

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31. Тел. (495) 952-0787, факс (495) 954-1279, E-mail: info@igic.ras.ru

№ _____
на _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ
и.о. директора ФГБУН Институт общей
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, академик



Иванов В.К.

09.06.2026г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук на диссертационную работу Будниковой Юлии Борисовны на тему «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 (химические науки).

Актуальность диссертационного исследования обусловлена возрастающей потребностью в эффективных технологиях очистки водных объектов от устойчивых органических загрязнителей. Среди перспективных подходов особое место занимают эффективные процессы окисления, включая гетерогенный фотокатализ.

В настоящее время наиболее широко распространены порошкообразные фотокатализаторы, которые обладают большой площадью поверхности и реакционной способностью, но их практическое применение сталкивается с такими проблемами, как трудность извлечения в конце технологического цикла, агломерация частиц и низкая возможность повторного использования. Перспективной альтернативой порошковым материалам являются фотокаталитические покрытия, которые получают путем нанесения фотоактивных материалов на подложки, такие как стекло, металлы, оксиды металлов и т.д.

Наиболее известным фотокатализатором является диоксид титана, который имеет низкую стоимость, химическую стойкость, нетоксичность, что делает его

эталонным полупроводником для экологических применений. Однако его практическое применение ограничено двумя основными недостатками: (1) широкой запрещенной зоной, ограничивающей поглощение света в основном УФ-диапазоном, и (2) быстрой рекомбинацией фотоиндуцированных электронно-дырочных пар, приводящей к значительному снижению квантовой эффективности. Для решения этих проблем могут быть использованы подходы, включающие легирование, инженериию гетеропереходов и модификацию поверхности, что позволяет расширить оптический отклик TiO_2 в видимый диапазон и улучшить разделение носителей заряда.

В этом контексте научный и практический интерес представляют пленочные композиты на основе диоксида титана, модифицированного вольфраматами переходных металлов (Fe, Co). Одним из наиболее перспективных методов получения на поверхности металлов и сплавов многокомпонентных оксидных структур с высокой адгезией к подложке является метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО). Метод ПЭО позволяет формировать функциональные покрытия на металлах с управляемым составом и морфологией, что достигается варьированием состава и концентрацией компонентов электролита, регулированием режимов процесса ПЭО.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые проведены систематические исследования закономерностей одностадийного формирования гетероструктурных покрытий на титане в гомогенных вольфраматных электролитах с ЭДТА-комплексами кобальта и железа. Всесторонне изучены состав, оптические, электрохимические и фотокаталитические свойства, выявлены взаимосвязи между условиями получения ПЭО-покрытий, их составом и свойствами.

Практическая значимость исследования заключается в разработке новых фотокаталитических покрытий, содержащих гетероструктуры на основе оксидов титана и вольфрама, а также вольфраматов железа (II/III) и кобальта (II), проявляющих фотокаталитическую активность в реакции деградации стойкого органического загрязнителя метилового оранжевого в различных областях спектра.

Структура и содержание работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы. Диссертационная работа изложена на 163 страницах, содержит 22 таблицы и 51 рисунок. Список цитируемой литературы включает 275 наименований.

Введение полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям. В диссертации сформулированы цель, задачи, научная новизна работы, теоретическая и практическая значимость работы, а также положения выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой анализ современного состояния проблемы очистки водных сред от устойчивых органических загрязнителей, в частности синтетических азокрасителей, с акцентом на преимущества передовых

окислительных процессов, таких как гетерогенный фотокатализ и фото-Фентон процессы. Автор обосновывает перспективность использования пленочных материалов на основе диоксида титана, модифицированного вольфраматами переходных металлов (железа и кобальта), получаемых методом ПЭО, выделяя простоту получения, экологичность метода, способность вольфраматов железа и кобальта поглощать видимый свет и удобство эксплуатации по сравнению с порошковыми аналогами. На основе анализа литературного обзора сформулированы цель и задачи исследования, направленные на разработку способов одностадийного синтеза фотоактивных покрытий и установление корреляций между условиями их формирования и функциональными свойствами.

Во второй главе диссертации подробно описаны методики исследования. Описан способ формирования покрытий методом ПЭО в гальваностатическом режиме с использованием вольфраматных электролитов, содержащих ЭДТА-комплексы железа и кобальта. Для характеристики полученных образцов применен комплекс методов: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом, рентгеновская фотоэлектронная и мёссбауэровская спектроскопия, а также электрохимическая импедансная спектроскопия. Фотокаталитическая активность покрытий оценивалась в модельной реакции деградации метилового оранжевого под действием УФ и видимого излучения в присутствии пероксида водорода, а механизм процесса уточнялся с использованием селективных поглотителей активных частиц и идентификацией продуктов реакции методами ИК-Фурье спектроскопии, газовой хроматографии-масс-спектрометрии и измерения химического потребления кислорода.

В третьей главе диссертации соискатель представил результаты детального исследования WO_3-CoWO_4 оксидных покрытий на титане, сформированных методом ПЭО в тетраборатно-вольфраматных электролитах с комплексами $Co(II)$ -ЭДТА при разных мольных отношениях $W:Co$. Показано, что варьируя мольное отношение $Co:W$ в электролитах, можно регулировать фазовый состав покрытий, обеспечивая определенное процентное соотношение кристаллических фаз WO_3 и $CoWO_4$. Значения ширины запрещённой зоны, определенные методом Тауца в приближении прямого разрешенного перехода для ПЭО-покрытий, составляют 2.5–2.6 эВ, что свидетельствует об их способности поглощать видимый свет. На основании результатов электрохимических исследований методом импедансной спектроскопии и анализа Мотта-Шоттки сделаны выводы о полупроводниковой природе покрытий и образовании *p-n*-гетероперехода между полупроводниками *p*-типа ($CoWO_4$) и *n*-типа (WO_3), способствующих эффективному разделению носителей заряда. Фотокаталитические испытания показали высокую активность разработанных материалов в реакции деградации метилового оранжевого под действием УФ- и видимого излучения. Автор работы установил, что наиболее высокая эффективность при облучении видимым светом достигается на образцах с близким соотношением

CoWO_4 и WO_3 , а в УФ области - при соотношении $\text{Co}:\text{W}=1:3$. В работе обсуждается возможная причина зависимости фотокаталитических свойств покрытий от содержания CoWO_4 и WO_3 в различных областях спектра и рассмотрен механизм деградации метилового оранжевого. Фотокаталитические исследования на исследуемых ПЭО-покрытиях, проведенные в присутствии селективных поглотителей активных частиц, показали, что основная роль в деградации МО принадлежит супероксидным радикалам. рН-метрия продемонстрировала бифункциональную природу поверхности и перспективность применения материалов в реальных условиях без предварительной корректировки рН.

В четвертой главе диссертации представлены результаты систематического исследования Fe,W-содержащих ПЭО-покрытий на титане, сформированных в тетраборатно-вольфраматных электролитах, содержащих хелатные комплексы Fe(II/III)-ЭДТА. Изучено влияние мольного отношения Fe:W в электролите с солью Мора и природы железосодержащего предшественника (соль Мора, ацетат, оксалат) на состав и свойства сформированных ПЭО-покрытий. Показано, что независимо от мольного отношения W:Fe в электролите (1:1, 1:2 и 1:3), во всех полученных покрытиях присутствуют WO_3 и метастабильный $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$. Изменение W:Fe в электролите от 1:1 до 1:3 приводит к уменьшению концентрации Fe и атомного отношения Fe:W в покрытиях, что сопровождается снижением содержания $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ и увеличением относительной доли WO_3 . Установлено, что наибольшей способностью поглощать излучение в видимой области обладают покрытия с повышенным содержанием железа, что проявляется в уменьшении ширины запрещённой зоны от 2.68 до 2.01 эВ при увеличении концентрации железа с 4 до 10 ат. %. Вместе с тем, фотокаталитические испытания в реакции деградации метилового оранжевого показали, что эффективность разработанных покрытий слабо зависит от содержания в них железа и составляет ~40% под действием УФ-излучения и 10–20% – в видимом диапазоне.

Показано, что на состав и свойства Fe-,W-содержащих ПЭО-покрытий значительно влияет анионный состав электролита. Замена соли Мора на ацетат или оксалат железа (II) приводит к уменьшению толщины покрытий от 19 мкм до 13 и 6 мкм, соответственно, а также изменению их фазового состава. На основании результатов РФА автор работы делает вывод о том, что кристаллический $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ образуется только в ПЭО-покрытиях, сформированных в электролите, приготовленном с использованием соли Мора, тогда как в других случаях покрытия содержат TiO_2 в модификации анатаз и натрий-вольфрамовые бронзы. Во всех случаях высокотемпературный отжиг ПЭО-покрытий на воздухе при 800 °С приводит к фазовым переходам (анатаз → рутил, WO_3 гексагональный → моноклинный WO_3), разложению $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ и образованию $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ и Fe_2WO_6 . С помощью метода мёссбауэровской спектроскопии и РФЭС сделано заключение, что во всех покрытиях железо находится исключительно в состоянии Fe^{3+} . Установлено, что все покрытия

обладают полупроводниковыми свойствами *n*-типа, однако их фотоактивность существенно зависит от pH среды. Наибольшая степень деградации МО в УФ-области достигнута в присутствии ПЭО-покрытий, полученных в электролите с солью Мора, в кислой среде, тогда как в нейтральной и слабощелочной среде наиболее активен образец, полученный в электролите с оксалатом железа. Сделано предположение, что высокая эффективность деградации метилового оранжевого в кислой среде на железосодержащих ПЭО-покрытиях обусловлена реализацией совмещенного механизма гетерогенного фотокатализа и фото-Фентон процесса. В нейтральной среде активность покрытий значительно ниже из-за замедления цикла регенерации ионов железа(II).

В пятой главе диссертации представлены результаты исследования смешанных Fe-,Co-,W-содержащих ПЭО-покрытий на титане, полученных в гомогенных вольфраматных электролитах с ЭДТА-комплексами железа(II) и кобальта(II) при варьировании мольного отношения Fe:Co. Автором установлено, что совместное встраивание железа и кобальта в состав оксидных слоев происходит пропорционально их отношению в электролите, однако, в отличие от индивидуальных систем, приводит к формированию покрытий, содержащих преимущественно аморфные или мелкокристаллические фазы TiO₂ (анатаз) и WO₃ без выделения кристаллических вольфраматов кобальта и железа. Электрохимические исследования методом Мотта-Шоттки выявили сдвиг потенциалов плоских зон в катодную область для смешанных покрытий, что свидетельствует о существенной перестройке их энергетической структуры. Фотокаталитические испытания в реакции деградации метилового оранжевого показали, что образцы с одновременным присутствием железа и кобальта уступают по активности чистым CoWO₄ – содержащим покрытиям, что автор объясняет отсутствием синергетического эффекта и возможным нарушением условий формирования эффективного *p-n*-гетероперехода между оксидом вольфрама и вольфраматом кобальта при введении в систему ионов железа.

В шестой главе диссертации представлено комплексное исследование продуктов фотокаталитической деградации метилового оранжевого, направленное на подтверждение глубины окисления загрязнителя наиболее активным покрытием Ti/Co:W(1:3). Автор использовал ряд методов, включая УФ-видимую и ИК-Фурье спектроскопию, газовую хроматографию с масс-спектрометрией, а также измерение химического потребления кислорода. Установлено полное исчезновение характеристических полос поглощения азогруппы (464 нм) и ароматических колец (272 нм), что свидетельствует о разрыве хромофорной системы. Данные ИК-спектроскопии подтвердили разрушение сульфонатных групп и связей C–N с одновременным образованием кислородсодержащих фрагментов. Идентификация промежуточных продуктов методом ГХ-МС (толуол, длинноцепочечные алканы, карбоновые кислоты) и существенное снижение значения ХПК указывают на

протекание процессов частичной минерализации органического загрязнителя. Сделан вывод о том, что разработанные покрытия обеспечивают не просто обесцвечивание раствора, а глубокое окислительное разрушение молекулы красителя по нескольким реакционным центрам.

В **выводах** отображены основные результаты, полученные в рамках выполнения данной диссертационной работы.

Обоснованность и достоверность результатов. Научные положения сформулированы точно и согласуются с выводами исследования, которые подтверждены экспериментальными результатами, достоверно полученными и представленными в тексте работы. Выводы диссертационной работы соответствуют поставленным задачам и цели исследования.

Апробация результатов. По материалам диссертации опубликовано 19 печатных работ, в том числе 6 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, 13 тезисов и материалов докладов на научных конференциях. Публикации соответствуют содержанию работы.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы. Результаты исследований и разработок соискателя рекомендуются к использованию в научно-исследовательских организациях и ВУЗах, применяющих технологии плазменно-электролитического оксидирования для получения функциональных покрытий, разрабатывающих и изучающих фотокаталитические покрытия на различных подложках, в том числе на химическом факультете МГУ, Институте общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Институте химии ДВО РАН, Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Институте неорганической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Томском политехническом университете, МАТИ, МИСИС и Дальневосточном федеральном университете.

Материалы диссертации рекомендуются для использования в образовательном процессе при подготовке студентов высших учебных заведений по направлениям подготовки: Химия, Химическая технология, Материаловедение и технологии материалов, Физика, а также Экология и природопользование.

Полученные результаты найдут применения при разработке новых перспективных технологий в процессах защиты окружающей среды.

Во время ознакомления с диссертационной работой возникли следующие **замечания**:

1. В работе отсутствует информация о стабильности ПЭО-покрытий при многократном использовании. Не представлены результаты циклических испытаний (более 3–5 циклов), данные о возможном изменении фазового состава и морфологии поверхности после фотокаталитических испытаний, а также данные о выщелачивании вольфрама, железа и кобальта в очищаемый раствор. В диссертации

отсутствуют данные о долговременной стабильности фотокаталитической активности, механической прочности покрытий после многократных циклов реакции и возможной коррозионной устойчивости в различных средах.

2. Кривые Мотта-Шоттки для покрытий с вольфрамом кобальта были получены при разных частотах (1, 10 и 25 кГц). На частоте 1 кГц на всех кривых имеется только один положительный наклон, свидетельствующий о n-типе проводимости. И только при более высоких частотах появлялся отрицательный наклон. На основании полученных данных соискатель сделал вывод о существовании p-n-гетероперехода в покрытиях с вольфрамом кобальта. Почему для покрытий с вольфраматами железа были сняты кривые Мотта-Шоттки только на частоте 1 кГц?

3. В тексте диссертационной работы автор не указал, какая вода (дистиллированная, бидистиллированная, водопроводная) была использована для приготовления растворов метилового оранжевого. В реальных природных и сточных водах присутствуют неорганические анионы (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) и природные органические вещества, способные конкурировать за активные формы кислорода или экранировать поверхность фотокатализатора. Отсутствие данных об эффективности покрытий в растворах сложного состава ограничивает возможность прогнозирования практической применимости разработанных материалов для очистки реальных водных объектов.

4. В литературном обзоре не приведены данные о механизме деградации метилового оранжевого при фотокаталитическом разложении. В работе фотокаталитическая активность покрытий оценивается в реакции деградации метилового оранжевого в присутствии H_2O_2 , однако отсутствуют контрольные эксперименты без H_2O_2 или с варьированием его концентрации, что затрудняет оценку роли сформированных полупроводниковых гетероструктур в процессе деградации красителя. Кроме того, в работе не проведён анализ кинетики фотокаталитической деградации метилового оранжевого. Активность покрытий оценивается в основном по степени разложения за фиксированное время, однако отсутствует обработка кинетических кривых (например, в предположении реакции псевдопервого порядка) и сравнение констант скорости. Это затрудняет количественное сопоставление эффективности различных образцов и корректное обсуждение влияния состава покрытий. Обоснование механизмов фотокаталитической деградации метилового оранжевого во многом носит предположительный характер и требует дальнейшего уточнения.

5. Морфология покрытий обсуждается преимущественно качественно на основании СЭМ-изображений. При этом отсутствует количественная характеристика поверхности (размер пор, распределение пор по размерам, удельная поверхность или шероховатость), хотя эти параметры могут существенно влиять на фотокаталитическую активность и адсорбцию органических молекул.

6. Для оценки элементного состава покрытий в основном используется энергодисперсионный анализ (ЭДА), который имеет ограниченную точность для тонких пленок и элементов с близкими атомными номерами. При этом количественные выводы о соотношении элементов (Fe/W, Co/W) и их корреляции со свойствами покрытий делаются без обсуждения погрешности метода и возможной неоднородности распределения элементов по толщине покрытия.

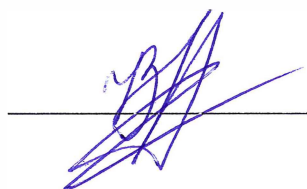
Указанные замечания носят дискуссионный или рекомендательный характер, не затрагивают основных защищаемых положений и не снижают общей высокой научной и практической ценности диссертационной работы.

Заключение

Диссертация Будниковой Ю.Б. «Фотоактивные покрытия с вольфраматами железа и кобальта, сформированные на титане методом плазменно-электролитического оксидирования» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу на актуальную тему, в которой решена важная научная задача по разработке способа получения эффективных фотокаталитических покрытий на титане с вольфраматами железа и кобальта одностадийным методом плазменно-электролитического оксидирования, и установлению взаимосвязей между условиями получения, составом и свойствами формируемых покрытий. Новые результаты, полученные соискателем, имеют существенное научно-практическое значение. Выводы и рекомендации обоснованы. Диссертация написана хорошим научным языком, результаты исследований хорошо оформлены и проиллюстрированы. Автореферат и публикации диссертанта достаточно точно отражают содержание диссертации.

По своей актуальности, уровню проведенных исследований, научной и практической значимости диссертационная работа Будниковой Ю.Б. 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, Будникова Юлия Борисовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Отзыв подготовила н.с. новых антибактериальных координационных соединений ИОНХ РАН, к.х.н., специальность 1.4.15 – Химия твердого тела



(Варвара Олеговна Веселова)

Отзыв на диссертацию рассмотрен и обсужден на расширенном заседании лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья протокол № 1 от «8» июня 2026 года.

Контактная информация

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31.

Тел: +7 (495) 952-07-87, email: info@igic.ras.ru, адрес сайта: <https://igic.ras.ru/>

Контакты к.х.н. В.О. Веселовой: тел: +7 (915) 234-50-06, email: ibvarvara@yandex.ru