

Отзыв
на автореферат диссертации Будниковой Юлии Борисовны
«Фотоактивные покрытия с вольфраматами железа и кобальта,
сформированные на титане методом плазменно-электролитического
оксидирования», представленной на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности: 1.4.4. – Физическая химия

Диссертационная работа Ю.Б. Будниковой посвящена актуальной проблеме современной физической химии и экологии – разработке эффективных фотокаталитических материалов для деструкции устойчивых органических загрязнителей водной среды. Использование метода плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) для формирования гетероструктурных покрытий на основе вольфрамов железа и кобальта является перспективным подходом, позволяющим отказаться от дорогостоящих и трудоемких стадий сепарации катализатора. Особый интерес представляет возможность управления составом и свойствами покрытий путем варьирования соотношения прекурсоров в электролите, что открывает путь к созданию фотокатализаторов, активных в видимой области спектра и работающих при нейтральных рН, близких к рН природных вод. Таким образом, тема диссертации является несомненно актуальной.

Научная новизна работы не вызывает сомнений. Впервые проведено систематическое исследование одностадийного ПЭО-формирования покрытий на титане в электролитах, содержащих ЭДТА-комплексы Co(II) и Fe(II/III) при различных мольных соотношениях. Автором показано, что изменением соотношения W:Co можно управлять соотношением фаз WO_3 и CoWO_4 в покрытиях, а природой соли железа – фазовым составом и морфологией Fe , W -содержащих слоев. Важным достижением является построение энергетических диаграмм гетероструктур и доказательство образования р-п-перехода $\text{CoWO}_4\text{-WO}_3$, что объясняет высокую фотокаталитическую активность Co,W -покрытий в нейтральной среде. Для Fe,W -покрытий впервые предложен механизм, сочетающий гетерогенный фотокатализ и фото-Фентон-процесс.

Практическая значимость работы очевидна: разработанные Co,W -содержащие ПЭО-покрытия могут быть использованы для очистки сточных вод от органических загрязнителей без предварительного подкисления, что снижает эксплуатационные затраты. Полученные результаты создают основу для целенаправленного дизайна фотокаталитических покрытий с заданными оптическими и электрохимическими свойствами.

Достоверность результатов обеспечена применением комплекса современных взаимодополняющих методов (РФА, СЭМ, РФЭС, ЭИС, спектрофотометрия, ГХ-МС, ИК-Фурье), воспроизводимостью экспериментальных данных и их согласованностью с теоретическими расчетами. Работа прошла широкую апробацию на российских и международных конференциях, основные результаты опубликованы в 6 статьях в рецензируемых журналах из перечня ВАК.

Автореферат хорошо структурирован, изложен логично и ясно. Однако при чтении возникли следующие замечания и вопросы:

1. **Объяснение отсутствия синергетического эффекта в смешанных Fe,Co -покрытиях.** В главе 5 автор делает вывод, что введение железа в Co,W -покрытия приводит к исчезновению кристаллической фазы CoWO_4 и смещению потенциала плоских зон в катодную область, что мешает образованию р-п-перехода.

Однако из данных табл. 4 видно, что в смешанных покрытиях железо и кобальт присутствуют, но их суммарное содержание (~3 ат.%) существенно ниже, чем в индивидуальных Co-покрытиях (4 ат.% Co) и Fe-покрытиях (до 10 ат.% Fe). Не является ли снижение активности просто следствием меньшей общей концентрации легирующих элементов, а не «исчезновением p-n-перехода»? Следовало бы провести нормировку активности на суммарное содержание переходных металлов.

2. **Отсутствие данных о стабильности покрытий.** В работе убедительно показана фотокаталитическая активность, но не приведены результаты по устойчивости покрытий к многократному использованию (циклированию) или к выщелачиванию вольфрамов в водную среду. Для практического применения важна информация о сохранении активности после нескольких циклов фотокатализа.

3. **Формулировка вывода 4.** В выводе указано, что покрытия на основе разных солей железа имеют «близкие значения ширины запрещенной зоны (1.46-1.50 эВ)». Однако в тексте главы 4 для этих же образцов приводятся значения E_g от 1.46 до 1.50 эВ, тогда как для образца Ti/W/Fe(MS) до отжига указано 2.68-2.01 эВ. Возникает противоречие, которое требует пояснения: о каких именно образцах идет речь в выводе: об исходных или отожженных? Следовало бы уточнить.

Указанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общей высокой оценки работы. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. «Физическая химия» в пунктах 5, 9 и 12. Содержание автореферата позволяет заключить, что работа выполнена на высоком научном уровне, а ее автор, **Будникова Юлия Борисовна**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Я, Сироткин Николай Александрович, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела Ю.Б. Будниковой.

Кандидат химических наук (специальность 1.4.4. Физическая химия), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Российской академии наук, научно-исследовательский отдел 3, научный сотрудник.

08 июня 2026 г.

Адрес: 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1, ИХР РАН,
Телефон: +7-4932-336259,
e-mail: sna@isc-ras.ru

Сироткин
Николай
Александрович

