

В диссертационный совет
24.1.045.01 на базе
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института высокотемпературной
электрохимии Уральского
отделения Российской академии
наук

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Актуальность выбранной темы

Оксидные вольфрамовые бронзы (ОВБ) перспективны для использования в химической промышленности (в качестве катализаторов), медицине и приборостроении. Электроосаждение ОВБ из поливольфраматных расплавов – быстрый, недорогой и универсальный способ их получения, применение которого в настоящее время ограничено вследствие объективных проблем, связанных с определением механизма и кинетики процесса. Это препятствует эффективному контролю синтеза ОВБ заданного состава. Поскольку целью диссертационной работы А.В. Косова является установление механизма и кинетических закономерностей формирования оксидных вольфрамовых бронз при электролизе, то направление его исследования, безусловно, является актуальным.

Выполнение работы тесно связано с реализацией планов НИР Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, направленных на фундаментальные исследования процессов в ионных расплавах, кинетики электродных процессов и электрохимический синтез новых материалов.

Обоснованность выбора методов исследования

Использование выбранных электрохимических методов оправдано. Методы циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии наиболее распространены в практике для исследования процессов, связанных с электроосаждением. Применение метода ЭДС обусловлено сложностью экспериментального изучения ионных равновесий в оксидно-солевых расплавах, а также необходимостью аппроксимации этих данных посредством математического моделирования. Метод компьютерного моделирования процессов осаждения ОБВ, разработанный автором, позволил корректно обработать и интерпретировать результаты электрохимических измерений.

Выбранные физико-химические методы анализа полученных осадков ОБВ являются надежными и современными инструментами, дополняющими друг друга и в достаточной мере характеризующими синтезированные образцы. Для определения плотности расплавов обоснованно применен простой, надежный и точный метод гидростатического взвешивания. Все экспериментальные методики, использованные в работе, соответствуют современному уровню экспериментальных работ в данной области.

Достоверность полученных данных

Достоверность данных, представленных в диссертационной работе, обеспечивается использованием сертифицированного оборудования и аттестованных методик измерений, современного программного обеспечения, корректных математико-статистических методик определения погрешностей.

Научная новизна результатов

Научная новизна результатов, их значимость не вызывают сомнения. Новыми являются (в частности):

- модель ионного состава поливольфраматного расплава, учитывающая возможность существования анионов $W_3O_{10}^{2-}$, $W_4O_{13}^{2-}$ и катионов WO_2^{2+} ,

-данные о плотности расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ с мольной долей триоксида вольфрама до 0.55 в интервале температур 983–1073 К,

-модель роста и растворения кристаллов ОВБ кубической структуры при электролизе расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$ в условиях циклической развертки потенциала, пригодная для установления механизма процесса и расчета констант скоростей реакций,

-экспериментальные результаты по влиянию материала подложки на возможность формирования ОВБ-содержащих гибридных систем,

-метод текстурирования поверхности монокристаллических кремниевых пластин в поливольфраматном расплаве, а также выводы о механизмах взаимодействия подложки с расплавом и ОВБ и данные о влиянии условий катодной обработки на фотоэлектрохимический отклик полученных образцов.

Обоснованность математических моделей

При разработке модели ионных равновесий были учтены литературные данные о возможности существования в исследуемых расплавах полимеризованных вольфрамсодержащих анионов, связи их концентрации с концентрациями оксид-ионов, а также результаты расчета методом теории функционала электронной плотности. Для вывода математических соотношений были использованы классические представления о химических равновесиях в замкнутых системах. Некоторые возможные равновесия выбраны автором из общих соображений.

Модель роста и растворения ОВБ базируется на теории скоростей химических и электрохимических реакций, классической теории электрохимического фазообразования, разумных допущениях о порядке реакций и мгновенной нуклеации, упрощенном учете миграционной составляющей массопереноса.

Таким образом, предложенные модели представляются достаточно обоснованными и непротиворечивыми.

Обоснованность применения математического аппарата

Процессы массопереноса и роста/растворения фазы, скорости химических/электрохимических реакций, потенциалы и перенапряжения описаны общепринятыми математическими выражениями для соответствующих физических законов. Для решения систем алгебраических и дифференциальных уравнений использованы корректные численные методы.

Степень обоснованности и достоверности

Выводы, сделанные автором, логично вытекают из анализа всей совокупности полученных экспериментальных данных и результатов моделирования, не содержат противоречий и соответствуют положениям, выносимым на защиту.

Значимость для науки и практики

Наиболее значимыми результатами диссертационной работы являются:

-предложенный способ определения равновесных концентраций ионов в поливольфраматных расплавах, позволяющий прогнозировать содержание щелочного металла в натрий-вольфрамовой бронзе кубической структуры в условиях, близких к равновесным;

-определение механизма и параметров роста и растворения осадка, содержащего кристаллы ОВБ кубической структуры (важно для разработки теоретических основ технологии синтеза ОВБ в поливольфраматных расплавах);

-разработка модели, перспективной для количественного анализа циклических вольтамперограмм при сложном механизме электрокристаллизации;

-определение оптимальных параметров текстурирования поверхности кремниевых пластин, приводящих к существенному улучшению фотоэлектрохимического отклика;

О высокой практической значимости работы говорит также наличие трех патентов РФ.

Наличие внутреннего единства

Диссертационная работа характеризуется внутренним единством. Экспериментальные исследования, проведенные автором, сопровождаются разработкой математических и компьютерных моделей исследуемых процессов. Полученные результаты в полной мере отвечают цели и задачам исследования. Автореферат соответствует тексту диссертации. Содержание диссертации достаточно полно отражено в публикациях автора. По результатам работы опубликовано 9 статей в отечественных и международных журналах, входящих в список ВАК, а также индексируемых в БД WoS и Scopus. Результаты широко апробированы, доложены на ряде Российских и международных научных конференций.

Соответствие паспорту специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту заявленной специальности 1.4.6. Электрохимия. В работе исследована кинетика процессов на межфазных границах, многостадийные электрохимические процессы, транспортные явления в поливольфраматных расплавах, смешанный транспортно-кинетический режим протекания процессов роста/растворения ОББ, развиты теоретические и экспериментальные методы анализа электрохимических систем и процессов применительно к исследуемым объектам.

Достоинства и недостатки в оформлении диссертации и автореферата

Следует отметить очень хорошее оформление текста диссертационной работы и автореферата. При ознакомлении с работой не выявлено никаких стилистических ошибок. Текст написан ясным и прозрачным научным языком, в нем совершенно отсутствуют грамматические неточности и даже опечатки. Это говорит о тщательности подхода автора к работе в целом, свидетельствует о надежности и выверенности результатов.

Вопросы и замечания по сути диссертационной работы

1. Как представляется, разность потенциалов для элемента (1.17) должна включать соотношение не концентраций (как в уравнении (2.3), с.40), а активностей кислорода в первом и втором расплаве.
2. Не влияют ли колебания атмосферного давления и влажности воздуха на результаты измерений в ячейке (1.19, С.34)?
3. Термин «фитинг» в ряде мест работы следовало бы заменить на «аппроксимацию».
4. Расчет энергии связи W-O (С. 45-46) дает значения 60 эВ (на связь) и более. Это очень большая величина (порядка 6000 кДж на моль связей). Насколько точными являются эти расчеты в данном случае?
5. Является ли решение сложной системы уравнений (2.29, С.48), найденное с помощью набора из 4 подгоночных параметров, единственным?
6. Проводилось ли термодинамическое моделирование (например, с помощью программы HSC) для набора веществ и ионов, участвующих в реакциях ((3.1)-(3.12), С.64)?
7. Сравнение экспериментальных циклических вольтамперограмм (ЦВА) и расчетных (аппроксимирующих) кривых показывает практически полное совпадение (С.73 и далее). Это обусловлено адекватностью разработанной автором модели, включающей решение набора сложных дифференциальных уравнений со множеством параметров. С другой стороны, большое количество параметров аппроксимации (до 16 параметров, табл.3.3) может приводить и к артефактам – набор оптимальных значений может быть не единственным.
8. Условный стандартный потенциал (С.75, уравнение 3.47) применяется для разбавленных растворов (по потенциал-определяющим ионам), где их коэффициент активности приблизительно постоянен. Его применение в данном случае требует пояснений. Это же замечание можно отнести к уравнению (3.50, С.82).

9. В таблице 4.2 (С.108) приведены результаты измерения каталитической активности систем Cu (сетка)-Cu₂O-оксидная вольфрамовая бронза (ОВБ) по степени конверсии перекиси водорода в растворе. Следует отметить, что закись меди Cu₂O сама по себе обладает высокой каталитической активностью. Видимо, сравниваемую медную сетку следовало бы предварительно нагреть на воздухе примерно до температур синтеза ОВБ – тогда сравнение было бы более корректным.

10. Разность фототока для кремниевых пластин, обработанных в различных условиях (таблица 4.4, С.117), обусловлена только увеличением удельной поверхности, или на это специфически влияет именно электрохимическая (катодная) обработка в расплаве, содержащем триоксид вольфрама?

Указанные вопросы и замечания имеют дискуссионный характер. Они не влияют на общее хорошее впечатление о работе и не ставят под сомнение достоверность и значимость ее результатов и выводов.

Таким образом, диссертация Косова А.В. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне. Полученные результаты являются новыми, обоснованными и имеют большое фундаментальное и практическое значение. Они полностью соответствуют заявленным целям и задачам. Установленные в работе закономерности вносят значимый вклад в развитие фундаментальных представлений о процессах в ионных расплавах и механизмах формирования оксидных вольфрамовых бронз при электролизе, а предложенный способ текстурирования монокристаллических кремниевых пластин перспективен для развития технологий в солнечной энергетике.

Диссертационная работа «Формирование оксидных вольфрамовых бронз при электролизе поливольфрамотных 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 присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент
Шубин Алексей Борисович,
доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия,
заведующий лабораторией металлургических расплавов
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института металлургии
Уральского отделения Российской академии наук

620016, г. Екатеринбург,
ул. Амундсена, д. 101;
тел. +7(343)232-91-38;
e-mail: fortran@list.ru;

Шубин Алексей Борисович

01.03.2024

Подпись Шубина А.Б. заверяю:
Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН, к.х.н.



Котенков П.В.