

## ОТЗЫВ ОППОНЕНТА

На диссертационную работу Будниковой Юлии Борисовны на тему «Фотоактивные покрытия с вольфраматами 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

Выбор темы диссертации обоснован необходимостью повышения эффективности фотокаталитических материалов для очистки воды от стойких органических загрязнителей. Несмотря на большой объем публикаций в области гетерогенного фотокатализа, его широкое применение ограничено низкой квантовой эффективностью многих полупроводников и сложностью сепарации порошковых материалов в конце технологического цикла. Соискатель предлагает комплексное решение данной проблемы путем формирования фотокаталитических покрытий на титане с гетероструктурами на основе вольфраматов железа и кобальта методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО). Этот метод особенно примечателен тем, что позволяет одностадийно получать однородные, прочные оксидно-керамические покрытия на металлических подложках без использования сложного оборудования.

В настоящей работе соискателем разработан оригинальный способ одностадийного ПЭО-формирования фотоактивных покрытий на основе вольфраматов железа и кобальта на поверхности титана в гомогенных щелочных электролитах, содержащих комплексы соответствующих металлов с ЭДТА. Как показано соискателем, данный подход обеспечивает создание пленочных гетероструктур с управляемыми оптическими, фотокаталитическими и электрохимическими свойствами. Работа направлена на развитие метода ПЭО в области получения эффективных фотокаталитических покрытий, что подтверждает высокую актуальность выбранного направления.

В диссертационной работе Будниковой Ю.Б. приведены результаты систематических исследований особенностей формирования фотоактивных покрытий на титане с вольфраматами железа и/или кобальта методом ПЭО, их оптических, фотокаталитических и электрохимических свойств. Состав и морфология ПЭО-покрытий изучены комплексом физико-химических методов анализа, включая рентгенофазовый анализ, энергодисперсионный анализ, рентгенофотоэлектронную спектроскопию и сканирующую электронную микроскопию. Методом диффузного отражения изучены

оптические свойства покрытий, методом Тауца проведена оценка оптической ширины запрещенной зоны в приближении прямого разрешенного перехода. С помощью анализа Мотта-Шоттки определены тип проводимости ПЭО-покрытий, потенциалы плоских зон, которые могут быть приравнены к потенциалам зоны проводимости. Оценка фотокаталитических свойств ПЭО-покрытий проведена в модельной реакции деградации стойкого органического загрязнителя метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода в условиях облучения УФ и видимым светом.

На основе результатов оптических и электрохимических исследований соискателем определены положения энергетических уровней ПЭО-покрытий. Построены зонные структуры ПЭО-покрытий через электроотрицательность Малликена для отдельных полупроводников, входящих в состав покрытий. Сделан вывод о согласованности теоретических и экспериментальных данных, на основании которых предложены механизмы деградации метилового оранжевого на полученных покрытиях. Автор высказал предположение, что для Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий наиболее вероятно образование *p-n*-гетероперехода, который способствует эффективному разделению фотогенерированных зарядов, что обуславливает их высокую эффективность в фотокаталитической деградации метилового оранжевого в нейтральной среде. Показано, что на эффективность деградации метилового оранжевого (МО) существенную роль оказывает соотношение фаз  $\text{CoWO}_4$  и  $\text{WO}_3$ , которое в свою очередь зависит от соотношения Co/W в электролите для ПЭО. То есть автор делает убедительный вывод о том, варьируя условия ПЭО, можно целенаправленно получать покрытия с наиболее благоприятным для фотокатализа соотношением кристаллических фаз. ПЭО-покрытия с вольфраматами железа, для которых возможно сочетание гетерогенного фотокатализа и фото-Фентон процесса, недостаточно эффективны в нейтральной среде, но могут успешно применяться в кислой среде.

Важным достоинством работы является оценка фотокаталитической активности наиболее активных образцов с помощью комплекса методов анализа раствора метилового оранжевого до и после фотокаталитических испытаний, включая УФ/ВИД, ИК-Фурье и ГХ-МС, а также определяя изменение химическое потребление кислорода (ХПК). Автор установил, что молекула МО подвергается атаке на нескольких участках, включая сульфонильную группу, связь C-N и фенильную группу.

Достоверность и обоснованность положений, выносимых на защиту, подтверждается их согласованностью с фундаментальными основами физической химии поверхностных явлений, успешной апробацией, а также

использованием современных исследовательских методов и передовых научно-исследовательских подходов при изучении свойств полученных ПЭО-покрытий, статистической обработкой.

Переходя к оценке работы в целом, можно заключить, что диссертационная работа представляет собой актуальное фундаментальное научное исследование, направленное на решение важной проблемы защиты окружающей среды от органических загрязнителей с помощью гетерогенного фотокатализа. Работа сфокусирована на углубленном изучении взаимосвязи в системе «состав электролита – состав покрытия – свойства», что является актуальной задачей в направлении изучения физикохимии поверхности оксидных материалов. Установленные корреляции между составом ПЭО-покрытий, их оптическими, электрохимическими и фотокаталитическими свойствами вносят существенный вклад в фундаментальные знания о механизмах фотокаталитической деградации органических загрязнителей. На базе полученных фундаментальных данных могут быть разработаны принципы создания новых фотоактивных покрытий, способных эффективно работать в различных областях спектра и значениях pH.

Публикации, подготовленные в рамках диссертационного исследования, в полной мере раскрывают его основы и ключевые результаты. Высокие наукометрические показатели журналов, в которых опубликованы основные результаты исследования, свидетельствуют о том, что полученные данные обладают научной ценностью и получили признание международного научного сообщества. Обширный список материалов конференций, на которых были представлены результаты проведенных экспериментов по теме диссертации, позволяют сделать вывод о широкой освещенности выбранной темы.

В качестве **замечаний и рекомендаций** к диссертационной работе можно отметить следующее:

1. Во всех случаях значения ширины запрещённой зоны ПЭО-покрытий определены методом Тауца в приближении только прямого разрешённого перехода. Принимая во внимание выраженную пористость и развитую морфологию исследуемых покрытий, возникает вопрос о корректности и потенциальной погрешности данного метода для столь сложной оптической системы. Для подтверждения полученных результатов и учёта влияния рассеяния света и структурных особенностей материала было бы целесообразно провести сравнение с альтернативными подходами

2. Для сформированных ПЭО-покрытий с вольфрамидами кобальта и железа методами Шеррера и Гальдера-Вагнера рассчитаны размеры кристаллитов. Однако в работе не обсуждается их связь с условиями ПЭО-процесса, морфологией поверхности, а также оптическими, электрохимическими и фотокаталитическими свойствами образцов. То есть,

несмотря на получение достоверных данных о размерах кристаллитов, автор не установил их корреляцию с условиями синтеза и функциональными характеристиками покрытий

3. В работе приведены СЭМ-изображения различных ПЭО-покрытий на титане, которые наглядно демонстрируют их развитую морфологию и пористую структуру. Однако автор не провёл количественную обработку этих изображений и не определил удельную площадь поверхности покрытий. Отсутствие этого параметра не позволило установить количественную корреляцию между структурными особенностями поверхности (морфологией, пористостью) и функциональными характеристиками, в частности фотокаталитической активностью

4. В работе приведены результаты исследования фотокаталитических свойств железосодержащих ПЭО-покрытий в широкой области рН. Почему для кобальтсодержащих покрытий проведены фотокаталитические исследования только в нейтральной среде?

5. Одним из продуктов деградации метилового оранжевого является толуол, который является токсичным веществом. Это означает, что нужны дополнительные меры для деградации толуола. Из диссертации не ясно можно ли воспользоваться для этой цели предлагаемыми покрытиями на дальнейших этапах очистки, требуют ли они модификации для этой цели или должны быть использованы иные способы.

Замечания направлены на дальнейшее развитие работы в данной области исследования и не умаляют достоинств диссертационной работы, а также обоснованности и достоверности полученных результатов и выводов.

Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов и списка литературы. Содержание диссертации изложено на 163 страницах машинописного текста, содержит 22 таблицы, 51 рисунок. Список литературы включает 275 наименований. Работа написана грамотным научным языком, хорошо иллюстрирована рисунками и таблицами. По объему и содержанию отвечает требованиям положения ВАК РФ. Содержание диссертации полностью соответствует заявленной специальности 1.4.4. Физическая химия. Текст автореферата в полной мере отражает основное содержание диссертации.

По своему научному уровню, актуальности решаемых задач, объему и глубине проведенных исследований, а также научной значимости полученных результатов диссертационная работа Будниковой Ю.Б. «Фотоактивные покрытия с вольфраматами железа и кобальта, сформированные на титане методом плазменно-электролитического оксидирования» соответствует требованиям, установленным пунктами 9-11 и 13-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (в действующей редакции), а ее автор, соискатель Будникова Юлия Борисовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата

химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

ОППОНЕНТ



Витрик Олег Борисович

Член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук (05.08.06 Физические поля корабля, океана и атмосферы и их взаимодействие).

Заведующий лабораторией прецизионных оптических измерений, ФГБУН Институт автоматки и процессов управления ДВО РАН, 690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5.

Контактные данные: Тел.: +7(902)5239163, e-mail: [oleg\\_vitrik@mail.ru](mailto:oleg_vitrik@mail.ru)

14.05.2026



ЗАВЕДУЮЩИЙ  
ЛАБОРАТОРИЕЙ  
СТАРИЙ ИАНУ ДВО РАН

Д. А. ЦУКАНОВ

14.05.2026