

ОТЗЫВ  
на автореферат диссертации Косова Александра Валерьевича  
«Формирование оксидных вольфрамовых бронз при электролизе поливольфраматных расплавов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

Работа Александра Валерьевича Косова посвящена установлению механизма и кинетических закономерностей формирования кристаллов оксидных вольфрамовых бронз (ОВБ) кубической и тетрагональной структуры при электролизе поливольфраматных расплавов на различных подложках, разработке моделей процессов, протекающих в поливольфраматном расплаве и на границе электролит/электрод, синтезу гибридных ОВБ. Перспективным методом получения таких бронз является электроосаждение из расплава. Однако механизм формирования ОВБ из поливольфраматного расплава изучен недостаточно. Существующие модели ионного состава плохо описывают реальные расплавы с высоким содержанием  $\text{WO}_3$ . Таким образом актуальность и своевременность работы не вызывает сомнений.

Достижение сформулированной автором цели работы требовало решения ряда задач, таких как исследование ионного состава поливольфраматных расплавов  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ , разработка модели, позволяющей рассчитать равновесные концентрации поливольфраматных ионов в расплавах с различным содержанием  $\text{WO}_3$ , экспериментальное исследование закономерностей и компьютерное моделирование роста и растворения ОВБ-содержащих осадков, создание математической модели процессов, происходящих в расплаве, и на границах электролит/индифферентный электрод, электролит/натрий-вольфрамовая бронза, экспериментальное изучение гибридных систем, содержащих ОВБ тетрагональной структуры на различных подложках, определение механизма и оптимальных параметров текстурирования кремниевых пластин для солнечных батарей в вольфраматном расплаве.

В результате предложена модель ионного состава поливольфраматных расплавов, учитывающая существование различных вольфраматных анионов. Найдены равновесные концентрации этих ионов. 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 ОВБ различного состава. Установлен механизм роста и растворения кристаллов натрий-вольфрамовой бронзы в процессе электролиза расплава  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ . Предложен экспериментальный способ анализа циклических вольтамперограмм и механизм формирования ОВБ на взаимодействующих подложках.

Важно, что полученные данные могут быть основой практических рекомендаций по получению и использованию ОВБ. Автореферат написан ясно, строго, в логической и доступной форме. Материалы диссертации освещены в достаточном количестве публикаций.

При прочтении автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

- 1) Автор приводит утверждение, что анион  $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$  не доминирует среди прочих вольфрамсодержащих ионов». На рисунке 2 и в таблице 2 можно заметить, что

концентрации  $W_2O_7^{2-}$  и  $WO_4^{2-}$  практически одной величины для смеси  $0.65Na_2WO_4$ - $0.35WO_3$ , и с сростом содержания  $WO_3$  концентрация  $W_2O_7^{2-}$  становится больше, чем  $WO_4^{2-}$ . Следует пояснить это несоответствие.

- 2) Порядок константы  $k_0$  примерно на 20-25 порядков меньше, чем для остальных констант (таблица 1). Нужно ли учитывать реакцию (7) в связи с этим?
- 3) На мой взгляд, в третьей главе не хватает результатов исследования расплава с большим содержанием  $WO_3$ , например,  $0.6Na_2WO_4$ - $0.4WO_3$  в связи с заметным изменением соотношения концентраций анионов в расплаве.

Высказанные вопросы ни в коей мере не влияют на общее хорошее впечатление о работе. На основании представленного автореферата можно заключить, что диссертационная работа «Формирование оксидных вольфрамовых бронз при электролизе поливольфраматных расплавов» является законченной научно-квалификационной работой, по актуальности, новизне и значимости полученных результатов полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям п.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, в действующей редакции), а ее автор, Косов Александр Валерьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
лаборатории водородной энергетики  
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный  
университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина»  
620002 г. Екатеринбург, ул. Мира, 19  
тел.: +7 (343) 389-94-94  
e-mail: ivan.ivanov@urfu.ru

Иванов Иван Леонидович

Подпись Иванова И.Л. удостоверяю

06 марта 2024 г.

