

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н. Немудрого Александра Петровича
на диссертационную работу Будниковой Юлии Борисовны
«Фотоактивные покрытия с вольфрамидами железа и кобальта, сформированные на титане
методом плазменно-электролитического оксидирования», представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность работы. Актуальность диссертационной работы Будниковой Юлии Борисовны не вызывает сомнений и обусловлена возрастающей необходимостью решения проблемы очистки водных объектов от устойчивых органических загрязнителей. Автор справедливо отмечает, что традиционные методы водоочистки зачастую неэффективны в отношении стойких токсичных органических веществ, что диктует потребность во внедрении передовых процессов окисления, включая Фентон-подобные системы и гетерогенный фотокатализ. Следует подчеркнуть, что соискатель верно отметил ключевое ограничение широкого практического применения фотокатализа – высокую скорость рекомбинации фотогенерированных носителей заряда во многих полупроводниковых материалах. Предложенный в работе подход к решению этой проблемы посредством создания гетероструктур, компонентами которых являются вольфрамиды железа и кобальта, способные поглощать видимый свет, представляется научно обоснованным. Имобилизация активных полупроводниковых структур на различных подложках позволяет решить проблему, связанную с выделением порошковых фотокатализаторов из отработанных растворов. Как показал автор в литературном обзоре, эффективным методом формирования сложнооксидных покрытий является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) благодаря его уникальной способности создавать пористые покрытия с высокой адгезией заданного состава. Таким образом, тема исследования соответствует современным требованиям экологической безопасности и направлена на разработку эффективных пленочных фотокатализаторов, что подтверждает её актуальность и значимость для физической химии и технологий защиты окружающей среды.

Анализ содержания диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, 6 глав, списка литературы. Работа изложена на 163 страницах, содержит 22 таблицы и 51 рисунок. Список цитируемой литературы включает 275 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы её цели и задачи, проанализирована степень разработанности темы,

отражены научная новизна и практическая значимость диссертации, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен обзор литературы по теме исследования: рассмотрена проблема загрязнения водных сред устойчивыми органическими соединениями; проанализированы механизмы передовых окислительных процессов, включая гетерогенный фотокатализ и реакции Фентона; обоснована перспективность использования вольфраматов железа и кобальта в качестве фотокатализаторов; приведены основные методы получения иммобилизованных фотокатализаторов, в частности метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО); описаны основы ПЭО процесса и показаны возможности его применения для получения фотокаталитических покрытий на титане. На основе анализа литературы сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Во **второй главе** подробно описаны условия формирования ПЭО-покрытий, составы электролитов, методы анализа состава и морфологии поверхности покрытий, методы исследования их оптических, электрохимических и фотокаталитических свойств. Описаны методы исследования растворов метилового оранжевого до и после фотокаталитических испытаний: ХПК, ИК-Фурье спектроскопия и газовая хроматография–масс–спектрометрия.

В **третьей главе** приведены особенности ПЭО-формирования покрытий с вольфраматом кобальта. Автор работы убедительно показал, что меняя мольное соотношение $\text{Co}:\text{W}$ в электролите, можно регулировать соотношение кристаллических фаз CoWO_4 и WO_3 в покрытиях. На основе комплекса экспериментальных и теоретических данных в работе сделано предположение, что в результате одновременного присутствия в покрытиях полупроводников *p*-типа (CoWO_4) и *n*-типа (WO_3) между ними *p-n*-гетеропереход, подавляющий рекомбинацию зарядов. Это в свою очередь обуславливает высокую эффективность таких покрытий в деградации метилового оранжевого в нейтральной среде (рН 6,8). Рассмотрен механизм процесса деградации метилового оранжевого, определена роль пероксида водорода в образовании кислородных радикалов.

В **четвёртой главе** исследовано влияние отношения $\text{Fe}:\text{W}$ в электролите, а также роль природы соли железа на особенности формирования и фотокаталитические свойства ПЭО-покрытий. Автор работы установил, что изменение мольного отношения $\text{Fe}:\text{W}$ от 1:3 до 1:1 повышает содержание железа в покрытиях от 4 до 10 ат.%, но не обеспечивает их высокой активности в нейтральной среде из-за ограничений Фентон-процесса. Замена соли Мора на ацетат или оксалат железа изменяет кинетику формирования покрытий, их толщину (от 5,8 до 19,1 мкм) и фазовый состав. В работе показано, что только в кислой

среде реализуется высокая фотоактивность за счёт эффективного цикла Fe^{3+}/Fe^{2+} и генерации $\bullet OH$ -радикалов. Мёссбауэровская спектроскопия подтвердила присутствие высокоспинового $Fe(III)$ во всех образцах. Методы РФЭС и ЭДА показали обогащение поверхности вольфрамом. Автор делает справедливый вывод, что для работы в нейтральных средах ПЭО-покрытия на основе железа менее перспективны, чем покрытия с вольфрамом кобальта, из-за зависимости Фентон-процесса от pH.

В пятой главе представлены результаты исследования смешанных Fe, Co-содержащих покрытий для выяснения синергетического действия вольфрамов кобальта и железа на фотокаталитические свойства. Экспериментально доказано, что одновременное присутствие Fe и Co не только приводит к исчезновению кристаллического вольфрама кобальта в составе покрытий, но и изменяет энергетические уровни композита, что приводит к затруднению *p-n*-гетероперехода и обуславливает низкую фотокаталитическую активность Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий в деградации метилового оранжевого в нейтральной среде.

В шестой главе представлены результаты исследования растворов метилового оранжевого до и после фотокаталитических испытаний. Автор работы показал, что на ИК-Фурье спектрах растворов красителя после фотокатализа отсутствуют полосы, характерные для метилового оранжевого, и появляются новые слабые полосы, соответствующие карбонильным, карбоксильным и гидроксильным группам. В тоже время результаты ГХ-МС свидетельствуют о неполной деградации красителя, поскольку продукты деградации содержат толуол, *n*-гексадекановую кислоту и длинноцепочечные алкановые соединения.

В выводах сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе.

В конце диссертационной работы представлены: Список использованных источников и Благодарности.

Научная новизна и практическая значимость работы. Впервые проведены систематические исследования закономерностей одностадийного формирования фотоактивных покрытий на титане методом плазменно-электролитического оксидирования в гомогенных щелочных электролитах, содержащих вольфрамат натрия и этилендиаминоацетатные комплексы кобальта и железа, при варьировании их мольных отношений Установлено, что метод ПЭО позволяет целенаправленно формировать гетероструктурные покрытия на основе вольфрамов металлов и оксида вольфрама с определенным соотношением кристаллических фаз. Построены энергетические диаграммы полученных оксидных гетероструктур и предложены механизмы деградации

метилового оранжевого на различных ПЭО-покрытиях. Сделан вывод о том, что высокая активность кобальтсодержащих систем в нейтральной среде обусловлена образованием *p-n*-гетероперехода, а железосодержащих покрытий в кислой среде – благодаря сочетанию фотокатализа и фото-Фентон процесса. Результаты работы важны для расширения представлений о процессах формирования фотокаталитических ПЭО-покрытий на титане, которые не требуют затрат на сепарацию после очистки воды. Установленные корреляции между составом электролита и свойствами покрытий позволяют получать эффективные фотокатализаторы для решения задач экологической безопасности.

Обоснованность и достоверность полученных результатов диссертационной работы обусловлена корректно поставленной целью исследования и последовательным решением задач для её достижения. В работе использован комплекс взаимодополняющих физико-химических методов анализа с использованием современного оборудования. Надёжность результатов обеспечена представительным объёмом экспериментальных данных, их воспроизводимостью, а также отсутствием противоречий при интерпретации и сопоставлении полученных сведений.

В качестве замечаний к диссертационной работе можно отметить следующее:

1. Для получения ПЭО-покрытий автор работы использовал одну и ту же концентрацию ЭДТА и солей металлов, равную 0,05 М. Не понятно, чем обусловлен выбор этой концентрации.

2. В работе представлены СЭМ-изображения Со-,W-содержащих ПЭО-покрытий под углом 45° к поверхности, на основании которых проведена оценка толщины внешнего слоя покрытий. Однако более точно оценить толщину не только внешнего, но и внутреннего слоя синтезированных покрытий, можно было бы с помощью поперечных сечений. Кроме того, в этом случае можно было бы определить распределение элементов по толщине покрытий.

3. Для получения покрытий использованы электролиты, содержащие комплексы металлов с ЭДТА. Но как утверждает сам автор, эти комплексы диссоциируют в приэлектродной области с образованием анионов ЭДТА, которые подвергаются деструкции. В связи с этим возникает вопрос, насколько стабильны эти электролиты, и как долго их можно использовать для получения воспроизводимых покрытий?

4. Fe-,W-содержащие ПЭО-покрытия дополнительно отжигали при температуре 800°C. Чем обусловлен выбор этой температуры, и проводили ли термогравиметрический анализ ПЭО-покрытий для оценки их термической стабильности?

5. Почему при анализе диаграмм Мотта-Шоттки для Со-,W-содержащих ПЭО-покрытий не рассчитано число носителей зарядов?

6. Работа написана на хорошем научном русском языке, но в ней встречаются грамматические ошибки и опечатки. Например:

- на стр. 40 (Глава 2): "Образцы для плазменно-электролитического оксидирования изготавливали из листового титана марки BT1-0 (мас. %: Al 0,7, Fe 0,25, Si 0,10, C 0,07, N 0,04, O 0,2, N 0,01; прочие примеси – 0.30 и Ti - остальное)". Дважды указан азот (N). Это либо опечатка (второй раз должен быть другой элемент), либо ошибка в составе сплава;

- на стр. 123 (таблица 21): в столбце с данными ND должно быть см^{-3} .

Указанные замечания не влияют на оценку общего уровня диссертационной работы Будниковой Ю.Б. и носят уточняющий и дискуссионный характер.

Заключение по диссертационной работе

Диссертация Будниковой Ю.Б. «Фотоактивные покрытия с вольфраматами железа и кобальта, сформированные на титане методом плазменно-электролитического оксидирования» является научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная задача по установлению закономерностей одностадийного плазменно-электролитического формирования эффективных фотокаталитических покрытий на титане с вольфраматами железа и кобальта.

По своей актуальности, уровню проведенных исследований, научной и практической значимости диссертационная работа Будниковой Ю.Б. соответствует требованиям, установленным пунктами 9-12 и 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (в действующей редакции), а её автор, Будникова Юлия Борисовна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Официальный оппонент,

член-корреспондент РАН, доктор химических наук (02.00.21 Химия твёрдого тела).

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,

заведующий лабораторией химии твёрдого тела ФГБУН Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,



Немудрый Александр Петрович

Адрес:

630090, Россия, г.Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН

Телефон: (383) 233-24-10 *1183,

E-mail: nemudry@solid.nsc.ru

Даю согласие на обработку персональных данных.

Подпись Немудрого Александра Петровича заверяю.

Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН,

д.х.н.

Шахтшнейдер Т.П.

16 июня 2026 г.

