

**РЕШЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА УрФУ 1.3.02.06  
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА НАУК**

от 31 мая 2024 г. № 9

о присуждении Дорошевой Ирине Борисовне, гражданство Российской Федерации, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Структурные, оптические и фотокаталитические свойства наночастиц нестехиометрического диоксида титана», по специальностям 1.3.8. Физика конденсированного состояния и 1.4.4. Физическая химия принята к защите диссертационным советом УрФУ 1.3.02.06 «10» апреля 2024 г., протокол № 5.

Соискатель, Дорошева Ирина Борисовна, 1993 года рождения, в 2016 г. окончила ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по направлению подготовки 11.04.04 Электроника и наноэлектроника;

в 2020 г. окончила очную аспирантуру ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по направлению подготовки 03.06.01 Физика и астрономия (Физика конденсированного состояния); с 27.01.2023 г. по 30.04.2023 г. была прикреплена в качестве соискателя ученой степени кандидата наук для сдачи кандидатского экзамена по специальности 1.4.4. Физическая химия к ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук;

работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории высокоэнтропийных сплавов ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.

Диссертация выполнена на кафедре физических методов и приборов контроля качества Физико-технологического института, и в Научно-образовательном центре «Наноматериалы и нанотехнологии» ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России



Б.Н. Ельцина», и в лаборатории высокоэнтропийных сплавов ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук.

**Научные руководители:**

доктор физико-математических наук, профессор, **Вайнштейн Илья Александрович**, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Физико-технологический институт, кафедра физических методов и приборов контроля качества, профессор;

доктор физико-математических наук, профессор, академик РАН, **Ремпель Андрей Андреевич**, ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, директор.

**Официальные оппоненты:**

**Зубков Владимир Георгиевич** – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, лаборатория структурного и фазового анализа, главный научный сотрудник;

**Цыбуля Сергей Васильевич** – доктор физико-математических наук, профессор, ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск, отдел исследования катализаторов, главный научный сотрудник;

**Светличный Валерий Анатольевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», лаборатория новых материалов и перспективных технологий, заведующий лабораторией

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 43 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 38 работ, из них 11 статей, в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus; 2



Патента РФ на изобретение. Общий объем опубликованных работ по теме диссертации – 7,66 п.л., авторский вклад – 1,66 п.л.

Основные публикации по теме диссертации

*статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:*

1. **Dorosheva, I.B.** Sol-gel synthesis of nanosized titanium dioxide at various pH of the initial solution / **Dorosheva I.B.**, Valeeva A.A., Rempel A.A. // AIP Conference Proceedings. – 2017. – V. 1886. – 020006; 0,31 п.л./0,1 п.л. (Web of Science, Scopus).

2. Valeeva, A.A. Nonstoichiometric titanium dioxide nanotubes with enhanced catalytical activity under visible light / Valeeva A.A., Kozlova E.A., Vokhmintsev A.S., Kamalov R.V., **Dorosheva I.B.**, Saraev A.A., Weinstein I.A., Rempel A.A. // Scientific Reports. – 2018. – V. 8. – I. 1. – 9607; 0,625 п.л./0,08 п.л. (Web of Science, Scopus).

3. **Дорошева, И.Б.** Синтез TiO<sub>2</sub>-фотокатализатора дегидрогенизирующего кросс-сочетания (гетеро)аренов / **Дорошева И.Б.**, Ремпель А.А., Тресцова М.А., Утепова И.А., Чупахин О.Н. // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55. – № 2. – С. 175-181.

**Dorosheva, I.B.** Synthesis of a TiO<sub>2</sub> Photocatalyst for Dehydrogenative Cross-Coupling of (Hetero)Arenes / **Dorosheva I.B.**, Rempel A.A., Trestsova M.A., Uteпова I.A., Chupakhin O.N. // Inorganic Materials. – 2019. – V. 55. – I. 2. – P. 155-161; 0,44 п.л./0,09 п.л. (Web of Science, Scopus).

4. Valeeva A.A. Influence of calcination on photocatalytic properties of nonstoichiometric titanium dioxide nanotubes / Valeeva A.A., **Dorosheva I.B.**, Kozlova E.A., Kamalov R.V., Vokhmintsev A.S., Selishchev D.S., Saraev A.A., Gerasimov E.Y., Weinstein I.A., Rempel A.A. // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 796. – P. 293-299; 0,44 п.л./0,04 п.л. (Web of Science, Scopus).

5. **Dorosheva, I.B.** Synthesis of nonstoichiometric titanium dioxide in the hydrogen flow / **Dorosheva I.B.**, Adiyak, E.V., Valeeva, A.A., Rempel, A.A. // AIP



Conference Proceedings. – 2019. – V. 2174. – 020019; 0,25 п.л./0,06 п.л. (Web of Science, Scopus).

6. Rempel, A.A. High Photocatalytic Activity Under Visible Light of Sandwich Structures Based on Anodic TiO<sub>2</sub>/CdS Nanoparticles/Sol–Gel TiO<sub>2</sub> / Rempel A.A., Kuznetsova Y.V., **Dorosheva I.B.**, Valeeva A.A., Weinstein I.A., Kozlova E.A., Saraev A.A., Selishchev D.S. // Topics in Catalysis. – 2020. – V. 63. – I. 1-2. – P. 130-138; 0,56 п.л./0,07 п.л. (Web of Science, Scopus).

7. **Дорошева, И.Б.** Синтез и физико-химические свойства наноструктурированного TiO<sub>2</sub> с повышенной фотокаталитической активностью / **Дорошева И.Б.**, Валеева А.А., Ремпель А.А., Тресцова М.А., Утепова И.А., Чупахин О.Н. // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57. – № 5. – С. 528-535.

**Dorosheva, I.B.** Synthesis and Physicochemical Properties of Nanostructured TiO<sub>2</sub> with Enhanced Photocatalytic Activity / **Dorosheva I.B.**, Valeeva A.A., Rempel A.A., Trestsova M.A., Uteпова I.A., Chupakhin O.N. // Inorganic Materials. – 2021. – V. 57. – I. 5. – P. 503-510; 0,5 п.л./0,08 п.л. (Web of Science, Scopus).

8. Valeeva, A.A. Solar photocatalysts based on titanium dioxide nanotubes for hydrogen evolution from aqueous solutions of ethanol / Valeeva A.A., **Dorosheva I.B.**, Kozlova E.A., Sushnikova A.A., Kurenkova A.Y., Saraev A.A., Schroettner H., Rempel A.A. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – V. 46. – I. 32. – P. 16917-16924; 0,5 п.л./0,08 п.л. (Web of Science, Scopus).

9. **Dorosheva, I.B.** Synthesis, modification and characterization of titania nanostructures / **Dorosheva I.B.**, Petrova S.A., Weinstein I.A., Rempel A.A. // AIP Conference Proceedings. – 2022. – V. 2466. – 030021; 0,31 п.л./ 0,08 п.л. (Scopus).

10. Sushnikova, A.A. Impact of annealing of nanotubular titanium dioxide in a hydrogen flow on structure and morphology / Sushnikova A.A., **Dorosheva I.B.**, Valeeva A.A., Rempel A.A. // AIP Conference Proceedings. – 2022. – V. 2466. – 030046; 0,37 п.л./0,09 п.л. (Scopus).

11. **Dorosheva I.B.** Induced surface photovoltage in TiO<sub>2</sub> sol-gel nanoparticles / **Dorosheva I.B.**, Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A., Rempel A.A. //



Nanosystems: Phys. Chem. Math. – 2023. – V. 14. – I. 4. P. 447–453; 0,44 п.л./0,11 п.л. (Scopus).

*Патенты РФ:*

12. Патент № 2732130 Российская Федерация, МПК C01G 23/047 (2006.01), B82B 3/00 (2006.01), B01J 21/06 (2006.01), B01J 37/34 (2006.01), C25D 11/26 (2006.01). Способ получения фотокатализатора на основе нанотубулярного диоксида титана : № 2019118868 : заявл. 18.06.2019 : опубл. 11.09.2020 / Валеева А. А., Дорошева И. Б., Вохминцев А. С., Вайнштейн И. А., Ремпель А. А.; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина". – 7 с. : ил. – 4.

13. Патент № 2790032 Российская Федерация, МПК B01J 20/06 (2006.01), B01J 20/30 (2006.01), C02F 1/28 (2006.01), C02F 1/62 (2006.01), B82B 3/00 (2006.01). Способ получения сорбента на основе наноразмерного диоксида титана : № 2022126397 : заявл. 11.10.2022 : опубл. 14.02.2023 / Дорошева И. Б., Печищева Н. В., Ремпель А. А.; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН). – 6 с. : ил. – 2.

На автореферат поступили отзывы от:

- 1. Витухновского Алексея Григорьевича**, доктора физико-математических наук, профессора, высококвалифицированного главного научного сотрудника Отдела люминесценции им. С.И. Вавилова ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, г. Москва. Без замечаний.
- 2. Красилина Андрея Алексеевича**, доктора химических наук, заведующего лабораторией новых неорганических материалов ФГБУН



Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, г. Санкт-Петербург. Содержит вопросы и замечания:

1. На стр. 15 утверждается, что на 2 порядка более высокий сигнал фото-ЭДС в Degussa P25 связан с эффективным протеканием процессов разделения фотогенерированных зарядов «без их последующей рекомбинации». В то же время на рисунке 14 большую фотокаталитическую активность проявляют образцы с меньшей фото-ЭДС. Является ли высокая фото-ЭДС обязательным условием для фотокаталитической активности и почему?

2. Исследовалась ли возможность повлиять на фазовый состав нанотрубок после термического отжига путем варьирования толщин их стенок на этапе анодирования?

3. В автореферате присутствует ряд опечаток, например, ссылка на таблицу 1 (стр.12) в связи с обсуждением результатов отжига в водороде, хотя в самой таблице, если верить названию, представлены результаты отжига на воздухе.

**3. Новоселовой Алены Владимировны**, доктора химических наук, доцента, профессора РАН, ведущего научного сотрудника лаборатории радиохимии ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург. Содержит вопросы:

1. Как определяли степень нестехиометричности диоксида титана после синтеза и после модификации? Как она изменялась? Были ли проведены исследования влияния кислородного коэффициента  $TiO_{2-x}$  на повышение или понижение фотокаталитической эффективности нанотрубок (наночастиц)?

2. Как изменялась структура и отношение O/Ti образцов при их отжиге в атмосфере воздуха и водорода?

3. На с.12 у ионов Cd и S не указаны заряды. На с.13 допущена опечатка: рисунок 41, а не рисунок 4. На с.17 вместо кислой среды дважды указана щелочная среда.



**4. Сыртанова Максима Сергеевича**, кандидата технических наук, научного сотрудника лаборатории перспективных материалов и обеспечения безопасности водородных энергосистем Инженерной школы ядерных технологий ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». Содержит вопросы:

1. По тексту работы отмечено, что анализ массива нанотрубок после отжига при 350 °С (рисунок 2) позволил установить межплоскостные расстояния 3,5 Å и 2,3 Å, соответствующие фазе анатаза и  $Ti_3O_5$ . Результаты СЭМ не позволяют сделать такое заключение. Исходя из каких данных были сделаны данные выводы?

2. Рисунок 3 и таблица 1 отражают фазовый состав нанотрубок после отжига на воздухе. Однако, по тексту автореферата в таблице 1 должны быть отражены данные после отжига в водороде. Скорее всего автор допустил ошибку. Какие данные подтверждают наличие брукита,  $Ti_4O_7$  и  $Ti_6O_{11}$  в образцах после отжига при 400 °С в среде водорода?

3. Результаты измерения фотокаталитической активности (рисунок 14) показали, что у полученных образцов под действием УФ-излучения активность снижается на 10-15% через 2 часа, а далее не изменяется. Какое максимальное время эксперимента было выбрано? Наступает ли деградация фотокатализаторов при длительном облучении?

**5. Шендрика Романа Юрьевича**, кандидата физико-математических наук, старшего научного сотрудника лаборатории физики монокристаллов ФГБУН Институт геохимии имени А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Иркутск. Содержит вопросы:

1. На рис. 6 автореферата приведены спектры отражения в координатах Тауца, преобразовывались ли они предварительно в спектры поглощения по формуле Кубелки-Мунка? В работе показано, что при отжиге меняется тип



межзонных переходов (непрямые разрешенные → прямые запрещенные), однако для оценки ширины запрещенных зон по спектрам отражения используется значение координат Тауца по оси ординат для непрямозонных переходов, корректно ли в этом случае утверждать, что ширина запрещенной зоны изменяется при отжиге?

2. Также указано, что в полученных образцах диоксида титана обнаруживается значительное количество трехвалентного титана. Проявляют ли нанотрубки люминесцентные свойства?

Выбор официальных оппонентов обосновывается их известностью своими достижениями и высокой научной компетентностью в области физики конденсированного состояния и физической химии, близостью тематики проводимых ими исследований и темы диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, связанной с установлением закономерностей формирования структурных, оптических и фотокаталитических свойств наноразмерных модификаций диоксида титана в условиях варьирования параметров анодного оксидирования и золь-гель синтеза, и имеющей значение для развития физики конденсированного состояния и физической химии.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

- установлено, что при анодном оксидировании титановой фольги в потенциостатическом режиме синтезируются нанотрубки диоксида титана с аморфной структурой, кислородным дефицитом и присутствием ионов трехвалентного титана. Последующая кристаллизация структуры анатаза приводит к формированию оптического края собственного поглощения



преимущественно с участием непрямых разрешенных переходов;

- показано, что облучение фотонами с энергией больше ширины запрещенной зоны приводит к генерации поверхностной фото-ЭДС в наночастицах  $\text{TiO}_2$ , синтезированных золь-гель методом, а последующий отжиг в восстановительной атмосфере при температурах от 200 до 600 °С к снижению наблюдаемой фотовольтаической эффективности за счет локализации возбужденных носителей заряда на дефектных центрах с участием кислородных вакансий и ионов трехвалентного титана;

- установлено, что модификация диоксида титана в атмосфере водорода при температурах 600-800 °С позволяет повысить выход продукта до 78 % в реакциях дегидрогенативного  $\text{S}_\text{N}^\text{H}$  кросс-сочетания акридина с индолом под воздействием оптического излучения;

- показано, что фотокаталитическая активность аморфных нанотрубок  $\text{TiO}_2$  превосходит аналогичный показатель промышленного фотокатализатора Degussa P25 в реакции окисления паров ацетона. Термообработка синтезированных нанотрубок в диапазоне 350-500 °С на воздухе позволяет в 3-6 раз повысить эффективность в реакциях окисления паров ацетона и выделения водорода при окислении этанола в воде под воздействием оптического излучения за счет формирования кристаллического анатаза и снижения концентрации вакансионных центров рекомбинации электрон-дырочных пар.

Полученные данные о структурных, оптических и фотокаталитических свойствах наночастиц нестехиометрического диоксида титана представляют практический интерес для разработки эффективных фотокатализаторов, действующих под УФ- и видимым излучением.

На заседании 31 мая 2024 г. диссертационный совет УрФУ 1.3.02.06 принял решение присудить Дорошевой И.Б. ученую степень кандидата физико-математических наук.



При проведении тайного голосования диссертационный совет УрФУ 1.3.02.06 в количестве 24 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния и 3 доктора наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета (дополнительно введены на разовую защиту 3 человека), проголосовали за – 24, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель

диссертационного совета

УрФУ 1.3.02.06

Игорь Николаевич  
Огородников Игорь Николаевич

Ученый секретарь

диссертационного совета

УрФУ 1.3.02.06

Ищенко Алексей Владимирович

31 мая 2024 г.