

На правах рукописи

**Косов Александр Валерьевич**

**ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ ПРИ  
ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ПОЛИВОЛЬФРАМАТНЫХ РАСПЛАВОВ**

Специальность 1.4.6. Электрохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН)

Научный руководитель: **Зайков Юрий Павлович**  
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Шубин Алексей Борисович**, доктор химических наук, ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, заведующий лабораторией металлургических расплавов

**Черкесов Заур Анатольевич**, кандидат химических наук, ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», доцент кафедры неорганической и физической химии

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится «27» марта 2024 г. в 13:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.045.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте ИВТЭ УрО РАН, [https://ihte.ru/?page\\_id=20657](https://ihte.ru/?page_id=20657)

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, с датой подписания, просим высылать по адресу: 620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне. E-mail: [N.P.Kulik@ihte.ru](mailto:N.P.Kulik@ihte.ru)

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Н.П. Кулик

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность и степень разработанности темы

Оксидные вольфрамовые бронзы (ОВБ) – нестехиометрические соединения с общей формулой  $M_xWO_3$  ( $M = Na, K$  в этой работе;  $0 < x < 1$ ). Варьирование содержания щелочного металла в ОВБ позволяет в широких пределах менять их физико-химические характеристики, что обуславливает востребованность ОВБ в качестве катализаторов, инновационных материалов и медицинских препаратов, материалов для изготовления сенсоров, электро- и газохромных устройств.

Одним из наиболее перспективных способов синтеза ОВБ и многослойных гибридных систем на основе ОВБ является электроосаждение из поливольфраматных расплавов. Для этого способа характерны высокая скорость процесса, низкие капитальные и эксплуатационные затраты, возможность влиять на состав и структуру продукта.

В литературе имеются сведения о зависимостях структуры, оптических и электрических свойств ОВБ от содержания щелочного металла, об исследованиях структуры расплавленных вольфрамата и дивольфрамата натрия, смесей  $M_2O-WO_3$  ( $M = Na, K, Li$ ) с соотношением компонентов 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4, о синтезе ОВБ различной структуры электролизом расплавов, содержащих вольфраматы щелочных металлов и триоксид вольфрама. Наибольший вклад в изучение проблемы электрохимического получения ОВБ внесла группа под руководством академика А.Н. Барабошкина, исследовавшая закономерности формирования поли- и монокристаллических осадков ОВБ в гальваностатических условиях, влияние состава расплава, катодной плотности тока и температуры на состав и структуру ОВБ.

Однако механизм формирования ОВБ в поливольфраматных расплавах до сих пор изучен недостаточно. Есть несколько точек зрения на природу частиц, участвующих в катодном процессе, лимитирующие стадии, закономерности образования, роста и растворения ОВБ, которые в большинстве случаев не подкреплены учетом результатов, полученных как электрохимическими, так и структурными методами. Существующие модели ионного состава не могут удовлетворительно описать факты, экспериментально установленные для расплавов, содержащих более 20-30 мол.%  $WO_3$ . Нет моделей, позволяющих анализировать вольтамперограммы и хроноамперограммы в случае фазообразования, осложненного другими электрохимическими или химическими

реакциями, при электролизе расплава без фонового электролита. Отсутствуют систематические данные о взаимодействии поливольфраматного расплава и ОВБ с подложкой, а также влиянии материала катода на состав и морфологию осадков.

В связи с этим являются актуальными направления исследований, выполненных в настоящей работе, которые включают изучение механизмов и кинетики формирования ОВБ на различных подложках, разработку моделей процессов, протекающих в поливольфраматном расплаве и на границе электролит/электрод, синтез гибридных ОВБ-содержащих систем. Эти аспекты важны как для развития фундаментальных представлений об исследуемых системах, так и для эффективного управления процессом электрокристаллизации и получения ОВБ с заданными физико-химическими свойствами.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН “Фундаментальные исследования процессов, протекающих в ионных расплавах при синтезе соединений и получении металлов” (№ гос. рег. АААА-А16-116051110162-3), “Фундаментальные исследования электродных процессов в расплавах солей и электрохимический синтез новых материалов” (№ гос. рег. АААА-А19-119020190046-5 (0395-2019-0003)), “Фундаментальные исследования термодинамики и кинетики процессов в расплавах солей” (№ гос. рег. 122020100205-5), а также в рамках проектов комплексной программы УрО РАН 2015–2017: №15-6-3-21 “Разработка электрохимического метода получения наногибридных систем на основе многослойных структур, включающих различные подложки: Cu, Ni, Mo, W, Pt, C, Si с нанесенными на них оксидами и оксидными вольфрамовыми бронзами различных структур” (№ гос. рег. 115100710038) и №15-9-3-39 “Моделирование нуклеации и начальных стадий роста нанокристаллов металлов при электрокристаллизации” (№ гос. рег. 115100710034).

#### **Цель работы:**

Установление механизма и кинетических закономерностей формирования кристаллов оксидных вольфрамовых бронз кубической и тетрагональной структуры при электролизе поливольфраматных расплавов.

#### **Задачи:**

1. Исследовать ионный состав поливольфраматных расплавов  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ . Разработать модель, позволяющую рассчитать равновесные концентрации поливольфраматных ионов в расплавах, содержащих от 0 до 55 мол.% триоксида вольфрама.

2. Экспериментально исследовать закономерности роста и растворения ОББ-содержащих осадков на индифферентном электроде в расплавах  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$  и  $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4(1:1)\text{--WO}_3$ .

3. Создать математическую модель процессов, происходящих в расплаве, и на границах электролит/индифферентный электрод, электролит/натрий-вольфрамовая бронза.

4. Выполнить компьютерное моделирование роста и растворения осадка, содержащего ОББ кубической структуры. Определить механизм формирования и растворения осадка и рассчитать кинетические параметры скоростьопределяющих стадий.

5. Экспериментально изучить закономерности формирования гибридных систем, содержащих ОББ тетрагональной структуры, на медной и никелевой подложках при электролизе расплава  $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4(1:1)\text{--WO}_3$ . Измерить катализную активность гибридной системы  $\text{Cu/Cu}_2\text{O/OBB}$ .

6. Определить механизм и оптимальные параметры текстурирования кремниевых пластин для солнечных батарей в расплаве  $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4(1:1)\text{--WO}_3$ .

### **Научная новизна**

1. Предложена модель ионного состава поливольфраматных расплавов, учитывающая существование вольфрамсодержащих анионов  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{W}_3\text{O}_{10}^{2-}$ ,  $\text{W}_4\text{O}_{13}^{2-}$  и катионов  $\text{WO}_2^{2+}$ . Найдены равновесные концентрации этих ионов, ионов  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{Na}^+$  в расплавах  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$  с мольной долей  $\text{WO}_3$  до 0.55 при 983–1073 К с учетом изменения плотности расплавов. Рассчитаны зависимости равновесного содержания щелочного металла в ОББ от мольной доли  $\text{WO}_3$  в расплаве.

2. Впервые разработаны математические модели для расчета зависимостей тока от перенапряжения или времени при росте и растворении осадка, состоящего из  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  и металлического вольфрама или двух ОББ различного состава. Предложена модель для описания растворения кристалла  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  с неоднородным распределением натрия.

3. Установлен механизм роста и растворения кристаллов натрий-вольфрамовой бронзы в процессе электролиза расплава  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ . Рассчитаны константы скоростей реакций, вносящих вклад в формирование и растворение ОББ, поверхностные концентрации, профили концентраций и эффективные коэффициенты диффузии низших восстановленных форм, плотность зародышей на

электроде и зависимости размеров кристаллов  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  от времени.

4. Предложен экспериментальный способ анализа циклических вольтамперограмм и механизма формирования ОББ на взаимодействующих подложках. Изучена катализная активность гибридной системы  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ОББ}$ , впервые полученной электролизом расплава  $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4(1:1)\text{--WO}_3$ .

5. Впервые предложен метод текстурирования поверхности кремниевых пластин в расплаве  $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4(1:1)\text{--WO}_3$ . Определен механизм взаимодействия подложки с расплавом и ОББ. Исследовано влияние условий катодной обработки (потенциала, времени электролиза, состава расплава и температуры) на текстуру и плотность фототока кремниевых образцов.

#### **Теоретическая значимость работы**

Разработаны новые модели, описывающие ионные равновесия в широком диапазоне составов поливольфраматного расплава и процессы в электролите и на поверхности индифферентного электрода, которые приводят к формированию одно- или двухфазного электродного осадка в потенциостатических и потенциодинамических условиях.

Получены новые данные о равновесиях и взаимодействиях в ионных расплавах, механизмах и кинетических закономерностях гетерогенного фазообразования, осложненного протеканием других электрохимических и химических процессов, механизмах взаимодействия поливольфраматных расплавов и ОББ с различными подложками.

#### **Практическая значимость работы**

Предложен подход, позволяющий рассчитать равновесный состав натрий-вольфраматных бронз кубической структуры.

Разработаны модели для анализа экспериментальных хроноамперограмм и вольтамперограмм, пригодные для установления механизма и расчета кинетических параметров. Предложенные модели перспективны для определения оптимальных условий синтеза ОББ кубической структуры заданного состава.

Выявлены условия электрохимического синтеза гибридных систем, содержащих ОББ тетрагональной структуры, на никелевой и медной подложках в расплаве  $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ .

Определены параметры текстурирования кремниевых пластин в поливольфраматном расплаве, позволяющие повысить их фотоэлектрические характеристики.

## Методология и методы исследования

Работа включает эксперименты по изучению ионных равновесий в поливольфраматных расплавах, определению закономерностей осаждения ОББ на индифферентных и взаимодействующих подложках, синтезу гибридных ОББ-содержащих структур. Для исследований, выполненных в расплаве  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ , созданы математические и компьютерные модели.

При проведении электрохимических измерений использовали методы циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и ЭДС. Для аттестации образцов применяли методы сканирующей электронной микроскопии, сопряженной с микрорентгеноспектральным анализом, атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа, эллипсометрии. Для контроля состава исходных реагентов и кремниевых пластин использовали атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой. Плотность расплавов измеряли методом гидростатического взвешивания. При изучении каталазной активности образцов использовали метод йодометрического титрования.

## Положения, выносимые на защиту

1. Модель ионного состава расплава  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$  с мольной долей  $\text{WO}_3$  от 0 до 0.55 и результаты расчета равновесных концентраций ионов и равновесного состава ОББ.

2. Математические модели для расчета токового отклика при росте и растворении осадков, содержащих ОББ кубической структуры, учитывающие массоперенос в пределах диффузионного слоя к поверхности электрода и к зародышам, наиболее вероятные химические и электрохимические реакции, протекающие в расплаве, на поверхности электрода и новых фаз, омическое падение потенциала.

3. Результаты компьютерного моделирования, позволяющие определить механизм роста и растворения кристаллов  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ , кинетические параметры процесса.

4. Результаты экспериментального исследования закономерностей формирования ОББ кубической и тетрагональной структуры, гибридных ОББ-содержащих систем.

5. Механизм и условия текстурирования кремниевых пластин в расплаве  $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4(1:1)\text{--WO}_3$ .

### **Личный вклад автора**

Планирование и постановка электрохимических экспериментов, разработка математических моделей, разработка программных кодов с возможностью фитинга параметров моделей по экспериментальным данным и реализация компьютерного моделирования, анализ экспериментальных данных и результатов расчета, выводы и оформление результатов выполнены лично автором. Постановка задач осуществлялась автором совместно с научным руководителем д.х.н. Ю.П. Зайковым. Исследования морфологии и структуры образцов выполнены в ЦКП “Состав вещества” (ИВТЭ УрО РАН), измерение плотности расплавов – к.х.н. А.О. Худорожковой, DFT-расчеты – А.С. Воробьевым, измерение плотности фототока – А.М. Леоновой и Н.М. Леоновой (УрФУ), измерение каталазной активности – Ю.В. Микушиной (ИОС Уро РАН).

**Достоверность результатов** обеспечивается применением современного сертифицированного оборудования и программного обеспечения, аттестованных методик измерений и расчетов, использованием математико-статистических методов для определения погрешностей данных.

### **Апробация работы**

Основные результаты и положения исследований были представлены на российских и международных конференциях: “Приоритетные направления развития науки, технологий и техники” (Рим, Италия, 2015, 2016, 2017, 2018); XXVI Российской молодёжной научной конференции “Проблемы теоретической и экспериментальной химии” (Екатеринбург, 2016); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) (Екатеринбург, 2017); конференции “Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов” памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова (Москва, 2017); XVIII Российской конференции по физической химии расплавленных и твердых электролитов (Нальчик, 2020); Международной научно-технической конференции молодых учёных “Инновационные материалы и технологии – 2021” (Минск, Беларусь, 2021).

### **Публикации**

По результатам исследований опубликовано 9 статей в российских и международных журналах из списка ВАК и 11 тезисов докладов в материалах

российских и международных конференций, получено 3 патента РФ.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованных источников. Диссертация изложена на 145 страницах, содержит 57 рисунков, 12 таблиц; в списке использованных источников 168 публикаций отечественных и зарубежных авторов.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, указаны научная новизна и значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту, дана оценка достоверности результатов, приведены сведения о личном вкладе автора, апробации работы и структуре диссертации.

**В первой главе** детально описаны литературные данные, касающиеся структуры и свойств ОББ, строения поливольфраматных расплавов, влияния условий электролиза на состав катодных продуктов и закономерности их формирования. В частности, рассмотрены и обсуждены:

- основные экспериментальные результаты, полученные в расплавах  $M_2WO_4-WO_3$  и  $Na_2WO_4-K_2WO_4-WO_3$ ;

- предложенные отечественными и зарубежными исследователями общие схемы катодного процесса в расплаве  $Na_2WO_4-WO_3$ , отличающиеся в том числе природой участвующих частиц ( $WO_3$ ,  $(WO_3)_4$ ,  $(WO_3)_{18}$ ,  $(WO_3)_4^-$ ,  $WO_2^+$ ,  $W^{6+}$ ,  $WO_n^{(2n-5)-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $W_2O_7^{2-}$ ,  $W_3O_{10}^{2-}$ ,  $W_4O_{13}^{2-}$ );

- модели, рассматривающие равновесия между ионами  $WO_4^{2-}$ ,  $W_2O_7^{2-}$  и  $O^{2-}$ , используемые для оценки соотношений  $WO_4^{2-}/W_2O_7^{2-}$  в расплавах  $Na_2WO_4-WO_3$ , содержащих менее 40 мол.%  $WO_3$ , путем анализа ЭДС концентрационных ячеек;

- результаты высокотемпературных исследований микроструктуры расплавов  $M_2O-WO_3$ , подтверждающие наличие ионов  $WO_4^{2-}$ ,  $W_2O_7^{2-}$ ,  $W_3O_{10}^{2-}$ ,  $W_4O_{13}^{2-}$  при мольных отношениях  $M_2O:WO_3$  равных 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4 соответственно.

Отмечено отсутствие теоретических подходов, позволяющих прогнозировать состав ОББ, полученных электролизом расплавов, а также данных о систематическом изучении влияния материала катода на состав и морфологию ОББ-содержащих осадков. На основании анализа литературных источников

выбраны объекты и задачи исследований.

В методической части приведены схемы электрохимических ячеек, описаны методики подготовки и проведения стационарных и нестационарных электрохимических измерений, исследований морфологии и структуры осадков, определения каталазной активности.

**Вторая глава** посвящена изучению ионного состава и ионных равновесий в расплавах  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}\text{WO}_3$  с мольной долей триоксида вольфрама ( $\nu$ ) от 0 до 0.55.

Предварительная проверка кислородной функции Pt электрода, выполненная посредством измерения разности потенциалов ( $\Delta E$ ) между двумя полупогруженными в расплав  $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}0.2\text{WO}_3$  платиновыми электродами при ступенчатом изменении объемной доли воздуха над одним из них, подтвердила, что потенциал Pt электрода действительно определяется реакцией  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{O}^{2-}$ . В таком случае ЭДС концентрационной ячейки



связана с соотношением концентраций оксид-ионов в расплавах с различным содержанием  $\text{WO}_3$ :

$$\Delta E = \frac{kT}{2e} \ln \frac{[\text{O}^{2-}]_{\text{melt1}}}{[\text{O}^{2-}]_{\text{melt2}}}, \quad \Delta E(\nu) = \frac{kT}{2e} \ln \frac{g(\nu)V_{\text{m}(\nu=0.2)}}{g_{\nu=0.2}V_{\text{m}}(\nu)} \quad (2)$$

где  $k$  (Дж  $\text{K}^{-1}$ ) – постоянная Больцмана,  $T$  (К) – температура,  $e$  (Кл) – элементарный электрический заряд,  $g$  (моль) – количество молей оксид-ионов в расплаве,  $V_{\text{m}}$  ( $\text{cm}^3 \text{ моль}^{-1}$ ) – мольный объем расплава.

Количественная интерпретация экспериментальных зависимостей  $\Delta E(\nu)$ , позволяющая определить равновесные концентрации вольфрамсодержащих ионов и  $\text{O}^{2-}$ , возможна при известных зависимостях  $V_{\text{m}}(\nu)$  и предполагаемых межйонных равновесиях в расплаве.

Для расчета  $V_{\text{m}}(\nu)$  были использованы экспериментальные зависимости плотности расплавов  $(1-\nu)\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}\nu\text{WO}_3$ , аппроксимированные полиномами

$$\rho(\nu) = -5.4406 \nu^3 + 4.0947 \nu^2 + 0.4392 \nu + 3.8182, \quad T = 983 \text{ К}, \quad (3)$$

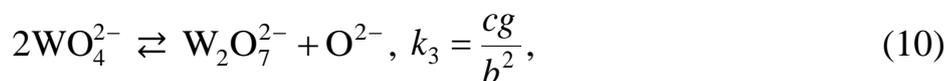
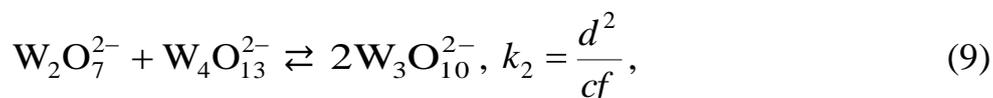
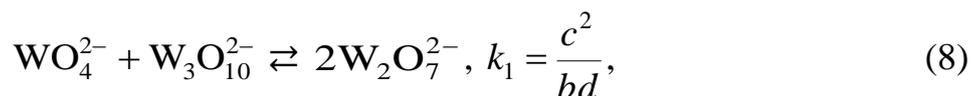
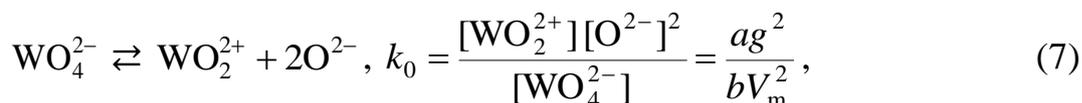
$$\rho(\nu) = -3.8131 \nu^3 + 3.3646 \nu^2 + 0.3974 \nu + 3.7866, \quad T = 1023 \text{ К}, \quad (4)$$

$$\rho(\nu) = -3.7622 \nu^3 + 3.513 \nu^2 + 0.2277 \nu + 3.7489, \quad T = 1073 \text{ К}. \quad (5)$$

При записи реакций в модели ионных равновесий, помимо литературных данных, учитывали результаты DFT-расчетов, которые свидетельствуют об

устойчивости вольфрамсодержащих анионов  $[\text{W}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$  и катионов  $[\text{W}_n\text{O}_{3n-1}]^{2+}$ , снижении их стабильности с увеличением количества атомов W и O.

В основу модели были положены реакции, описывающие плавление 1 моля исходной смеси и обратимые процессы в электролите в состоянии динамического равновесия:



где  $k_0, k_1, k_2$ , и  $k_3$  – константы равновесия. Коэффициенты  $a, b, c, d, f$  и  $g$  равны числу молей соответствующего иона. С учетом баланса по атомам вольфрама и баланса заряда для реакции (6) была получена система нелинейных уравнений

$$\begin{cases} a + b + 2c + 3d + 4f = 1 \\ b + c + d + f + g - a = 1 - \nu \\ \log a + 2\log g - \log b = \log k_0 + 2\log V_m \\ 2\log c - \log b - \log d = \log k_1 \\ 2\log d - \log c - \log f = \log k_2 \\ \log c + \log g - 2\log b = \log k_3 \end{cases} \quad (11)$$

Результаты аппроксимации зависимостей  $\Delta E(\nu)$  по алгоритму Левенберга-Марквардта с использованием (2) и (11) приведены на рисунке 1 и в таблице 1.

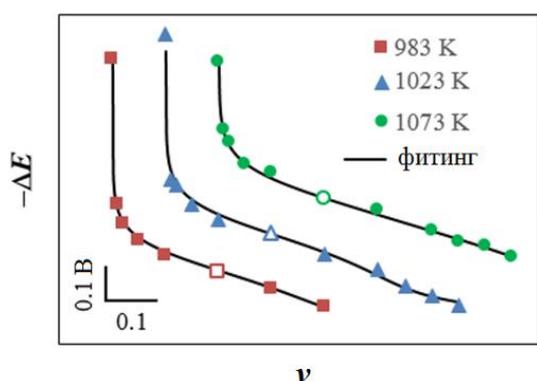
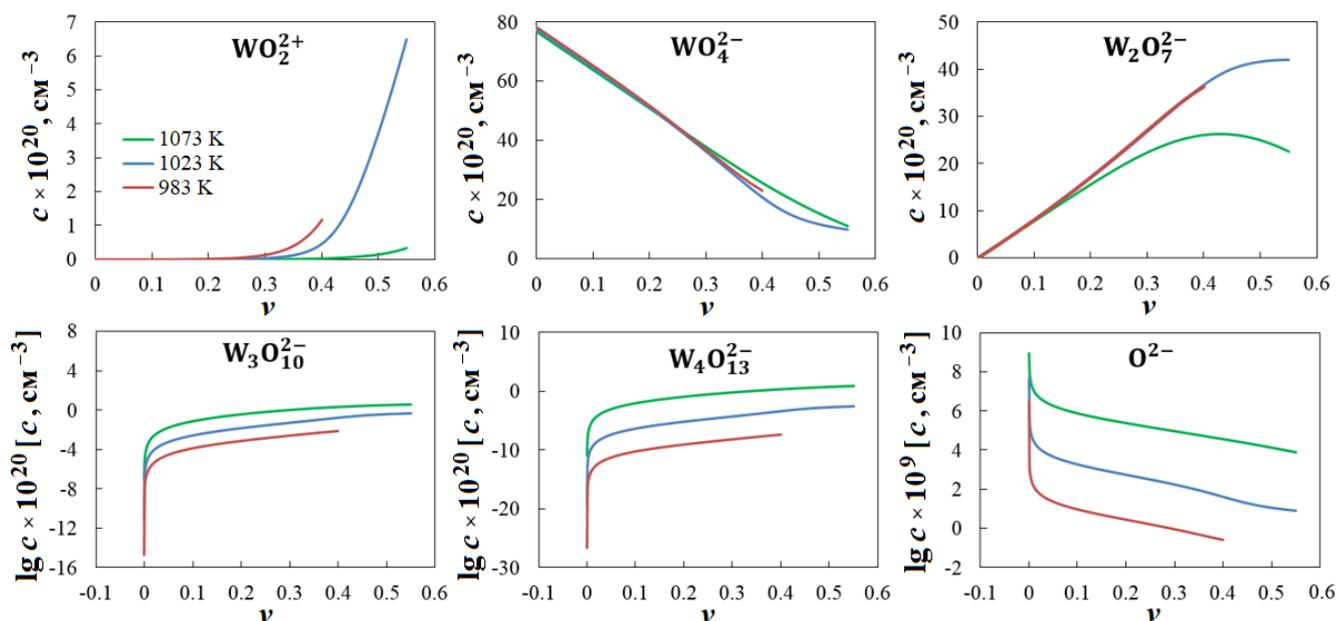


Рисунок 1 – Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) зависимости ЭДС ячейки (1) от мольной доли  $\text{WO}_3$  в расплаве  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ . Кривые сдвинуты друг относительно друга. Точки, отвечающие стандартному расплаву  $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-}0.2\text{WO}_3$  ( $\Delta E(\nu = 0.2) = 0$ ), обозначены пустыми символами.

Таблица 1 – Константы равновесия реакций (7)–(10)

$T, K$	$k_0$	$k_1$	$k_2$	$k_3$
983	$9.82 \times 10^{-33}$	$8.40 \times 10^3$	$3.05 \times 10^1$	$1.77 \times 10^{-13}$
1023	$1.09 \times 10^{-28}$	$4.32 \times 10^2$	$1.65 \times 10^0$	$3.45 \times 10^{-11}$
1073	$4.64 \times 10^{-24}$	$1.44 \times 10^1$	$5.82 \times 10^{-2}$	$1.44 \times 10^{-8}$

Анализ рассчитанных зависимостей концентраций ионов от мольной доли  $WO_3$  (рисунок 2, таблица 2) свидетельствует о более сложном характере изменения ионного состава, чем предполагалось ранее. В расплавленном  $Na_2WO_4$  преобладают ионы  $Na^+$  и  $WO_4^{2-}$ , доля остальных ионов ниже 0.01%. Добавление малых количеств  $WO_3$  вызывает резкое снижение концентрации  $O^{2-}$ , незначительное уменьшение концентрации  $WO_4^{2-}$  и резкое увеличение концентраций остальных вольфрамсодержащих ионов. Установлено, что  $W_2O_7^{2-}$  не доминирует среди прочих вольфрамсодержащих ионов даже в расплаве  $0.5Na_2WO_4-0.5WO_3$ , причем его основными конкурентами являются  $WO_4^{2-}$  и  $WO_2^{2+}$  при 1023 К или  $WO_4^{2-}$ ,  $W_4O_{13}^{2-}$  и  $W_3O_{10}^{2-}$  при 1073 К.

Рисунок 2 – Зависимости концентраций ионов от мольной доли триоксида вольфрама в расплавах  $Na_2WO_4-WO_3$  при 983, 1023 и 1073 К.

Данные таблицы 2 позволяют прогнозировать изменение равновесного состава ОВБ при изменении мольной доли  $WO_3$ . Рассчитанные зависимости  $x(\nu)$  (рисунок 3) хорошо согласуются с литературными данными для натрий-вольфрамовых бронз, полученных в гальваностатических условиях. Расхождение объясняется

неравновесными условиями синтеза ОВБ и существенно снижается при понижении плотности тока до  $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , что подтверждает адекватность предложенной модели.

Таблица 2 – Результаты расчета концентраций ионов в расплавах  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$

Мольная доля $\text{WO}_3$ ( $\nu$ )	Концентрация ( $\text{cm}^{-3}$ )						
	$\text{WO}_2^{2+}$	$\text{WO}_4^{2-}$	$\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{W}_3\text{O}_{10}^{2-}$	$\text{W}_4\text{O}_{13}^{2-}$	$\text{O}^{2-}$	$\text{Na}^+$
983 К							
0	$2.57 \times 10^6$	$7.82 \times 10^{21}$	$3.29 \times 10^{15}$	$1.65 \times 10^5$	$2.71 \times 10^{-7}$	$3.29 \times 10^{15}$	$1.56 \times 10^{22}$
0.1	$2.72 \times 10^{17}$	$6.52 \times 10^{21}$	$8.15 \times 10^{20}$	$1.21 \times 10^{16}$	$5.90 \times 10^9$	$9.25 \times 10^9$	$1.47 \times 10^{22}$
0.2	$2.42 \times 10^{18}$	$5.17 \times 10^{21}$	$1.72 \times 10^{21}$	$6.77 \times 10^{16}$	$8.77 \times 10^{10}$	$2.76 \times 10^9$	$1.38 \times 10^{22}$
0.3	$1.64 \times 10^{19}$	$3.70 \times 10^{21}$	$2.70 \times 10^{21}$	$2.35 \times 10^{17}$	$6.71 \times 10^{11}$	$8.96 \times 10^8$	$1.28 \times 10^{22}$
0.4	$1.22 \times 10^{20}$	$2.30 \times 10^{21}$	$3.62 \times 10^{21}$	$6.79 \times 10^{17}$	$4.17 \times 10^{12}$	$2.59 \times 10^8$	$1.16 \times 10^{22}$
1023 К							
0	$1.47 \times 10^8$	$7.76 \times 10^{21}$	$4.55 \times 10^{16}$	$6.19 \times 10^8$	$5.11 \times 10^0$	$4.55 \times 10^{16}$	$1.55 \times 10^{22}$
0.1	$8.02 \times 10^{16}$	$6.46 \times 10^{21}$	$8.06 \times 10^{20}$	$2.33 \times 10^{17}$	$4.10 \times 10^{13}$	$1.78 \times 10^{12}$	$1.45 \times 10^{22}$
0.2	$7.19 \times 10^{17}$	$5.10 \times 10^{21}$	$1.69 \times 10^{21}$	$1.30 \times 10^{18}$	$6.10 \times 10^{14}$	$5.29 \times 10^{11}$	$1.36 \times 10^{22}$
0.3	$5.04 \times 10^{18}$	$3.61 \times 10^{21}$	$2.67 \times 10^{21}$	$4.59 \times 10^{18}$	$4.78 \times 10^{15}$	$1.68 \times 10^{11}$	$1.26 \times 10^{22}$
0.4	$5.06 \times 10^{19}$	$2.06 \times 10^{21}$	$3.66 \times 10^{21}$	$1.51 \times 10^{19}$	$3.76 \times 10^{16}$	$4.01 \times 10^{10}$	$1.14 \times 10^{22}$
0.5	$3.73 \times 10^{20}$	$1.16 \times 10^{21}$	$4.17 \times 10^{21}$	$3.48 \times 10^{19}$	$1.77 \times 10^{17}$	$1.1 \times 10^{10}$	$9.96 \times 10^{21}$
1073 К							
0	$1.52 \times 10^{10}$	$7.68 \times 10^{21}$	$9.21 \times 10^{17}$	$7.68 \times 10^{12}$	$1.10 \times 10^9$	$9.21 \times 10^{17}$	$1.54 \times 10^{22}$
0.1	$1.90 \times 10^{16}$	$6.37 \times 10^{21}$	$7.80 \times 10^{20}$	$6.62 \times 10^{18}$	$9.65 \times 10^{17}$	$7.51 \times 10^{14}$	$1.43 \times 10^{22}$
0.2	$1.53 \times 10^{17}$	$5.07 \times 10^{21}$	$1.57 \times 10^{21}$	$3.36 \times 10^{19}$	$1.24 \times 10^{19}$	$2.36 \times 10^{14}$	$1.34 \times 10^{22}$
0.3	$7.77 \times 10^{17}$	$3.76 \times 10^{21}$	$2.25 \times 10^{21}$	$9.38 \times 10^{19}$	$6.72 \times 10^{19}$	$9.02 \times 10^{13}$	$1.23 \times 10^{22}$
0.4	$3.46 \times 10^{18}$	$2.53 \times 10^{21}$	$2.63 \times 10^{21}$	$1.90 \times 10^{20}$	$2.35 \times 10^{20}$	$3.51 \times 10^{13}$	$1.12 \times 10^{22}$
0.5	$1.51 \times 10^{19}$	$1.50 \times 10^{21}$	$2.52 \times 10^{21}$	$2.92 \times 10^{20}$	$5.84 \times 10^{20}$	$1.30 \times 10^{13}$	$9.77 \times 10^{21}$

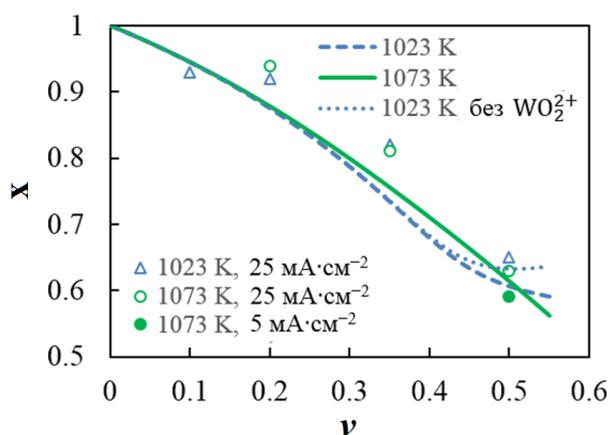


Рисунок 3 – Зависимости равновесного содержания натрия ( $x$ ) в  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  от мольной доли  $\text{WO}_3$  ( $\nu$ ) в расплаве  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$  при 1023 и 1073 К. Точки – литературные данные (Барaboшкин А.Н. и др. Изучение состава и структуры катодных осадков при электролизе расплавленных смесей  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$  // Тр. Ин-та электрохим. УНЦ АН СССР. 1973. № 19. С. 44–48).

В третьей главе представлены результаты изучения механизма формирования и растворения катодного осадка, содержащего ОВБ кубической структуры, и кинетики процессов, протекающих в электролите, на границах электролит/электрод (Pt(111) фольга) и электролит/новая фаза в ходе электролиза расплавов  $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}0.2\text{WO}_3$  и  $0.9\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}0.1\text{WO}_3$  при 973 и 1023 К.

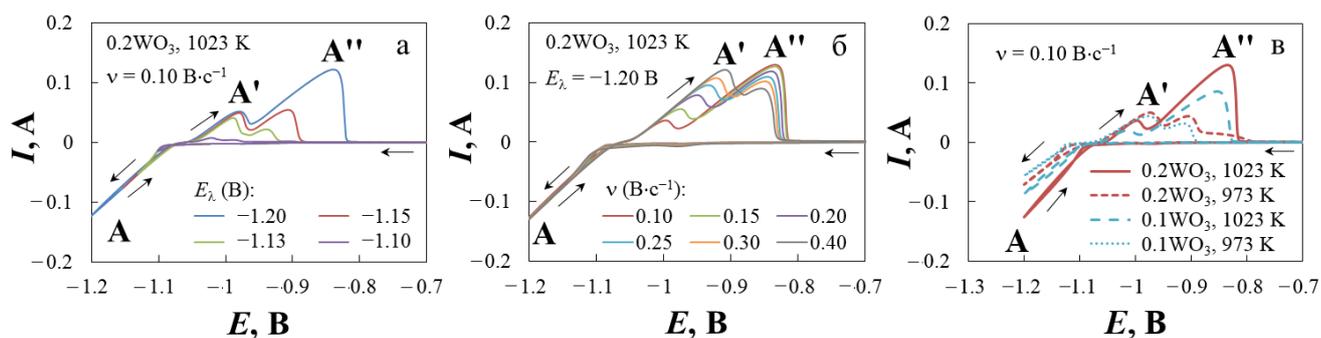


Рисунок 4 – Влияние потенциала реверса  $E_{\lambda}$  (а) и скорости развертки  $\nu$  (б) на ЦВА в расплаве  $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}0.2\text{WO}_3$  при 1023 К. Влияние температуры и состава расплава (в). Рабочий электрод и электрод сравнения (ЭС) – Pt (111) фольга.

Экспериментальные исследования выявили ряд нетипичных признаков, включая сохранение нуклеационной петли в широком диапазоне потенциалов реверса и сложное поведение анодных пиков (рисунок 4), поведение  $I(t)$  (рисунок 5), изменение фазового состава осадка. Данные СЭМ-МРСА и РФА показали, что формирование ОВБ начинается при  $E \leq -1.05$  В, увеличение времени электролиза и  $|E|$  приводит как к увеличению размеров и количества кристаллов ОВБ, так и к заметному росту доли металлического вольфрама в осадке (рисунок 6).

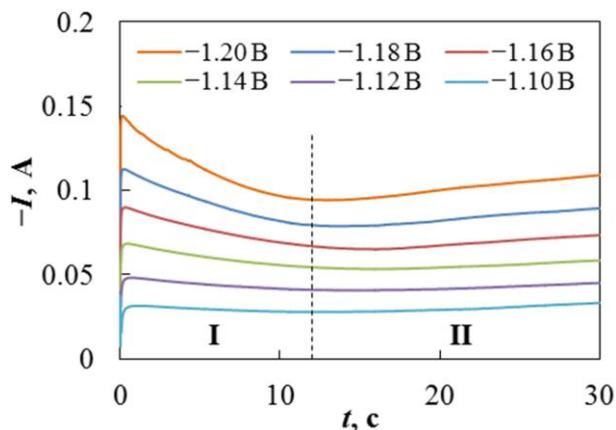


Рисунок 5 – Зависимости катодного тока от времени. Область I – ОВБ, область II – W+ОВБ. Рисунки 5 и 6: расплав  $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}0.2\text{WO}_3$ ,  $T = 1023$  К.

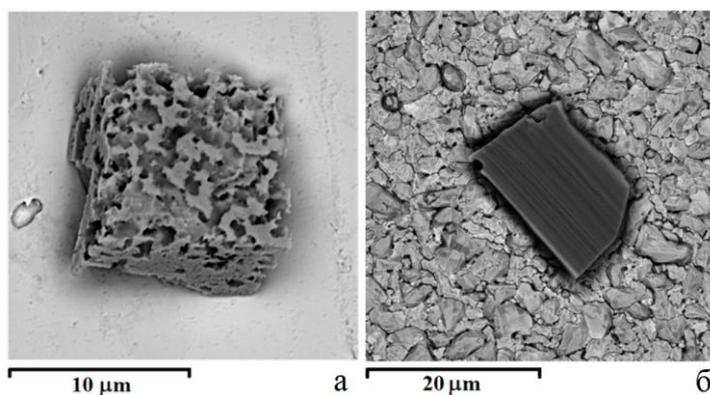
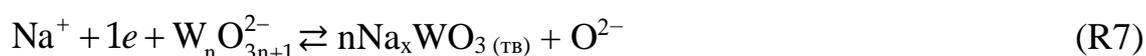


Рисунок 6 – СЭМ изображения кристалла ОВБ (а) и подложки с осадком (б). Условия осаждения:  $E = -1.05$  В,  $t = 5$  с (а),  $E = -1.20$  В,  $t = 60$  с (б), По данным РФА:  $\text{NaWO}_3$  (а), W, Pt,  $\text{Na}_{0.74}\text{WO}_3$  (б).

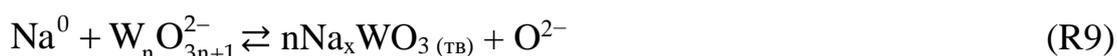
Выявленные особенности свидетельствуют о нетривиальном механизме процесса, интерпретация которого не может быть осуществлена в рамках общепринятых моделей. Поэтому для анализа ЦВА и хроноамперограмм была разработана модель, учитывающая наиболее вероятные взаимодействия в расплаве, электрохимические и химические процессы на поверхности Pt, ОВБ и W:



на W,

на ОББ,  
x=1/(n+1),

x=1/n,



на Pt,

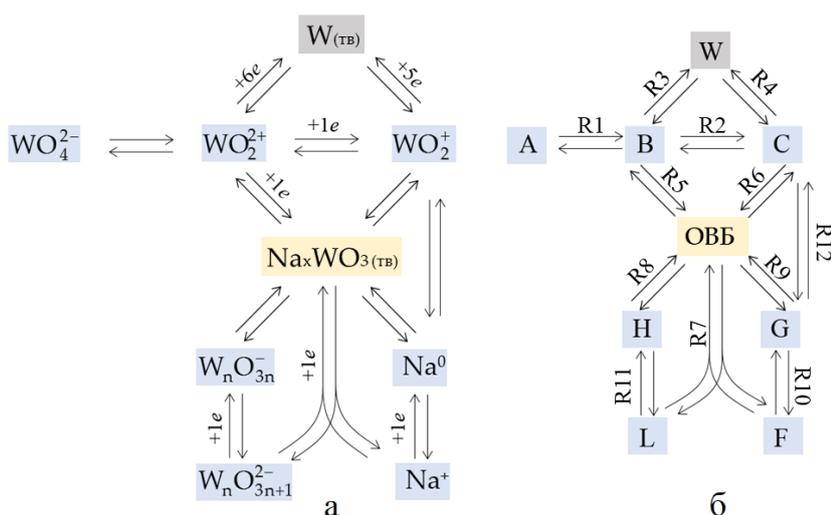
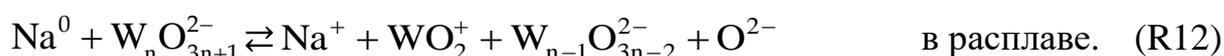


Рисунок 7 – Схема образования ОБВ и W (а) и ее формализованная форма (б).

Набор реакций (R1)–(R12) схематично изображен на рисунке 7. Условные обозначения реагентов с формализованной схемы 7б и порядковые номера реакций использованы ниже при записи уравнений.

Концентрации A, F, L,  $\text{O}^{2-}$  можно считать постоянными. Диффузионная задача для остальных присутствующих в

расплаве реагентов описывается системой уравнений (12) с начальными (13) и граничными (14)–(18) условиями:

$$c_B(\xi, 0) = c_0, \quad c_{C,G,H}(\xi, 0) = (c^s)_0 - (c^s)_0 \xi / \delta, \quad (13)$$

$$c_B(\delta, t) = c_0, \quad c_{C,G,H}(\delta, t) = 0, \quad (14)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial c_B}{\partial t} = k_{f1} c_A - k_{b1}^* c_B + D_B \frac{\partial^2 c_B}{\partial \xi^2} \\ \frac{\partial c_C}{\partial t} = k_{f12}^* c_G - k_{b12}^* c_C + D_C \frac{\partial^2 c_C}{\partial \xi^2} \\ \frac{\partial c_G}{\partial t} = -k_{f12}^* c_G + k_{b12}^* c_C + D_G \frac{\partial^2 c_G}{\partial \xi^2} \\ \frac{\partial c_H}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 c_H}{\partial \xi^2} \end{array} \right. \quad (12)$$

$$-D_B \frac{\partial c_B}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} + (k_{f2}^s + p k_{f3}^s + q k_{f5}^{s*}) c_B^s - k_{b2}^s c_C^s - p k_{b3}^{s*} - q k_{b5}^s = 0, \quad (15)$$

$$-D_C \frac{\partial c_C}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} + (k_{b2}^s + p k_{f4}^s + q k_{f6}^{s*}) c_C^s - k_{f2}^s c_B^s - p k_{b4}^{s*} - q k_{b6}^s = 0, \quad (16)$$

$$-D_G \frac{\partial c_G}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} + (q k_{f9}^{s*} + k_{b10}^{s*}) c_G^s - q k_{b9}^{s*} - k_{f10}^s c_F^s = 0, \quad (17)$$

$$-D_H \frac{\partial c_H}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} + (q k_{f8}^{s*} + k_{b11}^s) c_H^s - q k_{b8}^s - k_{f11}^s c_L^s = 0, \quad (18)$$

где  $c \equiv c(\xi, t)$  ( $\text{см}^{-3}$ ) и  $D$  ( $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$ ) – концентрация и коэффициент диффузии реагента соответственно,  $\xi$  ( $\text{см}$ ) – координата,  $t$  ( $\text{с}$ ) – время,  $k_f$  и  $k_b$  ( $\text{с}^{-1}$ ) – константы скорости прямого и обратного процессов соответственно,  $c_0$  ( $\text{см}^{-3}$ ) – концентрация реагента в объеме расплава,  $c^s$  и  $(c^s)_0$  ( $\text{см}^{-3}$ ) – поверхностная концентрация и ее начальное значение соответственно,  $\delta$  ( $\text{см}$ ) – толщина диффузионного слоя,  $k_f^s$  и  $k_b^s$  ( $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$ ) – константы скорости прямого и обратного процессов на границе электролит / твердая фаза,  $k_f^s = K_f \exp[\alpha f(\eta - \eta_\Omega)]$ ,  $k_b^s = K_b \exp[\beta f(\eta_\Omega - \eta)]$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  – коэффициенты переноса заряда ( $\alpha + \beta = 1$ ),  $f = ze / kT$ ,  $\eta$  ( $\text{В}$ ) – перенапряжение,  $\eta = E_0 - E$ ,  $E_0$  – равновесный потенциал, устанавливающийся при выдержке электрода в электролите,  $\eta_\Omega$  ( $\text{В}$ ) – омическое падение перенапряжения,  $p = S_W / S_e$ ,  $q = S_{\text{ОВБ}} / S_e$ ,  $S_W$  и  $S_{\text{ОВБ}}$  ( $\text{см}^2$ ) – электроактивная площадь  $W$  и  $\text{ОВБ}$  соответственно,  $S_e$  ( $\text{см}^2$ ) – площадь электрода,  $k_{b1}^* = k_{b1} c_{\text{O}^{2-}}^2$ ,  $k_{f10}^* = k_{f10} c_{\text{W}_n \text{O}_{3n+1}^{2-}}$ ,  $k_{b10}^* = k_{b10} c_{\text{Na}^+} c_{\text{W}_{n-1} \text{O}_{3n-2}^{2-}} c_{\text{O}^{2-}}$ ,  $k_{b3}^* = k_{b3} c_{\text{O}^{2-}}^2$ ,  $k_{b4}^* = k_{b4} c_{\text{O}^{2-}}^2$ ,  $k_{f5}^* = k_{f5} c_{\text{Na}^+} c_{\text{W}_n \text{O}_{3n+1}^{2-}}$ ,  $k_{f6}^* = k_{f6} c_{\text{Na}^+} c_{\text{W}_n \text{O}_{3n+1}^{2-}}$ ,  $k_{f7}^* = k_{f7} c_{\text{W}_n \text{O}_{3n+1}^{2-}}$ ,  $k_{f8}^* = k_{f8} c_{\text{Na}^+}$ ,  $k_{f9}^* = k_{f9} c_{\text{W}_n \text{O}_{3n+1}^{2-}}$ ,  $k_{b9}^* = k_{b9} c_{\text{O}^{2-}}$ ,  $k_{b10}^* = k_{b10} c_{\text{O}^{2-}}$ .

Для моделирования фазообразования эти уравнения были дополнены условиями образования зародышей  $W$  и  $\text{ОВБ}$ :

$$k_{f3}^s c_B^s + k_{f4}^s c_C^s - k_{b3}^{s*} - k_{b4}^{s*} > 0, \quad (19)$$

$$k_{f5}^{s*} c_B^s + k_{f6}^{s*} c_C^s + k_{f7}^s c_F^s c_L^s + k_{f8}^{s*} c_G^s + k_{f9}^{s*} c_H^s - k_{b5}^s - k_{b6}^s - k_{b7}^s - k_{b8}^s - k_{b9}^s > 0, \quad (20)$$

и уравнениями, описывающими рост новых фаз:

$$S_{\text{nuc } W} = 2\pi r^2 = S_W / N_W, \quad S_{\text{nuc } \text{ОВБ}} = 5a^2 = S_{\text{ОВБ}} / N_{\text{ОВБ}}, \quad S_{\text{nuc}} = bV^{2/3}, \quad \frac{dV}{dt} = bV^{2/3} \sum_m j_m \quad (21)$$

где  $S_{\text{нuc}}$  ( $\text{см}^2$ ) и  $V$  ( $\text{см}^3$ ) – площадь поверхности и объем зародыша соответственно,  $r$  и  $a$  ( $\text{см}$ ) – радиус полусферы, которой аппроксимируется поверхность зародыша  $W$ , и длина ребра куба для зародыша ОВБ соответственно,  $N_W$  и  $N_{\text{ОВБ}}$  – количество зародышей  $W$  и ОВБ соответственно,  $b = (18\pi)^{1/3}$  для  $W$  и  $b = 5$  для ОВБ,  $v$  ( $\text{см}^3$ ) – объем одного атома новой фазы (для  $W$ ) и усредненный объем одной присоединяющейся частицы (для ОВБ),  $j_m$  ( $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ ) – плотность потока вещества к зародышу за счет реакций (R3) и (R4) для  $W$  и (R5)–(R8) для ОВБ.

Кроме того, была учтена возможность неоднородного распределения натрия в кристалле вследствие образования внутренней области с постоянным значением  $x^{\text{in}}$ , отличающимся от  $x^{\text{up}}$  в поверхностном слое. В промежуточной области толщиной  $\Delta\zeta$ :

$$x = wx^{\text{up}} + (1-w)x^{\text{in}}, \quad w = 0.5 \left\{ \text{erf}\left[4(\zeta - \zeta_0)/\Delta\zeta\right] + 1 \right\}, \quad (22)$$

где  $w$  – весовой коэффициент,  $\zeta$  и  $\zeta_0$  ( $\text{см}$ ) – расстояния от центра основания до заданной точки внутри кристалла и до границы раздела двух областей соответственно.

Численный расчет выполнялся при временной зависимости перенапряжения

$$\eta = \begin{cases} vt, & 0 \leq t < t_\lambda \\ v(2t_\lambda - t), & t \geq t_\lambda \end{cases}, \quad (23)$$

где  $t_\lambda$  ( $\text{с}$ ) – время реверса. Конечно-разностный код был реализован в среде VBA в Excel 2013. При моделировании массопереноса использовали обратный метод Эйлера, для расчета объема зародышей – прямой метод Эйлера, подгонку неизвестных параметров выполняли по алгоритму Левенберга–Марквардта. Полагали  $z_3 = 6$ ,  $z_4 = 5$ ,  $z_2 = z_5 = z_7 = z_{10} = z_{11} = 1$ ,  $z_1 = z_6 = z_8 = z_9 = z_{12} = 0$ ,  $\alpha = \beta = 0.5$ ,  $v_W = 1.6 \times 10^{-23} \text{ см}^3$ ,  $v_{\text{ОВБ}} = 5.7 \times 10^{-23} \text{ см}^3$ ,  $R = 0.35 \text{ Ом}$ ,  $\kappa = 0.9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $\delta = 0.02 \text{ см}$ ,  $S_e = 0.88 \text{ см}^2$ ,  $T = 1023 \text{ К}$ ,  $E_0 = 0 \text{ В}$ ,  $\eta_\lambda$  от 1.13 до 1.20 В,  $v$  от 0.10 до 0.40 В·с<sup>-1</sup>. Начальные значения большинства подбираемых параметров выбирали произвольно, но  $D_0$  для В, С, G, Н считали равными  $2 \times 10^{-5} \text{ см}^2\text{с}^{-1}$ ,  $c_0$  брали из таблицы 2, численную плотность зародышей ( $n_0$ ,  $\text{см}^{-2}$ ) оценивали по данным СЭМ.

Моделировали образование двухфазного (ОВБ+W, две ОВБ различного состава) и однофазного (ОВБ) осадков. Наилучшее совпадение как анодной, так и катодной частей ЦВА (рисунок 8) было получено для роста и растворения кристаллов ОВБ с неоднородным распределением натрия при условии, что предэкспоненциальные множители для обратных реакций плавно изменяются при переходе в анодную область (вблизи перенапряжения  $\eta_0 = 1.067 \text{ В}$  в диапазоне  $\Delta\eta = 0.091 \text{ В}$ ):

$$K_b = wK_b^c + (1-w)K_b^a, \quad w = 0.5 \left\{ \text{erf}\left[4(\eta - \eta_0)/\Delta\eta\right] + 1 \right\}, \quad (24)$$

где “с” и “а” относятся к катодной и анодной ветвям ЦВА соответственно.

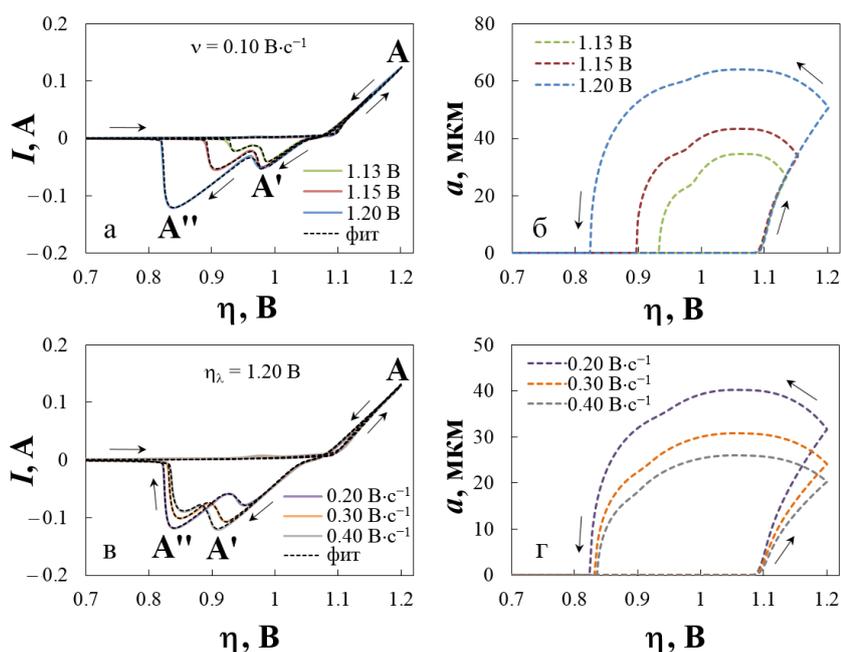


Рисунок 8 – Результаты аппроксимации серий ЦВА (а, в) и соответствующие рассчитанные зависимости размера кристалла ОВБ от перенапряжения (б, г). Нуклеационная петля А связана с образованием и ростом  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ , а анодные пики А' и А'' – с растворением их внешнего слоя и внутренней области соответственно.  $R^2 \geq 0.998$ .

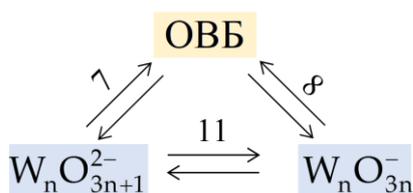


Рисунок 9 – Механизм процесса. Анализ результатов аппроксимации позволил исключить из общей схемы (см. рис. 7) реакции, слабо влияющие на токовый отклик, и уточнить механизм формирования ОВБ (рисунок 9). Согласно установленному механизму, образование ОВБ невозможно без электровосстановления вольфраматных анионов по реакции (R11), а закономерности роста кристаллов ОВБ определяются вкладами как электрохимического процесса (R7), так и химической реакции (R8); вклады (R7) и (R8) зависят от конкретных условий электролиза. При заданных условиях рост кристаллов  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  в катодной области происходит фактически за счет достраивания кристаллической решетки ионами  $\text{W}_n\text{O}_{3n}^-$  и  $\text{Na}^+$ , в то время как (R7) приводит к электрорастворению поверхностного слоя кристаллов; в анодной области, напротив, (R7) препятствует растворению ОВБ. Рассчитанные в ходе аппроксимации ЦВА константы скоростей процессов, зависимости концентрации от перенапряжения, концентрационные профили и коэффициенты диффузии позволяют проанализировать кинетические закономерности образования, роста и растворения ОВБ.

Применение разработанной модели роста кристаллов ОВБ для анализа хроноамперограмм, полученных в расплавах  $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4-0.2\text{WO}_3$  и  $0.9\text{Na}_2\text{WO}_4-0.1\text{WO}_3$  при 973 и 1023 К, показало, что понижение температуры или мольной доли

$\text{WO}_3$  слабо влияет на кинетику реакции (R7), приводящей в исследованных условиях к электрорастворению ОББ, однако способствует заметному уменьшению скорости прямой (при  $T = 973 \text{ K}$ ) или увеличению скорости обратной (в расплаве с  $0.1\text{WO}_3$ ) реакции (R8) и, как следствие, снижению скорости роста ОББ, уменьшению размера и количества кристаллов.

**Четвертая глава** посвящена экспериментальному изучению формирования ОББ тетрагональной структуры на различных подложках в расплавах  $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$  (1:1) –  $0.35\text{WO}_3$  и  $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$  (1:1) –  $0.50\text{WO}_3$ . Установлено, что кратковременный (0.1–15 с) потенциостатический электролиз расплава с  $0.35\text{WO}_3$  при  $E \leq -0.91 \text{ В}$  и  $T = 973 \text{ К}$  приводит к образованию на Pt(111) фольге ОББ-

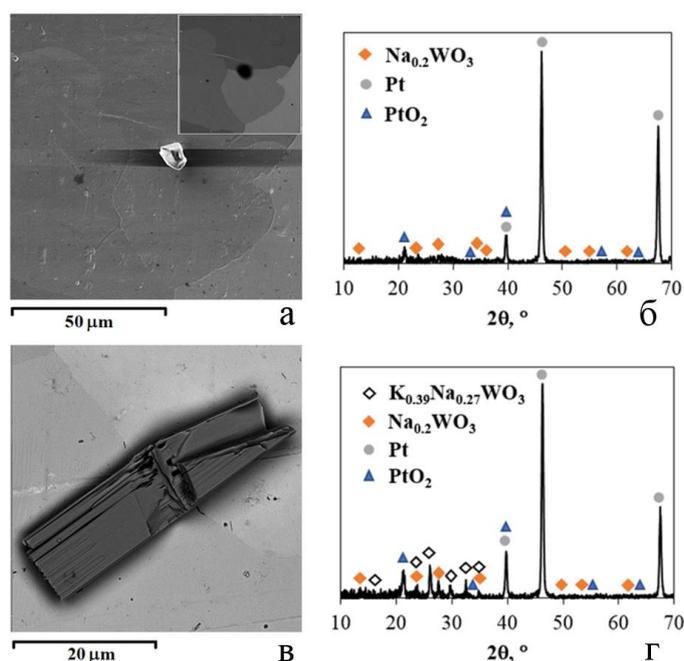


Рисунок 10 – СЭМ (а, в) и РФА (б, г) образцов, полученных на Pt(111) при электролизе расплава  $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$  (1:1) –  $0.35\text{WO}_3$  в течение 15 с при 973 К и потенциалах  $-0.97 \text{ В}$  (а, б) и  $-1.00 \text{ В}$  (в, г). ЭС – Pt(111).

можно охарактеризовать как мгновенный при скоростях развертки до  $0.16 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ , в то время как лимитирующая стадия роста меняется по мере увеличения размера кристаллов ОББ: рост зародышей контролирует заряд вольфраматных анионов, а рост крупных кристаллов – диффузия низших восстановленных форм в расплаве.

Для исследования процессов, происходящих на никелевой подложке в ходе развертки потенциала, анализировали СЭМ образцов, извлеченных при повторной

содержащих нанопленок смешанного состава толщиной до 15 нм и кристаллов ОББ тетрагональной структуры. Количество кристаллов зависит, в основном, от длительности импульса, а состав и морфология – от его амплитуды (рисунок 10). Повышение мольной доли  $\text{WO}_3$  приводит к резкому увеличению количества кристаллов ОББ, изоструктурной  $\text{K}_{0.39}\text{Na}_{0.27}\text{WO}_3$ .

На основании анализа серий ЦВА в рамках разработанной нами теории роста независимых зародышей в потенциодинамических условиях установлено, что процесс нуклеации калий-натриевой ОББ на Pt в расплаве  $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$  (1:1) –  $0.50\text{WO}_3$

регистрации ЦВА. Установлено, что в расплаве с меньшей мольной долей  $\text{WO}_3$  (рисунок 11) в катодной области растворяется ранее образовавшийся вольфрамат никеля, формируется никелевый осадок с развитой поверхностью и кристаллы ОБВ изоструктурные  $\text{K}_{0.475}\text{WO}_3$ , анодный пик здесь связан с пассивацией электрода кристаллами  $\text{NiWO}_4$ . В расплаве  $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--}0.50\text{WO}_3$  (рисунок 12) переход в катодную область обусловлен формированием ОБВ, изоструктурной  $\text{Na}_{0.28}\text{WO}_3$ , по механизму нуклеации/роста, а анодный пик связан с ее растворением.

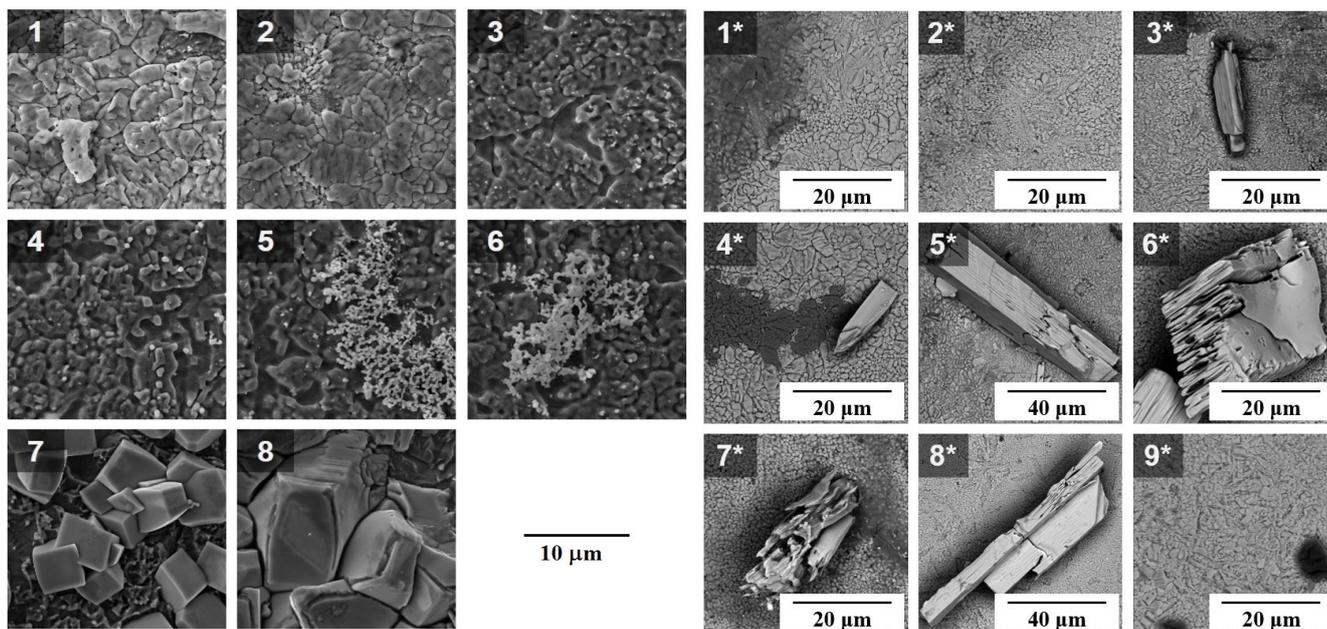
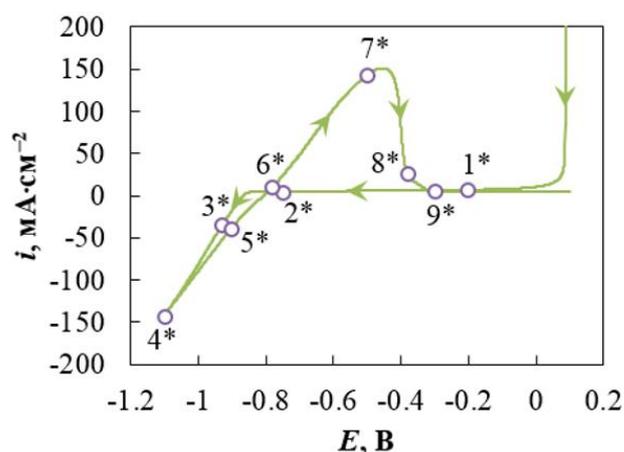
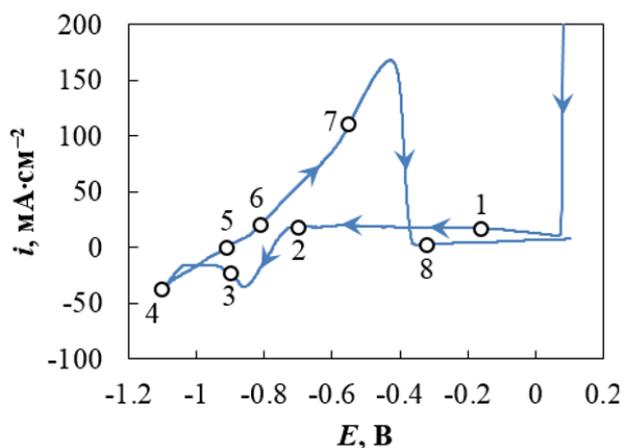


Рисунок 11 – ЦВА,  $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ . Расплав  $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--}0.35\text{WO}_3$ ,  $T = 973 \text{ К}$ . Рабочий электрод –  $\text{Ni}$ , ЭС –  $\text{Pt}$  (111). СЭМ изображения ( $\times 10000$ ) образцов 1–8. Фазовый состав осадков: 1, 2, 7, 8 –  $\text{Ni}$ ,  $\text{NiWO}_4$ ; 3–6 –  $\text{Ni}$ .

Рисунок 12 – ЦВА,  $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ . Расплав  $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--}0.50\text{WO}_3$ ,  $T = 973 \text{ К}$ . Рабочий электрод –  $\text{Ni}$ , ЭС –  $\text{Pt}$  (111). СЭМ изображения образцов 1\*–9\*. Фазовый состав всех образцов –  $\text{Ni}$ ,  $\text{NiWO}_4$ .

Таким образом, природа анодных пиков в этих расплавах различна. Стабильность слоя вольфрамата никеля в этом расплаве в течение всего цикла позволяет получить тройную гибридную систему  $\text{Ni/NiWO}_4/\text{ОБВ}$  тетрагональной структуры.

Закономерности процессов, происходящих на медной подложке в расплавах  $K_2WO_4-Na_2WO_4$  (1:1) –  $0.35WO_3$  и  $K_2WO_4-Na_2WO_4$  (1:1) –  $0.50WO_3$ , при 973 и 1023 К, исследовали электрохимическими методами, РФА и СЭМ. Показано, что бестоковая выдержка Cu пластин в этих электролитах приводит к образованию оксидов меди и, в расплаве с  $0.50WO_3$ , ОВБ с изоструктурной формулой  $K_{0.37}WO_3$ . С началом развертки (рисунок 13) возникает анодный ток, связанный с дальнейшим окислением меди, превращением  $Cu^+$  в  $Cu^{2+}$  и растворением химически образованных кристаллов ОВБ. В

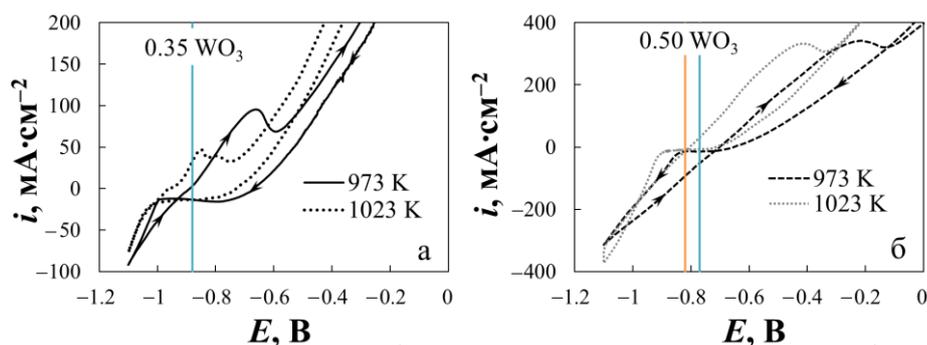


Рисунок 13 – ЦВА в расплавах  $K_2WO_4-Na_2WO_4$  (1:1) –  $WO_3$ ,  $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $E_0 = +0.1 \text{ В}$ . Рабочий электрод – Cu, ЭС – Pt (111).

связанного с ростом ОВБ. Для формирования ОВБ в расплаве, содержащем  $0.50WO_3$ , требуется более низкое перенапряжение. Ток в анодной области связан с растворением ОВБ и окислением Cu и  $Cu^+$ .

С ростом катодного потенциала фазовый состав осадков, образующихся на Cu в расплаве, содержащем  $0.35WO_3$ , при 1023 К, меняется в последовательности: поликристаллический осадок  $Cu_2O \rightarrow$  вискеры  $CuO +$  кристаллы  $Cu_2O \rightarrow Cu_2O + NaCuO \rightarrow Cu_2O + W + K_{0.39}Na_{0.27}WO_3$ .

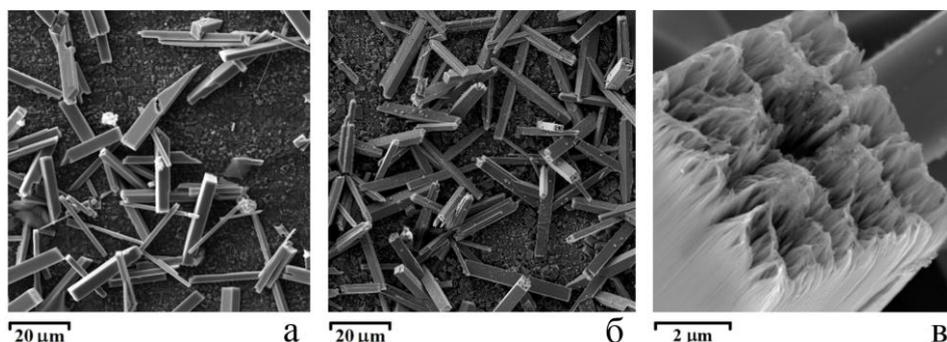


Рисунок 14 – СЭМ образцов, полученных на Cu при электролизе расплава  $K_2WO_4-Na_2WO_4$  (1:1) –  $0.50WO_3$ .  $E = -0.90 \text{ В}$ ,  $t = 0.1 \text{ с}$ ,  $T = 1023 \text{ К}$  (а),  $E = -0.85 \text{ В}$ ,  $t = 1 \text{ с}$ ,  $T = 973 \text{ К}$  (б, в).

катодной области сначала наблюдается ток, обусловленный восстановлением ионов  $Cu^{2+}$  и  $Cu^+$ , амплитуда которого остается почти постоянной вплоть до резкого возрастания тока,

В расплаве с  $0.50WO_3$  фазовый состав осадков не меняется: помимо  $Cu_2O$  формируются кристаллы ОВБ, изоструктурные  $K_{0.475}WO_3$  (рисунок 14). Установлено,

что кристаллы  $K_{0.475}WO_3$  состоят из нановискеров, толщиной не более 100 нм (рисунок 14в). Снижение температуры способствует заметному увеличению доли

ОВБ в осадке. Установлено, что каталазная активность гибридной системы Cu (сетка)/Cu<sub>2</sub>O/ОВБ, синтезированной в этом расплаве при 973 К, обеспечивает повышение удельной конверсии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> более чем в три раза по сравнению с подложкой.

Таблица 3 – Площадь поверхности и каталазная активность образцов

Образец	Условия синтеза				S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> г <sup>-1</sup>	Удельная конверсия H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , ммоль г <sup>-1</sup>
	E, В	t, с	T, К	vWO <sub>3</sub>		
Медная сетка	–	–	–	–	<0.1	6.4±0.1
Cu(сетка)/Cu <sub>2</sub> O/ОВБ	-0.85	1	973	0.50	0.4±0.1	16.4±0.1
Cu(сетка)/Cu <sub>2</sub> O/ОВБ	-0.90	0.5			0.5±0.1	19.7±0.1

Впервые исследовано текстурирование поверхности кремниевых пластин в расплавах K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (1:1) – (0.35 и 0.50)WO<sub>3</sub> при 973 К. Показано, что кратковременное погружение Si пластины в эти расплавы приводит к самопроизвольному осаждению кристаллов ОВБ тетрагональной структуры

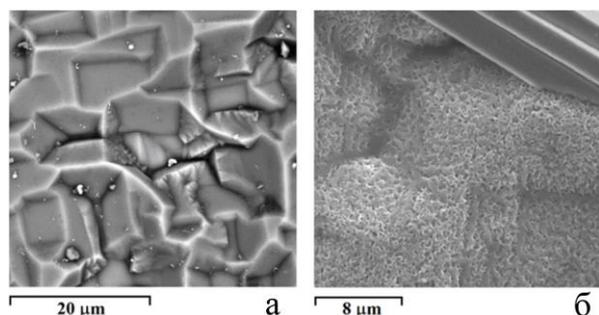


Рисунок 15 – СЭМ исходной Si пластины (а) и после выдержки в расплаве с 0.50WO<sub>3</sub> при 973 К в течение 2 мин (б).

(K<sub>0.57</sub>WO<sub>3</sub>), изотропному травлению поверхности кремния и частичному покрытию ее слоем SiO<sub>2</sub> (рисунок 15) в то время как катодная обработка позволяет существенно

модифицировать поверхность Si пластины (рисунок 16а,в).

Исследовано влияние условий катодной обработки (потенциала, времени электролиза, состава расплава и температуры) в расплаве, содержащем 0.50WO<sub>3</sub>, на текстуру и плотность фототока Si образцов. Установлено, что на поверхности кремниевой подложки формируются пирамиды и пирамидальные ямки. Ямки образуются в результате окисления Si под действием вольфраматных анионов и растворенного в расплаве кислорода в местах контакта ОВБ с Si. Формирование пирамидок на поверхности подложки, не контактирующей с ОВБ, связано с преимущественным травлением в направлении <100> за счет уменьшения глубины инжекции дырок при наложении катодного потенциала. Плотность фототока образцов, подвергнутых катодной обработке (рисунок 16б,г) в течение 15 с в этом расплаве, более чем в 5 раз выше, чем у исходной Si пластины или пластины, протравленной в 5 М растворе NaOH при 353 К в течение 20 мин, что объясняется существенной разницей удельной поверхности и шероховатости образцов (рисунок 17).

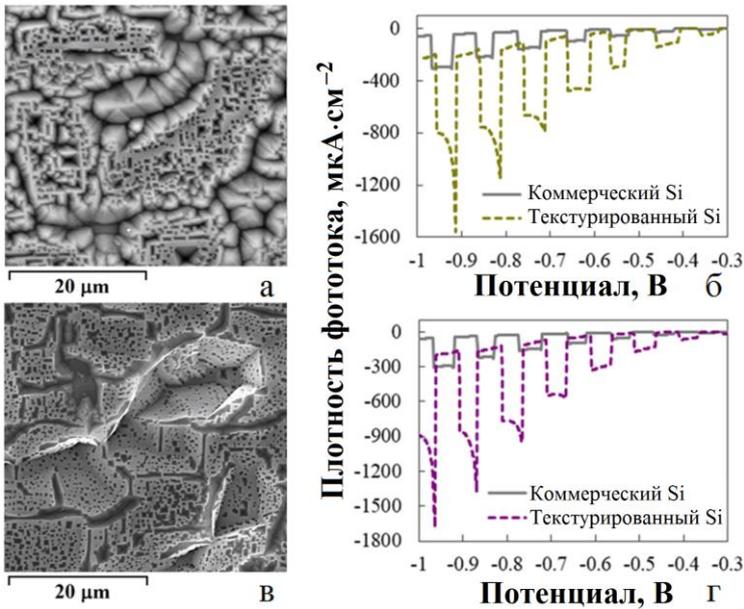


Рисунок 16 – СЭМ изображения Si пластин после катодной обработки в расплаве  $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$  (1:1) –  $0.50\text{WO}_3$  в течение 15 с при 973 К и потенциале  $-0.92$  В (а, в). Плотность фототока этих образцов в сравнении с исходной Si пластиной (б, г).

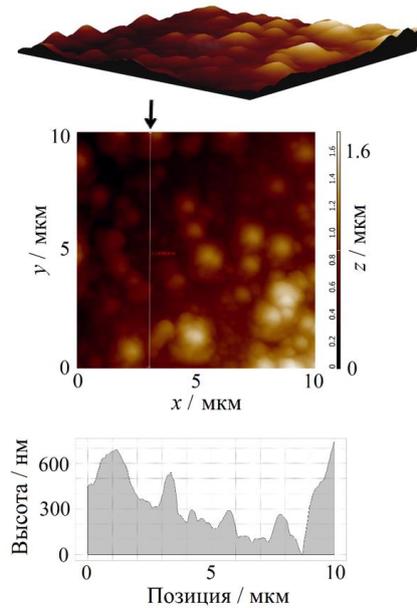


Рисунок 17 – АСМ изображения и профили сечения образца после катодной обработки. Средняя шероховатость 116.43 нм. Истинная поверхность превышает геометрическую на 21.3%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложена оригинальная модель ионных равновесий в расплавах  $(1-\nu)\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}\nu\text{WO}_3$  с  $\nu$  от 0 до 0.55, которая в отличие от ранее существовавших моделей учитывает присутствие в этих расплавах не только ионов  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ , но и  $\text{W}_3\text{O}_{10}^{2-}$ ,  $\text{W}_4\text{O}_{13}^{2-}$  и  $\text{WO}_2^+$ .

2. Найдены зависимости равновесных концентраций кислородсодержащих ионов посредством аппроксимации экспериментальных зависимостей ЭДС концентрационных ячеек с расплавами  $(1-\nu)\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}\nu\text{WO}_3$  при 983, 1023 и 1073 К в рамках предложенной модели. Полученные данные позволили определить содержание щелочного металла в натрий-вольфрамовой бронзе кубической структуры в условиях, близких к равновесным (при низких плотностях тока или перенапряжениях).

3. Впервые разработаны математические модели для расчета зависимостей тока от перенапряжения или времени при росте и растворении осадка, содержащего ОБВ кубической структуры. Модели учитывают массоперенос к электроду и зародышам, химические и электрохимические реакции, приводящие к

формированию электродного осадка, смешанный (диффузия + перенос заряда) контроль роста и омическое падение потенциала. Предложена модель растворения кристалла  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  с различным содержанием натрия в поверхностном слое и в объеме кристалла.

4. На основании аппроксимации экспериментальных циклических вольтамперограмм с использованием разработанных моделей установлен механизм формирования кристаллов  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  на Pt(111) в расплаве  $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4-0.2\text{WO}_3$  при 1023 К, включающий электрохимическое восстановление поливольфраматных анионов  $\text{W}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$  на поверхности электрода с образованием  $\text{W}_n\text{O}_{3n}^-$ , электрохимическую и химическую реакции на поверхности ОББ с участием  $\text{W}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$  и  $\text{Na}^+$  или  $\text{Na}^+$  и  $\text{W}_n\text{O}_{3n}^-$  соответственно.

5. Применение предложенной модели формирования ОББ для анализа экспериментальных хроноамперограмм, зарегистрированных в расплавах  $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4-0.2\text{WO}_3$  и  $0.9\text{Na}_2\text{WO}_4-0.1\text{WO}_3$  при 973 и 1023 К, позволило установить, что при катодных потенциалах менее 1.9 В электрохимический процесс на ОББ приводит к растворению кристаллов, растущих за счет химического взаимодействия между ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{W}_n\text{O}_{3n}^-$ .

6. Константы скорости вышеуказанных процессов, концентрация и коэффициент диффузии  $\text{W}_n\text{O}_{3n}^-$ , временные зависимости размеров кристаллов  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  и их количество были рассчитаны посредством численного моделирования. Возможность определения механизма и кинетических параметров обуславливает перспективность предложенных математических и компьютерных моделей для разработки теоретических основ технологии синтеза ОББ кубической структуры в расплавах.

7. Экспериментально исследованы условия и закономерности формирования гибридных систем, содержащих ОББ тетрагональной структуры, на никелевой и медной подложках при электролизе расплава  $\text{K}_2\text{WO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4(1:1)-\text{WO}_3$ . Показано, что электроосаждение из расплава  $\text{K}_2\text{WO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4(1:1)-0.5\text{WO}_3$  при 973 К позволяет получить тройные гибридные системы  $\text{Ni}/\text{NiWO}_4/\text{ОББ}$  и  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ОББ}$ , содержащие бронзу с изоструктурной формулой  $\text{K}_{0.475}\text{WO}_3$ .

8. Продемонстрировано, что катодная обработка медной сетки в поливольфраматном расплаве однократным импульсом потенциала амплитудой 0.90 В и продолжительностью 0.5 с, приводящая к образованию гибридной

системы Cu/Cu<sub>2</sub>O/OVB, обеспечивает повышение удельной конверсии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> более чем в три раза по сравнению с исходной подложкой.

9. Определены механизмы и оптимальные параметры текстурирования поверхности монокристаллических кремниевых пластин в поливольфраматном расплаве. Установлено, что плотность фототока образцов, подвергнутых катодной обработке в расплаве K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>(1:1)–0.5WO<sub>3</sub> при 973 К в течение 15 с, более чем в пять раз выше, чем у исходной Si пластины или пластины, подвергнутой традиционному щелочному травлению в течение 20 мин.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи

1. **Косов, А.В.** Электрохимический синтез нанопленок оксидных вольфрамовых бронз тетрагональной структуры на платине / **А.В. Косов**, О.Л. Семерикова, С.В. Вакарин, А.А. Панкратов, С.В. Плаксин, И.В. Корзун, Л.А. Акашев, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2017. – № 1. – С. 54–63.

2. **Косов, А.В.** Формирование нанокристаллических оксидных вольфрамовых бронз тетрагональной структуры на платине / **А.В. Косов**, О.Л. Семерикова, С.В. Вакарин, А.А. Панкратов, С.В. Плаксин, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2017. – № 1. – С. 64–71.

3. **Косов, А.В.** Электрохимическое поведение системы никель/оксидная вольфрамовая бронза при циклической развертке потенциала / **А.В. Косов**, О.Л. Семерикова, С.В. Вакарин, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2019. – № 4. – С. 350–359.

4. Semerikova, O.L. Electrochemical Synthesis of Nanohybrid Systems Based on Copper and the Oxide Tungsten Bronzes / O.L. Semerikova, S.V. Vakarin, **A.V. Kosov**, S.V. Plaksin, A.A. Pankratov, O.V. Grishenkova, Yu.P. Zaykov, A.B. Shishmakov, Yu.V. Mikushina, L.A. Petrov // *J. Electrochem. Soc.* – 2019. – V. 166(15). – P. D792–D797.

5. **Kosov, A.V.** On the theory of cyclic voltammetry for multiple nucleation and growth: Scan rate influence / **A.V. Kosov**, O.V. Grishenkova, O.L. Semerikova, V.A. Isaev, Yu.P. Zaykov // *J. Electroanal. Chem.* – 2021. – V. 883. – P. 115056.

6. Grishenkova, O.V. Theoretical and experimental cyclic voltammetry studies of the initial stages of electrocrystallization / O.V. Grishenkova, **A.V. Kosov**, O.L. Semerikova, V.A. Isaev, Yu.P. Zaikov // *Russ. Metallurgy (Metally)*. – 2021. – V. 2021(8). – P. 1016–1022.

7. **Kosov, A.V.** Photovoltaic response of silicon wafers treated in the  $K_2WO_4$ - $Na_2WO_4$ - $WO_3$  melt / **A.V. Kosov**, O.L. Semerikova, S.V. Vakarin, O.V. Grishenkova, A.A. Trofimov, A.M. Leonova, N.M. Leonova, Yu.P. Zaikov // *J. Electrochem. Soc.* – 2021. – V. 168. – P. 126503.

8. **Kosov, A.V.** Ionic equilibria in polytungstate melts / **A.V. Kosov**, O.L. Semerikova, S.V. Vakarin, O.V. Grishenkova, A.S. Vorob'ev, A.O. Khudorozhkova, Yu.P. Zaikov // *Processes.* – 2022. – V. 10. – P. 2658.

9. **Kosov, A.V.** Mechanism and kinetics of the phase formation and dissolution of  $Na_xWO_3$  on a Pt electrode in a  $Na_2WO_4$ - $WO_3$  melt / **A.V. Kosov**, O.V. Grishenkova, O.L. Semerikova, S.V. Vakarin, Y.P. Zaikov // *Materials.* – 2023. – V. 16(22). – P. 7207.

### Тезисы докладов

1. Вакарин, С.В. Механизм электрохимического синтеза плёнок оксидных вольфрамовых бронз гексагональной структуры / С.В. Вакарин, **А.В. Косов**, О.Л. Семерикова, А.А. Панкратов, С.В. Плаксин, Ю.П. Зайков. – Приоритетные направления развития науки, технологий и техники: тез. докл. междунар. науч. конф. (Рим, 11–17 апр. 2015 г.) // *Междунар. журн. экспер. образ.* – 2015. – № 4 (Ч. 2). – С. 404.

2. **Косов, А.В.** Определение стадий формирования оксидной вольфрамовой бронзы тетрагональной структуры на платине / А.В. Косов, О.Л. Семерикова, С.В. Вакарин, С.В. Плаксин, А.А. Панкратов, Ю.П. Зайков. – Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXVI Российск. мол. науч. конф. (Екатеринбург, 27–29 апр. 2016 г.) – Екатеринбург: УрФУ, 2016. – С. 347.

3. **Косов, А.В.** Зародышеобразование кристалликов оксидной вольфрамовой бронзы тетрагональной структуры на платине / **А.В. Косов**, О.Л. Семерикова, С.В. Вакарин, С.В. Плаксин, А.А. Панкратов, Ю.П. Зайков. – XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т.2а. Химия и технология материалов, включая наноматериалы: тез. докл. (Екатеринбург, 26 сент. – 1 окт. 2016 г.) – Екатеринбург: УрО РАН, 2016. – С. 366.

4. Вакарин, С.В. Электрохимическое получение многослойных наногибридных систем / С.В. Вакарин, О.Л. Семерикова, А.В. Косов, А.А. Панкратов, С.В. Плаксин, Ю.П. Зайков. – Приоритетные направления развития науки, технологий и техники: тез. докл. междунар. науч. конф. (Рим, 9–16 апр. 2016 г.) // *Междунар. журн. экспер. образ.* – 2016. – № 4 (Ч. 3). – С. 499.

5. Вакарин, С.В. Электрохимическое получение новых наногибридных систем на основе многослойных структур, включающих подложки из различных материалов с нанесёнными на них оксидами и оксидными вольфрамовыми бронзами тетрагональной

структуры / С.В. Вакарин, О.Л. Семерикова, **А.В. Косов**, А.А. Панкратов, С.В. Плаксин, Ю.П. Зайков. – Приоритетные направления развития науки, технологий и техники: тез. докл. междунар. науч. конф. (Рим, 9–16 апр. 2017 г.) // Междунар. журн. экспер. образ. – 2017. – № 3 (Ч. 1). – С. 96–97.

6. Семерикова, О.Л. Электрохимический синтез наногибридных систем на основе меди, её оксидов и оксидных вольфрамовых бронз тетрагональной структуры / О.Л. Семерикова, С.В. Вакарин, **А.В. Косов**, С.В. Плаксин, А.А. Панкратов, Ю.П. Зайков. – Первая международная конференция по интеллектоёмким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов): сб. тез. (Екатеринбург, 18–22 сент. 2017 г.). – Екатеринбург: Ажур, 2017. – С. 667–669.

7. Исаев, В.А. Моделирование электрохимического фазообразования в методе циклической вольтамперометрии / В.А. Исаев, О.В. Грищенко, **А.В. Косов**. – Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов: тез. докл. конф. памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова (Москва, 28–29 нояб. 2017 г.). – Москва: ИФХЭ РАН, 2017. – С. 30.

8. **Косов, А.В.** Электрохимическое поведение никеля в поливольфраматном расплаве / А.В. Косов, О.Л. Семерикова, С.В. Вакарин, Ю.П. Зайков. – Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов: тез. докл. конф. памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова (Москва, 28–29 нояб. 2017 г.). – Москва: ИФХЭ РАН, 2017. – С. 31.

9. Вакарин, С.В. Электрохимическое получение наногибридных систем на основе многослойных структур, на подложках из различных материалов с нанесёнными на них оксидами и оксидными вольфрамовыми бронзами кубической структуры / С.В. Вакарин, О.Л. Семерикова, **А.В. Косов**, А.А. Панкратов, С.В. Плаксин, Ю.П. Зайков. – Приоритетные направления развития науки, технологий и техники: тез. докл. междунар. науч. конф. (Рим, 8–15 апр. 2018 г.) // Междунар. журн. экспер. образ. – 2018. – № 1. – С. 85.

10. **Косов, А.В.** Изучение стадийности электрохимического формирования ОВБ на платине / А.В. Косов, С.В. Вакарин, О.Л. Семерикова, Ю.П. Зайков // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: тез. докл. XVIII Российской конференции (Нальчик, 21–25 сент. 2020 г.). – Екатеринбург: Ажур, 2020. – С. 25–27.

11. Вакарин, С.В. Влияние электрохимической обработки на эксплуатационные характеристики монокристаллического кремния / С.В. Вакарин, О.Л. Семерикова, **А.В. Косов**, А.А. Панкратов, А.А. Трофимов, А.М. Леонова, Н.М. Леонова, Д.М.

Солодянкина, Ю.П. Зайков // Инновационные материалы и технологии – 2021: матер. междунар. науч.-техн. конф. молодых учёных (Минск, 19-21 янв. 2021 г.). – Минск: БГТУ, 2021. – С. 567–570.

### Патенты

1. Пат. 2706006 РФ. Электрохимический способ формирования кристаллов оксидных вольфрамовых бронз из нановискеров (варианты) / С.В. Вакарин, О.Л. Семерикова, **А.В. Косов**, А.А. Панкратов, С.В. Плаксин, Ю.П. Зайков. – Заявл. 15.04.2019. – Оpubл. 13.11.2019. – Бюл. № 32. – 17 с.

2. Пат. 2747920 РФ. Электрохимический способ получения нановискеров оксида меди / С.В. Вакарин, О.Л. Семерикова, **А.В. Косов**, А.А. Панкратов, Ю.П. Зайков. – Заявл. 20.11.2019. – Оpubл. 17.05.2021. – Бюл. № 14. – 8 с.

3. Пат. 2749534 РФ. Электрохимический способ обработки монокристаллических кремниевых пластин для солнечных батарей / С.В. Вакарин, О.Л. Семерикова, **А.В. Косов**, А.А. Панкратов, А.А. Трофимов, А.М. Леонова, Н.М. Леонова, Д.М. Солодянкина, Ю.П. Зайков. – Заявл. 27.10.2020. – Оpubл. 11.06.2021. – Бюл. № 17. – 7 с.

*Автор благодарит к.х.н. О.В. Грищенко, к.х.н. О.Л. Семерикову и к.ф.-м.н. С.В. Вакарину за помощь в обсуждении результатов.*