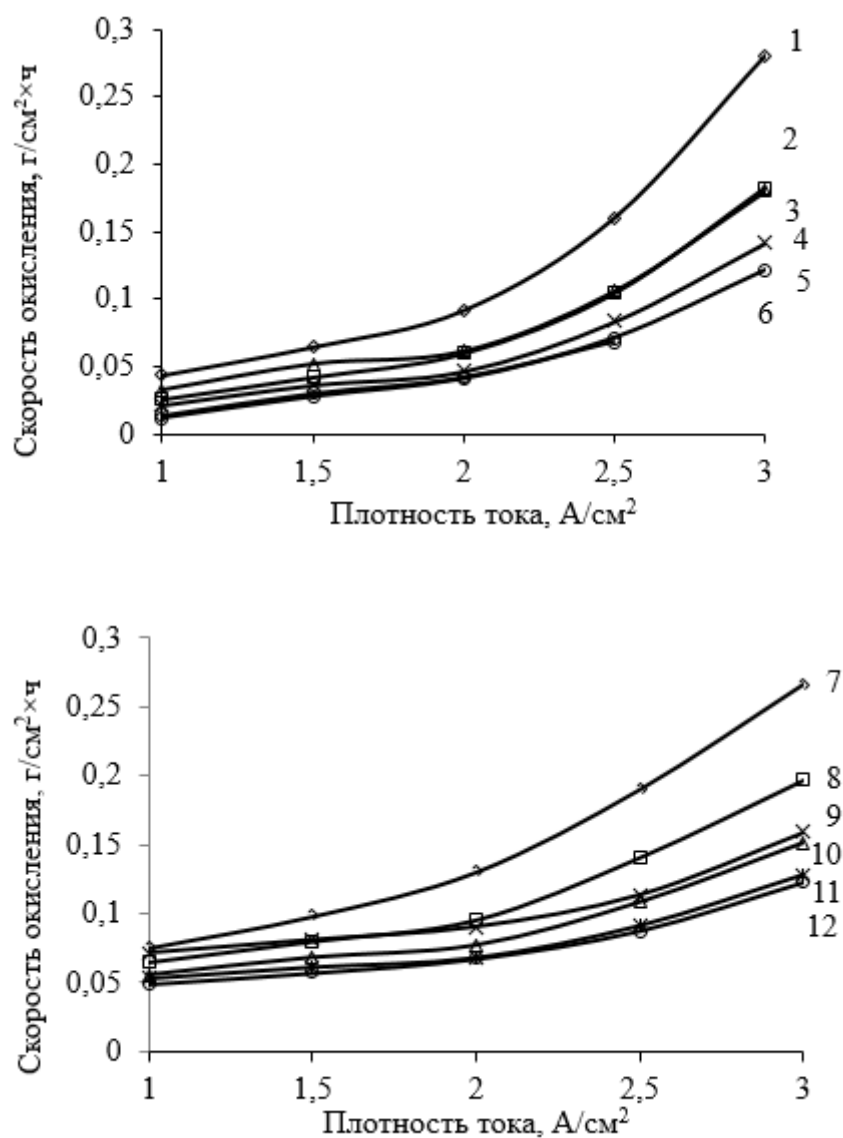


Рисунок 3.7 – Зависимости скорости окисления меди (1–6) и кадмия (7–12) от плотности тока при различной концентрации хлорида аммония

Зависимости, обозначенные на рисунке 3.7 цифрами, соответствуют концентрациям растворов электролитов, указанным в подрисуночных текстах рисунков 3.5 и 3.6. Видно, что при увеличении плотности тока в интервале 2–3 А/см², 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/см² скорости окисления кадмия и меди сопоставимы и составляют

0,029 и 0,027 г/(см<sup>2</sup>·ч) соответственно. Такая симбатность в зависимостях скорости электрохимического окисления кадмия и меди обеспечивает возможность регулирования скорости окисления металлов в широком диапазоне, что важно для формирования фазового состава продуктов электросинтеза, а, следовательно, свойств дисперсного материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами.

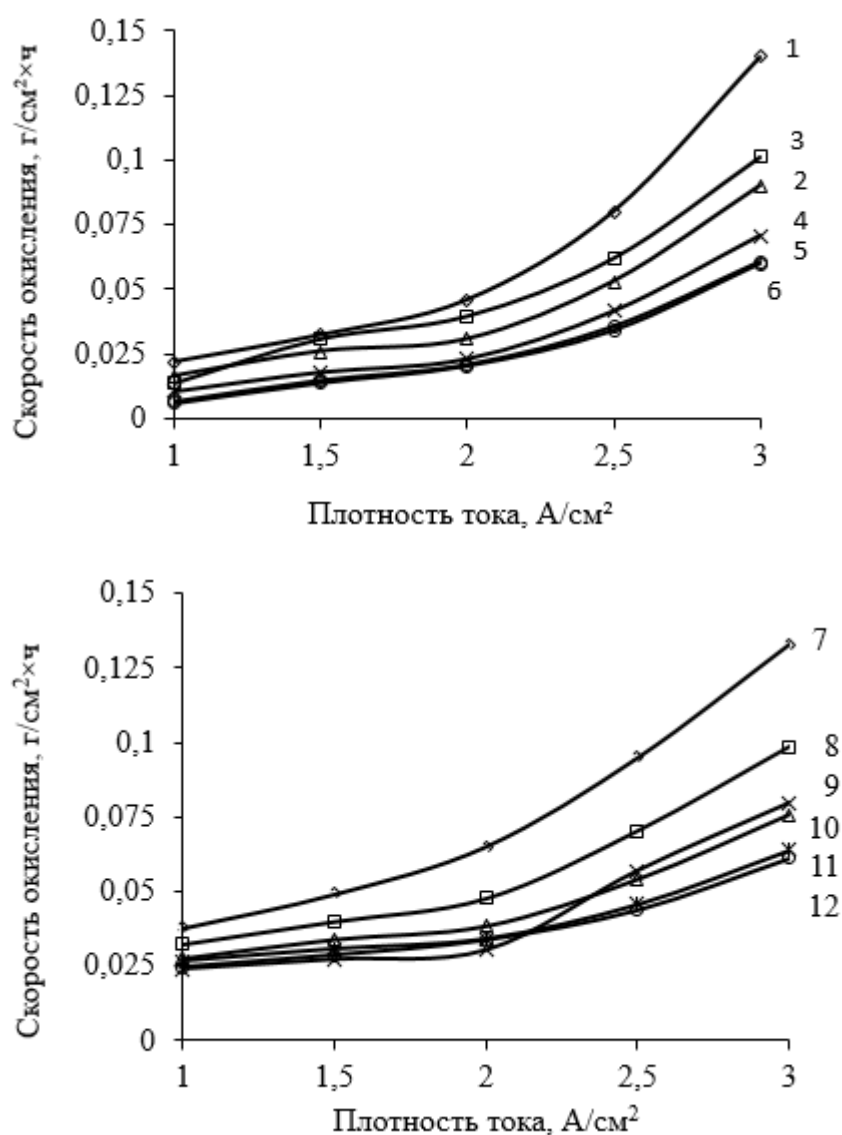


Рисунок 3.8 – Зависимость скорости окисления меди (1–6) и кадмия (7–12) от плотности тока при различной концентрации хлорида натрия

Из представленных зависимостей на рисунке 3.8 видно, что скорость окисления кадмия при электролизе под действием переменного тока возрастает, как и в растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , в интервале плотности тока  $1\text{--}3\text{ А/см}^2$  в  $4\text{--}5$  раз при всех значениях концентраций  $\text{NaCl}$  в растворе, а для меди в  $7\text{--}10$  раз при тех же условиях. Видно, что при увеличении плотности тока в интервале  $2\text{--}3\text{ А/см}^2$ , процессы окисления металлов существенно интенсифицируются. Наибольшая скорость процесса достигается при концентрации хлорида натрия, равной  $3\text{ \% мас.}$  и плотности тока  $3\text{ А/см}^2$ . Скорости окисления меди и кадмия при этих условиях составляют  $0,023$  и  $0,030\text{ г/(\text{см}^2\cdot\text{ч})}$ .

### **3.3 Особенности образования оксидных форм кадмия и меди при электрохимическом синтезе на переменном токе**

Процесс электрохимического окисления металлов с использованием переменного тока сложный и многостадийный. Электрохимические стадии сочетаются с химическими, которые осложняются чередующимися процессами растворения и кристаллизации образующихся фаз, адсорбции и десорбции их с поверхности оксидного слоя.

На механизм протекания процесса огромное влияние оказывает химическая природа промежуточных продуктов и их фазовые превращения при изменении полярности электродов, что в свою очередь изменяет структуру двойного электрического слоя (ДЭС) и состав продукта.

Образующиеся на металле оксидные слои в условиях наложения внешнего электрического поля обладают различными электронными свойствами, которые зависят от химического состава и структуры. Электроны непосредственно участвуют в химических процессах и определяют преобладание той или иной хемосорбированной формы на поверхности оксида. В результате изменяются скорости и направления процессов.

Таким образом, представить детальный механизм образования оксидных соединений кадмия и меди при совместном электрохимическом окислении под действием переменного тока в настоящее время является неразрешимой задачей. В работе предпринята попытка рассмотреть стадии образования дисперсных систем при электрохимическом окислении кадмия и меди под действием переменного тока.

На рисунках 3.9 и 3.10 представлены механизмы образования продуктов электрохимического окисления металлов, различающихся по типу проводимости синтезированных оксидов. Для оксидов меди, характеризующихся проводимостью *p*-типа, наличие избыточного кислорода в междоузлиях, являющегося акцепторной примесью, интенсифицирует процесс диффузии катионов металла от поверхности электрода через пленку. При этом диффузия анионов из раствора является заторможенной, и рост оксидного слоя осуществляется со стороны раствора. Переход катионов из оксидного слоя в раствор постоянно компенсируется их диффузионно-миграционным подходом со стороны раствора.

Для полупроводников оксидов кадмия, обладающих электронной проводимостью *n*-типа механизм образования и роста оксидного слоя иной: ионы  $O^{2-}$  диффундируют (мигрируют) через оксидный слой по вакансионному механизму в плотную часть ДЭС и внедряются в вакансии решетки металла, образованные за счет ухода катиона в оксидный слой. В этом случае оксидный слой растет со стороны металла.

Процессы, протекающие в системе, условно можно разделить на несколько групп, каждая из которых характеризуется собственным набором или сочетанием стадий. Рассмотрим их более подробно на примере схемы (рисунки 3.9–3.10) образования оксидов, относящихся к полупроводникам *n* и *p*-типа.

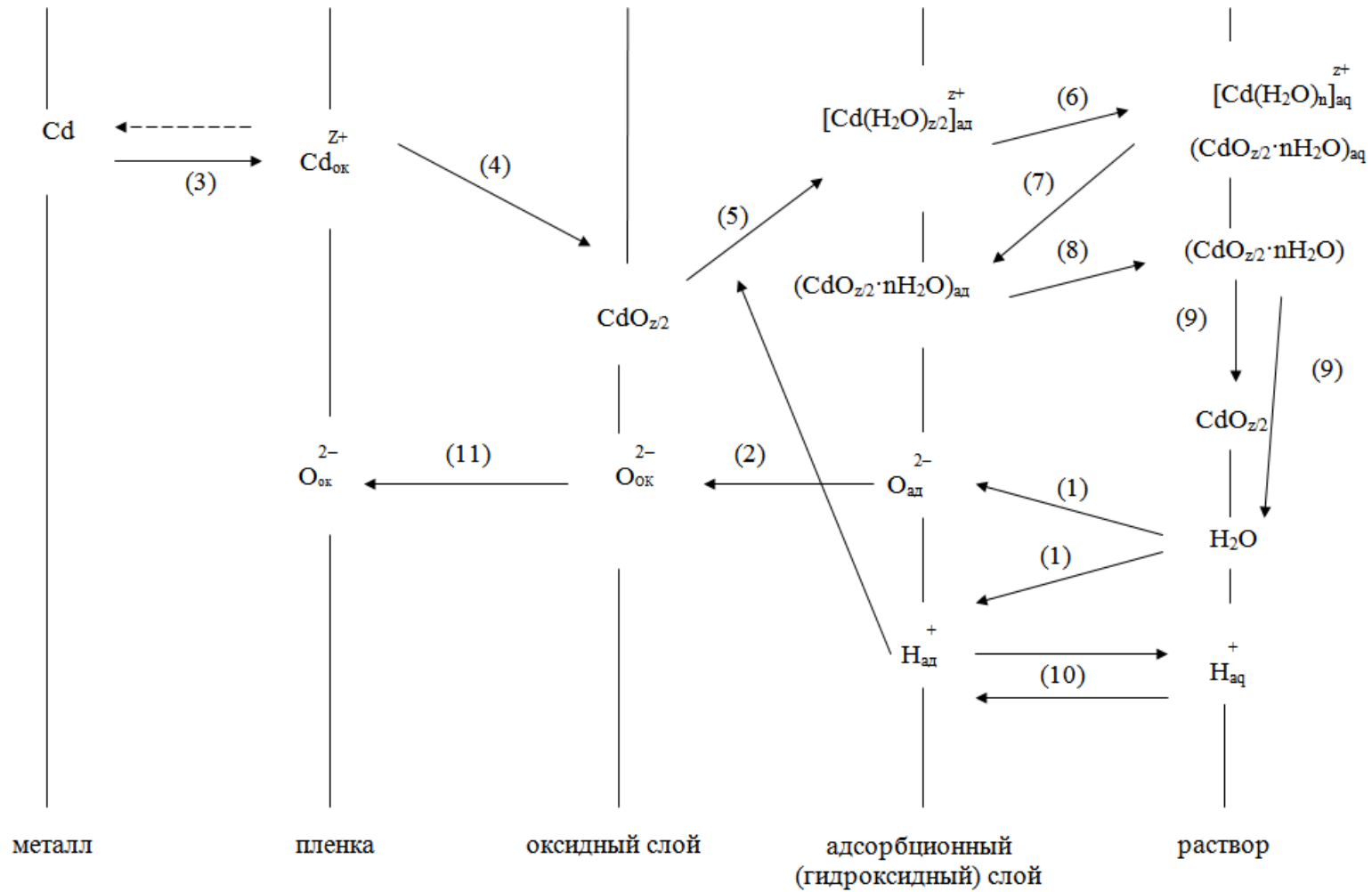


Рисунок 3.9 – Стадии образования продуктов электрохимического синтеза оксида кадмия ( $n$ -тип проводимости)

| Название стадии                                                                                    | Проходящие процессы                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Химические реакции                                                               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Диссоциативная адсорбция воды                                                                   | Молекулы воды адсорбируются на металлических центрах поверхности оксидного слоя, при этом диполи воды ориентируются кислородными концами в сторону металла. Под влиянием сильного электрического поля ДЭС и взаимодействия с металлическими центрами некоторая часть диполей диссоциирует.                                                                                                                                                                                                                    | $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_{\text{ад}}^+ + \text{OH}^-$            |
| 2. Переход адсорбированного кислорода ( $\text{O}_{\text{ад}}^{2-}$ ) в анионную подрешетку оксида | Эта стадия реализуется через анионные вакансии ( $V_{\text{o}}$ ), образующиеся в плотном слое ДЭС, примыкающем к металлу. Анионные вакансии формируются и накапливаются по мере заполнения $\text{O}_{\text{ок}}^{2-}$ вакансий в пленке ( $V_{\text{m}}$ ), из которых ион металла перешел в вакансии оксида $\text{CdO}_{z/2}$ . Вакансии $V_{\text{o}}$ и $V_{\text{m}}$ перемещаются в стороны, противоположные направлениям миграции ионов $\text{O}_{\text{ок}}^{2-}$ и $\text{Cd}_{\text{ок}}^{z+}$ . | $V_{\text{o}} + \text{O}_{\text{ад}}^{2-} \rightarrow \text{O}_{\text{ок}}^{2-}$ |
| 3. Переход атомов металла из решетки металла в плотную часть ДЭС (электрохимический процесс)       | Переход поверхностных атомов металла в вакантные узлы ( $V_{\text{m}}$ ) оксидной решетки. В результате перехода в решетку металла образуются вакансии, заполняемые ионами кислорода ( $\text{O}_{\text{ок}}^{2-}$ ), мигрирующими через слой оксида (стадия 2). Вероятно, на этой стадии образуются                                                                                                                                                                                                          | $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}_{\text{ок}}^{z+} + ze$                          |

|                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                   |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                 | двумерные зародыши оксидной фазы.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                   |
| 4. Перенос катиона через пленку | <p>Осуществляется аналогично процессу (2) по вакансионному механизму. Результатом этого переноса является образование оксидной фазы. Оксидные фазы металлов являются нестехиометрическими соединениями и для полупроводников <i>n</i>-типа характеризуются наличием избыточного кислорода в решетке. Перенос катиона в этом случае может быть несколько заторможен, по сравнению с переходом <math>Cd_{ок}^{z+}</math> для полупроводников <i>p</i>-типа, вследствие меньшего числа катионных вакансий в оксидном слое. Количество вакансий зависит от многих факторов и, в первую очередь, от скоростей стадий гидрирования молекул оксида и перехода гидратированного иона металла в раствор, интенсифицирующих образование катионных вакансий.</p> | $Cd_{ок}^{z+} + O_{ок}^{2-} \rightarrow CdO_{z/2}$                                                                                                                |
| 5. Гидрирование молекул оксида  | <p>В этом процессе происходит перераспределение химических связей между катионами, ионами водорода и кислорода. Поверхность оксидного слоя заполняется адсорбционными</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | $CdO_{z/2} + zH_{ад}^{+} \rightarrow [Cd(H_2O)_{z/2}]_{ад}^{z+}$ <p style="text-align: center;">или</p> $CdO_{z/2} + zOH_{ад}^{-} \rightarrow [HCdO_z]_{ад}^{z-}$ |

|                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                             | <p>промежуточными комплексами</p> $[Cd(H_2O)_{z/2}]_{ad}^{z+}.$ <p>Учитывая, что при диссоциации воды могут образовываться ионы <math>OH_{ad}^-</math> адсорбирующиеся на поверхности оксидной пленки, можно предположить образование промежуточного комплекса другого типа. В оксидном слое осуществляется конкуренция между адсорбционными комплексами за более энергетически выгодные участки поверхности.</p> |                                                                                                                                                                                    |
| <p>6. Ионизация комплекса с образованием гидратированного иона в растворе (растворение)</p> | <p>Процесс характеризуется разрывом связи комплекса с поверхностью оксида и переходом в раствор гидратированного иона. В действительности этот процесс сложнее и происходит с участием аниона (общий случай), в качестве которого могут выступать ионы кислорода, возникающие при диссоциативной адсорбции воды.</p>                                                                                              | $[Cd(H_2O)_{z/2}]_{ad}^{z+} + (n - \frac{z}{2})H_2O \rightarrow [Cd(H_2O)_n]_{aq}^{z+} + H_{aq}^+$ $[Cd(H_2O)_n]_{ad}^{z+} + O_{aq}^{2-} \rightarrow [CdO_{z/2} \cdot nH_2O]_{aq}$ |
| <p>7. Осаждение гидратированных форм на поверхности оксида (кристаллизация)</p>             | <p>Принципиально этот процесс может осуществляться двумя путями:</p> <p>а) возникновение зародышей кристаллической фазы с последующим их ростом при пресыщении раствора гидратированными ионами;</p>                                                                                                                                                                                                              | $(CdO_{z/2} \cdot nH_2O)_{aq} \rightarrow (CdO_{z/2} \cdot nH_2O)_{ad}$                                                                                                            |

|                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                         |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
|                                                    | б) кристаллизация фазы на поверхности оксидного слоя в области существования адсорбционного слоя с последующим ростом на поверхности:                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                         |
| 8. Образование суспензии (геля) гидроксида металла | Различие в параметрах кристаллической решетки гидроксида металла и поверхностного оксидного слоя приводит к последующему отторжению гидроксида и удалению его в объем раствора электролита с образованием суспензии. Твердые частицы дисперсной фазы в свою очередь могут являться центрами кристаллизации для гидратированных ионов.                                                        |                                                         |
| 9. Дегидратация осажденного гидроксида металла     | Условия проведения электролиза, такие как продолжительность воздействия переменного поля и температура способствуют не только изменению дисперсности твердой фазы. Протекающие процессы дегидратации–гидратации сопровождаются химическими и фазовыми превращениями. Особенно это характерно для труднокристаллизующихся гидроксидов. Процессы дегидратации приводят либо к частичной потере | $(CdO_{z/2} \cdot nH_2O) \rightarrow CdO_{z/2} + nH_2O$ |

|                                                                                    |                                                                                                                                                                                                       |                                                |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
|                                                                                    | воды, как в случае гидроксидов алюминия, либо к образованию негидратированных оксидов по реакции                                                                                                      |                                                |
| 10. Равновесный обмен ионов водорода между адсорбционной и гидратированной формами |                                                                                                                                                                                                       | $H_{ad}^{+} \rightleftharpoons H_{aq}^{+} + e$ |
| 11. Перенос аниона через пленку                                                    | Аналогичен процессу 4, но осуществляется в противоположном направлении. Образовавшиеся анионные вакансии (Vo) в слое оксида компенсируются постоянным их заполнением анионами из адсорбционного слоя. |                                                |

Номера стадий на рис. 3.9 соответствуют приведенным в таблице.

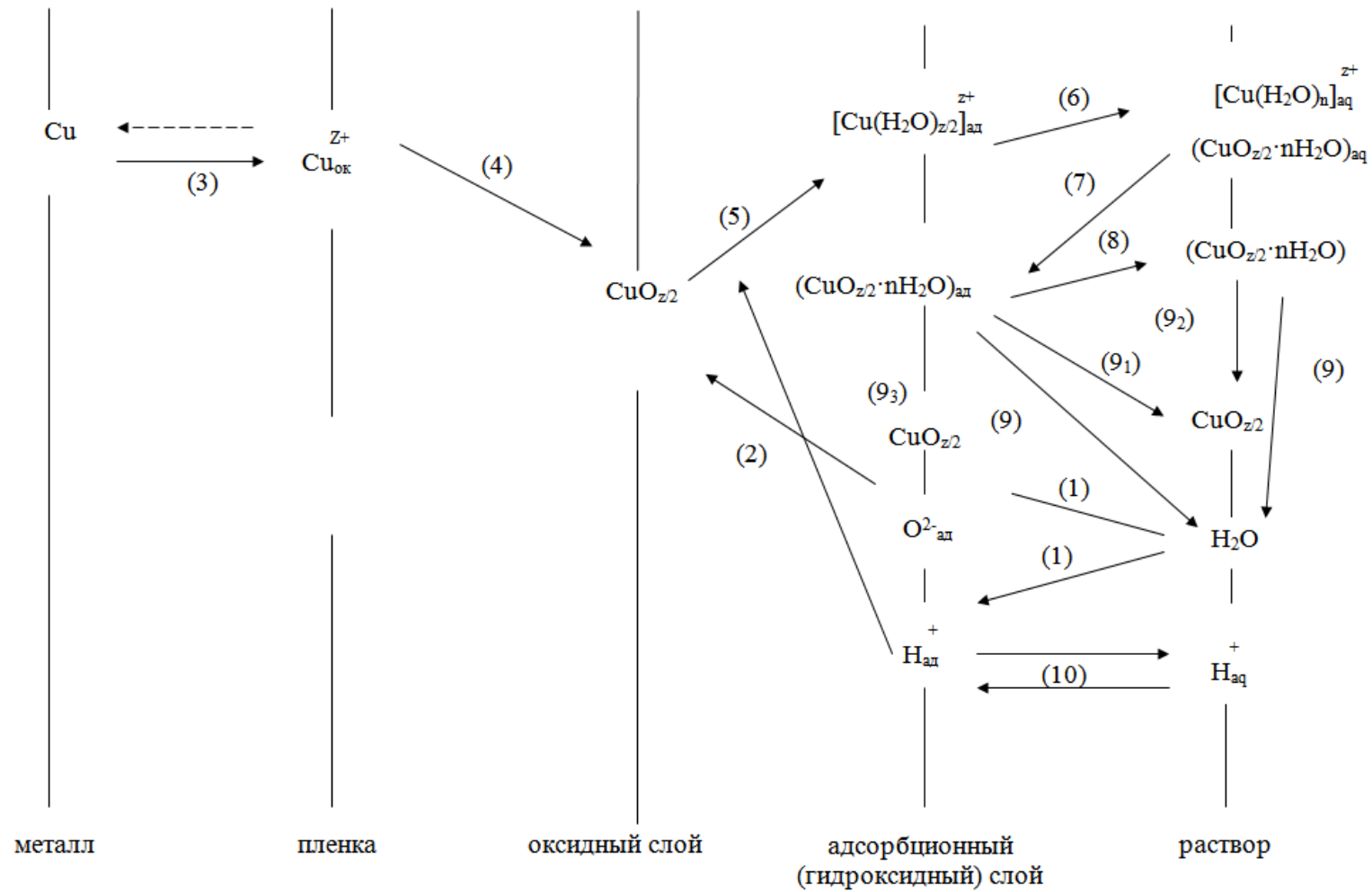


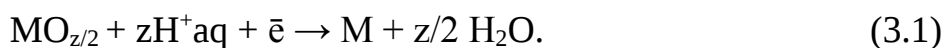
Рисунок 3.10 – Стадии образования продуктов электрохимического синтеза оксида меди ( $p$ -тип проводимости)

### **Особенности механизма образования оксидов металлов, обладающих проводимостью *p*-типа**

Для полупроводников, обладающих проводимостью *p*-типа, характерно наличие перехода части ионов  $M^{z+}$  в ионы более высокой валентности ( $M^{(z+1)+}$ ), в результате чего возникает дырочная проводимость. Отличительной особенностью механизма электрохимического окисления металла в этом случае является торможение процесса миграции анионов  $O_{ок}^{2-}$  в пленку и, как следствие, отсутствует стадия 11 (рис. 3.10). В оксидном и адсорбционном слоях формируются дефектные докристаллические образования оксидных и гидроксидных фаз. Со временем происходит формирование фрагментов кристаллических структур с параметрами решеток, соответствующими различным оксидным фазам. При этом в адсорбционном слое со стороны раствора превалируют оксиды, образованные ионами более высокой валентности. Степень окисления ионов уменьшается, в соответствии со снижением градиента миграции  $O_{ок}^{2-}$  по направлению к поверхности металла. Образуется слой нестехиометрической фазы, дефектной по кислороду. Обмен электронами между ионами металла низшей и высшей валентности способствует созданию условий для образования смеси оксидов.

В отличие от полупроводников *n*-типа, оксиды, обладающие дырочной проводимостью, образуют преимущественно продукты негидратированного характера. Образование оксидов меди реализуется последовательно через стадии (3–4–5–6–7–9<sub>1</sub>). При этом не исключается возможность образования оксидов путем дегидратации ( $MO_{z/2} \cdot nH_2O$ ) в жидкой фазе при высоких температурах электролиза (стадия 9<sub>2</sub>).

При прохождении переменного тока рН приэлектродного слоя постоянно меняется. В результате чередования полярности электродов в системе протекает несколько катодных реакций. Одной из них является стадия восстановления оксида металла или адсорбционного слоя в катодный полупериод:



Этот процесс может проходить постадийно с образованием различных промежуточных соединений. Существуют стадии, которые являются лимитирующими и могут ограничивать возможность полного восстановления оксида.

При электролизе воды в катодный полупериод реакция (3.2) приводит к образованию гидроксид – ионов  $\text{OH}^-$ :



Эти ионы участвуют в реакциях, протекающих в анодный полупериод. Полное восстановление иона металла в катодный полупериод осуществляется по реакции:



На поверхности электрода протекает два последовательных процесса: образование оксидных зародышей во время анодного полупериода тока, разряд протонов с выделением водорода, который способствует отрыву частицы от поверхности во время катодного полупериода тока. Если допустить, что в анодный полупериод реализуются механизмы образования зародышей, такие же, как на постоянном токе, то следует ожидать формирования высокодисперсных структур, поскольку время протекания стадии роста зародышей будет ограничено частотой изменения полярности электродов. В катодный полупериод тока, оксидная пленка не успевает восстановиться полностью из – за различия скоростей прямой и обратной реакций. Мелкие частицы оксида, в силу слабых адгезионных свойств к поверхности электрода, диспергируются в раствор электролита. Полученные таким путем высокодисперсные частицы обладают высокой удельной площадью поверхности.

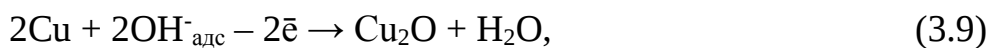
При электрохимическом окислении металлов под действием переменного тока с целью получения их оксидов в катодный период тока образуется водород, диффундирующий в газовую фазу и способствующий тем самым освобождению поверхности электрода от пленки продуктов окисления. Это приводит к снижению сопротивления на границе электрод – раствор и, как

следствие, к повышению интенсивности процесса. Водород не только отводит продукты от поверхности электрода, но и способствует их диспергированию, что позволяет получать продукт с размером частиц в нанометровом диапазоне, обладающий дефектной структурой.

В результате разряда воды и молекул гидроксид-ионов возможно образование на поверхности электрода адсорбированного кислорода:



Так при использовании переменного тока для получения материалов на основе нанопорошков оксидов кадмия и меди могут протекать различные стадии (3.6–3.10):



Совокупность приведенных реакций с одной стороны приводит к уменьшению выхода по току целевого продукта, но с другой стороны увеличение газовыделения способствует диспергированию и отводу твердых продуктов реакции от поверхности электрода в жидкую фазу. При этом согласно модели, приведенной на рисунке 3.11, в катодный полупериод осуществляется обновление поверхности электрода, а в анодный полупериод тока процесс образования оксидного слоя возобновляется.

Следует отметить, что скорость разряда ионов водорода на поверхности электрода, занятой осадком, должна зависеть от типа проводимости оксида металла. При наличии катионных вакансий (проводимость *p*-типа) для меди

энергия активации больше при меньшем перенапряжении выделения водорода. Для полупроводников *n*-типа (оксиды кадмия) при более высоком перенапряжении водорода энергия активации меньше.

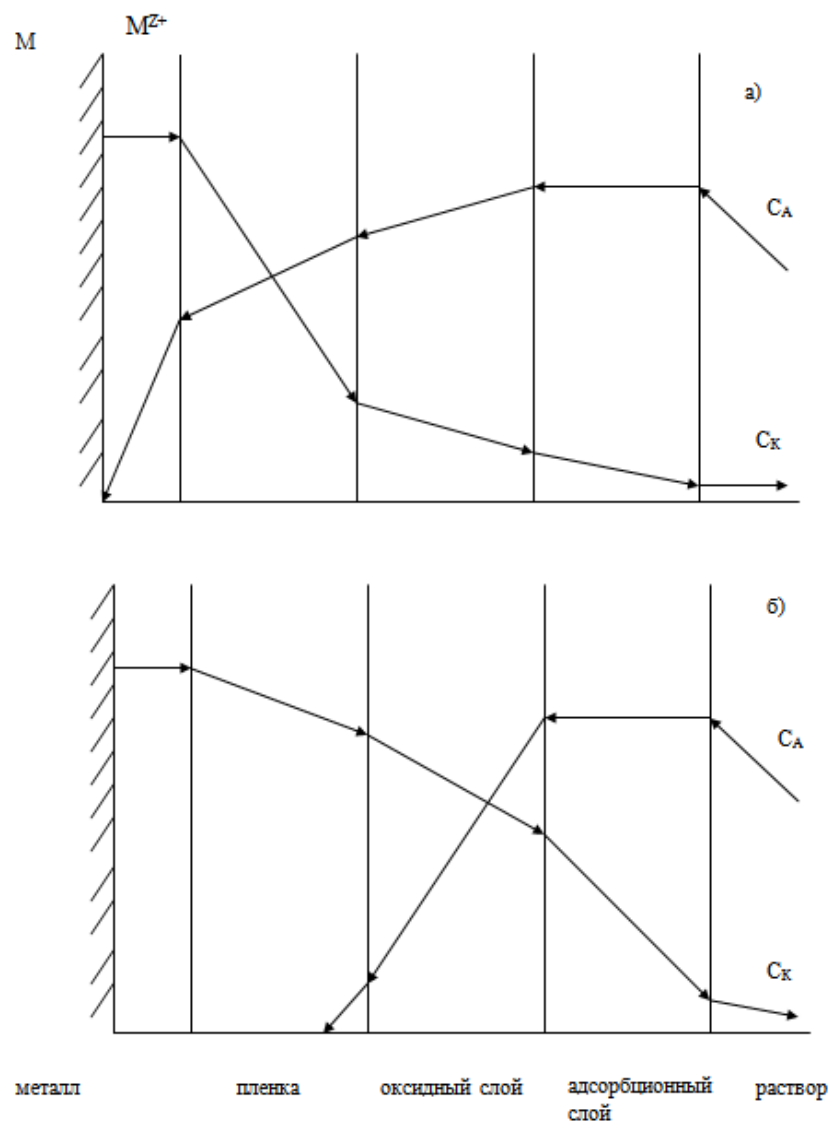


Рисунок 3.11 – Модель диффузии (миграции) анионов и катионов в системе металл – пленка – оксидный слой – адсорбционный слой – раствор электролита для оксидов меди (п-типа) (а) и кадмия (р-типа), (б) в анодный полупериод тока

### 3.4 Определение лимитирующей стадии процесса электрохимического окисления кадмия и меди

Лимитирующую стадию электродного процесса можно оценить по значению энергии активации процесса совместного электрохимического окисления кадмия и меди. Энергия активации ( $E_a$ ) – это кинетический параметр, минимальная энергия реагентов (атомов, молекул и др. частиц), достаточная для того, чтобы они вступили в химическую реакцию, то есть для преодоления барьера на поверхности потенциальной энергии, отделяющего реагенты от продуктов реакции. Так как процесс электрохимического окисления проходит в нестационарных условиях, то определить энергию активации на отдельных стадиях сложных и многоступенчатых процессов, участвующих в превращениях промежуточных продуктов не представляется возможным.

В электрохимических процессах энергия активации меняется с изменением потенциала или плотности переменного тока. Она представляет собой сложную величину, поэтому истинную энергию активации ( $E_a$ ) для протекающих электродных реакций вычислить не удастся.

Процессы, протекающие при электрохимическом окислении металлов на переменном токе можно охарактеризовать кажущейся энергией активации, которая отличается от истинной на величины теплоты адсорбции, кристаллизации, гидратации и других процессов, участвующих в превращениях промежуточных продуктов электрохимического окисления металлов.

Связь энергии активации с константой скорости определяется уравнением Аррениуса, а в логарифмических координатах экспоненциальную зависимость можно изобразить прямой линией:

$$\ln k_T = \ln k_0 - (E/R) \frac{1}{T}.$$

Скорость процесса можно оценить по изменению массы металла во времени ( $q$ ). На рисунках 3.12–3.13 приведены зависимости  $\ln q$  от  $1000/T$  в реакциях совместного электрохимического окисления кадмия и меди, в интервале температур 50–100 °С.

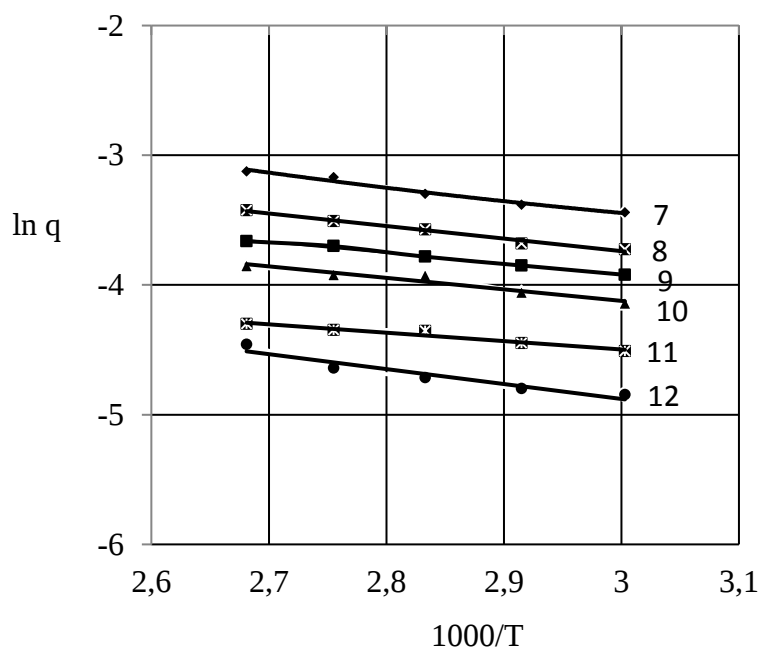
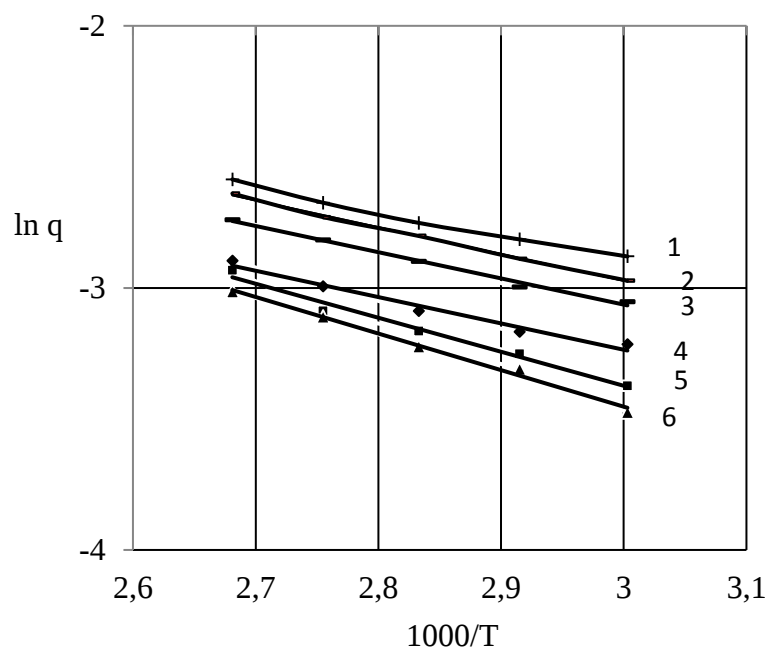


Рисунок 3.12 – Зависимость  $\ln q$  от  $1000/T$  в реакции электрохимического окисления кадмия (1–6) и меди (7–12) при плотности тока 1 А/см<sup>2</sup> и концентрации хлорида аммония: (1,7) – 3; (3,9) – 5; (4,10) – 10; (2,8) – 15; (5,11) – 20; (6,12) – 25 % мас.

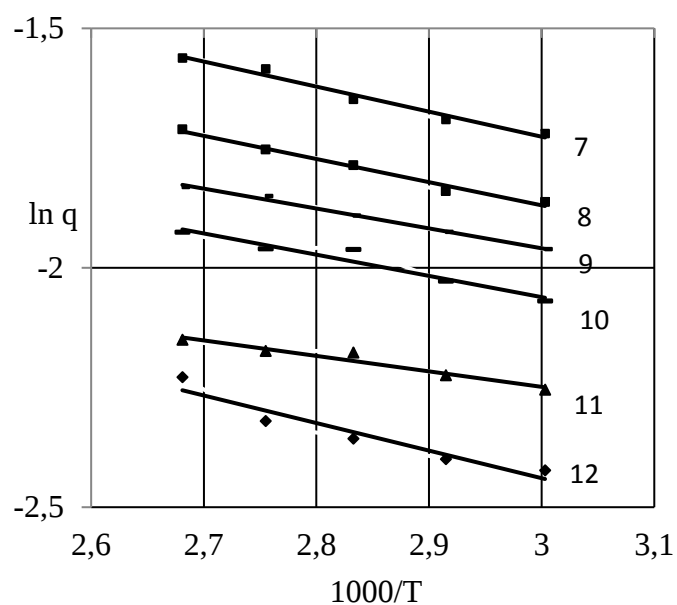
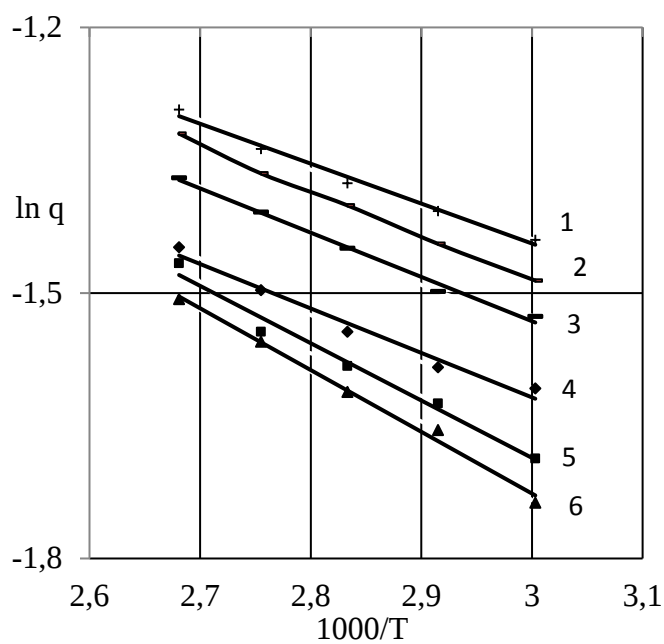


Рисунок 3.13 – Зависимость  $\ln q$  от  $1000/T$  в реакции электрохимического окисления кадмия (1–6) и меди (7–12) при плотности тока  $1 \text{ A/cm}^2$  и концентрации хлорида натрия: (1,7) – 3; (3,9) – 5; (4,10) – 10; (2,8) – 15; (5,11) – 20; (6,12) – 25 % мас.

Значения кажущейся энергии активации, определенные графическим способом по тангенсу угла наклона прямых, построенных для различных концентраций хлорида аммония и натрия, приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Значения кажущейся энергии активации процесса электрохимического окисления кадмия и меди при различных концентрациях электролита

| Концентрация электролита,<br>% мас. |                              | 3   | 5   | 10   | 15   | 20   | 25   |
|-------------------------------------|------------------------------|-----|-----|------|------|------|------|
| $E_a$ , кДж/моль                    | <b>NH<sub>4</sub>Cl (Cd)</b> | 8,0 | 6,6 | 7,4  | 7,8  | 5,4  | 10,0 |
|                                     | <b>NH<sub>4</sub>Cl (Cu)</b> | 8,0 | 6,2 | 10,5 | 12,8 | 23,3 | 24,8 |
|                                     | <b>NaCl (Cd)</b>             | 4,0 | 3,5 | 4,0  | 4,5  | 3,0  | 5,8  |
|                                     | <b>NaCl (Cu)</b>             | 4,3 | 3,0 | 6,0  | 6,5  | 11,7 | 12,5 |

Значения кажущейся энергии активации, приведенные в таблице 3.3, говорят о том, что процесс электрохимического окисления кадмия и меди протекает в диффузионной области реагирования компонентов.

При варьировании концентрации элетролитов от 3 до 25 % мас. наблюдается узкий интервал значений кажущейся энергии активации (8–24,8 кДж/моль), 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 изменяться в незначительном интервале, что подтверждается приведенными выше значениями в таблице и хорошо согласуется с данными в работах [130, 142, 150] при исследовании процессов электрохимического окисления металлов п- и р- типа.

Процесс формирования осадка малорастворимого соединения на поверхности окисляющегося металла можно отнести к топохимическому процессу, поскольку он протекает в твердой фазе на границе раздела твердого исходного вещества. Согласно современным представлениям о топохимических реакциях они начинаются не во всём объёме, а в отдельных, наиболее реакционноспособных местах твёрдого тела (локализация процесса) и, возникнув в

каком-то месте, реакция продолжается в соседних областях кристалла (авто-локализация процесса) [143–145]. На поверхности твердой фазы (металл) образуются зародыши (ядра) фазы твердого продукта реакции, появляется поверхность раздела твердых фаз, которая характеризуется определенными законами роста имеющихся ядер и образованием новых ядер.

Для рассмотрения кинетики взаимодействия в таких системах должны быть рассмотрены модели кинетики твердофазных реакций. Такие модели, обычно, основываются на конкретных физических моделях твердофазных взаимодействий, разработанных для топохимических реакций. Основными уравнениями, описывающими кинетику твердофазных процессов, являются:

- уравнение Яндера:

$$F(\alpha) = \left( (1 + \alpha)^{1/3} - 1 \right)^2 = k_{\text{Я}} t.$$

Оно описывает модель нарастания на частице слоя продукта. Экспериментальные точки достаточно точно ложатся на график уравнения Яндера только в том случае, если толщина слоя образовавшегося на частице твердого продукта реакции значительно меньше радиуса не прореагировавшего ядра;

- уравнение «сокращающейся сферы» (Грея – Веддингтона):

$$F(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_{\text{ГВ}} t.$$

Это уравнение описывает модель сокращающейся сферы, т.е. может применяться в процессах окисления твердого металла, когда частица реагирующего вещества, теряя массу, уменьшается в размере.

Степень превращения  $\alpha$  в этих уравнениях, можно вычислить по формулам:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0}$$

где:  $m_0$  – начальная масса окисляемого металла;

$m_t$  – масса окисляемого металла через время  $t$  после начала реакции.

Результаты кинетических исследований процессов электроокисления кадмия и меди приведен на рисунках 3.14–3.17.

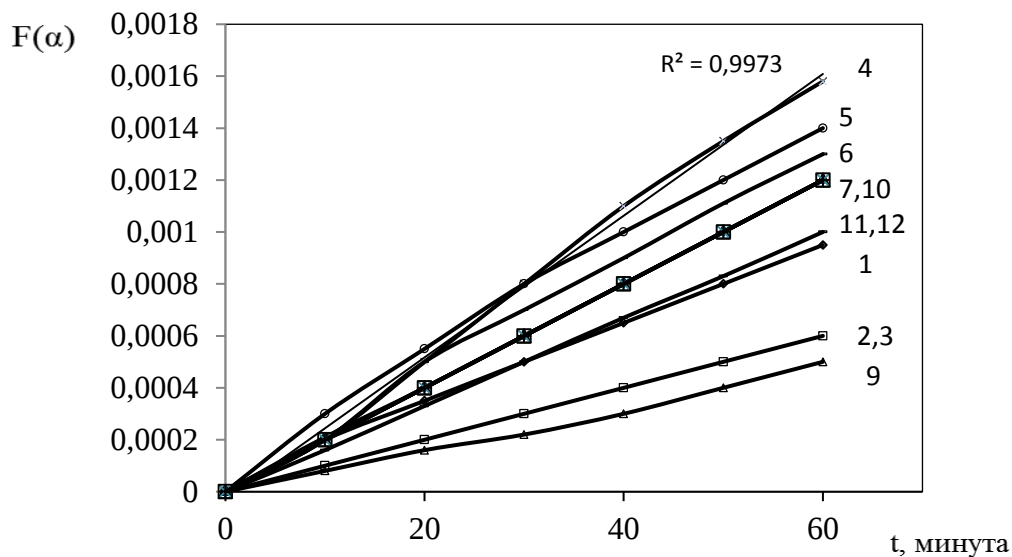


Рисунок 3.14 – Кинетика, описанная с помощью уравнения Грея – Веддингтона, в реакциях электрохимического окисления кадмия (1–6) и меди (7–12) при плотности тока 1 А/см² и концентрациях хлорида аммония:

(1,7) – 3; (3,9) – 5; (4,10) – 10; (2,8) – 15; (5,11) – 20; (6,12) – 25 % мас.

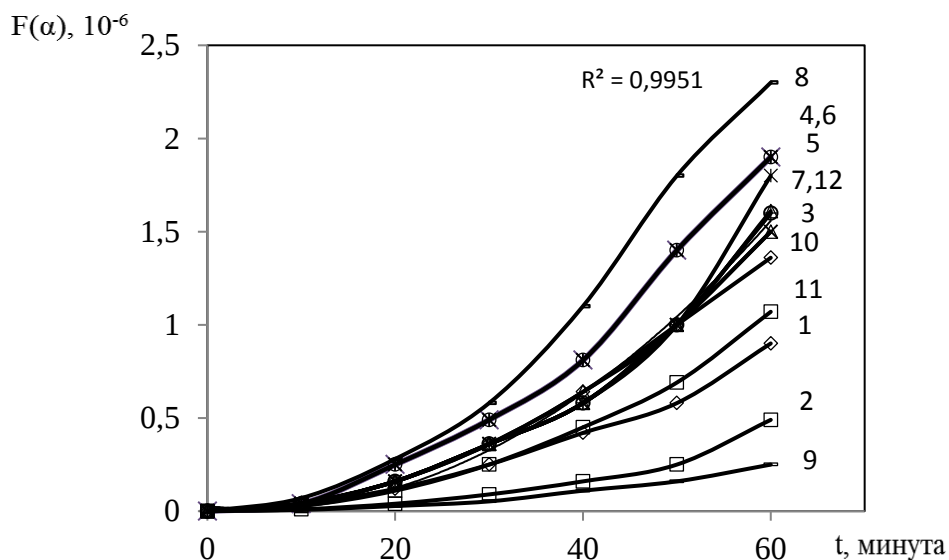


Рисунок 3.15 – Кинетика, описанная с помощью уравнения Яндера, в реакциях электрохимического окисления кадмия (1–6) и меди (7–12) при плотности тока 1 А/см² и концентрациях хлорида аммония:

(1,7) – 3; (3,9) – 5; (4,10) – 10; (2,8) – 15; (5,11) – 20; (6,12) – 25 % мас.

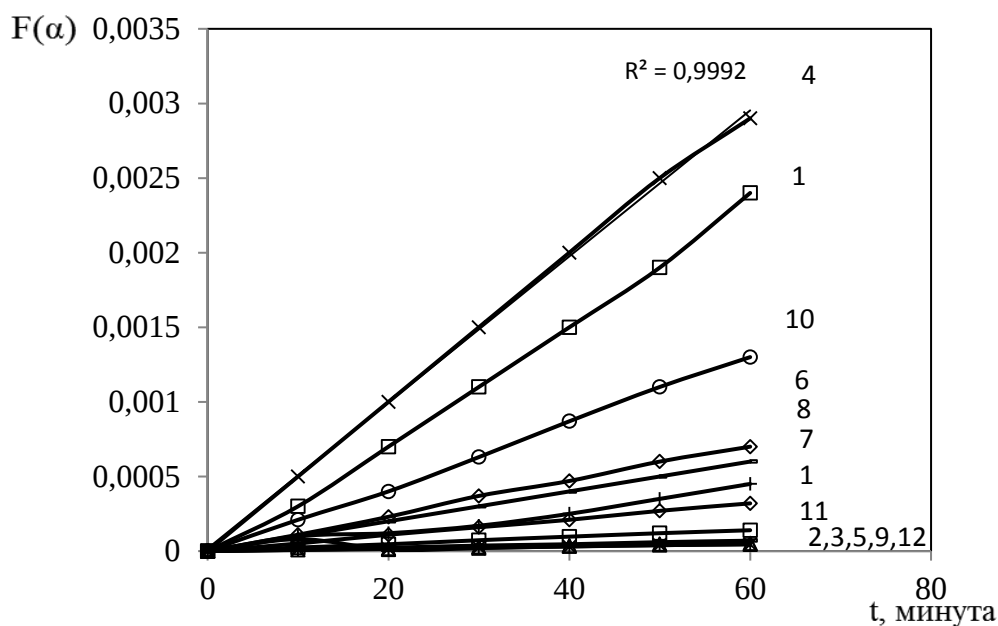


Рисунок 3.16 – Кинетика, описанная с помощью уравнения Грея – Веддингтона, в реакциях электрохимического окисления кадмия (1–6) и меди (7–12) при плотности тока 1 А/см<sup>2</sup> и концентрации хлорида натрия:

(1,7) – 3; (3,9) – 5; (4,10) – 10; (2,8) – 15; (5,11) – 20; (6,12) – 25 % мас.

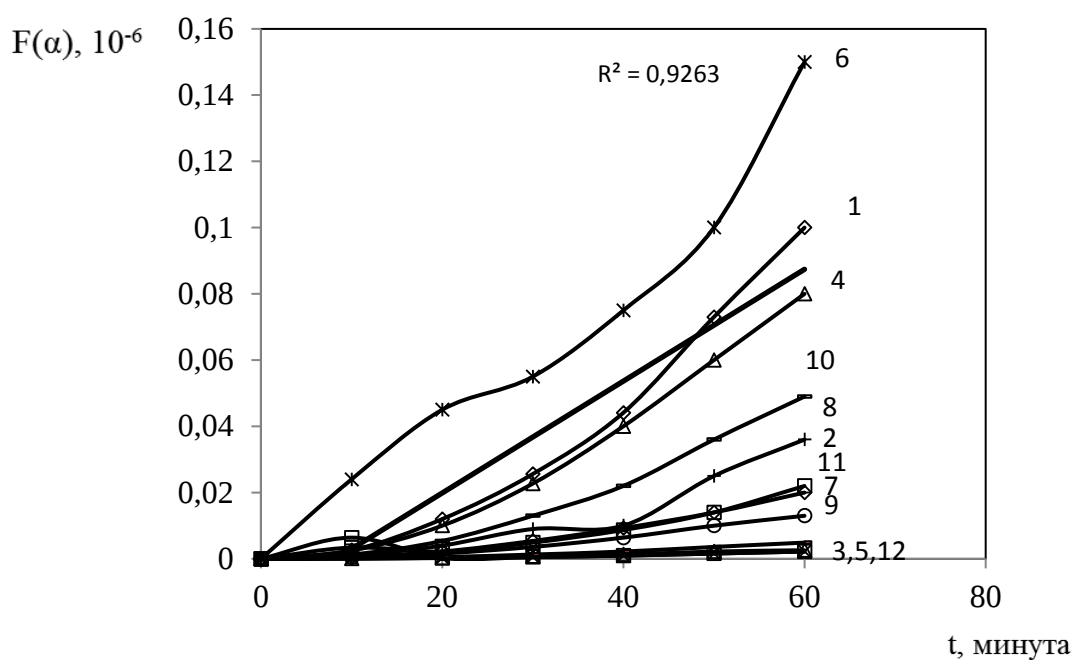


Рисунок 3.17 – Кинетика, описанная с помощью уравнения Яндера, в реакциях электрохимического окисления кадмия (1–6) и меди (7–12) при плотности тока 1 А/см<sup>2</sup> и концентрациях хлорида натрия:

(1,7) – 3; (3,9) – 5; (4,10) – 10; (2,8) – 15; (5,11) – 20; (6,12) – 25 % мас.

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.

### 3.5 Выводы по главе

1. Процесс совместного электрохимического окисления кадмия и меди с использованием переменного тока промышленной частоты наиболее интенсивно протекает в растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NaCl}$  с концентрацией 3 % мас. Температура, при которой достигается максимальная скорость, увеличивается от 60 до 100 °C с уменьшением концентрации раствора в интервале 3–25 % мас.

2. Интенсифицирующим процессом электролиза является плотность переменного тока. Увеличение плотности тока от 1 до 3 А/см<sup>2</sup> в растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  приводит к возрастанию скорости окисления кадмия в 3–4 раза (0,08–0,27 г/(см<sup>2</sup>·ч)), а для меди, при аналогичных условиях, возрастание скорости окисления происходит в 6–8 раз ((0,04–0,28 г/(см<sup>2</sup>·ч))). При совместном окислении кадмия и меди с увеличением плотности тока от 1 до 3 А/см<sup>2</sup> в растворах  $\text{NaCl}$  возрастает скорость окисления кадмия в 4–5 раз (0,03–0,12 г/(см<sup>2</sup>·ч)), а меди в 7–10 раз (0,03–0,14 г/(см<sup>2</sup>·ч)), при всех исследуемых концентрациях и температурных режимах.

3. Процесс совместного окисления металлических кадмия и меди при электролизе на переменном токе, в растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NaCl}$  контролируется диффузией. Процесс электрохимического окисления кадмия и меди, с использованием переменного тока, регулируется диффузией ионов через оксидный барьерный слой. Кажущаяся энергия активации составляет 8–24,8 кДж/моль.

4. Кинетика твердофазного процесса электроокисления кадмия и меди переменным током промышленной частоты описывается уравнением «сокращающейся сферы» Грея – Веддингтона.

## ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАДМИЯ И МЕДИ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

### 4.1 Фазовый состав продуктов совместного электрохимического окисления кадмия и меди на переменном токе

Свойства оксидов металлов во многом зависят от способа их получения. Высушенные и прокалённые образцы оксидов кадмия и меди, полученные различными способами, исследовались авторами [129, 150–161]. Однако до настоящего времени в литературе не обсуждался вопрос о составе и свойствах продуктов, синтезированных с помощью совместного электрохимического окисления кадмия и меди на переменном токе.

Изучение физико-химических свойств металлов и их соединений при окислении на переменном токе показало, что при отдельном электрохимическом окислении кадмия и меди возможно образование оксидов и гидроксидов соответствующих металлов (Таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Фазовый состав продуктов электролиза металлов, прокалённых при различных температурах [130]

| Металл    | Температура термообработки, °С                |                                               |                                         |              |              |                       |
|-----------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------|--------------|-----------------------|
|           | 110                                           | 200                                           | 400                                     | 600          | 800          | 900                   |
| <b>Cd</b> | $\beta, \gamma$ -<br>$\text{Cd}(\text{OH})_2$ | $\beta, \gamma$ -<br>$\text{Cd}(\text{OH})_2$ | $\text{CdO}$                            | $\text{CdO}$ | $\text{CdO}$ | –                     |
| <b>Cu</b> | $\text{CuO}$ ,<br>$\text{Cu}_2\text{O}$       | $\text{CuO}$ ,<br>$\text{Cu}_2\text{O}$       | $\text{CuO}$ ,<br>$\text{Cu}_2\text{O}$ | $\text{CuO}$ | $\text{CuO}$ | $\text{Cu}_2\text{O}$ |

Вместе с тем, исследования влияния технологических параметров (состав и концентрация электролита, температура электролиза, плотность переменного тока) на процесс совместного электрохимического синтеза позволили установить, что скорость окисления кадмия и меди при варьировании режимов электролиза различна. Соотношение различных оксидных форм в составе смеси будет зависеть от следующих факторов:

- возможности формирования соединений в условиях протекания электрохимических реакций (гидратация ионов, состав плотной части ДЭС, скорость диффузии ионов и другие);
- устанавливаемой на соответствующем электроде плотности переменного тока;
- скоростей образования  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ , зависящих от скорости окисления кадмия и меди;
- процессов гидролиза и осаждения продуктов электрохимического синтеза.

Задачей данного исследования является изучение фазового состава продуктов совместного электрохимического окисления металлических кадмия и меди с помощью переменного тока.

Продукты окисления кадмия и меди получали методом электрохимического синтеза с использованием переменного тока промышленной частоты по методике [129] в растворах хлоридов аммония и натрия, при одновременной работе кадмиевого и медного электродов. Синтезированные продукты отмывали от электролита на фильтре и высушивали при температуре 105–110 °С в течение 4 ч. Поскольку экспериментально установлено, что существенное влияние на скорость совместного электрохимического окисления кадмия и меди оказывают состав и концентрация электролита, а также плотность переменного тока, для изучения фазового состава продуктов были выбраны условия их получения, приведенные в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – 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> |
|---------------|--------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| 1             | NH <sub>4</sub> Cl | 3                                | 1                                 |
| 2             |                    | 3                                | 2                                 |
| 3             |                    | 3                                | 3                                 |
| 4             |                    | 15                               | 1                                 |
| 5             |                    | 15                               | 2                                 |
| 6             |                    | 15                               | 3                                 |
| 7             |                    | 25                               | 1                                 |
| 8             |                    | 25                               | 2                                 |
| 9             |                    | 25                               | 3                                 |
| 10            | NaCl               | 3                                | 1                                 |
| 11            |                    | 3                                | 2                                 |
| 12            |                    | 3                                | 3                                 |
| 13            |                    | 15                               | 1                                 |
| 14            |                    | 15                               | 2                                 |
| 15            |                    | 15                               | 3                                 |
| 16            |                    | 25                               | 1                                 |
| 17            |                    | 25                               | 2                                 |
| 18            |                    | 25                               | 3                                 |

Полученный в ходе электрохимической реакции, отмытый от электролита и высушенный продукт подвергался рентгенофазовому анализу (РФА).

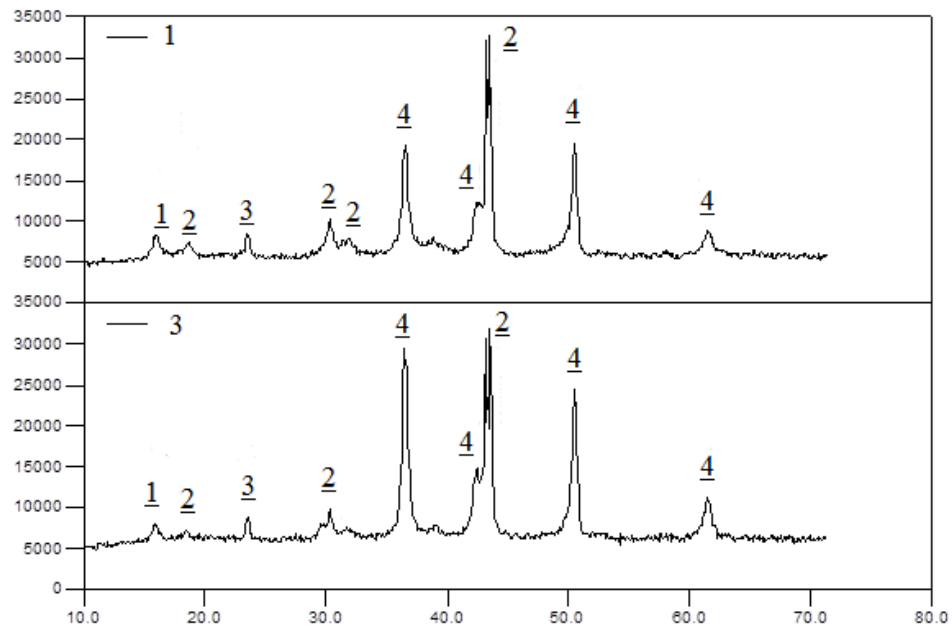
Из данных РФА (рисунки 4.1, 4.2, 4.5) отчетливо видно, что полученный продукт представляет собой гидроксид кадмия двух модификаций: моноклинной –  $\gamma$  и гексагональной –  $\beta$ . Относительные интенсивности рентгенографических пиков не всегда соответствует базе данных картотеки, это объясняется тем, что возможно образование в процессе электролиза гидроксида кадмия дефектной структуры [130].

Моноклинная модификация менее устойчива, чем гексагональная. При нагревании в воде до 150 °С происходит переход  $\gamma\text{-Cd(OH)}_2 \rightarrow \beta\text{-Cd(OH)}_2$ , который завершается за четверо суток. При температуре 115 °С и давлении 10 мм рт. ст.  $\beta\text{-Cd(OH)}_2$  разлагается до CdO. В зависимости от условий получения, дегидратация  $\beta\text{-Cd(OH)}_2$  наблюдается при различных температурах от 170 °С до 350 °С.

Проведенный РФА образцов показал, что продукты, полученные в растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с концентрацией 3 % мас., преимущественно содержат  $\gamma\text{-Cd(OH)}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  (рис.4.1). При использовании растворов хлорида аммония с концентрацией 25 % мас. в состав продуктов входит  $\gamma\text{-Cd(OH)}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а также  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu(OH)}_2$  (рис. 4.2). Из рисунка 4.1 и 4.2 видно, что плотность тока при электролизе не оказывает существенного влияния на состав образующихся продуктов.

Рентгенофазовые исследования хорошо дополняет термогравиметрический метод. На рисунках 4.3 и 4.4 приведены кривая ТГ, отражающая изменение веса образца в процессе анализа, и кривая ДСК, полученные для продукта, синтезированного в растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с концентрацией 3 % мас. при плотностях тока 1 и 3 А/см<sup>2</sup>.

J

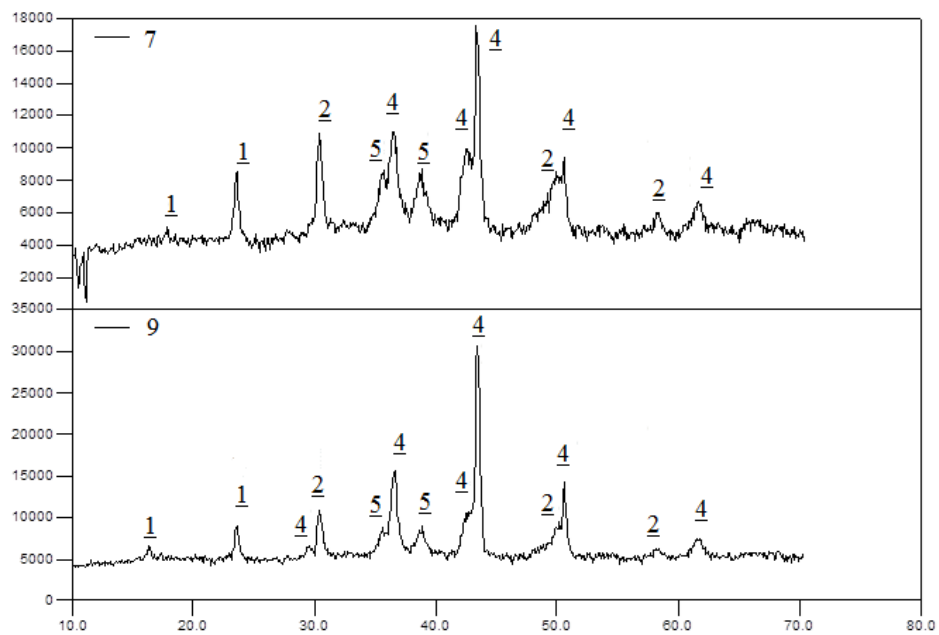


20

Рисунок 4.1 – Дифрактограммы образцов 1 и 3

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

J



20

Рисунок 4.2 – Дифрактограммы образцов 7 и 9

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 –  $\text{CuO}$

Образец 1, полученный в растворе хлорида аммония с концентрацией 3 % мас. и при плотности тока 1 А/см<sup>2</sup>, имеет ступенчатый вид кривой ТГ (рис.4.3).

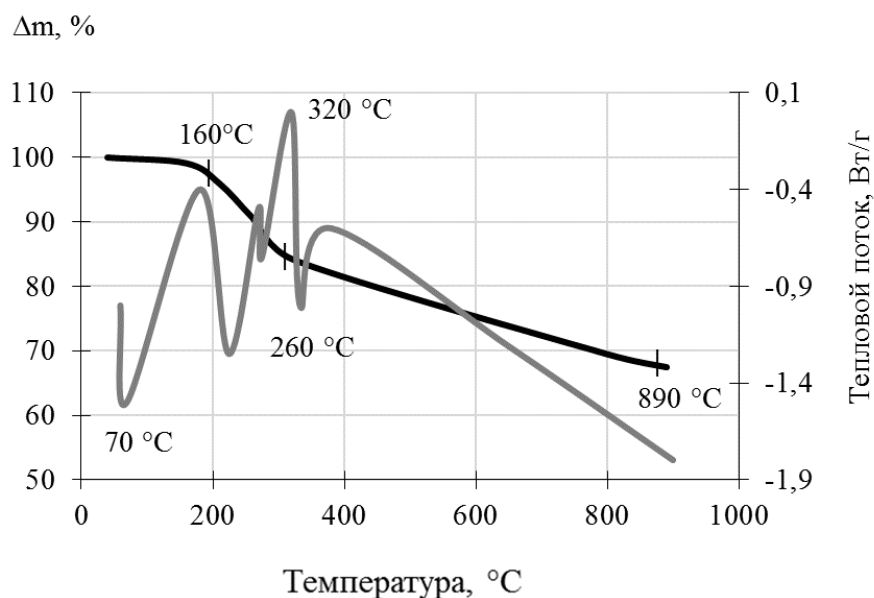


Рисунок 4.3 – Результаты дифференциально – термического анализа образца 1

Процессы дегидратации протекают в два этапа. Первый этап (с температуры 160 °C до 260 °C) и кривая показывает уменьшение массы образца на 16 %. После указанной температуры наблюдается второй этап процесса дегидратации вплоть до температуры 890 °C и уменьшение массы на 17 %. Такой ход кривых ТГ объясняется более высоким содержанием  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub> в продукте. Ступенчатое удаление воды при температурах 230 °C и 360 °C отмечалось и ранее [130] для продукта электрохимического окисления металлического кадмия. Вместе с тем, на кривой ДСК отмечается несколько эндотермических пиков, связанных с процессами эффектов дегидратации при температурах 70 °C (-1,5 Вт/г), 225 °C (-1,25 Вт/г), 275 °C (-0,75 Вт/г), 333 °C (-1,0 Вт/г).

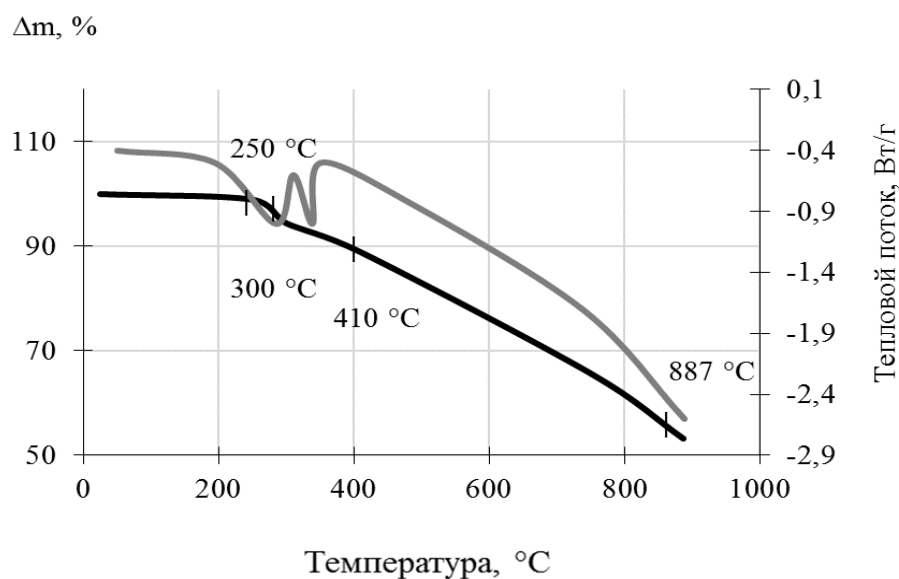


Рисунок 4.4 – Результаты дифференциально – термического анализа образца 3

Для образца, полученного в растворе хлорида аммония с концентрацией 3 % мас. и при плотности тока  $3 \text{ А/см}^2$  (рис.4.4), характерен ступенчатый вид кривой ТГ, как и для образца, полученного при аналогичных условиях, но при меньшей плотности тока ( $1 \text{ А/см}^2$ ). Отличием является то, что процесс дегидратации происходит при более высокой температуре, чем для образца 1. Так первый этап дегидратации наблюдается при температуре  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , где и происходит уменьшения массы на 13 %, второй этап с  $410 \text{ }^\circ\text{C}$  и до  $887 \text{ }^\circ\text{C}$ , где наблюдается убыль массы на 40 %. На кривой ДСК отмечается два эндотермических пика, связанных с процессами эффектов дегидратации при температурах  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $-1,0 \text{ Вт/г}$ ) и  $338 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $-1,0$ ).

На рисунках 4.5 и 4.6 приведены: кривая ТГ, отражающая изменение веса образца в процессе анализа, и кривая ДСК, полученная для продукта, синтезированного в растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с концентрацией 25 % мас. и при плотностях тока 1 и  $3 \text{ А/см}^2$ .

Образец, полученный в растворе хлорида аммония с концентрацией 25 % мас. и при плотности тока  $1 \text{ А/см}^2$ , имеет сложный вид кривой ТГ (рис.4.5): до температуры  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  протекают процессы дегидратации. Кривая ТГ показывает уменьшение массы образца на 3,7 %. После температуры

250 °С наблюдается небольшой прирост массы на 0,6 %, до температуры 330 °С. Затем снова наблюдается процесс дегидратации до температуры 360 °С и уменьшение массы на 0,59 %. Наибольший прирост массы на 1,1 % наблюдается при температуре 450 °С. Это свидетельствует о протекании процесса окисления  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{CuO}$ , который сопровождается экзотермическим эффектом. Вместе с тем, на кривой ДСК экзотермический пик не фиксируется, что может быть связано с наложением эндо- и экзотермических эффектов дегидратации и окисления. Далее происходит потеря массы на 2,1 % вплоть до 1000 °С.

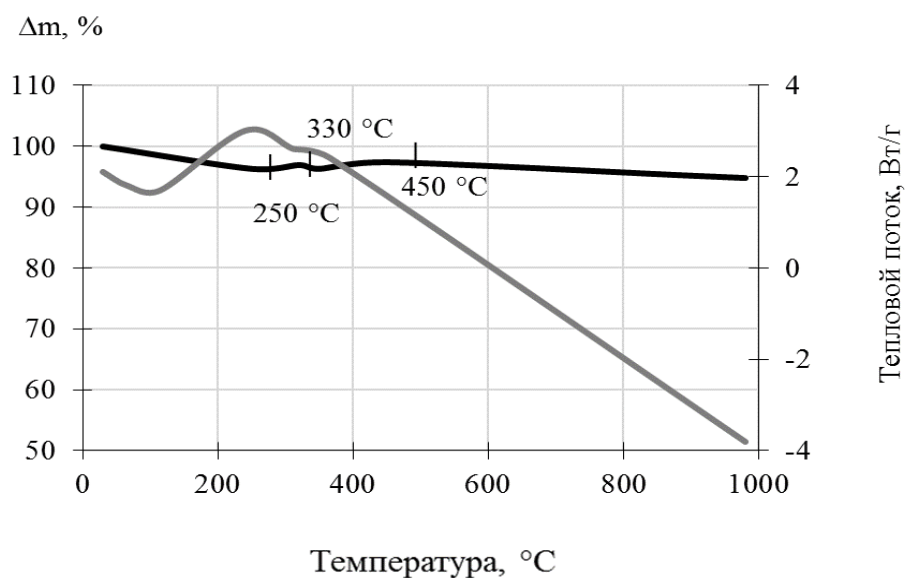


Рисунок 4.5 – Результаты дифференциально – термического анализа образца 7

На кривой ТГ для образца, полученного в растворе хлорида аммония с концентрацией 25 % мас. при плотности тока  $3 \text{ А/см}^2$  (рисунок 4.6), наблюдается процесс дегидратации до температуры 260 °С. Кривая ТГ показывает уменьшение массы образца. Такой ход кривых ТГ объясняется более высоким содержанием  $\gamma\text{-Cd(OH)}_2$  в продукте, полученном при проведении процесса в растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с концентрацией 25 % мас. при плотности тока  $1 \text{ А/см}^2$ . После указанной температуры наблюдается прирост массы на 2,13 %, вплоть до температуры 440 °С. Это свидетельствует о протекании окисления

$\text{Cu}_2\text{O}$  на воздухе. Прирост массы составляет 2,13 %, что существенно выше, чем для продукта, синтезированного при плотности тока, равной 1 А/см<sup>2</sup>. Результаты РФА подтверждают (рисунок 4.2) более высокое содержание  $\text{Cu}_2\text{O}$  в этом образце.

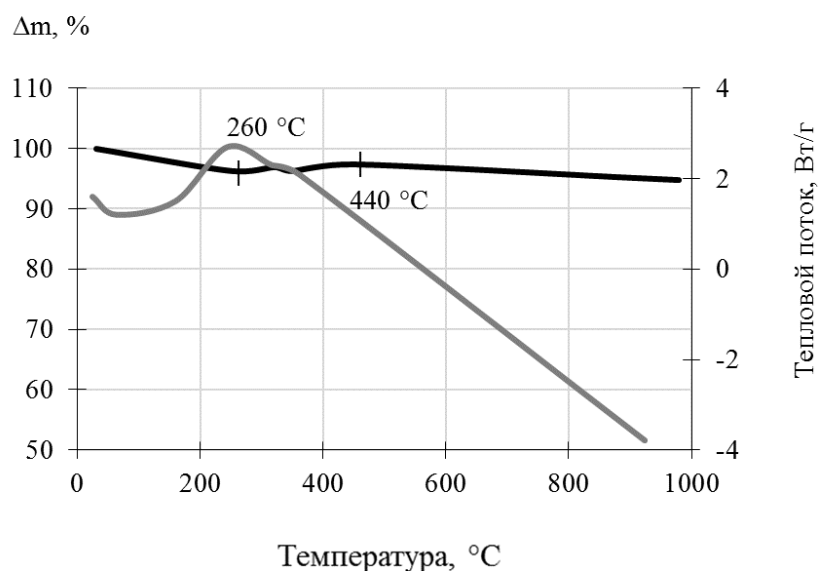
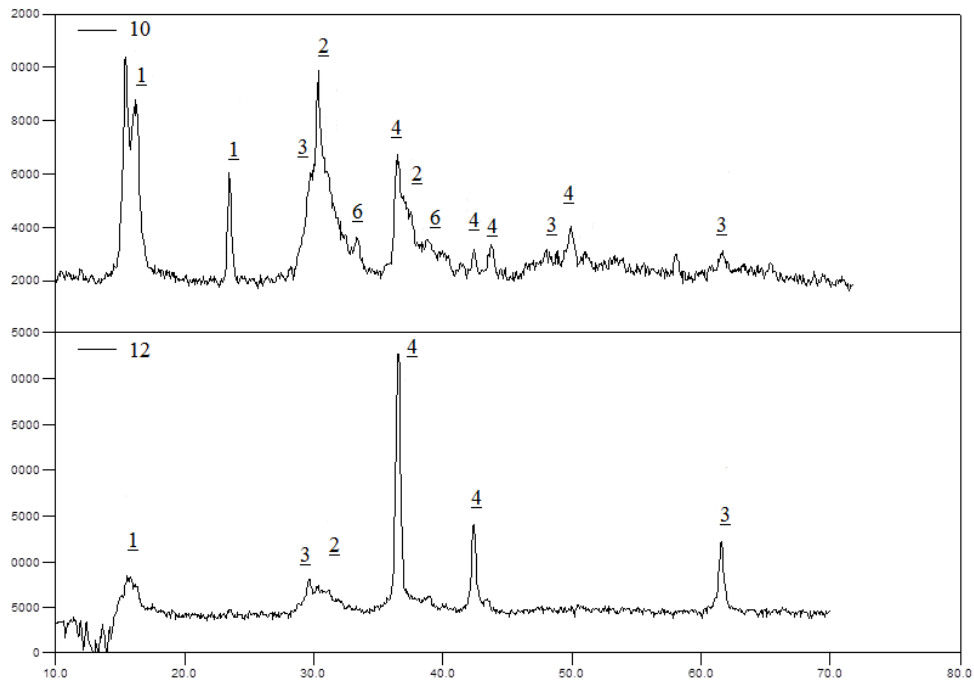


Рисунок 4.6 – Результаты дифференциально – термического анализа образца 9

Известно, что для электрохимического синтеза оксидов металлов характерно образование продуктов в аморфном состоянии. Для обоих образцов 7 и 9 на кривой ДСК наблюдаются процессы, связанные с кристаллизацией аморфной фазы. Об этом может свидетельствовать пик при температуре 230 °C, который характеризует кристаллизацию  $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ .

При термическом исследовании продуктов совместного электрохимического окисления кадмия и меди в растворах хлорида натрия установлены некоторые общие закономерности фазовых превращений с продуктами, полученными в растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , но в то же время имеются отличия.

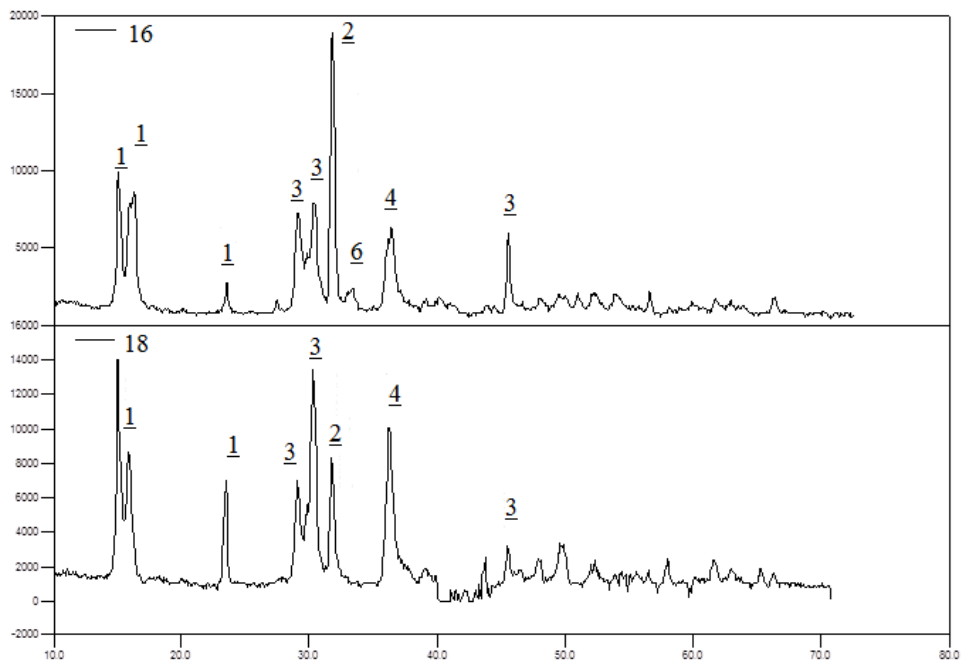
J



20

Рисунок 4.7 – Дифрактограммы образцов 10 и 12

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 –  $\text{CdO}$



20

Рисунок 4.8 – Дифрактограммы образцов 16 и 18

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 –  $\text{CdO}$

Проведенный РФА показал, что сухие продукты, полученные в растворах NaCl с концентрацией 3 % мас. с использованием различной плотности тока на электродах, имеют различный состав. Так продукт, синтезированный при плотности тока  $1 \text{ A/cm}^2$  (образец 10), преимущественно содержит  $\gamma\text{-Cd(OH)}_2$  и  $\text{Cu(OH)}_2$ , а также  $\beta\text{-Cd(OH)}_2$ , CdO и  $\text{Cu}_2\text{O}$  (рис.4.7), в то время как при использовании и плотности тока  $3 \text{ A/cm}^2$  (образец 12) в составе продуктов преобладает  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а также присутствует смесь гидроксидов  $\gamma\text{-Cd(OH)}_2$ ,  $\beta\text{-Cd(OH)}_2$  и  $\text{Cu(OH)}_2$  (рисунок 4.7).

Продукты, полученные в растворах NaCl с концентрацией 25 % мас. с использованием различной плотности тока на электродах, имеют различный состав. Так продукт, синтезированный при плотности тока  $1 \text{ A/cm}^2$  (образец 16), преимущественно содержит  $\text{Cu(OH)}_2$ ,  $\gamma\text{-Cd(OH)}_2$ ,  $\beta\text{-Cd(OH)}_2$ , а также CdO и  $\text{Cu}_2\text{O}$  (рис.4.8), в то время как при использовании и плотности тока  $3 \text{ A/cm}^2$  (образец 18) в составе продуктов преобладает  $\beta\text{-Cd(OH)}_2$ ,  $\text{Cu(OH)}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а также присутствует  $\gamma\text{-Cd(OH)}_2$ , (рисунок 4.8).

Из рисунков 4.7– 4.8 видно, что плотность тока при электролизе оказывает существенное влияние на состав образующихся продуктов.

Результаты РФА подтверждаются результатами дифференциально – термического анализа, представленными на рис. 4.9 и 4.10.

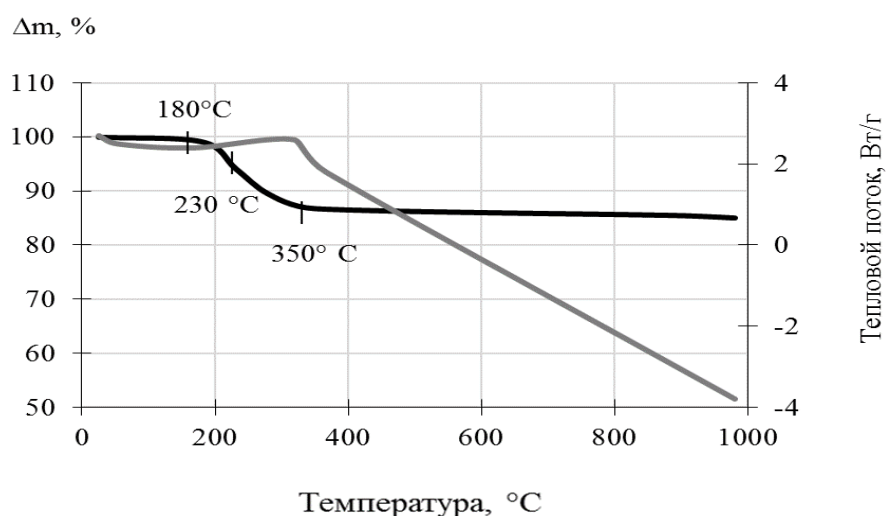


Рисунок 4.9 – Результаты дифференциально – термического анализа образца 10

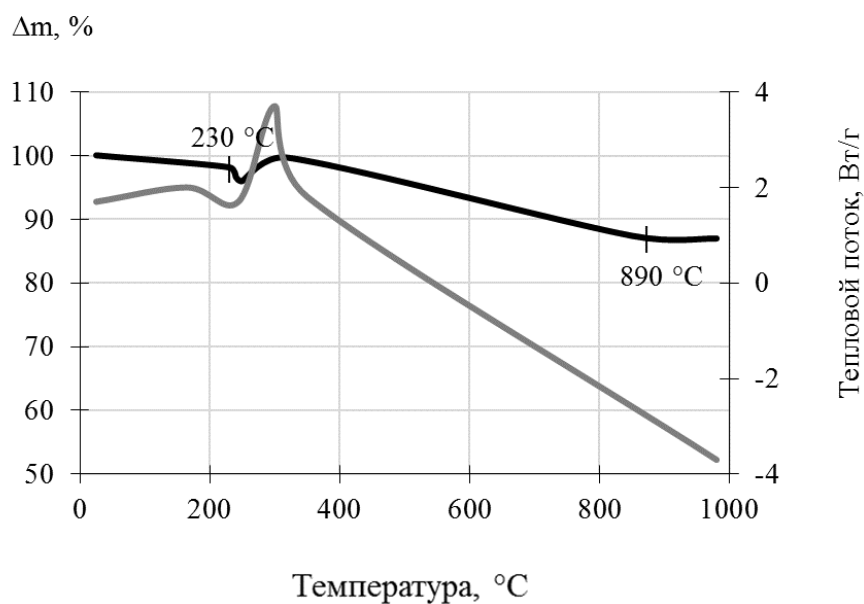


Рисунок 4.10 – Результаты дифференциально – термического анализа образца 12

Образец, полученный в растворе хлорида натрия с концентрацией 3% мас. и при плотности тока  $3 \text{ А/см}^2$ , имеет сложный вид кривой ТГ (рис.4.10). до температуры  $230^\circ\text{C}$  протекают процессы дегидратации. Кривая ТГ показывает уменьшение массы образца на 3,7 %. После температуры  $250^\circ\text{C}$  наблюдается небольшой прирост массы на 0,6 %, до температуры  $330^\circ\text{C}$ . Затем снова наблюдается процесс дегидратации до температуры  $360^\circ\text{C}$  и уменьшение массы на 0,59 %. Наибольший прирост массы на 1,1 % наблюдается при температуре  $450^\circ\text{C}$ . Это свидетельствует о протекании процесса окисления  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{CuO}$ , который сопровождается экзотермическим эффектом. Вместе с тем, на кривой ДСК экзотермический пик не фиксируется, что может быть связано с наложением эндо- и экзотермических эффектов дегидратации и окисления. Далее происходит потеря массы на 2,1 % вплоть до  $890^\circ\text{C}$ .

Материал, полученный в растворе хлорида натрия с концентрацией 3% мас. и при плотности тока  $1 \text{ А/см}^2$  характеризуется кривой ТГ, имеющий ступенчатый вид (рис. 4.11). Наблюдаются тепловые эффекты процессов, связанных с дегидратацией, окислением  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{CuO}$  и диссоциацией дисперсных оксидов. Основные процессы дегидратации гидроксидов кадмия и меди

протекают в интервале температур от 180 до 350 °C [130]. Они сопровождаются убылью массы на 12,3%. При этом замедление потери массы в интервале 280–340 °C связано с окислением  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{CuO}$ , характеризующимся экзоэффектом при 320 °C. Основными процессами в области температур более 580°C, сопровождающиеся убылью массы на 25,3 %, являются процессы, связанные с диссоциацией оксидов. За счет процесса диссоциации высокодисперсных оксидов, преимущественно  $\text{CdO}$ , начало этих эффектов сдвинуто в область более низких температур.

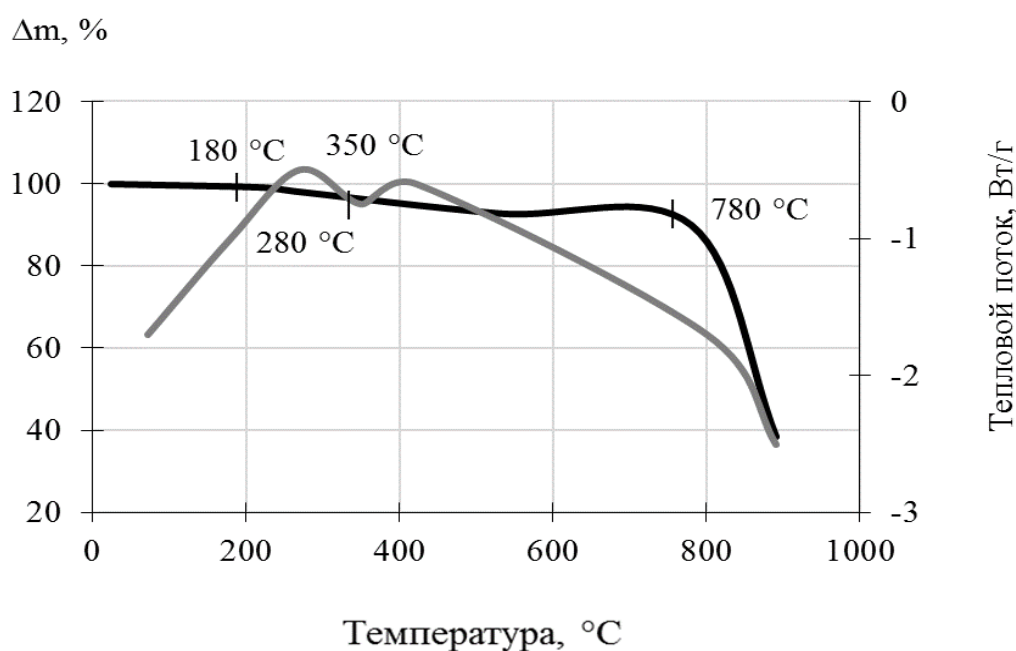


Рисунок 4.11 – Результаты дифференциально – термического анализа образца 16

Несколько иную картину дает ДСК – ТГ анализ продукта, полученного при плотности тока 3 А/см<sup>2</sup> (рисунок 4.12), поскольку в его составе преобладают оксидные составляющие, преимущественно  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Потеря массы за счет дегидратации гидроксидов меди и кадмия незначительна (3,74 %) и в интервале 180–350 °C нивелируется процессом окисления  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{CuO}$  с увеличением массы образца до первоначального значения. Экзотермический эффект окисления в 2 раза выше для образца, полученного при плотности тока 3 А/см<sup>2</sup> (1,5 Вт/г), чем для продукта, полученного при плотности тока 1 А/см<sup>2</sup> (0,7

Вт/г). Дальнейшие изменение ДСК и ТГ после температуры 580 °С совпадают с представленными на рис. 4.6, поскольку они отражают процессы диссоциации оксидов кадмия и меди.

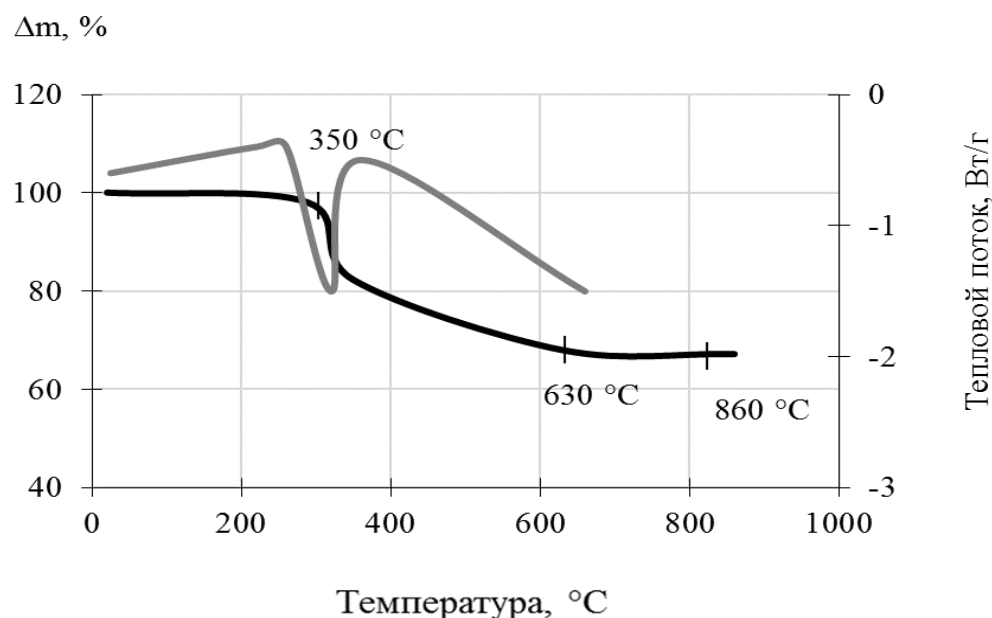


Рисунок 4.12 – Результаты дифференциально – термического анализа образца 18

При совместном электрохимическом синтезе оксидов металлов кадмия и меди с использованием переменного тока в растворах хлоридов аммония и хлорида натрия различной концентрации могут протекать одновременно два механизма анодного растворения: гидроксидный и анионный, которые конкурируют между собой. При концентрации, равной 3 % мас., преимущественно процесс протекает в соответствии с гидроксидным механизмом, о чем свидетельствует преобладание фаз гидроксидов. Аналогичные процессы описаны в работах [151 – 156].

Вместе с тем при концентрации равной 25 % мас. в большей степени реализуется анионный механизм. Увеличение концентрации анионов  $\text{Cl}^-$  приводит к ингибированию анодного растворения кадмия, что выражается в обнаруженном изменении скорости процесса и образовании продуктов с меньшим содержанием кристаллизационной воды. Наличие оксидных фаз меди

обусловлено протеканием дегидратационных процессов, которые имеют место при температуре электролиза. Дегидратация гидроксидов кадмия осуществляется при более высокой температуре.

Подводя итог, можно констатировать факт, что продукты совместного электрохимического окисления кадмия и меди на переменном токе, представляют собой смесь оксидов меди (I) и меди (II), гидроксидов кадмия кристаллического и амфорного характера:

- продукты, синтезированные в растворах хлоридов аммония, зависят от концентрации раствора электролитов и не зависят от плотности тока. Образцы, синтезированные в растворах хлорида аммония с концентрацией 3 % мас., преимущественно содержат  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub> и Cu<sub>2</sub>O. В небольшом количестве присутствуют оксидные фазы переменного состава. В продуктах электрохимического синтеза при использовании растворов хлорида аммония с концентрацией 25 % мас. кроме  $\gamma$ -Cd(OH)<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O, присутствуют также CuO и Cu(OH)<sub>2</sub>;
- продукты электрохимического окисления металлических меди и кадмия на переменном токе в растворах хлоридов натрия не зависят от концентрации растворов электролитов и плотности переменного тока. Образцы, синтезированные в растворах хлорида натрия с концентрацией 3 и 25 % мас. представляют собой смесь оксидов меди (I) и меди (II), гидроксидов кадмия и меди.

#### **4.2 Дисперсность и пористая структура продуктов электрохимического окисления кадмия и меди на переменном токе**

Полученные при электролизе продукты характеризуются такими свойствами как площадь удельной поверхности ( $S_{уд}$ ), суммарный объем пор ( $V_{\Sigma}$ ) и

условный диаметр пор ( $d_{\text{пор}}$ ) [162]. Площадь удельной поверхности порошкообразных и пористых тел, является одной из основных характеристик, определяющих многие свойства и поведение оксидов в процессе использования для различных целей

Площадь удельной поверхности является показателем дисперсности. Она прямо пропорциональна дисперсности и обратно пропорциональна размеру частиц. Дисперсность – физическая величина, характеризующая размер частиц. Она служит характеристикой порошков оксидов, применяемых в производстве катализаторов, химических источников тока и пигментов [134]. Частицы, размер которых превышает один мкм, считаются грубодисперсными, а те, которые меньше одного мкм – тонкодисперсными. Пористость полученного продукта также влияет на значение удельной площади поверхности.

При электрохимическом окислении кадмия и меди образуются продукты с макро- и микропорами, и каналами. Причинами этого служат неравновесные условия проведения процесса, наличие на поверхности металлов участков, которые не проводят электрический ток, имеют внутренние напряжения образующихся частиц и др. [133].

Кривые распределения условного диаметра пор ( $d_{\text{пор}}$ ) по размерам и средние значения основных характеристик пористой структуры высушенных образцов рассчитывались по адсорбционным ветвям изотерм адсорбции посредством программного обеспечения к прибору Quantachrome Nova 1000e. Перед адсорбционными измерениями образцы прогревались при температуре 110 °С 14-16 часов. Эта температура исключает протекание дегидратационных процессов.

Исследованиями установлено, что характеристики пористой структуры дисперсного материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами зависят от условий электролиза. Максимальное влияние на скорость электрохимического окисления кадмия и меди на переменном токе, оказывает

плотность переменного тока и концентрация электролита. При получении продуктов электрохимического окисления в условиях максимальной скорости процесса не всегда образуются продукты высокой дисперсности и пористости. При увеличении плотности переменного тока происходит рост площади удельной поверхности. Это объясняется тем, что при повышении плотности тока создаются более неравновесные условия протекания процесса и структура продуктов обладает большей дефектностью и более высокими значениями поверхностной энергии. Подобные эффекты были обнаружены для тонкодисперсных порошков металлов, полученных методом электрического взрыва проводников [77].

В таблице 4.3 приведены значения удельной поверхности сухих продуктов электролиза кадмия и меди, полученных при различных значениях параметров синтеза.

Из полученных данных следует, что продукты электролиза кадмия и меди обладают развитой поверхностью. 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  $3 \text{ А/см}^2$  ( $19,4$  и  $15,6 \text{ м}^2/\text{г}$  в растворах  $\text{NaCl}$  и  $16,5$ , и  $14,2 \text{ м}^2/\text{г}$  для  $\text{NH}_4\text{Cl}$  соответственно). Приведенные значения  $S_{\text{уд}}$  свидетельствуют о том, что удельная поверхность увеличивается с уменьшением концентрации электролита и увеличением плотности тока. Это происходит потому, что более высокая плотность тока создает более неравновесные условия процесса и структура продукта характеризуется большим числом дефектов и обладает высокой поверхностной энергией. Также полученные данные показывают, что продукты обладают незначительным суммарным объемом пор от  $0,006$  до  $0,048 \text{ см}^3/\text{г}$  в растворах  $\text{NaCl}$  и для  $\text{NH}_4\text{Cl}$  от  $0,006$  до  $0,070 \text{ см}^3/\text{г}$ . При этом значение диаметра пор варьируется в интервале  $11\text{--}24 \text{ нм}$  для продуктов, полученных в растворах  $\text{NaCl}$ . Средние значения диаметра пор для продуктов, полученных в

растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в 3–5 раз меньше, чем для продуктов, полученных в растворах  $\text{NaCl}$  и составляют 3–5 нм.

Таблица 4.3 – Зависимость параметров пористой структуры продуктов совместного электрохимического окисления кадмия и меди от концентрации и плотности переменного тока

| Номер образца | Электролит             | Концентрация электролита, % мас. | Плотность тока, А/см <sup>2</sup> | $S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г | $V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г | $d_{\text{пор}}$ , нм |
|---------------|------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| 1             | $\text{NH}_4\text{Cl}$ | 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            | $\text{NaCl}$          | 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                  |

В таблице 4.4 представлены показатели пористой структуры оксида кадмия, полученного различными методами. Сравнивая значения удельной поверхности продуктов совместного электрохимического окисления кадмия и

меди с показателями пористой структуры оксида кадмия, полученного различными методами, можно сделать вывод о более развитой поверхности у материала с кадмий и медь содержащими наноразмерными фазами, полученного на переменном токе промышленной частоты.

Таблица 4.4 – Показатели пористой структуры оксида кадмия, полученного различными методами [130]

| Метод получения                  | $S_{уд}, м^2/г$ | $V_{\Sigma}, см^3/г$ | $d_{пор}, нм$ |
|----------------------------------|-----------------|----------------------|---------------|
| Осаждение                        | 9–15            | –                    | 43–48         |
| Термическое окисление            | 0,8–2,0         | 0,01                 | 9–500         |
| Электросинтез на переменном токе | 12,0            | 0,0281               | 22,1          |

На рисунках 4.13–4.18 представлены зависимости распределения пор по размерам для продуктов, полученных при разных концентрациях хлоридов аммония и натрия и плотности тока 1, 2 и 3 А/см<sup>2</sup>.

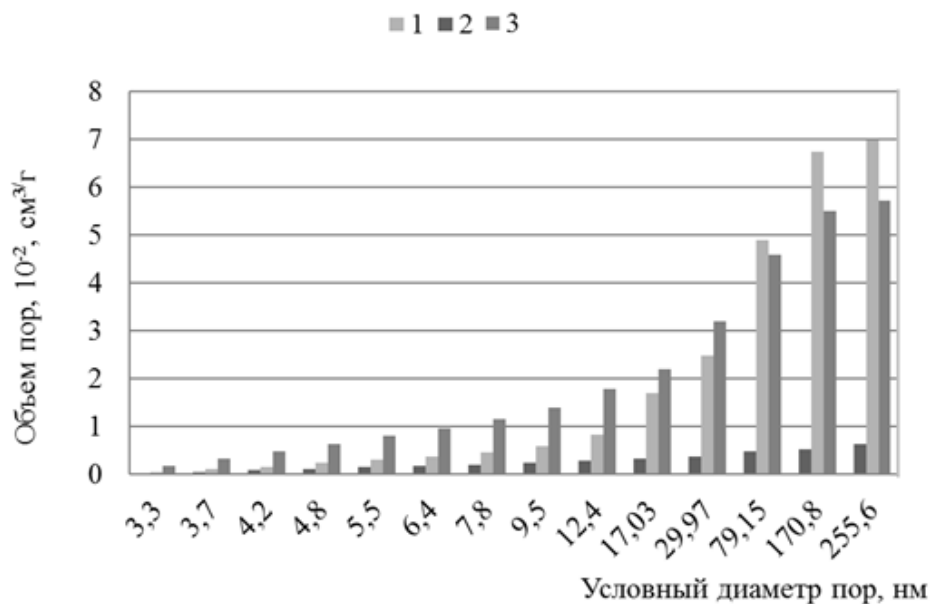


Рисунок 4.13 – Распределение пор по размерам образцов 1, 2, 3.

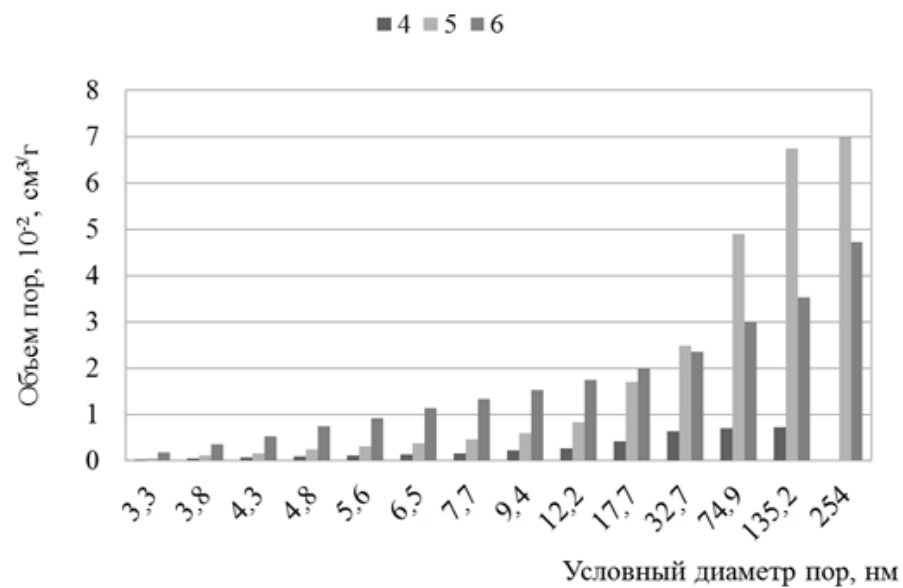


Рисунок 4.14 – Распределение пор по размерам образцов 4, 5, 6.

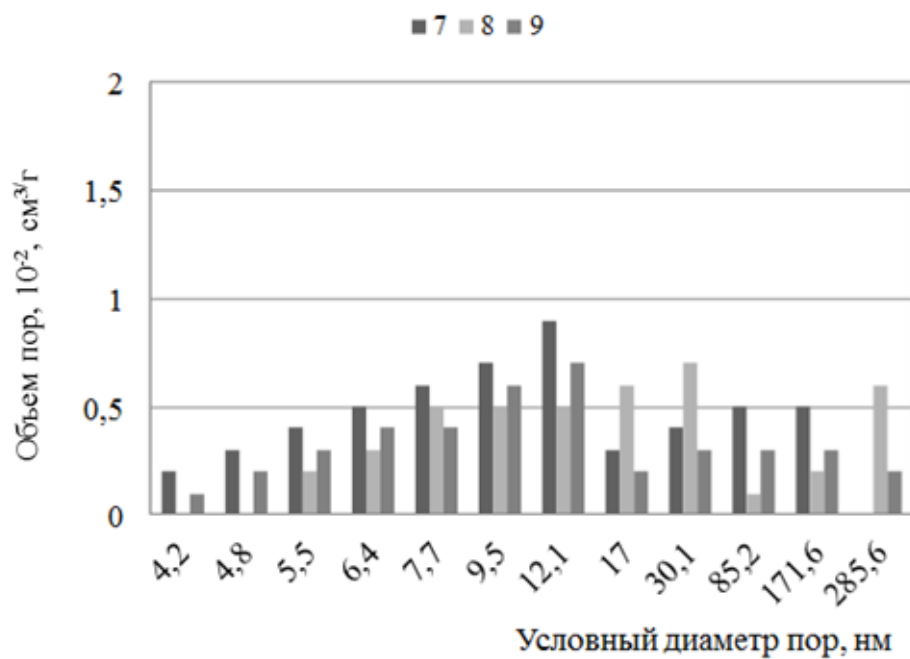


Рисунок 4.15 – Распределение пор по размерам образцов 7, 8, 9.

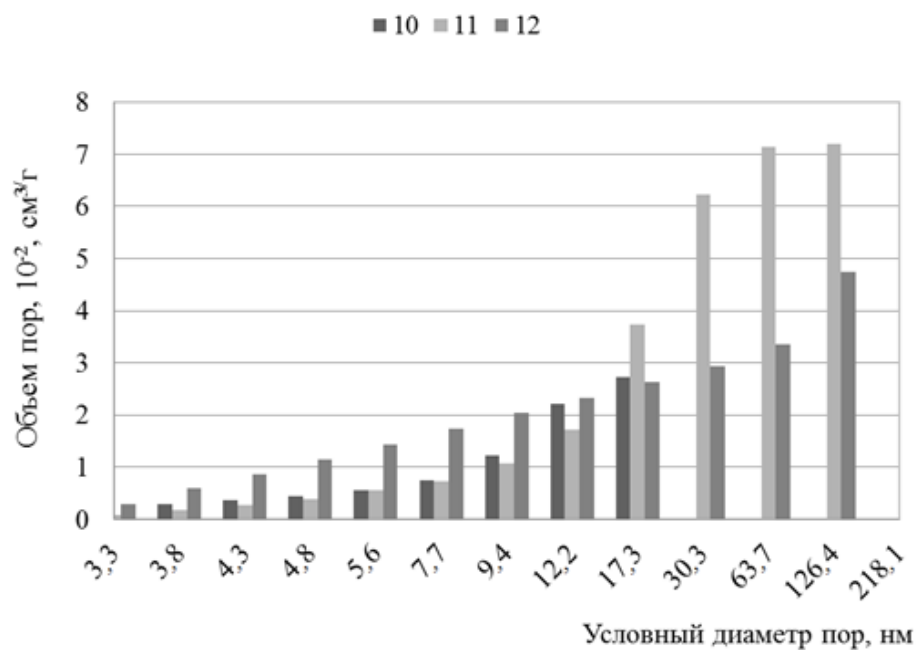


Рисунок 4.16 – Распределение пор по размерам образцов 10, 11, 12.

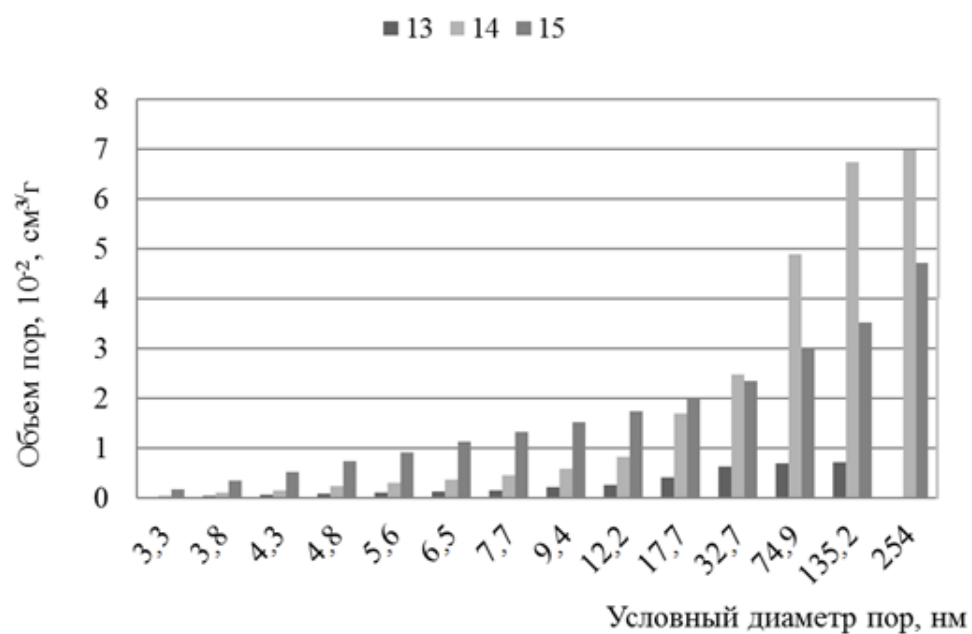


Рисунок 4.17 – Распределение пор по размерам образцов 13, 14, 15.

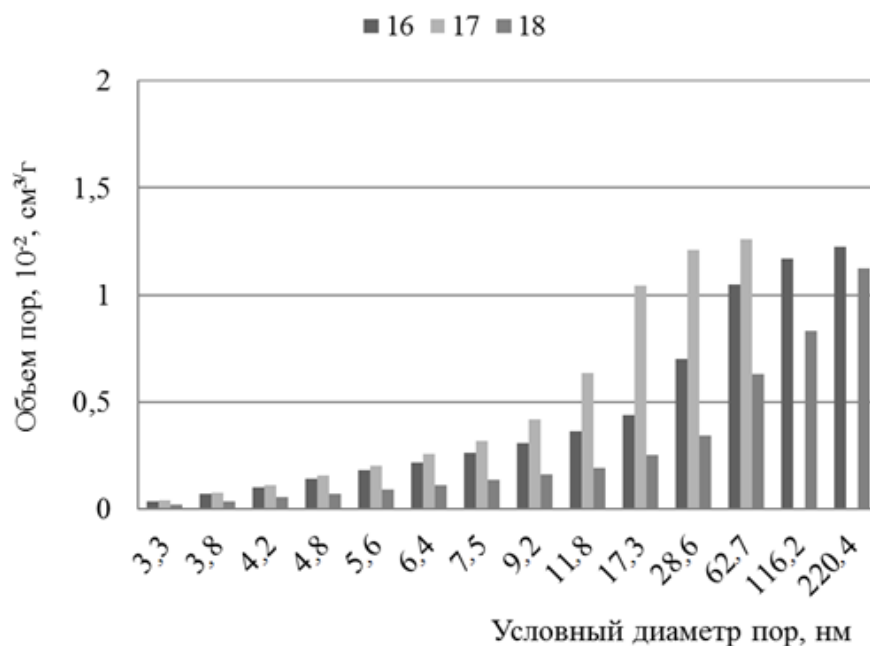


Рисунок 4.18 – Распределение пор по размерам образцов 16, 17, 18.

Из представленных гистограмм видно, что для пористой структуры синтезированных образцов характерно преобладание мезопор. Максимальный суммарный объем пор имеют образцы 1 и 11 (рис.4.13, 4.16), минимальные значения принадлежат продуктам образцов 7, 8, 9 и 16, 17, 18 (рис.4.15, 4.18), полученным в растворах хлоридов аммония и хлорида натрия с концентрацией 25 % мас. при плотностях тока 1, 2, 3 А/см<sup>2</sup>. Вместе с тем продукт 12, синтезированный в растворах хлорид натрия с концентрацией 3 % мас., не содержит пор более 17 нм и имеет минимальный объем пор (0,006 см<sup>3</sup>/г).

Исходя из выше сказанного, можно сделать вывод о том, что при более высокой плотности тока материал имеет наибольший диаметр пор в мезодиапазоне (16–19 нм). Анализ характеристик распределения пор по размерам позволяет констатировать: более 90 % пор материалов принадлежат мезопорам. Присутствует незначительное количество (8–10) макропор. Наибольшей площадью удельной поверхности и объемом пор характеризуются образцы, полученные при плотности тока 3 А/см<sup>2</sup> и концентрации хлорида аммония и хло-

рида 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 [164].

Состав смеси в расчете на чистые металлы можно определить на основе данных, приведенных в таблицах 4.5, 4.6.

Таблица 4.5 – Содержание кадмия и меди в смеси дисперсного материала с кадмий- и медьсодержащими фазами, полученного при совместном электрохимическом окислении на переменном токе в растворе хлорида аммония

| 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 |
|---------------|--------------------|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----|-----|-------|-------|-------------------------------------|-------------------------------------|
|               |                    |                                 |                                   | Cu                                                           | Cd  | Σ   |       |       |                                     |                                     |
| 1             | NH <sub>4</sub> Cl | 3                               | 1                                 | 49                                                           | 74  | 123 | 40    | 60    | 1,4                                 | 0,007                               |
| 2             |                    | 3                               | 2                                 | 90                                                           | 130 | 210 | 43    | 57    | 2,3                                 | 0,006                               |
| 3             |                    | 3                               | 3                                 | 280                                                          | 260 | 540 | 52    | 48    | 16,5                                | 0,007                               |
| 4             |                    | 15                              | 1                                 | 10                                                           | 50  | 60  | 20    | 80    | 2,0                                 | 0,007                               |
| 5             |                    | 15                              | 2                                 | 50                                                           | 90  | 140 | 36    | 64    | 9,2                                 | 0,070                               |
| 6             |                    | 15                              | 3                                 | 130                                                          | 115 | 245 | 53    | 47    | 14,2                                | 0,047                               |
| 7             |                    | 25                              | 1                                 | 10                                                           | 44  | 54  | 19    | 81    | 7,3                                 | 0,012                               |
| 8             |                    | 25                              | 2                                 | 40                                                           | 70  | 110 | 37    | 63    | 2,6                                 | 0,013                               |
| 9             |                    | 25                              | 3                                 | 130                                                          | 110 | 230 | 57    | 43    | 5,4                                 | 0,019                               |

Из данных, приведенных в таблицах 4.5, 4.6, следует, что у образцов 3 и 12 с максимальными значениями скоростей окисления (см. Глава 3) наблюдается одинаковое соотношения кадмия и меди (~50%) в растворах хлоридов

натрия и аммония. Для образцов с составом кадмия и меди (50/50) наблюдаются максимальные значения удельной поверхности – 16,5 и 19,4 м<sup>2</sup>/г соответственно. Таким образом, можно сделать вывод о том, что продукты с одинаковым составом кадмия и меди при электрохимическом окислении на переменном токе максимальной плотности 3 А/см<sup>2</sup> и минимальной концентрации растворов 3 % мас. имеют максимальные значения удельной поверхности.

Таблица 4.6 – Содержание кадмия и меди в смеси дисперсного материала с кадмий и медь содержащими 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 |
|---------------|------------|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----|-----|-------|-------|-------------------------------------|-------------------------------------|
|               |            |                                  |                                   | Cu                                                           | Cd  | Σ   |       |       |                                     |                                     |
| 10            | NaCl       | 3                                | 1                                 | 24                                                           | 150 | 174 | 14    | 86    | 8,2                                 | 0,028                               |
| 11            |            | 3                                | 2                                 | 8                                                            | 70  | 87  | 9     | 91    | 2,2                                 | 0,006                               |
| 12            |            | 3                                | 3                                 | 130                                                          | 125 | 255 | 51    | 49    | 19,4                                | 0,077                               |
| 13            |            | 15                               | 1                                 | 8                                                            | 25  | 33  | 25    | 75    | 2,7                                 | 0,007                               |
| 14            |            | 15                               | 2                                 | 3                                                            | 30  | 33  | 9     | 91    | 11,5                                | 0,071                               |
| 15            |            | 15                               | 3                                 | 48                                                           | 59  | 107 | 45    | 65    | 15,6                                | 0,048                               |
| 16            |            | 25                               | 1                                 | 7                                                            | 20  | 27  | 26    | 74    | 3,9                                 | 0,012                               |
| 17            |            | 25                               | 2                                 | 2                                                            | 20  | 22  | 9     | 91    | 4,3                                 | 0,014                               |
| 18            |            | 25                               | 3                                 | 18                                                           | 51  | 69  | 26    | 74    | 2,5                                 | 0,014                               |

Варьируя площадь кадмиевого электрода при постоянной площади медного электрода или, наоборот, при тех же значениях плотности тока (но постоянной площади кадмиевого электрода) и переменной площади медного электрода можно получить материал с заданным составом.

На рисунках 4.19–4.21 представлены электронно – микроскопические снимки образцов, полученных в растворах хлорида аммония. Продукты совместного электрохимического окисления кадмия и меди на переменном токе, полученные при концентрации хлорида аммония 3 % мас. и плотностях тока 1 и 3 А/см<sup>2</sup> представляют собой агрегаты мелких шарообразных и игольчатых частиц, различающиеся формой и размерами (рис.4.19, 4.20).

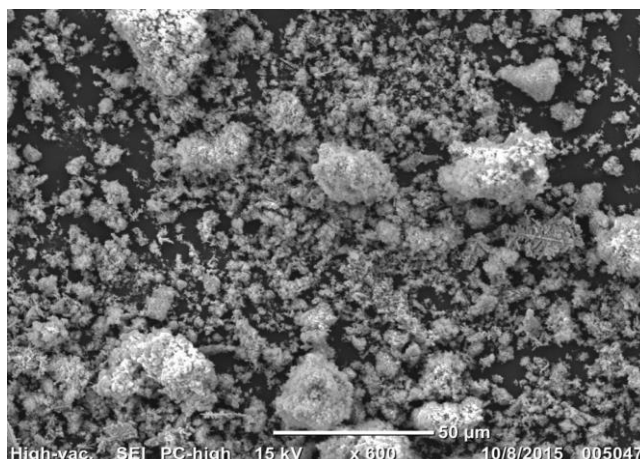


Рисунок 4.19 – Электронно-микроскопический снимок образца 1

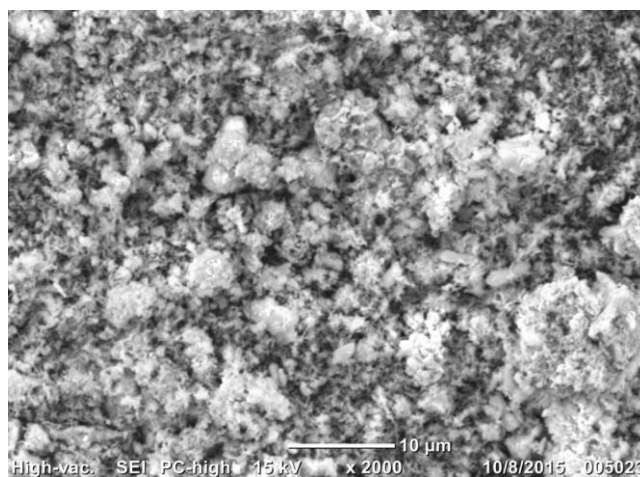


Рисунок 4.20 – Электронно-микроскопический снимок образца 3

На рисунках 4.19–4.21 видно, что образцы 1 и 7 имеют агрегаты с преобладанием игольчатых частиц, что характерно для дендритной структуры гидроксида кадмия. Частицы округлой формы принадлежат оксиду меди (I), а сростки игл представляют собой оксиды меди (II). Сростки игл имеют большие размеры, соответственно, их суммарная поверхность выше, поэтому

удельная поверхность продуктов с преобладающим содержанием  $\text{CuO}$  принимает более высокие значения (для образца 1 –  $1,4 \text{ м}^2/\text{г}$ , для образца 2, с преобладанием  $\text{CuO}$  –  $7,4 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

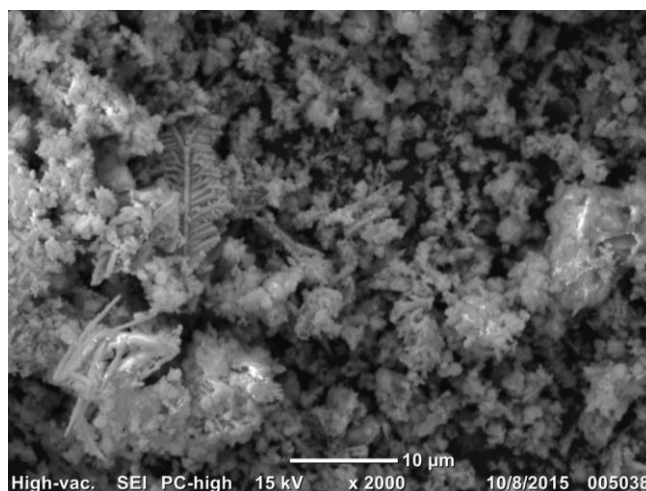


Рисунок 4.21 – Электронно-микроскопический снимок образца 7

На рисунках 4.22–4.24 представлены электронно-микроскопические снимки высушенных образцов, полученных при различных условиях электрохимическим окислением под действием переменного тока меди и кадмия в растворах хлорида натрия. Поверхность сухих образцов имеет рыхлую структуру (рисунки 4.22, 4.23), состоящую из сферических частиц, собранных в агрегаты. Частицы округлой формы принадлежат оксиду меди (I), что согласуется с результатами РФА (рис.4.5), которые свидетельствуют о превалировании в составе материала  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

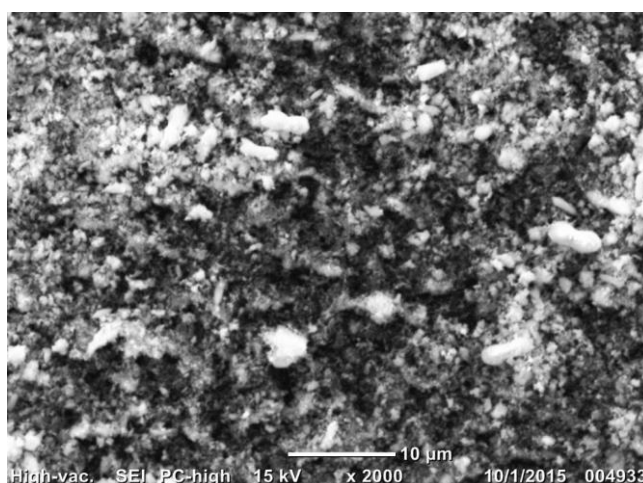


Рисунок 4.22 – Электронно – микроскопический снимок образца 10

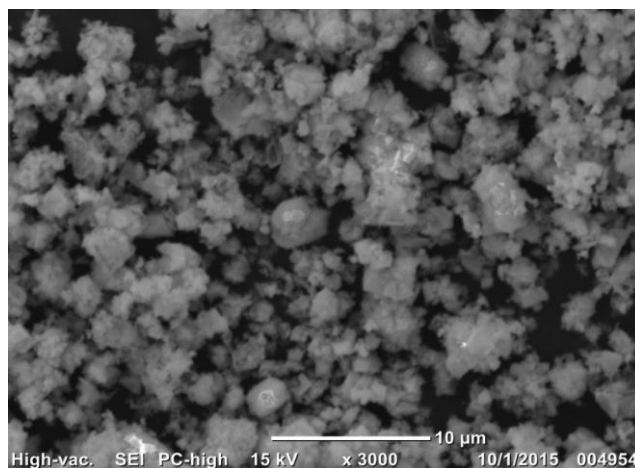


Рисунок 4.23 – Электронно – микроскопический снимок образца 16

На рисунке 4.24 представлен образец 10, для которого характерно содержание крупных частиц продукта различной формы: одни из них обладают округлыми формами и собраны в агрегаты (оксид меди (I)), другие представляют собой сросшиеся у основания иглы (“ежи”) (оксид меди (II)), а также частицы, имеющие дендритную структуру (гидроксид кадмия). Для образца продукта характерна небольшая удельная поверхность 2,5 м<sup>2</sup>/г [164].

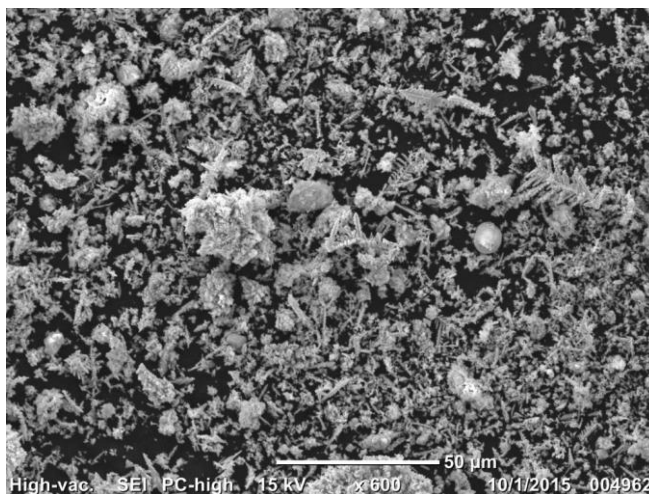


Рисунок 4.24 – Электронно – микроскопический снимок образца 18

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в большинстве случаев удельная площадь поверхности оксидов металлов возрастает с увеличением плотности переменного тока. Это можно считать закономерным, поскольку

при повышении плотности тока создаются более неравновесные условия протекания процесса, и структура продуктов обладает большей дефектностью и более высокими значениями поверхностной энергии. Это согласуется с ранее опубликованными работами [165 –166].

#### **4.3 Влияние термообработки на изменение параметров пористой структуры дисперсного материала с кадмий- и медьсодержащими фазами**

Существенные изменения в характере пористой структуры происходят при термообработке. Как правило, снижаются значения удельной площади поверхности и сорбционный объём, возрастает условный диаметр пор [162]. В глобулярных структурах, к которым относятся гели, происходит укрупнение частиц и, как следствие, уменьшается дисперсность порошков. Степень изменений характеристик пористой структуры и дисперсности определяется не только условиями прокаливания, но и методами получения прекурсоров – гидратированных продуктов.

С этих позиций представляет интерес рассмотреть изменения показателей пористой структуры продуктов электрохимического окисления кадмия и меди, полученных с использованием переменного тока, при термообработке.

Результаты, проведенных исследований по термической обработке продуктов электролиза металлических кадмия и меди на переменном токе в среде воздуха, представлены в таблице 4.7.

Из данных таблицы 4.7 следует, что значения удельной площади поверхности и суммарного объёма пор закономерно уменьшаются с увеличением температуры обработки. Проследить какую – либо зависимость от условий приготовления прекурсоров не представляется возможным. Это обусловлено тем, что изменения характеристик пористой структуры не зависят от состава получаемых продуктов, а определяются степенью аморфности фаз, то есть дисперсностью. Вместе с тем видно, что диаметр пор прокаленных продуктов

увеличивается незначительно, удельная площадь поверхности сокращается при температуре прокаливания в 2,5–3,5 раза.

Как видно из таблицы 4.7, с увеличением температуры прокаливания площадь удельной поверхности существенно уменьшается, причем при температуре прокаливания 250 °С её значения уменьшаются в 2 раза при плотности тока 1 А/см<sup>2</sup> у образцов, полученных электрохимическим окислением в электролитах хлорида натрия 25 % мас., и в 4 раза при температуре 500 °С при плотности тока 2 А/см<sup>2</sup> у образцов, полученных электрохимическим окислением в электролитах хлорида аммония 25 % мас. Можно предположить, что такие эффекты связаны с перестройкой структуры Cu<sub>2</sub>O, который окисляется в оксид 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.

Таблица 4.7 – Зависимость параметров пористой структуры продуктов совместного электрохимического окисления кадмия и меди от температуры прокаливания

| Образец | Температура обработки, °С | $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г | $V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г | $d_{пор}$ , нм |
|---------|---------------------------|------------------------------|-----------------------------------|----------------|
| 7       | 250                       | 5,70                         | 0,032                             | 21,7           |
|         | 500                       | 2,64                         | 0,026                             | 48,3           |
| 9       | 250                       | 2,24                         | 0,016                             | 35,9           |
|         | 500                       | 1,38                         | 0,013                             | 42,3           |
| 10      | 250                       | 15,4                         | 0,057                             | 3,3            |
|         | 500                       | 4,50                         | 0,015                             | 4,2            |
| 11      | 250                       | 8,95                         | 0,032                             | 19,8           |
|         | 500                       | 4,96                         | 0,028                             | 25,2           |

В таблице 4.8 представлены значения площади удельной поверхности катализаторов, применяемых в технологии гетерогенно-каталитических процессов нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, при разных температурах прокаливания. Из данных табл. 4.8 видно, что

удельная поверхность снижается при повышении температуры прокаливания образца. Наиболее высокой удельной поверхностью обладает оксида кадмия, далее идут оксид цинка и оксид меди.

Таблица 4.8 – Удельная поверхность катализаторов при разных температурах прокаливания [167]

| Соединение              | Удельная поверхность катализатора, $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г |        |        |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------|--------|
|                         | Температура прокаливания, °С                                    |        |        |
|                         | 400                                                             | 600    | 800    |
| <b>Оксид кадмия CdO</b> | 0,5324                                                          | 0,4068 | 0,1128 |
| <b>Оксид цинка ZnO</b>  | 0,3730                                                          | 0,2338 | 0,1421 |
| <b>Оксид меди CuO</b>   | 0,1333                                                          | 0,1056 | 0,1024 |

Из данных таблиц (4.7–4.8) можно сделать следующие выводы. Площадь удельной поверхности оксида кадмия выше (примерно в 2 раза) при температурах прокаливания катализаторов 400–600 °С, чем у катализаторов оксидов цинка и меди, при аналогичных условиях. Значение площади удельной поверхности материала, полученного при совместном электрохимическом окислении кадмия и меди на переменном токе и при различных температурах прокаливания, в разы больше при температуре прокаливания 500 °С (от 2,64 до 4,96 м<sup>2</sup>/г). Полученные результаты говорят, о возможности применения дисперсного материала с кадмий- и медьсодержащими фазами, в качестве катализатора в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности (каталитический крекинг, риформинг и гидрокрекинг, позволяющий получать из тяжелых фракций нефти такие ценные продукты, как бензин, дизельное топливо, ароматические углеводороды и легкие олефины).

#### **4.4 Экологический фактор, улучшающий безопасность производства оксидных материалов с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами, полученного на переменном токе промышленной частоты**

Существующие в промышленности “сухие” способы получения оксидных материалов (например, порошковая металлургия) характеризуются большой запыленностью производственных помещений тонко диспергируемыми реагентами. Это в полной мере относится к промышленной технологии получения оксида кадмия. Кроме того, существует возможность выброса в атмосферу паров металлического кадмия, опасность вдыхания которых очевидна: ПДК, согласно ГОСТ 11120–75 для кадмия и его соединений в воздухе, составляет 0,1 мг/м<sup>3</sup>. Для человека смертельной дозой является вдыхание оксида кадмия в течение одной минуты при концентрации 2500 мг/м<sup>3</sup>. Подобные недостатки несовместимы с современными требованиями к обеспечению безопасности процессов химических производств. В то время, как электрохимический синтез на переменном токе, благодаря технологии с замкнутым циклом водопользования и исключения химических окислителей или восстановителей, позволяет получать материал с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами “мокрым” способом. ПДК кадмия, согласно ГОСТ 11120–75 в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения – 1 мг/м<sup>3</sup>, что в 10 раз больше, чем для ПДК кадмия в воздухе.

Снижение токсичности оксида кадмия достигается путем использования смеси его с оксидами меди, обладающими меньшей токсичностью. Так, экологическая чистота дисперсного материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами достигается за счет пониженного суммарного содержания токсичного кадмия.

Снижение суммарного содержания токсичного кадмия можно оценить через значения энтропии. Энтропия смешения – увеличение общей энтропии,

когда несколько первоначально отдельных систем различного состава, каждая из которых находится в термодинамическом состоянии внутреннего равновесия, смешиваются без химической реакции термодинамической операцией удаления непроницаемой перегородки (перегородок) между ними с последующим временем установления нового термодинамического состояния внутреннего равновесия в новой неразложенной замкнутой системе. В таблице 4.9 приведены значения энтропии смешения для кадмия и меди [168].

Таблица 4.9 – Изменение энтропии в смешанных двойных системах кадмий-медь

| <b>Cd,<br/>%</b> | <b>Cu,<br/>%</b> | <b><math>\Delta S_{Cd}^{смеш}</math><br/>Дж/моль</b> | <b><math>\Delta S_{Cu}^{смеш}</math><br/>Дж/моль</b> | <b><math>\Delta S_{Cd-Cu}^{смеш}</math><br/>Дж/моль</b> |
|------------------|------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 100              | 0                | 0                                                    | -                                                    | 0                                                       |
| 90               | 10               | 1,34                                                 | 18,02                                                | 3,01                                                    |
| 80               | 20               | 2,30                                                 | 12,23                                                | 4,29                                                    |
| 70               | 30               | 3,09                                                 | 9,81                                                 | 5,11                                                    |
| 60               | 40               | 3,95                                                 | 8,21                                                 | 6,65                                                    |
| 50               | 50               | 5,13                                                 | 6,77                                                 | 5,95                                                    |
| 40               | 60               | 6,93                                                 | 5,31                                                 | 5,96                                                    |
| 30               | 70               | 9,74                                                 | 3,81                                                 | 5,59                                                    |
| 20               | 80               | 14,21                                                | 2,34                                                 | 4,72                                                    |
| 10               | 90               | 21,92                                                | 1,03                                                 | 3,12                                                    |
| 0                | 100              | -                                                    | 0                                                    | 0                                                       |

Из таблицы видно, что при взаимодействии кадмия и меди наблюдается изменение энтропии смешения. С увеличением концентрации меди энтропия смешения увеличивается и достигает своего максимума при концентрациях 40–60 % меди и кадмия соответственно, и составляет 5,96–6,65 Дж/(моль).

Оксид кадмия относится к веществам первого класса опасности, оксиды меди – второй класс опасности. Для расчета класса опасности полученного материала с кадмий- и медьсодержащими фазами можно использовать расчетную формулу [169–170]:

$$K_i = \frac{\lg(DL_{50})_i}{(S + 0,1F + Cв)i}$$

где  $\lg(DL_{50})_i$  – логарифм средней смертельной дозы химического ингредиента при попадании в желудок ( $LD_{50}$  определяют по справочникам) [171-173].

$$LD_{50} (Cd) = 72 \text{ мг/кг}$$

$$LD_{50} (Cu) = 470 \text{ мг/кг}$$

$S$  – коэффициент, отражающий растворимость химического ингредиента в воде (определяют по справочнику [119] в граммах на 100 г воды при температуре не выше 25°C, эту величину делят на 100 и получают безразмерный коэффициент  $S$ , который чаще всего находится в интервале от 0 до 1);

$$S (Cd) = 0$$

$$S (Cu) = 0$$

$F$  – коэффициент летучести химического ингредиента, который определяют следующим образом: по справочнику [119] определяют давление насыщенного пара ингредиентов в мм рт. ст., имеющего температуру кипения при давлении 760 мм ртутного столба не выше 80 °C, полученную величину делят на 760 и получают безразмерную величину коэффициента  $F$ ;

$$F (Cd) \cong 0,1$$

$$F (Cu) \cong 0,1$$

$Cв$  - содержание данного компонента в общей массе.

Суммарный индекс токсичности смеси компонентов определяется согласно формуле:

$$K_{\Sigma} = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n K_i$$

где  $n$  – число компонентов в смеси.

Величину  $K_i$  округляют до первого знака после запятой.

В таблицах 4.10–4.11 приведены рассчитанные значения класса опасности дисперсного материала с кадмий- и медьсодержащими фазами, полученного при совместном электрохимическом окислении на переменном токе в растворах хлорида аммония и натрия в зависимости от содержания кадмия и меди в смеси.

Таблица 4.10 – Содержание кадмия и меди в смеси дисперсного материала с кадмий- и медьсодержащими фазами, полученного при совместном электрохимическом окислении на переменном токе в растворе хлорида аммония

| 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, % | Класс опасности |
|---------------|--------------------|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----|-----|-------|-------|-----------------|
|               |                    |                                 |                                   | Cu                                                           | Cd  | Σ   |       |       |                 |
| 1             | NH <sub>4</sub> Cl | 3                               | 1                                 | 49                                                           | 74  | 123 | 40    | 60    | 2,1             |
| 2             |                    | 3                               | 2                                 | 90                                                           | 130 | 210 | 43    | 57    | 2,2             |
| 3             |                    | 3                               | 3                                 | 280                                                          | 260 | 540 | 52    | 48    | 2,4             |
| 4             |                    | 15                              | 1                                 | 10                                                           | 50  | 60  | 20    | 80    | 1,7             |
| 5             |                    | 15                              | 2                                 | 50                                                           | 90  | 140 | 36    | 64    | 1,2             |
| 6             |                    | 15                              | 3                                 | 130                                                          | 115 | 245 | 53    | 47    | 2,7             |
| 7             |                    | 25                              | 1                                 | 10                                                           | 44  | 54  | 19    | 81    | 1,7             |
| 8             |                    | 25                              | 2                                 | 40                                                           | 70  | 110 | 37    | 63    | 1,2             |
| 9             |                    | 25                              | 3                                 | 130                                                          | 110 | 230 | 57    | 43    | 2,8             |

Таблица 4.11 – 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, % | Класс опасности |
|---------------|------------|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----|-----|-------|-------|-----------------|
|               |            |                                  |                                   | Cu                                                           | Cd  | Σ   |       |       |                 |
| 10            | NaCl       | 3                                | 1                                 | 24                                                           | 150 | 174 | 14    | 86    | 1,6             |
| 11            |            | 3                                | 2                                 | 8                                                            | 70  | 87  | 9     | 91    | 1,2             |
| 12            |            | 3                                | 3                                 | 130                                                          | 125 | 255 | 51    | 49    | 2,3             |
| 13            |            | 15                               | 1                                 | 8                                                            | 25  | 33  | 25    | 75    | 1,8             |
| 14            |            | 15                               | 2                                 | 3                                                            | 30  | 33  | 9     | 91    | 1,2             |
| 15            |            | 15                               | 3                                 | 48                                                           | 59  | 107 | 45    | 65    | 2,1             |
| 16            |            | 25                               | 1                                 | 7                                                            | 20  | 27  | 26    | 74    | 1,8             |
| 17            |            | 25                               | 2                                 | 2                                                            | 20  | 22  | 9     | 91    | 1,2             |
| 18            |            | 25                               | 3                                 | 18                                                           | 51  | 69  | 26    | 74    | 1,8             |

Из таблиц 4.10–4.11 видно, что использование смеси оксида кадмия с оксидом меди, позволяет снизить класс опасности материала с кадмий- и медьсодержащими фазами с первого на второй класс опасности. 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.

#### **4.5 Применение дисперсного материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами в материалах разрывных электрических контактов низковольтной коммутационной аппаратуры**

В настоящее время в промышленности используются электрические контакты на основе серебра ( $\text{Ag-CdO}$ ,  $\text{Ag-CuO}$ ,  $\text{Ag-Ni}$ ) предназначены для замыкания и размыкания электрических цепей в аппаратах напряжением до 1000В. Изготавливают электроконтакты с использованием порошковой металлургии. Применяются эти контакты в автоматических выключателях, магнитных пускателях, контакторах, контроллерах и в реле различных марок. Конструктивы напаяк ПП, ЦП, ПуП, ЦуП – имеющие разные виды контактных поверхностей.  $\text{Ag-CdO}$ ,  $\text{Ag-CuO}$ ,  $\text{Ag-Ni}$  по ТУ16-685.020-85. Конструкция и размеры по ГОСТ 3884-77. Удельное электрическое сопротивление контактов в зависимости от марок колеблется от 0,019 до 0,07 мкОм/м.

Оксид кадмия, обладая высокой электропроводностью, уже более 80 лет является незаменимой гетерофазной добавкой в материалах разрывных электрических контактов низковольтной коммутационной аппаратуры на средние токи (известный материал СОК-15 состава  $85\text{Ag-15CdO}$ ) [174].

Включения оксидов кадмия, помимо дисперсионного упрочнения металлической матрицы, выполняют функцию гашения дуги размыкания, что обеспечивает долговечность и надежность работы электроаппаратов. Функциональные свойства электроконтактного материала зависят, главным образом, от количества, дисперсности и однородности распределения оксидной фазы в композите. Кроме того,  $\text{CdO}$ , обладая высокой летучестью и малым удельным сопротивлением ( $G=0,01\ldots 0,5\text{Ом}\cdot\text{см}$ ), не создает изолирующей пленки на поверхности контакта, оставляя переходное сопротивление низким и стабильным. Испытано множество других оксидных добавок, обладающих сходными свойствами, но ни один из них несравним с  $\text{CdO}$  [175–179]. Наглядный пример

– испытания материалов на основе серебра с добавками 12,5 об. % оксида в контакторе переменного тока  $U = 220 \text{ В}$ ,  $I = 160 \text{ А}$ . Получены следующие значения эрозионного износа,  $\text{г/цикл} \times 10^6$  (всего сделано 20 000 циклов В-О) [180].

Таблица 4.12 – Значения эрозионного износа материалов на основе серебра с различными оксид-добавками

| Оксид-добавка   | CdO  | CuO  | Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZnO  | Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | PbO  |
|-----------------|------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|
| Скорость эрозии | 1,45 | 4,05 | 4,08                           | 20,0 | 5,60                           | 22,5 |

Из данных таблицы 4.12 видно, что наименьшим эрозионным износом обладает оксидная добавка кадмия, которая превосходит по своим свойствам на износ в 3–15 раз, чем остальные оксидные добавки. На втором месте, по эрозионному износу, идет оксидная добавка меди, у которой износ выше, чем у оксида кадмия, но меньше, чем у других оксидных добавок.

Контакты системы Ag-CdO содержат, как правило, 10–15 % мас. CdO и производятся различными методами: традиционным смешением порошков Ag и CdO, совместным осаждением солей, внутренним окислением порошков сплава Ag-Cd или заготовки контакта из такого же сплава. Второй и третий способы дают мелкодисперсную структуру с размером включений 0,1–10 мкм, в то время как смешение порошков дает включения 30–50 мкм. Практически все свойства мелкодисперсного сплава выше, чем у традиционного. На рис. 4.25 приведены зависимости твердости и удельного электрического износа контактов из материала 85Ag-15CdO от дисперсности частиц оксидной фазы.

Как видно, и прочностные свойства, и сопротивление дуговому износу весьма существенно зависят от этого параметра. Измельчение второй фазы в данном случае благоприятно [181].

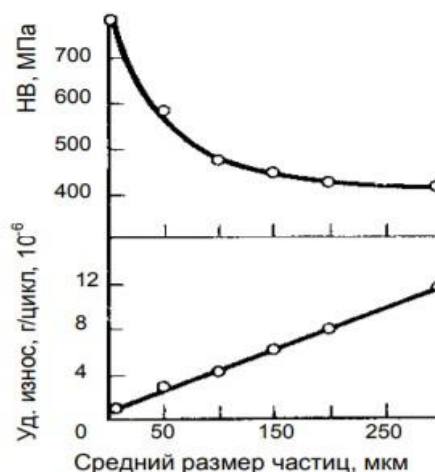


Рисунок 4.25 – Влияние дисперсности включений оксидной фазы на свойство контакта  
СОК-15 состава 85Ag-15CdO

Ужесточение экологических норм ведет к необходимости внедрения в производство экологически безопасной электроконтактной продукции, поэтому разработка новых материалов, удовлетворяющих современным требованиям, является актуальной задачей.

Замена токсичного оксида кадмия в составе электроконтактных материалов на дисперсный материал с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами, полученного на переменном токе промышленной частоты, позволит существенно снизить экологическую опасность электроконтактной продукции, не ухудшая ее электрических характеристик.

Наряду с преимуществами контактных материалов с оксидными добавками, существует и ряд недостатков: электропроводность материала и контактов на основе оксидных добавок заметно снижается, что приводит к повышенным потерям электроэнергии в работающих контактах с последующим повышением их температуры и, в конечном счете – к снижению срока их службы. И здесь возникает еще одна задача – разработать новую, высокоэлектропроводную оксидную добавку к металлической основе серебра, с целью повышения электропроводности контактных материалов.

Исследована электропроводность дисперсного материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами, полученного на переменном токе промышленной частоты, а растворах хлорида натрия, с целью использования этих материалов для производства электроконтактного материала в качестве оксидного материала.

Для оценки электропроводности дисперсного материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами, полученного на переменном токе промышленной частоты, проводились измерения на установке двухзондовым методом. Температурный диапазон составлял 323–673K, он выбран с учетом дальнейшего применения данного материала в электроконтактах в качестве оксидной фазы. Причем, рабочая температура локальных участков электроконтакта может достигать указанных значений. Состав образцов дисперсного материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами представлен в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Состав образцов дисперсного материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами

| № образца | Состав Cd части, % | Состав Cu части, % | Состав                                                                                                                                                                      |
|-----------|--------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1         | 80                 | 20                 | Смесь оксидов $\text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{CuO}$ , $\text{CdO}$ и гидроксидов $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ , $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ |
| 2         | 60                 | 40                 |                                                                                                                                                                             |
| 3         | 50                 | 50                 |                                                                                                                                                                             |
| 4         | 40                 | 60                 |                                                                                                                                                                             |
| 5         | 20                 | 80                 |                                                                                                                                                                             |
| 6         | 10                 | 90                 |                                                                                                                                                                             |

На рисунке 4.26 показана зависимость логарифма удельной электропроводности образцов дисперсного материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами от температуры.

Как видно из рисунка, при сравнительно высоких температурах (400...700 К) электропроводность образцов уменьшается с уменьшением температуры. В области низких температур (300...250 К) электропроводность образцов увеличивается с уменьшением температуры. Такое поведение кривых зависимости удельной электропроводности образцов может быть обусловлено такими факторами, как фазовый состав, а также добавки, которые могут как отрицательно, так и положительно влиять на электропроводность.

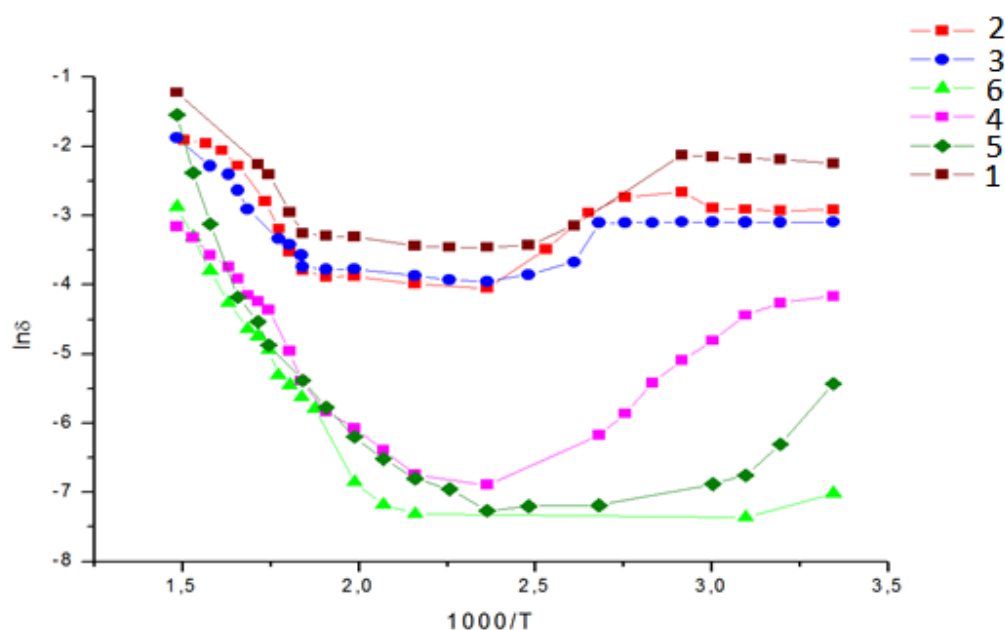


Рисунок 4.26 – Зависимость удельной электропроводности образцов дисперсного материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами от температуры

В данном случае, по-видимому, существенное влияние на электропроводность оказывает многофазность данного материала, так как при термической обработке образуются фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CdO}$  и гидроксидов  $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Для составов с меньшим содержанием кадмия 40–10 % (образцы 4–6), кривая зависимости электропроводности от температуры имеет более сложный вид. Электропроводность образцов 1–3 (состав 80–50 % Cd и 20–50 % Cu) изменяется не слишком сильно. Значение электропроводности

всех образцов меняется в диапазоне от 30 до 0,1 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Таким образом, изучение удельной электропроводности образцов дисперсного материала с наноразмерными кадмий- и медь содержащими фазами позволило выявить нелинейную зависимость электропроводности от состава образцов и температуры. Наилучшей электропроводностью при низкой температуре обладает образец с наибольшей концентрацией кадмия, состава 80 % Cd–10 % Cu, ее значение составляет – 12 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.

Для образцов 1–6 были рассчитаны значения удельного электросопротивления при температуре 323К по формуле:

$$R = 1/G$$

где R – удельное сопротивление, Ом·м;

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

Результаты представлены в таблице 5.4

Таблица 4.14 – Удельное сопротивление дисперсного материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами

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

Из данных, представленных в таблице 4.14 видно, что дисперсный материал с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами образцов 1–3

(состав 80–50 % Cd и 20–50 % Cu) обладает меньшим удельным электросопротивлением, относительно материалов с добавками индивидуальных оксидов.

В таблице 4.15 представлено 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.

Таблица 4.15 – 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  | 26    | 74    | 2,5                                 | 0,014                               | 1,8             | -                             |

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.

Электрохимический синтез на переменном токе, при регулировании параметров процесса синтеза, дает возможность сформировать порошки с заданными характеристиками. Так, за счет пониженного суммарного содержания токсичного кадмия можно добиться снижения класса токсичности с первого до второго (данные представлены в таблицах 4.10–4.11).

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 4.27 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.

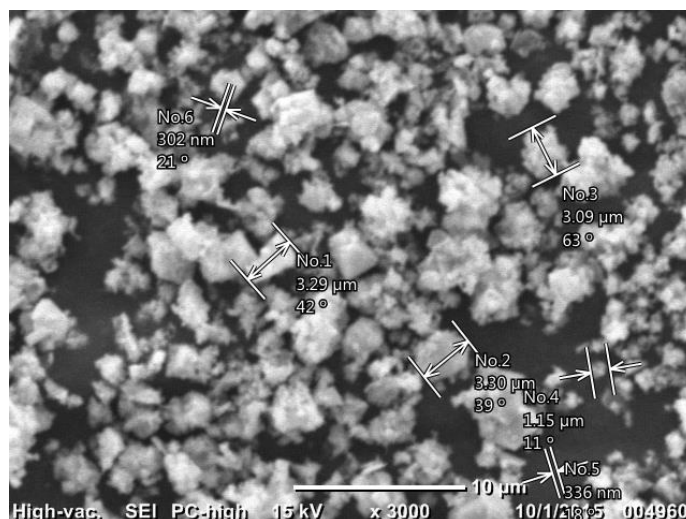


Рисунок 4.27 – Электронно-микроскопический снимок образца 12 отмытого от электролита и высушенного при 110°C

Высушенные продукты синтеза состоят из частиц с размером 302 нм–3,29 мкм. Элементный анализ, проведенный посредством спектроскопии, позволил идентифицировать фазовый состав продукта (таблица 4.16).

Таблица 4.16 – 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 4.16, 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 (рис. 4.25): 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.

#### 4.6 Выводы по главе 4

1. Продукты совместного электрохимического окисления металлического кадмия и меди на переменном токе представляют собой смесь оксидов  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CdO}$  и гидроксидов  $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

2. Продукты, синтезированные в растворах хлоридов аммония, зависят от концентрации раствора электролитов и не зависят от плотности тока.

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. Образцы, синтезированные в растворах хлорида аммония с концентрацией 3 % мас., преимущественно содержат  $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ . В небольшом количестве присутствуют оксидные фазы переменного состава. В продуктах электрохимического синтеза при использовании растворов хлорида аммония с концентрацией 25 % мас. кроме  $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , присутствуют также  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

3. Продукты электрохимического окисления металлических кадмия и меди на переменном токе в растворах хлоридов натрия не зависят от концентрации растворов электролитов и плотности переменного тока. Образцы, синтезированные в растворах хлорида натрия с концентрацией 3 и 25 % мас. представляют собой смесь оксидов меди (I) и меди (II), гидроксидов кадмия и меди.

4. Продукты совместного электрохимического окисления металлического кадмия и меди с использованием переменного тока характеризуются значениями площади удельной поверхности в интервале 11,5–24,9 м<sup>2</sup>/г, адсорбционным объемом от 0,006 до 0,048 см<sup>3</sup>/г в растворах хлорида натрия и площади удельной поверхности 3,3–4,8 м<sup>2</sup>/г, адсорбционным объемом от 0,006 до 0,070 см<sup>3</sup>/г в растворах хлорида аммония.

5. Наибольшей дисперсностью и удельной площадью поверхности обладают образцы, синтезированные в растворе NaCl с концентрацией 15 % мас. при плотности тока 3 А/см<sup>2</sup>.

6. Термообработка при 250–500 °С закономерно приводит к уменьшению площади удельной поверхности и суммарного объёма пор, диаметр пор при этом увеличивается незначительно.

**ГЛАВА 5. МЕТОДИКА РАСЧЕТА ОСНОВНЫХ РАЗМЕРОВ  
АППАРАТА И ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ДИСПЕРСНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ  
КАДМИЙ- И МЕДЬСОДЕРЖАЩИМИ ФАЗАМИ**

Применение переменного тока для проведения процессов электрохимического синтеза оксидных систем имеет ряд преимуществ. Главное среди них – уникальная возможность получения дисперсных материалов с наноразмерными фазами при использовании электродов из различных металлов.

Для проведения процесса синтеза нанодисперсного порошка оксида металла или смеси оксидов разных металлов пригоден электролизёр с параллельным включением пластинчатых электродов (рис. 5.1). Конструкция электролизёра должна предусматривать установку с легкой заменой отработанных электродов как из одного и того же металла для приготовления индивидуальных порошков оксидов металла, так и из разных металлов для получения смеси нанодисперсных порошков заданного состава.

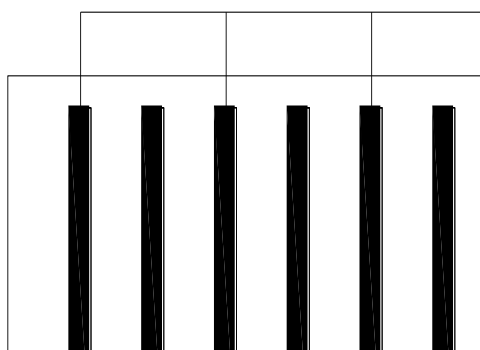


Рисунок 5.1 – Параллельная схема включения электродов в установке  
(монополярный электролизер)

Одной из основных характеристик промышленных установок является производительность аппарата, которая для гетерогенных процессов обусловлена величиной реакционной поверхности, в данном случае – рабочей поверхностью электродов. Производительность электролизера пропорциональна поверхности электродов и плотности тока на электродах, обеспечивающей интенсивность процесса.

Электрохимический синтез оксидов двух металлов на переменном токе имеет свои особенности, которые необходимо учитывать при составлении методики расчета аппарата.

1. В неравновесных условиях проведения электрохимического процесса формируется продукт, состоящий из смеси оксидов гидратированного и негидратированного характера ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ).
2. Как правило, использование дисперсных материалов с кадмий и медь содержащими фазами для целей сорбционного концентрирования и катализа возможно после соответствующей термической обработки материала в воздухе с образованием устойчивых фаз оксидов металлов.
3. Различные скорости окисления кадмия и меди в условиях работы электролизера (природа и концентрация электролита, температура) предусматривают необходимость установления разной плотности тока на электродах и ее варьирование для получения материала заданного фазового состава.
4. При прохождении переменного тока через проводники второго рода выделяется т. н. «джоулевое» тепло, эффективная утилизация которого позволяет улучшить технико-экономические показатели процесса. Полученная тепловая энергия затрачивается на поддержание

температурного режима работы установки и на нагрев входящих материальных потоков. Избыточное тепло необходимо из аппарата отводить.

Таким образом, расчет электролизера на заданную производительность предусматривает:

- конструктивный расчет аппарата;
- расчет энергетических затрат на процесс;
- расчет расхода охлаждающей воды в рубашке электролизера.

Исходя из изложенного, производительность аппарата  $\Pi$  (кг/ч) электрохимического синтеза металлических меди и кадмия, в общем случае, будет складываться из двух составляющих: производительности по оксиду меди ( $\Pi_{\text{CuO}}$ ) и производительности по оксиду кадмия ( $\Pi_{\text{CdO}}$ ), количественное соотношение которых зависит от заданного фазового состава получаемого материала:

$$\Pi = \Pi_{\text{CuO}} + \Pi_{\text{CdO}} \quad (5.1)$$

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 [182]:

$$\Pi_{\text{CuO}} = C_{\text{Cu}} \cdot q_{\text{Cu}} \cdot S_{\text{Cu}}, \quad (5.2)$$

$$\Pi_{\text{CdO}} = C_{\text{Cd}} \cdot q_{\text{Cd}} \cdot S_{\text{Cd}}, \quad (5.3)$$

где  $C_{\text{Cu}}$ ,  $C_{\text{Cd}}$  – коэффициенты, учитывающие переход металлических меди и кадмия в оксид, соответственно ( $C_{\text{Cu}}=1,25$ ;  $C_{\text{Cd}}=1,14$ );  $q_{\text{Cu}}$ ,  $q_{\text{Cd}}$  – скорость электрохимического окисления меди и кадмия, определенная экспериментально, соответственно, кг/ (м<sup>2</sup> ч);  $S_{\text{Cu}}$ ,  $S_{\text{Cd}}$  – рабочая поверхность медного и кадмиевого

электрода, соответственно,  $\text{м}^2$ . Произведение  $C_i \cdot q_i$  представляет собой скорость окисления металла, которая равна производительности единицы поверхности электрода.

Рабочие поверхности медных и кадмиевых электродов для заданной производительности установки выражаются следующим образом:

$$S_{\text{Cu}} = S_{\text{Cu}_i} n, \quad (5.4)$$

$$S_{\text{Cd}} = S_{\text{Cd}_i} n, \quad (5.5)$$

где  $n$  – число электродов.

Тогда общая рабочая поверхность ( $S_{\text{об}}$ ,  $\text{м}^2$ ) медных и кадмиевых электродов будет равна:

$$S_{\text{об}} = S_{\text{Cu}} + S_{\text{Cd}}, \quad (5.6)$$

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

$$I_{\text{об}} = i_{\text{Cu}} \cdot S_{\text{Cu}_i} = i_{\text{Cd}} \cdot S_{\text{Cd}_i}, \quad (5.7)$$

где  $i_{\text{Cu}_i}, i_{\text{Cd}_i}$  – плотность тока на медном или кадмиевом электроде, соответственно,  $\text{А/см}^2$ .

Практически задаваться токовой нагрузкой следует, исходя из наибольшей величины поверхности единичного электрода, на котором плотность тока будет наименьшей.

В зависимости от требуемого состава материала на основе оксидов меди и кадмия, необходимо устанавливать различные плотности тока на разных электродах:

$$i_{\text{Cu}} = \frac{I}{S_{\text{Cu}_i}}; \quad i_{\text{Cd}} = \frac{I}{S_{\text{Cd}_i}}. \quad (5.8)$$

Поскольку регулируемым параметром электролиза является токовая нагрузка на аппарат, установление плотности тока на конкретном электроде будет осуществляться изменением глубины погружения электродов в электролит при известной и фиксированной ширине пластины.

Уравнение 5.1 предусматривает расчет производительности аппарата как сумму производительностей по отдельным продуктам, образующимся после прокаливания материала. Вместе с тем для расчета процесса электрохимического синтеза лучше пользоваться значениями производительности по компоненту оксидной системы, поскольку в жидкой среде (растворе электролита) в состав электролита входят различные фазы гидратированного и негидратированного характера. Обозначим  $\Pi_{\text{Cu}}$  и  $\Pi_{\text{Cd}}$  как производительности по компонентам полученного материала на основе продуктов окисления меди и кадмия. Эти величины будем использовать в уравнениях методики расчета параметров процесса.

### 5.1 Определение габаритных размеров электролизера

Габаритные размеры электролизера определяются на основании ниже приведенных выражений при возможно малой напряженности электрического поля.

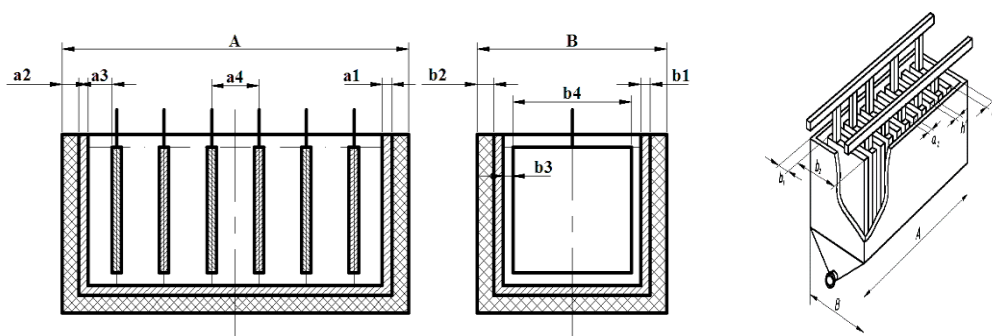


Рисунок 5.2 – Эскиз электролизёра

Так длина электролизера определяется по следующему выражению:

$$A = 2a_1 + 2a_2 + 2a_3 + (n-1) \cdot a_4, \quad (5.9)$$

где  $A$  – общая длина электролизера, м;  $a_1$  – толщина стенки электролизера, м;  $a_2$  – толщина теплоизоляции, м;  $a_3$  – расстояние от поверхности электрода до боковой стенки, м;  $a_4$  – расстояние между центрами электродов, м.

Межэлектродное расстояние рассчитывается в зависимости от падения напряжения в электролите [183, 184]:

$$a_4 = K \cdot \frac{U_{\text{э}} \cdot \chi}{i} - h', \quad (5.10)$$

где  $U_{\text{э}}$  – падение напряжения в электролите, В;  $\chi$  – удельная электропроводность раствора электролита,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ;  $h'$  – значение толщины электрода по сор-таменту, м;  $K$  – коэффициент повышения омического сопротивления за счет газонаполнения.

Согласно эмпирическому уравнению В.П. Машовца, которое справедливо для любых газонаполнений, коэффициент повышения сопротивления равен:

$$K = \frac{1}{1 - 1,78\Gamma + \Gamma^2}, \quad (5.11)$$

где  $\Gamma$  – газонаполнение, доля единицы.

Как известно, газонаполнение линейно растёт с увеличением плотности тока и служит препятствием для её повышения. Газонаполнение обратно пропорционально межэлектродному расстоянию, однако увеличивать последнее технологически нецелесообразно, так это повышает сопротивление слоя рас-

твора электролита и увеличивает затраты энергии на процесс электрохимического окисления металлов (растет  $U_3$ ). Учет газонаполнения необходим при масштабировании работы установки на электродах больших размеров.

Ширина электролизера рассчитывается по выражению:

$$B = 2\vartheta_1 + 2\vartheta_2 + 2\vartheta_3 + 2\vartheta_4, \quad (5.12)$$

где  $B$  – общая ширина электролизера, м;  $\vartheta_1$  – толщина стенки электролизера, м;  $\vartheta_2$  – толщина теплоизоляции, м;  $\vartheta_3$  – расстояние от стенки до торца электрода, м;  $\vartheta_4$  – ширина электрода по сортаменту, м.

С учетом подбора размеров электродов из разных металлов по сортаменту [185], в большинстве случаев  $\vartheta_1$  и  $\vartheta_2$  имеют равные значения с  $a_1$  и  $a_2$  соответственно.

В приведенные расчеты не входит размерная величина охлаждающей рубашки, находящейся между стенкой электролизера и теплоизоляцией. Это обусловлено необходимостью учета различных по величине тепловых потоков, зависящих от производительности установки. Размеры рубашки рассчитываются индивидуально.

Основными размерами, влияющими на высоту аппарата, являются длина электродов и расстояние, учитывающее количество образовавшегося осадка при работе в периодическом режиме. Разная глубина погружения электродов нарушает эквидистантное распределение силовых линий тока, поэтому плотность тока на нижней части электрода, имеющего меньшую глубину погружения в электролит, будет выше расчетной. Ее истинное значение очень трудно оценить и рассчитать, поскольку площадь поверхности электрода у торца меняется со временем. Вместе с тем этот эффект наблюдается на экспериментальной установке при отработке режимных параметров процесса электрохимического окисления металлов, что позволяет предложить его учет при масштабировании на электроды больших размеров.

Определяющую роль в поддержании стабильного стационарного режима электролиза играет постоянство концентрации раствора электролита в растворе. Согласно уравнениям реакций (1.17–1.25) в процессе окисления металлических кадмия и меди расходуется вода, что приводит к увеличению концентрации раствора электролита при электролизе. Это влияет на скорость окисления металлов, согласно зависимостям, представленным на рис.3.2 и 3.3 – с ростом концентрации электролита она уменьшается. Поэтому необходимо рассчитать количество воды, расходуемое на образование гидратированных фаз и, в соответствии с расчетом, осуществлять ее подачу в электролизер периодически. Общий расход воды на образование гидроксидов меди и кадмия рассчитать трудно, поскольку при различных условиях проведения процесса образуется разное количество  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  и медь содержащих фаз. Вместе с тем при формировании материала на основе оксидов меди и кадмия заданного состава режимы работы установки определены и соответственно известен состав фаз, образующихся при электрохимическом синтезе.

Общий расход воды можно рассчитать по выражению:

$$G_{об}^{\text{H}_2\text{O}} = G_{\text{Cu}}^{\text{H}_2\text{O}} + G_{\text{Cd}}^{\text{H}_2\text{O}}. \quad (5.13)$$

Слагаемые уравнения 5.13 определяются следующим образом:

$$G_{\text{Cu}}^{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{Cu}}^* q_{\text{Cu}} S_{\text{Cu}}, \quad (5.14)$$

$$G_{\text{Cd}}^{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{Cd}}^* q_{\text{Cd}} S_{\text{Cd}}, \quad (5.15)$$

где  $C_{\text{Cu}}^*, C_{\text{Cd}}^*$  – коэффициенты, учитывающие расход воды на образование медь содержащих и кадмий содержащих фаз, соответственно.

Согласно результатам рентгенофазовых исследований (глава 4) при любых условиях проведения процесса электролиза из 1 мас. доли кадмия образуется гидроксид кадмия (II). Следовательно, коэффициент  $C_{\text{Cd}}^*$ , рассчитанный на основании баланса по уравнению 1.23, равен 0,32 мас. доли.

При электролизе медных электродов РФА фиксирует следующие фазы:  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . В процессе электролиза вода расходуется на их образование в соответствии с уравнениями реакций (1.17–1.25). Следовательно, коэффициент  $C_{\text{Cu}}^*$  носит сложный характер и зависит от массовых долей, образующихся при электролизе медьсодержащих фаз:

$$C_{\text{Cu}}^* = NC_{\text{Cu}(\text{OH})_2} + MC_{\text{Cu}_2\text{O}} + PC_{\text{CuO}}, \quad (5.16)$$

где  $N$ ,  $M$ ,  $P$  – массовые доли соответствующих фаз в составе медь содержащей части продукта. Рассчитанные на основании уравнений (1.17–1.25) коэффициенты равны:

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

Выражая  $G_{\text{Cu}}^{\text{H}_2\text{O}}$  и  $G_{\text{Cd}}^{\text{H}_2\text{O}}$  через производительности по соответствующему компоненту медь-кадмиевой оксидной системы, имеем:

$$G_{\text{Cu}}^{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{Cu}}^* \frac{\Pi_{\text{Cu}}}{C_{\text{Cu}}},$$

$$G_{\text{Cd}}^{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{Cd}}^* \frac{\Pi_{\text{Cd}}}{C_{\text{Cd}}}.$$

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

$$G_{\text{об}}^{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{Cu}}^* \frac{\Pi_{\text{Cu}}}{C_{\text{Cu}}} + C_{\text{Cd}}^* \frac{\Pi_{\text{Cd}}}{C_{\text{Cd}}} \quad (5.17)$$

Данное выражение действительно только в условиях непрерывной работы аппарата и не учитывает компенсацию потерь раствора соли при выгрузке продукта. Для контроля концентрации электролита в аппарате необходимо предусмотреть установку датчика концентратомера. С учетом этого подачу воды с определенным расходом легко автоматизировать, что важно для

поддержания стабильной работы электролизера. Расход воды в электролизер учитывается при расчете диаметра трубопровода подачи воды.

## 5.2 Расчет энергетических затрат на процесс

Основными составляющими расхода электрической энергии, потребляемой установкой в стационарном режиме работы, являются затраты на электрохимические реакции и на нагрев раствора электролита:

$$W_{об} = W_{эx} + W_m, \quad (5.18)$$

где  $W_{эx}$  и  $W_m$  – энергия, расходуемая на электрохимические реакции и выделяющаяся в виде «джоулева» тепла, соответственно, Вт.

Энергия, затрачиваемая на электрохимические реакции, непосредственно связана с выходом по току. Учитывая, что в электрохимической системе протекают процессы на двух различных электродах (медном и кадмиевом) можно записать:

$$W_{эx} = \eta_{Cu} \cdot W_{об} + \eta_{Cd} \cdot W_{об},$$

или

$$W_{эx} = W_{об} (\eta_{Cu} + \eta_{Cd}), \quad (5.19)$$

где  $\eta_{Cu}$ ,  $\eta_{Cd}$  – выход по току на медном и кадмиевом электродах, соответственно.

Выражение 5.19 носит общий характер и не раскрывает влияние параметров процесса на статьи затрат энергии. В развернутом виде, используя выражения 5.2, 5.4, 5.8 и 5.9, выражая затраты на электрохимические процессы отдельно для кадмия и медь содержащих составляющих можно записать:

$$W_{\text{эx}} = \frac{i_{\text{Cu}}^2 \Pi_{\text{Cu}} a_4 (n-1)}{C_{\text{Cu}} q_{\text{Cu}} \chi} \eta_{\text{Cu}} + \frac{i_{\text{Cd}}^2 \Pi_{\text{Cd}} a_4 (n-1)}{C_{\text{Cd}} q_{\text{Cd}} \chi} \eta_{\text{Cd}} =$$

$$\frac{a_4 (n-1)}{\chi} \left( \frac{i_{\text{Cu}}^2 \Pi_{\text{Cu}}}{C_{\text{Cu}} q_{\text{Cu}}} \eta_{\text{Cu}} + \frac{i_{\text{Cd}}^2 \Pi_{\text{Cd}}}{C_{\text{Cd}} q_{\text{Cd}}} \eta_{\text{Cd}} \right). \quad (5.20)$$

Общие затраты на проведение процесса, выраженные через параметры для медь содержащей составляющей, можно вписать следующим образом:

$$W_{\text{об}} = \frac{i_{\text{Cu}}^2 \Pi_{\text{Cu}} a_4 (n-1)}{C_{\text{Cu}} q_{\text{Cu}} \chi}. \quad (5.21)$$

При непрерывном режиме работы установки выделяющееся «джоулево» тепло ( $W_m$ ) расходуется: на потери с отходящим водородом ( $W_{\text{H}_2}$ ); с суспензией твердого продукта в растворе электролита, удаляемого из электролизера ( $W_c$ ); на потери в окружающую среду ( $W_{\text{ном}}$ ). Выделяющееся тепло можно использовать в технологической схеме: для нагрева воды, добавляемой в электролизер ( $W_{\text{H}_2\text{O}}$ ); для нагрева электролита, возвращаемого в электролизер после стадии фильтрации ( $W_{\text{эл}}$ ).

Расход энергии с теплосодержанием отходящего из установки водорода определяется следующим образом:

$$W_{\text{H}_2} = G^{\text{H}_2} \cdot c_p^{\text{H}_2} \cdot t_{\text{онм}}, \quad (5.22)$$

где  $G^{\text{H}_2}$  – расход выделяющегося водорода, кг/ч;  $c_p^{\text{H}_2}$  – удельная теплоемкость водорода, Дж/(кг·К);  $t_{\text{онм}}$  – температура процесса, К.

Значение расхода выделяющегося водорода, складывается из следующих составляющих:

$$G^{\text{H}_2} = G_{\text{Cd(OH)}_2}^{\text{H}_2} + G_{\text{Cu(OH)}_2}^{\text{H}_2} + G_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{H}_2} + G_{\text{CuO}}^{\text{H}_2}, \quad (5.23)$$

где  $G_{\text{Cd}(\text{OH})_2}^{\text{H}_2}$ ,  $G_{\text{Cu}(\text{OH})_2}^{\text{H}_2}$ ,  $G_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{H}_2}$ ,  $G_{\text{CuO}}^{\text{H}_2}$  – расходные статьи, учитывающие выделение водорода при образовании различных фаз в составе продукта, согласно уравнениям реакций.

Для медь содержащей части, составляющей продукт, расходные статьи рассчитываются следующим образом:

$$G_{\text{Cu}(\text{OH})_2}^{\text{H}_2} = q_{\text{Cu}} N_{\text{Cu}(\text{OH})_2} S_{\text{Cu}} ,$$

$$G_{\text{Cu}_2\text{O}}^{\text{H}_2} = 2q_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}_2\text{O}} S_{\text{Cu}} ,$$

$$G_{\text{CuO}}^{\text{H}_2} = q_{\text{Cu}} P_{\text{CuO}} S_{\text{Cu}} ,$$

или суммарно:

$$G_{\text{Cu}}^{\text{H}_2} = q_{\text{Cu}} S_{\text{Cu}} (N_{\text{Cu}(\text{OH})_2} + 2M_{\text{Cu}_2\text{O}} + P_{\text{CuO}}) , \quad (5.24)$$

где  $N$ ,  $M$ ,  $P$  – массовые доли соответствующих фаз в составе медь содержащей части продукта.

Значение расхода водорода, образующегося за счет окисления металлического кадмия, выражается формулой:

$$G_{\text{Cd}(\text{OH})_2}^{\text{H}_2} = q_{\text{Cd}} N_{\text{Cd}(\text{OH})_2} S_{\text{Cd}} ,$$

Поскольку массовая доля гидроксида кадмия в составе кадмий содержащей составляющей равна единице, выражение принимает вид:

$$G_{\text{Cd}(\text{OH})_2}^{\text{H}_2} = q_{\text{Cd}} S_{\text{Cd}} . \quad (5.25)$$

Суммируя 5.24 и 5.25, получаем выражение для расхода воды на процесс образования водорода:

$$G^{\text{H}_2} = q_{\text{Cd}} S_{\text{Cd}} + q_{\text{Cu}} S_{\text{Cu}} (N_{\text{Cu}(\text{OH})_2} + 2M_{\text{Cu}_2\text{O}} + P_{\text{CuO}}) . \quad (5.26)$$

Подставляя в выражение 5.26 производительность по соответствующим индивидуальным оксидам металлов, имеем:

$$G^{H_2} = \Pi_{Cd} + \Pi_{Cu} (N_{Cu(OH)_2} + 2M_{Cu_2O} + P_{CuO}).$$

В итоге имеем выражение для статьи расхода тепла с удаляющимся водородом:

$$W_{H_2} = [\Pi_{Cd} + \Pi_{Cu} (N_{Cu(OH)_2} + 2M_{Cu_2O} + P_{CuO})] c_p^{H_2} t_{onm}. \quad (5.27)$$

Проводя процесс в непрерывном режиме, необходимо в энергетическом балансе учитывать тепло, уносимое из установки с удаляемым продуктом, представляющим собой суспензию твердого осадка в растворе электролита. Поэтому можно записать:

$$W_c = t_{onm} (\Pi \cdot c_p^{np} + G^{эл} \cdot c_p^{эл}) \quad (5.28)$$

где  $G^{эл}$  – расход раствора электролита, удаляемого с суспензией, кг/ч;

$c_p^{np}$ ,  $c_p^{эл}$  – удельные теплоемкости сухого продукта и раствора электролита, соответственно, Дж/(кг·К).

Вместе с тем произведение  $\Pi \cdot c_p^{np}$  необходимо разложить на составляющие, поскольку значения  $\Pi_{Cd}$  и  $\Pi_{Cu}$  зависят от заданного состава получаемого материала с кадмий и медь содержащими фазами, а соответствующие фазы, определенные с помощью РФА, имеют различные значения теплоемкости.

Кадмий содержащая составляющая запишется как  $\Pi_{Cd} C_p^{Cd(OH)_2}$ , а медь содержащая как  $\Pi_{Cu} (N_{Cu(OH)_2} c_p^{Cu(OH)_2} + M_{Cu_2O} c_p^{Cu_2O} + P_{CuO} c_p^{CuO})$ .

Таким образом, выражение 5.26 в общем виде можно записать:

$$W_c = [\Pi_{Cd} C_p^{Cd(OH)_2} + \Pi_{Cu} (N_{Cu(OH)_2} c_p^{Cu(OH)_2} + M_{Cu_2O} c_p^{Cu_2O} + P_{CuO} c_p^{CuO}) + G^{эл} c_p^{эл}] t_{onm} \quad (5.29)$$

В процессе работы наружные поверхности установки могут нагреваться до 70 °С и выше, поэтому в целях обеспечения техники безопасности их необходимо теплоизолировать. С учетом теплоизоляции аппарата принимаем потери энергии в виде тепла в окружающую среду, равными 5 %.

$$W_{nom} = 0,05 \cdot W_m \quad (5.30)$$

Температурный режим работы электролизера, при котором скорости окисления металлов максимальны, составляет 100 °С. При этой температуре в общем балансе необходимо учитывать статьи расхода энергии на потери тепла с образующимся при испарении водяным паром и нагрев конденсата водяного пара, возвращаемого в электролизер, до  $t_{onm}$ . Однако, как показывают расчеты, величины затрат энергии на эти процессы невелики, и их можно отнести за счет статьи  $W_{nom}$ .

Затраты энергии на нагрев поступающей в электролизер воды, определенный по выражению 5.13, рассчитываются по уравнению:

$$W_{H_2O} = G_{об}^{H_2O} \cdot c_p^{H_2O} \cdot (t_{onm} - t_n^{H_2O}), \quad (5.31)$$

где  $t_n^{H_2O}$  – начальная температура подаваемой в электролизер воды, °С.

Чтобы компенсировать расход раствора электролита, выводимого с продуктом, в аппарат следует добавлять эквивалентное его количество, на нагрев которого необходимо затратить энергию:

$$W_{эл} = G^{эл} \cdot c_p^{эл} \cdot (t_{onm} - t_n^{эл}) \quad (5.32)$$

или

$$W_{эл} = \Pi \cdot \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \cdot c_p^{эл} \cdot (t_{onm} - t_n^{эл}), \quad (5.33)$$

где  $t_n^{\text{эл}}$  – начальная температура электролита, °C,  $\varepsilon$  – доля дисперсионной среды (раствора электролита) в составе суспензии; определяется экспериментально.

### 5.3 Расчет расхода охлаждающей воды в рубашке электролизера

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 ( $W_{\text{изб}}$ ), которое можно определить по уравнению:

$$W_{\text{изб}} = 0,95W_m - W_{\text{эл}} - W_{\text{H}_2\text{O}} - W_{\text{H}_2} - W_c; \quad (5.34)$$

Определяем  $W_m$  по разности уравнений 5.21 и 5.20:

$$W_{\text{об}} - W_{\text{эх}} = W_m = \frac{a_4(n-1)}{\chi} \left[ \frac{i_{\text{Cu}}^2 \Pi_{\text{Cu}}}{C_{\text{Cu}} q_{\text{Cu}}} (1 - \eta_{\text{Cu}}) + \frac{i_{\text{Cd}}^2 \Pi_{\text{Cd}}}{C_{\text{Cd}} q_{\text{Cd}}} \eta_{\text{Cd}} \right]. \quad (5.35)$$

Подставляя в уравнение (5.34) выражения для всех статей баланса (5.17, 5.27, 5.29, 5.31, 5.33), записанные через параметры процесса, получим общее уравнение для  $W_{\text{изб}}$ .

$$W_{\text{изб}} = 0,95W_m - t_{\text{онм}} (Ac_p^{\text{эл}} + Bc_p^{\text{H}_2} + Dc_p^{\text{H}_2\text{O}} + F) - Ac_p^{\text{эл}} t_n^{\text{эл}} - Dc_p^{\text{H}_2\text{O}} t_n^{\text{H}_2\text{O}} \quad (5.36)$$

где

$$A = \Pi \cdot \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon};$$

$$B = \Pi_{\text{Cd}} + \Pi_{\text{Cu}} (N_{\text{Cu(OH)}_2} + 2M_{\text{Cu}_2\text{O}} + P_{\text{CuO}});$$

$$D = G_{об}^{H_2O} = C_{Cu}^* \frac{\Pi_{Cu}}{C_{Cu}} + C_{Cd}^* \frac{\Pi_{Cd}}{C_{Cd}};$$

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

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

$$G^{xl} = \frac{0,95W_t - t_{онм} (Ac_p^{эл} + Bc_p^{H_2} + Dc_p^{H_2O} + F) - Ac_p^{эл} t_n^{эл} - Dc_p^{H_2O} t_n^{H_2O}}{c_p^{H_2O} (t_k - t_n)} \quad (5.37)$$

$t_n$  и  $t_k$  – начальная и конечная температуры охлаждающей воды, соответственно, °C.

Из уравнения (5.37) следует, что расход воды на охлаждение электролизера в большой мере зависит от токовой нагрузки и электропроводности раствора электролита, согласно выражению 5.21. Он снижается с увеличением выхода продукта по току, количества добавляемой воды и отходящего водорода. Две последние составляющие эквивалентно возрастают с увеличением заряда иона металла, участвующего в процессе.

В периодическом режиме работы установки из общего уравнения энергетического баланса исключаются статьи затрат тепла с удаляемым продуктом (уравнение 5.29) и на нагрев электролита, возвращаемого в электролизер (уравнение 5.33).

Изложенная методика позволяет рассчитать материальные и энергетические затраты на производство заданного количества продукта, тепловой баланс установки в периодическом и непрерывном режимах работы и определить основные размеры аппарата [186–188].

Полученные в результате исследований данные по скорости электрохимического синтеза и фазовому составу положены в основу расчета основного аппарата – электролизера. С учетом вспомогательных операций: подготовки раствора электролита, фильтрации образующейся суспензии и термообра-

ботки продукта, предложена аппаратно - технологическая схема производства дисперсного материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими, которая приведена на рис.5.2.

В аппарат для подготовки раствора электролита **1** загружают твёрдый хлорид натрия или хлорида аммония марки х.ч. или ч.д.а. и подают воду в количестве необходимом для получения концентрации NaCl ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) в растворе 3 % мас. Раствор электролита заливают в электролизёр **5** с установленными в нём медными и кадмиевыми электродами. В змеевик (охлаждающую рубашку) электролизёра **5** подают охлаждающую воду для поддержания требуемой температуры процесса. Образующийся в ходе процесса водород вместе с парами воды поступает в конденсатор **2**, в котором водяной пар конденсируется и возвращается обратно в электролизёр. Далее водород с остаточной влагой поступает в осушающую колонку **3**, откуда сухой водород поступает на утилизацию. В процессе окисления кадмия и меди расходуется вода и концентрация раствора электролита увеличивается, поэтому для поддержания требуемой концентрации раствора в электролизёр **5** подаётся (в соответствии с расходом) вода, предварительно нагретая в подогревателе **4** водой, выходящей из охлаждающей рубашки электролизёра **5**, что позволяет снизить затраты электроэнергии за счёт утилизации части выделяющегося в процессе электролиза тепла. По окончании процесса электролиза суспензия из электролизёра **5** подаётся на фильтр **6**, где твёрдый осадок отделяется от раствора электролита. Последний возвращается в аппарат **1**. Промывку продукта проводят водой в соотношении Т:Ж 1:3. Фильтрацию осуществляют на фильтре **6**, до тех пор, пока содержание ионов хлора в смеси оксидов, не достигнет требуемого значения. В связи с тем, что осадок, содержащий оксиды и гидроксиды металлов, является тонкодисперсным и его отмывка может быть затруднена, в схеме возможно применение центрифуг периодического действия типа ФГН или ОГН. Далее отфильтрованная паста загружается в сушильный шкаф **7**, где высуши-

вается и прокаливается при требуемой температуре. Готовый дисперсный материал с наноразмерными кадмий и медьсодержащими фазами после измельчения поступает на склад.

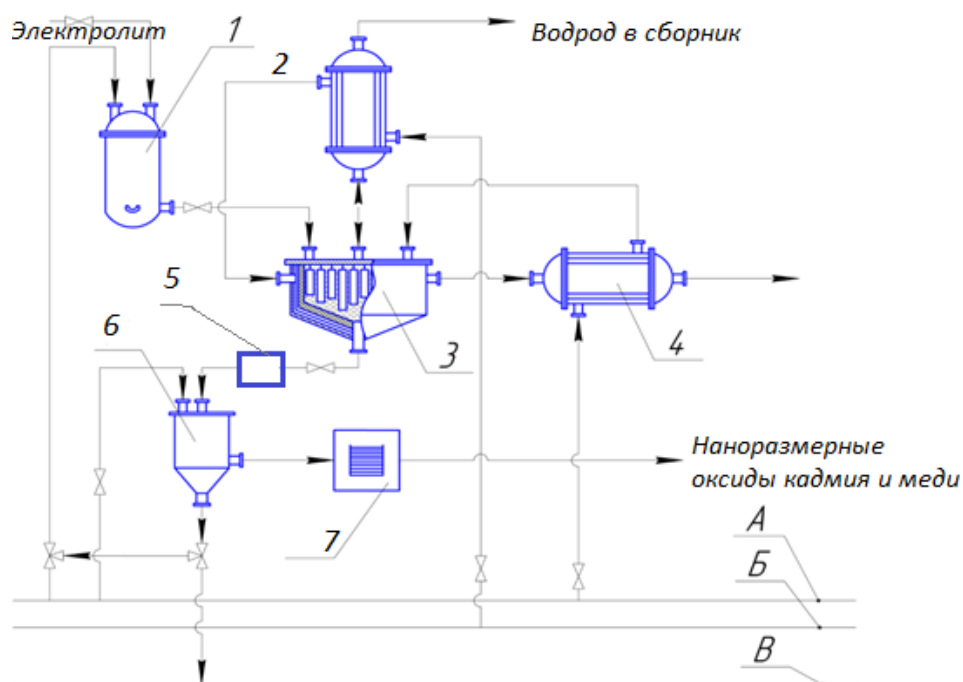


Рисунок 5.3 – Аппаратурно-технологическая схема электрохимического получения наноразмерных оксидов кадмия и меди совместным электрохимическим окислением с использованием переменного тока:

*A* – вода дистиллированная; *Б* – вода техническая; *В* – технологические стоки.

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

Таким образом, изложенная выше 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.

#### 5.4 Технико-экономическое обоснование технологии получения кадмий- и медьсодержащих материалов

Себестоимость продукции складывается из следующих составляющих:

1. Материальные затраты – сюда включается: затраты на материалы и исходное сырье, расходы на комплектующие; расходы на электроэнергию; общепроизводственные затраты.
2. Расходы на оплату труда – зарплата сотрудникам.
3. Расходы на амортизацию основных средств.
4. Прочие расходы – расходы на рекламу, маркетинг продукции, накладные расходы, которые связаны с производством продукции и ее реализацией.

Соотношение затрат по различным статьям себестоимости продукции различных химических производств меняется в широких пределах. Однако во всех случаях для химической промышленности характерны высокие затраты на сырье. Структура себестоимости продукции химической отрасли представлена на рисунке 5.4.

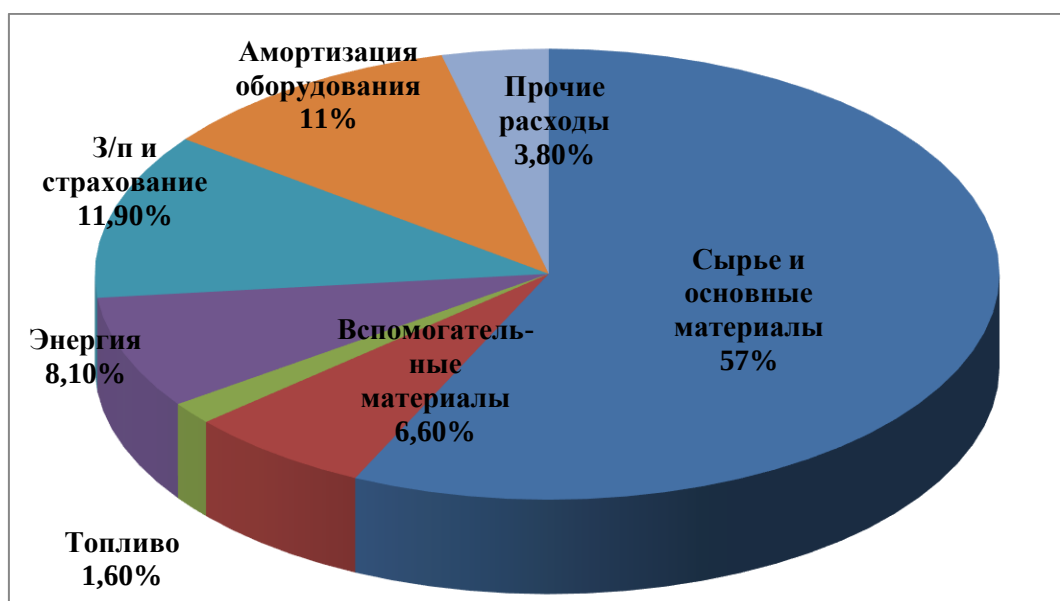


Рисунок 5.4 – Структура себестоимости химической продукции

**Расчет материальных затрат и затрат на оплату труда рабочим.**

Статья материальных затрат включает стоимость всех материалов, используемых при разработке 1 кг дисперсного материала с кадмий- и медьсодержащими фазами, полученным электролизом на переменном токе: приобретаемые со стороны сырье и материалы, необходимые для создания продукции; покупные материалы, используемые в процессе создания продукции для обеспечения нормального технологического процесса. В статью затрат на оплату труда рабочим включается основная заработная плата аппаратчика и обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ), медицинского страхования (ФФОМС).

**Расчет затрат электрической энергии на получение материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами.**

Удорожание электрической энергии приводит к увеличению стоимости получаемого материала электрохимическим синтезом на переменном токе. Для снижения энергетических затрат на производство единицы продукции при фиксированной токовой нагрузке в промышленном электрохимическом синтезе используют различные конструктивные приемы: увеличение поверхности электродов; уменьшение межэлектродного расстояния; применение специальных конструкций и конфигураций электродов для уменьшения сопротивления слоя раствора электролита и достижения равномерного газонаполнения. Все указанные мероприятия направлены на снижение напряжения на электролитической ванне.

Энергетические затраты на получение 1 кг материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами при электрохимическом синтезе с использованием переменного тока, рассчитанные по данным лабораторных исследований, приведены в табл. 5.1.

Расчет выхода продукта по энергии осуществляется по формуле:

$$E = \frac{26,8 \cdot V}{m \cdot \eta}$$

где  $m$  – масса окисленного вещества, кг;  $V$  – клеммовое напряжение, В;  
 $\eta$  – выход по току, %.

Затраты мощности на 1 кг продукта по формуле:

$$\eta = 1 - \frac{W_m}{W_{об}}$$

где  $W_m$  – энергия, расходуемая на электрохимические реакции и выделяющаяся в виде «джоулева» тепла, Вт;

$W_{об}$  – общая энергия, потребляемая установкой, Вт.

Формулы для расчета энергии приведены в Главе 5.

Таблица 5.1 – Энерготехнологические параметры синтеза материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами

| Концентрация хлорида натрия, % мас. | Плотность тока, А/см <sup>2</sup> | Выход по току, % | Удельные затраты электроэнергии, кВт·ч/кг |
|-------------------------------------|-----------------------------------|------------------|-------------------------------------------|
| 3                                   | 3                                 | 46,2             | 21,3                                      |
| 3                                   | 1                                 | 44,5             | 20,9                                      |
| 15                                  | 3                                 | 32,7             | 18,9                                      |
| 15                                  | 1                                 | 22,0             | 16,2                                      |
| 25                                  | 3                                 | 11,7             | 17,7                                      |
| 25                                  | 1                                 | 9,1              | 15,8                                      |

Из данных табл. 5.1, видно, что выход по току и удельный расход электрической энергии зависит от плотности тока и растет с ее увеличением, при этом увеличивается производительность установок.

Расчет затрат на получение 1 кг материала с наноразмерными с кадмий- и медьсодержащими фазами приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Затраты на получение материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами

| 1. Материальные затраты на амортизацию оборудования                                                                      |                   |                                            |                                     |                        |                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|------------------|
| Наименование                                                                                                             | Количество, шт    | Стоимость с НДС, руб/шт                    | Сумма, руб                          | Срок эксплуатации, лет | Амортизация, руб |
| 1. Весы аналитические                                                                                                    | 1                 | 44 600                                     | 44 600                              | 10                     | 4 460            |
| 2. Термостат                                                                                                             | 1                 | 26 760                                     | 26 760                              | -                      | -                |
| 3. Источник питания                                                                                                      | 1                 | 56 660                                     | 56 660                              | 7                      | 8 094            |
| 4. Вольтметр                                                                                                             | 1                 | 15 000                                     | 15 000                              | -                      | -                |
| 5. Термометр                                                                                                             | 1                 | 510                                        | 510                                 | -                      | -                |
| 6. Муфельная печь                                                                                                        | 1                 | 24 750                                     | 24 750                              | -                      | -                |
|                                                                                                                          |                   |                                            | 12 554,00 рублей/год                |                        |                  |
| Сумма:                                                                                                                   |                   |                                            | 34,39 рублей/день                   |                        |                  |
| 2. Материальные затраты на получение 1 кг материала с наноразмерными с кадмий- и медь содержащими фазами                 |                   |                                            |                                     |                        |                  |
| Наименование сырья                                                                                                       | Норма расхода, кг | Цена (включая НДС), руб./кг                |                                     | Стоимость, руб.        |                  |
| Кадмий (Кд0)                                                                                                             | 0,3               | 800                                        |                                     | 240                    |                  |
| Медь (М1)                                                                                                                | 0,2               | 300                                        |                                     | 60                     |                  |
| Хлорид натрия (ХЧ)                                                                                                       | 2                 | 150                                        |                                     | 300                    |                  |
| Сумма:                                                                                                                   |                   |                                            |                                     | 600,00 рублей          |                  |
| 3. Материальные затраты на электроэнергию для получения 1 кг материала с наноразмерными кадмий- и медьсодержащими фазами |                   |                                            |                                     |                        |                  |
| Наименование оборудования                                                                                                | Время работы, ч   | Потребление электроэнергии прибором, кВт·ч | Стоимость электроэнергии, руб/кВт·ч |                        | Сумма, руб       |
| Весы аналитические                                                                                                       | 2,5               | 0,004                                      | 3,66                                |                        | 0,01             |
| Затраты электроэнергии на нагрев электролита (термостат)                                                                 | 2,5               | 21,3                                       |                                     |                        | 78,00            |
| Источник питания                                                                                                         | 2,5               | 0,16                                       |                                     |                        | 0,43             |

|                                                           |                           |                |                         |                  |                            |
|-----------------------------------------------------------|---------------------------|----------------|-------------------------|------------------|----------------------------|
| Муфельная печь                                            | 2,5                       | 2,2            | 2,7                     | 5,94             |                            |
| Затраты на отмывку<br>продукта (насос)                    |                           |                |                         | 8,05             |                            |
| Сумма:                                                    |                           |                | 92,43 рублей            |                  |                            |
| 4. Расчёт основной заработной платы                       |                           |                |                         |                  |                            |
| Исполнители                                               | З <sub>тс</sub> ,<br>руб. | k <sub>р</sub> | З <sub>м</sub> ,<br>руб | Количество часов | З <sub>осн</sub> ,<br>руб. |
| Аппаратчик                                                | 25 000                    | 1,3            | 32 500                  | 2,5              | 508,00                     |
| Отчисления во внебюджетные фонды                          |                           |                |                         |                  |                            |
| Работник                                                  | З <sub>осн</sub> , руб    | ПФР, руб       | ФСС,<br>руб             | ФОМС, руб        | Сумма, руб                 |
| Аппаратчик                                                | 508                       | 112            | 14                      | 26               | 660,00                     |
| Сумма:                                                    |                           |                |                         |                  | 660,00 рублей              |
| Итого затраты на получение 1 кг материала: 1386,82 рублей |                           |                |                         |                  |                            |

Технологическая себестоимость передела является критерием оценки различных технологий. В отличие от полной себестоимости, технологическая включает лишь те затраты, которые изменяются при замене одного варианта технологического процесса другим. В настоящее время, аналогов, дисперсного материала, полученного совместным электрохимическим окислением кадмия и меди на переменном токе, нет. Для оценки эффективности использования, процесса получения наноразмерных оксидов кадмия и меди совместным электрохимическим окислением металлов с использованием переменного тока, был произведен расчет технологической себестоимости по предлагаемой технологии получения наноразмерных оксидов кадмия и меди в сравнении с существующими технологиями получения индивидуальных нанопорошков оксидов кадмия и меди (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Расчет технологической себестоимости производства  
1 кг нанопорошка оксидов кадмия и меди

|               | Существующая технология                                                                                                                                                                                                          |                                         | Предлагаемая технология |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------|
|               | <b><i>Cu (PФ)</i></b><br>(Смесь CuO и Cu <sub>2</sub> O,<br>$S_{уд}=15-20 \text{ м}^2/\text{г}$ )<br>метод электрического<br>взрыва медного провод-<br>ника в атмосфере воздуха,<br>данные ООО «МП-Лайн-<br>Групп» от мая 2021г. | <b><i>Cd</i></b><br><b><i>Китай</i></b> |                         |
| Себестоимость |                                                                                                                                                                                                                                  |                                         | <b>1386,82 руб./кг</b>  |
| Рыночная цена | <b>≈ 12421</b><br><b>руб./кг</b>                                                                                                                                                                                                 | <b>≈ 29500</b><br><b>руб./кг</b>        |                         |

В настоящее время цена нанопорошка смеси CuO и Cu<sub>2</sub>O составляет около 12421 руб./кг. Цены на нанопорошки оксидов кадмия не находятся в свободном доступе, но его ориентировочная цена на рынке в Китае составляет 29500 руб./кг. Таким образом, себестоимость 1 кг дисперсного материала, полученного совместным электрохимическим окислением кадмия и меди на переменном токе – 1386,82 руб./кг, что во много раз меньше, чем у существующих в настоящее время на рынке индивидуальных нанопорошков оксидов кадмия и меди.

## 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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  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  $\text{NaCl}$  и 16,5, и 14,2 м<sup>2</sup>/г для  $\text{NH}_4\text{Cl}$  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°C 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 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 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.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андриевский, Р.А., Рагуля, А.В. Наноструктурные материалы: учебное пособие для студентов высших учебных заведений. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.
2. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2007. – 416 с.
3. Суздаlev, И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
4. Андриевский, Р.А., Глейзер, А.М. Прочность наноструктур. – М.: УФН, т.179, №4, 2009. – с.337–358.
5. Denisjuk, A. P, Demidova, L. A. Nyem Chan Aung. About the reasons of catalysts complex influence on combustion of double-base ballistic propellant // Proceeding of the 38<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany. – 2007.
6. Коробочкин, В.В., Горлушко, Д.А. Технология катализаторов. Методы приготовления катализаторов. Часть I. в: учебное пособие – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 85 с.
7. Наумова, Л.Б., Баталова, В.Н., Мокроусов, Г.М., Диденко Е.И., Солодкая А.А. Исследование сорбционной и каталитической активности композиционного материала на основе торфа по отношению к органическим загрязнителям в водах. /Журн. прикл. химии. – 2010. – С.396–400.
8. Мартинкевич, А.А. Пигменты для современных лакокрасочных материалов: учебно-методическое пособие для студентов – Минск: БГТУ, 2014. – 130 с.
9. Григоренко, А.Н. Влияние металлсодержащих добавок на механизмы снижения дымообразования эпоксиполимерных композиций А.Н. // Проблемы пожарной безопасности. – 2012 – Выпуск 31 – С.155–159.

10. Fortunato, E. Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics / E. Fortunato et al. // MRS Bulletin. – 2007. – Vol. 32. P. 242–247.
11. Ledoux, D.R. Estimation of the relative bioavailability of inorganic copper sources for chicks using tissue uptake of copper / D.R. Ledoux, P.R. Henry, C.B. Ammerman, et al// J. Anim. Sci. 69. –1991. – P. 215–222.
12. Емекеев, А.А. Дегидрирование этилбензола на модифицированном катализаторе К-28. / А.А. Емекеев, Г.И. Федоров, Р.И. Измайлов, Х.Э. Харлампиди // Химическая промышленность. – 2006. – №5. – С.241–244.
13. Пат. 2300828. РФ, МПК {51} Н 01 М 4/26. Способ получения активной массы для кадмиевых электродов из отработанного щелочного никелькадмиевого аккумулятора / Лопашев А. В.; патентообладатель Открытое акционерное общество "Завод автономных источников тока; заявл. 01.11.05; опубл. 10.06.07.
14. Флеров, А.В. Материаловедение и технология художественной обработки металлов. – М.: Изд-во В. Шевчук, 2001. – 195с.
15. Бабич, Б.Н., Вершинина, Е.В., Глебов, В.А. и др. Металлические порошки и порошковые материалы. / М: ЭКОМЕТ, 2005. – 520 с.
16. Сосновский, Г. Н. Гидроэлектрометаллургия: учебное пособие по курсу «Основы электрохимической технологии» // Ангарская государственная техническая академия. – Ангарск: АГТА, 2005. – 96 с.
17. Чопра, К., Дас, С. Тонкопленочные солнечные элементы. – М.: Мир, 1986. – 435 с.
18. Загоруйко, Ю.А., Коваленко, Н.О, Федоренко, О.А., Федоров, А.Г., Матейченко, П.В. Текстурированные пленки CdO, полученные методом фото-термического окисления // Письма в журнал технической физики. – 2007. –Т.3, вып.4. – С. 51 – 57.
19. Shchukin, D.G., Sviridov, D.V., Kulak, A.I. «Integrating photoelectrochemical semiconductor sensor for sulphide ion determination», Sensor and Actuators B. – 2001. – vol.76, no.1–3, PP. 556–559.

20. Mane, R.S., Pathan, H.M., Lokhande, C.D. «An effective use nanocrystalline CdO thin films in dye-sensitized solar cells» / *Solar Energy*. – 2006. – vol.80, no.2, PP.185–190.
21. Сотникова, Л.В., Дудникова, Ю.Н., Ларичев, Т.А., Рябова, М.И., Ларичева, В.С. /Фотокаталитические свойства оксида меди(II)// *Ползуновский вестник* №3. – Барнаул: АлГТУ им. И.И. Ползунова. – 2010. – С.172-174.
22. Aslan, A., Oroojpour, V. CO gas sensing of CuO nanostructures, synthesized by an assisted solvothermal wet chemical route// *Physica B: Condensed Matter*. –2011. – Vol. 406, № 2. – PP. 144-149.
23. Yang, M., He, J., Hu, X., Yan, C., Cheng, Z. CuO nanostructures as quartz crystal microbalance sensing layers for detection of trace hydrogen cyanide gas // *Environmental Science and Technology*. –2011. – Vol.45, №14. – PP. 6088-6094.
24. Evans, P., Matsunaga, H., Kiguchi, M. Large-scale application of nanotechnology for wood protection // *Nature Nanotechnology*. – 2008.–Vol.3, №10, P. 577.
25. Шапошник, А.В., Звягин, А.А., Назаренко, И.П., Сизаск, Е.А., Рябцев С.В. Сенсорные свойства оксида кадмия // *Конденсированные среды и межфазные границы*, Том 16, № 3, С. 342–346.
26. Pan, W. The Preparation and Properties of New Silver-Metal Oxide Graded Composite Electrical Contact Materials / W. Pan, J. Gong, // *Journal Key Engineering Materials*. – 2007 – №2. – P.280–283.
27. Zhang, H., Zhang, M. Synthesis of CuO nanocrystalline and their application as electrode materials for capacitors // *Materials Chemistry and Physics*. – Vol.108, №2, 2008. – pp. 184–187.
28. Wang, Z., Su F., Madhavi, S., Lou, X.W. CuO nanostructures supported on Cu substrate as integrated electrodes for highly reversible lithium storage // *Nanoscale*. – 2011. – Vol.3, №4. – PP.1618–1623.

29. Rai, A.K., Anh, L.T., Gim, J. Facile approach to synthesize CuO reduced graphene oxide nanocomposite as anode materials for lithium-ion battery// *Journal of Power Sources*. – 2013.–Vol.244. – PP. 435–441.
30. RU 2012 111 683 А, ЛАМ Лан Триу, Устройство аккумуляирования электроэнергии и его электрод.
31. Yecheskel, Y., Dror, I., Berkowitz, B. Catalytic degradation of brominated flame-retardants by copper oxide nanoparticles// *Chemosphere*. – 2013. – Vol.93, № 1. – PP. 172–177.
32. Kidowaki, H., Oku, T., Akiyama, T., Suzuki, A., Jeyadevan, B., Cuya, J. Fabrication and characterization of CuO-based solar cells // *Journal of Materials Science Research*. – 2012. – Vol.1, № 1. – PP. 138–143.
33. Chandrasekaran, S. A novel single step synthesis, high efficiency and cost effective photovoltaic applications of oxidized copper nano particles // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2013. – Vol. 109. – PP. 220–226.
34. Han, K., Tao M., Electrochemically deposited p-n homojunction cuprous oxide solar cells// *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2009.–Vol. 93, № 1. – PP. 153–157.
35. Oral, A.Y., Menşur, E., Aslan, M.H., Başaran, E. The preparation of copper (II) oxide thin films and the study of their microstructures and optical properties// *Materials Chemistry and Physics*. – Vol. 83, № 1, 2004. – pp. 140–144.
36. Septina, W., Ikeda, S., Khan, M.A. Potentiostatic electrodeposition of cuprous oxide thin films for photovoltaic applications // *Electrochimica Acta*. –2011. – Vol. 56, № 13. – P. 4882–4888.
37. Anandan, S., Wen, X., Yang, S. Room temperature growth of CuO nanorod arrays on copper and their application as a cathode in dye-sensitized solar cells// *Materials Chemistry and Physics*. – 2005. – Vol. 93, № 1. – pp. 35–40.
38. Liu, Y., Liao, L., Li J., Pan, C. From copper nanocrystalline to CuO nanoneedle array: synthesis, growth mechanism, and properties // *Journal of Physical Chemistry C*. – Vol. 111, № 13, 2007. – pp. 5050–5056.

39. Liu, Y., Zhong L., Peng, Z., Song, Y., Chen, W. Field emission properties of one-dimensional single CuO nanoneedle by in situ microscopy // *Journal of Materials Science*. – Vol. 45, № 14, 2010. – pp. 3791–3796.
40. Hu, L., Zhang, D., Hu, H., Guo, T. Field electron emission from structure-controlled one-dimensional CuO arrays synthesized by wet chemical process // *Journal of Semiconductors*. – Vol. 35, № 7, 2014. – pp. 1–4.
41. Zhu, Y.W., Sow, C.H., Thong, J.T.L. Enhanced field emission from CuO nanowire arrays by in situ laser irradiation// *Journal of Applied Physics*. – Vol. 102, 2007. – pp. 12–16.
42. Wang, R.C., Li, C.H. Improved morphologies and enhanced field emissions of CuO nanoneedle arrays by heating ZnO coated copper foils// *Crystal Growth and Design*. – Vol. 9, № 5, 2009. – pp. 2229–2234.
43. Abramov, O.V., Gedanken, A., Koltypin, Y., Perkash, N. et al. Pilot scale sonochemical coating of nanoparticles onto textiles to produce biocidal fabrics// *Surface and Coating Technology*. – Vol. 204, 2009. – pp. 718–722.
44. Perelshtein, I., Appleroth, G., Perkash, N., Wehrschetz-Sigl, E. et al. CuO–cotton nanocomposite: formation, morphology, and antibacterial activity // *Surface Coating Technology*. – Vol. 204, 2009. – pp. 54–57.
45. Borkow, G., Gabbay, J. Putting copper into action: copper impregnates products with potent biocidal activities // *The FASEB Journal*. – Vol. 18, № 14, 2004. – pp. 1728–1730.
46. Suleiman, M., Mousa, M., Hussein, A. et al. // *Journal of Materials and Environmental Science*. – Vol. 4, № 5, 2013. – pp. 792–797.
47. Thiruvengadathan, R. Applications of Energetic Materials and Copper Oxide Nanorods for Decontamination / R. Thiruvengadathan, B.D. Lee, B. Smith, S. Sengupta, L. Polo-Parada, S. Gangopadhyay, K. Gangopadhyay. – University of Missouri, 2010. – 122 p.
48. Thovhogi, N., Park, E., Manikandan, E., Maaza, M., Gurib-Fakim, A. Physical properties of CdO nanoparticles synthesized by green chemistry via Hibiscus

Sabdariffa flower extract. *Journal of Alloys and Compounds* 655. – 2015. – pp. 314–320.

49. Thema, F.T, Beukes, P, Gurib-Fakim, A, Maaza, M. Green synthesis of Monteponite CdO nanoparticles by *Agathosma betulina* natural extract. *Journal of alloys and compounds* 646. – 2016. – pp. 1043–1048.

50. Heidari, A., Brown, C. Study of Composition and Morphology of Cadmium Oxide (CdO) Nanoparticles for Eliminating Cancer Cells, *Journal of Nanomedicine Research*. –2015. – Volume 2, Issue 5, 20 Pages.

51. Bawarski, W. E., Chidlowsky, E., Bharali, D. J., Mousa, S. A. Emerging nanopharmaceuticals, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. – 2008. – Volume 4, Issue 4, Pages 273–282.

52. Rzigalinski, B. A., Strobl, J. S. Cadmium-containing nanoparticles: Perspectives on pharmacology and toxicology of quantum dots, *Toxicology and Applied Pharmacology*. – 2009. – Volume 238, Issue 3, Pages 280–288.

53. Gabellieri, C., Frima, H. Nanomedicine in the European Commission policy for nanotechnology, *Nanomedicine /Nanotechnology, Biology and Medicine*. – 2011. – Volume 7, Issue 5, Pages 519-520.

54. Sainz, V., Coniot, J., Matos, A. I., Peres, C., Zupančič, E., Moura, L., Silva, L. C., Florindo, H. F., Gaspar, R. S. Regulatory aspects on nanomedicines, *Biochemical and Biophysical Research Communications*. – 2015. – Volume 468, Issue 3, Pages 504-510.

55. Bawa, R. NanoBiotech 2008: Exploring global advances in nanomedicine, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. – 2009. – Volume 5, Issue 1, Pages 5–7.

56. Kondo, E. Development of novel cancer cellselective cell-penetrating peptides for the advanced peptide-based drug delivery system, *European Journal of Cancer Supplements*. – 2019. – Volume 8, Issue 7, Page 135.

57. Hassanzadeh, P., Atyabi, F., Dinarvand, R. Application of modelling and nanotechnology-based approaches: The emergence of breakthroughs in theranostics

of central nervous system disorders, Life Sciences. – 2017. – Volume 182, Pages 93–103.

58. Sivakumar, S, Venkatesan, A, Soundhirarajan, P, Khatiwada, C.P. Synthesis, characterizations and anti-bacterial activities of pure and Ag doped CdO nanoparticles by chemical precipitation method. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectroscopy. – 2009. – 1751–1759.

59. Mi Jung Choi, Andrew M McDonagh, Philip Maynard, Claude Roux (2008) Metal-containing nanoparticles and nano-structured particles in fingerprint detection. Forensic Science International. – 2008. – PP. 87–97.

60. Gong, J, Chen, L, Zeng, G, Long, F, Deng, J, et al. Shellac-coated iron oxide nanoparticles for removal of cadmium (II) ions from aqueous solution. J Environ. – 2018. – PP.1165–1173

61. Описание изобретения к патенту RU 2131398, C01B21/26, B01J23/70, B01J23/74, B01J23/76, B01J23/825, B01J23/83, B01J23/835, B01J23/84, B01J23/86. Катализатор для окисления молекулярного азота / Иванов, Ю.А., Лоцман, А.А., Караваев, М.М., Пихтовников, Б.И., Кожевников, А.О., Воробьев, В.С.; заявитель и патентообладатель Научно-производственная фирма Общество с ограниченной ответственностью "НИТРОХИМ".

62. Заявка на изобретение RU 99126127 А, B01J23/89, B01J37/02. Способ получения солей карбоновых кислот и катализаторы, применяемые в таких способах / Эбнер Джерри Р. (US), Франчик Таддеуш С. (US); заявитель Монсанто Компани (US).

63. Заявка на изобретение RU 98120172 А, B01J23/00. Способ приготовления катализатора для получения алкенилацетатов и применение катализатора, приготовленного этим способом / Чен Шьен-Чанг (TW), Лин Фу-Шен (TW), Джонг Ю-Ли (TW), Джанг Пи-Фу (TW); заявитель Дэйрен Кемикл Корпорейшн (TW).

64. Описание изобретения к патенту RU 2331473 С2, B01J23/06, B01J27/16, B01J21/08 B01J37/02, B01J37/08, C10G11/04. Катализатор пиролиза

пропан-бутанового углеводородного сырья в низшие олефины и способ его получения/ Александров, Ю.А., Диденкулова, И.И., Шекунова, В.М., Цыганова, Е.И., Пищурова, И.А.; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью научно-производственное предприятие «Катализаторы переработки нефтепродуктов» (ООО НПП «КАНЕФ»).

65. Заявка на изобретение RU 97103346 А, C09C1/00, C09C1/02, C09C1/24. Пигмент и способ его получения / Тимошин, В.Н., Селин, В.В., Милехин, Ю.М., Кривошеев, Н.А., Яковлев, С.И.; заявитель Федеральный центр двойных технологий «Союз».

66. Заявка на изобретение RU 96121462 А, C09D1/00, C09D5/18. Огнеупорная краска / Ефимов, К.М., Липович, В.Г.; заявитель Институт эколого-технологических проблем Международной академии информационных процессов и технологий.

67. Описание изобретения к патенту RU 2570455 С2, C09C1/24, C09C1/28, C09C1/40, C09C1/02, C09D5/08. Способ получения противокоррозионного пигмента / Степин, С.Н., Сагбиев, И.Р., Гатиятуллин, А.Х., Сафиуллин, М.И.; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственное предприятие «ПигБи» (ООО «НПП «ПигБи»).

68. Описание изобретения к патенту RU 2540749 С2, C03C3/074. Легкоплавкое стекло «2ЛС» / Рачковская, Г.Е., Поляков, В.Б., Поляков, А.В., Семенова, О.С.; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Специальное Конструкторское Техническое Бюро Электроники, Приборостроения и Автоматизации».

69. Алымов, М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. – М: Наука. – 2007. –169 с.

70. Концепция развития метода СВС как области развития научно-технического прогресса. – Черноголовка: Изд-во: «Территория». – 2003. – с.368.

71. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. /Губин, С.П., Кокшаров, Ю.А., Хомутов, Г.Б., Юрков, Г.Ю. // Успехи химии. – 2005. – т.74, №6. – с.539–574.
72. Алымов, М.И. Механические свойства нанокристаллических материалов. – М.: МИФИ. – 2004. – 32 с.
73. Алымов, М.И., Зеленский, В.А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. – М.: МИФИ. – 2005. – 52 с.
74. Новые материалы. Под ред. Ю.С. Карабасова – М.: МИСИС. – 2002 – 736 с.
75. Lide, D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83rd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL. – 2002. – p. 4–56.
76. Shilova, O.A., Organic – inorganic insulating coatings based on sol-gel technology / O.A. Silva, S.V. Hashkovsky, E.V. Tarasyuk //Journal of sol-gel science and technology. – 2003. – № 23. – P.1131 –1135.
77. Ильин, А.П., Назаренко, О.Б., Коршунов, А.В., Толбанова, Л.О., Особенности физико–химических свойств нанопорошков и наноматериалов: учебное пособие; Томский политехнический университет. – Томск: Издательство Томский политехнических университет. – 2010. – 217 с.
78. Каламазов, Р.У., Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена. / Цветков, Ю.В., Кальков, А.А. –М.: Металлургия. – 1988. –192 с.
79. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург. – 1998. –199 с.
80. D'Souza, L., Richards, R. Synthesis of Metal-Oxide Nanoparticles: Liquid-Solid transformations/ Synthesis, Properties and Applications of Oxide Nanoparticles, Wiley. – 2007. – N. J., Chpt. 3. – 733 p.
81. Tran T.H., Nguyen V.T. Copper oxide nanomaterials prepared by solution methods, some properties, and potential applications: a brief review// International Scholarly Research Notices. – Vol. 14, 2014.–14 p.

82. Пат. 2121973 РФ, МПК6 C01G3/02. Способ получения оксида меди / Аникин, С.К., Васильев, Н.П., Киреев, С.Г., Куликов, Н.К., Мухин, В.М.; заявитель и патентообладатель ОАО "Электростальский химико-механический завод". – № 97117125/25; заявл. 07.10.1997; опубл. 20.11.1998. – 3 с.

83. Пат. 2455233 РФ, МПК6 C01B13/36. Способ получения оксида меди с повышенной удельной поверхностью Джанаева, Ж.В., Дзараева, Л.Б.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО "Северо-Осетинская государственная медицинская академия" Министерства здравоохранения и социального развития РФ (RU). – № 2011107628/05; заявл. 28.02.2011; опубл. 28.02.2011, – 5 с.

84. Пат. 2104945 РФ, МПК6 C01G3/02. Способ получения оксида меди / Аникин, С.К., Васильев, Н.П., Киреев, С.Г., Куликов, Н.К., Мухин, В.М.; заявитель и патентообладатель ОАО "Электростальский химико-механический завод". – № 96119170/25; заявл. 26.09.1996; опубл. 20.02.1998. – 3 с.

85. Пат. 2442751 РФ, МПК6 B82Y40/00. Способ получения наноразмерных частиц оксида меди Ильясов С.Г., Казанцев И. В., Сакович Г.В.; заявитель и патентообладатель: ИПХЭТ СО РАН. – № 2010145288/05; заявл. 08.11.2010; опубл. 08.11.2010. – 4 с.

86. Казанцев И.В., Ильясов С.Г., Зайковский В.И. Синтез наноразмерного оксида меди // Ползуновский вестник. – Барнаул: АлГТУ им. И.И. Ползунова. – 2010. – С.210–214

87. Карякин, Ю.В., Ангелов, И.И. Чистые химические вещества Изд. 4-е, доп. и пер. – М.: Химия. – 1974. – 408 с.

88. Teoh, W.Y., Amal, R., Mädler, L. Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication// Nanoscale. – 2010. – pp. 1324–1347.

89. Muhibbullah, M. Deposition of copper oxide thin films by chemical technique: thesis dis. Dr. Eng, Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Japan. – 2012.

90. Jha, P.K. Synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles: thesis dis. Ph.D, Thapar University, Patiala, India. – 2009.

91. Komarneni, S., Li, Q., Stefansson, K.M., Roy, R. Microwave-Hydrothermal Processing for Synthesis of Electroceramic Powders// Journal of Material Research. – 1993. – Vol. 8, №12. – pp. 3176–3183.
92. Fernandez, A.C., Loyol, J.J. Hydrothermal synthesis and characterization of copper oxide flower-like nanostructures// Elixir nanocomposite materials. – 2012. – Vol. 50. – pp. 10541–10543.
93. Boxall, D.L., Deluga, G.A., Kenik, E.A., King, W.D., Lukehart, C.M. Rapid synthesis of a Pt1Ru1/carbon nanocomposite using microwave irradiation: A DMFC anode catalyst of high relative performance// Chemistry of Materials. – 2001. – Vol. 13. – pp. 891–900.
94. Gallis, K.W., Landry, C.C. Rapid Calcination of nanostructured silicate composites by microwave irradiation// Advanced Materials, Vol. 13. 2001. – PP.23-26.
95. Cirera, A., Vila, A., Dieguez, A., Cabot, A., Cornet, A., Morante, J.R. Microwave processing for the low cost, mass production of undoped and in situ catalytic doped nanosized SnO<sub>2</sub> gas sensor powders // Sensors Actuators B: Chemical. – Vol. 64. 2000. – pp. 65–69.
96. Wang, H., Xu, J.Z., Zhu, J.J. Preparation of CuO nanoparticles by microwave irradiation// Journal of Crystal Growth. – Vol. 244. 2002. – Pp.88–94.
97. Barreca, D., Gasparotto, A., Maccato, C., Tondello, E., Lebedev, O.I., Tendeloo G.V. CVD of copper oxides from a  $\beta$ -diketonate diamine precursor: tailoring the nano-organization// Journal of Crystal Growth. – Vol. 9 № 5. – 2009. – pp. 2470–2480.
98. Загоруйко, Ю.А., Коваленко, Н.О., Федоренко, О.А., Федоров, А.Г., Матейченко, П.В. Текстурированные пленки CdO, полученные методом фото-термического окисления // Письма в журнал технической физики. – 2007. –Т.3, вып.4. – С. 51 – 57.

99. Пат. 120839 «Установка для получения окиси кадмия» /Самохвалов И.П.; заявитель и патентообладатель Министерство промышленности средств связи; заявл. 08.08.1947; опубл. 1959.

100. Пат. 1834253 «Способ получения оксида кадмия» / Прусаков, В.Н., Воинова, С.Е., Верещагин, Ю.И.; заявитель и патентообладатель Институт атомной энергии имени И.В. Курчатова; заявл. 26.03.1990; опубл. 20.06.1996.

101. Патент 1649956 SU, МПК6 H01L21/205. Способ получения пленок оксида кадмия. /Александров, Ю.А., Баранов, Е.А., Дягилева, Л.М., Лебедев, С.А., Цыганова, Е.И.; заявитель и патентообладатель Научно-исследовательский институт химии при Горьковском государственном университете им.Н.И. Лобачевского. – №4722838/2; заявл. 24. 07. 1989; опубл. 0.03.1997. – 3 с.

102. Патент 2071994 Российская Федерация МПК6 C25B1/18 Способ получения оксида кадмия. / Заглубоцкий, В.И., Новиков, В.Г. заявитель и патентообладатель Акционерное общество открытого типа "Люминофор". – № 4477294/26; заявл. 24.08.1988; опубл. 20.01.1997. – 4 с.

103. Патент 1834253 SU МПК6 C01G11/00 Способ получения оксида кадмия / Верещагин, Ю.И., Воинова, С.Е., Прусаков, В.Н., заявитель и патентообладатель Институт атомной энергии им.И.В.Курчатова № 4805122/26; заявл. 26.03.1990; опубл. 20.06.1996. – 3 с.

104. Патент 94024288 РФ МПК6 C25C1/16 Способ получения кадмия /автор Казанцев, Г.Ф., Барбин, Н.М., Софинский, А.В., Ивановский, Л.Е., Молчанова, Н.Г., Москаленко, Н.И., заявитель и патентообладатель Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН №94024288/02; заявл 29.06.1994; опубл. 20.04.1996. – 3 с

105. Сухотин А.М. Справочник по электрохимии. Л.: Химия. – 1981. – 488с.

106. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: Создание, строение, производство и применение / Под ред. В.М. Бузника. – Томск: Изд-во НТЛ. – 2009. – 192 с.
107. Rao, C.N.R. Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications / C.N.R. Rao, P.J. Thomas, G.U. Kulkarni. – Berlin.: Springer. – 2007.
108. Баешов, А.А, Баешова, А.К. / Электрохимические способы получения неорганических веществ/монография. – 72 с.
109. Семченко, Д. П., Кудрявцев, Ю. Д., Заглубоцкий, В. И. Поведение металлов при электролизе переменным током // Тр. Новочеркасского политехн. Инта: – Новочеркасск. – 1974. – Т. 297. – С.64 – 68.
110. Мохов, А. Г., Карпаев, Н. А., Рябин, В. А., Сычев, Г. А., Демкин, А. А., Горбунова Л. И. Поведение меди в серной кислоте при наложении переменного тока // Электрохимия. – 1984. – Т. 20. – № 10. – С. 1361– 1364.
111. Михайловский, Ю. Н. Электрохимический механизм коррозии металлов под действием переменного тока // Коррозия металлов и сплавов. Сборник. – М.: Металлургиздат. – 1963. – С. 222 – 242.
112. Смирнова, Н.В., Куриганова, А.Б., Леонтьева, Д.В., Новикова, К.С., Ерошенко, В.Д., Кубанова, М.С., Бринк, И.Ю. Нестационарный электролиз: перспективы получения высокодисперсных материалов // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6.
113. Килимник, А.Б. Электрохимический синтез нанодисперсных порошков оксидов металлов: монография / А.Б. Килимник, Е.Ю. Острожкова. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ». – 2012. – 144 с.
114. Шульгин, Л. П. Электрохимические процессы на переменном токе. – Л.: Наука. – 1974. – 74с.
115. Шульгин Л. П., Петрова В. И. Электроосаждение меди переменным током // ЖФХ. – 1973. – Т. 47. – № 8. – С. 2042–2045.
116. Физико–химические свойства окислов. Справочник/ под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия. – 1978. – 471 с.

117. Семченко Д.П., Кудрявцев Ю.Д., Заглубоцкий В.И. Поведение металлов при электролизе переменным током // Тр. Новочеркасского политехнического института. – 1974. – Т.297. – С. 64-68.
118. Hammond, C.R. The Elements, in Handbook of Chemistry and Physics (91st ed.). CRC press. – 2010. – 2610 p.
119. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: учебник/ Н. С. Ахметов. – 8-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань. – 2014. – 743 с.
120. Кнунянц, И.Л. Большой энциклопедический словарь. Химия. – изд.2. – М: АСТ. – 1998. – 792 с.
121. ГОСТ 859-2001 Медь. Марки. Технические условия, Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 24.05.2001. – 7 с.
122. ГОСТ 1467-93 Кадмий. Технические условия, М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 9 с.
123. ГОСТ 4328-77 – Натрия гидроокись. Технические условия, М.: ИПК Изд-во стандартов, 1987. -23 с.
124. ГОСТ 2210-73 Аммоний хлористый технический. Технические условия, М.: ИПК Изд-во стандартов, 1989. -23 с.
125. ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия, М.: ИПК Изд-во стандартов, 1977. – 19 с.
126. ГОСТ 199-78 Натрий уксуснокислый 3-водный. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие правила составления. – М: ИПК Изд-во стандартов, 1987. – 24 с.
127. Шрайвер, Д., Эткинс П. Неорганическая химия, т.2. - М.: Мир, 2004
128. Holleman, A. F.; Wiberg, E. «Inorganic Chemistry» Academic Press: San Diego, 2001.
129. Коробочкин, В.В., Ханова, Е.А. Определение количества окисленных титана, кадмия и меди при электролизе на переменном токе //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – Т.71. – №6. – С. 20–23

130. Коробочкин, В.В. Процессы получения нанодисперсных оксидов с использованием электрохимического окисления металлов при действии переменного тока: Дисс. докт. техн. наук: 05.17.08. – Томск, 2004. – 287 с.

131. Гнусин, Н.П., Поддубный, К.П., Маслий, Д.И. Основы теории расчета и моделирования электрических полей в электролитах. Новосибирск. «Наука», Сибирское отделение, 1972. 276 с.

132. Форсблом, Г.В., Машовец, В.П. Зависимость величины электрохимической и омической составляющих падения напряжения в электрохимической ячейке от ее геометрии //ЖПХ. 1953. Т. 26. – № 10. С. 1020-1025.

133. Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M. / Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density/ Netherlands. Springer. – 2006.

134. Карнаухов, А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск «Наука». – 1999. С. 470.

135. Бикбаева, А.В., Пугачева, С.Е., Долинина, А.С. Влияние концентрации и плотности тока на скорость электрохимического окисления кадмия в растворах хлорида натрия // Проблемы геологии и освоения недр, Томск, 6-10 Апреля 2015. – Томск: Изд-во ТПУ, 2015 – Т. 2 – С. 283–284

136. Коробочкин, В.В., Ханова, Е.А. Исследование состава и параметров пористой структуры продукта окисления металлического олова, полученного электролизом с помощью переменного тока. // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 4. – С. 101 – 104.

137. Коробочкин, В.В., Балмашнов, М.А., Усольцева, Н.В. Особенности фазового состава продуктов электрохимического окисления олова на переменном токе // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 17–19.

138. Korobochkin, V.V. , Balmashnov, M.A. , Gorlushko, D. A. , Usoltseva, N. V., Bochkareva, V.V. Phase Composition and Pore Structure of Nanoparticulate

Tin Oxides Prepared by AC Electrochemical Synthesis // Inorganic Materials. – 2013 – Vol. 49 – №. 10. – P. 993–999

139. Korobochkin, V.V., Usoltseva, N.V., Shorokhov, K.G., Popova, E.V. Electrochemical synthesis of nickel-aluminium oxide system from metals obtained by ore processing // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. - 2015 - Vol. 27, Article number 012048. - p. 1-6

140. Usoltseva, N. V., Korobochkin, V. V., Balmashnov, M. A., Dolinina, A. S. Solution transformation of the products of AC electrochemical metal oxidation // Procedia Chemistry. - 2015 - Vol. 15. - p. 84-89

141. Никифорова, Е.Ю. Закономерности электрохимического поведения металлов при наложении переменного тока / Е.Ю. Никифорова, А.Б. Килимник // Вестник Тамб. гос. техн. ун-та. – 2009. – Т. 15, № 3. – С. 604 – 615.

142. 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

143. Розовский, А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия. – 1976. – 219 с.

144. Барре, Л. Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Мир. – 1976. – 520 с.

145. Франк–Каменецкий, Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука. – 1987. – 490 с

146. Рыбалко, И. В. Электрохимическое окисление меди в растворах ацетата натрия под действием переменного тока // Химия и химическая технология: достижения и перспективы: сборник материалов II Всероссийской конференции, Кемерово, 20–21 Ноября 2014. – Кемерово: КузГТУ. 2014 – С. 1

147. Усольцева, Н. В., Коробочкин, В. В., Балмашнов, М. А., Богодяж, Ю. Е. Получение оксидов меди методом электрохимического синтеза в

нейтральной среде под действием переменного тока // Промышленная химия и катализ Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2012. – Вып. 185 – С. 115–120

148. Коробочкин, В.В., Усольцева, Н.В., Балмашнов, М. А. Текстура карбонатных прекурсоров медь-алюминиевой оксидной системы, полученных из продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия // Известия Томского политехнического университета. – 2013 – Т. 322 – №. 3. – С. 100–104

149. Усольцева, Н.В., Коробочкин, В.В., Балмашнов, М.А., Долинина, А.С. Карбонизация продукта электрохимического окисления меди и алюминия // Известия Томского политехнического университета. – 2014 – Т. 324 – №. 3. – С. 118–125

150. Коробочкин, В.В, Усольцева, Н.В., Горлушко, Д.А., Балмашнов, М.А. Закономерности синтеза нанодисперсных оксидов меди электролизом на переменном токе в растворе щелочи // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – № 3. – С.13 – 16.

151. Zhang, Q., Zhang, K., Xu, D. and al. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications // Progress in Materials Science. – 2014. – Vol. 60. – P. 208–337.

152. Коробочкин, В.В., Ханова, Е.А., Жданова, Н.В. Характеристика пористой структуры оксидов, полученных электрохимическим синтезом с помощью переменного тока // Успехи современного естествознания. – 2004. – № 4. – С. 55–56.

153. Waghulade, RB, Pasricha, R, Patil, PP, “Synthesis and LPG Sensing Properties of Nano-Sized Cadmium Oxide.” Talanta, 72 594–599. – 2009.

154. Negahdary, M., Rad S., Noughabi, M.T., Sarzaeem, A., Noughabi, S.P., Mirzaeinasab F., Mazdapour M., Amraeifard S. «Design a Hydrogen Peroxide Biosensor by Cytochrome c and Cadmium Oxide Nanoparticles and its Application in

Diagnostic Cancer Cells», *Advanced Studies in Biology*, Vol. 4. – 2012. – No. 3, 103 – 118.

155. Kalpanadevi, K., Sinduja, C. R., and Manimekalai, R. Characterisation of Zinc Oxide and Cadmium Oxide Nanostructures Obtained from the Low Temperature Thermal Decomposition of Inorganic Precursors // *Hindawi Publishing Corporation Inorganic Chemistry Volume*. – 2013. – Article, 5 pages.

156. Zhang, W, Wen, X, Yang, Sh. Controlled Reactions on a Copper Surface: Synthesis and Characterization of Nanostructured Copper Compound Films. *Inorganic Chemistry*. – 2003.

157. Pan, W. The Preparation and Properties of New Silver-Metal Oxide Graded Composite Electrical Contact Materials/ W. Pan, J. Gong, // *Journal Key Engineering Materials*. – 2007. – №2. – P.280–283.

158. Yang, H. Preparation of CdO nanoparticles by mechanochemical reaction/ H. Yang, G. Qiu, X. Zhang, A. Tang, W. Yang// *Journal of Nanoparticle Research*. – 2004. – №6. – P.539–542.

159. Sidorak, A., Ivanov, V., Shubin, A. Cadmium Stannates synthesis via thermal treatment of coprecipitated salts// *Materials Sciences and Applications*. – 2011. – v. 2, pp. 1219 – 1224;

160. Ocampo, M., Fernandez, A. M., Sebastian, P. J. Transparent conducting CdO films formed by chemical bath deposition. / *Semicond. Sci. Technol.* –1993. – pp. 750 – 751.

161. Dong, W, Zhu, C. Optical properties of surface–modified CdO nanoparticles. / *Optical Materials*. – 2003. – vol.22, pp.227–233.

162. Плаченков, Т. Г., Колосенцев, С. Д. Порометрия. — Л. Химия, 1988. —176 с.

163. 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.

164. 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
165. Ristic, M, Popovic, S, Music. S /Formation and properties of  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  and  $\text{CdO}$  particles. / *Materials Letters*, vol.58, pp.2494–2499/ – 2004.
166. Korobochkin, V.V., Usoltseva, N.V., Balmashnov, A.S.Dolinina, Characterization of Copper and Aluminum AC Electrochemical Oxidation Products // *Procedia Chemistry*. – 2014. – Vol. 10: XV International Scientific Conference "Chemistry and Chemical Engineering in XXI century" dedicated to Professor L.P. Kulyov, 26–29 May 2014, Tomsk, Russia.
167. Гришко А.Н., Некоторые свойства гетерогенных катализаторов. *Химия и металлургия*. / ВЕСТНИК ИрГТУ №12 (59). – 2011.
168. Володин. В.Н., Физическая химия и технология рафинирования кадмия. – Алматы. – 2011. – 238с.
169. СанПиН 4286-87. Временный классификатор токсичных промышленных отходов и методические рекомендации по определению класса токсичности промышленных отходов (в части методических рекомендаций по определению класса токсичности промотходов заменен на СП 2.1.7.1386-03).
170. Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления. СП 2.1.7.1386-03. – Москва: Минздрав России. – 2003.
171. Вредные вещества в промышленности: Справочник для инженеров, химиков и врачей / Под редакцией Н. В. Лазарева, Э. Н. Левиной., в 3-х т. – Л.: "Химия", 1976.
172. Вредные химические вещества: Неорганические соединения элементов I–IV групп: Справочник /Под общей ред. В. А. Филова. – Л.: "Химия", 1988. – 512 с.

173. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве».
174. Hense.l F.R. Electric contact material /US Pat. N 2,145,690. – 1939.
175. Schroder, K.H. Silver-metal oxides as contact materials / K.H. Schroder // IEEE Trans. CHMT10. – 1987. – P. 127–134.
176. Gustafson, J.C. Arc-erosion studies of matrix-strengthened silver-cadmium oxide / J.C. Gustafson. – 1987.
177. Kim, H.J., Bevington. R.C. // IEEE Trans. CHMT-6. – 1983. – P. 122–129.
178. Shen, Y.S. Gould, L. A study on manufacturing silver-metal oxide contacts from oxidized alloy powders / Y.S. Shen, L. Gould // IEEE Trans. CHMT-7. – 1984. – P. 39–46.
179. Wang, K. Erosion on silver-base material contacts by breaking arcs / K. Wang, Q. Wang // IEEE Trans. CHMT-14. – 1991. – P. 293–297
180. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы / под ред. В. Шатта. – М.: Металлургия, 1983. – 519 с.
181. Денисова, Л.Т., Белоусова, Н.В., Денисов, В.М., Иванов, В.В. Применение серебра (обзор) Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 3 (2009 2) 250–277
182. Хомяков, В.Г., Машовец, В.П., Кузьмин Л.Л. Технология электрохимических производств. М.-Л.: Гос. научно-тех. изд-во химической литературы, 1949. – 674 с.
183. Ротинян, А. Л., Алойц, В. М. Газонаполнение при электролизе воды // ЖПХ. – 1957. – Т. 30. – № 12. – С. 1781 – 1785.
184. Машовец, В. П. Влияние непроводящих включений на электропроводность электролита // ЖПХ. – 1951. – Т. 24. – № 4. – С. 353 – 360.
185. Цветные металлы и сплавы. Плоский прокат. Т. 1: Справочник / Под ред. М. Б. Табункина. – М.: Металлургия, 1975. – 216 с.

186. Касаткин, А.Г Основные процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов / А. Г. Касаткин. – 15-е изд., стер. –Москва: Альянс. – 2009. – 750 с.

187. Основные процессы и аппараты химической технологии: пособие по проектированию / под ред. Ю. И. Дытнерского. – 5-е изд., стер. – Москва: Альянс. – 2010. – 493 с.

188. Киш, Л. Моделирование влияния среды на анодное окисление металлов // Электрохимия. – 2000. Т. 36. № 10. С.1191–1196.

## **ПРИЛОЖЕНИЯ**

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица 1 – Химический состав хлорида натрия по ГОСТ 4233-77

| Наименование показателя                                        | Норма, % не менее |
|----------------------------------------------------------------|-------------------|
| Массовая доля хлористого натрия (NaCl) в прокаленном препарате | 99,8              |
| Наименование показателя                                        | Норма, % не более |
| Массовая доля нерастворимых в воде веществ                     | 0,010             |
| Массовая доля потерь при прокаливании                          | 0,8               |
| Массовая доля свободных кислот (HCl)                           | 0,002             |
| Массовая доля свободных щелочей (KOH)                          | 0,003             |
| Массовая доля общего азота (N)                                 | 0,0010            |
| Массовая доля сульфатов (SO <sub>4</sub> )                     | 0,005             |
| Массовая доля фосфатов (PO <sub>4</sub> )                      | 0,0020            |
| Массовая доля хлоратов и нитратов (ClO <sub>3</sub> )          | 0,0012            |
| Массовая доля бария (Ba)                                       | 0,005             |
| Массовая доля железа (Fe)                                      | 0,0003            |
| Массовая доля магния (Mg)                                      | 0,0020            |
| Массовая доля мышьяка (As)                                     | 0,00010           |
| Массовая доля тяжелых металлов (Pb)                            | 0,0005            |
| Массовая доля натрия (Na)                                      | 0,4               |
| Массовая доля кальция (Ca)                                     | 0,005             |

Таблица 2 – Химический состав хлорида аммония по ГОСТ 2210-73

| Технические характеристики                                                               | Первый сорт                                                                | Второй сорт                                             |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Внешний вид                                                                              | Порошок или гранулы белого цвета. Допускается желтый или розоватый оттенок | Порошок или гранулы белого или слегка желтоватого цвета |
| Массовая доля аммония хлористого, %, не менее                                            | 99,6                                                                       | 99,0                                                    |
| Массовая доля влаги, %, не более                                                         | 0,2                                                                        | 1,0                                                     |
| Массовая доля хлористого натрия, %, не более                                             | 0,05                                                                       | 0,1                                                     |
| Массовая доля углекислых солей в пересчете на $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , %, не более | 0,01                                                                       | 0,025                                                   |
| Массовая доля железа, %, не более                                                        | 0,003                                                                      | 0,01                                                    |
| Массовая доля тяжелых металлов сероводородной группы (Pb), %, не более                   | 0,0005                                                                     | 0,0025                                                  |
| Массовая доля мышьяка, %, не более                                                       | 0,0005                                                                     | 0,001                                                   |
| Массовая доля свободной кислоты                                                          | Должен выдерживать испытание                                               | Не нормируется                                          |
| Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более                                  | 0,02                                                                       | 0,05                                                    |
| Массовая доля сульфатов в пересчете на $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , %, не более            | 0,05                                                                       | 0,1                                                     |

Таблица 3 – Химический состав гидроксида натрия по ГОСТ 4328-77

| №  | Наименование параметра                                                           | Норма                                               |
|----|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 1  | Внешний вид                                                                      | Белые гранулы сферической или полусферической формы |
| 2  | Массовая доля натрия гидроксида (NaOH), %, не менее                              | 97                                                  |
| 3  | Массовая доля углекислого натрия (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ), %, не более | 1,5                                                 |
| 4  | Массовая доля общего азота (N), %, не более                                      | 0,0010                                              |
| 5  | Массовая доля кремниевой кислоты (SiO <sub>2</sub> ), %, не более                | 0,020                                               |
| 6  | Массовая доля сульфатов (SO <sub>4</sub> ), %, не более                          | 0,0200                                              |
| 7  | Массовая доля фосфатов (PO <sub>4</sub> ), %, не более                           | 0,0100                                              |
| 8  | Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более                                         | 0,0250                                              |
| 9  | Массовая доля алюминия (Al), %, не более                                         | 0,0100                                              |
| 10 | Массовая доля железа (Fe), %, не более                                           | 0,0020                                              |
| 11 | Массовая доля кальция (Ca) и магния (Mg) в пересчете на Mg, %, не более          | 0,060                                               |
| 12 | Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более                                 | 0,0030                                              |

Таблица 4 – Химический состав ацетата натрия по ГОСТ 199-78

| Наименование показателей                                                                                              | ЧДА     | Ч        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------|
| 1. Массовая доля 3-водного уксуснокислого натрия $[\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}]$ , %, не менее | 99,5    | 99,0     |
| 2. Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более                                                            | 0,002   | 0,005    |
| 3. Массовая доля кислот в пересчете на уксусную кислоту $(\text{CH}_3\text{COOH})$ , %, не более                      | 0,02    | 0,005    |
| 4. Массовая доля щелочей в пересчете на гидроокись натрия $(\text{NaOH})$ , %, не более                               | 0,01    | 0,02     |
| 5. Массовая доля сульфатов $(\text{SO}_4)$ , %, не более                                                              | 0,001   | 0,002    |
| 6. Массовая доля фосфатов $(\text{PO}_4)$ , %, не более                                                               | 0,0002  | 0,0010   |
| 7. Массовая доля хлоридов $(\text{Cl})$ , %, не более                                                                 | 0,0010  | 0,0010   |
| 8. Массовая доля алюминия $(\text{Al})$ , %, не более                                                                 | 0,0005  | 0,0010   |
| 9. Массовая доля железа $(\text{Fe})$ , %, не более                                                                   | 0,0002  | 0,0005   |
| 10. Массовая доля кальция $(\text{Ca})$ , %, не более                                                                 | 0,0015  | 0,0025   |
| 11. Массовая доля магния $(\text{Mg})$ , %, не более                                                                  | 0,00025 | 0,00050  |
| 12. Массовая доля мышьяка $(\text{As})$ , %, не более                                                                 | 0,00005 | не норм. |
| 13. Массовая доля тяжелых металлов $(\text{Pb})$ , %, не более                                                        | 0,0005  | 0,0010   |

Таблица 5 – Предельные отклонения по толщине листов меди и кадмия

| Толщина листа,<br>мм | Предельное отклонение по толщине, мм |                   |
|----------------------|--------------------------------------|-------------------|
|                      | Медь*                                | Кадмий**          |
| 2,0                  | – 0,16 ... – 0,22                    | – 0,10 ... – 0,12 |
| 3,0                  | – 0,18 ... – 0,24                    | – 0,14 ... – 0,17 |
| 4,0                  | – 0,22 ... – 0,30                    | – 0,13 ... – 0,15 |
| 5,0                  | – 0,26 ... – 0,34                    | – 0,16 ... – 0,18 |

\*ГОСТ 495-92. Листы и полосы медные. Технические условия.

\*\* ГОСТ 23886-2020. Листы и плиты кадмиевые. Технические условия.

Таблица 6 – Методы получения нанопорошков оксидов металлов

| №  | Метод                                                     | Min<br>размер<br>частиц                        | Нанопорошки<br>оксидов ме-<br>таллов                                                                                              | Основные<br>преимущества                                                                                                                                                                                      | Основные<br>недостатки                                                                                                                                                        |
|----|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. | <b>Методы химического<br/>осаждения<br/>(соосаждения)</b> | 100 нм<br>150 нм                               | $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SnO}_2$                                                                                          | Доступность.                                                                                                                                                                                                  | Большой разброс значе-<br>ний размера.                                                                                                                                        |
| 2. | <b>Испарение и конденса-<br/>ция</b>                      | 10–20<br>нм<br>длина<br>трубки<br>до<br>100мкм | $\text{MgO}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,<br>$\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{ZrO}_2$ ,<br>$\text{ZnO}$                             | Простота получения<br>порошков.                                                                                                                                                                               | Длительность процес-<br>сов получения, высокая<br>стоимость нанопорош-<br>ков.                                                                                                |
| 3. | <b>Золь-гель метод</b>                                    | 5–100<br>нм                                    | $\text{ZnO}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{CuO}$                                                                                      | Чистота, однород-<br>ность синтезированных<br>соединений,<br>разнообразность со-<br>единений.                                                                                                                 | Невысокая<br>производительность,<br>многостадийность про-<br>цесса, потери части<br>продукта в гелевом<br>остатке.                                                            |
| 4. | <b>Плазмохимический<br/>синтез</b>                        | от 0,05<br>мкм до<br>150 нм                    | $\text{MgO}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,<br>$\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,<br>$\text{TiO}_2$ | Высокая производи-<br>тельность                                                                                                                                                                               | Широкое распределе-<br>ние частиц по размера;<br>наличие крупных ча-<br>стиц (до 1-5 мкм); высо-<br>кое содержание посто-<br>ронних примесей в по-<br>рошках.                 |
| 5. | <b>Электрический<br/>взрыв проволок</b>                   | 5–10<br>нм                                     | $\text{TiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,<br>$\text{CuO}$ , $\text{ZrO}_2$                                                       | Высокая производи-<br>тельность; возмож-<br>ность получать<br>нанопорошки окси-<br>дов металлов, ин-<br>терметаллидов и их<br>смесей из существу-<br>ющих видов прово-<br>локи. Метод эколо-<br>гически чист. | Необходимость исполь-<br>зования в качестве ис-<br>ходного материала про-<br>водящую проволоку;<br>значительный расход<br>энергии.                                            |
| 6. | <b>Механосинтез</b>                                       | 1–50<br>нм                                     | $\text{ZnO}$ , $\text{ZrO}_2$ ,<br>$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZnO}$ ,<br>$\text{SnO}_2$                                     | Высокая производи-<br>тельность.                                                                                                                                                                              | Неизбежное загрязне-<br>ние порошков материа-<br>лом шаров и футе-<br>ровки; агрегация ча-<br>стиц и химические ре-<br>акции часто осложняют<br>процесс диспергирова-<br>ния. |

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

## Акт об использовании результатов диссертационных исследований

«УТВЕРЖДАЮ»  
 Проректор по научной работе НГТУ  
 доцент, д.т.н.  С. В. Брованов  
 «28» мая 2021г.

## АКТ

об использовании результатов диссертационных исследований  
 А.С. Долининой в Федеральном государственном бюджетном образовательном  
 учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический  
 университет»

Комиссия в составе: к.х.н., зав. кафедрой химии и химической технологии НГТУ Апарнева А.И., к.т.н., доцента кафедры химии и химической технологии НГТУ Крутского Ю.Л., к.т.н., доцента кафедры химии и химической технологии НГТУ Баннова А.Г., настоящим актом подтверждает, что результаты диссертационной работы А.С. Долининой по разработке технологии получения наноразмерных оксидов кадмия и меди в аппаратах на переменном токе промышленной частоты, выполненной в Национальном исследовательском Томском политехническом университете, под руководством д.х.н., профессора Н.А. Колпаковой, использованы в работах лаборатории «Химические технологии функциональных материалов» при изучении проводящих оксидов – полупроводников п- и р- типа, в частности, материалов на основе оксидов кадмия и меди.

Материалы на основе нанопорошков оксидов кадмия и меди, полученные с использованием данной методики, отличаются хорошей электропроводимостью и низким удельным сопротивлением (0,08–0,25 Ом·см), относительно материалов индивидуальных оксидов (CdO 0,01–0,5 Ом·см; CuO  $1 \cdot 10^5$  Ом·см; Cu<sub>2</sub>O 1,0 Ом·см), высокой площадью удельной поверхности ( $S_{уд}=14,2\text{--}19,4$  м<sup>2</sup>/г), что обуславливает их перспективность использования в электроконтактных материалах, в качестве разрывных электрических контактов низковольтной коммутационной аппаратуры на средние токи.

Зав. кафедрой ХХТ НГТУ  
 Доцент кафедры ХХТ  
 Доцент кафедры ХХТ

  
  
 Крутский

Апарнев А.И.  
 Баннов А.Г.  
 Крутский Ю.Л.