

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.045.01, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН ,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 27 марта 2024 г., № 3
о присуждении **Косову Александру Валерьевичу**, гражданину РФ,
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Формирование оксидных вольфрамовых бронз при электролизе поливольфрамотных расплавов» по специальности 1.4.6. Электрохимия принята к защите 22 января 2024 г., протокол № 2, диссертационным советом 24.1.045.01, созданным на базе Федерального государственного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН), 620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Косов Александр Валерьевич 02 декабря 1989 года рождения в 2013 г. окончил ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»; в 2016 г. окончил аспирантуру ИВТЭ УрО РАН; работает младшим научным сотрудником лаборатории радиохимии ИВТЭ УрО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории электродных процессов и гальванотехники ИВТЭ УрО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук *Зайков Юрий Павлович*, научный руководитель ИВТЭ УрО РАН.

Официальные оппоненты:

Шубин Алексей Борисович, доктор химических наук, ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, заведующий лабораторией металлургических расплавов;

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

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва, в своём положительном отзыве, подписанном Антиповым Евгением Викторовичем, доктором химических наук, членом-корреспондентом РАН, профессором, заведующим кафедрой электрохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, указала на актуальность диссертационной работы Косова А.В., посвященной разработке теоретических основ электрохимического синтеза оксидных вольфрамовых бронз (ОВБ) и получению гибридных систем на их основе в качестве перспективных функциональных материалов.

Соискатель имеет 37 опубликованных работ, в том числе 23 работы по теме диссертации, из них **9 статей** в рецензируемых научных изданиях из списка ВАК (доля авторского вклада в каждой не менее 40 %). Получены **3 патента** РФ.

Наиболее значимые научные работы:

1. **Kosov, A.V.** Mechanism and kinetics of the phase formation and dissolution of Na_xWO_3 on a Pt electrode in a $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ melt / **A.V. Kosov**, O.V. Grishenkova, O.L. Semerikova, S.V. Vakarin, Y.P. Zaikov // *Materials*. – 2023. – V. 16 (22). – P. 7207.

2. **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.

3. **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.

На автореферат прислали положительные отзывы:

1. Кандидат технических наук **Якорнов Сергей Александрович**, первый заместитель технического директора ОАО «Уральская горно-металлургическая компания», г. Верхняя Пышма Свердловской области. Заданы вопросы:

- За счет чего образуются оксиды на меди в расплаве $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ без тока?
- Почему плотность фототока Si пластин при текстурировании увеличивается непропорционально увеличению их истинной поверхности?

2. Доктор химических наук **Трифонов Константин Иванович**, профессор кафедры “Безопасность жизнедеятельности, экология и химия” Ковровской государственной технической академии имени В.А. Дегтярева:

- Влияют ли изменения плотности расплавов на рассчитанные концентрации ионов?
- При какой доле WO_3 можно пренебречь наличием ионов $W_3O_{10}^{2-}$ и $W_4O_{13}^{2-}$?

3. Доктор химических наук **Линников Олег Дмитриевич**, заведующий лабораторией неорганического синтеза Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург:

- Отсутствие схем электрохимических ячеек в автореферате затрудняет анализ результатов.
- Поясните изменения состава осадка на Cu в расплаве с $0.35WO_3$ с ростом потенциала.
- Почему образуются вискеры CuO на бестоковой медной подложке и выделяется W ?
- Почему в расплаве с $0.5WO_3$ фазовый состав осадков не меняется и W не выделяется?

4. Кандидат химических наук **Дворянова Екатерина Михайловна**, доцент кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета:

- Чем обусловлен выбор в объектов исследования?
- В автореферате нет данных о результатах катодной обработки Si в расплавах с $0.35WO_3$.

5. Кандидат химических наук **Иванов Иван Леонидович**, старший научный сотрудник лаборатории водородной энергетики Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург:

- Действительно ли анион $W_2O_7^{2-}$ не доминирует среди вольфрамсодержащих ионов?
- Надо ли учитывать реакцию (7), константа равновесия которой на 20-25 порядков меньше, чем для других реакций?
- Желательно было бы изучить процессы в расплавах с большим содержанием WO_3 .

6. Доктор технических наук **Сабирзянов Наиль Аделевич**, заведующий лабораторией химии гетерогенных процессов Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург:

- В модели роста зародыши кубической ОББ и W на Pt образуются одновременно?
- Надо ли учитывать распределение Na в ОББ при моделировании растворения?
- В автореферате нет данных о влиянии условий катодной обработки в расплаве с 35 мол.% WO_3 на морфологию и фотоэлектрохимические свойства кремниевых образцов.

7. Кандидат химических наук **Кель Полина Владимировна**, старший научный сотрудник лаборатории аналитической химии Института металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург:

- Чем объясняется атипичный вид катодной части ЦВА кривой на рисунке 4 (с.14)?
- Менялась ли форма катодной части ЦВА при потенциалах реверса ниже – 1.2В?

8. Доктор химических наук **Кушхов Хасби Билялович**, заведующий кафедрой неорганической и физической химии Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик:

- Чем отличается предложенная модель ионных равновесий от известных ранее?
- Не дублирует ли реакция (R7) совокупность реакций (R9) и (R10)?
- Нет данных о влиянии состава расплава на катализную активность меди.

9. Доктор химических наук **Козадеров Олег Александрович**, заведующий кафедрой физической химии Воронежского государственного университета:

- Каким образом в математической модели задавали образование разных фаз?
- Можно ли по форме или параметрам хронограмм установить тип осадка?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что оппоненты являются признанными специалистами в области высокотемпературных расплавов и синтеза перспективных материалов с заданными свойствами (А.Б. Шубин), электрохимии ионных расплавов и физико-химического анализа многокомпонентных систем, содержащих молибдаты и вольфраматы металлов (З.А. Черкесов). Кафедра электрохимии ведущей организации, Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, известна во всем мире передовыми исследованиями в области кинетики электродных процессов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны новые теоретические и экспериментальные подходы к анализу данных, полученных электрохимическими методами, позволившие выявить закономерности формирования оксидных вольфрамовых бронз и гибридных ОББ-содержащих систем при электролизе расплавов $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ и $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ (1:1) – WO_3 ;

предложены математические модели ионных равновесий в расплаве $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ и роста/растворения кристаллов натрий-вольфрамовой оксидной бронзы кубической структуры при циклической развертке потенциала;

доказана на основании сопоставления результатов моделирования и полученных автором экспериментальных данных перспективность разработанных моделей для управляемого синтеза ОВБ кубической структуры в процессе электролиза, а также анализа механизма и кинетики многостадийных электродных процессов в других системах, осложненных гетерогенным фазообразованием.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано экспериментально, что в процессе роста кристаллов ОВБ кубической структуры на платине в расплаве $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ происходит электрохимическое восстановление поливольфраматных анионов $\text{W}_n\text{O}_{3n+1}^{2-}$ до $\text{W}_n\text{O}_{3n}^-$ с одновременным протеканием электрохимической и химической реакций этих ионов с катионами натрия;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов исследования, в том числе методы циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии, потенциометрии, сканирующей электронной микроскопии, сопряженной с микрорентгеноспектральным анализом, атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа, эллипсометрии, атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой, а также численные методы решения систем дифференциальных уравнений и нелинейной аппроксимации;

изложены принципы моделирования токового отклика в случае образования одно- и двухфазного электродного осадка с учетом массопереноса к электроду и зародышам, химических и электрохимических реакций, приводящих к формированию осадка;

изучены ионные равновесия и определены равновесные концентрации ионов в расплавах $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ с мольной долей триоксида вольфрама до 0.55 с помощью разработанной оригинальной модели, учитывающей присутствие в этих расплавах не только ионов O^{2-} , 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 WO_2^+ .

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработан способ текстурирования кремниевых монокристаллических пластин в расплаве $K_2WO_4-Na_2WO_4(1:1)-0.5WO_3$, перспективный для повышения производительности солнечных батарей;

определены оптимальные условия электрохимического синтеза гибридных систем, содержащих ОББ тетрагональной структуры, на никелевой и медной подложках ($Ni/NiWO_4/K_xNa_yWO_3$ и $Cu/Cu_2O/K_xNa_yWO_3$) в расплаве $K_2WO_4-Na_2WO_4(1:1)-0.5WO_3$.

создана математическая модель, применимая для количественного анализа циклических вольтамперограмм в случае сложного механизма электрокристаллизации и разработки теоретических основ технологии электрохимического синтеза ОББ заданного состава.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные результаты получены на сертифицированном оборудовании (гальваностат-потенциостат Autolab 302N с программным обеспечением Nova 1.9 (Metrohm, Нидерланды), электронные микроскопы JSM-5900 LV (Jeol, Япония) с системой микроанализа INCA Energy 250 и TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN, Чешская республика) с системой микроанализа INCA Energy 350 и энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-MAX 80, атомно-силовой микроскоп Ntegra Aura (НТ-МДТ, Россия), рентгеновский дифрактометр D/MAX-2200VL/PC (Rigaku Corp., Япония), атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США), лазерный фотометрический эллипсометр ЛЭФ-3М (ЛЭФ, Россия), регулятор LOW-ΔP-FLOW F-201DV и измеритель LOW-ΔP-FLOW F-101D массового расхода коррозионно-активных газов (Bronkhorst High-Tech B.V., Нидерланды) с необходимой калибровкой и градуировкой измерительных приборов по аттестованным методикам, что обеспечило воспроизводимость и согласованность данных, полученных различными методами;

теория построена на известных математических выражениях физических законов, описывающих процессы массопереноса и роста/растворения фазы, скорости химических/электрохимических реакций;

идея базируется на обобщении накопленного в ИВТЭ УрО РАН опыта изучения закономерностей электрохимического синтеза оксидных бронз;

установлено количественное совпадение результатов эксперимента и

компьютерного моделирования.

Личный вклад соискателя состоит в участии в постановке задач, планировании и постановке электрохимических экспериментов, разработке математических моделей и программных кодов с возможностью аппроксимации параметров моделей по экспериментальным данным, реализации компьютерного моделирования, участии в анализе экспериментальных данных и результатов расчета, обобщении, оформлении и апробации результатов, подготовке публикаций.

В соответствии с **паспортом специальности «1.4.6. Электрохимия»** работа направлена на изучение электрохимических и химических процессов на межфазных границах при формировании ОББ в поливольфраматных расплавах (динамики, осаждения-растворения кристаллов, микро- и наноструктурирования поверхности).

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования специалистам в области электрокристаллизации и электрохимического синтеза нестехиометрических соединений, в частности, в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Институте физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина, Уральском федеральном университете имени Первого президента России Б.Н. Ельцина, Сибирском федеральном университете, Санкт-Петербургском государственном университете, Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова, МГУ имени М.В. Ломоносова.

В ходе защиты диссертации были высказаны критические замечания о необходимости в дальнейшем уделить внимание изучению

а) состава вольфрамсодержащих комплексов и их электролитической диссоциации;

б) распределению электрического потенциала на поверхности осадка, который в разные периоды роста может обладать металлической проводимостью, быть полупроводником или диэлектриком;

в) возможностью использования мультифазных потенциалов при математическом моделировании.

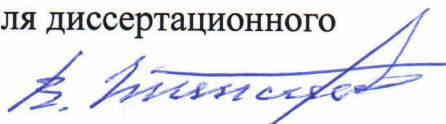
Соискатель Косов А.В. ответил на заданные ему в ходе заседания вопросы, и согласился с перечисленными замечаниями.

Диссертация Косова А.В. – научно-квалификационная работа, в которой решены научные задачи, важные для развития электрохимии поливольфраматных расплавов: разработаны математические модели ионных равновесий и электродных процессов, установлены механизмы и кинетические параметры электролитического формирования оксидных вольфрамовых бронз и гибридных материалов на их основе, перспективных в качестве катализаторов органического синтеза, а также определены оптимальные условия текстурирования кремниевых пластин для солнечных батарей.

На заседании 27.03.2024 г. диссертационный совет принял решение: присудить Косову А.В. ученую степень кандидата химических наук по специальности «1.4.6. Электрохимия».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **20** человек, из них **8** докторов наук по научной специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из **27** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за **20**, против **0**, недействительных бюллетеней **0**.

Заместитель председателя диссертационного
совета д.х.н.



В.П. Степанов

Ученый секретарь диссертационного
совета к.х.н.
28.03.2024



Н.П. Кулик

Подписи Степанова В.П. и Кулик Н.П. заверяю

ВрИО ученого секретаря ИВТЭ УрО РАН
к.х.н.



Ю.Р. Халимуллина