

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Актуальность выбранной темы

Диссертационная работа Косова А.В. посвящена решению важной фундаментальной и научно-практической проблемы – установлению механизма и кинетических параметров формирования оксидных вольфрамовых бронз (ОВБ) кубической и тетрагональной структуры, обладающих комплексом уникальных, зависящих от состава физико-химических свойств, при электролизе поливольфрамотных расплавов. Несмотря на технологическую привлекательность и экономическую рентабельность электрохимического способа синтеза ОВБ, его использование тормозится недостаточным пониманием влияния условий электроосаждения на содержание щелочного металла в катодном продукте. Во многом это объясняется трудностями экспериментального изучения сложного ионного состава и процессов в высокотемпературных расплавах, содержащих вольфраматы щелочных металлов и триоксид вольфрама, противоречивыми представлениями и необоснованностью существующих гипотез о закономерностях электрохимического образования и роста ОВБ. В диссертационной работе Косова А.В. предлагаются интересные решения этой актуальной задачи, удачно сочетающие анализ экспериментальных данных с компьютерным моделированием ионных равновесий и процессов в электролите и на электроде. Кроме того, актуальность работы связана с разработкой способа текстурирования кремниевых пластин для солнечных батарей в исследуемых расплавах.

Связь работы с планами Института

Исследования, направленные на изучение влияния условий электролиза на состав, структуру и свойства одно- и двухщелочных ОВБ, проводились в Институте высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ УрО РАН) на протяжении многих лет. Настоящая работа занимает достойное место в ряду трудов, посвященных этой проблематике, и делает качественный рывок в отношении понимания механизма и кинетики формирования ОВБ и прогнозирования ее состава. Представленные автором результаты получены в ходе выполнения научно-исследовательских работ в рамках бюджетной тематики ИВТЭ УрО РАН, включая «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 при реализации проектов комплексной программы УрО РАН «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 «Моделирование нуклеации и начальных стадий роста нанокристаллов металлов при электрокристаллизации» (№ гос. рег. 115100710034).

Обоснованность выбора методов исследования

Для достижения поставленных задач диссертантом были обоснованно выбраны надежные электрохимические методы (метод измерения окислительно-восстановительного потенциала электролита, хроноамперометрия, циклическая вольтамперометрия), а также современные физико-химические методы анализа состава и структуры (сканирующая электронная микроскопия с микрорентгеноспектральным анализом, атомно-силовая микроскопия, рентгеноструктурный анализ, атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и другие). Использование метода компьютерного моделирования и алгоритма аппроксимации Левенберга-Марквардта позволило автору наиболее полно проанализировать данные, полученные электрохимическими методами, определить механизмы и количественно охарактеризовать исследуемые процессы.

Обоснованность моделей

Математические модели, приведенные в работе, обоснованы достаточно полно. Структурные элементы расплавов и химические взаимодействия, лежащие в основе модели ионных равновесий, подтверждаются сведениями из литературы, экспериментальными данными и DFT-расчетами. Процессы, происходящие в расплаве и на межфазных границах электролит/электрод и осадок/электрод, описаны корректно с использованием разумных упрощений.

Достоверность полученных данных

Достоверность результатов не вызывает сомнений. Исследования были выполнены на современном сертифицированном оборудовании с использованием аттестованных методик измерений и расчетов. Экспериментальные данные, полученные различными методами, взаимно дополняют и не противоречат друг другу, согласуются с результатами компьютерного моделирования.

Научная новизна

Диссертантом впервые были получены следующие значимые результаты:

- найдены равновесные концентрации кислородсодержащих ионов, включая полимерные группировки, содержащие до четырех атомов вольфрама, в расплавах Na_2WO_4 – WO_3 с повышенной концентрацией триоксида вольфрама;
- установлен механизм и рассчитаны параметры роста и растворения кристаллов натрий-вольфрамовой бронзы кубической структуры в процессе электролиза этого расплава;
- определено влияние состава исходной оксидно-солевой смеси и температуры на равновесный состав Na_xWO_3 и предложен путь, позволяющий рассчитать изменение содержания щелочного металла в ОБВ в ходе электролиза;
- найдены условия электрохимического синтеза гибридной системы $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ОВВ}$ с повышенными показателями каталазной активности;
- предложен метод текстурирования поверхности кремниевых пластин в поливольфрамотном расплаве и выявлены условия, способствующие улучшению их фотоэлектрохимических свойств.

Значимость выводов и рекомендаций для науки и практики

Результаты, полученные автором, представляют несомненный интерес с научной и практической точек зрения. Научная значимость работы связана, в первую очередь, с установлением механизма роста и растворения ОБВ, а также с разработкой математических и компьютерных моделей, полезных для интерпретации экспериментальных хроноамперограмм и циклических вольтамперограмм как в исследуемой, так и в других системах, отличающихся сложным механизмом. Наибольший практический интерес представляют рекомендации по текстурированию кремния в поливольфрамотных расплавах, синтезу нановискеров ОБВ и электрохимическому способу изготовления гибридных ОБВ-содержащих систем на меди, что подтверждается получением соответствующих патентов на изобретения.

Достоинства диссертации и автореферата

Работа обладает внутренним единством и логикой. Содержание диссертации отражено в публикациях по теме работы, включая 9 статей в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus (с учетом переводных версий), 11 тезисов докладов в материалах конференций, 3 патента РФ. Автореферат передает основные идеи, результаты и выводы работы. Диссертация и автореферат хорошо написаны и оформлены в соответствии с предъявляемыми к ним требованиями. Содержание исследования отвечает пунктам 4, 5, 8 и 14 паспорта специальности 1.4.6. Электрохимия.

Замечания и вопросы по работе

1. Почему на экспериментальной зависимости разности потенциалов (кривая титрования), измеренные в ячейке (1.17), от мольной доли WO_3 в расплаве $(1-\nu)\text{WO}_4 - \nu\text{WO}_3$ не наблюдается

точка эквивалентности соответствующие образованию различных ионных форм вольфрама при существенном различии их констант устойчивости?

2. Не совсем понятен механизм реакций получения вольфрамовых бронз, изложенный диссертантом (стр.64) схемами 3.10 – 3.12. Ведь потенциал выделения металлического натрия из вольфраматных и поливольфраматных расплавов более чем на 1,5В отрицательнее чем потенциал выделения вольфрамовых бронз на вольтамперных зависимостях представленных на рис. 3.1, 3.2, 3.8 и 3.9.

3. Известно, что для практических целей принципиальное значение имеет дисперсность ОВБ. В этой связи хотелось бы знать размерность синтезированных в работе бронз. И самое важное, на наш взгляд, можно ли регулировать гранулометрический состав бронз в ходе их формирования?

4. В диссертации имеются некоторые неточности, ряд опечаток.

Указанные замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования А.В. Косова.

Заключение

Диссертационная работа Косова Александра Валерьевича является законченным исследованием, обеспечивающим развитие теоретических представлений о механизмах формирования ОВБ при электролизе и расширяющим перспективы эффективного управления процессом электрохимического синтеза ОВБ-содержащих материалов.

По своей актуальности, новизне, научной и практической значимости работа 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.

Официальный оппонент

кандидат химических наук,
доцент кафедры неорганической и физической химии
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

 Черкесов Заур Анатольевич
01.03.2024

360004, Кабардино-Балкарская Республика,
г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.
Тел. +7-928-691-9894
E-mail: cherkesovz@mail.ru

Подпись Черкесова З.А. заверяю,
Ученый секретарь ученого совета КБГУ
доктор филологических наук, профессор



 Ашинова И.В.