

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт Физики высоких технологий
Направление подготовки Химическая технология
Кафедра Общей химии и химической технологии

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Исследование фазового состава продуктов электрохимического окисления медь-кадмиевой системы в различных растворах электролитов

УДК 544.653.1

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Пугачева Светлана Евгеньевна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ОХХТ	Горлушко Дмитрий Александрович	к.х.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. МЕН	Креницына Зоя Васильевна	к.т.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор каф. ЭБЖ	Назаренко Ольга Брониславовна	д.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

И.о. зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ОХХТ	Тихонов Виктор Владимирович	к.т.н.		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код Резу- льта та	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Профессиональные компетенции</i>		
Р1	Применять <i>глубокие</i> естественно-научные, математические и инженерные <i>знания</i> для создания <i>новых</i> материалов	Требования ФГОС (ПК-2, 10, 12, 22, 23), Критерий 5 АИОР (п. 1.1), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р2	Применять <i>глубокие знания</i> в области современных технологий химического производства для решения <i>междисциплинарных</i> инженерных задач	Требования ФГОС (ПК-2, 4-7, ОК-4), Критерий 5 АИОР (пп. 1.1, 1.2), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р3	Ставить и решать <i>инновационные</i> задачи <i>инженерного анализа</i> , связанные с созданием материалов и изделий, с использованием системного анализа и моделирования объектов и процессов химической технологии	Требования ФГОС (ПК-2, 17, 20), Критерий 5 АИОР (пп. 1.2), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р4	Разрабатывать химико-технологические процессы, <i>проектировать</i> и использовать <i>новое</i> оборудование для создания материалов, конкурентоспособных на <i>мировом</i> рынке	Требования ФГОС (ПК-1, 17-21), Критерий 5 АИОР (п. 1.3), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р5	Проводить теоретические и экспериментальные <i>исследования</i> в области создания <i>новых</i> материалов, современных химических технологий, нанотехнологий	Требования ФГОС (ПК-14-16, ОК-2-6), Критерий 5 АИОР (п. 1.4), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р6	Внедрять, <i>эксплуатировать</i> современные высокотехнологичные линии автоматизированного производства, обеспечивать их <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды	Требования ФГОС (ПК-1, 10), Критерий 5 АИОР (п. 1.5), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>

Код Резу- льта та	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Универсальные компетенции</i>		
Р7	Использовать <i>глубокие знания</i> по <i>проектному менеджменту</i> для ведения <i>инновационной</i> инженерной деятельности с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности	Требования ФГОС (ПК-3, 8, 13), Критерий 5 АИОР (п. 2.1), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р8	<i>Активно</i> владеть <i>иностранном языком</i> на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности	Требования ФГОС (ПК-7, ОК-3) , Критерий 5 АИОР (п. 2.2), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р9	Эффективно работать индивидуально, в качестве <i>члена и руководителя группы</i> , состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность <i>следовать корпоративной культуре</i> организации	Требования ФГОС (ПК-9, ОК-4, 5), Критерий 5 АИОР (пп. 1.6, 2.3.), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р10	Демонстрировать <i>глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов</i> инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах <i>устойчивого развития</i>	Требования ФГОС (ПК-5, 6, 10), Критерий 5 АИОР (пп. 2.4, 2.5), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
Р11	<i>Самостоятельно</i> учиться и непрерывно <i>повышать квалификацию</i> в течение всего периода профессиональной деятельности	Требования ФГОС (ПК-11, ОК-1, 2, 6), Критерий 5 АИОР (2.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт Физики высоких технологий
Направление подготовки (специальность) Химическая технология
Кафедра Общей химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ:
И.о. зав. кафедрой
Тихонов В.В.
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

Магистерской диссертации
(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ4В	Пугачевой Светлане Евгеньевне

Тема работы:

Исследование фазового состава продуктов электрохимического окисления медь-кадмиевой системы в различных растворах электролитов

Утверждена приказом директора (дата, номер)

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе

(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).

Объекты исследования: Объектом исследования являются продукты электрохимического окисления кадмия и меди на переменном токе;
Провести литературный обзор по тематике научно-исследовательской работы;
Экспериментальная часть: анализ фазового состава продуктов электрохимического окисления медь-кадмиевой системы;
Влияние вредных факторов на окружающую среду и здоровье человека;
Экономический анализ, расчет энергозатрат

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>Литературный обзор: Физико-химические свойства оксидов кадмия; Физико-химические свойства оксидов меди; Получение и применение оксидов кадмия; Получение и применение оксидов меди; Получение и применение медь-кадмиевой оксидной системы Использование электролиза с применением переменного тока для получения медь-кадмиевой системы. Задачи: Провести литературный обзор Получение продуктов методом электрохимического окисления под действием переменного тока в растворах хлорида натрия и хлорида аммония Изучение их состава и свойств физико-химическими методами исследования Обработать полученные результаты анализов, сделать выводы.</p>
<p>Перечень графического материала</p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>Схема экспериментальной установки (рисунок 1); рентгенограммы полученных образцов (рисунки 2 – 6); график зависимости распределения суммарного объема пор от условного диаметра пор (рисунки 7 и 8); Иерархическая структура работ проекта (рисунок 9); Проектная организационная структура (рисунок 10); Возможные риски проекта (рисунок 11); План эвакуации из лаборатории (рисунок 12); План размещения светильников (рисунок 13)</p>
<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</p> <p><i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p>Раздел</p>	<p>Консультант</p>
<p>Литературный обзор</p>	<p>Горлушко Дмитрий Александрович</p>
<p>Экспериментальная часть</p>	<p>Горлушко Дмитрий Александрович</p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Креницына Зоя Васильевна</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>Назаренко Ольга Брониславовна</p>
<p>Раздел на иностранном языке</p>	<p>Рыманова Ирина Евгеньевна</p>

Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:
1.1 Физико-химические свойства оксидов кадмия (Physico-chemical properties of cadmium oxide)
1.2 Физико-химические свойства оксидов меди (Physico-chemical properties of copper oxide)
1.3 Получение и применение оксидов кадмия (Production and application of cadmium oxide)
1.4 Получение и применение оксидов меди (Production and application of copper oxide)

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ОХХТ	Горлушко Д.А.	к.х.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Пугачева Светлана Евгеньевна		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 131 с., 13 рис., 45 табл., 88 источников, 1 прил.

Ключевые слова: переменный ток, электрохимическое окисление, фазовый состав, дисперсность, площадь удельной поверхности, медь, кадмий, оксид меди, оксид кадмия.

Объектом исследования являются продукты электрохимического окисления кадмия и меди на переменном токе.

Цель работы – изучение состава и свойств продуктов окисления кадмия и меди, полученных электролизом на переменном.

В процессе исследования проводились опыты по получению продуктов электролиза на переменном токе меди и кадмия, рентгенофазовый анализ полученных продуктов, определение удельной поверхности методом БЭТ.

В результате исследования установлено, что продуктами электролиза на переменном токе являются оксиды и гидроксиды кадмия и меди разной валентности.

Область применения: производство катализаторов, пигментов, антикоррозионных покрытий, специальных стекол.

Экономическая значимость работы: метод получения оксидов металлов электрохимического окисления на переменном токе является наиболее предпочтительным, благодаря возможности варьирования фазового состава и физических свойств.

В будущем планируется дальнейшее получение новых материалов методом электрохимического окисления на переменном токе и исследование их свойств.

Определения, обозначения, сокращения и нормативные ссылки

В данной работе применены следующие термины с соответствующими определениями.

Электрохимическое окисление – окислительно-восстановительный процесс, проходящий на электродах при прохождении при постоянном или переменном токе в растворах или расплавах электролитов.

Переменный ток – электрический ток, меняющийся по величине и направлению с течением времени.

Фазовый состав – совокупность гомогенных частей системы, схожих по однородным свойствам, а так же по физическому строению.

Оксид – соединение химического элемента с кислородом, в котором кислород связан только с менее электроотрицательным элементом.

Удельная поверхность – усреднённая характеристика размеров внутренних полостей (каналов, пор) пористого тела или частиц раздробленной фазы дисперсной системы.

Пористость – характеристика материала, отвечающая за размер и количество пор в твердом теле.

Нормативные ссылки используемые в работе:

1. ТУ 6-09-02-480-89 Кадмий оксид (кадмия окись). Технические условия;
2. ГОСТ 19487-74 Пигменты и наполнители неорганические. Термины и определения;
3. ГОСТ 16539-79 Реактивы. Меди (II) оксид. Технические условия;
4. ГОСТ 859-2001 Медь. Марки. Технические условия;
5. ГОСТ 1467 – 93 Кадмий. Технические условия;
6. ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия;
7. ГОСТ 3773-72. Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия.

8. ГН 2.2.5.1313–03. Предельно допустимые концентрации (пдк) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы;
9. ГОСТ 12.1.019 (с изм. №1) ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты;
10. Федеральный Закон Российской Федерации от 22 июля 2008 г. N 123-ФЗ "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности".
11. ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
12. ГОСТ 12.4.011–89 ССБТ. Средства защиты работающих.
13. ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).
14. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещённому освещению жилых и общественных зданий.
15. СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.

Оглавление

Введение	12
1 Обзор литературы	13
1.1 Физико-химические свойства оксидов кадмия	13
1.2 Физико-химические свойства оксидов меди	16
1.3 Получение и применение оксидов кадмия	19
1.4 Получение и применение оксидов меди	25
1.5. Получение и применение медь-кадмиевой оксидной системы	31
1.5.1 Получение медь-кадмиевой оксидной системы, применяемой в производстве катализаторов	31
1.5.2 Получение медь-кадмиевой оксидной системы, применяемой в производстве пигментов и красок	34
1.5.3 Получение медь-кадмиевой оксидной системы, применяемой в производстве специальных стекол	37
1.6 Использование электролиза с применением переменного тока для получения медь-кадмиевой системы	40
2 Экспериментальная часть	44
2.1 Характеристика объектов исследования	44
2.2 Методика проведения экспериментов	47
2.3 Результаты исследования	49
2.3.1 Фазовый состав продуктов окисления меди и кадмия на переменном токе	49
2.3.2 Дисперсность и пористая структура продуктов электрохимического окисления на переменном токе	56
3 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	59
4 Социальная ответственность	86
Выводы	106

Список публикаций	107
Список используемых источников	109
Приложение А	118

Введение

Актуальность работы. В последние годы все большее применение находят нанодисперсные порошки оксидов металлов. Порошки оксидов кадмия и оксидов меди применяют в производстве катализаторов, в гальванотехнике, в производстве электрохимических сенсоров, различных пигментов, как антикоррозионные покрытия и во многих других отраслях. Одним из методов получения таких оксидов является электрохимическое окисление кадмия и меди в растворах электролитов на переменном токе промышленной частоты.

Целью данной работы является изучение состава и свойств продуктов окисления кадмия и меди, полученных электролизом на переменном токе и выбор оптимальных условий электрохимического синтеза.

Объектом исследования являются продукты электрохимического окисления кадмия и меди на переменном токе.

Главными задачами являются:

1. Провести литературный обзор;
2. Получить продукты методом электрохимического окисления под действием переменного тока в растворах хлорида натрия и хлорида аммония;
3. Изучить их состав и свойства физико-химическими методами исследования;
4. Обработать полученные результаты анализов, сделать выводы.

Результаты данной работы могут быть использованы в дальнейшем изучении этого направления и в производстве оксидов кадмия и меди. Результаты проведенных исследований были представлены на конференциях различного уровня и опубликованы в журналах.

1 Обзор литературы

В данной главе рассматриваются физико-химические свойства оксидов кадмия и оксидов меди, способы их получения и применение. А также особенности электролиза с применением переменного тока для получения медь-кадмиевой системы

1.1 Физико-химические свойства оксидов кадмия

Кадмий не имеет широкой распространенности в природе. Его содержание в земной коре составляет $1,6 \cdot 10^{-5} \%$. По своей распространенности кадмий близок к сурьме ($2 \cdot 10^{-5} \%$). Встречается вместе с цинком и другими химическими элементами, образующими сульфиды, в горячих подземных водах. Также кадмий находится в некоторых породах вулканического происхождения – до 0,2 мг кадмия на килограмм, в породах осадочного происхождения кадмий содержится в глинах – до 0,3 мг/кг, в меньшей степени – известняках и песчаниках (около 0,03 мг/кг), а в почве среднее содержание кадмия достигает 0,06 мг/кг. В связи с тем, что кадмий часто находят в рудах цинка, где он содержится в концентрации 0,01–5 %, он является побочным продуктом его производства. Пиролиз таких соединений кадмия, как нитрат или карбонат кадмия, даёт оксид.

Известны минералы кадмия такие, гринокит CdS , отавит CdCO_3 , монтепонит CdO , но своих месторождений они не образуют. Кадмий накапливается также в галените (до 0,02 %), халькопирите (до 0,12 %), пирите (до 0,02 %), станните (до 0,2 %). Общие мировые ресурсы кадмия оцениваются в 20 миллионов тонн, промышленные – в 600 тысяч тонн [1].

Кадмий образует в основном бинарные соединения. Одним из таких соединений является оксид кадмия. Это химическое соединение, формула которого CdO . Является основным сырьём для производства других соединений кадмия. Кристаллическая структура оксида сходна с решёткой

хлорида натрия. Оксид кадмия (I) представляет собой желтое или зеленое аморфное вещество. Оксид кадмия (II) имеет две формы: α -CdO – бесцветный порошок, β -CdO – красно-коричневые кристаллы, но оксид может иметь и другую окраску, если в кристаллической решетке содержатся различные примеси [2]. Оксид кадмия (II), представляющий собой коричневый неплавкий порошок, имеет молекулярную массу равную 128,39 г/моль, плотность 6,95 г/см³, а микроскопические кристаллы кубической системы плотность – 8,15 г/см³. Аморфный оксид кадмия при нагревании переходит в кристаллическую форму. Легко вступает в реакцию с диоксидом углерода, поэтому на воздухе постепенно белеет и переходит в карбонат кадмия CdCO₃. При температуре выше 900 °С оксид кадмия диссоциирует, а при температуре 300 °С восстанавливается водородом до металла [3, 4]. Оксид кадмия является полупроводником n-типа [2].

Существует стандарт ГОСТ 11120 – 75 [5], согласно которому, по физико-химическим показателям оксид кадмия должен соответствовать нормам, указанным в таблице:

Таблица 1 – Содержание примесей в различных марках оксида кадмия

Наименование показателя	Норма		
	Химически чистый ОКП 26 1121 0331 10	Чистый для анализа ОКП 26 1121 0331 10	Чистый ОКП 26 1121 0331 10
Массовая доля оксида кадмия (CdO) , %, не менее	99,5	99,0	98,5
Массовая доля нерастворимых в соляной кислоте веществ, %, не более	0,01	0,01	0,02
Массовая доля сульфатов (SO ₄) , %, не более	0,002	0,005	0,01
Массовая доля хлоридов (Cl) , %, не более	0,001	0,001	0,005
Массовая доля железа (Fe) , %, не более	0,0002	0,0005	0,001

Продолжение таблицы 1

Массовая доля цинка (Zn) , %, не более	0,002	0,002	0,01
Массовая доля меди (Cu) , %, не более	0,00025	0,0005	0,001
Массовая доля свинца (Pb) , %, не более	0,002	0,005	0,005
Массовая доля суммы натрия, калия и кальция (Na+K+Ca) , %, не более	0,01	0,01	0,02

Также существует стандарт Кадмий оксид (кадмия окись). ТУ 6-09-02-480-89 [6], содержащий требования к оксиду кадмия марки ОСЧ (Таблица 2)

Таблица 2 – Кадмий оксид ОСЧ 11-3 ТУ 6-09-02-480-89

Показатели качества	ОСЧ 11-3 (2611210344)
Массовая доля основного вещества	$\geq 99,5$ %
Нерастворимость в HCl вещества	$\leq 0,01$ %
Сульфаты (SO ₄)	$\leq 0,002$ %
Хлориды (Cl)	$\leq 0,001$ %
Барий (Ba)	$\leq 0,001$ %
Вольфрам (W)	$\leq 0,0001$ %
Железо (Fe)	$\leq 0,0002$ %
Титан (Ti)	$\leq 0,0001$ %
Никель (Ni)	$\leq 0,00005$ %
Кобальт (Co)	$\leq 0,0003$ %
Медь (Cu)	$\leq 0,00025$ %
Хром (Cr)	$\leq 0,00005$ %
Свинец (Pb)	$\leq 0,002$ %
Цинк (Zn)	$\leq 0,0003$ %
Ванадий (V)	$\leq 0,00008$ %
Марганец (Mn)	$\leq 0,00003$ %
Молибден (Mo)	$\leq 0,001$ %

1.2 Физико-химические свойства оксидов меди

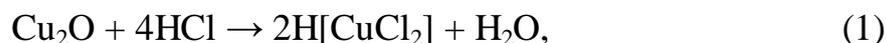
Оксид меди – это химическое соединение меди и кислорода, существующее в нескольких формах: оксид меди (I) Cu_2O , оксид меди (II) CuO , оксид меди (III) Cu_2O_3 .

Оксид меди (I) Cu_2O или закись представляет собой блестящий красный порошок и встречается в природе в виде минерала куприта [7, 8]. Основные физические свойства представлены в таблице 3 [9].

Таблица 3 – Физические свойства оксида меди (I)

Характеристика	Значение
Молярная масса	143,09 г/моль
Температура плавления	1242 °С
Температура разложения	1800 °С
Плотность	6,1 г/см ³
Показатель преломления	2,85
Растворимость в воде	$2,4 \cdot 10^{-7}$ г/100 мл
Кристаллическая решетка	Кубическая

Оксид меди (I) не растворяется в воде и этиловом спирте. Не взаимодействует с водой, но может переводиться в раствор под действием концентрированной соляной кислоты (1), щелочи (2) и соли аммония (3):



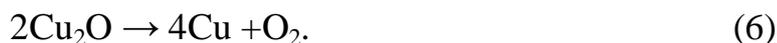
Оксид меди (I) обладает только основными свойствами. При его растворении в кислородсодержащих кислотах, например, серной, образуются соли меди (II) и медь [9]:



а при растворении в галогеноводородных кислотах – соли меди (I):



При нагревании оксида меди (I) до температуры 1800 °С происходит его диссоциация (6):



Также оксид восстанавливается до меди в присутствии водорода (температура выше 250 °С), монооксида углерода (при температуре от 250 до 300 °С) и алюминия (температура 1000 °С) [8].

Оксид меди (I) обладает способностью образовывать двойные оксиды с щелочными металлами и барием при нагревании свыше 500 °С:



При 1025 °С Cu_2O превращается в CuO (8) [9]:

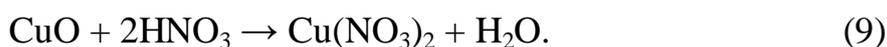


Оксид меди (II) является высшим оксидом меди, его физические свойства представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Физические свойства оксида меди (II)

Характеристика	Значение
Молярная масса	79,545 г/моль
Температура плавления	1447 °С
Температура разложения	1100 °С
Плотность	6,31 г/см ³
Кристаллическая решетка	Моноклинная

Взаимодействует с кислотами с образованием солей двухвалентной меди (9):



При сплавлении оксида меди (II) с щелочью продукты реакции представлены купратами (10):

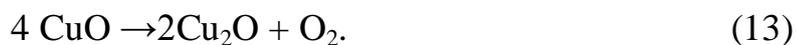


В результате реакции с такими соединениями как аммиак, монооксид углерода, уголь (11) и водород (12) можно получить металлическую медь [10]:





В процессе нагревания до 1100 °С оксид меди (II) разлагается по схеме [8]:



Оксид меди (II) обладает основными свойствами, поэтому он может взаимодействовать с кислотными оксидами, в качестве примера приведена реакция [8]:



Оксид меди (III) Cu_2O_3 носит также название окисел меди. Представляет собой красные кристаллы, не растворим в воде, при температуре 400 °С разлагается (15) [11]:



Оксид меди (III) Cu_2O_3 и закись меди (I) Cu_2O , как и другие соединения меди (I) менее устойчивы, чем соединения меди (II) [9].

Оксид меди (I), или закись меди Cu_2O в природе встречается в виде минерала куприта. Оксид меди (II) встречается в природе в виде минерала тенерита. Среди других природных соединений меди известны такие, как халькопирит (медный колчедан) CuFeS_2 , ковелин CuS , малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ [8].

Наночастицы оксида меди представляют собой коричневатого-черный порошок плотностью 6,3-6,49 г / см³ и температурой плавления 1326 °С. Он растворим в кислотах, в растворах хлорида и карбоната аммония, цианида калия, не растворим в воде, мало растворим в спиртах, растворе аммиака. Оксид может быть восстановлен до металлической меди, при взаимодействии с водородом или монооксидом углерода при высокой температуре. Размер частиц оксида меди составляет от 1-100 нм [12].

1.3 Получение и применение оксидов кадмия

Оксид кадмия находит широкое применение во многих отраслях [2]. Его используют для нанесения антикоррозионных покрытий деталей морских судов, в самолетостроении и автомобильной промышленности. По своим защитным свойствам оксид кадмия близок к цинковым покрытиям, но является более устойчивым в условиях воздействия влажной атмосферы и жидкой среды, содержащей хлориды (морской воде) [4, 14].

Оксид кадмия добавляют в медные кабели, используемые в линиях высоковольтных электропередач, а также трамвайных и троллейбусных путей, для увеличения прочности в 1,5 раза, а стойкости к истиранию в три раза [15].

Оксид кадмия активно используется в производстве химических источников тока, в частности никель-кадмиевых и серебряно-кадмиевых аккумуляторах [16, 17].

Оксид кадмия применяется как компонент антифрикционных, легкоплавких и ювелирных сплавов, меняя его содержание в сплавах с золотом, можно получать ювелирные изделия различного цвета [18].

Также оксид кадмия применяют в производстве стабилизаторов пластмасс, специальных припоев и пигментов. Кадмиевые пигменты обладают лимонным, желтым, оранжевым, красным и пурпурным цветами [19].

Оксид кадмия используют при производстве катализаторов реакций гидрогенизации и дегидрогенизации, например кадмий-кальцийфосфатный ККФ для гидратации ацетилена.

Широкое применение находит в производстве регулирующих и аварийных стержней ядерных реакторов, благодаря своей способности улавливать нейтроны.

Также является добавкой в изготовлении шихты для получения специальных стекол.

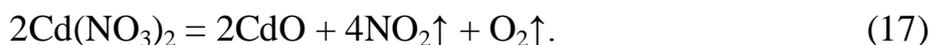
В лабораторных условиях оксид кадмия можно получить двумя путями: из карбоната кадмия и из нитрата кадмия [3].

К раствору нитрата кадмия $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) концентрацией 5 % (масс.) прибавляют немного гидроксида аммония NH_4OH (ч.д.а.) и осаждают раствором NH_4CO_3 (ч.), взятым в избытке. Карбонат кадмия CdCO_3 выпадает в осадок, после чего промывают большим количеством воды и фильтруют через гладкий фильтр. После сушки карбонат кадмия CdCO_3 снимают с фильтра, растирают и прокаливают в электрической печи при температуре 500-600 °С в платиновом тигле до постоянной массы (16):



Полученный оксид кадмия соответствует марке ч. д. а.

При прокаливании соли нитрата кадмия также образуется оксид кадмия (17):



Соль нитрата кадмия сначала сушат на водяной бане, затем досушивают на песочной бане, постепенно повышая температуру. Так продолжают процесс до полного прекращения выделения оксидов азота. Полученный оксид кадмия растирают и прокаливают в тигле при температуре 500-600 °С. Полученный оксид кадмия таким путем также соответствует квалификации ч.д.а.

Для получения пленок оксида кадмия применяется метод магнетронного распыления кадмия в смеси с кислородом [20]. Также ведутся работы по исследованию метода фототермического окисления [21]. Фототермическому окислению подвергали плоскости скола монокристаллов сульфида кадмия. Окисление проводили при температуре от 400 до 520 °С в присутствии воздуха при продолжительности процесса от 60 до $7,2 \cdot 10^3$ секунд, также образец одновременно с нагревом находился под действием ультрафиолетового излучения. При таком режиме на поверхности сульфида кадмия происходило образование пленки оксида кадмия.

В патенте СССР №120839 «Установка для получения окиси кадмия» [22] 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. Высокая концентрация дыма в окислительной камере вызывает коагуляцию оксида кадмия, который выпадает хлопьями и затем удаляется из печи.

В патенте РФ №1834253 «Способ получения оксида кадмия» [23] представлен способ получения оксида методом разложения кадмийорганических соединений. Цель данного способа состоит не столько в получении оксида кадмия, сколько в обеспечении безопасной переработки изотопно-обогащенного соединения кадмия. 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 прокалывают, в результате чего происходит образование оксида кадмия.

В качестве способа получения порошка оксида кадмия для производства кадмиевого электрода для аккумуляторов в патенте РФ № 2071994 «Способ получения оксида кадмия» [24] было предложено получение оксида путем электрохимического окисления кадмия пульсирующим током однополупериодного выпрямления с амплитудной плотностью тока 1,0-4,0 А/см² промышленной частоты в 0,5-8,0 моль/дм³ раствора гидроксида калия при температуре 25-35 °С, последующего отделения, отмывки, сушки и прокалки осадка оксида кадмия при 800-850 °С. При проведении опыта в 2 моль/дм³ растворе гидроксида калия с кадмиевым рабочим электродом площадью 2 см², в качестве вспомогательного электрода использовали кадмиевую пластину 10 см², при плотности тока 1 А/см² и температуре

электролита 25 °С, время эксперимента 1 час, скорость разрушения электрода составила 86,5 мг/см²ч, а удельная поверхность продукта была равна 12,2 м²/г.

Текстильная промышленность выбрасывает сточные воды, которые содержат значительное количество незакрепленных красителей, в основном азокрасителей. Продукты распада этих красителей в окружающей среде могут быть опасными из-за их токсичности и канцерогенного характера. В последние годы использование гетерогенного фотокатализа обнаружило многообещающую деструктивную технологию, ведущую к полной минерализации большинства органических загрязнителей. Как фотокатализаторы различные полупроводниковые материалы привлекают значительное внимание. Важными преимуществами этих катализаторов являются низкая стоимость, нерастворимость и возможность многократного использования. Оксид кадмия и сульфид используются в солнечных элементах, фототранзисторах и диодах, прозрачных электродах, датчиках и т.д.

В данной работе [25] описана подготовка наночастиц CdO и CdS с помощью простой термической обработки координационных полимеров, а именно, $[\text{Cd}(\text{DCA})_2(\text{MIM})_2]_n$ и $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{BIM})_2]_n$ (где BIM и MIM являются бензимидазол и 1-метилимидазол, соответственно). Их полезность в качестве фотокатализаторов деградировать 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 $[\text{Cd}(\text{DCA})_2(\text{MIM})_2]_n$ и $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{BIM})_2]_n$ были синтезированы и охарактеризованы по методике, описанной ранее. Конкретные размеры частиц CdO и CdS были получены из прекурсоров пиролиза следующим образом. Чистые синтезированные $[\text{Cd}(\text{DCA})_2(\text{MIM})_2]_n$ и $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{BIM})_2]_n$ комплексы были взяты отдельно в кварцевом тигле и прокалены на воздухе при температуре 650 °С в течение 2 ч, а для получения наноразмерных CdO и CdS соответственно в кварцевых тиглях после окисления. Все фотокаталитические эксперименты проводились в емкости

borosil, стеклянном реакторе емкостью 100 мл в тех же условиях под воздействием света [25].

Пленка оксидов олово-кадмий, имеющая аморфную структуру и соотношение атомов олова к атомам кадмия между 1:1 и 3:1. Оксидная пленка олово-кадмий может иметь оптическую ширину запрещенной зоны от 2,7 эВ до 3 эВ. Также пленка имеет концентрацию носителей заряда между $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Способ получения оксидной пленки включает в себя введение прекурсоров олова и кадмия, а также кислорода в камеру осаждения низкого давления, имеющую температуру в пределах от 500 °С до 550 °С. 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 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 [26].

Оксид кадмия важный полупроводник n-типа с прямой запрещенной зоной 2,5 эВ и непрямой запрещенной зоной 1,98 эВ, имеет перспективы применения в катализаторах, датчиках, нелинейных материалов, солнечных батареях и других оптоэлектронных устройствах. Наноматериалы, полученные с помощью химических методов, оказались более эффективными, поскольку они обеспечивают лучший контроль синтеза, а также позволяют получать частицы различных размеров, форм и свойств, по сравнению с физическими методами, такими как лазерная абляция, дуговой разряд и испарение.

Химический синтез наноматериалов был рассмотрен несколькими авторами, наночастицы оксидов металлов могут быть получены с помощью химических методов, таких как соосаждение, золь-гель и гидротермальный синтез. Среди этих методов соосаждение выбрано в для синтеза наночастиц CdO с использованием СТАВ в качестве 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 CH_3COONa и CH_3COOH . $1 \cdot 10^{-5}$ M маточный раствор DA получали путем растворения в 0,1M растворе хлорной кислоте. Исходный раствор $1 \cdot 10^{-4}$ M AA получали путем растворения в бидистиллированной воде.

Этанол сушили с использованием молекулярных сит типа 3A, NaOH измельчали в поддонах до мелкого порошка под потоком сухого азота. В типичном эксперименте первый раствор, приготовленный с использованием 0,03 M CdSO_4 , 0,06 M CH_3COOH и 40 мг СТАВ в качестве поверхностно-активного вещества в 1 дм^3 дистиллированной воды. Второй раствор готовили 0,09 M NaOH и 25 мл 70 % этанола в 1 дм^3 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 поместили в кварцевый тигель и прокалили при 400 °C в течение 4 часов. Полученный порошок промывали этанолом три-четыре раза для удаления примесей, присутствующих в частицах [27].

1.4 Получение и применение оксидов меди

Благодаря уникальным свойствам оксиды меди находят широкое применение в медицине, катализе [28], в гальванотехнике для приготовления электролитов, так как оксид меди является сильным окислителем. Также оксид меди используют как высокотемпературный сверхпроводник.

Оксиды меди применяются для получения вискозы (искусственного шелка), наряду с другими соединениями меди. Оксид меди применяется в различных пиротехнических составах, в сельском хозяйстве – в качестве составляющих фунгицидов и инсектицидов.

Оксид меди (II) активно используется в гальванотехнике для приготовления электролитов. Является катализатором ряда процессов. Имеет перспективное использование как высокотемпературный сверхпроводник. Также используется для производства эмалей, керамики, глазурей и стекол, которым она придает синие и зеленые оттенки [29]. Оксид меди CuO окрашивает стекло в голубой, слегка зеленоватый цвет. Чисто голубой цвет стекла получают при введении оксида в количестве 1-2 %, с увеличением содержания оксида меди окраска стекла переходит в зеленую [30]. Используется как химический индикатор, меняющий цвет на розовый в процессе восстановления. Окрашивает пламя в синий цвет. Добавляется в комбикорма к животным [28, 31].

В том числе используется для изготовления положительного электрода медноокисного элемента в качестве компонента гопкалита (катализатор, на котором монооксид углерода окисляется кислородом воздуха до диоксида углерода). Оксид меди применяется как катализатор в озонных и обычных методах обезвреживания дымовых газов от сернистых и нитрозных газов и дезодорации газовых выбросов промышленных предприятий [32, 33].

Оксид меди (I) применяют в качестве наполнителя лаков и красок, для изготовления элементов купроксных или медно-закисных выпрямителей [34]. Если взять медную пластину и поместить её в печь с достаточно высокой температурой, то на поверхности пластины образуется тонкий слой закиси меди. Этот слой закиси меди имеет одностороннюю проводимость, то есть сопротивление слоя при прохождении через него тока в одном направлении во много раз больше, чем его сопротивление при прохождении тока в обратном направлении [35]. Также оксид меди (I) является перспективным материалом для создания солнечных элементов [36].

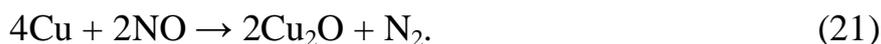
Наночастицы меди и ее оксидов находят растущее применение в составе электрохимических сенсоров и биосенсоров, катализаторов и люминесцентных материалов [37].

В настоящее время известно несколько способов получения оксидов меди.

Оксид меди (I) в лабораторных условиях получают восстановлением гидроксида меди (II) гидразином при температуре 100 °С (18) [9]:



Также оксид меди (I) получают при взаимодействии меди с недостатком кислорода (при температуре выше 200 °С) и оксидами азота (при температуре 500 – 600 °С):



В промышленности оксид меди (I) получают методом электроокисления с использованием растворимых металлических анодов [38]. Электролиз ведут в растворе хлорида натрия, в качестве электродов используют медь. Процесс проходит в деревянных ваннах, температура поддерживается 70—90° С. Оксид меди (I) получается в виде мелкодисперсного порошка красного цвета. На аноде происходит окисление меди до ионов Cu^+ и разрушение электрода, а на катоде в результате электролиза воды образуется щелочь и выделяется водород. В результате катодных и анодных процессов в растворе содержатся ионы меди и гидроксид-ионы, при взаимодействии которых образуется оксид меди (I) (22):



Процесс проводят при одинаковой плотности тока около 200 А/м², при этом выход по току равен 99%, напряжение на ванне поддерживают около 4,0 В, при этом расход энергии составляет 1600 кВт-ч/т Cu_2O . Для предохранения от окисления оксид хранят под водой и сушат в вакуум-сушилке.

Более рентабельным способом представляется получение оксида меди (I) в растворе хлорида натрия и гидроксида натрия при

поляризации переменным током. Electroдами в данном случае могут служить медь и титан. При пропускании синусоидального переменного тока через слабощелочной раствор хлорида натрия на титановом и медном электродах происходят следующие процессы:

- выделение водорода на титановом электроде в катодном полупериоде переменного тока;

- растворение медного электрода в анодном полупериоде с образованием ионов меди (I);

- взаимодействие ионов меди (I) с хлорид – ионами из раствора с образованием хлорида меди (I).

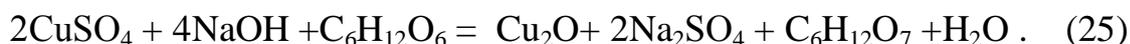
В процессе электролиза не исключена возможность образования комплексов меди (I) типа CuCl_4^{3-} и CuCl_3^{2-} . Хлорид меди (I) подвергается гидролизу с образованием гидроксида меди (I):



Данное равновесие смещено вправо благодаря увеличению концентрации OH^- - ионов, образующихся на титановом электроде в катодном полупериоде. Гидроксид меди (I), являясь неустойчивым соединением, подвергается дегидратации:



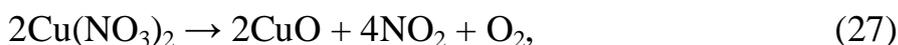
Оксид меди (I) в основном получают восстановлением ионов меди (II) глюкозой в присутствии щелочи [39, 40]:



Оксид меди (II) можно получить нагреванием металлической меди в атмосфере воздуха до температуры 1100 °C (26) [41]:

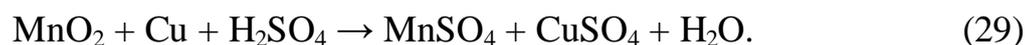


А также разложением солей меди (27) и ее гидроксида (28):



В промышленности окисление оксида углерода (II) CO происходит кислородом воздуха в присутствии катализатора. Одним из таких

катализаторов окисления оксида углерода является двухкомпонентный гопкалит, который состоит из диоксида марганца MnO_2 и оксида меди (II) CuO . При данном методе [17] возможно получение с помощью электролиза двухкомпонентной смеси оксидов. Медные стружки и окисленная природная марганцевая руда взаимодействуют с серной кислотой с образованием раствора сульфатов (29):



Полученный раствор подвергают электролизу. При этом на аноде образуется дисперсный диоксид марганца, а на катоде в диафрагменных мешках при более высокой плотности тока осаждается медная губка, в результате окисления которой при температуре до $200\text{ }^\circ\text{C}$ образуется оксид меди (II) около 98 %.

В патенте RU 2116968 «Способ получения оксида меди» [42] описан следующий метод получения высокодисперсного активного оксида меди, пригодного для изготовления высокоэффективного катализатора окисления оксида углерода на его основе. Способ включает в себя термическую обработку твердой кислородсодержащей соли меди при перемешивании, при этом термическую обработку ведут в атмосфере, содержащей 85 – 98 % (объемных) водяного пара.

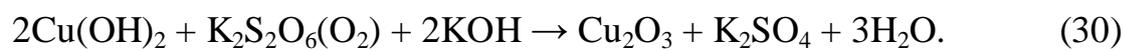
Способ осуществлялся следующим образом. Во вращающуюся печь, в которой поддерживается температура $650 - 750\text{ }^\circ\text{C}$, подают воздух, содержащий 85 - 98 % (об.) водяного пара и загружают твердую серноокислую медь. Процесс термической обработки ведут в течение 1 - 2 часов. После окончания термической обработки продукт промывают горячей водой при температуре $60 - 80\text{ }^\circ\text{C}$ и на основе полученного оксида меди приготавливают катализатор окисления оксида углерода. Каталитическая активность полученного катализатора составила 9,4 - 10,7. Каталитическая активность катализатора, приготовленного на основе оксида меди, полученного по известному способу, составила 4,2 - 5,9.

Также известен способ получения высокодисперсного активного оксида меди путем взаимодействия раствора сульфата меди с раствором гидроксида натрия при перемешивании реагентов с последующим отделением продукта. После отделения продукт обрабатывают путем электродиализа [43].

Способ осуществляется следующим образом. При смешивании 1200 - 1300 мл раствора сульфата меди с концентрацией 14 – 18 % (масс.) с 200 - 300 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 32 - 42 % (масс.) при температуре 80 – 95 °С в течение 10 - 15 минут. При проведении процесса осуществляют непрерывное перемешивание растворов посредством воздушного барботажа. Полученную суспензию оксида меди фильтруют и промывают осадок горячей водой при температуре 60 – 80 °С. Промывку заканчивают при отсутствии сульфат-ионов в промывных водах. Промытый продукт переносят в смеситель, добавляют воду в 5 - 10 кратном избытке, готовят суспензию и загружают ее в среднюю камеру электродиализатора, состоящего из трех камер, разделенных полупроницаемыми мембранами. В боковые камеры с размещенными в них электродами заливают воду и ведут процесс электродиализа при градиенте потенциала 50 - 300 В/см в течение 10 - 15 часов. В ходе процесса суспензии в средней камере непрерывно перемешивается посредством воздушного барботажа. По окончании обработки суспензию фильтруют и на основе полученного оксида меди приготавливают катализатор окисления оксида углерода. Каталитическая активность полученного катализатора составила 15,2 - 15,9; каталитическая активность катализатора, приготовленного на основе оксида меди, полученного по известному способу, составила 10,1 - 10,8.

Идут разработки нового метода синтеза наноразмерного оксида меди из медной соли N,N'-динитромочевины термическим разложением в растворе [44]. Процесс включает в себя три стадии: термолиз, окисление, гидролиз. При таком разложении в высококипящих органических растворителях с высокой растворяющей способностью были получены частицы оксида меди размерами от 2 до 20 нм.

Оксид меди (III) получают окислением гидроксида меди (II) пероксодисульфатом калия в щелочной среде при температуре минус 20 °С (30) [13]:



1.5 Получение и применение медь-кадмиевой оксидной системы

1.5.1 Получение медь-кадмиевой оксидной системы, применяемой в производстве катализаторов

Оксиды кадмия и меди применяются в производстве катализаторов.

Одним из катализаторов, включающих в состав оксиды кадмия и меди, является катализатор для процесса окисления молекулярного азота [44]. Оксиды азота используются для получения других соединений азота, в основном в производстве азотной кислоты. В настоящее время в промышленности оксиды азота получают в основном путем окисления аммиака кислородом воздуха до оксида азота (II) на катализаторах при 800 – 900 °С. Недостатком способа являются многостадийность процесса, использование дорогостоящего сырья - аммиака и дефицитных и дорогих платиноидных катализаторов.

Заявляемый катализатор содержит в качестве основного компонента (75-96,5 %) дешевый и недефицитный оксид железа (III) и дополнительно оксиды металлов, выбранных из группы, включающей алюминий, хром, магний, ванадий, церий, цезий, кальций, висмут, бор, лантан, титан, медь, барий, цирконий, марганец, кадмий, иттрий, стронций, молибден, галлий. Изобретение позволяет снизить себестоимость производства оксидов азота путем снижения стоимости катализатора без ухудшения его качества.

Также оксиды кадмия и меди входят в состав катализаторов, применяемых для получения солей карбоновых кислот [45]. Нанесенный катализатор, используемый при получении солей карбоновых кислот, практически состоит из:

а) стойкого к щелочам носителя;

б) множества частиц металла, выбранного из группы, состоящей из осмия, иридия и родия, диспергированных и частично внедренных в указанный носитель, причем невнедренные части указанных частиц имеют невнедренные поверхности, которые находятся в начальном состоянии;

с) покрытия основного металла, выбранного из группы меди, кобальта, никеля, кадмия или их смесей, причем основной металл находится в элементарном состоянии, указанное покрытие связано и покрывает, по меньшей мере, часть невнедренных поверхностей указанных частиц благородного металла, и указанное покрытие имеет внешнюю каталитически активную поверхность.

Также соединения кадмия и меди являются промоторами катализатора, применяемого для получения алкенилацетатов [46]. Способ приготовления катализатора включает пропитывание поверхности носителя катализатора раствором, содержащим благородный металл, являющийся основным катализатором, в окисленном состоянии, и металл, являющийся промотором катализа, в окисленном состоянии, восстановление этих металлов из окисленного в металлическое состояние в газовой фазе газообразным восстанавливающим агентом при температуре в интервале 100 – 300 °С и давлении в интервале 0 - 0,49 МПа (0 - 5 кг/см²) (избыточное давление), пропитывание восстановленного катализатора раствором соединения щелочного или щелочноземельного металла с последующей сушкой катализатора. По способу благородным металлом является палладий, а промоторами являются золото, медь, молибден, кадмий и магний. Соединением щелочного или щелочноземельного металла являются гидроксиды, ацетаты, нитраты и бикарбонаты калия, натрия, цезия, магния и бария. В качестве носителя используют оксид алюминия, силикагель, оксид кремния, активный углерод, карбид кремния, инфузорию и пемзу.

Смесь оксидов кадмия и меди также можно использовать в производстве катализатора пиролиза пропан-бутанового углеводородного сырья в низшие олефины [47]. Катализатор представляет собой сформированное непосредственно на поверхности реактора керамическое каталитическое пленочное покрытие весом 50-70 г/м², имеющее брутто-состав: смесь ZnO и CdO – 20-30 %, SiO₂ – 20-40 %, P₂O₅ – 40-50 % с неоднородным химическим составом по толщине покрытия. Технический эффект – получение активного и

селективного катализатора для пиролиза пропан-бутанового углеводородного сырья без образования кокса с выходом этилена до 93-98 % и с выходом пропилена до 18-19 %. В составе данного катализатора не указан оксид меди, но известно, что для пиролиза углеводородного сырья также используется катализатор, представляющий собой сформованные в процессе термообработки цементы структур $MeO_nAl_2O_3$, где MeO – оксид металла – магния, стронция, меди, цинка, индия и др., являющийся модифицирующим компонентом. Так, оксид меди никак не мешает использованию двойной оксидной системы в производстве данного катализатора.

1.5.2 Получение медь-кадмиевой оксидной системы, применяемой в производстве пигментов и красок

Оксиды кадмия и меди находят применение в производстве пигментов и красок. Так, пигмент, включающий оксиды металлов, отличающийся тем, что он дополнительно содержит оксиды магния, кадмия и свинца и восстановители (мелкодисперсные алюминий или железо) при следующем соотношении компонентов, % (масс.) [48]:

- Оксид меди - 0,5 - 3,4;
- Оксид цинка - 0,3 - 6,45;
- Оксид никеля (II) - 0,01 - 4,3;
- Оксид кальция - 14,8 - 21,4;
- Оксид алюминия - 0,02 - 9,7;
- Оксид железа - 37,0 - 64,0;
- Оксид кремния - 0,02 - 5,1;
- Оксид хрома (III) - 2,1 - 12,8;
- Оксид магния - 3,2 - 4,5;
- Оксид кадмия - 0,2 - 0,3;
- Оксид свинца - 0,1 - 0,2;
- Восстановитель (мелкодисперсные алюминий или железо) - 0,5 - 4,5.

Способ получения пигмента из составляющих пигмент кислородсодержащих соединений металлов, включающий термообработку указанной смеси и измельчение термообработанного продукта, отличающийся тем, что в качестве составляющих пигмент кислородсодержащих соединений используют осадки электрохимической очистки сточных вод гальванического производства и продукты реагентного осаждения этих вод гидроксидом кальция. Осадки смешивают в указанном соотношении, добавляют восстановитель (мелкодисперсные железо или алюминий) в количестве 0,5 - 4,5

% (масс.) и тщательно перемешивают. Термообработку ведут сначала при 80 – 110 °С в течение 30 - 90 мин, затем при 600 – 800 °С в течение 30 - 120 мин. Полученные пигменты коричневой гаммы цветов измельчают до размера частиц не более 10 мкм.

Огнеупорная краска, включающая пигмент, алюмоборфосфатное связующее и двуокись кремния, отличающаяся тем, что она в качестве пигмента содержит кадмий оранжевый и дополнительно - углекислый кальций и оксид меди при следующем соотношении компонентов, % (масс.):

- Пигмент - кадмий оранжевый - 28 – 40;
- Двуокись кремния - 1,6 - 5,8;
- Углекислый кальций - 1,0 - 2,0;
- Оксид меди - 0,3 - 0,5;
- Алюмоборфосфатное связующее – Остальное [49].

В производстве противокоррозионного пигмента также используются оксиды кадмия и меди. Противокоррозионный пигмент получают на основе отхода электропечей литейного производства – аспирационной пыли, содержащей оксиды железа, кремния и алюминия. Аспирационную пыль смешивают в сухом виде с бруситом, природным минералом гидроксида магния. Полученную смесь прокаливают при температуре 550 – 650 °С. Известно, что основную защитную функцию в системе лакокрасочных покрытий на металлах выполняют грунтовки, противокоррозионное действие которых в значительной мере определяется содержанием и типом пигментов. Наиболее эффективными в этом аспекте являются противокоррозионные пигменты-ингибиторы, присутствие которых в составе покрытия позволяет подавлять коррозионные процессы даже при нарушении их сплошности. Однако наиболее широко используемые пигменты-ингибиторы, например хром- и свинецсодержащие, обладают высокой токсичностью. Группу противокоррозионных пигментов, представляющих экологически безвредную альтернативу, представляют собой ферриты – смешанные оксиды шпинельной

структуры общей формулы $\text{MeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, где Me – магний, цинк, олово, медь, кальций, кадмий, кобальт, барий, стронций, марганец [50].

1.5.3 Получение медь-кадмиевой оксидной системы, применяемой в производстве специальных стекол

Изобретение относится к составам легкоплавких некристаллизующихся стекол и предназначено для спаивания и герметизации микросборок и узлов в приборостроении, радиоэлектронике и пьезорезонансной технике, в частности для спая и герметизации кварцевых пьезорезонансных устройств. Техническим результатом изобретения является повышение температуры спаивания и герметизации для повышения верхнего предела рабочей температуры пьезорезонансных устройств. Стекло включает компоненты при следующем соотношении, % (масс.):

- PbO - 75,9-78,5;
- PbF₂ - 3,9-6,3;
- B₂O₃ - 7,7-7,8;
- SiO₂ - 0,75-1,5;
- ZnO - 4,3-5,1;
- Cu₂O - 0,75-1,5;
- Bi₂O₃ - 1,0-2,0;
- CdO - 1,0-2,0.

Температурный коэффициент линейного расширения стекла $10,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Температура спаивания 480-490 °С.

Изобретение относится к составам легкоплавких некристаллизующихся стекол и предназначено для спаивания и герметизации микросборок и узлов в приборостроении, радиоэлектронике и пьезорезонансной технике, в частности для спая и герметизации кварцевых пьезорезонансных устройств (КПУ), в частности, в качестве спая и герметика при сборке и монтаже кварцевых манометрических резонаторов абсолютного, избыточного и дифференциального давления, кварцевых опорных резонаторов, кварцевых чувствительных элементов для акселерометров и т.п.

Стекло для спая и герметизации (КПУ) должно иметь согласованный с монокристаллическим кварцем температурный коэффициент термического расширения (ТКЛР) равный $(105 \pm 2) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, что обеспечивает высокую прочность спая при малой зависимости параметров КПУ от температуры. Температура спаивания и герметизации материалов должна составлять 480-490 °С для того, чтобы верхний предел рабочей температуры самого КПУ, работающего в экстремальных условиях, составлял 450°С.

Известно стекло для спая и герметика, используемое в производстве термочувствительных резонаторов, которое содержит в % (масс.): PbO 15,5-50,0; ZnO 8,5-11,0; B₂O₃ 4,5-7,5; TeO₂ 35,5-71,5. Стекло обладает хорошей адгезионной прочностью, водостойкостью и требуемой температурой спаивания. Однако ТКЛР стекла выше требуемых значений.

Известно стекло, предлагаемое в качестве герметика, содержащее в % (масс.): Bi₂O₃ 24,8-47,0; PbO 33,8-59,3; ZnO 8,3-12,3; SiO₂ 2,0-2,5; B₂O₃ 5,6-6,8. При всей положительной оценке стекла, оно имеет повышенный ТКЛР и температуру спаивания ниже требуемых значений.

Задачей предлагаемого изобретения является повышение температуры спаивания и герметизации в целях повышения верхнего предела рабочей температуры пьезорезонансных устройств (до 450 °С).

Для решения поставленной задачи предлагается легкоплавкое некристаллизующееся стекло «2ЛС», которое содержит указанные компоненты при следующем соотношении, % (масс.): PbO 75,9-78,5; PbF₂ 3,9-6,3; B₂O₃ 7,7-7,8; SiO₂ 0,75-1,5; ZnO 4,3-5,1; Cu₂O 0,75-1,5; Bi₂O₃ 1,0-2,0; CdO 1,0-2,0. Количественное соотношение указанных компонентов в предлагаемом составе легкоплавкого стекла позволяет повысить температуру спаивания и герметизации, получить согласованный спай с монокварцем, обеспечить высокую прочность спая во всем интервале рабочих температур и, тем самым, повысить верхний предел рабочей температуры КПУ, обеспечивая стабильность их характеристик.

Предлагаемое стекло по сравнению с прототипом позволяет в большей степени стабилизировать параметры кварцевых датчиков физических величин и повысить их класс точности. В частности, использование предлагаемого легкоплавкого стекла «2ЛС» в качестве спая и герметика позволило получить кварцевые датчики абсолютного и избыточного давления класса точности до 0,025% [51] .

1.6 Использование электролиза с применением переменного тока для получения медь-кадмиевой системы

Возможность получить чистый продукт с развитой поверхностью дал электрохимический способ получения оксидов металлов. С помощью электролиза на постоянном токе не удастся получить смесь оксидов различных элементов. Это связано со спецификой протекания электродных процессов, то есть строго определенными потенциалами протекания различных электрохимических реакций.

Медь и кадмий относятся к группе металлов, при осаждении которых изменение плотности тока сопровождается незначительным изменением напряжения осаждения. Они склонны к образованию осадков в виде губки или порошка [10]. У кадмия и меди происходит медленная пассивация поверхности, но легко осуществляется электрохимическое окисление.

При получении оксидов металлов электролизом на постоянном токе существуют недостатки, такие как необходимость выпрямления переменного тока для чего нужно дорогостоящее и громоздкое оборудование, а также большой расход электроэнергии. Также при данном способе получения оксидов, порошки не обладают высокоразвитой поверхностью, невозможно получение порошков оксидов металлов размером частиц до 500 нм.

При использовании переменного тока нет необходимости выпрямлять его, снижаются расходы на электроэнергию. Процесс электролиза на переменном токе протекает в условиях далеких от условий равновесия, что обеспечивает протекание нескольких электродных реакций, в результате которых возможно образование оксидов различной степени окисления металлов с высокоразвитой поверхностью. 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, и мелкие частицы, в силу слабых адгезионных свойств к поверхности электрода, диспергируются в растворе электролита [52].

Электролиз, протекающий под действием переменного тока, характеризуется тем, что в системе отсутствуют катод и анод в традиционном понимании. Переменный ток изменяет свое направление через определенные промежутки времени, создавая тем самым катодный и анодный периоды тока. В катодный период тока один из электродов является катодом, а другой анодом, в анодный период тока полярность электродов изменяется. Это приводит к тому, что металл, окисленный в анодный период тока, восстанавливается в катодный период тока. Таким образом, под действием симметричного переменного тока не должно происходить изменений. Однако исследования показали, что электрический ток в одном направлении протекает легче, чем в другом, что приводит к частичному выпрямлению тока и появлению возможности преимущественное протекание процесса в одном направлении [53].

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 (31):



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 (32) приводит к образованию гидроксид-ионов OH^- :



эти ионы участвуют в реакциях, протекающих в анодный полупериод. Полное восстановление иона металла в катодный полупериод осуществляется по реакции (33):



Указанные превращения характерны для таких металлов как медь и кадмий, на которых есть ряд собственных ионов [54].

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 [55].

В результате разряда воды и молекул гидроксид-ионов возможно образование на поверхности электрода адсорбированного кислорода (34, 35):



Так при использовании переменного тока для получения медь-кадмиевой системы могут протекать различные стадии (36 – 40):



Для того, чтобы получить высокодисперсные оксиды металлов, необходимы условия протекания реакций вдали от состояния равновесия системы. Это обеспечивает высокую скорость образования зародышей и низкую скорость их роста. При электролизе на переменном токе создаются неравновесные условия, при которых во время анодного полупериода происходит образование зародышей, а вследствие изменения полярности электродов рост зародышей будет ограничен. Образовавшиеся зародыши не успевают раствориться во время катодного полупериода, так как скорости прямой и обратной реакции различаются. Так образовавшиеся мелкие частицы диспергируются в растворе электролита. Полученные таким путем высокодисперсные частицы обладают высокой удельной площадью поверхности [52].

2 Экспериментальная часть

В данной главе приведена характеристика объектов исследования, описана методика проведения экспериментов, представлены результаты исследования фазового состава продуктов электрохимического окисления кадмия и меди в растворах хлоридов различной концентрации и их пористой структуры.

2.1 Характеристика объектов исследования

При проведении экспериментов в качестве исходных веществ использовались:

- медь марки М0 по ГОСТ 859-2001 [56] (материал электрода)
- кадмий марки Кд0 ГОСТ 1467 - 93[57] (материал электрода);
- натрий хлористый ГОСТ 4233-77 [58] (растворы электролита);
- хлорид аммония ГОСТ 3773-72 [59] (растворы электролита).

В таблицах 5 – 8 приведены составы меди, кадмия и хлорида натрия согласно стандартам.

Таблица 5 – Химический состав меди по ГОСТ 859 – 2001.

Наименование показателя	Норма для марки
Массовая доля меди (Cu), %, не менее	99,93
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,004
Массовая доля никеля (Ni), %, не более	0,002
Массовая доля серы (S), %, не более	0,003
Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,001
Массовая доля свинца (Pb), %, не более	0,003
Массовая доля цинка (Zn), %, не более	0,003
Массовая доля кислорода (O), %, не более	0,04
Массовая доля сурьмы (Sb), %, не более	0,002
Массовая доля висмута (Bi), %, не более	0,0005
Массовая доля олова (Sn), %, не более	0,001

Таблица - 6 Химический состав кадмия марки Кд0 по ГОСТ1467 - 93

Основной элемент	Содержание, %
Кадмий	99,96
Примеси	Содержание, % не более
Цинк	0,004
Свинец	0,02
Медь	0,01
Железо	0,002
Таллий	0,003

Таблица – 7 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 ₄)	0,005
Массовая доля фосфатов (PO ₄)	0,0020
Массовая доля хлоратов и нитратов (ClO ₃)	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 8 – Химический состав хлорида аммония ГОСТ 3773-72.

Наименование показателя	Норма
Массовая доля хлористого аммония (NH ₄ Cl), %, не менее	99,0
Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более	0,010

Продолжение таблицы 8

Массовая доля остатка после прокаливания (в виде сульфатов), %, не более	0,02
Массовая доля нитратов, хлоратов и других окислителей (NO ₅). %, не более	Не нормируется
Массовая доля сульфатов (SO ₄), %, не более	0,002
Массовая доля фосфатов (PO ₄), %, не более	0,0020
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,0010
Массовая доля кальция (Ca), %, не более	0,001
Массовая доля магния (Mg), %, не более	0,001
Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,00001
Массовая доля тяжелых металлов (РЬ), %, не более	0,0002

2.2 Методика проведения экспериментов

Была проведена серия экспериментов по получению продуктов, содержащих соединения кадмия и меди с использованием кадмиевого и медного электродов в растворах с различной концентрацией хлорида натрия при различных плотностях тока. Раствор электролита готовился следующим образом: навеску хлорида натрия, взвешенную на аналитических весах, пересыпали в литровую мерную колбу. Доливали до метки дистиллированную воду, при этом постоянно перемешивая раствор хлорида натрия NaCl, доводя уровень до метки. Растворимость соли в воде брали из справочных данных [60]. Аналогично готовили растворы хлорида аммония.

На рисунке 1 приведена принципиальная схема установки по электрохимическому окислению кадмия и меди под действием переменного тока с целью получения их оксидов.

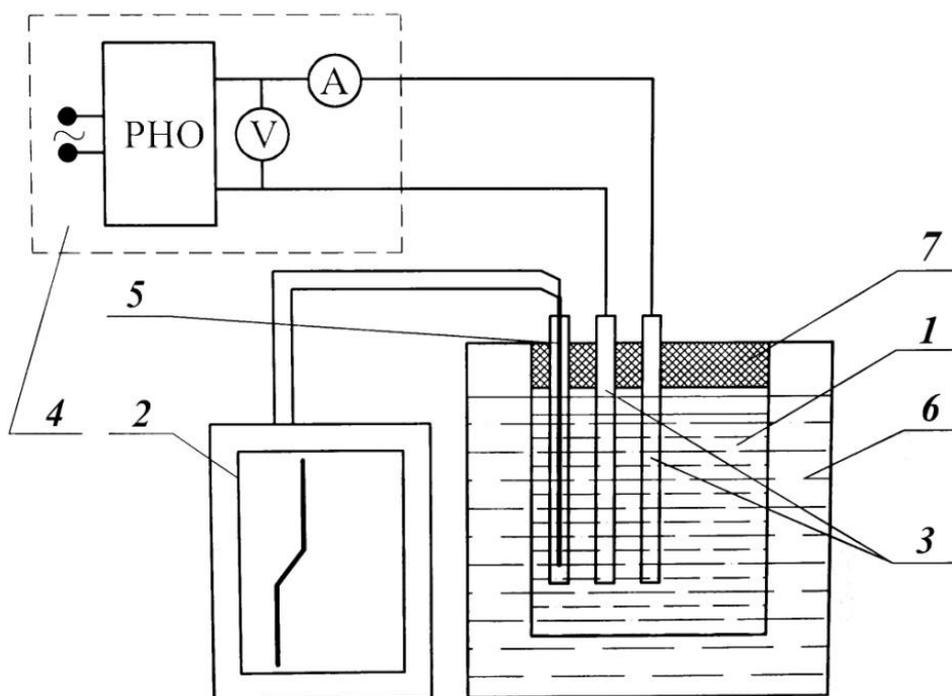


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки

1 – электрохимическая ячейка; 2 – прибор КС-2; 3 – электроды; 4 – измерительно-управляющая цепь; 5 – термопара; 6 – термостат; 7 – крышка.

В ячейку 1 заливают определенный объем раствора электролита. Два электрода (медный и кадмиевый) 3 тщательно зачищают наждачной бумагой, промывают дистиллированной водой и сушат фильтровальной бумагой. Для удобства определения уровня погружения электродов в электролит необходимо сделать на них отметки. Каждый из электродов взвешивают и помещают в ячейку параллельно друг другу на расстоянии 1 см.

Ячейку подключают к измерительно-управляющей цепи, состоящей из регулятора напряжения и показывающих приборов (амперметра и вольтметра). Температура в ячейке измеряется с помощью термопары и регистрируется по показаниям вторичного прибора.

Включают установку в сеть, с помощью реостата регулятора напряжения (РНО), устанавливают заданное значение тока и поддерживают его неизменным в течение всего эксперимента. Одновременно начинают отсчет времени. Все показания приборов (ток, напряжение, температура) регистрируют через каждые десять-пятнадцать минут в течение часа.

В процессе электролиза визуально наблюдается выделение пузырьков водорода с поверхности электродов, проявляется помутнение раствора и образование осадка оранжевого цвета и серого цвета.

После эксперимента плавно выводят регулятором напряжения стрелки показывающих приборов на ноль, отключают установку от сети. Электроды промывают дистиллированной водой, сушат фильтровальной бумагой и взвешивают, а осадок промывают и сушат.

2.3 Результаты исследования

2.3.1 Фазовый состав продуктов окисления меди и кадмия на переменном токе

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. Метод основан на индивидуальной картине расположения дифракционных колец и их интенсивностей для каждой кристаллической фазы.

В результате рентгенофазового анализа образцов были получены рентгенограммы. Фазовый состав продуктов окисления кадмия и меди на переменном токе определили методом сравнения экспериментальных рентгенограмм с соответствующими линиями рентгенограмм табличных величин. При их совпадении делается вывод о правильном определении вещества и его кристаллической модификации.

Задачей данного исследования является изучение фазового состава продуктов электрохимического окисления кадмия и меди на переменном токе в растворах хлорида натрия и хлорида аммония.

Исследования проводили для образцов, полученных при различных условиях электролиза, которые описаны в таблице 9.

Таблица 9 – Условия получения образцов

Образец	Концентрация NaCl, % (масс.)	Плотность тока, А/см ²	Температура процесса, °С	Температура Термообработки, °С	Время термообработки, ч
1	3	1	100	110	4
2	25	1	100	110	4
3	3	2	100	110	4
4	25	2	100	110	4
5	3	3	100	110	4
6	25	3	100	110	4

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 2θ / мин, область сканирования углов (2θ) ограничена интервалом $20\text{--}70$ град. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли с помощью данных картотеки ASTM.

Ниже (рисунки 2 – 4) представлены рентгенограммы, которые обработаны с помощью компьютерной программы PDF 2.

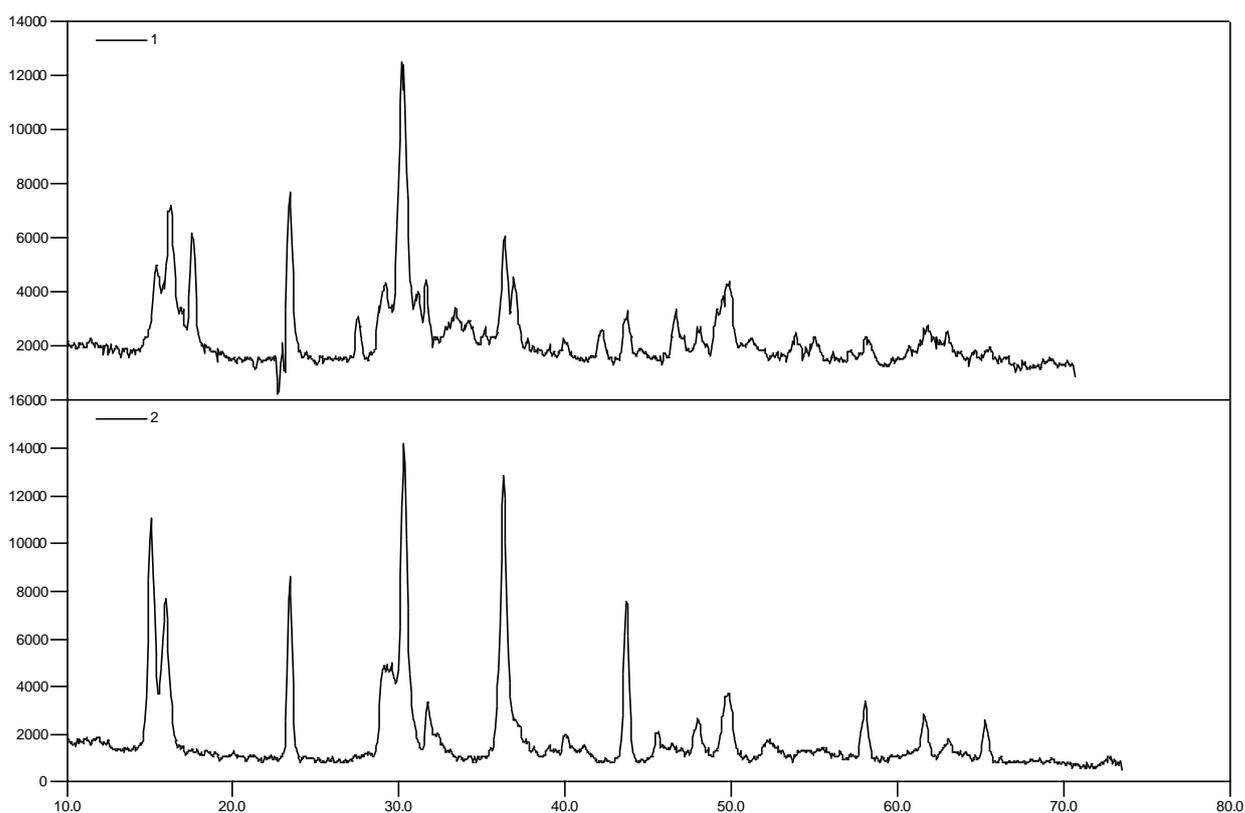


Рисунок 2– Рентгенограммы образцов, полученных при плотности тока 1 А/см^2 в растворах хлорида натрия 3 % (масс.) (1) и 25 % (масс.) (2)

Образец 1 был получен при электролизе в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % (масс.) и плотности тока 1 А/см^2 . Из рентгенограммы видно, что образец имеет кристаллические структуры гидроксидов кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$, оксиды кадмия и меди CdO , Cu_2O и CuO , а также гидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Образец 2, полученный при электролизе раствора хлорида натрия с

концентрацией 25 % (масс.) и плотности тока 1 А/см², содержит такие же кристаллические структуры как и образец 1.

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что при электрохимическом окислении кадмия и меди в растворах хлорида натрия концентрации 3 % (масс.) и 25 % (масс.) при плотности тока 1 А/см², в обоих образцах содержатся одинаковые кристаллические структуры гидроксидов и оксидов меди и кадмия.

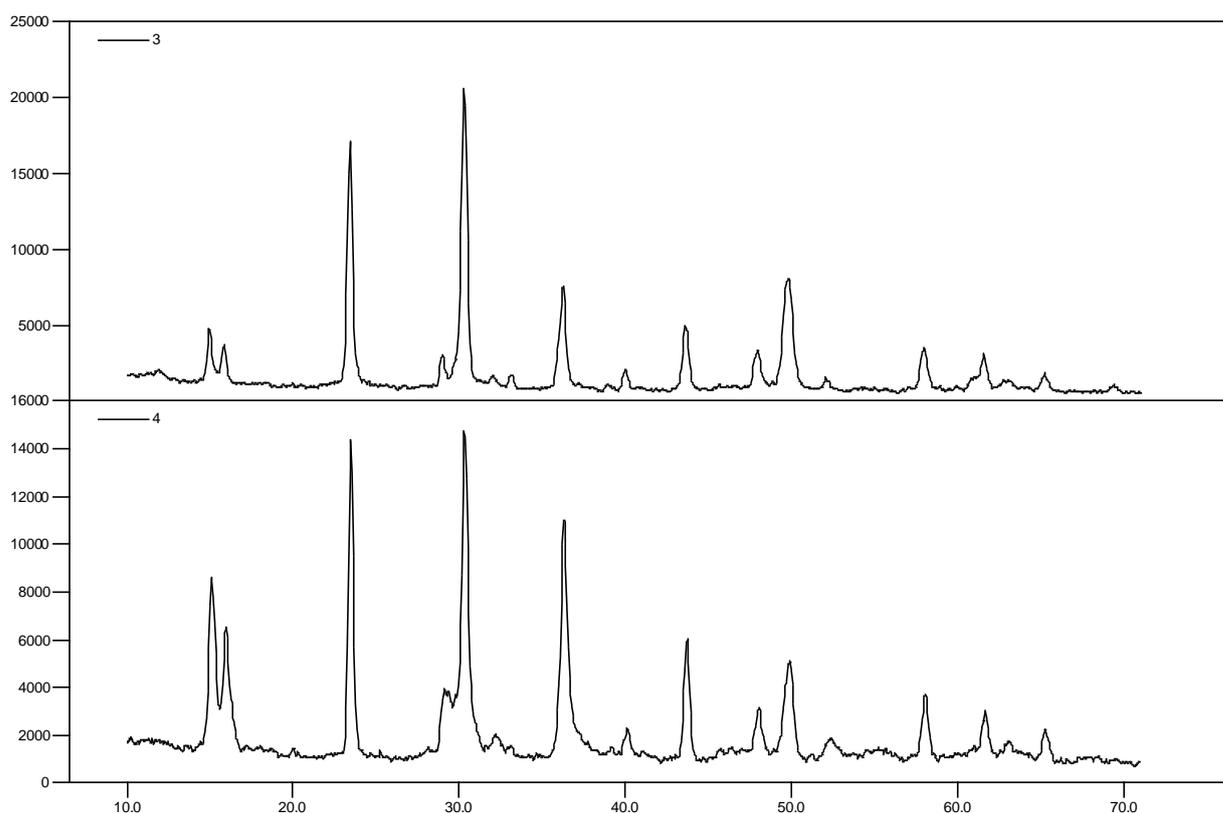


Рисунок 3 – Рентгенограмма образцов, полученных при плотности тока 2 А/см² в растворах хлорида натрия 3 % (масс.) (3) и 25 % (масс.) (4)

Образцы 3 и 4 были получены при электрохимическом окислении металлов в растворах хлорида натрия с концентрацией 3 % (масс.) и 25 % (масс.), при плотности тока 2 А/см². Рентгенограммы двух образцов, полученных при различных концентрациях хлорида натрия, похожи по наличию кристаллических структур. Полученные продукты электрохимического окисления содержат гидроксид меди (II) Cu(OH)₂,

гидроксид кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и гамма-гидроксид кадмия $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$, а также оксид кадмия CdO и оксиды меди Cu_2O и CuO , причем чаще встречаются пики гидроксидов кадмия и оксидов меди. Результаты рентгенофазового анализа образцов 3 и 4 свидетельствуют о том, что при электрохимическом окислении кадмия и меди в растворах хлорида натрия концентрации 3 % (масс.) и 25 % (масс.) при плотности тока $2 \text{ A}/\text{cm}^2$, фазовый состав при данной плотности тока практически не отличается.

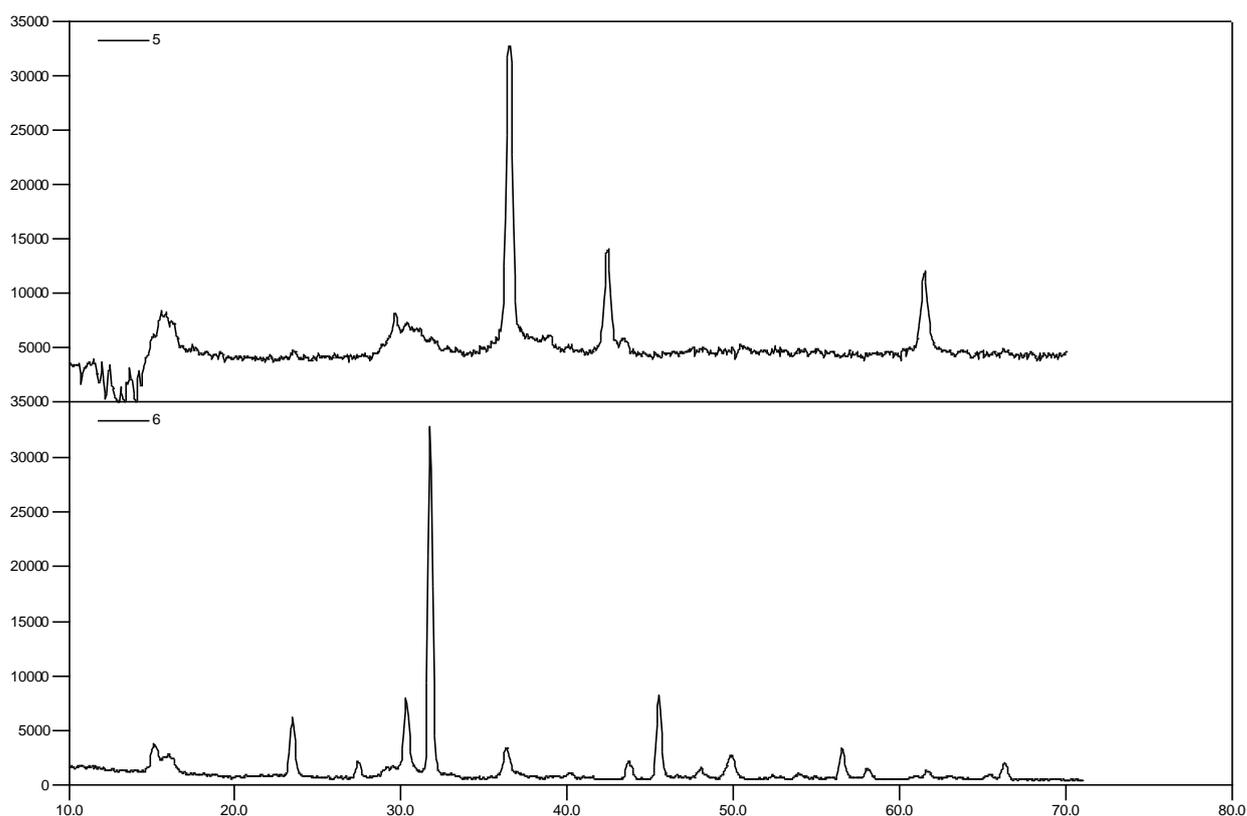


Рисунок 4 – Рентгенограммы образцов, полученных при плотности тока $3 \text{ A}/\text{cm}^2$ в растворах хлорида натрия 3 % (масс.) (5) и 25 % (масс.) (6)

Образец 5 был получен при электрохимическом окислении кадмия и меди в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % (масс.) и плотности тока $3 \text{ A}/\text{cm}^2$. Из рентгенограммы видно, что образец имеет кристаллические структуры гидроксидов кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ и гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$, также содержатся оксиды меди Cu_2O и CuO , а оксиды кадмия не были обнаружены. Образец 6, полученный при электрохимическом окислении

раствора хлорида натрия с концентрацией 25 % (масс.) и плотности тока 3 А/см², отличается по фазовому составу от образца 5 тем, что содержит оксид кадмия CdO.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что все образцы, полученные при электрохимическом окислении кадмия и меди на переменном токе в растворах хлорида натрия различной концентрации содержат оксиды и гидроксиды кадмия и меди.

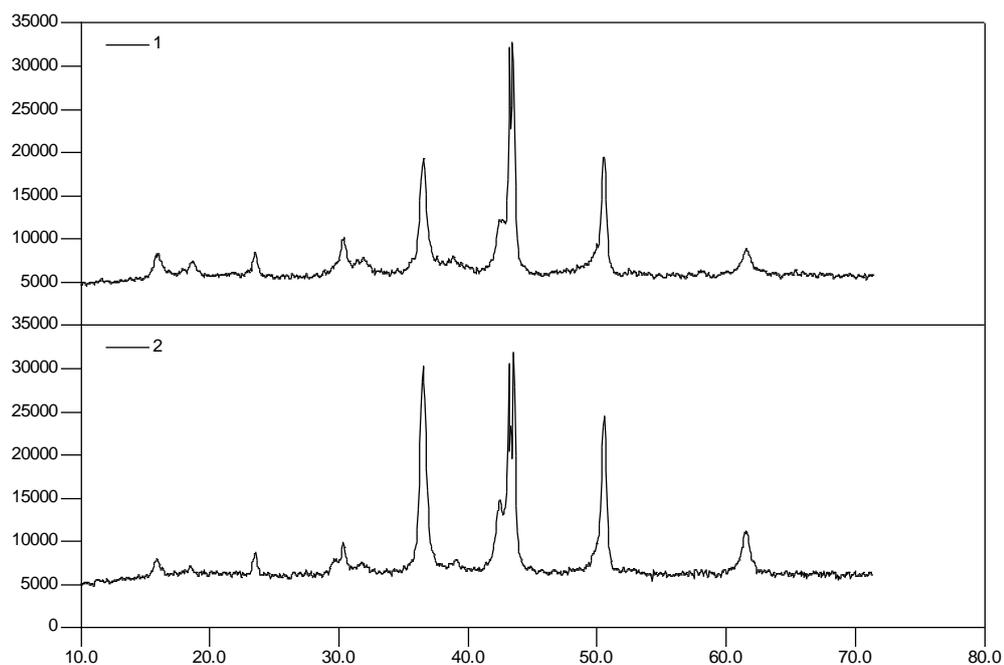
Ниже приведены результаты исследований для образцов, полученных при различных условиях электролиза, которые описаны в таблице 10.

Таблица 10 – Условия получения образцов

Образец	Концентрация NH ₄ Cl, % (масс.)	Плотность тока, А/см ²	Температура процесса, °С	Температура Термообработки, °С	Время термообработки, ч
7	3	1	100	110	4
8	3	3	100	110	4
9	25	1	100	110	4
10	25	3	100	110	4

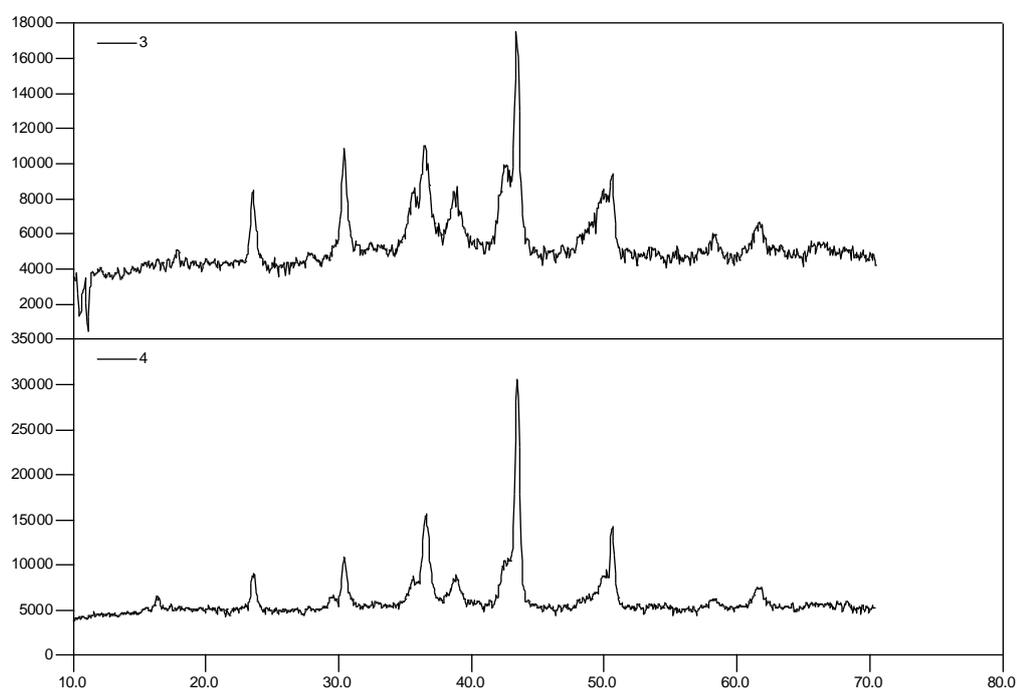
РФА показал, что продукты, полученные в растворах NH₄Cl с концентрацией 3 % (масс.), преимущественно содержат γ-Cd(OH)₂ и Cu₂O (рисунок 5), в то время как при использовании растворов хлорида аммония с концентрацией 25 % (масс.) в состав продуктов входит γ-Cd(OH)₂, Cu₂O, а также CuO и Cu(OH)₂ (рисунок 6). Рентгенограммы образцов имеют характерный фон, который указывает на несовершенство кристаллической структуры.

Из рисунков 5 и 6 видно, что плотность тока при электролизе не оказывает существенного влияния на состав образующихся продуктов.



20

Рисунок 5 – Рентгенограммы образцов, полученных в растворе NH_4Cl с концентрацией 3 % (масс.) при плотности тока: 7 – 1 A/cm^2 ; 8 – 3 A/cm^2 .



20

Рисунок 6 – Рентгенограммы образцов, полученных в растворе NH_4Cl с концентрацией 25 % (масс.) при плотности тока: 9 – 1 A/cm^2 ; 10 – 3 A/cm^2 .

Основываясь на работах отечественных и зарубежных ученых (Я. М. Колотыркин, Г. Кеше, Л. Киш) можно полагать, что активное растворение металлов при электролизе протекает по двум механизмам: гидроксидному и анионному.

Считаем, что при электрохимическом синтезе оксидов металлов с использованием переменного тока промышленной частоты в растворах NH_4Cl различной концентрации, могут реализоваться одновременно два механизма анодного растворения: гидроксидный и анионный, которые конкурируют между собой. При концентрации хлорида аммония, равной 3 % (масс.), преимущественно процесс протекает в соответствии с гидроксидным механизмом, о чем свидетельствует превалирующее наличие фаз гидроксидов.

Вместе с тем при концентрации хлорида аммония, равной 25 % (масс.), по нашему мнению, в большей степени реализуется анионный механизм. Увеличение концентрации анионов Cl^- приводит к ингибированию анодного растворения кадмия, что выражается в обнаруженном нами 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.

Продукты электрохимического окисления металлической меди и кадмия на переменном токе представляют собой смесь оксидов меди (I) и (II), гидроксидов кадмия кристаллического и амфорного характера. Образцы, синтезированные в растворах хлорида аммония с концентрацией 3 % (масс.), преимущественно содержат $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ и Cu_2O . В незначительных количествах присутствуют оксидные фазы переменного состава. В продуктах электрохимического синтеза при использовании растворов хлорида аммония с концентрацией 25 % (масс.) кроме $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$, Cu_2O , присутствуют также CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

2.3.2 Дисперсность и пористая структура продуктов электрохимического окисления на переменном токе

Так как оксиды кадмия и меди находят широкое применение в производстве катализаторов, химических источников тока и пигментов, то к ним предъявляют особые требования. Основной характеристикой порошков оксидов является дисперсность – физическая величина, характеризующая размер частиц. Частицы, размер которых превышает один мкм, считаются грубодисперсными, а те, которые меньше одного мкм – тонкодисперсными. Усредненным показателем дисперсности является удельная площадь поверхности ($S_{уд}$). Удельная площадь поверхности прямо пропорциональна дисперсности и обратно пропорциональна размеру частиц. 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 не проводящих тока участков, внутренние напряжения образующихся частиц и др [15]. Большинство эксплуатационных (каталитических, сорбционных, пигментных) свойств оксидов и гидроксидов металлов связано с дисперсностью и характеристиками пористой структуры материалов. Влияние таких параметров, как удельная площадь поверхности, суммарный объем пор (V_{Σ}) и условный диаметр пор ($d_{пор}$) на протекание гетерогенных процессов носит определяющий характер.

Для определения удельной площади поверхности использовался метод Браунаэра – Эммета – Теллера (БЭТ). Удельная площадь поверхность определяется изучением процесса адсорбции азота поверхностью образца.

Для нескольких образцов были проведены исследования их пористой структуры. Адсорбционные измерения проводились на комбинированном приборе ASAP 2400 Micromeritics (Институт Катализа, г. Новосибирск). Результаты исследований приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Параметры пористой структуры продуктов электролиза металлов с использованием переменного тока, высушенных при 110 °С

Номер образца	Концентрация раствора хлорида натрия, % (масс.)	Плотность тока, А/см ²	S _{уд} (БЭТ), м ² /г	V _μ , см ³ /г	d _{пор} , нм
1	3	1	8,228	0,0290	3,3
5	3	3	19,40	0,0780	4,4

На рисунке 7 приведена гистограмма распределения суммарного объема пор от их условного диаметра образца 1, полученного путем электрохимического окисления кадмия и меди в растворе хлорида натрия концентрацией 3% и плотности тока 1 А/см². Из гистограммы видно, что в образце наибольшим суммарным объемом пор обладают частицы с условным диаметром пор 62 нм.

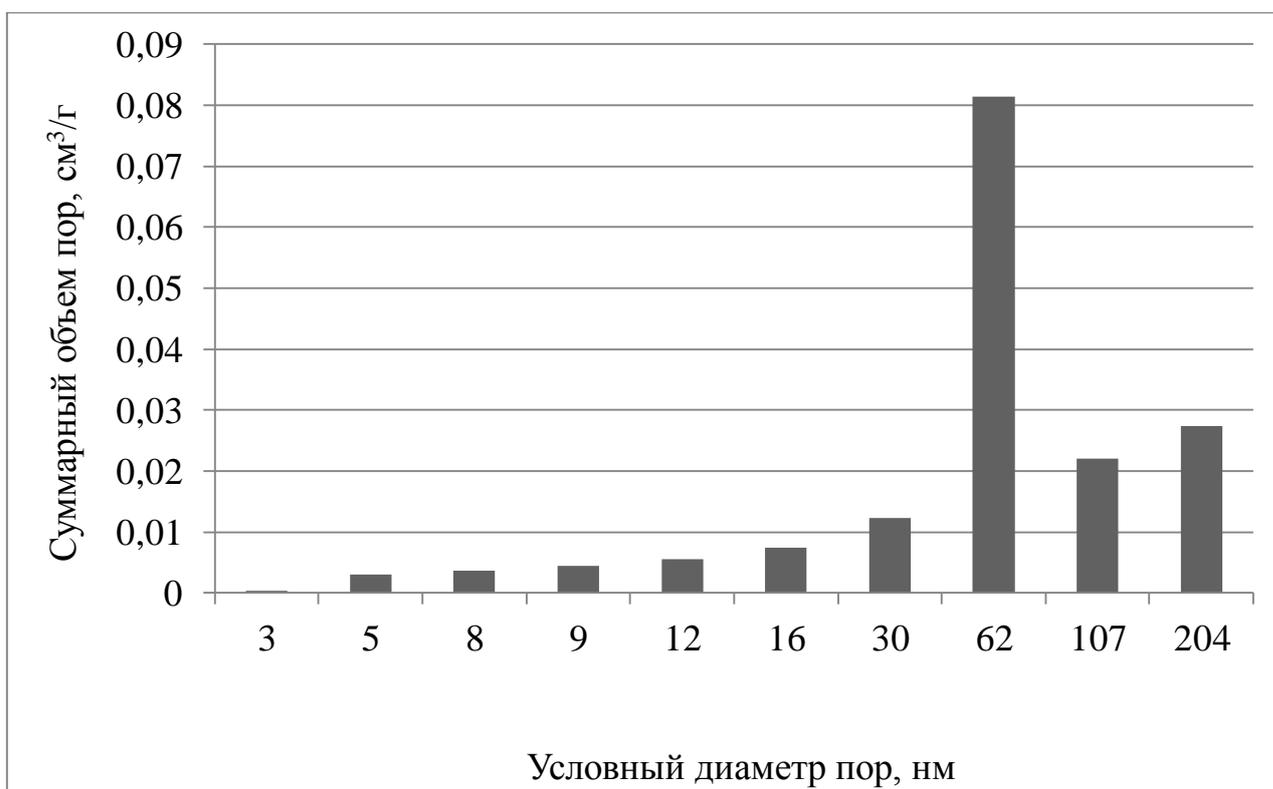


Рисунок 7 – Распределение пор по размерам образца 1

На рисунке 8 приведена гистограмма пористой структуры образца 5, который был получен путем электрохимического окисления кадмия и меди в растворе хлорида натрия той же концентрации, что и образец 1, но при плотности тока 3 А/см^2 . В этом образце наибольшим суммарным объемом пор обладают частицы с условными диаметрами пор 134 и 235 нм.

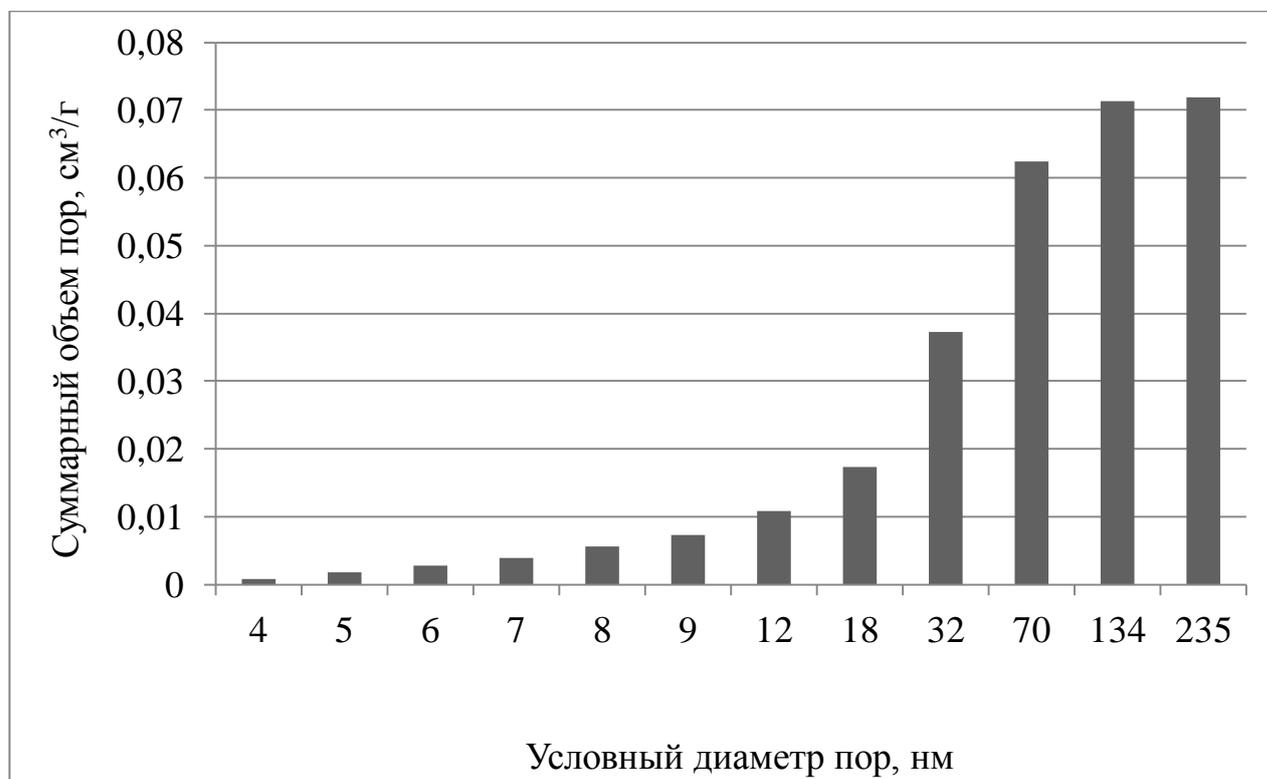


Рисунок 8 – Распределение пор по размерам образца 5

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 удельной площади 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 [61].

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа 2ДМ4В	ФИО Пугачевой Светлане Евгеньевне
------------------------	---

Институт Уровень образования	ИФВТ Магистратура	Кафедра Направление/специальность	ОХХТ Химическая технология
--	-----------------------------	---	--------------------------------------

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	...
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	...
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	...

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i>	1.1. Потенциальные потребители результатов исследования 1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения 1.3. SWOT-анализ 1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации 1.5. Метод коммерциализации результатов научно-технического исследования
2. <i>Разработка устава научно-технического проекта</i>	2.1. Устав проекта 2.2. Организационная структура проекта 2.3. Ограничения и допущения проекта
3. <i>Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	3.1. Иерархическая структура работ проекта 3.2. Контрольные события проекта 3.3. План проекта 3.4. Бюджет научного исследования 3.5. Организационная структура проекта 3.6. Матрица ответственности 3.7. План управления коммуникациями проекта 3.8. Реестр рисков проекта
4. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	4.1 Оценка сравнительной эффективности исследования

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности технических решений 2. Матрица SWOT 3. График проведения и бюджет НТИ 4. Иерархическая структура работ проекта 5. Проектная организационная структура проекта 6. Потенциальные риски 7. Оценка сравнительной эффективности исследования

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Креницына Зоя Васильевна	к.х.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Пугачева Светлана Евгеньевна		

3 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

3.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

3.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

В настоящее время увеличивается производство оксидов кадмия и оксидов меди, которые используются в производстве катализаторов, их носителей, в электротехнической промышленности, при производстве стекла и пигментов, в гальванотехнике и других областях.

Уникальные свойства нанопорошков обусловлены особенностями отдельных частиц и их коллективным поведением, которое зависит от характера взаимодействия между ними. От способа получения зависит структура и дисперсность наноматериалов. Существуют различные способы получения оксидов металлов, но наиболее предпочтительным становится получение оксидов металлов путем электрохимического окисления меди и кадмия в растворе электролита под действием переменного тока. Этот метод позволяет получать очень чистые продукты с высокой развитой поверхностью.

В данном разделе приведена оценка коммерческого потенциала и перспективность научных исследований продуктов электрохимического окисления кадмия и меди на переменном токе в растворах хлорида натрия.

Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование.

Целевым рынком для данной разработки являются отрасли производящие оксид меди и оксид кадмия. Критерием для сегментирования является отрасль производства. Ниже на таблице 12 приведена карта сегментирования производителей оксидов кадмия и меди, где также приведены основные компании.

Таблица 12 – Карта сегментирования производства кадмия и оксида кадмия

		Продукт	
		Оксид меди	Оксид кадмия
Производитель	ООО «Пермский Завод Химического Синтеза» [62]		
	ООО ПО «Уфахимпроект»[63]		
	ОАО «Уральский завод химических реактивов»[64]		
	ОАО «Уфалейникель» [65]		

В приведенной карте сегментирования показано, какие ниши на рынке производства оксидов уже заняты. Также есть производители, которые производят только один из двух рассматриваемых продуктов. Так, целевым рынком для данного исследования могут быть как компании, которые производят оксид кадмия и оксид меди, так и производители какого-либо одного из этих оксидов.

3.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения. Анализ приведен в таблице 13.

Таблица 13 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Энергоэкономичность	0,3	5	4	4	1,5	1,2	1,2
2. Простота технологических операций	0,2	4	5	5	0,8	1	1

Продолжение таблицы 13

1	2	3	4	5	6	7	8
3.Безопасность	0,1	4	4	4	0,4	0,4	0,4
Экономические критерии оценки эффективности							
4. Цена	0,2	5	4	3	1	0,8	0,6
5. Предполагаемый срок эксплуатации	0,1	5	4	4	0,5	0,4	0,4
6. Конкурентоспособность продукта	0,1	4	5	5	0,4	0,5	0,5
Итого	1				4,6	4,3	4,1

Б_ф- наша разработка;

Б_{к1}- ОАО «Уральский завод химических реактивов»;

Б_{к2}- Общество с ограниченной ответственностью «РУСХИМ НН».

К конкурентным преимуществам разрабатываемой методики, можно отнести: энергоэкономичность, что влияет на итоговую цену продукта и предполагаемый срок эксплуатации. Эти критерии являются основополагающими и влияющими на качество проведения анализа.

3.1.3 SWOT-анализ

Результаты всех этапов SWOT-анализа представлены в таблице, где приведены сильные и слабые стороны научно-исследовательского проекта, а также возможности и угрозы.

Таблица 14 – Матрица SWOT

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>С1. Высокая чистота получаемых продуктов.</p> <p>С2. Легкая контролируемость процесса.</p> <p>С3. Квалифицированный персонал.</p> <p>С4. Исследования по данной теме проводятся только в НИ ТПУ.</p> <p>С5. Простота аппаратурного оформления процесса.</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сл1. Дорогостоящее оборудование.</p> <p>Сл2. Длительность эксперимента.</p> <p>Сл3. Трудоемкость процесса получения продуктов.</p> <p>Сл4. Дефицитное сырье.</p> <p>Сл5. Высокий класс опасности веществ.</p>
--	---	--

Продолжение таблицы 14

<p>Возможности: В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ. В2. Возрастающий спрос на порошки оксидов, используемых в нанoeлектронике. В3. Возрастающий спрос на производство катализаторов. В4. Развитие отрасли производства наноматериалов. В5. Повышение стоимости конкурентных разработок.</p>	<p>Использование инновационной инфраструктуры ТПУ позволяет получать продукты высокой чистоты, при этом процесс легко контролируется, прост в оформлении. Исследования по данной теме проводятся только в НИ ТПУ. Возрастающий спрос на производство катализаторов способствует увеличению отрасли производства наноматериалов и вследствие повышение интереса к данной теме.</p>	<p>Для проведения экспериментов по данной теме требуется дорогостоящее оборудование. Процесс длительный и трудоемкий с использованием дефицитного сырья (кадмий)</p>
<p>Угрозы: У1. Низкий уровень инвестиций в развитие отрасли наноматериалов в России. У2. Рост цен на исходное сырье (кадмий) У3. Рост цен на электроэнергию. У4. Введения дополнительных государственных требований к сертификации продукции. У5. Быстрое развитие технологии синтеза оксидов кадмия за пределами России.</p>	<p>Низкий уровень инвестиций в развитие отрасли наноматериалов в России, рост цен на исходное сырье (кадмий) и электроэнергию, введение дополнительных государственных требований к сертификации продукции усложняет процесс исследования для НИ ТПУ.</p>	<p>Из-за дорогостоящего оборудования и дефицитного сырья инвестиции в данной области находятся на низком уровне. Введение дополнительных государственных требований к сертификации продукции и быстрое развитие технологии синтеза оксидов кадмия за пределами России делает процесс более длительным и трудоемким.</p>

Ниже приведены интерактивные матрицы различных полей проекта (таблицы 15 – 18), анализ которых приведен в таблице 14.

Таблица 15 – Интерактивная матрица полей «Сильные стороны и возможности»

Сильные стороны проекта						
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	B1	+	+	+	+	+
	B2	+	0	+	+	+
	B3	+	+	+	0	0
	B4	+	0	+	0	+
	B5	+	-	0	+	0

Таблица 16 – Интерактивная матрица полей «Слабые стороны и возможности»

Слабые стороны проекта						
Возможности проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4	Сл5
	B1	+	+	+	-	-
	B2	0	0	+	+	0
	B3	+	0	+	-	0
	B4	0	+	+	-	0
	B5	+	0	0	+	0

Таблица 17 – Интерактивная матрица полей «Сильные стороны и угрозы»

Сильные стороны проекта						
Угрозы проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	У1	-	0	0	+	-
	У2	0	-	-	+	0
	У3	0	0	0	+	0
	У4	+	+	+	0	0
	У5	0	0	+	+	0

Таблица 18 – Интерактивная матрица полей «Слабые стороны и угрозы»

Слабые стороны проекта						
Угрозы проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4	Сл5
	У1	+	-	-	+	-
	У2	-	-	-	+	0
	У3	0	+	-	0	-
	У4	-	-	+	+	+
	У5	+	-	-	+	0

3.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На данной стадии жизненного цикла научной разработки была оценена ее степень готовности к коммерциализации и выяснен уровень собственных знаний для ее проведения. Для этого была заполнена специальная форма, содержащая показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта. Перечень вопросов приведен в таблице 19.

Таблица 19 - Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	5	4
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	4
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	2	4
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	5	3
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	3	4
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	2	3
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	1	1
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	2	3
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	3	4
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	2	3
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	2	3
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	5	3
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	3	3
	ИТОГО БАЛЛОВ	45	48

Суммарное значение баллов данной таблицы позволяет говорить о готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации выше среднего.

3.1.5 Метод коммерциализации результатов научно-технического исследования

Существуют различные методы коммерциализации научных разработок. На данной стадии представленной научной разработки успешному продвижению способствует торговля патентными лицензиями, с помощью которой будет достигнута передача третьим лицам интеллектуальной собственности на лицензионной основе.

3.2.1 Инициация проекта

Устав проекта сформирован в таблице 20 - заинтересованные стороны проекта, в таблице 21 – цели и результаты проекта.

Таблица 20 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Производители катализаторов для реакций гидрогенизации и дегидрогенизации, аккумуляторов, пигментов	Продукт с более высокими качественными характеристиками (размер частиц, структура, удельная поверхность)
Разработчики	Научные открытия в области получения порошков оксидов кадмия, экономическая выгода

Таблица 21 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Получение порошков оксидов кадмия
Ожидаемые результаты проекта	Исследовать влияние природы и концентрации электролитов на электрохимическое окисление кадмия под действием переменного тока
Критерии приемки результата проекта:	Определение наилучших условий проведения процесса электрохимического окисления
Требования к результату проекта:	Требование:
	Максимальная скорость окисления кадмия; Удельная поверхность материала; Структура и размер частиц оксидов кадмия.

3.2.2 Организационная структура проекта

Организационная структура проекта представлена в таблице 22.

Таблица 22 – Рабочая группа проекта

№, п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудовые затраты, час.
1	Доцент каф. ОХХТ, ИФВТ Горлушко Д.А.	Руководитель	Распределение обязанностей, формирует цели проекта, контроль над ходом выполнения проекта	82
2	Ассистент каф. ОХХТ, Долинина А.С.	Консультант	Контроль над ходом выполнения проекта, консультации по поводу проведения эксперимента, получения и анализа результатов НИР, консультации составления тезисов и статей	120
3	Магистр группы 2ДМ4В, каф. ОХХТ Пугачева С.Е.	Исполнитель	Выполнение проекта (проведение эксперимента, получение и анализ результатов НИР, составление тезисов и статей)	470
ИТОГО:				672

3.2.3 Ограничения и допущения проекта

Ограничения и допущения проекта представлены в таблице 23.

Таблица 23 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта, руб.	303120,23
3.1.1. Источник финансирования	НИ ТПУ
3.2. Сроки проекта:	01.06.2015 г. – 31.05.2016 г.
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	01.06.2015 г.
3.2.2. Дата завершения проекта	15.06.2016 г.

3.3 Планирование управления научно-техническим проектом

Группа процессов планирования состоит из процессов, осуществляемых для определения общего содержания работ, уточнения целей и разработки последовательности действий, требуемых для достижения данных целей.

3.3.1 Иерархическая структура работ проекта

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ. На рисунке 9 представлен шаблон иерархической структуры работ по проекту.



Рисунок 9 – Иерархическая структура работ проекта

3.3.2 Контрольные события проекта

Контрольные события проекта представлены в таблице 24.

Таблица 24 - Контрольные события проекта

№, п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Литературный обзор по теме проекта	Сентябрь - октябрь, 2014 г.	Литературный обзор в ВКР
2	Постановка цели и задач	Октябрь, 2014 г.	Раздел цели и задачи в ВКР
3	Разработка плана экспериментальных работ	Ноябрь, 2014 г.	План работ
4	Получение продукта электрохимического окисления кадмия и меди в растворах хлорида натрия	Декабрь 2014 – Апрель 2015 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
5	Получение продукта электрохимического окисления кадмия и меди в растворах хлорида аммония	Май - Октябрь, 2015 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
6	Получение продукта электрохимического окисления кадмия и меди в растворах хлорида аммония	Ноябрь 2015 – Январь 2016 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
7	Исследование полученных результатов, анализ продукта.	Январь - Февраль, 2016 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
8	Обсуждение результатов Доработка экспериментальной части ВКР	Март, 2016 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
9	Оформление ВКР	Апрель - июнь, 2016 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР

3.3.3 План проекта

В рамках планирования научного проекта построен календарный и сетевой графики проекта.

Линейный график представляется в виде таблицы (табл. 25).

Таблица 25 - Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1	Литературный обзор по теме проекта	61	01.09.14	31.10.14	Инженер (дипломник)
2	Постановка цели и задач	10	10.10.14	20.10.14	Научный руководитель, ассистент, инженер (дипломник)
3	Разработка плана экспериментальных работ	7	03.11.14	10.11.14	Научный руководитель, ассистент, инженер (дипломник)
4	Получение продукта электрохимического окисления кадмия и меди в растворах хлорида натрия	50	01.12.14	30.04.15	Ассистент, инженер (дипломник)
5	Получение продукта электрохимического окисления кадмия и меди в растворах хлорида аммония	55	01.05.15	31.10.15	Ассистент, инженер (дипломник)
6	Получение продукта электрохимического окисления кадмия и меди в растворах хлорида аммония	48	01.11.15	31.01.16	Ассистент, инженер (дипломник)
7	Исследование полученных результатов, анализ продукта.	30	20.01.16	29.02.16	Ассистент, инженер (дипломник)
8	Обсуждение результатов Доработка экспериментальной части ВКР	20	01.03.16	31.03.16	Ассистент, инженер (дипломник)
9	Оформление ВКР	40	01.04.16	02.06.16	Научный руководитель, ассистент, инженер (дипломник)

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

График приведен в таблицах 26 и 27.

Таблица 27 - Календарный план-график проведения НИОКР по теме с сентября 2015 по июнь 2016

Код работы (из ИСР)	Вид работ	Исполнители	Тк, кал, дн.	Продолжительность выполнения работ																													
				сентябрь			октябрь			ноябрь			декабрь			январь			февраль			март			апрель			май			июнь		
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3			
5	Получение продукта электрохимического окисления кадмия и меди в растворах хлорида аммония	Ассистент, инженер (дипломник)	55	▨																													
6	Получение продукта электрохимического окисления кадмия и меди в растворах хлорида аммония	Ассистент, инженер (дипломник)	48										▨									▩											
7	Исследование полученных результатов, анализ продукта.	Ассистент, инженер (дипломник)	30																			▨						▩					
8	Обсуждение результатов Доработка экспериментальной части ВКР	Ассистент, инженер (дипломник)	20																			▩						▩					
9	Оформление ВКР	Научный руководитель, ассистент, инженер (дипломник)	40																			▩						▨					



- инженер (дипломник)



- ассистент инженер



- руководитель проект

3.3.4 Бюджет научного исследования

Бюджет затрат на выполнение НИР составлялся с учетом проведения НИР за один год (365 дней). Затраты на НИР рассчитывали по статьям калькуляции, которые включают две группы затрат прямые затраты и накладные затраты.

3.3.4.1 Расчет материальных затрат научно-технического исследования

Данная статья включает стоимость всех материалов, используемых при разработке проекта:

- приобретаемые со стороны сырье и материалы, необходимые для создания научно-технической продукции;

- покупные материалы, используемые в процессе создания научно-технической продукции для обеспечения нормального технологического процесса.

Все затраты на оборудование, реактивы, лабораторную посуду и средства защиты, а также затраты на электроэнергию приведены в таблицах 28 – 32.

Таблица 28 – Материальные затраты на оборудование

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	8 094,29
4 Вольтметр	1	15 000	15 000	-	-
5 Термометр	1	510	510	-	-
6 Муфельная печь	1	24 750	24 750	-	-
Итого:			79 574,29 рублей		

Таблица 29 – Материальные затраты на реактивы

Наименование	Масса, кг	Стоимость с НДС, руб/кг	Сумма, руб
Кадмий (Кд0)	0,1	200	20
Медь (М1)	0,1	420	42
Хлорид натрия (ХЧ)	1	150	150
Итого:			212

Таблица 30 – Материальные затраты на лабораторную посуду

Наименование	Количество, шт	Стоимость с НДС, руб/шт	Сумма, руб
Колба, 1000 мл	3	160	480
Стакан мерный, 250 мл	2	50	100
Ареометр	1	500	500
Фарфоровая чаша	3	250	750
Итого:			1 830

Таблица 31 – Материальные затраты на средства защиты

Наименование	Количество, шт	Стоимость с НДС, руб/шт	Сумма, руб
Маска	2	3 400	6800
Халат	2	1 000	2000
Перчатки	1	557	557
Итого:			9357

Таблица 32 – Материальные затраты на электроэнергию

Наименование оборудования	Время работы, ч	Потребление электроэнергии прибором, кВт·ч	Стоимость электро-энергии, руб/кВт·ч	Сумма, руб
Весы аналитические	10	0,004	2,7	0,11
Термостат	60	0,6		97,20
Источник питания	32	0,16		13,82
Вольтметр	32	0,02		1,73
Муфельная печь	32	2,2		190,08
Итого:				302,94

Суммы всех видов затрат на проведение экспериментов электрохимического окисления кадмия и меди приведены в таблице 33.

Таблица 33 – Общие материальные затраты на научно-технические исследования

Вид затрат	Сумма, руб
Материальные затраты на реактивы	212
Материальные затраты на лабораторную посуду	1 830
Материальные затраты на средства защиты	9 357
Материальные затраты на электроэнергию	302, 94
Материальные затраты на оборудование	79 574,29
Материальные затраты на рентгенофазовый анализ	40 000
Итого:	130 973,29

3.3.4.2 Основная заработная плата исполнителей темы

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы (размер определяется Положением об оплате труда).

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату.

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (41)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата;

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя (лаборанта, инженера) от **предприятия** (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб}, \quad (42)$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата одного работника;

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

$Z_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (43)$$

где $Z_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб. дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

Расчет заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта проводили с учетом работы 3-х человек – научного руководителя, консультанта и исполнителя. На выполнение НИР понадобилось 258 рабочих дней. Баланс рабочего времени исполнителей представлен в таблице 34.

Таблица 34 - Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Ассистент	Инженер (дипломник)
Календарное число дней	365	365	365
Количество нерабочих дней	83	83	83
- выходные дни	66	66	66
- праздничные дни	17	17	17
Потери рабочего времени	24	24	24
- отпуск	24	24	24
- невыходы по болезни	-	-	-
Действительный годовой фонд рабочего времени	258	258	258

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{б}} \cdot (k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}, \quad (44)$$

где $Z_{\text{б}}$ – базовый оклад, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда);

$k_{д}$ – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда);

$k_{р}$ – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

При расчете заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта учитывались месячные должностные оклады работников, которые рассчитывались по формуле:

$$З_{м} = З_{б} * K_{р} \quad (45)$$

где $З_{б}$ – базовый оклад, руб.;

$K_{р}$ – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Расчет основной заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта проводился без учета премиального коэффициента $K_{пр}$ (определяется Положением об оплате труда) и коэффициент доплат и надбавок $K_{д}$.

Согласно информации сайта Томского политехнического университета должностной оклад (ППС) профессора доктора наук в 2014 году без учета РК составил 33162,87 руб., консультанта – 14584,32 руб., исполнителя – 7914,43 руб. Расчет основной заработной платы приведен в таблице 35.

Таблица 35 - Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$З_{б}$, руб.	$k_{пр}$	$k_{д}$	$k_{р}$	$З_{м}$, руб.	$З_{дн}$, руб.	$T_{р}$, раб. дн.	$З_{осн}$, руб.
Руководитель	33162,87	-	-	1,3	43111,7	1871,5	2,5	4678,8
Ассистент (инженер)	14584,32	-	-	1,3	18959,6	823	12,5	10281,5
Инженер дипломник	7914,43	-	-	1,3	10288,8	446,6	132	58951,2

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, например, оплата очередных и дополнительных отпусков; оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п. (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}} \quad (46)$$

где $Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

$Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.

В таблице 36 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 36 - Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Ассистент (инженер)	Инженер (дипломник)
Основная зарплата	4678,8	10281,5	58951,2
Дополнительная зарплата	561	1234	7074
Итого по статье $C_{зп}$	5240	11516	66025

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = K_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}}) \quad (47)$$

где $K_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.)

Отчисления на социальные нужды составляет 30,5 % от суммы заработной платы всех сотрудников. Отчисления на социальные нужды составляют отчисления в пенсионный фонд 22 %, отчисление на социальное страхование 2,9%, отчисления на медицинское страхование 5,1 %, страхование от несчастного случая 0,5 %.

Затраты на отчисления на социальные нужды рассчитывали по формуле:

$$З_{\text{о.с.н.}} = 0,305 * Z_{\text{осн.}} \quad (48)$$

где $Z_{\text{о.с.н.}}$ – затраты на отчисления на социальные нужды, руб.

Накладные расходы

В эту статью включены затраты на управление и хозяйственное обслуживание, которые могут быть отнесены непосредственно на конкретную тему. Расчет накладных расходов провели по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = K_{\text{накл}} * (Z_{\text{осн}}) \quad (49)$$

где $K_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов составил 0,9.

Затраты на проведение НИР

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости НИР. В проекте не предусмотрены затраты, связанные с выплатой дополнительной заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта, научными и производственными командировками, оплатой работ, выполняемых другими организациями и предприятиями. Смета затрат приведена в таблице 37.

Таблица 37 - Смета затрат на выполнение НИР

Статьи затрат	Затраты, руб.
Сырье и материалы	12243,6
Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	54 824,29
Фонд заработной платы	82781
Отчисления на социальные нужды	22543
Накладные расходы	66520
Итого	238911,89

Проанализировав смету затрат на выполнение научно – исследовательской работы позволило сделать вывод, что существующий вариант решения, поставленной в магистерской диссертации химической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является наиболее приемлемым.

3.3.5 Организационная структура проекта

Данный проект представлен в виде проектной организационной структуры. Проектная организационная структура проекта представлена на рисунке 10.

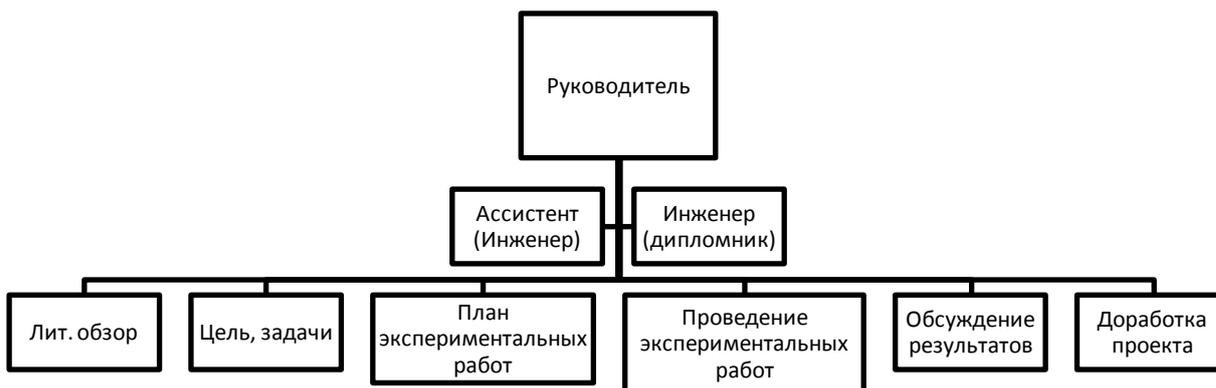


Рисунок 10 - Проектная организационная структура проекта

3.3.6 Матрица ответственности

Для распределения ответственности между участниками проекта формируется матрица ответственности (табл. 38).

Таблица 38 - Матрица ответственности

Этапы проекта	Руководитель	Ассистент (инженер)	Инженер (дипломник)
Литературный обзор по теме проекта			О
Постановка цели и задач	У, С	О	И
Разработка плана экспериментальных работ	У, С	О	И
Получение продукта электрохимического окисления кадмия и меди в растворах хлорида натрия	О	И	И
Получение продукта электрохимического окисления кадмия и меди в растворах хлорида аммония	О	И	И
Получение продукта электрохимического окисления кадмия и меди в растворах хлорида аммония	О	И	И

Продолжение таблицы 38

Исследование полученных результатов, анализ продукта.	О	И	И
Обсуждение результатов Доработка экспериментальной части ВКР	У, С	О	И
Оформление ВКР			О

Степень участия в проекте может характеризоваться следующим образом:

Ответственный (О) – лицо, отвечающее за реализацию этапа проекта и контролирующее его ход.

Исполнитель (И) – лицо (лица), выполняющие работы в рамках этапа проекта.

Утверждающее лицо (У) – лицо, осуществляющее утверждение результатов этапа проекта (если этап предусматривает утверждение).

Согласующее лицо (С) – лицо, осуществляющее анализ результатов проекта и участвующее в принятии решения о соответствии результатов этапа требованиям.

3.3.7 План управления коммуникациями проекта

План управления коммуникациями отражает требования к коммуникациям со стороны участников проекта. План управления коммуникациями приведен в таблице 39.

Таблица 39 - План управления коммуникациями

№ п/п	Какая информация передается	Кто передает информацию	Кому передается информация	Когда передает информацию
1.	Статус проекта	Исполнитель проекта	Руководителю проекта	Еженедельно (среда)
2.	Обмен информацией о текущем состоянии проекта	Исполнитель проекта	Участникам проекта	Еженедельно (понедельник)
3.	Документы и информация по проекту	Исполнитель проекта,	Руководителю проекта	Не позже сроков графиков и к. точек
4.	О выполнении контрольной точки	Исполнитель проекта	Руководителю проекта	Не позже дня контрольного события по плану управления

3.3.8 Реестр рисков проекта

Идентифицированные риски проекта включают в себя возможные неопределенные события, которые могут возникнуть в проекте и вызвать последствия, которые повлекут за собой нежелательные эффекты. Возможные риски проекта приведены на рисунке 11.



Рисунок 11 – Возможные риски проекта

3.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

3.4.1. Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования (табл. 40). Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу

расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}}, \quad (50)$$

где I_{ϕ}^p - интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{\max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p \quad (51)$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов;

a_i – весовой коэффициент i -го параметра;

b_i^a, b_i^p – бальная оценка i -го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта приведена в таблице 40.

Таблица 40 - Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Весовой коэффициент параметра	НИ ТПУ	УЗХР	РУСХИМ
1. Выход продукта	0,25	5	4	3
2. Чистота получаемого продукта	0,20	4	2	3
3. Экологичность	0,10	4	2	3
4. Энергосбережение	0,20	4	3	3
5. Надежность	0,10	4	4	4
6. Материалоемкость	0,15	5	4	4
ИТОГО	1	4,40	3,20	3,25

$$I_{p-ucn1} = 5*0,25 + 4*0,20 + 4*0,1 + 4*0,2 + 4*0,1 + 5*0,15 = 4,40; \quad (52)$$

$$I_{p-ucn2} = 4*0,25 + 2*0,20 + 2*0,10 + 3*0,20 + 4*0,10 + 4*0,15 = 3,20; \quad (53)$$

$$I_{p-ucn3} = 3*0,25 + 3*0,20 + 3*0,10 + 3*0,20 + 4*0,10 + 4*0,15 = 3,25, \quad (54)$$

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет понять и выбрать более эффективный вариант решения поставленной в магистерской работе технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности, то есть получение оксидов кадмия электрохимическим окислением на переменном токе более эффективно, так как меньше материалоемкость, больше выход продукта.

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа 2ДМ4В	ФИО Пугачевой Светлане Евгеньевне
------------------------	---

Институт	Физики высоких технологий	Кафедра	Общей химии и химической технологии
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Химическая технология неорганических веществ и материалов

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования	<i>Оксиды кадмия и меди, хлорид натрия, ацетат натрия, хлорид аммония, электрохимический синтез порошков на переменном токе,</i>
--	--

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Производственная безопасность	<p>1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты; – (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства). <p>1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – термические опасности (источники, средства защиты); <p>электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты).</p>
2. Экологическая безопасность:	<ul style="list-style-type: none"> – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); <p>разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды.</p>

3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	<ul style="list-style-type: none"> – перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; <p>разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.</p>
4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:	<ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. Расчет освещения.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор каф. ЭБЖ	Назаренко Ольга Брониславовна	д.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Пугачева Светлана Евгеньевна		

4 Социальная ответственность

Данная работа посвящена исследованию фазового состава продуктов электрохимического окисления медь-кадмиевой системы. Образцы для исследования были получены окислением меди и кадмия в различных растворах электролитов с использованием переменного тока промышленной частоты. Уникальной особенностью электрохимического синтеза на переменном токе является возможность получения двойных оксидных систем. Синтез медь-кадмиевой оксидной системы направлен на получение материалов, которые обладают ценными свойствами, позволяющими использовать полученные оксиды в различных областях промышленности: в производстве катализаторов, в гальванотехнике, в производстве электрохимических сенсоров, различных пигментов, как антикоррозионные покрытия и во многих других отраслях.

Важную часть данной работы составляют эксперименты, которые проводятся в лабораторных условиях. При проведении исследований в химической лаборатории необходимо выполнять требования по безопасности и необходимые меры предосторожности и защиты.

4.1 Профессиональная социальная безопасность.

Таблица 41 – Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы при выполнении работ на рабочем месте

Источник фактора, наименование видов работ	Факторы (по ГОСТ 12.0.003-74)		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
<p>1 Приготовление растворов электролитов</p> <p>2 Подогрев раствора электролита на электроплите</p> <p>3 Зачистка электродов</p> <p>4 Электролиз на переменном токе</p> <p>5 Промывка осадка (образца)</p> <p>6 Сушка и прокаливание осадка (образца)</p>	<p>1. Химические</p> <p>2. Микроклимат</p> <p>3. Освещенность</p>	<p>1. Повышенная температура поверхностей оборудования, материалов;</p> <p>2. Электрический ток</p>	<p>Предельно допустимые концентрации (пдк) вредных веществ в воздухе рабочей зоны приведены ГН 2.2.5.1313-03.</p> <p>ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.</p> <p>ГОСТ 12.4.011-89 ССБТ. Средства защиты работающих.</p> <p>ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).</p> <p>СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещённому освещению жилых и общественных зданий.</p> <p>СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.</p> <p>ГОСТ 12.1.006-84 Электромагнитные поля радиочастот. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля.</p> <p>ГОСТ 12.1.019 (с изм. №1) ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.</p> <p>Федеральный Закон Российской Федерации от 22 июля 2008 г. N 123-ФЗ "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности"</p>

4.1.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований

4.1.1.1 Химический

Одним из основных вредных факторов является химический. При проведении опытов использовались металлический кадмий (марка Кд0), металлическая медь (марка М1) и растворы различной концентрации хлорида натрия, хлорида аммония и ацетата натрия. В ходе эксперимента возможно образование оксидов кадмия, оксидов меди, хлора, гипохлоритов, аммиака и других сложных веществ.

Металлический кадмий не обладает токсическими свойствами, наиболее вредными являются пары оксида кадмия. По своей токсичности кадмий аналогичен ртути или мышьяку [66]. Оксид кадмия относится к веществам первого класса опасности, является канцерогеном [67]. Вдыхание паров и пыли оксида кадмия в концентрациях более 1 мг/м³ в течение 8 ч рабочей смены или более высоких концентраций за меньшее время приводит к токсической пневмонии, затем к отеку легких. Симптомы появляются через 1–8 ч скрытого периода, иногда этот период увеличивается до суток. Возможно также повторное и хроническое отравление, так как оксид кадмия имеет способность накапливаться в организме человека [68].

Хлор – очень ядовитый газ, раздражающий слизистую оболочку дыхательных путей [69]. Гипохлорит натрия может образовываться в растворе электролита в результате побочных реакций, также может оказывать вредное воздействие на организм человека из-за возможности выделения токсичного хлора [70]. Хлор относится к первому классу опасности и относится к веществам с остронаправленным механизмом действия, требующим автоматического контроля за их содержанием в воздухе [67]. Он опасен в очень малой концентрации: всего 0,0001% содержания этого газа в воздухе грозит раздражением слизистых оболочек. Первые же признаки интоксикации – сухой

кашель, учащённое дыхание, повышенная температура тела, ухудшение зрения, боль в груди, повышение содержания лейкоцитов в крови. Хроническое отравление организма хлором приводит к ухудшению аппетита, заболеваниям бронхов, токсическому отёку лёгких, депрессиям, судорогам [69].

Медь присутствует во всех живых организмах и является катализатором выработки гемоглобина, но ее избыток в организме вытесняет железо из молекулы гемоглобина [71]. Это может привести к заболеваниям крови. В процессе электролиза возможно образование оксида меди (I). Действие на организм этого вещества может быть опасным, так как при вдыхании этот оксид вызывает одышку, кашель, а также изъязвление и перфорацию дыхательных путей. При более глубоком отравлении может раздражать желудочно-кишечный тракт, что провоцирует боль и рвоту [72].

Во время электрохимического окисления образуется оксид меди (II), его воздействие на организм человека также может быть опасным. При вдыхании вызывает раздражение легких. Оксид меди провоцирует изменение цвета кожи, является причиной проблем со зрением [72].

Одним из электролитов является раствор хлорида натрия, который относится к третьему классу опасности, если присутствует в воздухе в виде аэрозоля, однако при использовании его в растворенном виде он не оказывает вредного воздействия на организм человека.

Хлористый аммоний или хлорид аммония – опасное химическое вещество. Настоятельно рекомендуется применять при соблюдении всех норм безопасности. В противном случае опасные пары вещества могут вызвать паралич дыхательных путей [73]

При проведении процесса электролиза в растворах хлоридов аммония возможно образование паров аммиака. Аммиак по действию на организм человека относится к группе веществ удушающего действия. При вдыхании паров вызывает токсический отёк лёгких, раздражает слизистые оболочки глаз и легких, а также кожные покровы. Возможны обильное слезотечение, боль в

глазах, химический ожог конъюнктивы и роговицы, потеря зрения, приступы кашля, покраснение и зуд кожи [74].

В нормативном документе ГН 2.2.5.1313–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы. Минздрав России, 1998 [67] приведены предельно допустимые концентрации вредных веществ, которые отражены в таблице 42.

Таблица 42 – Предельно допустимые концентрации

Название вещества	Предельно допустимая концентрация, мг/м ³	Класс опасности
Кадмий и неорганические соединения	0,05/0,01	1
Хлорид натрия	5	3
Хлор	1	1
Оксид меди	1/0,5	2
Хлорид аммония	10	3
Аммиак	20	4

Для уменьшения негативного воздействия вредных веществ на организм человека необходимо применять ряд мер защиты. Так как большинство веществ, используемых в эксперименте, являются вредными, необходимо исключить контакт вредных веществ с работающим человеком. Это можно обеспечить путем герметизации оборудования. Электрохимическое окисление кадмия и меди следует проводить в закрытом вытяжном шкафу. Во время работы в вытяжном шкафу створки следует поднимать на высоту 20 - 30 см, чтобы в шкафу находились только руки [75]. Также необходимо применять средства индивидуальной защиты. Для защиты кожных покровов следует работать в перчатках, для защиты органов дыхания используют маску. Помещение лаборатории следует оснащать хорошей системой вентиляции и своевременно проветривать [76]. При работе в химической лаборатории необходимо включать и выключать вытяжную вентиляцию не менее чем за 30 минут до начала, и после окончания работ [75].

4.1.1.2 Микроклимат

Показателями, характеризующими микроклимат в производственных помещениях, являются [77]:

- температура воздуха;
- температура поверхностей;
- относительная влажность воздуха;
- скорость движения воздуха;
- интенсивность теплового облучения.

Таблица 43 - Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Ia (до 139)	22-24	21-25	60-40	0,1
Теплый	Ia (до 139)	23-25	22-26	60-40	0,1

4.1.1.3 Повышенная температура поверхностей оборудования, материалов

Процесс электролиза проводится в растворах электролитов при температуре близкой или равной 100 °С. Неосторожное обращение с нагретой посудой и электроплитой может привести к ожогам.

Работы, при которых возможно перегрев стеклянного прибора или его поломка с разбрызгиванием горячих реактивов выполняются в вытяжных шкафах. Работающий должен надеть защитные очки (маску), перчатки и халат. Во избежание ожогов, поражений от брызг и выбросов нельзя наклоняться над посудой, в которой кипит какая-либо жидкость [75].

К коллективным средствам защиты от повышенных температур поверхностей оборудования, материалов и заготовок относятся устройства:

оградительные и термоизолирующие [78]. В качестве средств личной защиты следует использовать рукавицы.

4.1.1.4 Электрический ток

Так как опыты электрохимического окисления кадмия проводятся с обязательным использованием установки переменного тока, то необходимо обеспечить электробезопасность при работе с установкой. Установка для проведения экспериментов содержит части, покрытые влагой, так как опыты проводятся при температуре 100 °С и вода испаряется из раствора электролита, затем конденсируется на электродах и проводах. Также в результате активного испарения влаги токоведущие части оборудования быстро корродируют, что требует тщательной зачистки материалов во избежание появления искр. При работе установки используется переменный ток промышленной частоты, который является более опасным для человека, чем постоянный ток.

Действие электрического тока на организм человека может быть тепловым (ожоги), механическим (разрыв тканей, растрескивание костей), химическим (электролиз), и биологическим (нарушение функций нервной системы и управляемых ею процессов в живом организме). При электротравмах могут быть внутренние (электрический удар) или внешние (ожог, металлизация, электрический знак) поражения организма человека.

Решающее влияние на степень поражения оказывают следующие факторы:

- величина поражающего тока, протекающего через тело человека;
- напряжение в электроустановках;
- продолжительность воздействия тока на организм человека;
- род и частота тока.

Под безопасным током обычно понимают ток такой величины, который дает возможность человеку самостоятельно оторваться от токоведущих частей.

Величина тока зависит от сопротивления тела человека и приложенного к нему напряжения.

Наибольшей величиной отпускающего переменного тока с частотой 50 Гц можно принять 15—20 мА.

Перед работой на установке переменного тока необходимо проверить исправность оборудования, рубильников, наличие заземления и изоляции токоведущих частей оборудования [75].

В нормативном документе ГОСТ 12.1.019 (с изм. №1) ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты [79] приведены средства защиты при различных случаях. При работе на установке переменного тока необходимо использовать провода с изоляцией, безопасно располагать токоведущие части. Не прикасаться к электродам при включенной установке. Также для обеспечения защиты от поражения электрическим током необходимо использовать такие средства защиты как: защитное заземление, зануление, изоляцию нетоковедущих частей. Для оптимальной защиты средства защиты могут применяться отдельно или совместно друг с другом для оптимальной защиты. Перед выполнением экспериментов необходимо проходить инструктаж по технике безопасности. Перед началом работы на установке необходимо проверять сохранность изоляции [78]. При проведении экспериментов необходимо постоянно наблюдать за ходом эксперимента, установкой, а также следить за показаниями приборов, поддерживать необходимый уровень силы тока. Питание электроприборов лаборатории осуществляется от щита с разделительными трансформаторами, которое необходимо обязательно отключать при окончании работы с установкой.

К коллективным средствам защиты от поражения электрическим током относятся:

- оградительные устройства;
- изолирующие устройства и покрытия;
- устройства защитного заземления и зануления;

- устройства автоматического отключения;
- предохранительные устройства;
- знаки безопасности.

К средствам индивидуальной защиты относятся резиновые перчатки и резиновая обувь.

4.2. Экологическая безопасность.

4.2.1 Анализ воздействия объектов на атмосферу

Так как в процессе проведения экспериментов используется вытяжка, то все вредные вещества попадают в атмосферу.

Кадмий относится к числу самых опасных тяжелых металлов. При попадании в атмосферу абсорбируется молекулами водяного пара и вместе с кислотными дождями попадает в почву, разрушая ее [80].

Загрязнение атмосферы хлором может происходить в тонко и грубодисперсном аэрозольном состояниях. В парообразном состоянии хлор может заражать не только воздушное пространство, но и внутренние объемы сооружений. За счет десорбции хлора с зараженных поверхностей происходит попадание хлора в воздух помещения. В приземном слое воздуха продолжительность химического загрязнения хлором может достигать нескольких дней [81].

4.2.2 Анализ воздействия объектов на гидросферу

Содержание кадмия в подземных водах может возникать в результате естественного выщелачивания руд цветных металлов. Однако, в последнее время основной причиной загрязнения природных вод становится антропогенный фактор. По некоторым данным каждый год в окружающую среду выбрасывается около 5 000 тонн в пересчете на кадмий. По данным Всемирной Организации Здравоохранения содержание кадмия в природных водах составляет меньше 1мкг/л, а в загрязненных районах достигает десятки микрограмм на литр [82].

Заражение гидросферы хлором происходит в результате его осаждения или сорбции паров из воздуха. Особо опасным является заражение непроточных источников воды, так как высокие концентрации хлора могут

сохраняться в течение нескольких месяцев, а в реках и ручьях в течение часа [81].

Повышенная концентрация соединений меди в морской воде может быть вызвана вносимой загрязненной оксидами меди речной воды и сточных вод. Сточные воды ряда производств — металлургического, машиностроительного, химико-фармацевтического и др. — могут содержать до 400–500 мг/л меди, в то время как вода для непрерывного орошения сельскохозяйственных культур должны содержать не более 2 мг/л в пересчете на медь, а для кратковременного орошения малочувствительных культур — не более 5 мг/л [68].

4.2.3 Анализ воздействия объектов на литосферу

Наиболее опасным заражением почвы кадмием является его высокое содержание в сельскохозяйственной почве, так как кадмий может накапливаться в растениях и зерновых культурах, в результате чего попадает таким путем в организм человека [80].

Так как молекулярная масса хлора составляет 71 г/моль, то он находится в нижних слоях атмосферы и способен накапливаться в углублениях почвы, трещинах земной коры и т.д. так образуются зоны с высоким содержанием хлора в почве [81].

Соединения меди, которые содержатся в почве в больших количествах, оказывают негативное влияние на культурные растения. Так например, в Мончегорске в радиусе 100 км от комбината «Североникель» грибы и ягоды не пригодны для пищи из-за высокого содержания меди [83].

4.3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях.

4.3.1 Перечень возможных ЧС на объекте техногенного характера

При проведении исследований по данной теме возможны такие ЧС как: химические аварии и пожары.

Химическая авария происходит в результате нарушения технологических процессов и приводит к выбросам опасных химических веществ в атмосферу в количествах, опасных для жизни и здоровья человека.

Пожары относятся к числу наиболее распространенных чрезвычайных ситуаций техногенного характера. Основные причины пожара: неисправность электрических сетей, проводки и оборудования, нарушение технологического режима и мер пожарной безопасности. Опасными факторами для здоровья человека являются высокая температура и отравление дымом, особенно угарным газом [84].

4.3.2 Разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий

При возникновении химической аварии надеть защитную ватно-марлевую повязку, отключить установку и покинуть помещение лаборатории. Важно сообщить о чрезвычайной ситуации ответственному за лабораторию. При подозрении на отравление необходимо обратиться к врачу, а также исключить физические нагрузки и употреблять большое количество молока и активированного угля [84].

В качестве противопожарной профилактики необходимо выполнять предупредительные мероприятия, направленные на устранение причин возникновения пожара. К ним также относится соблюдение технологического режима, содержание оборудования и электрических сетей в исправном состоянии.

При обнаружении пожара необходимо действовать быстро и использовать все доступные способы тушения пожара (песок, воду и огнетушитель). При неконтролируемом пожаре необходимо вызвать пожарную охрану и покинуть помещение, используя аварийные выходы. При сильном задымлении помещения передвигаться следует быстро, задержав дыхание и закрыв рот и нос влажной плотной тканью [84].

4.3.3 Пожаробезопасность

Источниками пожарной опасности при проведении экспериментов электрохимического окисления кадмия и меди являются электрические приборы: источник тока и термостат.

Основными причинами возникновения пожаров являются [85]: построение зданий без соблюдения СНиПОВ и Правил пожарной безопасности; несоблюдение норм пожарной безопасности работниками лаборатории; неправильное использование электрооборудования; здание не оборудовано необходимым пожарным оборудованием: оборудованные пожарные шкафы, пожарные щиты, а также огнетушители различного типа. Пожарная профилактика осуществляется с помощью мероприятий, которые подразделяются на технические, эксплуатационные, организационные, режимные [86].

Организационными мероприятиями являются правильная эксплуатация оборудования зданий, территории, своевременный инструктаж работников лаборатории.

Техническими мероприятиями являются соблюдение противопожарных норм и правил при проектировании зданий, а также содержание в исправном состоянии оборудования. Необходимо производить строгий контроль над соблюдением правил его эксплуатации и инструкций по противопожарной

безопасности, важно применять автоматические устройства обнаружения, оповещения и тушения пожаров.

В качестве мер пожарной профилактики при проектировании и строительстве зданий и лабораторий повышают их огнестойкость; производят планировку с учетом признаков пожарной опасности; устанавливают противопожарные преграды; обеспечивают безопасные пути эвакуации (не менее двух выходов), соблюдают противопожарные требования к системам отопления и кондиционирования воздуха.

Мероприятия режимного характера регулируют режим и правила работы, выполнение требований техники безопасности.

Эксплуатационными мероприятиями являются своевременные ремонты, осмотр и испытания оборудования.

При раннем обнаружении пожара и его небольшой площади он может быть ликвидирован с помощью первичных средств пожаротушения, чаще всего – огнетушителей. Огнетушители подразделяются на несколько видов по типу огнетушащих средств: порошковые, углекислотные и воздушно-пенные.

Аэрозольные огнетушители применяются для тушения загораний на электроустановках до 380 В. Выпуск огнетушащего состава осуществляется под действием давления сжатого газа. В выходном сопле жидкая фаза заряда превращается в газожидкостную, образует аэрозольную струю и поступает в зону горения. При работе огнетушитель должен находиться в вертикальном положении.

При определении видов и количества первичных средств пожаротушения следует учитывать пожароопасные свойства горючих веществ и материалов, их отношение к огнетушащим средствам, а также площади защищаемых помещений. Также к первичным средствам защиты относятся кошма, пожарные рукава и песок [87].

На рисунке 12 представлен план эвакуации из лаборатории.

ПЛАН ЭВАКУАЦИИ

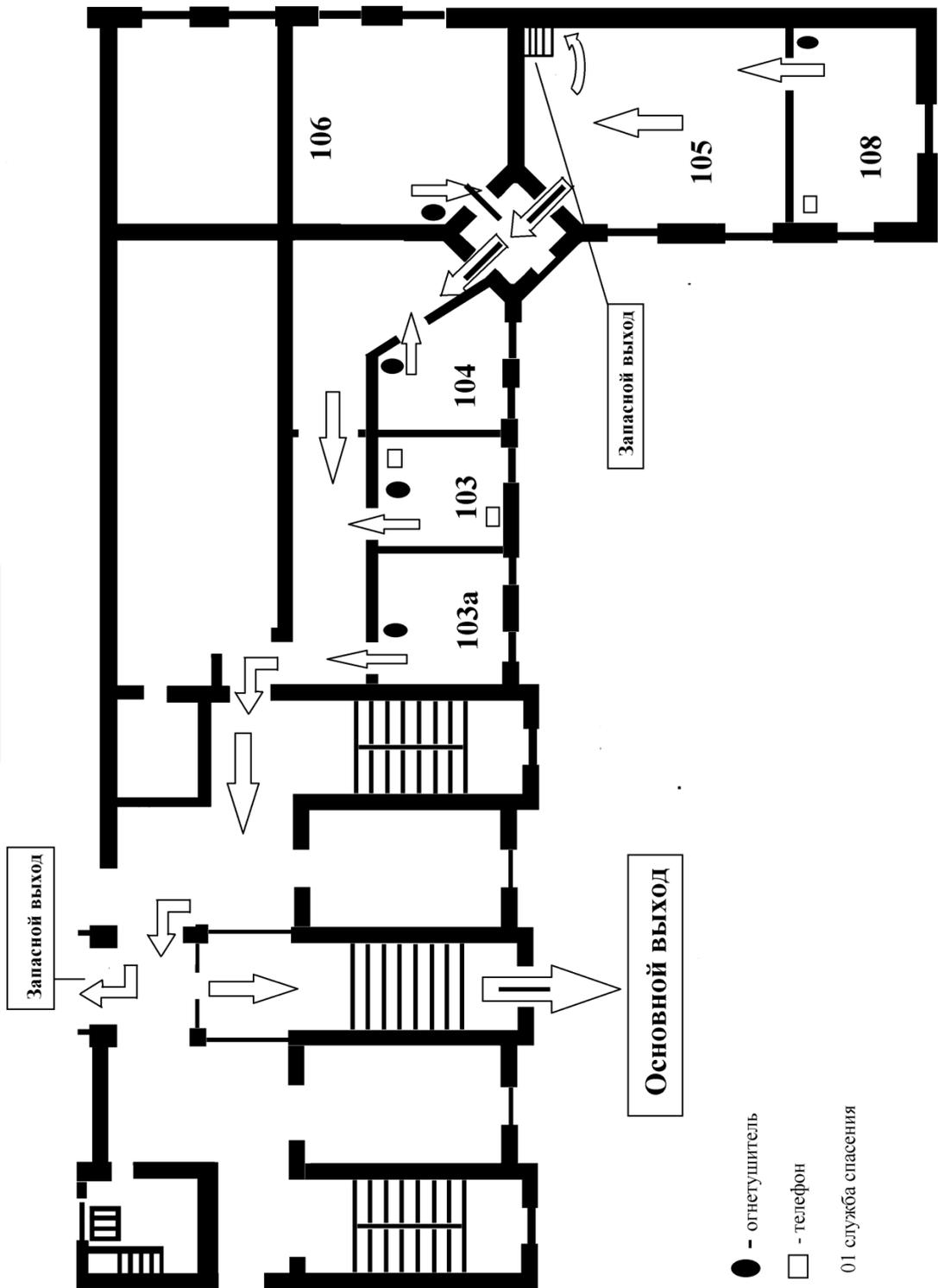


Рисунок 12 – План эвакуации из лаборатории

4.4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.

4.4.1 Характерные для проектируемой рабочей зоны правовые нормы трудового законодательства

При проведении исследований основной опасностью является пожар, так используется электрическое оборудование вблизи воды и металлов. В связи с этим при проектировании рабочей зоны необходимо руководствоваться правовыми нормами, описанными в Федеральном Законе Российской Федерации от 22 июля 2008 г. N 123-ФЗ "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности" [88], в котором описаны правовые основы технического регулирования в области пожарной безопасности, обеспечение пожарной безопасности объектов защиты, классификация пожаров и опасные факторы их возникновения, классификация электрооборудования по пожаровзрывоопасности и пожарной опасности, а также системы пожарной защиты.

4.4.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны

При компоновке рабочей зоны необходимо учитывать все воздействующие факторы на человека. Рабочее место необходимо оборудовать хорошей вентиляцией. Для высокой точности проведения эксперимента необходимо следить за приборами учета, что обеспечивает хорошая освещенность помещения лаборатории. Электрооборудование должно иметь хорошую изоляцию. лаборатория должна быть оснащена всеми средствами пожарной защиты. Верхняя одежда работников лаборатории хранится в закрытом шкафу.

4.4.3 Расчет освещения

При работе в химической лаборатории следует соблюдать определенный режим освещения для точного контроля над процессами и меньшей утомляемости лаборантов. В таблице 44 указаны общие параметры рабочего помещения.

Таблица 44 – Параметры рабочего помещения

Наименование параметра	Обозначение	Значение
Длина	A	6 м
Ширина	B	4 м
Высота	H	4,5 м
Высота рабочей поверхности	$h_{p.п.}$	1 м
Требуемая освещенность	E	500 лк
Коэффициент отражения: стен	R_c	50%
потолка	$R_{п}$	70%
Коэффициент запаса	k	1,5
Коэффициент неравномерности освещения	z	1,1

Выбираем светильники типа ОД с $\lambda = 1,2$.

Принимаем $h_c = 0,5$ м и получаем $h = 4,5 - 0,5 - 1 = 3$ м.

Расстояние между соседними светильниками и от светильника до стены находим по формулам:

$$L = \lambda h = 1,2 \cdot 3 = 3,6 \text{ м};$$

$$L/3 = 3,6/3 = 1,2 \text{ м}.$$

Размещаем светильники в два ряда, в каждом из которых установлено два светильника типа ОД мощностью 40 Вт и длиной 1,23 м, причем разрыв между светильниками в ряду составляет 3,6 м. Так как в каждом светильнике

установлены по две лампы, то общее число ламп в лаборатории составляет $N = 8$.

Индекс помещения найдем по формуле:

$$i = S/h(A + B) = 24/3 \cdot (4 + 6) = 0,8.$$

Коэффициент использования светового потока $\eta = 0,45$.

Световой поток лампы в таком случае равен:

$$\Phi = \frac{E \cdot S \cdot k \cdot z}{N \cdot \eta} = \frac{500 \cdot 24 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{8 \cdot 0,45} = 5500 \text{ лм.}$$

Выбираем ближайшую стандартную лампу – ЛБ 80 Вт со световым потоком 5400 лм и делаем проверку выполнения следующего условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{л.станд.}} - \Phi_{\text{л.расч.}}}{\Phi_{\text{л.станд.}}} \cdot 100\% \leq +20\%$$

Получаем:

$$-10\% \leq -1,85\% \leq +20\%;$$

Электрическая мощность осветительной установки равна:

$$P = 8 \cdot 80 \text{ Вт} = 640 \text{ Вт}$$

На рисунке 7 представлен план размещения светильников с люминесцентными лампами в лаборатории.

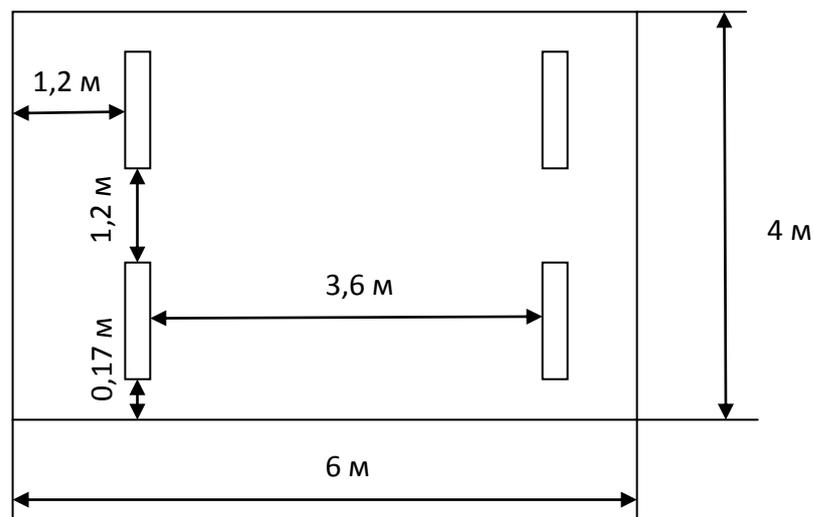


Рисунок 13 – План размещения светильников

Выводы

Был исследован фазовый состав продуктов электрохимического окисления кадмия и меди в растворах хлоридов. Результаты анализов показали, что продукты, полученные в растворах хлорида натрия при концентрациях 3 и 25 % и плотности тока 1 и 2 А/см², содержат одинаковые кристаллические структуры гидроксидов и оксидов меди и кадмия.

Состав материалов, полученных при электрохимическом окислении кадмия и меди при плотности тока 3 А/см² в растворах хлорида натрия, зависит от концентрации. При концентрации 3 % имеет кристаллические структуры гидроксидов кадмия Cd(OH)₂ и γ-Cd(OH)₂ и гидроксида меди Cu(OH)₂, также содержатся оксиды меди Cu₂O и CuO, а оксиды кадмия не были обнаружены. При концентрации 25 % – кроме упомянутых структур, содержит оксид кадмия CdO.

Продукты, полученные в растворах хлорида аммония с концентрацией 3 %, преимущественно содержат γ-Cd(OH)₂ и Cu₂O, в то время как при использовании растворов хлорида аммония с концентрацией 25 % в состав продуктов входит γ-Cd(OH)₂, Cu₂O, а также CuO и Cu(OH)₂.

Результаты анализа БЭТ материалов, полученных электрохимическим окислением кадмия и меди в растворах хлорида натрия концентрацией 3 % показали, что при плотности тока 1 А/см² удельная площадь поверхности составляет 8,228 м²/г, а при плотности тока 3 А/см² – 19,40 м²/г.

Список публикаций

1. Пугачева С.Е., Долинина А.С., Балшманов М.А. Исследование состава продукта электрохимического окисления кадмия и меди в растворе хлорида натрия// Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: Тезисы докладов VI Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых, Уфа, 9-13 октября 2013. – Уфа: Изд-во РИЦБашГУ, 2013 – С. 239.
2. Пугачева С.Е., Долинина А.С. Исследование фазового состава оксидов кадмия и меди методом рентгенофазового анализа// Физикохимия – 2013: Сборник тезисов докладов VIII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН, Москва, 11-13 ноября 2013. – М.: ИФХЭ РАН, 2013 – С. 115-116.
3. Долинина А.С., Усольцева Н.В., Балшманов М.А., Пугачева С.Е., Скобелкина А.В., Ботянова И.В. Закономерности процесса электрохимического окисления на переменном токе металлических меди и кадмия// Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XV международной научно-практической конференции имени профессора Л.П.Кулева студентов и молодых ученых, Томск, 26 – 29 мая 2014. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – Т.1 – С. 41 – 43.
4. А.В.Скобелкина, С.Е.Пугачева, А.С.Долинина Влияние концентрации и плотности тока на скорость электрохимического окисления кадмия// Проблемы геологии и освоения недр: XVIII Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых имени академика М.А.Усова, Томск, 7 – 11 апреля 2014.
5. Долинина (Авхимович) 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.
6. 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.
7. Бикбаева (Скобелкина) А. В. , Пугачева С. Е. , Долинина (Авхимович) А. С. Влияние концентрации и плотности тока на скорость электрохимического окисления кадмия в растворах хлорида натрия // Проблемы геологии и освоения недр: труды XIX Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 70-летию юбилею Победы советского народа над фашистской Германией , Томск, 6-10 Апреля 2015. - Томск: Изд-во ТПУ, 2015 - Т. 2 - С. 283-284.
8. Долинина (Авхимович) А. С. , Скобелкина А. В. , Пугачева С. Е. Дисперсность и пористая структура продуктов электрохимического окисления кадмия и меди на переменном токе // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 25-29 Мая 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - Т. 1 - С. 77-78.

Список использованной литературы

- 1 Кадмий [Электронный ресурс]/ Кадмий. – режим доступа: <http://files.school-collection.edu.ru/dlrstore/5b3a9476-42cb-7ac8-a95d-c8d3273aa3e9/1011823A.htm>, свободный.
- 2 Оксид кадмия [Электронный ресурс] / Кадмий. – Режим доступа <http://ru.wikipedia.org/wiki/> , свободный.
- 3 Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. Изд. 4-е, пер. и доп. – М: Химия, 1974. – 408 с.
- 4 Cadmium metal and cadmium oxide. - Institute for Health and Consumer Protection. Toxicology and Chemical Substance (TCS). European Chemicals Bureau. - Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. – 2008. – 48 p.
- 5 ГОСТ 11120 – 75 Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие правила составления. – М: ИПК Изд-во стандартов, 1988. – 16 с.
- 6 ТУ 6-09-02-480-89 Кадмий оксид (кадмия окись). Технические условия, 1989. – 30 с.
- 7 Evans P., Matsunaga H., Kiguchi M. Large-scale application of nanotechnology for wood protection //Nature Nanotechnology. –Vol.3, №10, 2008 – p. 577.
- 8 Медь и ее свойства [Электронный ресурс]. – Режим доступа: alhimikov.net/cuprum/01.html, свободный.
- 9 Оксид меди (I) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://ru.wikipedia.org/wiki/%CE%EA%F1%E8%E4_%EC%E5%E4%E8\(I\)](http://ru.wikipedia.org/wiki/%CE%EA%F1%E8%E4_%EC%E5%E4%E8(I)), свободный.
- 10 Физико-химические свойства окислов. Справочник/ под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 471 с.

- 11 Оксид меди [Электронный ресурс]/ Свойства. – режим доступа: <http://www.syl.ru/article/97628/oksid-medi-i-ii-iii-svoystva-poluchenie-primenenie>, свободный.
- 12 Lide, D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83rd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2002 – p 4-56.
- 13 Оксид меди (III) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://ru.wikipedia.org/wiki/Оксид_меди\(III\)](http://ru.wikipedia.org/wiki/Оксид_меди(III)), свободный.
- 14 Оксид кадмия [Электронный ресурс]/ Применение. – режим доступа: <http://www.roshim.ru/products/catalog1/cadmium-oxide.html>, свободный.
- 15 М.А.Беленький, А.Ф.Иванов Электроосаждение металлических покрытий. Справочник. – М.: Металлургия, 1985. – 288 с.
- 16 Сайт по химии – кадмий [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://himiku.ucoz.ru/index/kadmij/0-65>, свободный.
- 17 Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Животинский П.Б. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока: учебник для учащихся техникумов. – М.: Высшая школа, 1980. – 423 с.
- 18 Практикум по прикладной электрохимии: учебное пособие для вузов/ Н.Г.Бахчисарайцыян, Ю.В.Борисоглебский, Г.К.Буркат и др.: Под ред.В.Н.Варыпаева, В.Н.Кудрявцева. – 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1990. – 304 с.
- 19 ГОСТ 19487-74 Пигменты и наполнители неорганические. Термины и определения, М: ИПК Изд-во стандартов, 1974 – 38 с.
- 20 Cadmium and cadmium compounds. – International Cadmium Association. - 2011. – 119 p.
- 21 Ю.А.Загоруйко, Н.О.Коваленко, О.А.Федоренко, А.Г.Федоров, П.В.Матейченко Текстурированные пленки CdO, полученные методом фототермического окисления// Письма в журнал технической физики. – 2007. – Т.3, вып.4. – С. 51 – 57.

22 Пат. СССР №120839 «Установка для получения окиси кадмия» [Текст]/Самохвалов И.П.; заявитель и патентообладатель Министерство промышленности средств связи; заявл. 08.08.1947; опубл. 1959.

23 Пат. СССР №1834253 «Способ получения оксида кадмия» [Текст]/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.

24 Пат. РФ № 2071994, МПК: С25В1/00. Способ получения оксида кадмия [Текст]/ Заглубоцкий В.И., Новиков В.Г.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество открытого типа "Люминофор"; заявл. 24.08.1988; опубл. 20.01.1997.

25 Sandip Mondal, Tanmay Chattopadhyay, Sudhanshu Das, Sankar Roy Maulik, Swarup Neogi. CdO and CdS nanoparticles from pyrolytic method: Preparation, characterization and photocatalytic activity// Indian Journal of Chemistry. - Vol. 51A, June 2012. - p. 807-811

26 United States Patent US008568828B2, US 8,568,828 B2. Amorphous tin-cadmium oxide films and the production thereof/ Inventors: Xiaonan Li, Evergreen, CO (US); Timothy A. Gessert, Conifer, CO (US); Assignee: Alliance for Sustainable Energy, LLC, Golden, CO (US). - Oct. 29, 2013. – 13 p.

27 В.Е. Kumara Swamy, Umesh Chandra, B.S.Sherigara, H.Jayadevappa. Synthesis of CdO Nanoparticles and their Modified Carbon Paste Electrode for Determination of Dopamine and Ascorbic acid by using Cyclic Voltammetry Technique// International Journal of electrochemical science. - 5 (2010)10 – 17 p.

28 В.В. Коробочкин, Н.В. Усольцева, Д.А.Горлушко, М.А.Балшманов. Закономерности синтеза нанодисперсных оксидов меди электролизом на переменном токе в растворе щелочи/Известия ТПУ.2010.Т.317.№3. – с. 13-16

29 ГОСТ 16539-79 Реактивы. Меди (II) оксид. Технические условия, М: ИПК Изд-во стандартов, 1.7.1980 – 11 с.

- 30 Красители [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://www.stroitelstvo-new.ru/steklo/krasiteli.shtml>, свободный.
- 31 A.Bello, D.Dodoo-Arhin, K.Makgopa, M.Fabiane1, N.Manyala. Synthesis of Copper Oxide (CuO)// American Journal of Materials. - 2014, 4(2). – p. 64-73
- 32 Воздухоочистка [Электронный ресурс] – режим доступа: http://www.air-cleaning.ru/d_method_rev.php, свободный.
- 33 Липович В.Г. Химия и переработка угля.– М.: Химия, 1988. – 336 с.
- 34 Фиошин М.Я. Электросинтез окислителей и восстановителей 2-е изд., пе-рераб. и доп. – Л.: Химия, 1981. – 212 с
- 35 Цвитекторы [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://the-mostly.ru/misc/zvitecor.html>, свободный.
- 36 Чопра К.,Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы.– М.: Мир, 1986. –435 с.
- 37 Шамагсумова Р. В., Евтюгин Г. А., Ситдииков Р. Р., Стойков И. И. Композиты наночастиц оксида меди (I): получение и применение в вольтамперометрии /VIII всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа «Эма-2012»
- 38 Anjali S.Rajbhoj , Bhaskarrao H.Zaware , S.S.Jadhav1and, M.S.Nimase. Electrochemical synthesis, characterization and antimicrobial screening of copper oxide nanoclusters// Der Pharma Chemica. – 2016. - 8(2). – p.139-144
- 39 Баешов А, Баешова А.К./Электрохимические способы получения неорганических веществ/монография. – 72 с.
- 40 Neha Toprani , Surendra Kushwaha & Taimur Athar. Wet Synthesis of Copper Oxide Nanopowder//International Journal of Green Nanotechnology: Materials Science & Engineering. - Nov 2009. – p.67-75
- 41 Оксид меди (II) [Электронный ресурс] – режим доступа: [http://ru.wikipedia.org/wiki/Оксид_меди\(II\)](http://ru.wikipedia.org/wiki/Оксид_меди(II)), свободный.
- 42 Пат. RU 2116968, C01G3/02, B01J23/72. Способ получения оксида меди [Текст]/ Аникин С.К., Васильев Н.П., Киреев С.Г., Куликов Н.К., Мухин

В.М.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Электростальский химико- механический завод".

43 Пат. RU 2121973, C01G3/02. Способ получения оксида меди [Текст]/ Аникин С.К., Васильев Н.П., Киреев С.Г., Куликов Н.К., Мухин В.М.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Электростальский химико- механический завод".

44 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 [Текст]/ 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".

45 Заявка на изобретение RU 99126127 А, B01J23/89, B01J37/02. Способ получения солей карбоновых кислот и катализаторы, применяемые в таких способах [Текст]/ Эбнер Джерри Р. (US), Франчик Таддеуш С. (US); заявитель Монсанто Компани (US), патентный поверенный Егорова Галина Борисовна.

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

47 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 [Текст]/ 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»).

48 Заявка на изобретение RU 97103346 А, С09С1/00, С09С1/02, С09С1/24. Пигмент и способ его получения [Текст]/ Тимошин В.Н., Селин В.В., Милехин Ю.М., Кривошеев Н.А., Яковлев С.И.; заявитель Федеральный центр двойных технологий «Союз».

49 Заявка на изобретение RU 96121462 А, С09D1/00, С09D5/18. Огнеупорная краска [Текст]/ Ефимов К.М., Липович В.Г.; заявитель Институт эколого-технологических проблем Международной академии информационных процессов и технологий.

50 Описание изобретения к патенту RU 2570455 С2, С09С1/24, С09С1/28, С09С1/40, С09С1/02, С09D5/08. Способ получения противокоррозионного пигмента [Текст]/ Степин С.Н., Сагбиев И.Р., Гатиятуллин А.Х., Сафиуллин М.И.; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственное предприятие «ПигБи» (ООО «НПП «ПигБи»).

51 Описание изобретения к патенту RU 2540749 С2, С03С3/074. Легкоплавкое стекло «2ЛС» [Текст]/ Рачковская Г.Е., Поляков В.Б., Поляков А.В., Семенкова О.С.; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Специальное Конструкторское Техническое Бюро Электроники, Приборостроения и Автоматизации».

52 Никифорова Е.Ю., Килимник А.Б. Закономерности электрохимического поведения металлов при наложении переменного тока// Вестник тамбовского государственного технического университета.– Тамбов:ТГТУ, 2009.– С.604-614

53 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.

54 Бокрис Дж. (ред.). Новые проблемы современной электрохимии Методическое пособие. - Москва, РХТУ, 1962. 463 с

55 Михайловский Ю.Н., Лоповок Г.Г., Струков Н.М. Метод исследования электромеханического растворения металлов под действием переменных токов синусоидальной и прямоугольной формы // Коррозия металлов и сплавов:Сб. - М.: Metallurgizdat, 1963 – С. 243-256.]

56 ГОСТ 859-2001 Медь. Марки. Технические условия, Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 24.05.2001. – 7 с.

57 ГОСТ 1467 – 93 Кадмий. Технические условия, М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 9 с.

58 ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия, М.: ИПК Изд-во стандартов, 1977. – 19 с.

59 ГОСТ 3773-72. Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия. – М.: Стандартиформ. – 2007.

60 Рабинович В.А., Хавин З.Я.Краткий химический справочник.1991–432 с.

61 Ильин А.П. Об избыточной энергии ультрадисперсных порошков, полученных методом электрического взрыва проволоки// Физика и химия обработки металлов – 1994. – №3 – С.94 – 97.

62 ООО «Пермский Завод Химического Синтеза» [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://pzhs.tiu.ru/>, свободный.

63 ООО ПО «Уфакимпроект» [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://www.ukhp.ru/>, свободный.

64 ОАО «Уральский завод химических реактивов» [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://www.upcr.ru/>, свободный.

65 ОАО «Уфалейникель» [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://www.ufaleynickel.ru/>, свободный.

66 Токсичность кадмия [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://www.markmet.ru/tehnika-bezopasnosti-v-metallurgii/toksichnost-kadmiya-i-ego-soedinenii>, свободный.

67 ГН 2.2.5.1313–03. Предельно допустимые концентрации (пдк) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы. Минздрав России, 1998

68 Кадмий [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://toxi.dyndns.org/base/nonorganic/cadmium.htm>, свободный.

69 Хлор [Электронный ресурс] – режим доступа: [http://ekobalans.ru/investigations/xlor-\(cl\)](http://ekobalans.ru/investigations/xlor-(cl)), свободный.

70 Хлор [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/wiki/%d0%93%d0%b8%d0%bf%d0%be%d1%85%d0>, свободный.

71 Оксид меди [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://www.reachem.su/catalog/m/med-oksid/>, свободный.

72 Оксид меди [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://fb.ru/article/38794/oksid-medi>, свободный.

73 Хлорид аммония [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://ortmarkt.ru/poleznaya-informatsiya/vliyanie-khloristogo-ammoniya-na-organizm-cheloveka>, свободный.

74 Аммиак [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://ria.ru/spravka/20150114/1042549411.html>, свободный.

75 ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения)

76 Опасные и вредные производственные факторы [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://www.nwbiot.narod.ru/152.htm>, свободный.

77 СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений

78 ГОСТ 12.4.011–89 ССБТ. Средства защиты работающих

79 ГОСТ 12.1.019 (с изм. №1) ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. Общие требования и номенклатура видов защиты, М.: ИПК Изд-во стандартов, 1979. – 14 с.

80 Тяжелые металлы [Электронный ресурс] – режим доступа: http://www.ipages.ru/index.php?ref_item_id=2646&ref_dl=1, свободный.

81 Экология [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://prom-ecologi.ru/?p=861>, свободный.

82 Кадмий [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://www.water.ru/bz/param/cadmium.shtml>, свободный.

83 Медь [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://toxi.dyndns.org/base/nonorganic/cuprum.htm>, свободный.

84 Техногенные аварии [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://pravmin74.ru/chelyabinskaya-oblast/zashchita-naseleniya/tehnogennye-avarii>, свободный.

85 Причины пожара [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://www.rostpozht.ru/article/178-prichiny-pozhara.html>, свободный

86 Сафонов М.Н. Охрана труда в организации: справочное пособие / М.Н. Сафонов. - Мн.: 1997

87 Тушение пожаров в электроустановках [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://forca.ru/knigi/oborudovanie/tushenie-pozharov-v-elektrostanovkah-18.html>, свободный.

88 Федеральный Закон Российской Федерации от 22 июля 2008 г. N 123-ФЗ "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности"

Приложение А

Раздел (1.1, 1.2, 1.3, 1.4)

(Physico-chemical properties of cadmium oxide, Physico-chemical properties of copper oxide, Production and application of cadmium oxide, Production and application of copper oxide)

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Пугачева Светлана Евгеньевна		

Консультант кафедры ОХХТ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ОХХТ	Горлушко Д.А.	к.х.н., доцент		

Консультант – лингвист кафедры ИЯПР :

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ИЯПР, ИПР	Рыманова И.Е.	Ст. преподаватель		

1.1 Physico-chemical properties of cadmium oxide

The table 45 below shows the basic physico-chemical properties of cadmium oxide [4]

Table 45 – Physico-chemical properties of cadmium oxide

Property	Cadmium oxide
Physical state	Solid (powder)
Crystal structure	Cubic structure with each ion surrounded by six ions of opposite electric charge, octahedrally arranged. Also an amorphous form exists: stable at lower temperatures, forming crystals of the cubic type at red heat
Melting point	Decomposes at 900-1000 °C
Boiling point	CdO is non-fusible but volatilises at high temperature. Sublimation at 1559 °C
Relative density	8.15 g/cm ³ (cubic form); 6.95 g/cm ³ (amorphous)
Water solubility	Quoted as 'insoluble' However measured dissolved cadmium concentrations after 7 days transformation/dissolution test with cadmium oxide powder at loading 1 – 100 mg/l were in the range 0.095 – 0.227 mg/l (at pH +/- 8). Soluble in acids and solutions of ammonium salts.

1.2 Physico-chemical properties of copper oxide

Copper(II) oxide or cupric oxide (CuO) is the higher oxide of copper. It is a black solid with an ionic structure which melts above 1200 °C with some loss of oxygen. It can be formed by heating copper in air: $2 \text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CuO}$

Copper(II) oxide is an irritant. It also can cause damage to the endocrine and central nervous system. Contact to the eyes or skin can cause irritation. Ingesting cupric oxide powder can result in a metallic taste, nausea, vomiting and stomach pain. Inhalation can lead to damage to the lungs and septum.

Copper oxide nanoparticle is a brownish-black powder with 6.3-6.49 g/cm³ density and melting point of 1326 °C. It is soluble in dilute acid, NH₄Cl, (NH₄)₂CO₃, potassium cyanide solution, insoluble in water, and it dissolves slowly in alcohols, ammonia solution. It can be reduced to metallic copper when meets hydrogen or carbon monoxide under high temperature. The particle size of nanometer copper oxide is between 1-100 nm. Compared with the ordinary copper oxide, nano CuO has peculiar physical and chemical properties such as: surface effect, superiority of the quantum size effect, volume effect and macroscopic quantum tunneling effect in magnetic, optical absorption, chemical activity and thermal resistance, catalysis, and the melting point. Nano copper oxide attracts more and more people's attention, and become one of the most extensively used inorganic materials [12].

Copper(I) oxide or cuprous oxide is the inorganic compound with the formula Cu₂O. It is one of the principal oxides of copper. This red-coloured solid is a component of some antifouling paints. The compound can appear either yellow or red, depending on the size of the particles. The solid is diamagnetic. Copper (I) oxide dissolves in concentrated ammonia solution to form the colourless complex [Cu(NH₃)₂]⁺, which is easily oxidized in air to the blue [Cu(NH₃)₄(H₂O)₂]²⁺. It dissolves in hydrochloric acid to give solutions of CuCl₂⁻. Dilute sulfuric acid and nitric acid produce copper (II) sulfate and copper (II) nitrate, respectively. Cu₂O degrades to copper (II) oxide in moist air.

Nano Cu_2O should be sealed in vacuum and stored in cool and dry room and it should not be exposure to air. In addition, the product should be avoided under stress. Cuprous oxide is very unstable, during application or exposure to air, very small percentage of the material might be oxidized to copper (II) oxide, or restore to copper [7].

1.3 Production and application of cadmium oxide

Cadmium and CdO are mainly used in the EU for the production of NiCd batteries. Less than 15% is used for the production of pigments and less than 15% is used in plating, alloys or stabilisers. The EU use pattern of Cd/CdO follows about the same distribution. The collection and recycling of NiCd batteries show increasing trend during the 8 years before 2001 [4].

Cadmium oxide is produced by the reaction of cadmium metal vapour with air. Pure cadmium metal is melted in a cast-iron or steel kettle and pumped to a heated chamber, where it is vaporized. The vapour is conducted to a reactor, and air is blown through, oxidizing the cadmium and carrying the reaction product into a 'baghouse'. Finer or coarser particles are produced, depending on the ratio of air to cadmium vapour. Cadmium oxide can also be obtained by thermal decomposition of cadmium nitrate or carbonate or by oxidation of molten cadmium by an oxidizing agent. Cadmium oxide is generated as either a dust or fume, depending on how it is produced.

The main use of cadmium oxide is in the manufacture of nickel-cadmium batteries. In the first step in the preparation of negative electrodes (paste preparation), cadmium oxide is hydrated to form a paste of cadmium hydroxide. The dried paste is then mixed with graphite, iron oxide and paraffin, milled and finally compacted between rollers.

Cadmium oxide is used as a starting material for PVC heat stabilizers and for other inorganic cadmium compounds. It is also used as a catalyst in oxidation-reduction reactions, dehydrogenation, cleavage, polymerization, the production of saturated alcohols, hydrogenation of unsaturated fatty acids and as a mixed catalyst component to produce methanol from carbon monoxide and water. Further uses are in resistant enamels, metal coatings for plastics, heat-resistant plastics and selenium ruby glass. Cadmium oxide combined with an alkali-metal cyanide is the salt mixture used in baths for cadmium electroplating. High-purity cadmium oxide is used as a

second depolarizer (in addition to silver oxide) in silver-zinc storage batteries. It is temperature resistant and, together with silver, useful in heavy-duty electrical contacts. In veterinary medicine, it has been used as a nematocide, vermicide and ascaricide in swine [20].

Textile industries produce waste water that contains significant amount of non-fixed dyes, mainly azo dyes. Breakdown products of these dyes into the environment can be dangerous due to their toxicity and carcinogenic character. In recent years, heterogeneous photocatalysis has been found a promising destructive technology leading to total mineralization of most of organic pollutants. As photocatalysts different semiconducting materials have attracted considerable attention. The important advantages of these catalysts are low cost, insolubility and reusability. Cadmium oxide and sulphide are important semiconductor materials and have direct band gap of 2.3 eV and 2.42 eV respectively. They are widely used in solar cells, photo transistors and diodes, transparent electrodes, sensors, etc.

However, their use as photocatalysts for degradation of reactive dyes is scanty. To obtain these semiconductors with special morphology and property, many attempts have been reported.

Herein we report the preparation of CdO and CdS nanoparticles via simple thermal treatment of coordination polymers, viz., $[\text{Cd}(\text{DCA})_2(\text{Mim})_2]_n$ and $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{Bim})_2]_n$ (where Bim and Mim are the benzimidazole and 1-methylimidazole respectively). Their usefulness as photocatalysts to degrade C. I. Reactive Yellow 84 (RY 84) (I), a very popular C. I. Reactive Yellow 84 (I) and widely used reactive dye in cotton industry due to its bright shade, ease of application and excellent wet fastness properties has been investigated.

The complexes $[\text{Cd}(\text{DCA})_2(\text{Mim})_2]_n$ and $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{Bim})_2]_n$ were synthesized and characterized by the procedure reported earlier 24. The specific-sized CdO and CdS particles were prepared from those precursors pyrolytically as follows. The pure synthesized $[\text{Cd}(\text{DCA})_2(\text{Mim})_2]_n$ and $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{Bim})_2]_n$

complexes were taken separately in quartz crucible and calcined in air at 650 °C for 2 h and to obtain nano-sized CdO and CdS respectively inside quartz-crucible after oxidation. All the photocatalytic experiments were carried out in a 100 ml capacity borosil glass reactor under similar conditions with exposure of light [25].

A tin-cadmium oxide film having an amorphous structure and a ratio of tin atoms to cadmium atoms of between 1: 1 and 3:1. The tin-cadmium oxide film may have an optical band gap of between 2.7 eV and 3.35 eV. The film may also have a charge carrier concentration of between $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ and $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. The tin-cadmium oxide film may also exhibit a Hall mobility of between $40 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $60 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Also disclosed is a method of producing an amorphous tin-cadmium oxide film as described and devices using same [26]. Another embodiment is a method of producing a tin-cadmium oxide film. The method includes introducing a tin precursor, cadmium precursor and oxygen into a low pressure deposition chamber having a chamber temperature of between 500 °C. and 550 °C. Under these conditions an amorphous tin-cadmium oxide material may be deposited onto a substrate where the tin-cadmium oxide material has a ratio of tin atoms to cadmium atoms of between 1:1 and 3:1. The precursors may be mixed with a carrier gas, including but not limited to nitrogen, before introducing the resulting precursor mixture into the low pressure deposition chamber. Suitable precursors include, but are not limited to tetramethyltin and dimethylcadmium. In certain non-limiting embodiments the precursor mixture may be introduced at a ratio of between 0.5:1 and 5:1 of tetramethyltin to dimethylcadmium. The low pressure, low temperature deposition technique utilized may be a low pressure metalorganic chemical vapor deposition technique. Other suitable techniques may be employed which otherwise meet the described method parameters. The tin-cadmium oxide material may be deposited on a glass substrate, including but not limited to a soda-lime, borosilicate glass, or aluminosilicate substrate [26].

The science of nanomaterials has created great excitement and expectation in the last decade at the nanoscale fundamental properties changes for example a nanoscale wire or circuit component does not necessarily obey ohm's law when we reach nanoscale everything will be change, including gold's color, melting point and chemical properties. CdO an important n-type semiconductor with a direct band gap of 2.5 eV and an indirect band gap of 1.98 eV , has promising applications in catalysts sensors, nonlinear materials, solar cells, and other optoelectronic devices etc. It has been reported that the physical and chemical properties of CdO are relative to its stoichiometry as well as particle shape and size, which, in turn, depend on its preparation methods and preparation conditions. Recently, hollow nanostructures of inorganic materials have attracted great research attention because they exhibit a lower density, higher surface area, and distinct optical property, and in most cases, have improved performances for applications in photonic crystals, fillers, vehicle systems, catalysis, sensing devices. In nanoscience and nanotechnology synthesis forms an essential component. While nanomaterials have been generated by chemical methods have proved to be more effective, as they provide better control as well as enable different sizes shapes and functionalization than compare with the physical methods such as laser ablation, arc-discharge and evaporation chemical synthesis of nanomaterials has been reviewed by a few authors,(20-26) metal oxide nanoparticles can be produced by soft chemical methods, such as co-precipitation, sol-gel and hydrothermal synthesis. Among these methods co-precipitation has chosen in the present work for synthesis of CdO nanoparticles by using CTAB as surfactant.

Cadmium sulphate, Sodium hydroxide, from S.D fine chemicals. Graphite powder, Acetic acid (99.955 %), Ethanol (99.5 %) ,Hydrochloric acid, were from qualigens fine chemicals, CTAB was obtained from sigma, Ascorbic acid and Dopamine were purchased from Fluka. Acetate buffer was prepared by adjusted the pH with 0.2 M CH_3COONa and CH_3COOH solution. 1×10^{-5} M stock solution of

DA was prepared by dissolving in 0.1M perchloric acid solution. 1×10^{-4} M AA stock solution was prepared by dissolving in double distilled water.

Preparation of CdO nanoparticles Ethanol was dried using type 3A molecular sieves before use. NaOH pellets were pulverized into fine powder under a dry nitrogen flow. In a typical experiment first solution prepared using 0.03M CdSO₄, 0.06M CH₃COOH and 40 mg CTAB as surfactant in 1 dm³ of double distilled water. The second solution was prepared by 0.09 M NaOH pellets and 25ml 70 % ethanol in 1 dm³ of double distilled water. Then first solution was added to second solution with continuous stirring. The obtained precipitate was filtered by using Whatmann filter paper (grade-41) and dried at 80 °C in hot air oven about 1 hour. Then dried precipitate was transferred to silica crucible and ignited at 400 °C for about 4 hours. Then obtained powder was washed with ethanol three to four times to remove impurities present in the particles .

Preparation of bare carbon paste electrode. The bare carbon paste electrode was prepared by hand mixing of 70 % graphite powder with 30 % silicon oil in an agate mortar to produce a homogenous carbon paste. The paste was packed into the homemade cavity (3 mm in diameter) and then smoothed on a weighing paper. The electrical contact was provided by a copper wire connected to the paste in the end of the tube.

Preparation of CdO nanoparticles modified carbon paste electrode. The CdO nanoparticles modified carbon paste electrode was prepared by hand mixing of 70 % graphite powder and 10 mg CdO nanoparticle with 30 % silicon oil in an agate mortar to produce a homogenous carbon paste. The paste was packed into the homemade cavity (3 mm in diameter) and then smoothed on a weighing paper. The electrical contact was provided by a copper wire connected to the paste in the end of the tube [27].

1.4 Production and application of copper oxide

In recent years, nanostructured semiconducting materials have stimulated intensive research activities due to their exceptional properties arising from their high surface/volume ratio and nanoscale quantum confinement effects. Copper oxides are useful reference systems for the study of complex cuprates, most of which show high-temperature superconductivity (high-T_c). This phenomenon has been attributed to a Jahn-Teller distortion in a symmetric divalent copper monoxide structure which introduces a strong electron-phonon interaction leading to the superconductivity. Amongst the mono oxides of 3d transition series, cupric oxide (CuO) is unique due to its planar square coordination in a monoclinic structure.

CuO is p-type semiconductor with narrow and indirect energy band-gap of 1.2-1.8 eV; has attracted a lot of research interest due to its unique properties such as high catalytic activity, easy synthesis route, environmentally friendly nature and variable morphologies at the nanoscale. It has found applications in electrochemistry as electrode material for lithium-ion batteries and electrochemical capacitors, solar energy systems, heterogeneous catalysts and selective gas sensors.

Several strategies have been used for production of CuO nanostructures with different morphologies. Structures such nanobelts, nanowires, nanorods, nanotubes, nanoribbon, nanoplatelet dumbbell and nanoparticles. The morphologies of CuO nanostructures have been shown to have effects on the optical, semiconducting, and piezoelectric properties. The different procedures used for the production of CuO nanostructure include sonochemical deposition, high temperature synthesis, chemical vapour deposition, double-jet precipitation, microemulsion synthesis etc.

Microemulsion is a self-assembly technique driven by factors such as surface tension, capillary effects, electric and magnetic forces, and hydrophobic-hydrophilic interactions. It is known to be an effective approach to forming a wide variety of motifs, otherwise impossible under equilibrium conditions.

A stable stock solution of 8.0 mM copper dodecyl sulphate ($\text{Cu}(\text{DS})_2$) was prepared by mixing sodium dodecyl sulphate surfactant (SDS) and copper chloride dihydrate ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) flakes/crystals in a beaker containing 40 ml of deionized water and stirred for about 10 minutes at 50 °C to ensure complete dissolution. The final solution was filtered to separate any filtrate residue. This dark greenish-blue solution serves as source (Cu^{2+}) for synthesis of CuO.

In a typical synthesis, three batches of 40 ml solution each were made in a 80 ml graduated borosilicate glass bottle, closed with a polypropylene cap (to limit evaporation) by adding 1 ml of the $\text{Cu}(\text{DS})_2$ aqueous stock solution into a 37 ml deionized water; leads to the formation of a homogeneous and transparent sky-blue microemulsion without any form of precipitate. Afterwards, 2 ml of variable aliquots (1.5 M, 2.0 M and 2.5 M) of NaOH solution was added to the dispersion under constant magnetic stirring leading to a deep blue solution without precipitation. The mixture was then heated at 80°C under constant magnetic stirring at 200 rpm for 4 hours. The mixture gradually turned into a dark brown-black precipitate which was cooled and later centrifuged at 6000 rpm for 10 minutes to separate the particles from the suspension.

To remove the surfactant phase possibly attached to the surface of the particles, 20 ml ethanol and 20 ml deionised water was added to the precipitate sonicated and centrifuged at 6000 rpm for 10 minutes. The particles were further washed several times with deionised water and dried at 60 °C. Each batch was produced at least 3 times to guarantee the reproducibility of the result. The working electrodes for electrochemical evaluation were prepared by mixing 80 % (wt.) CuO, 10 % (wt.) carbon black (to improve the conductivity), 10 % (wt.) Polyvinylidene (PVDF) and homogenized in an N-methylpyrrolidone (NMP) solvent to form slurry. The slurry was pasted on a Ni foam current collector and then dried for 12 hours in an electric oven at 80.0 °C to ensure complete evaporation of N-methylpyrrolidone (NMP) [31].

The present study describes synthesis of copper oxide nanoclusters by electrochemical reduction method wherein copper metal sheet was used as a sacrificial anode while platinum was used as an inert cathode. The electrolysis was carried out at varied current density for 2 hrs in aqueous solutions using tetrabutyl phosphonium bromide (TBPB) as a capping agent [38].

Nanoclusters received considerable attention due to their unique properties entirely differing from bulk material. The nanomaterials are known for their unique mechanical, chemical, physical, thermal, electrical, optical, magnetic, biological and also specific surface area properties, which in turn define them as nanostructures, nanoelectronics, nanophotonics, nanobiomaterials, nanobioactivators and nanobiolabels. In the last one decade, a large variety of nanomaterials and devices with new capabilities have been generated by employing nanoparticles based on metals, metal oxides, ceramics (both oxide and non-oxide), silicates, organics and polymers.

Electrochemical synthesis in the preparation of copper oxide nanoclusters, electrolysis cell vessel of volume capacity 20-50 ml and two electrode systems consisting of the bulk copper sheet (1 x 1 cm) and the same inert cathode (1 x 1 cm platinum sheet). Both electrodes were immersed in 0.01N aqueous solution of tetrabutyl phosphonium bromide. The tetrabutyl phosphonium bromide serves not only as the supporting electrolyte but also as the stabilizer for nanoparticles to prevent their further growth. During the synthesis, the bulk copper metal is oxidized into copper ion which reduced at inert cathode to form copper oxide nanoparticles most probably at the interfacial region of the cathodic surface and within the electrolytic solution. A controlled current electrolysis was carried out for 2 hrs and current density of 5, 10, 15 and 20 mA/cm². During the course of electrolysis, the solution became light blue to dirty green and dark brown precipitate formed. After two hours electrolysis was stopped. The solution was transformed into bottle and after some time the solid particles were separated

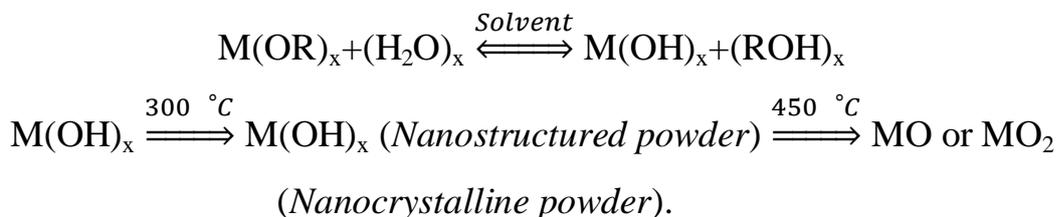
from solution by simple decantation process and washed for 3 to 4 times with water to remove unreacted tetrabutyl phosphonium bromide.

A simple and efficient synthesis of cuprous oxide and cupric oxide nanoparticles was carried out with controlled surface properties via soft chemistry approach.

Metal oxide nanoparticles are a versatile material with many scientific and industrial applications. Copper Oxide is a p-type semiconductor with direct band gap and high absorption properties that make it a promising material for low-cost photovoltaic cells. Copper oxide nanoparticles are used in a wide range of applications such as gas sensors, magnetic storage media, solar energy transformation, semiconductors, and organic catalysis.

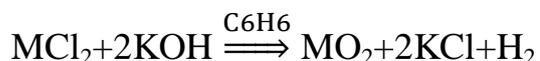
For synthesizing copper oxide nanoparticles, many efficient approaches have been carried out such as sonochemical preparation, alkoxide-based preparation, microwave irradiation, precipitation-pyrolysis, and thermal decomposition.

So far these methods were not able to control the particle properties and give low yield with poor crystallinity. Hydrolysis and polycondensation reactions are used for the preparation of green functional nanoparticles.



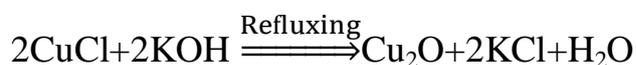
The conversion of the precursor into its respective metal oxides is considered to be topotactic in nature with favorable properties and well characterized by physicochemical techniques.

In nonaqueous sol-gel process, the formation of metal oxide nanoparticles takes place by providing oxygen from alkali hydroxides or by organic constituent present in the precursor as shown below:



The solution was prepared by dissolving the calculated amount of CuCl (3.7 g, 37.52 mmol) and KOH (5.3 g, 94.64 mmol) in 25 mL of distilled water and stirred

for 2 h followed by refluxing for another 6 h. The compound was separated out by filtration and filtrate was washed with distilled water till neutralization is over. The materials were oven dried at 150 °C. On calcination (at 450 °C, 4 h) in the presence of nitrogen atmosphere, black powder was obtained in a quantitative yield and high purity.



The calculated amount of $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (9.7 g, 56.9 mmol) and KOH (8 g, 142.9 mmol) were taken in benzene and hexane mixture and it was stirred for 2 h followed by refluxing for 6 h. The compound was separated out by filtration and filtrate was washed with methanol till the filtrate reaches pH 7, then it was oven dried (150 °C). On calcination (450 °C, 4h) in the presence of nitrogen atmosphere, black powder was obtained according to the calculated yield and with monodispersity [40]

