

УТВЕРЖДАЮ

Проректор Московского
государственного университета имени
М.В. Ломоносова, доктор физико-
математических наук, профессор



А.А. Федянин

« 1 » 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова» на диссертационную работу

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

Актуальность темы выполненной работы связана с разработкой теоретических и экспериментальных основ электрохимического синтеза оксидных вольфрамовых бронз (ОВБ) в поливольфраматных расплавах. Представленная работа способствует развитию фундаментальных представлений об исследуемых системах и решению прикладной проблемы получения ОВБ заданного состава, поскольку направлена на исследование механизмов и кинетики формирования ОВБ кубической и тетрагональной структуры на индифферентной и взаимодействующих подложках, разработку моделей процессов, протекающих в поливольфраматном расплаве и на границах электролит/электрод, электролит/ОВБ, а также синтез гибридных ОВБ-содержащих систем.

Важность поставленных задач соответствует Программе фундаментальных научных исследований в Российской Федерации на долгосрочный период (2021–2030 годы) в части фундаментальных и поисковых исследований в области электрохимии высокотемпературных ионных расплавов и электроосаждения. Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН по темам «Фундаментальные исследования процессов, протекающих в ионных расплавах при синтезе соединений и получении металлов», «Фундаментальные исследования электродных процессов в расплавах солей и электрохимический синтез новых материалов», «Фундаментальные исследования термодинамики и кинетики процессов в расплавах солей».

Новизна заключается в -создании модели формирования ОВБ кубической структуры в потенциостатических и потенциодинамических условиях; установлении механизма роста и растворения натрий-вольфрамовой бронзы на индифферентной (платиновой) подложке; определении кинетики роста ОВБ тетрагональной структуры; установлении состава и морфологии катодных продуктов на медной и никелевой подложках; экспериментальном выявлении оптимальных условий синтеза гибридной системы $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ОВБ}$, обладающей повышенной каталазной активностью; разработке способа текстурирования кремниевых монокристаллических пластин.

Значимость для науки и производства. Работы в области электрохимии расплавов весьма важны для развития науки и техники в Российской Федерации. Не так много научных учреждений в России и в мире обладают соответствующими компетенциями и возможностью проведения работ в этой области на высоком научном уровне. Также, эти работы имеют очевидную практическую составляющую, что в целом определяет большую значимость работ в этой области для науки и производства.

Модель ионных равновесий пригодна для определения равновесного состава натрий-вольфрамовой бронзы кубической структуры, а возможность введения в алгоритм расчета модели роста/растворения отрицательной обратной связи между перенапряжением и содержанием натрия в ОВБ открывает новые перспективы для разработки теоретических основ технологии электрохимического синтеза ОВБ заданного состава.

Практическая значимость результатов работы также связана с установлением условий синтеза гибридных систем, содержащих ОВБ тетрагональной структуры, и экспериментальным определением оптимальных параметров текстурирования кремниевых пластин в поливольфраматном расплаве. Прикладная ценность этих результатов подтверждается получением трех патентов на изобретения.

Диссертационная работа **обладает внутренним единством**. В первой главе детально проанализированы литературные данные, касающиеся объекта и предмета исследования, описаны методики экспериментов. Во второй главе предложена модель и приведены результаты моделирования ионных равновесий в расплавах $\text{Na}_2\text{WO}_4-(0-0.55)\text{WO}_3$. Найденные с учетом измеренных концентрационных зависимостей ЭДС значения равновесных концентраций ионов использованы в третьей главе при моделировании токового отклика, соответствующего формированию и растворению кристаллов натрий-вольфрамовой бронзы на индифферентном электроде, что позволило определить механизм и рассчитать кинетические параметры процесса. В четвертой главе представлены результаты экспериментального исследования закономерностей формирования ОВБ тетрагональной структуры на взаимодействующих подложках при электролизе расплава $\text{K}_2\text{WO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4(1:1)-\text{WO}_3$.

Полученные результаты соответствуют поставленной цели и задачам, содержание диссертации – опубликованным работам, а содержание автореферата – основным идеям и выводам диссертации.

Тема и содержание работы соответствуют заявленной научной специальности 1.4.6. Электрохимия, согласно формуле которой автором изучены применительно к исследуемым системам «динамика процессов на межфазных границах» (п.4), «аспекты многостадийных электрохимико-химических процессов» и «смешанный транспортно-кинетический режим протекания процессов» (п.5), «процессы электроосаждения» и «микро- и наноструктурирование поверхности» (п.8). Результаты работы полезны для «развития экспериментальных методов анализа электрохимических систем» (п.14).

Вопросы и замечания по работе:

1. Вызывает сомнение использованный автором в параграфе 2.2 термин "соединения" в отношении вольфрамсодержащих катионов и анионов.
2. Почему в параграфе 2.2 не обсуждается возможность октаэдрической координации у вольфрама, которая в частности реализуется в структурах бронз?
3. Часть структур на рис. 2.4 реализуют связь тетраэдров через общее ребро, что крайне энергетически невыгодно.
4. Почему в выражения для констант равновесия (2.18) – (2.23) входят концентрации, а не активности ионов? В то же время, согласно, например, процитированной автором диссертации работе [97], коэффициенты активности ионов в подобных расплавах сильно отличаются от единицы.
5. При исследовании ионных равновесий в поливольфраматных расплавах (пп. 2.3 - 2.4) использовался метод э.д.с. При этом фактически определялась активность ионов O^{2-} в расплаве из потенциометрических данных. Всего было проведено от 8 до 11 измерений э.д.с. при различных составах расплава. По указанным экспериментальным данным с помощью метода нелинейного фитинга определялись, для каждой температуры, значения 4-х констант равновесия. То есть, из кривой, построенной по 8-11 точкам, определялись значения 4-х подгоночных параметров. При этом, в полулогарифмических

координатах данная кривая может спрямляться согласно уравнению Нернста. В этих условиях особое значение приобретает статистическая обработка результатов фитинга и, в частности, определение статистической значимости получаемых с его помощью параметров. Такие сведения в диссертации отсутствуют. В результате, получается, например, что определенные по значениям рассчитанных концентраций компонентов расплава (табл. 2.2) отдельные константы равновесия не соответствуют значениям этих констант, приведенных в табл. 2.1 и определенных, согласно тексту диссертации, с помощью того же самого фитинга тех же самых данных.

6. В диссертации отсутствуют какие-либо сведения о методике проведения фотоэлектрохимических экспериментов, хотя соответствующие данные в диссертации приводятся (рис. 4.28). Также вызывают удивление наблюдаемые, согласно рис. 4.28, катодные фототоки на электроде из кремния n-типа. Согласно общепринятым воззрениям, генерация фототока на границе полупроводник-раствор соответствует переносу в раствор неосновных носителей, что для полупроводника n-типа соответствует анодному фототоку. Утверждение, что использовался кремний именно n-типа, содержится как в экспериментальной части диссертации (с. 34), так и в соответствующей статье [157].

Замечания не влияют на общее положительное впечатление от работы, в которой получен целый ряд очень интересных научных результатов, что свидетельствует о важности и больших перспективах изучения ОББ-содержащих систем.

В целом, диссертация Косова А.В. является завершенной квалификационной работой, в которой установлены закономерности формирования ОББ кубической и тетрагональной структуры в $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ и $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ расплавах.

Основные результаты диссертационной работы и предложенные модели **рекомендуются** для использования в 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, на Химическом и Физическом факультетах МГУ имени М.В. Ломоносова и в других научных и образовательных организациях. Исследования, посвященные разработке методов изучения электрохимического фазообразования в расплавах, целесообразно продолжать в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Диссертационная работа «Формирование оксидных вольфрамовых бронз при электролизе поливольфраматных расплавов» соответствует критериям раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции), а ее автор – Косов Александр Валерьевич – заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Отзыв составлен по результатам обсуждения диссертационной работы Косова А.В. «Формирование оксидных вольфрамовых бронз при электролизе поливольфраматных расплавов» на заседании семинара кафедры электрохимии Химического факультета МГУ (протокол № 4 от 4 марта 2024 г.)

Антипов Евгений Викторович
доктор химических наук, член-корреспондент РАН,
профессор, заведующий кафедрой электрохимии
химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»

119991, Москва, Ленинские горы,
д. 1, стр. 3, ГСП-1,
+7(495) 939-3375,
e-mail: antipov@icr.chem.msu.ru

Подпись Антипова Е.В. заверяю

11.03.2024 г.

