

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного
Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

На правах рукописи



Коваленко Анастасия Сергеевна

ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ И ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ
ОКСИДОВ ТИТАНА И ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В АГРОТЕХНОЛОГИЯХ

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук,
профессор Шилова Ольга Алексеевна

Санкт-Петербург – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМ ВОДНОГО ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ТИТАНА, СОЗДАНИЯ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НА ИХ ОСНОВЕ И ПРИМЕНЕНИЯ В АГРОТЕХНОЛОГИЯХ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	16
1.1 Основные сведения о кристаллической структуре и синтезе магнитных наночастиц оксидов железа	16
1.1.1 Кристаллическая структура магнитных оксидов железа	16
1.1.2 Синтез магнитных наночастиц оксидов железа методом химического осаждения из растворов солей	17
1.1.3 Влияние условий синтеза методом совместного осаждения на фазовый состав, морфологию и магнитные свойства наночастиц оксидов железа	19
1.1.4 Магнитные свойства наночастиц оксидов железа	22
1.1.5 Методы исследования фазового состава, морфологии, надатомной структуры магнитных наночастиц оксидов железа (магнетита и маггемита)	24
1.1.6 Поверхностные характеристики магнитных наночастиц оксидов железа в водных суспензиях.....	30
1.2 Основные сведения о кристаллической структуре и фотокаталитических свойствах нанопорошков оксидов титана.....	36
1.2.1 Кристаллическая структура оксидов титана	36
1.2.2 Фотокаталитические свойства нанопорошков диоксида титана	38
1.2.3 Механизм фотокатализа на диоксиде титана смешенного состава (рутил/анатаз)	40
1.2.4 Влияние фазового состава на фотокаталитическую активность диоксида титана.....	41
1.3 Применение наночастиц оксидов железа и титана в сельском хозяйстве.....	46
1.3.1 Применение магнитных наночастиц оксидов железа в арготехнологиях	46
1.3.2. Применение фотокаталитических наночастиц оксидов титана в арготехнологиях	48
1.4 Заключение к главе 1	48

ГЛАВА 2 МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И ТИТАНА И ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НА ИХ ОСНОВЕ	52
2.1 Используемые реактивы и материалы	52
2.2 Методы синтеза нанопорошков оксидов железа и титана	52
2.2.1 Синтез нанопорошков оксидов железа	52
2.2.2 Синтез нанопорошков диоксида титана.....	57
2.3 Метод получения водных суспензий на основе нанопорошков оксидов железа и титана	59
2.4 Методы исследования нанопорошков оксидов железа и титана.....	60
2.4.1 Физико-химические методы исследования нанопорошков оксидов железа и титана	60
2.4.2 Биологические, микробиологические и биохимические методы изучения свойств наночастиц оксидов железа и титана и их влияния на биологические объекты.....	64
ГЛАВА 3. ВОДНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАГНИТНЫХ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ, МОРФОЛОГИИ, ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И НАДАТОМНОЙ СТРУКТУРЫ.....	67
3.1 Влияние условий синтеза на фазовый состав, морфологию поверхности, текстурные характеристики, надатомную структуру и магнитные свойства нанопорошков оксидов железа	67
3.1.1 Исследование фазового состава нанопорошков оксидов железа	68
3.1.2 Морфология нанопорошков оксидов железа.....	73
3.1.3 Исследование текстурных характеристик и пористости нанопорошков оксидов железа ...	76
3.1.4 Исследование магнитной структуры нанопорошков оксидов железа	79
3.1.5 Магнитные свойства порошков оксидов железа.....	92
3.1.6 Заключение к разделу 3.1	94
3.2 Влияние приемов извлечения нанопорошков оксидов железа из маточного раствора на их морфологию, текстурные характеристики, надатомную структуру и магнитные свойства	95
3.2.1 Исследование фазового состава нанопорошков оксидов железа	95
3.2.2 Исследование морфологии нанопорошков оксидов железа	98
3.2.3 Текстурные характеристики нанопорошков оксидов железа	100
3.2.4 Надатомная структура нанопорошков оксидов железа.....	103

3.2.5 Дзета-потенциал и гидродинамический диаметр синтезированных наночастиц оксидов железа	106
3.2.6 Магнитные свойства нанопорошков оксида железа	107
3.2.7 Заключение к разделу 3.2	107
3.3 Сравнительный анализ характеристик водных суспензий магнитных наночастиц оксидов железа различного фазового состава.....	108
3.3.1 Коллоидные характеристики водных суспензий нанопорошков оксидов железа	109
3.3.2 Исследование кислотно-основных характеристик методом динамической рН-метрии....	112
3.3.3 Заключение к разделу 3.3	113
ГЛАВА 4. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ТИТАНА	115
4.1 Фазовый состав исследуемых нанопорошков диоксида титана	115
4.2 Морфология исследуемых нанопорошков диоксида титана	118
4.3 Текстурные характеристики нанопорошков оксидов титана	121
4.4 Надатомная структура нанопорошков диоксида титана	127
4.5 Кислотно-основные свойства поверхности нанопорошков диоксида титана.....	135
4.6 Коллоидные характеристики водных суспензий диоксида титана	136
4.7 Фотокаталитическая активность нанопорошков диоксидов титана	140
4.8 Заключение к главе 4	142
ГЛАВА 5. БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ФИТОПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И ТИТАНА	144
5.1 Биологическая активность нанопорошков оксидов железа	144
5.1.1 Влияние водных суспензии наночастиц оксида железа различной концентрации на энергию прорастания и всхожесть семян кресс-салата сорта Ажур, а также ростовые характеристики его семидневных проростков	144
5.1.2 Определение диапазонов положительно действующих концентраций водных суспензий синтезированных наночастиц оксидов железа при некорневой обработке вегетирующих растений огурца и салата.....	145

5.1.3 Влияние магнитных наночастиц оксидов железа различных кристаллических модификаций на показатели роста, продуктивности и качество плодов огурца и томата при их некорневой обработке.....	150
5.2 Биологическая активность исследуемых нанопорошков диоксида титана.....	161
5.2.1 Влияние суспензии наночастиц оксидов титана различной концентрации на энергию прорастания и всхожесть семян белокочанной капусты, а также ростовые характеристики её семидневных проростков	161
5.2.2 Оценка фитопротекторных свойств исследуемых нанопорошков диоксида титана.....	162
5.3 Заключение к главе 5	163
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	165
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	168
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	169
ПРИЛОЖЕНИЕ. Дипломы и грамоты	187

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Магнитные наночастицы оксидов железа и фотокаталитически активные наночастицы оксидов титана, уже многие годы находят широкое применение во многих областях науки, в том числе в медицине, биологии, экологии и промышленности, где они востребованы благодаря их уникальным свойствам, таким как биосовместимость, биоинертность, суперпарамагнетизм и фотокаталитическая активность [1, 2]. Однако только в последнее десятилетие ученые стали активно исследовать возможность применения данных наночастиц в агротехнологиях в качестве материалов, способствующих повышению роста растений, показателей продуктивности и качества плодов, а также в качестве биоцидов, способных противодействовать фитопатогенам. Наночастицы оксидов металлов являются перспективными материалами в растениеводстве, так как могут заменить используемые на данный момент соли и комплексные соединения [3]. Наночастицы за счет своих малых размеров обладают более высокой реакционной способностью и способны проникать через мембрану клетки растений, и, следовательно, будут оказывать эффект на растения при более низких концентрациях [4]. Кроме этого, они менее токсичны благодаря своей электронейтральности.

Однако для того, чтобы наночастицы проникли в растительные клетки, необходимо, чтобы они обладали определенным размером, формой, кристаллической структурой и поверхностными свойствами. Кроме этого, желательно, чтобы они использовались в виде агрегативно и седиментационно устойчивых водных суспензий низкой концентрации. Это будет способствовать экологической безопасности и лучшей биосовместимости.

Как известно, размер, форма, фазовый состав, структура, а, следовательно, физико-химические, магнитные и фотокаталитические свойства наночастиц оксидов железа и титана в большой степени зависят от выбора метода синтеза и условий его проведения [1, 2]. Метод химического осаждения из водных растворов солей является одним из перспективных методом синтеза, так как он технологичен – прост в исполнении, не требует сложных и дорогостоящих реактивов и оборудования, позволяет контролировать условия проведения процессов. Преимуществом применения данного метода синтеза наночастиц оксидов железа и титана, которые предназначены для использования в агротехнологиях, является использование водных растворов низкой концентрации, отсутствие токсичных органических прекурсоров, возможность легко избавиться от побочных продуктов реакции, обеспечив, таким образом, безопасность конечного продукта. Регулируя условия проведения синтеза методом осаждения, можно управлять фазовым составом и морфологией получаемых наночастиц оксидов железа и титана, изменяя, тем самым, их физико-химические и функциональные свойства.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на то, что водному синтезу магнитных наночастиц оксидов железа с использованием метода совместного осаждения посвящено большое количество работ [5–8], в настоящее время нет четких рекомендаций в отношении условий проведения водного синтеза для гарантированного и воспроизводимого получения наночастиц определенного фазового состава, размера, формы и текстурных характеристик. Как правило, при проведении процессов на воздухе образуются твердые растворы магнетит-маггемитового ряда [9]. Магнетит и маггемит изоструктурны, магнетит может переходить в маггемит при нагреве и окислении. Идентификация фазового состава наночастиц затруднена вследствие уширения рефлексов и их идентичности, как для маггемита, так и для магнетита. Поэтому выбор условий синтеза для получения целевого продукта – магнитных наночастиц оксидов железа заданного фазового состава, размера и формы и их идентификация остаются актуальными, как фундаментальными, так и практически важными научными задачами.

Наночастицы диоксида титана привлекают внимание ученых, во многом благодаря их способности проявлять фотокаталитические свойства. Однако на фотокаталитическую активность наночастиц диоксида титана может оказывать влияние их фазовый состав, размер частиц, площадь удельной поверхности, а также функциональный состав поверхности [1, 10–12]. Изучению влияния вышеперечисленных факторов на фотокаталитическую активность наночастиц диоксида титана посвящено большое количество работ, тем не менее, до настоящего времени не ясным остается вопрос, какой именно фактор в большей степени оказывает влияние на их фотокаталитическую активность.

Практически не изучена надатомная структура, как нанопорошков оксида титана, так и магнитных нанопорошков оксидов железа, особенно их магнитная наноструктура.

Особого внимания заслуживают вопросы межчастичного взаимодействия в водных суспензиях и физико-химические процессы взаимодействия наночастиц с водной средой, а также с другими объектами, например, как в нашем исследовании – с семенами растений и вегетирующими растениями важных сельскохозяйственных культур.

Таким образом, изучение физико-химических процессов синтеза магнитных наночастиц оксидов железа и фотокаталитически активных наночастиц оксидов титана, установление взаимосвязи между условиями синтеза и фазовым составом, морфологией, надатомной структурой, текстурными характеристиками наночастиц с их фотокаталитическими и магнитными свойствами, определение их физико-химических свойств в водных суспензиях и, в конечном счете, обоснование возможности использования этих наночастиц в агротехнологиях, являются важными теоретическими и практическими задачами химической науки.

Цель и задачи. Целью данной работы является установление связи магнитных свойств наночастиц оксидов железа и фотокаталитической активности оксидов титана с их строением и условиями протекания химических реакций в процессе водного химического синтеза и разработка физико-химических основ процессов химической технологии новых магнитных и фотокаталитических материалов для агротехнологий.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Осуществить водный химический синтез магнитных нанопорошков оксидов железа различных кристаллических модификаций, морфологии, текстурных характеристик и надатомной структуры под воздействием ультразвука и высоких температур.

2. Осуществить водный химический синтез фотокаталитически активных нанопорошков оксидов титана различных кристаллических модификаций, морфологии, текстурных характеристик и надатомной структуры под воздействием высоких температур.

3. Установить влияние внешних воздействий в процессе синтеза на формирование наночастиц определенных кристаллических модификаций оксидов железа и титана; определить надатомную структуру, наноструктурные параметры порошков оксидов титана и железа и структурно-магнитные параметры оксидов железа.

4. Выявить взаимосвязи между фотокаталитической активностью нанопорошков диоксида титана, их фазовым составом и типом активных центров, образующихся на их поверхности.

5. Определить характер межчастичных взаимодействий нанодисперсных оксидов железа и титана в водных суспензиях, изучить их седиментационную и агрегативную устойчивость.

6. Показать возможности использования новых материалов оксидов железа и титана при выращивании ценных сельскохозяйственных овощных культур; проанализировать полученные результаты и выбрать материалы, оказавшие наиболее благоприятное действие на рост и развитие растений, и их продуктивность.

Научная новизна работы. Методом рентгенофазового анализа с использованием расчетов параметров элементарных кристаллических ячеек синтезированных магнитных нанопорошков оксидов железа была установлена зависимость: фазовый состав (количество катионных вакансий) – внешние воздействия в процессе синтеза (барботирование аргоном при повышенной температуре 60°C; ультразвуковое воздействие; длительное созревание осадков в маточном растворе; введение в маточный раствор модификатора поверхности наночастиц – олеиновой кислоты). Были получены новые данные о влиянии вышеуказанных факторов на морфологию частиц, их надатомную структуру, магнитную и ядерную структуру и магнитные свойства. Установлено, что доминирующее влияние на форму получаемых наночастиц оксидов железа оказывает способ извлечения осадка из маточного раствора. Модифицирование

нанопорошка олеиновой кислотой в процессе синтеза *in situ* оказывает влияние на размер частиц, их текстурные характеристики, а также на их фрактальную структуру.

Установлено, что оценки характерных размеров первичных наночастиц для всех синтезированных нанопорошков оксидов железа, полученные из анализа данных малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов, в целом коррелируют с оценками средних размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния), полученными методом рентгенофазового анализа.

Установлена зависимость размеров гидродинамического диаметра и ζ -потенциала наночастиц оксидов железа и титана от концентрации водных суспензий. Выявлены механизмы перезарядки поверхности частиц оксидов железа и титана в водных суспензиях при разбавлении и ультразвуковом воздействии.

Установлена зависимость фотокаталитических свойств нанопорошков оксидов титана от соотношения фаз рутила и анатаза в нанопорошках смешанного фазового состава. Выработаны рекомендации по оптимальному сочетанию ряда параметров наночастиц (фазовый состав, размер частиц и поверхностные характеристики), которое обеспечивает высокие показатели фотокаталитической активности.

Выявлены наиболее действенные составы водных суспензий магнитных наночастиц оксидов железа и титана, оказывающие положительное влияние на показатели всхожести семян и рост, развитие и качество плодов ряда ценных овощных культур. Выявлены фитопротекторные свойства водных суспензий диоксида титана.

Теоретическая и практическая значимость. Результаты проведенного исследования дополняют фундаментальные знания о взаимосвязи между условиями протекания химических реакций в процессе водного химического синтеза магнитных нанопорошков оксидов железа и фотокаталитически активных оксидов титана и их фазовым составом, морфологией, текстурными характеристиками, надатомной структурой, функциональным составом поверхности, межчастичными взаимодействиями в водных суспензиях и целевыми функциональными характеристиками (магнитными свойствами, фотокаталитической активностью и влиянием на рост и развитие растений), а также расширяют понимание механизмов их влияния на важные сельскохозяйственные овощные культуры, что имеет большое значение для развития физико-химических основ процессов химической технологии новых магнитных и фотокаталитических материалов для агротехнологий.

Полученные закономерности о влиянии условий синтеза на фазовый состав и физико-химические свойства нанопорошков оксидов железа и титана могут быть использованы для получения материалов с исходно заданными и воспроизводимыми свойствами для применения их в медицине, сельском хозяйстве и ряде других областей науки и промышленности. Данные о

влиянии фазового состава и поверхностных характеристик нанопорошков оксидов титана на их фотокаталитическую активность могут быть использованы в системах по очистке воды и воздуха. Кроме этого, анализ полученных экспериментальных данных о положительном влиянии синтезированных материалов на рост и развитие растений, продуктивность и качество их плодов, а также эффективности подавления фитопатогенов позволяет оценивать их как перспективные для получения на их основе экологически безопасных нанопрепаратов, которые могут быть использованы в современных агротехнологиях.

Методология и методы исследования. Синтез магнитных нанопорошков оксидов железа различного фазового состава осуществлялся методом совместного осаждения из водных растворов хлоридов железа (II, III) с применением различных технологических приемов, таких как барботирование аргоном при повышенной температуре (60°C), ультразвуковое воздействие, длительное выдерживание осадка в маточном растворе. При синтезе нанопорошков оксидов железа с использованием барботирования аргоном при повышенной температуре варьировали время синтеза и способ извлечения осадка из маточного раствора, а также использовали добавку ПАВ – олеиновой кислоты.

Синтез нанопорошков оксидов титана осуществляли методом химического осаждения из водного раствора хлорида титана в присутствии растворов различных кислот (соляной или азотной), при варьировании температуры термообработки полученных осадков.

Фазовый состав всех исследуемых порошков изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) в ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (Москва, Россия) с использованием дифрактометра Rigaku Miniflex 600. ИК-спектроскопию проводили на спектрометре Infracore FSM 2202 (ИХС РАН). Морфология нанопорошков была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН (Москва, Россия) с использованием растрового электронного микроскопа высокого разрешения Carl Zeiss NVision 40 с детектором Oxford Instruments X-MAX (80 mm²) при ускоряющем напряжении 1 кВ, а также методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в ЦКПНО ФГБОУ ВО «ВГУ» (Воронеж, Россия) с использованием просвечивающего электронного микроскопа ZEISS Libra 120. Анализ текстурных характеристик всех порошков проводили с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора QuantaChrome Nova 1200e (ИХС РАН). Магнитная наноструктура исследуемых порошков оксидов железа изучалась методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов (МУРПН) в Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz на установке KWS-1 (реактор FRM-II) (Гархинг, Германия). Надатомная структура нанопорошков оксидов железа была исследована методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) в ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (Москва, Россия) на лабораторном дифрактометре AMUR-K, оснащенном одноосным

чувствительным к положению детектором OD3M при фиксированной длине волны 1,542 Å и коллиматором Кратки. Надатомная структура нанопорошков оксидов титана была изучена методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) в Объединенном институте ядерных исследований на спектрометре ЮМО, расположенном на 4-м канале импульсного реактора ИБР-2 (Дубна, Россия). Остаточная намагниченность нанопорошков оксидов железа была изучена методом нутации в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (Санкт-Петербург, Россия) на экспериментальной установке, основанной на методе ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Фотокаталитическую активность исследуемых нанопорошков оксидов титана оценивали по количеству образующегося под действием ультрафиолетового излучения синглетного кислорода в ЗАО «ОПТЭК» (Санкт-Петербург, Россия) на экспериментальной установке, включающей генератор синглетного кислорода ГСК-1 и хемилюминесцентного газоанализатора синглетного кислорода $1O_2$. Межчастичные взаимодействия в водных суспензиях, полученных на основе синтезированных нанопорошков оксидов железа и титана, исследовали методами динамического и электрофоретического рассеяния света с использованием прибора NanoBrook 90 Plus Zeta (ИХС РАН). Кислотно-основные характеристики исследуемых нанопорошков при контакте с водой изучали методом динамической рН-метрии с использованием рН-метра «Мультитест» ИПЛ-301 (ИХС РАН).

Исследование биологической активности и фитопротекторных свойств синтезированных нанопорошков в составе водных суспензий различной концентрации проводили, соответственно, на базе ФГБНУ АФИ и ФГБНУ ФИЦ ВИР в лабораторных условиях. Объектами исследования являлись адаптированные к условиям интенсивной светокультуры сорта и гибриды овощных культур: огурец гибрида F₁ Нева, карликовый томат сорта Наташа, листовой салат сорта Тайфун, кресс-салат сорта Ажур, белокочанная капуста сорта Ренса де Ровоа, семена которых получены из коллекций ФГБНУ ФИЦ ВИР, ФГБНУ ФНЦ овощеводства, селекционно-семеноводческих компаний Гавриш, Сортсеменовощ. Биологическую активность водных суспензий синтезированных нанопорошков оксидов железа и титана различного фазового состава в широком диапазоне концентраций оценивали по их влиянию на энергию прорастания, всхожесть семян кресс-салата Ажур и белокочанной капусты Ренса де Ровоа, ростовые характеристики их семидневных проростков после предпосевной обработки семян, а также по влиянию исследуемых материалов на показатели роста растений салата сорта Тайфун, гибрида огурца F₁ Нева и томата сорта Наташа, их продуктивность и качество растительной продукции при некорневой обработке. Фитопротекторные свойства водных суспензий нанопорошков оксидов титана различного фазового состава в широком диапазоне концентраций оценивали по их способности оказывать при предпосевной обработке семян влияние на устойчивость растений к биотическому стрессу на примере белокочанной капусты

Penca de Povoá, выращиваемой в грунте, зараженном грибными патогенами – возбудителями заболевания «черная ножка» (*Pythium debaryanum* Hesse, *Olpidium brassicae* Wor., *Phizoctonia aderholdii* Kolosh., *Leptosphaeria maculans* (Sowerby) P. Karst., *Fusarium* sp.).

Положения, выносимые на защиту:

1. При химическом осаждении из водных растворов хлоридов железа (II, III) на воздухе формируются наночастицы твердых растворов магнетит-маггемитового ряда. Воздействие ультразвука *in situ* в процессе осаждения частиц способствует сдвигу состава твердого раствора в сторону маггемита за счет более полного окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} . Барботаж инертным газом (аргоном) и слабый нагрев ($60^{\circ}C$) интенсифицируют процессы одновременного зародышеобразования и кристаллизации частиц, а кроме того, препятствуют окислению катионов Fe^{2+} , способствуя образованию наночастиц оксидов железа, имеющих фазовый состав из середины магнетит-маггемитового ряда.

2. Доминирующее воздействие на форму частиц и текстурные характеристики магнитных нанопорошков оксидов железа оказывает способ извлечения осадка из маточного раствора. Доминирующее воздействие на размер частиц и фрактальную структуру нанопорошков оксидов железа оказывает модифицирование поверхности нанопорошка олеиновой кислотой.

3. Наличие фазы рутила в имеющих смешанный фазовый состав нанопорошках диоксида титана вплоть до 80%, не снижает, но способствует повышению их фотокаталитической активности.

4. Нанопорошки магнитных оксидов железа, отвечающие составам твердых растворов маггемит-магнетитового ряда с различным содержанием в них катионов Fe^{2+}/Fe^{3+} , при взаимодействии с водной средой проявляют кислый характер поверхности, уменьшающийся с увеличением содержания в них катионов Fe^{2+} . Дальнейшее разбавление (при ультразвуковом воздействии) водных суспензий магнитных нанопорошков оксидов железа с различным содержанием в них катионов Fe^{2+}/Fe^{3+} приводит к увеличению гидродинамического диаметра частиц. Увеличение содержания в порошках Fe^{3+} способствует увеличению размера гидродинамического диаметра образующихся агломератов.

5. Водные суспензии магнитных наночастиц оксидов железа в низких концентрациях положительно влияют на всхожесть семян, ростовые характеристики, показатели продуктивности ряда ценных овощных культур и качество их растительной продукции. Наибольший положительный эффект оказали суспензии наночастиц оксидов железа, имеющих фазовый состав из середины магнетит-маггемитового ряда.

б. Водные суспензии наночастиц оксидов титана в низких концентрациях положительно влияют на всхожесть семян, рост проростков и корней белокочанной капусты и оказывают фитопротекторные свойства.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов подтверждается применением широкого спектра современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования, обсуждением результатов экспериментальных исследований, а также полученных закономерностей на тематических российских и международных научных конференциях и публикациями в рецензируемых научных журналах.

Результаты работы были представлены в целом ряде устных и стендовых докладов на российских и международных научных конференциях: V International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics (Saint-Petersburg, 2018); XVII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», посвященной 110-летию со дня рождения член-корр. АН СССР Н. А. Торопова (Санкт-Петербург, 2018); LIII Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, 2019); IX научно-технической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Неделя науки-2019» (Санкт-Петербург, 2019); Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2019); XVI ECerS Conference (Torino, Italy, 2019); 20th International Sol-Gel Conference, «Sol-Gel 2019» (Saint-Petersburg, 2019); V Феодосийских чтениях (Санкт-Петербург, 2019); XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019); Всероссийской конференции «XXIII Всероссийское совещание по неорганическим и органосиликатным покрытиям» (Санкт-Петербург, 2019); Международном симпозиуме "Нанозифика и Наноматериалы" (Санкт-Петербург, 2019); XVII Молодежной научной конференции с элементами научной школы, посвященная 100-летию со дня рождения академика РАН М.М. Шульца (Санкт-Петербург, 2019); XXVI Всероссийской конференции молодых учёных с международным участием «Актуальные проблемы биомедицины – 2020» (Санкт-Петербург, 2020); X Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2020); Конференции и школы для молодых ученых «Терморентгенография и Рентгенография Наноматериалов (ТРРН-4)», (Санкт-Петербург, 2020); Всероссийской научной конференции с международным участием «Традиции и Инновации», посвященной 192-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) (Санкт-Петербург, 2020); XIX Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», посвященной 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора А.А.

Аппена (Санкт-Петербург, 2020); IX Научно-практической конференции с международным участием «Наука настоящего и будущего» для студентов, аспирантов и молодых ученых (Санкт-Петербург, 2021); XI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» в рамках Кластера конференций 2021 (Иваново, 2021); Международной конференции для молодых ученых «Кристаллохимические аспекты создания новых материалов: теория и практика» (Москва, 2021); Шестой международной конференции стран СНГ "Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем" «Золь-гель 2020» (Узбекистан, Самарканд, 2021); Втором международном симпозиуме «Современные тенденции развития функциональных материалов» (Сочи, 2021); Втором международном симпозиуме «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» (Санкт-Петербург, 2021); Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии производства стекла, керамики и вяжущих материалов», посвященная «Международному году стекла» (Узбекистан, Ташкент, 2022).

Коваленко А.С. была удостоена ряда премий и дипломов: премии им. член-корр. АН СССР Н.А. Торопова в конкурсе молодых ученых института на получение премий имени выдающихся ученых ИХС РАН за цикл работ по теме диссертационной работе, премии за стендовый доклад на XXIII Всероссийской конференции с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям, диплома победителя конкурса грантов 2018 года для аспирантов отраслевых и академических институтов, расположенных в г. Санкт-Петербурге (КНВШ) и диплома за I место в конкурсе молодежных научных проектов XVII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», посвященной 110-летию со дня рождения член-корр. АН СССР Н.А. Торопова.

По теме диссертации опубликовано 33 научные работы: 7 статей в рецензируемых научных журналах, в т.ч. 5 статей, вошедших в международные базы данных Web of Science и Scopus), и тезисы 26 докладов на научных конференциях.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания экспериментальных методов синтеза и исследования материалов (глава 2), обсуждения основных результатов работы (главы 3-5), заключения, перечня сокращений, списка цитируемых источников литературы, включающего 195 наименований, 1 приложения. Общий объем работы составляет 187 страниц, включая 58 рисунков и 41 таблицу.

Результаты проведенного исследования соответствуют п. 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях»;

п. 4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия»; п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в условиях высоких температур и давлений»; п. 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация»; п. 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции»; п. 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» паспорта специальности 1.4.4 – физическая химия (химические науки) и требованиям критериев 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней».

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМ ВОДНОГО ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ТИТАНА, СОЗДАНИЯ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НА ИХ ОСНОВЕ И ПРИМЕНЕНИЯ В АГРОТЕХНОЛОГИЯХ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1 Основные сведения о кристаллической структуре и синтезе магнитных наночастиц оксидов железа

1.1.1 Кристаллическая структура магнитных оксидов железа

На данный момент известно всего восемь оксидов железа [13], среди которых магнетит (Fe_3O_4) и маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) являются объектами повышенного внимания ученых. Интерес к данным оксидам железа вызван не только наличием у них магнитных свойств, благодаря которым они используются во многих областях науки, включая медицину и биологию, но и из-за сходства их структур. Магнетит и маггемит являются изоструктурными оксидами (рисунок 1.1) с близкими параметрами элементарных ячеек. Это вызывает сложности в идентификации данных фаз.

Магнетит (Fe_3O_4) имеет кристаллическую структуру обратной шпинели и содержит в своем составе как катионы Fe^{2+} , так и катионы Fe^{3+} (таблица 1.1). Формулу данного оксида железа можно представить в следующем виде: $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$. В квадратных скобках обозначены катионы железа, заполняющие октаэдрические пустоты. В элементарной ячейке магнетита 32 аниона O^{2-} образуют кубическую плотнейшую упаковку, а 24 катиона железа заполняют как октаэдрические (включающие 8 катионов Fe^{2+} и 8 катионов Fe^{3+}), так и тетраэдрические пустоты (включающие только 8 катионов Fe^{3+}) [9, 14].

Главное отличие маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) от магнетита состоит в том, что в его структуре железо представлено только в виде Fe^{3+} . При этом в его элементарной ячейке 8 катионов Fe^{3+} располагаются в тетраэдрических пустотах (также как у магнетита), а $13\frac{1}{3}$ – распределены по октаэдрическим пустотам. Кроме этого, маггемит содержит вакансии ($2\frac{2}{3}$), расположенные в катионной подрешетке, образовавшиеся вследствие окисления Fe^{2+} . В связи с близким строением Fe_3O_4 в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ переход происходит достаточно легко [13].

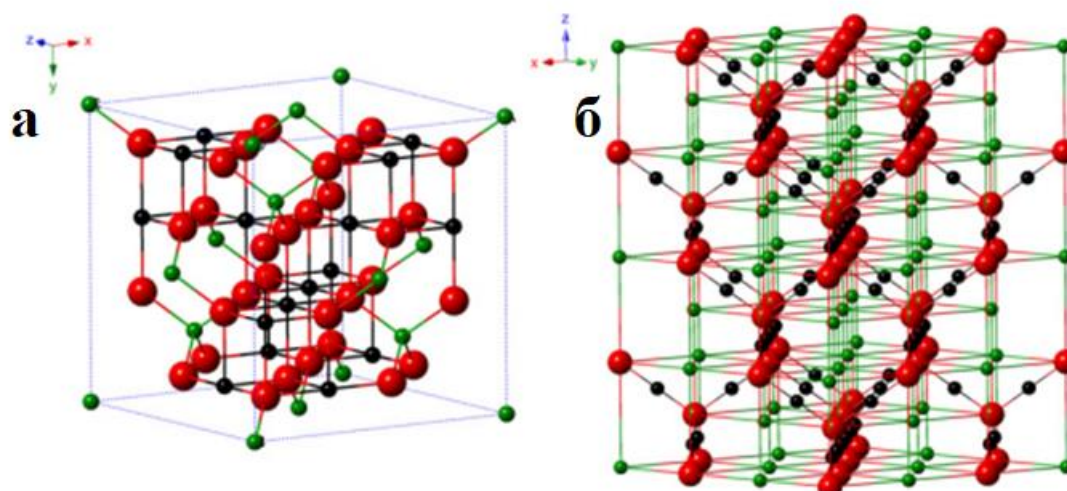


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура магнетита (а) и маггемита (б)
(черные шары – Fe^{2+} , зеленые шары – Fe^{3+} , красные шары – O^{2-}). Адаптировано с [13]

Таблица 1.1 – Кристаллографические свойства магнетита и маггемита [15]

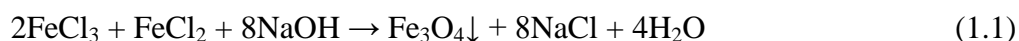
Соединение	Fe_3O_4 (магнетит)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит)
Катионы	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	Fe^{3+}
Структуры	Обратная шпинель	Дефектная шпинель
Сингония	Кубическая	Кубическая
Группа симметрии	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	$\text{R}\bar{4}_3\text{32}$
Параметр элементарной ячейки, нм	$a=0,8396$	$a=0,83474$

1.1.2 Синтез магнитных наночастиц оксидов железа методом химического осаждения из растворов солей

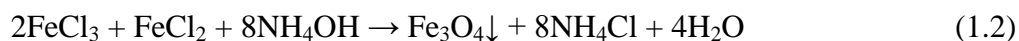
На сегодняшний день известны различные методы синтеза оксидов железа (в том числе магнетита и маггемита), такие как метод осаждения из растворов солей, сонохимический, гидро- и сольвотермальный, микроэмульсионный и биологический, золь-гель синтеза, термическое разложение [16–20]. По мнению ряда авторов [17; 18; 21] наиболее приемлемым для получения нанопорошков маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и магнетита (Fe_3O_4) является химический метод осаждения. Данный метод синтеза является достаточно простым в исполнении (а именно, не требует сложных органических прекурсоров и дорогостоящего оборудования [5]) и позволяет легко управлять условиями его проведения, которые непосредственно влияют на физико-химические свойства конечного продукта. Преимуществами данного метода синтеза также являются использование водных растворов низких концентраций и легкое отделение

осадков оксидов железа от побочных продуктов реакции. Использование данных приемов обеспечивает особую чистоту конечных продуктов реакции, что является особенно важным для дальнейшего применения наночастиц оксидов железа в арготехнологиях.

Данный метод синтеза наночастиц магнетита (Fe_3O_4) был предложен В.С. Элмором в 1938 году [22] и заключается в осаждении наночастиц из смеси водных растворов хлоридов железа (II, III) в щелочной среде. Реакцию данного процесса можно представить следующим образом:



Согласно методу, предложенному В.С. Элмором, растворы хлоридов железа (10 масс. %, каждый) смешивались при повышенной температуре (70°C) и при соотношении $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2/1$. Данное соотношение было выбрано для обеспечения получения наночастиц заданного фазового состава. К растворам хлоридов железа в избытке добавлялся водный раствор гидроксида натрия (10 масс.%). Гидроксид натрия вводился в систему постепенно и при постоянном перемешивании, что обеспечивало органичение роста частиц и способствовало получению наноразмерных частиц. В дальнейшем для создания более мягких условий синтеза гидроксид натрия (NaOH) был заменен на гидроксид аммония (NH_4OH , 25 %-ный раствор). При этом для полного осаждения наночастиц магнетита необходимо было использование полуторократного избытка гидроксид аммония. Использование гидроксида аммония позволило проводить реакцию при более низких температурах ($25 - 40^\circ\text{C}$). В этом случае реакция синтеза выглядела следующим образом:



Таким образом, получение наночастиц магнетита методом водного химического осаждения заключается в быстрой реакции нейтрализации солей железа (II, III) избытком водного раствора гидроксида аммония при постоянном перемешивании. Полученные при этом частицы имели размер порядка $2 - 20$ нм.

Наночастицы маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) чаще всего получают путем окисления наночастиц магнетита (Fe_3O_4) в контролируемых условиях, что обеспечивает накопление в структуре катионных вакансий [9, 23–25].

Реакция получения маггемита выглядит следующим образом:



Данный метод часто используется исследователями, так как позволяет легко варьировать условиями синтеза, такими как температура синтеза, pH среды, концентрация растворов, природа осадителя и др., благодаря чему удается получать наночастицы оксидов железа с необходимыми физико-химическими свойствами [22, 26, 27]. Рассмотрим подробнее влияние условий синтеза на размер и свойства получаемых наночастиц оксидов железа.

1.1.3 Влияние условий синтеза методом совместного осаждения на фазовый состав, морфологию и магнитные свойства наночастиц оксидов железа

Согласно литературным данным на морфологию частиц, их фазовый состав и магнитные свойства оказывает влияние множество условий синтеза, среди которых температура синтеза, атмосфера синтеза, воздействие ультразвука, длительность выдерживания осадка в маточном растворе, а, кроме того, использование веществ, модифицирующих поверхность (например, олеиновой кислоты). Далее рассмотрим более подробно влияние каждого из этих условий.

1.1.3.1 Влияние температуры синтеза

В работе [28] описан синтез частиц магнетита методом осаждения при варьировании температуры от 20 до 80°C. Авторы отмечают, что увеличение температуры от 20 до 60°C способствовало росту частиц. Однако дальнейшее увеличение температуры от 60 до 80°C привело к снижению размеров частиц. Возможной причиной нелинейного роста частиц при повышении температуры синтеза могут являться одновременно протекающие процессы зародышеобразования и роста частиц. Скорее всего, в диапазоне температуры от 20 до 60°C преобладал рост кристаллов. В то время как при повышенных температурах (60 – 80°C) доминировал процесс зародышеобразования, что приводило к получению монодисперсных наноразмерных частиц. Полученные результаты были подтверждены работами других исследователей [29, 30].

Следовательно, магнитные наночастицы оксидов железа небольшого размера с узким распределением по размерам могут быть получены при проведении процесса синтеза в диапазоне температур от 60 до 80°C.

1.1.3.2 Влияние использования инертной атмосферы

В работе [31] авторы проводили синтез наночастиц магнетита методом совместного осаждения в воздушной атмосфере и в атмосфере аргона. С использованием метода рамановской спектроскопии ими было показано, что синтезированный в инертной атмосфере образец имеет фазовый состав магнетита, в то время как синтезированный в воздушной атмосфере образец содержал в своём составе наряду с магнитной фазой магнетита также немагнитную фазу гетита. Авторы отмечали, что присутствие примесной немагнитной фазы снижает общую намагниченность образца. Авторы статьи [32] получали гидрозоли оксидов железа методом химического осаждения из водных растворов солей железа (II, III). Осаждение

проводили водным раствором NaOH. Синтез проводили как в атмосфере азота, так и в воздушной атмосфере. С использованием метода комбинационного рассеяния ими было доказано (рисунок 1.2), что гидрозоль оксида железа, полученный с использованием инертной атмосферы (азота), имел в спектре только полосу на 670 см^{-1} , относящуюся к магнетиту, в то время как гидрозоль, синтезированный в воздушной атмосфере, отличался наличием полос при 670 см^{-1} и 700 см^{-1} , характерных для магнетита и маггемита, соответственно.

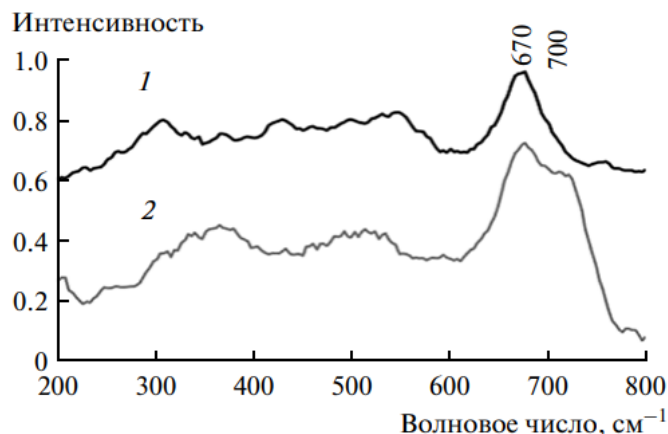


Рисунок 1.2 – Спектры комбинационного рассеяния гидрозолей магнитных оксидов железа: 1 – магнетита (670 см^{-1}), 2 – смеси магнетита и маггемита (670 см^{-1} и 700 см^{-1} , соответственно).

Адаптировано с [32]

При этом частицы имели размер $\sim 6\text{ нм}$ и форму, близкую к сферической. Таким образом, использование инертной атмосферы во время синтеза способствовало получению гидрозолей оксидов железа с фазовым составом магнетита и частицами сферической формы размером $\sim 6\text{ нм}$. Авторы статьи [33] также проводили синтез наночастиц магнетита в атмосфере азота. В результате были получены частицы сферической формы размером $\sim 8\text{-}10\text{ нм}$. Таким образом, использование инертной атмосферы во время синтеза способствует получению наночастиц оксида железа с фазовым составом магнетита. При этом его частицы имеют форму, близкую к сферической и достаточно небольшой размер – от 6 до 10 нм.

1.1.3.3 Влияние ультразвуковой обработки

Синтез методом химического осаждения из растворов солей при ультразвуковом воздействии называют сонохимическим методом синтеза. В 1960-м году этот метод впервые был использован в промышленном производстве [34, 35].

При применении ультразвукового воздействия на жидкофазные и коллоидные системы происходит явление кавитации (т.е. возникновение в них кавитационных пузырьков), которое возникает вследствие местного понижения давления в жидкости при прохождении в ней акустической волны большой интенсивности. При перемещении кавитационных пузырьков в область более высоким давлением они захлопываются, излучая при этом вторичные ударные волны. При этом давление и температура могут повышаться в сотни раз [36].

При сонохимическом синтезе наночастиц магнетита чаще всего в качестве исходной соли железа используется только соль двух валентного железа [37, 38]. Для этих целей используют сульфат [38, 39] или хлорид [40] железа (II). В процессе ультразвуковой обработки катионы Fe^{2+} частично окисляются до Fe^{3+} , что приводит к получению магнетита, в составе которого присутствуют катионы железа как двух-, так и трехвалентного железа. Таким образом, при проведении синтеза наночастиц оксидов железа из растворов двух- и трехвалентного железа при использовании ультразвукового воздействия, можно ожидать, что катионы двухвалентного железа окислятся, и полученные наночастицы оксида железа будут иметь фазовый состав маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

В работе [41] синтез наночастиц магнетита проводили методом соосаждения из растворов хлоридов железа (II, III) с применением ультразвукового воздействия (ультразвуковая ванна, 30 минут). Авторы отмечают, что в результате работы были получены наночастицы магнетита размером порядка 12-18 нм и формой близкой к сферической. Однако, рассчитанный в работе параметр элементарной ячейки для полученных наночастиц был равен 8,358 Å. Исходя из полученного значения параметра элементарной ячейки, можно сказать о том, что, скорее всего, в данной работе были получены наночастицы твердого раствора магнетит-маггеммитового ряда, так как рассчитанный параметр элементарной ячейки синтезированного нанопорошка занимает промежуточное значение между параметрами элементарных ячеек маггемита (8.336–8.339 Å [9, 42, 43]) и магнетита (8.396–8.397 Å [9, 44]).

В работе [45] описывается аналогичный метод синтеза магнитных наночастиц магнетита из растворов хлоридов железа (II, III) при УЗ-обработке с использованием УЗ-диспергатора (частота 20 кГц). Однако в данном случае синтез был проведен в атмосфере азота. При этом, как и в предыдущем случае, были получены наночастицы оксида железа по форме близкие к сферической и размером порядка 12-13 нм. Однако их фазовый состав, судя по рассчитанному параметру элементарной ячейки, равному 8,385 Å, более близок к магнетиту.

При этом авторы [45] отмечают, что сочетание метода совместного осаждения с дополнительным ультразвуковым воздействием (сонохимическим методом) обеспечивает уникальную среду, в которой реакции протекают более эффективно, чем другие ранее описанные сонохимические синтезы магнитных наночастиц оксидов железа [39,40, 46]. Данное

сочетание методов позволяет сократить количество используемых реагентов, сохранив низкую себестоимость производства и защитив окружающую среду. Кроме этого, сокращается время протекания реакции получения магнитных наночастиц оксидов железа.

1.1.3.4 Влияние модифицирования поверхности

Магнитные наночастицы оксидов железа имеют сильную тенденцию к агломерации из-за межчастичных магнитных взаимодействий и большой поверхностной энергии [47].

Для предотвращения агломерации и окисления от атмосферного кислорода, магнитные наночастицы оксидов железа обычно покрывают каким-либо поверхностно-активным веществом [48, 49]. Поверхностно-активное вещество (ПАВ) также играет жизненно важную роль в контроле размера [50], магнитных свойств [51] и формы наночастиц в зависимости от характеристик его электростатического отталкивания и стерического барьера [52].

В большинстве работ, посвященных синтезу магнитных наночастиц оксидов железа и их поверхностной модификации, с целью предотвращения их окисления и агломерации и для лучшей их последующей биосовместимости применяют их «in situ» поверхностную модификацию олеиновой кислотой [48, 49, 53–56].

Согласно исследованию [57], поверхностная модификация магнитных наночастиц оксидов железа олеиновой кислотой не изменяет их кристаллической структуры. Авторы [48] отмечают, что модификация наночастиц оксидов железа олеиновой кислотой снижала их агломерацию. При этом увеличение количества вводимой олеиновой кислоты с 0,1 до 1,0 мл не оказало влияние на форму и размер наночастиц оксидов железа, который оставался равным 5-7 нм [40].

1.1.4 Магнитные свойства наночастиц оксидов железа

Наночастицы оксидов железа со структурой типа магнетита (Fe_3O_4) или маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) проявляют суперпарамагнитное поведение, что связано с размерным эффектом [57–59].

При этом значения намагниченности насыщения для синтезированных наноразмерных частиц оксидов железа ($10 - 67 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$) меньше, чем у объемного магнетита ($90 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$) и объемного маггемита ($74 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$) [60, 61].

Магнитные свойства наночастиц оксидов железа сильно зависят от их размера [62], температуры [63], стабильности [64], а также монодисперсности [50]. Известно, что размером и формой частиц оксидов железа можно управлять, подбирая метод синтеза и условия его проведения [65].

Авторы [45] отмечают, что намагниченность насыщения магнитных наночастиц оксидов железа увеличивается по мере увеличения среднего размера частиц. Они [45] получали наночастицы магнитных оксидов железа методом соосаждения при ультразвуковом воздействии. Синтез проводили в атмосфере азота. Полученные частицы имели размер ~ 11 нм и их намагниченность насыщения составляла $\sim 65 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$.

Модификация поверхности магнитных наночастиц оксидов железа различными материалами может оказать влияние на их магнитные свойства [54]. Намагниченность насыщения исходных и поверхностно модифицированных наночастиц оксидов железа является важным параметром, который описывает магнитные свойства наночастиц оксидов железа [54, 58]. Намагниченность насыщения увеличивается за счет агломерации наночастиц оксидов железа, и, следовательно, она может уменьшиться при их поверхностной модификации. Химический состав модифицирующего вещества может оказать сильное влияние на намагниченность насыщения наночастиц оксидов железа в связи с сильным взаимодействием с ионами в поверхностном слое [66].

В работе [48] наночастицы магнетита, синтезированные методом совместного осаждения и «in situ» модифицировали их различными поверхностно-активными веществами, такими как жирная кислота (олеиновая кислота), органический сульфат (додецилсульфат натрия), полимерное поверхностно-активное вещество (поливиниловый спирт) и несколько оливковых масел. Результаты данного исследования показали, что наночастицы магнетита, модифицированные олеиновой кислотой, отличались наибольшим размером частиц (~ 12 нм) и проявляли более высокие значения намагниченности насыщения ($67 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$) по сравнению с наночастицами, модифицированными другими веществами.

В работе [40] отмечается, что синтезированные сонохимическим методом наночастицы магнетита, покрытые олеиновой кислотой проявляли суперпарамагнитные свойства, о чем свидетельствуют их низкие значения коэрцитивных сил (менее 10 Э). Было обнаружено, что намагниченность насыщения этих наночастиц коррелирует со средними размерами частиц и увеличивается с 34,98 до 35,75 $\text{А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ при увеличении размера частиц с 5-7 нм до 9-11 нм. Однако при увеличении количества вводимой в процессе синтеза олеиновой кислоты (с 0,1 мл до 1,0 мл) намагниченность насыщения модифицированных наночастиц оксидов железа уменьшается (с ~ 35 до $\sim 30 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$).

Таким образом, подбор определенных параметров синтеза позволяет получить наночастицы оксидов железа заданного фазового состава, размера и с определенными магнитными свойствами.

1.1.5 Методы исследования фазового состава, морфологии, надатомной структуры магнитных наночастиц оксидов железа (магнетита и маггемита)

Для идентификации фазового состава, а также размеров кристаллитов, большинства нанопорошков, в том числе и магнитных оксидов железа традиционно используется метод рентгенофазового анализа (РФА) [67].

В случае наночастиц оксидов железа дифракционные картины магнетита и маггемита имеют схожий вид, представленный на рисунке 1.3.

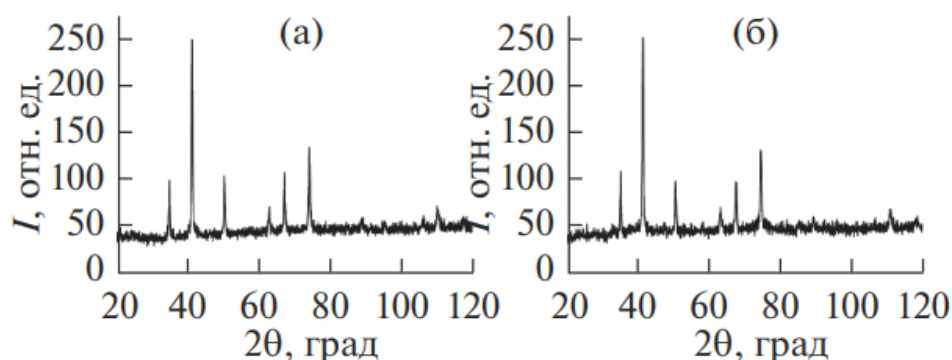


Рисунок 1.3 – Дифрактограммы нанопорошков магнетита (а) и маггемита (б).

Адаптировано с [68]

В связи с этим идентификация данных фаз методом рентгенофазового анализа затруднена. Однако авторы [9, 57] отмечают, что путем расчета параметра элементарной ячейки синтезированного нанопорошка оксида железа, можно понять к какой фазе относится исследуемый образец. Они также отмечают, что магнетит имеет дефектную структуру с узким диапазоном составов, соотношение Fe:O в котором варьируется от 0.75 до 0.74418. Это изменение состава вызывает изменение параметра элементарной ячейки a в пределах от 8.397 до 8.394 Å для чистого магнетита [9, 44]. Маггемит (γ -Fe₂O₃) также является дефектной структурой с соотношением Fe:O в диапазоне 0.67-0.72, что приводит к диапазону a , варьирующемуся от 8.336 до 8.339 Å [9, 43]). В зависимости от происхождения нанопорошка оксида железа (т.е. от условий его синтеза), он может содержать различные количества катионных вакансий, что приводит к изменению параметра элементарной ячейки, как это показано в таблице 1.2 и на рисунке 1.4. Увеличение содержания катионных вакансий в наночастицах магнетита обычно вызвано их частичным окислением, которое приводит к изменению фазового состава и переходу магнетита в маггемит.

Таблица 1.2 – Содержание катионных вакансий в нескольких различных образцах магнитных оксидов железа. Адаптировано с [9]

Название образца	Параметр элементарной ячейки a , Å (0.0005 Å)	Количество катионных вакансий на элементарную ячейку**	Ближайшее присвоенное значение
Чистый магнетит	8.3960	0	–
Синтезированный Fe_3O_4 ($R=0.33$)*	8.3922	0.171	0.167
Продукт коррозии котельных труб	8.3870	0.400	0.330
Синтезированный Fe_3O_4 ($R=0.50$)*	8.3790	(0.750)	(0.670)
Синтезированный Fe_3O_4 ($R=0.66$)*	–	–	(1.00)
Fe_3O_4 термообработанный при 300°C в течение 4 ч	8.3550	1.820	1.830
Fe_3O_4 термообработанный при 150°C в течение 3 месяцев	8.3485	2.110	2.160
Fe_3O_4 термообработанный при 150°C в течение 10 месяцев	8.3416	2.420	2.330
Коммерческий $\gamma-Fe_2O_3$	8.3360	–	2.670

* – R представляет молярное отношение гидроксиламина к ионам железа, используемым при получении магнетита с различной стехиометрией; ** – вычисляется по уменьшению параметра элементарной ячейки.

Таким образом, если расчет параметра элементарной ячейки показал, что образец имеет среднее значение между параметрами элементарной ячейки магнетита и маггемита, то, скорее всего, образец имеет фазовый состав твердого раствора магнетит-маггемитового ряда. Зависимость параметра элементарной ячейки наночастиц магнетит-маггемитового ряда

размером более 10 нм от количества содержащихся в них вакансий представлена на рисунке 1.4 [69].

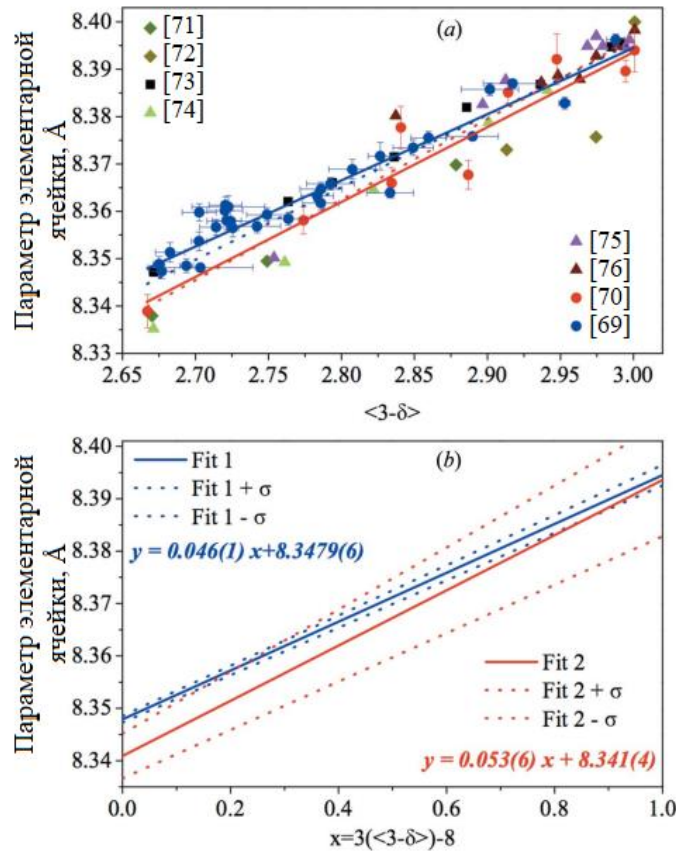


Рисунок 1.4 – (а) Зависимость параметра элементарной ячейки от средней стехиометрии образца $\langle 3-\delta \rangle$ (синие точки); горизонтальные и вертикальные полосы описывают соответствующую ошибку. Абсцисса здесь определена как $\langle 3-\delta \rangle$, которая представляет содержание железа в $\text{Fe}_{(\langle 3-\delta \rangle)}\text{O}_4$ ($\langle 3-\delta \rangle = 2,667$ для чистого маггемита и $\langle 3-\delta \rangle = 3$ для чистого магнетита). Линии регрессии были получены методами наименьших квадратов с использованием полного распределения по размерам (непрерывная синяя линия, ортогональные наименьшие квадраты) или фракции наночастиц только с размерами $D > 10$ нм (пунктирная синяя линия) [69]. Красные точки и связанная с ними линия регрессии относятся к наночастицам аналогичного размера из работы [70]; согласно статье [69], пунктирная красная линия получена путем рассмотрения новых точек из других работ [71–76]. (б) Регрессионные (сплошные) и $\pm \sigma$ (пунктирные) линии, вычисленные с использованием полного распределения частиц по размерам, полученных в работе [69] (Fit 1, синие линии) и работе [70] (Fit 2, красные линии); абсцисса здесь определена как $x = 3(\langle 3-\delta \rangle) - 8$ ($x = 0$ для чистого маггемита и $x = 1$ для чистого магнетита) или, другими словами, $y = mx + q$, где q - 100% ячейка маггемита и $(m + q)$ - 100% ячейка магнетита. Адаптировано с [69]

Помимо метода РФА фазовый состав нанопорошков оксидов железа может быть идентифицирован с использованием метода инфракрасной спектроскопии Фурье (ИК-спектроскопии). В работе [67] авторы продемонстрировали возможность использования метода Фурье ИК-спектроскопии для качественного и количественного определения фаз магнетита, маггемита и гематита в их бинарных смесях. Однако для количественного определения определенных фаз оксидов железа необходимо использование эталона, в качестве которого в данной работе был использован СаО. Авторы также отмечают, что данный метод был ранее использован рядом авторских коллективов для количественного определения содержания карбоната кальция в различных цементных смесях [77], бутилацетата и толуола в бинарных и тройных смесях с использованием метода постоянного соотношения [78], концентрации кремнезема и кварца в геологических образцах [79], а также для количественного определения минералов [80].

Качественно наличие определенных фаз оксидов железа в веществе может быть выявлено по наличию в ИК-спектрах полос поглощения, характерных для данных фаз оксидов железа, представленных в таблице 1.3 и на рисунке 1.5.

Таблица 1.3 – Полосы поглощения инфракрасного излучения различных оксидов железа [9]

Оксиды и гидроксиды железа	Волновое число полосы поглощения (см ⁻¹)
Магнетит (Fe ₃ O ₄)	Широкие полосы при 570 и 400 см ⁻¹
Маггемит (γ-Fe ₂ O ₃)	700, диапазон 630-660, 620 см ⁻¹ (диапазон Fe-O)
Гематит (α-Fe ₂ O ₃)	540, 470 и 352 см ⁻¹
Гетит (α-FeOOH)	1124, 890 и 810 см ⁻¹ для растяжения OH
Лепидокроцит (γ-FeOOH)	1018 см ⁻¹ (вибрация в плоскости) и 750 см ⁻¹ (внеплоскостная вибрация)

Количественное соотношение фаз в бинарных смесях предполагается анализировать по калибровочным графикам, полученным авторами [67] с использованием метода ИК-спектроскопии для бинарных смесей магнетита/маггемита, гематита/магнетит и гематита/маггемита, представленных на рисунке 1.6. В качестве эталона был использован СаО.

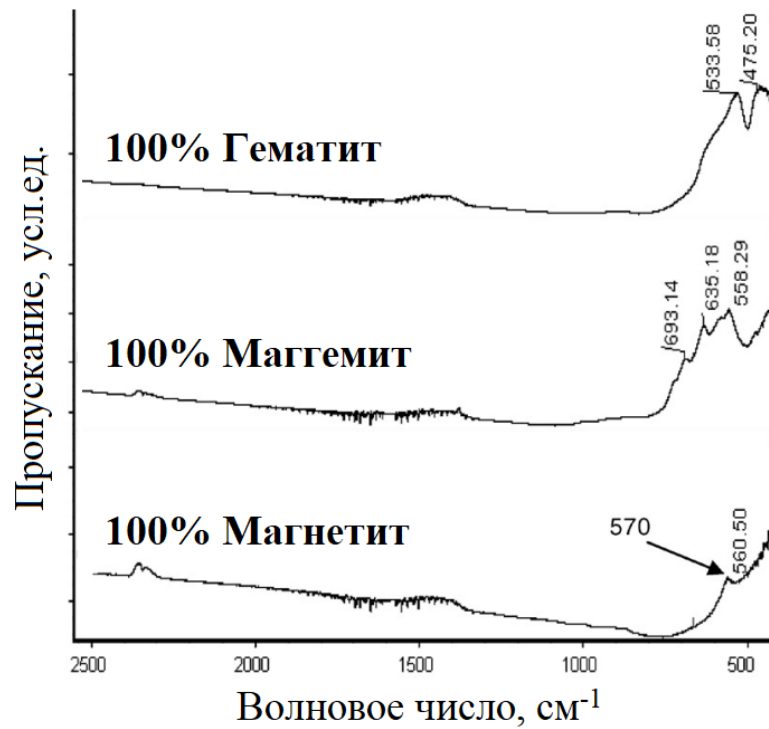


Рисунок 1.5 – ИК-спектры нанопорошков со 100 %-м содержанием гематита, магнетита и маггемита. Адаптировано с [67]

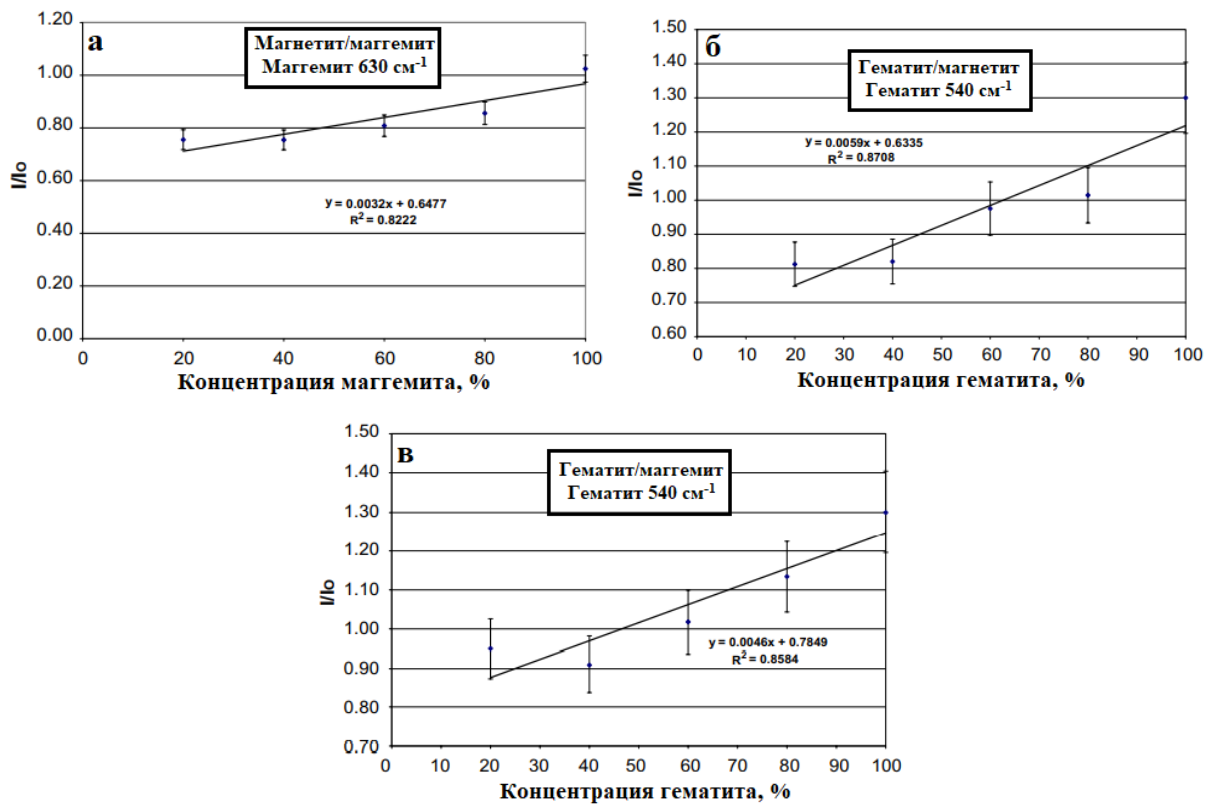


Рисунок 1.6 – Калибровочные графики, полученные с помощью ИК-спектроскопии для бинарных смесей оксидов железа: а – магнетита и маггемита; б – гематита и магнетита; в – гематита и маггемита. Адаптировано с [67]

Кроме идентификации фазового состава индивидуальных магнитных наночастиц оксидов железа метод ИК-спектроскопия широко используется для исследования композитных наночастиц оксидов железа, поверхность которых чаще всего модифицирована рентгеноаморфными веществами (органические кислоты, диоксид кремния и др.) [53]. Как отмечалось ранее (в разделе 1.1.3.4), для модификации наночастиц оксидов часто используется олеиновая кислота. Метод ИК-спектроскопии позволяет подтвердить поверхностную модификацию наночастиц оксидов железа олеиновой кислотой по наличию характерных полос поглощения в спектрах композитных наночастиц оксидов железа (рисунок 1.7) [57]. Олеиновая кислота представляет собой жирную кислоту, имеющую формулу $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$. В спектрах наночастиц магнетита, покрытых олеиновой кислотой, появляются новые четыре полосы при 1404 , 1530 , 2852 и 2923 см^{-1} . Полосы при 1404 и 1530 см^{-1} относятся к асимметричным и симметричным растягивающим колебаниям карбоксильной группы (COO^-), соответственно. Полосы при 2852 и 2923 см^{-1} соответствуют асимметричному и симметричному растяжению групп CH_2 олеиновой кислоты [81]. Четыре новые полосы демонстрируют, что олеиновая кислота связана с поверхностью наночастиц магнетита, поскольку происходит этерификация между карбоксильной группой из молекулы кислоты и гидроксильными группами на поверхности магнетита [57].

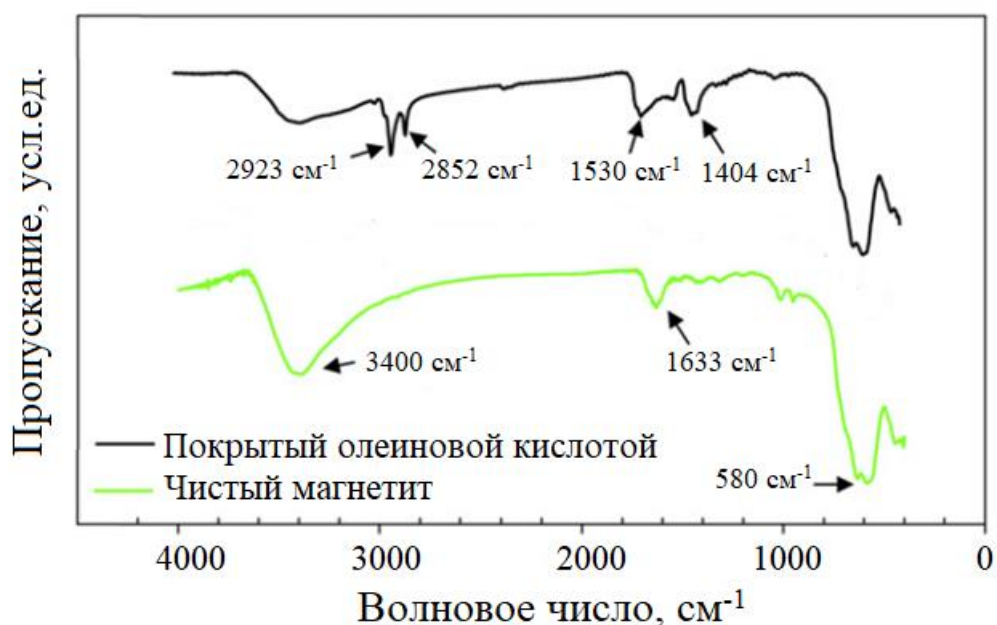


Рисунок 1.7 – ИК-спектры исходных и покрытых олеиновой кислотой наночастиц магнетита.

Адаптировано с [57]

Наиболее часто используемыми методами для исследования формы магнитных наночастиц оксидов железа является сканирующая и просвечивающая электронные микроскопии. Авторы большинства работ, посвященных синтезу магнитных наночастиц оксидов железа методом соосаждения из водных растворов хлоридов железа, отмечают, что в результате синтеза образуются наночастицы сферической или близкой к сферической формы [45, 57].

Однако точная форма частиц остается при этом не выявленной, в то время как форма и размер частиц являются важными показателями для их дальнейшего применения (в том числе и в сельском хозяйстве). Для более детального исследования формы наночастиц оксидов железа может быть привлечен метод малоуглового рентгеновского рассеяния [82]. Однако в литературе, описывающей исследование свойств синтезированных магнитных наночастиц оксидов железа, данный метод практически не встречается. Также практически не рассматривается магнитная и надатомная структуры наночастиц оксидов железа, которые могут быть исследованы с привлечением метода как малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) так и малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов (МУРН) [82].

Метод МУРН великолепно подходит для изучения магнитных явлений в нано-масштабах [83]. Магнитное МУРН связано со взаимодействием между магнитным моментом нейтрона и магнитными моментами атомов в образце. Использование метода МУРН позволяет исследовать флуктуации намагниченности в образцах и корреляции между магнитными неоднородностями малых размеров. Более того, используя поляризованные нейтроны, можно разделить магнитный и ядерный вклады в рассеяние. Различные режимы малоуглового рассеяния нейтронов позволяют получить информацию об отклике системы на действие магнитного поля и магнитном упорядочении наночастиц [83].

Исследования наночастиц оксидов железа с привлечением вышеописанных методов исследования представлены в следующих главах данной исследовательской работы.

1.1.6 Поверхностные характеристики магнитных наночастиц оксидов железа в водных суспензиях

Поведение магнитных наночастиц оксидов железа в водных системах определяется образованием на их поверхности двойного электрического слоя и его характеристиками. Он возникает из-за заряда, который образуется на поверхности частицы, погруженной в водный раствор [84]. Коллоидная частица оксида железа в растворе электролита несет поверхностный заряд за счет адсорбции ионов (называемых потенциопределяющими ионами) на его поверхности или вследствие диссоциации гидроксильных групп $(-\text{OH})_z$, образующихся на

поверхности [85]. Когда эта группа вступает в реакцию с кислотными и основными веществами из водной среды, поверхность приобретает заряд. Положительный заряд ($\text{Fe} - \text{OH}_2^+$) на оксиде образуется в результате присоединения протона к нейтральной поверхностной гидроксильной группе, в то время как отрицательный заряд ($\text{Fe}-\text{O}^-$) возникает в результате кислотной диссоциации поверхностной гидроксильной группы и потери протона [86]. Следовательно, протоны и гидроксильные ионы идентифицируются как потенциалопределяющие ионы. Адсорбция или десорбция протонов определяется величиной pH раствора.

Вокруг частицы формируется ионное облако противоположно заряженных подвижных ионов электролита (противоионов), которые компенсируют поверхностный заряд. Этот слой расположен в водной фазе и обеспечивает электронейтральность границы раздела. Противоионы притягиваются к поверхности за счет электростатического притяжения, поскольку отрицательно заряженная поверхность коллоидной частицы (рисунок 1.8) притягивает окружающий слой положительных ионов из основного объема коллоидной системы. В то же время повышение температуры или броуновское движение имеют тенденцию равномерно распределять их по всему раствору. Поверхность частицы вместе с нейтрализующими противоионами образуют двойной электрический слой (рисунок 1.8) [87].

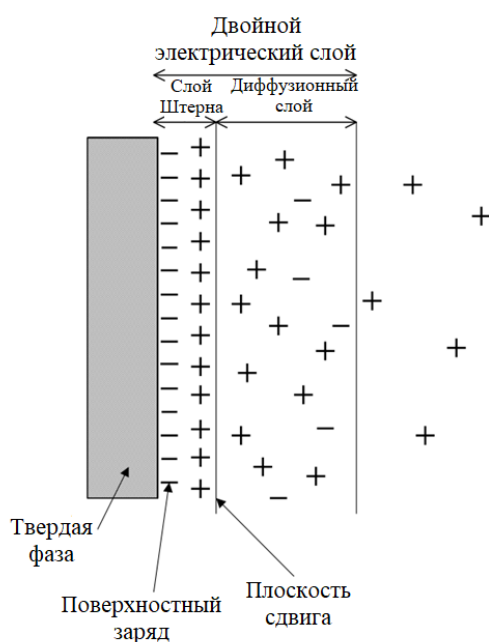


Рисунок 1.8 – Упрощенная модель двойного электрического слоя на границе раздела частица-раствор в неподвижном положении. Адаптировано с [84]

Некоторые противоионы создают более плотный слой в непосредственной близости от поверхности частицы. Этот слой называется слоем Штерна. Он не полностью нейтрализует поверхностный заряд. Остальные противоионы, которые выходят за пределы поверхности,

создают диффузный слой, который фактически состоит как из положительных, так и из отрицательных подвижных ионов, не сильно прикрепленных к твердому веществу. Согласно теории Дебая-Хюккеля, потенциал внутри диффузного слоя экспоненциально уменьшается с удалением от поверхности. Известны три модели (модель Гельмгольца, Гуи-Чепмена и Штерна), описывающие распределение заряда в двойном электрическом слое, включающие характер уменьшения поверхностного потенциала с удалением от поверхности. Более подробное описание данных моделей представлены в работах [85, 87, 88].

При движении частицы в дисперсной среде возникает граница между подвижным диффузным слоем противоионов, который остается с объемным раствором, и неподвижным слоем противоионов, который остается прикрепленным к поверхности коллоидной частицы внутри двойного электрического слоя, называемая плоскостью сдвига (плоскостью скольжения) (рисунок 1.8). Потенциал, возникающий на плоскости сдвига при движении коллоидной частицы, называется электрокинетическим потенциалом или дзета-потенциалом (ζ -потенциалом). ζ -потенциал является самым важным параметром двойного электрического слоя, находящегося на поверхности твердого материала, и подразумевает заряд диффузного слоя, а также его расстояние от поверхности. Условие, при котором электрокинетический потенциал в плоскости сдвига (т.е. ζ -потенциал) равен нулю, является изоэлектрической точкой (pH_{IEP}). В изоэлектрической точке ζ -потенциал меняет знак с положительного на отрицательный или наоборот, и в этой области суспензия демонстрирует наименьшую стабильность с тенденцией к агрегации (или коагуляции). С другой стороны, значение pH , при котором суммарный поверхностный заряд коллоидной частицы равен нулю, определяется как точка нулевого заряда (pH_{pzc}). Другими словами, точка нулевого заряда – это pH , при котором баланс сорбированных и десорбированных протонов (H^+), равен нулю, хотя необязательно, чтобы общий поверхностный заряд был равен нулю. pH_{pzc} также соответствует изменению поверхностного заряда: при значениях pH ниже pH_{pzc} поверхность частицы заряжена положительно, в то время как при значениях pH выше pH_{pzc} поверхность несет отрицательный заряд. Значение pH_{pzc} зависит от температуры, электропроводности и относительной скорости раствора. Возможная разница между pH_{IEP} и pH_{pzc} может быть отнесена к начальному поверхностному заряду, специфической сорбции веществ, отличных от H^+ , или сильному уменьшению протонов в результате реакции, связанной с растворением твердого вещества.

Значение поверхностного заряда и ζ -потенциала заключается в том, что они являются ключевыми параметрами, которые контролируют коллоидную стабильность частиц, а также их агрегацию и седиментацию. Они влияют на скорость седиментации за счет уменьшения электростатического отталкивания между взвешенными частицами. В то время как поверхностный заряд отвечает за свойства поверхности взвешенной частицы с точки зрения

адсорбции растворенных частиц, ζ -потенциал управляет взаимодействием между частицами и играет фундаментальную роль в электрокинетическом поведении взвешенных частиц, определяя их потенциал седиментации. ζ -потенциал имеет тот же знак, что и поверхностный заряд оксидов металлов. Таким образом, он имеет положительный знак при более низком рН из-за преобладания положительно заряженных частиц на границе раздела твердое вещество / вода и отрицательный при более высоком рН.

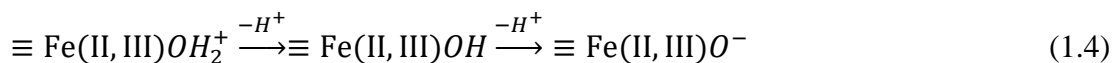
Знак и величина ζ -потенциала являются зависимыми от рН (из-за кислотно-щелочного поведения оксидных поверхностей), ионной силы и температуры.

Величина ζ -потенциала определяет степень электростатического взаимодействия между коллоидными частицами. Таким образом, коллоиды с высокой величиной ζ -потенциала обладают сильным электростатическим отталкиванием между заряженными частицами, которое предотвращает их агрегацию и седиментацию, что позволяет частицам оставаться диспергированными в объеме и способствует стабильности коллоидной системы. В случае, если частицы имеют низкий ζ -потенциал, электростатическое отталкивание между заряженными частицами будет слабым, что приводит к их седиментации.

В литературных источниках [59, 84, 89, 90] наиболее часто приводятся исследования характеристик поверхности (таких как ζ -потенциал и наличие активных центров на поверхности) магнитных наночастиц оксидов железа именно в водных растворах хлорида натрия различной концентрации (0,1 М; 0,01М; 0,001 М NaCl), а не в дистиллированной воде. Повышенный интерес исследователей к характеристикам магнитных наночастиц оксидов железа именно в растворах хлорида натрия (0,9 % раствор которого является физиологическим раствором, широко используемым в медицине) скорее всего, вызвано именно тем, что магнитные наночастицы оксидов железа (особенно магнетита) находят широкое применение в медицинской области в качестве носителей лекарств, в МРТ-диагностике и в магнитной гипертермии.

Основные характеристики поверхности наночастиц магнетита в растворах хлорида натрия при изменении рН и концентрации ионов железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}) подробно описаны в работе [89]. Авторы исследовали влияние рН на ζ -потенциал наночастиц магнетита, как синтезированных методом совместного осаждения, так и коммерческих, в водных растворах хлорида натрия различных концентраций. На рисунке 1.9 приведены зависимости ζ -потенциала коммерческих наночастиц магнетита в водных растворах хлорида натрия различных концентраций от рН. Видно, что для всех исследованных наночастиц в кислой среде ζ -потенциал был положительный, а в щелочной – отрицательный. При этом ζ -потенциал равнялся 0 при значении рН ≈ 6 , которое является изоэлектрической точкой. В кислой среде увеличении

pH привело к снижению ζ -потенциала. Авторы [89] описывают возможную причину этого явления следующим механизмом:



В кислой среде, предположительно, на поверхности доминировали группы $\equiv \text{Fe(II, III)}\text{OH}_2^+$, обеспечивающие, соответственно, положительный ζ -потенциал. С увеличением pH ζ -потенциал уменьшался и при приближении к изоэлектрической точке, на поверхности доминирующими становились группы $\equiv \text{Fe(II, III)}\text{OH}$. В щелочной среде на поверхности преобладали группы $\equiv \text{Fe(II, III)}\text{O}^-$, ответственные за отрицательные значения ζ -потенциала.

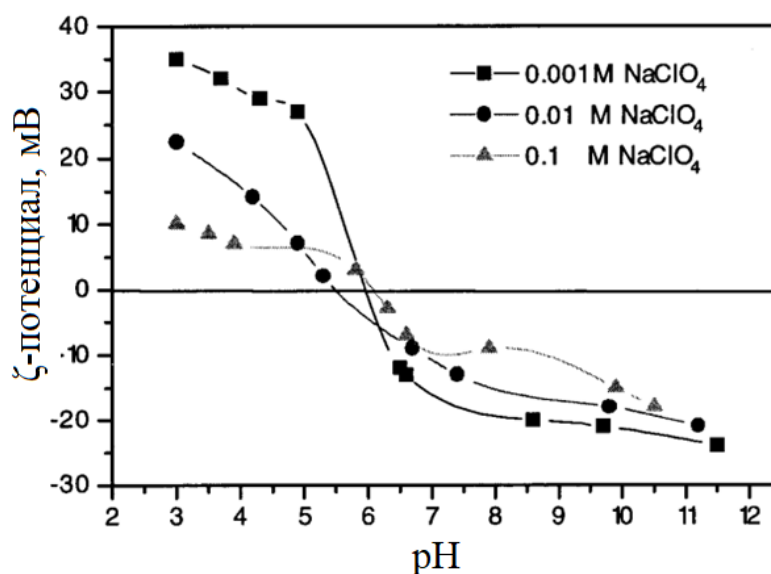
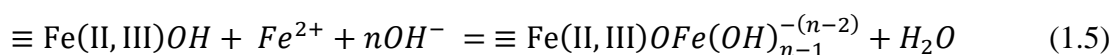


Рисунок 1.9 – Зависимость ζ -потенциала наночастиц магнетита в водных растворах хлорида натрия различной концентрации от pH. Адаптировано с [89]

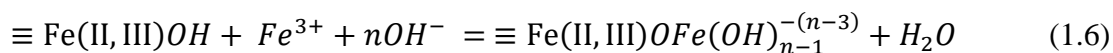
Добавлении в суспензию избытка ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} оказывало влияние на значение ζ -потенциала наночастиц магнетита и положение изоэлектрической точки [89]. Ионы Fe^{2+} , как ионы, способные достраивать кристаллическую решетку магнетита, могут оказывать влияние на его ζ -потенциал. В кислой среде при избытке ионов Fe^{2+} величина ζ -потенциала увеличилась (по сравнению с результатами эксперимента, полученными в отсутствие ионов Fe^{2+}), что являлось показателем специфической адсорбции ионов Fe^{2+} на поверхности (рисунок 1.10, а). Нулевое значение ζ -потенциала принимает при значениях pH в промежутке от 6 до 7 в зависимости от концентрации ионов Fe^{2+} . Если Fe^{2+} адсорбируется на кислородные центры, то на поверхности формируется избыток железа. Поверхностные реакции, которые контролируют ζ -потенциал, предположительно, выглядят в данном случае следующим образом:



где n увеличивается при увеличении pH.

Одновременно с реакцией 1.5 на поверхностных центрах, образованных ионами железа, протекает реакция 1.4.

Ионы Fe^{3+} представляют собой основные ионы, составляющие поверхность магнетита. Результаты их влияние на ζ -потенциал представлены на рисунке 1.10, б. Можно видеть, что даже небольшое количество Fe^{3+} ($2 \cdot 10^{-5}$ М) оказывать значительное влияние на ζ -потенциал магнетита. Чем выше концентрация Fe^{3+} , тем сильнее изоэлектрическая точка смещается в область более высоких значений рН. Подобно ионам Fe^{2+} , поверхностные реакции, которые регулируют ζ -потенциал, могут быть выражены как:



где n увеличивается при увеличении рН.

Одновременно с этим, в данном случае, также как и в предыдущем исследовании (с ионами Fe^{2+}), на поверхностных центрах, образованных ионами железа протекает реакция депротонирования (реакция 1.4).

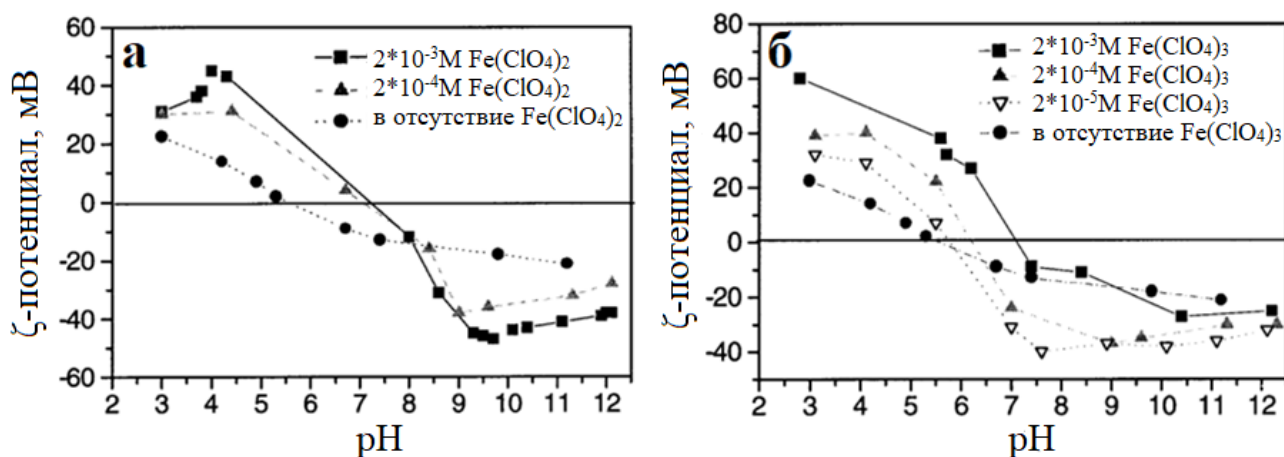


Рисунок 1.10 – Зависимость ζ -потенциала наночастиц магнетита от рН при избытке ионов Fe^{2+} (а) или Fe^{3+} (б). Адаптировано с [89]

Таким образом, при избытке катионов, таких как Fe^{2+} или Fe^{3+} , на поверхности наночастиц магнетита происходила специфическая адсорбция, сильно влияющая на величину ζ -потенциала.

Авторы работы [59] получали аналогичное положение изоэлектрических точек для двух синтезированных образцов наночастиц магнетита. Положения изоэлектрических точек находились при значениях рН равных 6,2 и 6,7.

Авторы [90] изучали положение изоэлектрической точки наночастиц магнетита и гематита в растворе хлорида натрия в зависимости от температуры. Они отмечают, что при

повышении температуры от 100°C до 200°C значение изоэлектрической точки для магнетита и гематита уменьшилось с $6,08 \pm 0,1$ до $4,84 \pm 0,1$ и $7,17 \pm 0,1$ до $5,74 \pm 0,1$, соответственно.

В обзорном исследовании поверхностных характеристик магнитных наночастиц оксидов железа [84] отмечается, что положения изоэлектрической точки варьируется в диапазоне pH от 5,2 до 7,26 и зависит от происхождения или условий синтеза образца, наличия примесей, эффекта растворимости, предварительной обработки, фонового электролита, метода измерения, а также моделей, применяемых для отображения и аппроксимации экспериментальных данных.

Несмотря на то, что в растворах хлорида натрия характеристики поверхности магнитных наночастиц оксидов железа хорошо изучены и подробно описаны, данные характеристики в воде могут быть другими и описываться другими механизмами. Для сельского хозяйства необходимо применение наночастиц оксидов железа, именно, в составе водных суспензий, при этом низкой концентрации. В связи с этим анализ характеристик поверхности магнитных наночастиц оксидов железа в составе водных суспензий является актуальной задачей и будет показан в данной исследовательской работе.

1.2 Основные сведения о кристаллической структуре и фотокаталитических свойствах нанопорошков оксидов титана

Диоксид титана является наиболее эффективным и широко используемым фотокатализатором в мире, поскольку он химически стабилен, нетоксичен, легкодоступен и имеет низкую стоимость. Однако высокую фотокаталитическую активность способны проявлять не все материалы на основе TiO_2 . Фотокаталитические свойства нанопорошков диоксида титана определяются рядом физико-химических свойств. Так, например, на величину фотокаталитической активности влияют фазовый состав, размер кристаллитов, площадь удельной поверхности, которые в свою очередь зависят от условий проведения синтеза нанопорошков TiO_2 . В данном разделе описаны основные свойства диоксида титана, показан механизм процесса фотокатализа с использованием TiO_2 , а также зависимость фотокаталитической активности от фазового состава диоксида титана.

1.2.1 Кристаллическая структура оксидов титана

Диоксид титана относится к классу оксидов переходных металлов и представлен несколькими модификациями: анатаз, рутил, брукит, TiO_2 (B), TiO_2 (II), TiO_2 (H) [91–95]. Анатаз, рутил, брукит широко распространены в природе в виде минералов. Остальные его модификации встречаются гораздо реже. Обзор литературных данных, описывающих

кристаллическую структуру и фотокаталитические свойства, представленный в данном разделе, сосредоточен на двух из трех основных модификаций диоксида титана, а именно на анатазе и рутиле. Кристаллографические данные анатаза и рутила приведены в таблице 1.4 [96, 97].

Кристаллическая структура анатаза и рутила состоит из октаэдров TiO_6 . Отличия между кристаллическими решетками данных модификаций заключается в легкой деформации внешнего вида октаэдра TiO_6 [91, 98], а также в изменении размещения элементарных ячеек относительно друг друга (рисунок 1.11). Проявление тетрагональных структур у анатаза и рутила обусловлены тем, что решетка сформирована октаэдрами TiO_6 , которые соединены вершинами (у анатаза) или ребрами (у рутила) соответственно [94, 99, 100].

Таблица 1.4 – Кристаллографические характеристики структур диоксида титана [96, 97]

Параметр	Анатаз	Рутил
Кристаллическая структура	Тетрагональная	Тетрагональная
Параметры элементарной ячейки, нм	a = 0,3784 c = 0,9515	a = 0,45936 c = 0,29587
Количество единиц в ячейке	2	2
Пространственная группа	I4/amd	P4/mnm
Плотность, г/см ³	3,79	4,13
Длина связи Ti – O, нм	0,1937(4) 0,1965(2)	0,1949(4) 0,1980(2)
Угол связи O – Ti – O	77,7° 92°	81,2° 90,0°

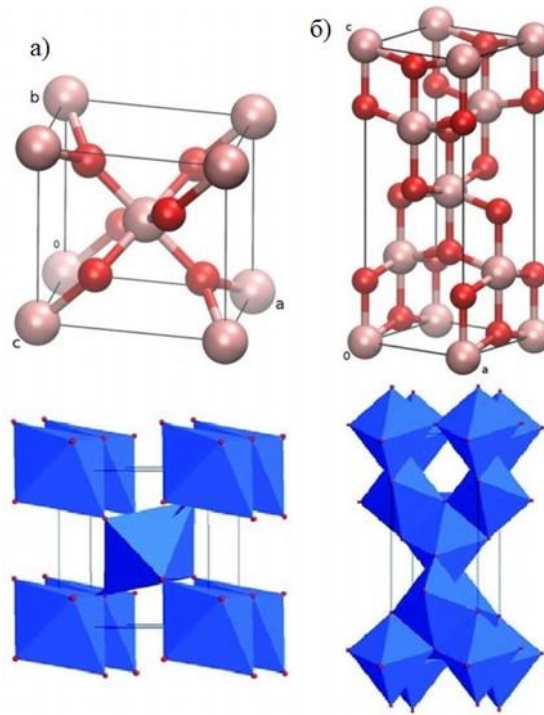


Рисунок 1.11 – Элементарные ячейки (сверху) и многогранники TiO_6 (снизу), соответствующие рутилу (а) и анатазу (б). Адаптировано с [101, 102]

Анатаз переходит в рутил при термической обработке в диапазоне температур от 400 до 1000°C [103].

1.2.2 Фотокаталитические свойства нанопорошков диоксида титана

Как уже отмечалось, диоксид титана является наиболее широко используемым фотокатализатором, так как он стабилен, биологически и химически инертен, а также он является полупроводниковым фотокатализатором, способным к длительной работе без потери каталитической активности при многократном использовании [104]. Как известно, фотокатализ – это процесс увеличения скорости химической реакции под действием света. Поглощение достаточного количества энергии, (в данном случае УФ-излучение с длиной волны 380 нм и ниже), превышающего запрещенную зону полупроводника, приводит к тому, что электрон переходит из валентной зоны (ВЗ) в зону проводимости (ЗП), вследствие чего в валентной зоне (ВЗ) образуются положительные дырки. Реакцию данного процесса можно представить следующим образом:



Возможно различное поведение фотовозбужденных электронов и дырок. Так, некоторая их часть просто рекомбинирует в объеме частиц диоксида титана, не достигая поверхности, в то время как другая часть – достигает поверхности частицы и, при наличии на ней

адсорбированных молекул кислорода или воды, вступает с ними в следующие окислительно-восстановительные реакции:

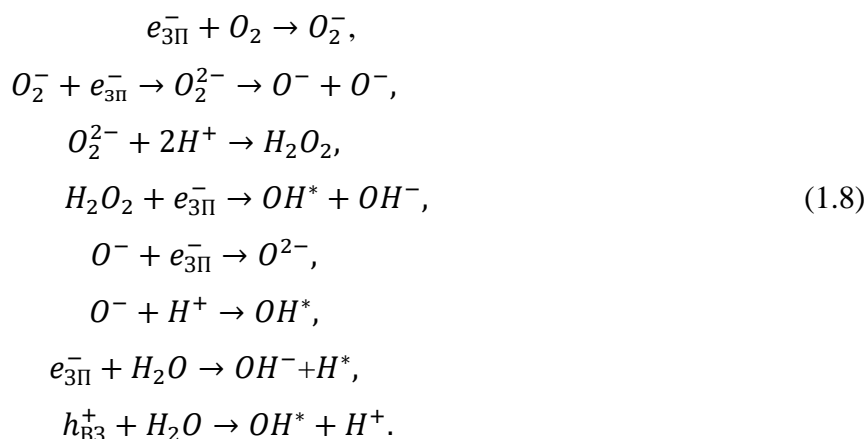


Схема нескольких из приведённых выше процессов изображена на рис. 1.12.

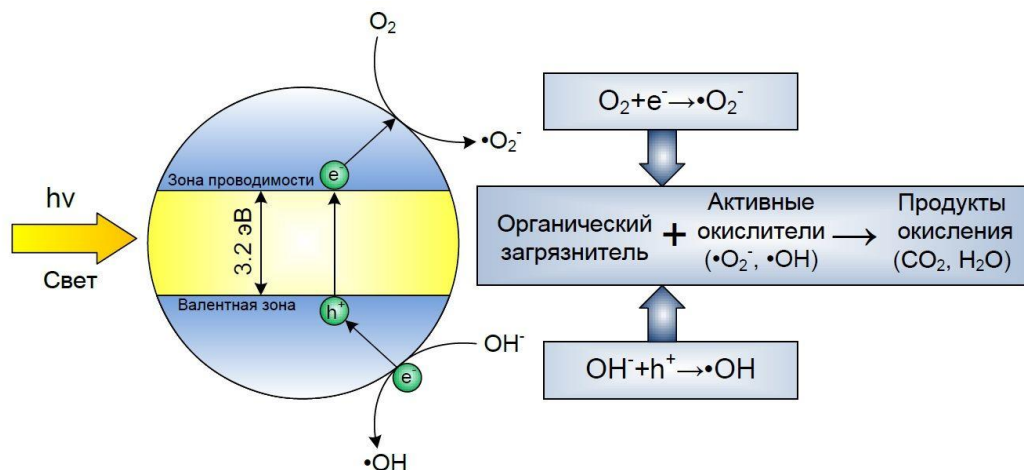
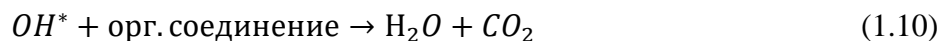
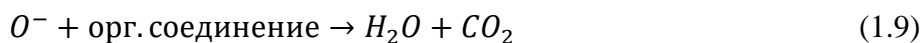


Рисунок 1.12 – Схема фотокатализа с использованием диоксида титана [105]

Фотокаталитическая реакция происходит благодаря молекулам O⁻ и OH^{*}. Они являются сильными окислителями, способствующими разложению органических загрязнителей и бактерий до углекислого газа и воды:



Свойства наночастиц диоксида титана (такие как фазовый состав, размер частиц и степень их окристаллизованности, функциональный состав поверхности) оказывают влияние на их фотокаталитическую активность [106, 107]. Для повышения эффективности фотокаталитического процесса TiO₂ ученые меняют ряд данных свойств, которые, в свою очередь, зависят от выбора метода синтеза и условий его проведения [108–113]. Всё же, по

мнению большинства авторов, именно фазовый состав является доминирующим фактором, влияющим на фотокаталитическую активность.

1.2.3 Механизм фотокатализа на диоксиде титана смешенного состава (рутил/анатаз)

Основываясь на литературных данных, наиболее фотокаталитически активной модификацией диоксида титана долгое время считался анатаз. Однако последние исследования показывают, что нанопорошки смешанного фазового состава (анатаз/рутил) проявляют повышенные фотокаталитические свойства по сравнению с нанопорошками, содержащими исключительно фазу рутила или фазу анатаза. Стоит отметить, что коммерческий нанопорошок P-25 (Degussa), являющийся эталоном в исследованиях фотокаталитической активности, также имеет смешанный фазовый состав: 80% анатаза и 20% рутила. Повышенная фотокаталитическая активность нанопорошков диоксида титана смешанного состава может быть объяснена перетеканием фотогенерированных электронов с анатаза на рутил (или в обратном направлении) при фотовозбуждении ультрафиолетовым светом, что препятствует рекомбинации электроно-дырочных пар и способствует более длительному и эффективному процессу фотокатализа на поверхности смешанным форм диоксида титана.

В статье [114] механизм фотокатализа на диоксиде титана смешенного фазового состава (анатаз и рутил) объясняется следующим образом. Если наночастицы анатаза и рутила в порошке контактируют друг с другом, то во время облучения порошка ультрафиолетовым светом между фазами происходит обмен фотогенерированными электронами и дырками. То есть под действием ультрафиолетового света электроны двухфазного TiO_2 стимулировались и переносились в зону проводимости. Тем временем в валентной зоне образовывались дырки. Так как существует различие в значениях ширины запрещенной зоны у рутила и анатаза (ширина запрещенной зоны анатаза составляли 3,2 эВ, а рутила – 3,03 эВ), то фотогенерированные электроны переходили из зоны проводимости рутила в зону проводимости анатаза, в то время как генерированные УФ излучением дырки мигрировали из валентной зоны анатаза в валентную зону рутила (рисунок 1.13). Такое разделение зарядов между различными фазами диоксида титана привело к улучшению фотокаталитической активности диоксида титана TiO_2 .

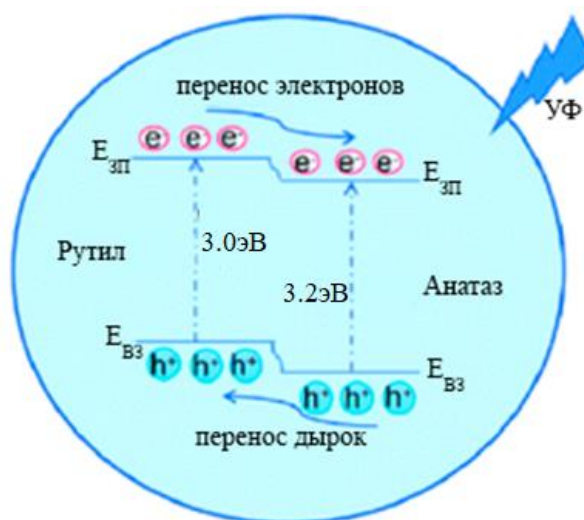


Рисунок 1.13 – Схематическое изображение механизма фотокатализа на двухфазном TiO_2 (анатаз/рутил). Адаптировано с [114]

1.2.4 Влияние фазового состава на фотокаталитическую активность диоксида титана

Долгое время считалось, что диоксид титана фазового состава анатаза является наиболее фотокаталитически активным. Однако в последнее время встречается множество исследований, в которых говорится о том, что диоксид титана, имеющий смешанный фазовый состав (анатаз и рутил, в различных соотношениях) проявляют повышенную фотокаталитическую активность.

В исследованиях [115, 116] было получено, что коммерческий диоксид титана фирмы Plasmotherm, имеющий смешанный фазовый состав (анатаз:рутил в соотношении 1:4) с крупными наночастицами (ОКР анатаза ~ 70 нм, ОКР рутила ~ 90 нм) проявляет повышенную фотокаталитическую активность по сравнению со слабокристаллизованным анатазом (размер ОКР ~ 7 нм), полученным методом осаждения из TiCl_4 .

В статье [117] нанопорошки TiO_2 получали гидролизом тетрахлорида титана и обжигали при трех различных температурах: 500, 800 и 1000 $^\circ\text{C}$, а затем исследовали их фотокаталитическую активность по реакции деградации красителя «Родамин-Ж». Результаты исследования показали, что наибольшее изменение в концентрации красителя наблюдалось при проведении эксперимента по фотокатализу именно с наночастицами анатаза, полученными при 500 $^\circ\text{C}$. Данные авторы также проводили исследование зависимости фотокаталитической активности наночастиц диоксида титана (анатаза) в зависимости от их размера. Результаты исследования показали, что нанопорошок, состоящий из наиболее мелких частиц с размером 0,08 мкм проявляли повышенную фотокаталитическую активность (по реакции деградации родамина) по сравнению с частицами больших размеров (21 мкм; 5 мкм; 0,5 мкм).

Авторы статьи [114] проводили синтез двухфазного TiO_2 методом гидротермального синтеза в присутствии HNO_3 и H_2O_2 с использованием $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ в качестве прекурсора. Изменяя объем H_2O_2 , регулировали соотношение анатаза и рутила в двухфазном TiO_2 . Содержание анатаза TiO_2 и его фотокаталитическая активность (по реакции деградации метиленового синего (МС)) улучшились с добавлением H_2O_2 . Авторы отмечают, что именно увеличение содержания анатаза в порошке способствовало увеличению фотокаталитической активности. Когда объем H_2O_2 достигал 30 мл, двухфазный TiO_2 , состоящий из 90,33 % анатаза и 9,67 % рутила, представлял собой веретенообразные наностержни (размером более 300x50 нм и площадью удельной поверхности – 54 $\text{m}^2/\text{г}$) и демонстрировал превосходную фотокаталитическую эффективность (полное разложение красителя в течение 30 минут) и стабильность. После трехкратного повторения экспериментов эффективность фотокаталитического разложения раствора МС оставалась на уровне 95%. Регулирование содержания анатаза и рутила обеспечивает новую стратегию для других полупроводниковых материалов с гетерогенными переходами для повышения фотокаталитической активности.

В статье [118] дается объяснение тому, почему анатаз проявляет повышенную фотокаталитическую активность по сравнению с рутилом и брукитом. Авторы применяли метод псевдопотенциала плоской волны для расчета электронных структур и эффективной массы носителей заряда анатаза, рутила и брукита TiO_2 . Результаты данного исследования объясняют эту разницу тем, что анатаз, по-видимому, является полупроводником с непрямой запрещенной зоной, в то время как рутил и брукит относятся к категории полупроводников с прямой запрещенной зоной. Анатаз с непрямой запрещенной зоной обладает более длительным временем жизни фотовозбужденных электронов и дырок, чем рутил с прямой запрещенной зоной (рисункок 1.14) и брукит, потому что прямые переходы фотогенерированных электронов из зоны проводимости в валентную зону анатаза TiO_2 невозможны. Кроме того, анатаз имеет самую малую среднюю эффективную массу фотогенерированных электронов и дырок по сравнению с рутилом и брукитом. Самая легкая эффективная масса предполагает самую быструю миграцию фотогенерированных электронов и дырок из объема на поверхность частицы анатаза, что приводит к самой низкой скорости рекомбинации фотогенерированных носителей заряда в анатазе. Поэтому неудивительно, что анатаз обычно проявляет более высокую фотокаталитическую активность, чем рутил и брукит.

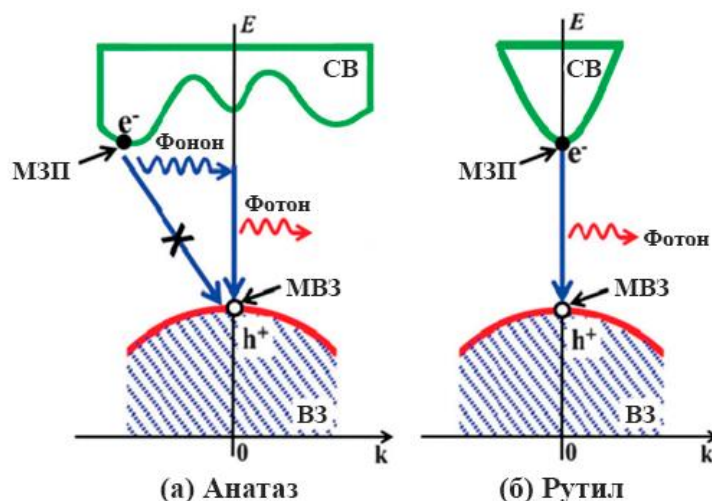


Рисунок 1.14 – Сравнение процессов рекомбинации фотогенерированных электронов и дырок в анатазе с непрямой запрещенной зоной (а) и рутиле с прямой запрещенной зоной (б) (МЗП – минимумом зоны проводимости; МВЗ - максимум валентной зоны).

Адаптировано с [118]

Несмотря на то, что вышеописанные результаты являются расчетными, они подтверждаются экспериментальными данными, полученными авторами статьи [119], которые провели синтез всех трех полиморфным модификаций диоксида и получили результаты, схожие с предыдущими. То есть ими было доказано, что именно анатазная форма диоксида титана является наиболее фотокаталитически активной (из-за непрямой запрещенной зоны, небольшого размера частиц и высокой удельной площади порошка). Кроме этого подтверждается, что для лучшего разделения фотогенерированных зарядов необходимо непосредственное соприкосновение фаз анатаза и рутила, а также оптимально подобранные их размеры (желательны близкие размеры частиц рутила и анатаза). В случае, описанном в данной статье, частицы анатаза были крупнее рутила, и происходило так называемое «затенение» анатаза рутилом, при этом происходило задерживание части УФ излучения рутилом, и фотокатализ на анатазе происходил менее эффективно. Этим и объясняется необходимость того, чтобы частицы анатаза и рутила были в непосредственном соприкосновении друг с другом при фотокатализе и их частицы были бы приблизительно одинаковых размеров.

В статье [120] авторы предполагают два возможных механизма перетекания фотогенерированных электронов и дырок между фазами рутила и анатаза при их соприкосновении во время процесса фотокатализа. Эти механизмы изображены на рисунке 1.15. Авторы, на основе проведенных теоретических исследований методом компьютерного моделирования и экспериментов по измерению положения валентной зоны, зоны проводимости и энергии связи в каждой полиморфной модификации диоксида титана (анатаза и рутила) в

композитном анатаз/рутил материале, сделали вывод о том, что средство к электрону анатаза выше, чем рутила. Они показали, что фотогенерированные электроны в зоне проводимости будут перетекать от рутила к анатазу по механизму, изображенному на рисунке 1.15 (б). Выравнивание полос II типа $\sim 0,4$ эВ, что значительно снижает эффективную ширину запрещенной зоны композитных материалов и способствует эффективному разделению электронов и дырок. Это выравнивание является вероятной движущей силой для повышения фотокаталитической активности композиционных материалов анатаз-рутил по сравнению с их индивидуальными аналогами.

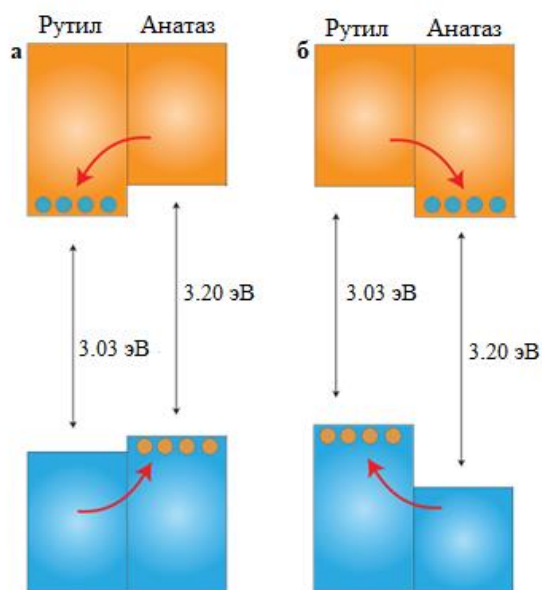


Рисунок 1.15 – Два предложенных механизма выравнивания валентной зоны и зоны проводимости для композитных материалов анатаз /рутил: а - тип II (рутил); б - тип II (анатаз).

Адаптировано с [120]

Авторы статьи [121] объясняют, как именно должны располагаться валентные зоны и зоны проводимости у рутила и анатаза относительно друг друга в смешанных порошках диоксида титана для лучшего фотокаталитического эффекта. Они рассматривают пять возможных вариантов, представленных на рисунке 1.16. При этом авторы, на основе проведенных ими испытаний, придерживаются механизма типа V, объясняя, что фотогенерированные электроны могут переходить как из анатаза в рутил, так и в обратном направлении.

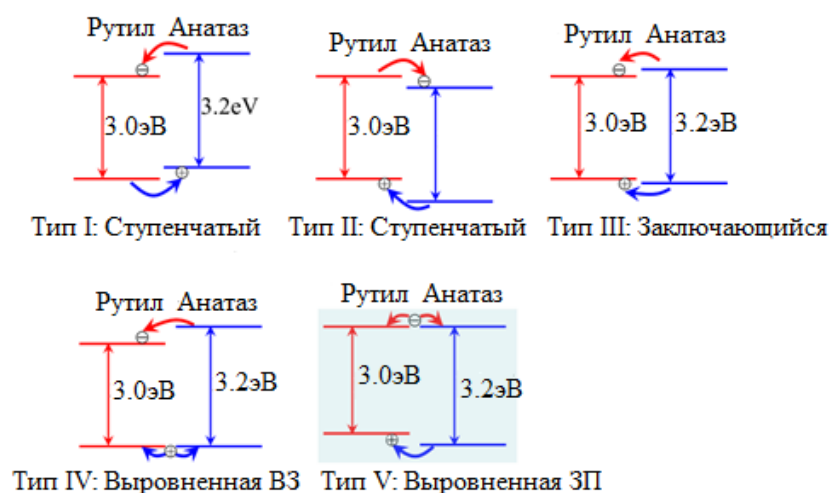


Рисунок 1.16 – Принципиальные схемы, показывающие пять возможных расположений полос между рутилом и анатазом. Адаптировано с [121]

Авторы [122] утверждают, что в их исследовании фотогенерированные электроны в смешанных порошках диоксида титана (анатаз:рутил) переходят от рутила к анатазу. Предложенный ими механизм представлен на рисунке 1.17. Данный механизм, как раз представлен в случае частиц рутила и анатаза приблизительно одинакового размера, что (как отмечалось ранее) является важным фактором, влияющим на фотокатализ.

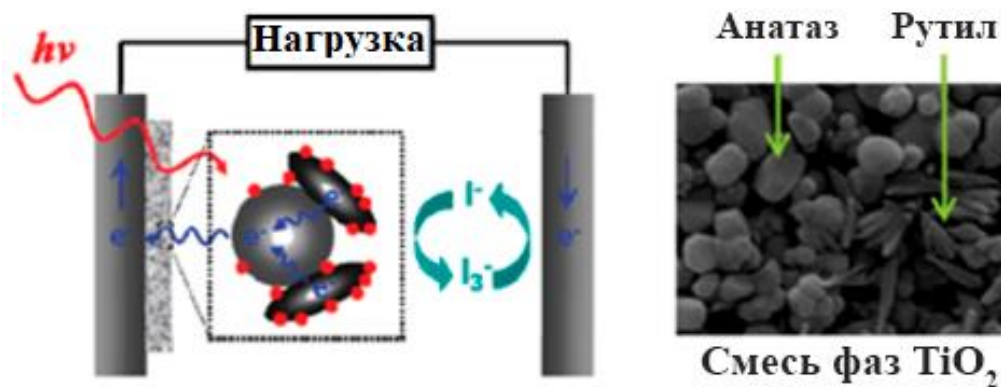


Рисунок 1.17 – Механизм перетекания фотогенерированных электронов от рутила к анатазу.

Адаптировано с [122]

В статье [123] рассматривается окисление нафталина на диоксиде титана. Авторы утверждают, что если частицы не очень малы, то достаточно высокую активность проявляют порошки чистого рутила и чистого анатаза, а наибольшую активность проявляют порошки, содержащие обе фазы. Однако лучший эффект наблюдается при синергизме анатаза и рутила. Когда чистый порошок анатаза частично (около 90%) превращается в рутиловую форму при

термической обработке, активность значительно повышается. Активность чистых частиц рутила также усиливается при их физическом смешивании с незначительным количеством наночастиц анатаза. Авторы объясняют наблюдаемые результаты синергизмом частиц рутила и анатаза [123]. По их мнению, электроны переходят из рутила в анатаза, то есть нафталин в основном окисляется на поверхности частиц рутила, в то время как кислород восстанавливается на поверхности частиц анатаза.

Таким образом, на основе рассмотренных исследований можно сделать следующие выводы. Для повышения фотокаталитической активности необходимо, чтобы диоксид титана имел смешанный фазовый состав, что способствовало бы эффективному распределению фотогенерированных электронов и дырок между двумя фазами диоксида титана. При этом необходимо, чтобы частицы рутила и анатаза имели близкие размеры и находились в непосредственном физическом контакте друг с другом.

1.3 Применение наночастиц оксидов железа и титана в сельском хозяйстве

Использование синтезированных наночастиц в сельском хозяйстве в качестве биологически активных иммуномодуляторов и биоцидов является перспективной областью исследований и объектом пристального внимания учёных [124, 125]. К положительным эффектам влияния синтезированных наночастиц на растения относятся: стимулирование прорастания семян и скорости роста растений, увеличение содержания в них хлорофилла и фотокаталитическая активность [126–134]. Однако в литературе встречаются сведения и о негативном влиянии наночастиц на растения, проявляющимся в замедлении роста, увеличении кислородного стресса, хромосомных аномалиях, уменьшении фотосинтеза, искажении в транспорте воды, уменьшении концентрации гормонов роста, метаболических нарушениях или некрозе, изменениях в генах, увеличении чувствительности к природным токсинам [135–137]. Тем не менее, ученые считают, что наночастицы оказывают действие на растения сразу через несколько механизмов, а также поведение наночастиц в окружающей среде регулируется очень сложными закономерностями, что приводит к необходимости изучения взаимодействия конкретных наночастиц с конкретными культурами [138].

1.3.1 Применение магнитных наночастиц оксидов железа в арготехнологиях

Железо играет важную роль в метаболизме растений [125]: увеличивает скорость роста, длину листа, способствует повышенному содержанию хлорофилла, уменьшает содержание перекиси водорода и, как следствие, уменьшает окисление липидов [129]. Железо является

необходимым микроэлементом в питании человека. Как отмечают авторы [139], недостаток железа, способствующий развитию анемии и нарушений в иммунной системе, является важнейшей проблемой для здоровья людей. Анемии подвержены около половины жителей Земли. Причиной этого может являться недостаточное разнообразие в продуктах питания, а также плохая биодоступность Fe, в том числе при применении лекарственных средств [124, 125, 140]. Увеличение содержания железа в важных сельскохозяйственных культурах, которые широко используются людьми (например, в томате или огурце), может способствовать решению проблемы дефицита железа [124, 125]. Потребление продуктов питания, богатых железом, может способствовать увеличению его биодоступности. Авторы [132, 139, 141] отмечают, что железо может использоваться в качестве удобрения в виде наночастиц металлического железа. Однако чаще всего его используют в виде наночастиц оксидов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 [124, 129, 138, 142]. Стоит отметить, что нанопорошки магнитных оксидов железа начали намного раньше и обширнее использоваться для решения различных прикладных задач, таких как очистка воды от нефтепродуктов [143, 144], а также для биомедицинских целей в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии, для гипертермии, для направленной доставки лекарств [145–148], чем в агротехнологиях. Влияние магнитных наночастиц маггемита и магнетита на растения важных сельскохозяйственных культур стали исследовать только в последние годы [124, 129, 138, 141, 144, 149]. При этом наиболее активно в исследованиях по применению наночастиц и нанокomпозитов на их основе включились ученые из стран с засушливым или холодным климатом – Иран [17, 124, 139, 141], Израиль [150, 151], Швеция [128, 129].

В связи с перспективностью применения магнитных оксидов железа в целом ряде прикладных областей, расширяется научная и практическая значимость исследований по разработке методов синтеза и изучению его структуры и свойств. Кроме этого, недавно была подтверждена их низкая токсичность [152], что особенно важно для медицинских применений. Полученные данные являются предпосылкой того, что их использование в агротехнологиях не принесет вреда окружающей среде и, в итоге, получаемой сельскохозяйственной продукции.

Авторы работы [129] отмечают перспективность использования маггемита и магнетита в агропромышленности. Они предлагали повысить ферментативную активность маггемита за счет его легирования иттрием. Результаты исследований показали повышение устойчивости рапса к засухе. Альтернативными способами увеличения биосовместимости наночастиц оксидов железа [146] является создание особой архитектуры поверхности наночастиц и создание конъюгатов суперпарамагнитных наночастиц оксида железа за счет соединения их с различными лигандами и белками.

1.3.2. Применение фотокаталитических наночастиц оксидов титана в агротехнологиях

Наночастицы диоксида титана могут выступать в качестве фотосенсибилизаторов, которые при ультрафиолетовом воздействии способствуют образованию активных форм кислорода, гидроксильных радикалов, H_2O_2 и др., и тем самым ингибируют развитие бактерий, плесневых грибов и других патогенных микроорганизмов [125, 153–155]. В связи с этим диоксид титана может быть пригодным для борьбы с фитопатогенами растений. При этом именно генерация активных форм кислорода является основой токсического действия наночастиц диоксида титана. Стоит отметить, что реактивность зависит не только от размеров наночастиц, но и от того, какой модификацией представлен TiO_2 [125, 156]. Поэтому, несомненно, актуальным является разработка методов синтеза наночастиц TiO_2 с использованием различных приемов химического синтеза и различных прекурсоров. Огромное количество исследований посвящено изучению влияния каталитической активности диоксидов титана на раковые клетки. В одном из последних обзоров по этой тематике [155] сделано заключение о том, что идеальный фотокатализатор TiO_2 должен обладать комбинированными свойствами высокостабильного выхода реакционноспособного кислорода и большой степенью селективности по отношению к клетке без повреждения здоровых тканей.

1.4 Заключение к главе 1

Обзор литературы по теме данного исследования показал, что магнитные наночастицы оксидов железа (магнетита и маггемита) и фотокаталитически активные наночастицы диоксида титана являются перспективными материалами для использования в сельском хозяйстве. Однако использование в сельском хозяйстве требует особой чистоты получаемых материалов, а также предъявляет ряд требований к свойствам данных наночастиц. Особую чистоту конечных продуктов, а также ряд их физико-химических свойств можно обеспечить, используя в качестве метода синтеза метод химического осаждения и подбирая определенные условия его проведения. Условия синтеза оказывают влияние на фазовый состав, морфологию, текстурные характеристики, надатомную структуру, магнитные свойства и фотокаталитическую активность получаемых наночастиц оксидов железа и титана. Так, при синтезе магнитных наночастиц оксидов железа на воздухе может происходить окисление наночастиц магнетита и переход их в маггемит. На основе анализа данных литобзора предполагается проверить гипотезу о влиянии барботажа инертным газом *in situ* в процессе осаждения наночастиц (азот или аргон), а также модифицирования поверхности наночастиц различными ПАВ на предотвращение окисления наночастиц магнетита. Литературные данные показали, что наиболее подходящим для

модифицирования поверхности наночастиц оксидов железа с целью их дальнейшего использования в сельском хозяйстве ПАВ является олеиновая кислота. Модифицирование поверхности наночастиц оксидов железа олеиновой кислотой также должно препятствовать их агрегации. Однако поверхностная модификация не однозначно может повлиять на магнитные свойства наночастиц оксидов железа, что также необходимо проверить.

Не смотря на кажущуюся простоту контроля условий синтеза методом совместного осаждения для гарантированного получения наночастиц оксидов железа заданного фазового состава, в литературе не уделяется достаточно внимания идентификации фазового состава получаемых наночастиц оксидов железа. Сложность в идентификации фаз магнетита и маггемита возникает из-за того, что магнетит и маггемит являются изоструктурными оксидами и их рентгенограммы имеют схожий вид. В связи с этим актуальной задачей является разработка методики идентификации данных фаз с использованием расчета параметра элементарной ячейки кристаллической структуры синтезированных образцов, а также привлечение дополнительного метода исследования фазового состава, такого как ИК-спектроскопия. Кроме этого, в литературе практически не исследуется зависимость морфологии (формы) частиц от условий проведения синтеза методом совместного осаждения. Стоит отметить, что в литературе редко встречаются работы, посвященные исследованию магнитной, ядерной и надтоновой структур наночастиц магнитных оксидов железа. Возможно, недостаток информации связан с труднодоступностью специальных методов исследования и специалистов, владеющих методиками проведения экспериментов.

В отношении наночастиц диоксида титана, чаще всего встречается информация о наибольшей фотокаталитической активности фазы анатаза. Тем не менее, существует ряд исследований, свидетельствующих о том, что диоксид титана в виде смеси фаз рутила и анатаза проявляют повышенные фотокаталитические свойства по сравнению с чистыми фазами рутила или анатаза. Однако, что именно способствует повышению фотокаталитической активности нанопорошков оксидов титана смешенного фазового состава, и какое оптимальное соотношение фаз рутила и аната необходимо для эффективного фотокаталитического процесса остается до конца не выявленным.

Межчастичные взаимодействия и поверхностные характеристики наночастиц оксидов железа и титана чаще всего рассматриваются в водных растворах хлорида натрия, однако для дальнейшего применения в сельском хозяйстве необходимо использование данных наночастиц в составе водных суспензий при этом невысоких концентраций. В связи с этим, актуальным является установление зависимости межчастичных взаимодействий и поверхностных характеристик оксидов железа и титана от концентрации водных суспензий на их основе.

Кроме этого, интерес вызывает исследование биологической активности и фунгицидной способности наночастиц оксидов железа и титана по отношению к различным видам сельскохозяйственных культур. В связи со всем вышесказанным, могут быть сформулированы цели и задачи данной работы, представленные в виде «дерева целей»:



ГЛАВА 2 МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И ТИТАНА И ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

2.1 Используемые реактивы и материалы

Синтез нанопорошков оксидов железа и титана осуществляли с использованием реактивов и материалов, перечень которых представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Перечень реактивов и материалов, используемых для синтеза нанопорошков оксидов железа и титана

Реактив	Формула	Характеристика
Хлорид железа (II) 4-х водный	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ТУ 6-02-609-86 Ч
Хлорид железа (III) 6-ти водный	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4147-74 Ч
Аммиак водный	NH_4OH	ГОСТ 3760-79 ЧДА
Олеиновая кислота	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	ТУ 263413 010 Ч
Тетрахлорид титана	TiCl_4	ТУ 6-09-2118-77 ОСЧ
Соляная кислота	HCl	ГОСТ 14261-77 ОСЧ
Азотная кислота	HNO_3	ГОСТ 4461-77 ХЧ

2.2 Методы синтеза нанопорошков оксидов железа и титана

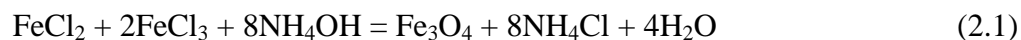
2.2.1 Синтез нанопорошков оксидов железа

Для синтеза магнитных нанопорошков оксидов железа был применен метод совместного осаждения из водных растворов хлоридов двух- и трехвалентного железа [157]. В качестве осадителя использовали разбавленный водный раствор аммиака.

В общем виде синтез можно представить следующим образом. На первом этапе синтеза происходило смешивание растворов хлоридов двух- и трехвалентного железа либо в воде, либо

в растворе соляной кислоты. Затем в полученный раствор хлоридов железа по каплям добавлялся водный раствор осадителя – аммиака.

В результате данного процесса происходило образование осадка оксида железа по реакции:



В дальнейшем осадок отмывался от маточного раствора дистиллированной водой и сушился в сушильном шкафу (в воздушной атмосфере) при температуре 100°C.

Синтез нанопорошков оксидов железа первой серии

Основываясь на литературных данных [16–20] и нашем собственном опыте [124, 142, 157], с целью исследования влияния различных условий синтеза на фазовый состав, структуру, морфологию, текстурные характеристики, поверхностные и магнитные свойства получаемых нанопорошков синтез образцов первой серии (образцы № 1.1, № 1.2, № 1.3, № 1.4) проводили с привлечение различных технологических приемов, таких как ультразвуковое воздействие, барботирование аргоном при повышенной температуре, длительное выдерживание осадка в маточном растворе, добавление модификатора поверхности (олеиновой кислоты). Подробное описание методики синтеза каждого нанопорошка оксида железа представлено далее.

1-ый прием. Ультразвуковое воздействие

0,5 М водные растворы хлоридов железа FeCl_2 и FeCl_3 в молярном соотношении $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1:2$ смешивали при комнатной температуре и при постоянном барботировании аргоном [157]. Молярное соотношение было выбрано по литературным данным [20]. К ним покапельно добавлялся водный раствор аммиака (12,5 мас.%). В соответствии с химической реакцией (2.1) предполагалось получение наночастиц магнетита.

Поскольку известно об успешном использовании маггемита для обработки проростков растений [129], свежеполученные наночастицы магнетита пытались окислить и получить именно нанопорошок маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$:



Для интенсификации процесса окисления магнетита и перехода его в маггемит, осаждение проводили при ультразвуковом воздействии (240 Вт, 40 кГц) в течение 30 минут [157]. Магнитный осадок извлекали из маточного раствора методом магнитной сепарации с применением неодимового магнита и промывая его дистиллированной водой. Затем полученные магнитные наночастицы были высушена при 100°C в течение 24 ч. Схема синтеза показана на рисунке 2.1. Таким способом был получен нанопорошок оксида железа № 1.1.

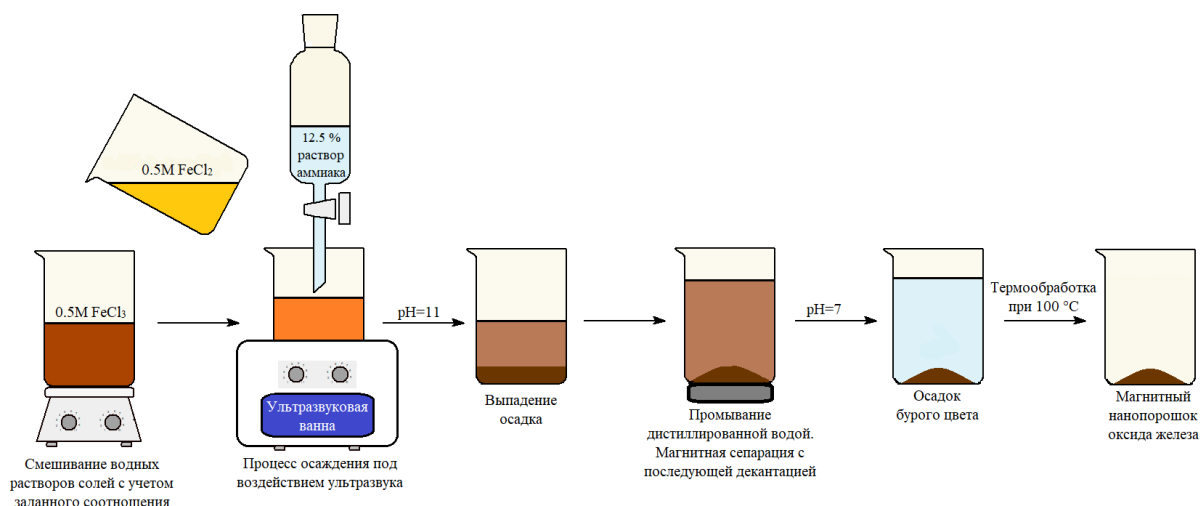


Рисунок 2.1 – Схема синтеза нанопорошка оксида железа с использованием ультразвукового воздействия

2-ой прием. Барботирование аргоном при повышенной температуре (60°C)

0,5 М водные растворы хлоридов железа (FeCl₂ и FeCl₃) смешивали при комнатной температуре в молярном соотношении FeCl₂:FeCl₃ = 1:2. Осаждение проводили водным раствором аммиака (6,25 мас.%), по каплям добавляя его к смеси растворов хлоридов железа. Чтобы интенсифицировать процесс осаждения, его проводили при пропускании через смесь растворов хлоридов железа инертного газа (аргона) и при повышенной температуре 60°C [157]. Магнитные наночастицы оксида железа из маточного раствора извлекали методом магнитной сепарации с использованием неодимового магнита, промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C в течение 24 ч [157]. Схема синтеза показана на рисунке 2.2. С использованием данного приема был получен нанопорошок оксида железа № 1.2.

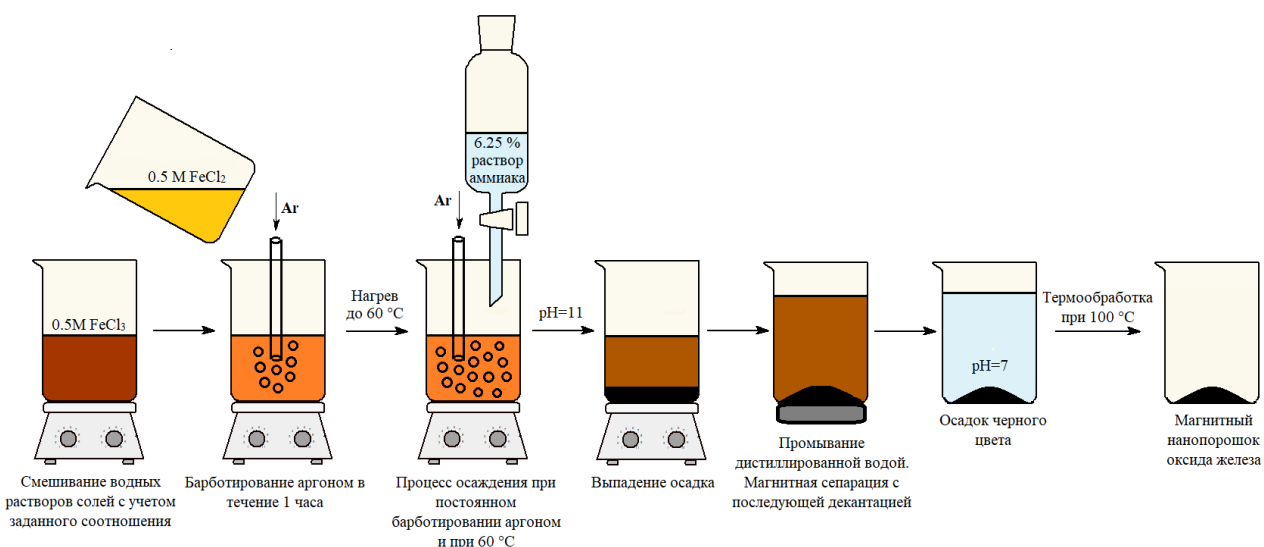


Рисунок 2.2 – Схема синтеза нанопорошка оксида железа с использованием барботирования аргоном и при повышенной температуре (60°C)

3-й прием. Барботирование аргоном при повышенной температуре (60°C) и добавление олеиновой кислоты

Этот метод был идентичен предыдущему до осаждения магнитного порошка. Затем было проведено несколько операций по созданию оболочки из олеиновой кислоты, которая была разработана для смягчения возможного агрессивного воздействия магнитных наночастиц оксида железа на растения. Для этого к свежесформованному осадку добавляли 1 мл олеиновой кислоты. Полученную смесь энергично перемешивали магнитной мешалкой в течение 1 часа при температуре 60°C. Осадок извлекали из раствора не методом магнитной сепарации, а с помощью декантации, затем промывали водой и сушили при 100°C в течение 24 ч. Схема синтеза показана на рисунке 2.3. С привлечением данных приемов был получен образец № 1.3.

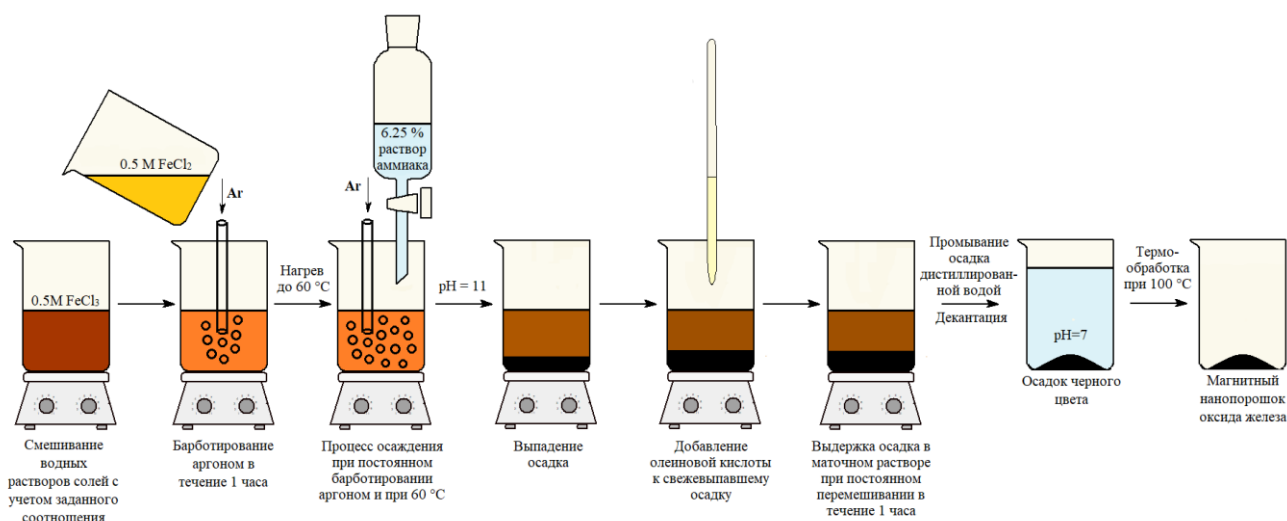


Рисунок 2.3 – Схема синтеза нанопорошка оксида железа с использованием барботирования аргоном, нагрева и с добавлением олеиновой кислоты

4-й приём. Длительное выдерживание осадка в маточном растворе

Для синтеза нанопорошка оксида железа с использованием данного приема хлориды железа (как и в предыдущих вариантах) смешивали в заданном стехиометрическом соотношении $\text{FeCl}_2:\text{FeCl}_3 = 1:2$. Отличие состояло в том, что изначально соли железа растворяли в водном растворе, подкисленном соляной кислотой (2 М). Осаждение проводили 6,25% раствором аммиака. Однако в данном варианте синтеза для перемешивания использовали только магнитную мешалку. При этом время выдержки осадка в маточном растворе составляло 16 часов [157]. Осадок извлекали из маточного раствора методом магнитной сепарации с последующей декантацией, промывая его дистиллированной водой. Магнитный нанопорошок сушили в сушильном шкафу в воздушной атмосфере при 100°C. С привлечением данного

приема был получен образец № 1.4. Схема синтеза нанопорошка с привлечением данного приема проиллюстрирована на рисунке 2.4.

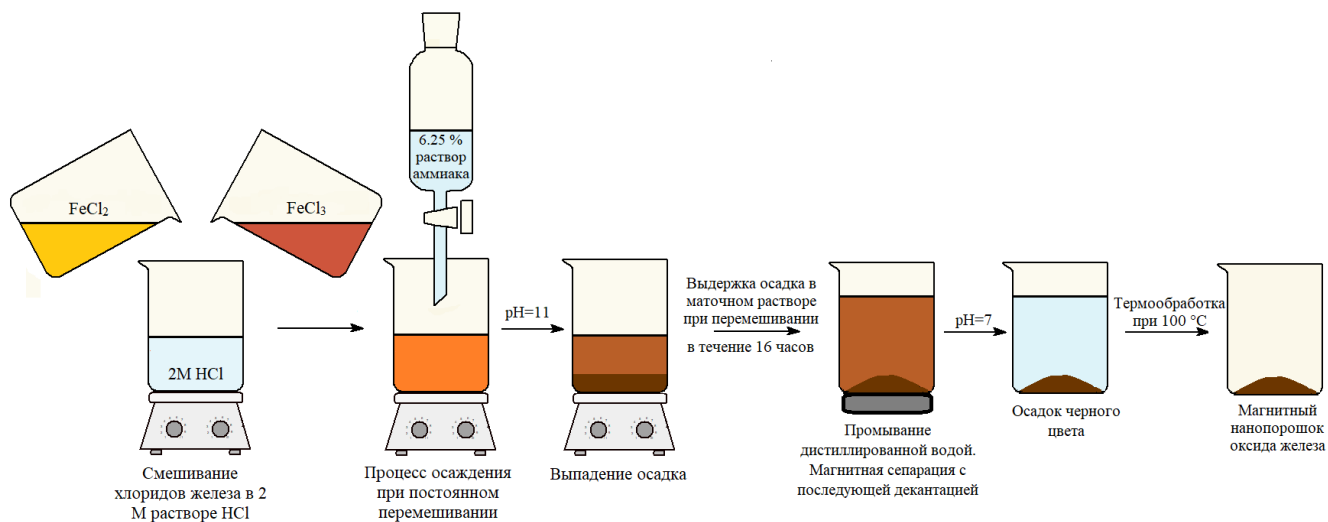


Рисунок 2.4 – Схема синтеза нанопорошка оксида железа при длительном выдерживании осадка в маточном растворе

Синтез нанопорошков оксидов железа второй серии

Синтез нанопорошков данной серии проводили только с использованием приема барботирования аргоном при повышенной температуре (~ 60°C). Целью данного исследования являлось изучение влияния следующих факторов – 1) добавление олеиновой кислоты; 2) метод извлечения осадка из маточного раствора; 3) режим сушки – на морфологию частиц и текстурные параметры получаемых нанопорошков оксида железа [158].

Магнитные наночастицы оксидов железа данной серии были синтезированы следующим образом. 0,5 М растворы FeCl₂ и FeCl₃ смешивали с использованием молярного соотношения Fe²⁺/Fe³⁺ = 1:2. Полученную смесь растворов гомогенизировали с помощью барботирования аргоном при 60°C в течение 1 ч для удаления кислорода из раствора и предотвращения окисления магнетита в маггемит [157] (см. таблица 2.2). Осаждение проводили разбавленным 6,25 % водным раствором аммиака, который добавляли по каплям при энергичном перемешивании. В одном из вариантов в качестве поверхностно-активного вещества использовали 1 мл олеиновой кислоты (образец 2.1, см. таблица 2.2), чтобы уменьшить агрегацию частиц. В присутствии олеиновой кислотой, время осаждения было значительно сокращено, чтобы предотвратить рост наночастиц перед добавлением поверхностно-активного вещества. В этом конкретном эксперименте раствор аммиака добавляли быстро. Отделение полученных осадков от маточных растворов осуществляли четырьмя различными методами: (а) магнитной сепарацией; (б) декантацией; (в) вакуумной фильтрацией через двойной

фторопластовый фильтр и (г) с помощью роторного испарителя (подробное описание см. в таблице 2.2). После этого осадки промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C на воздухе.

Таблица 2.2 – Описание различных методов извлечения осадка из маточного раствора при синтезе нанопорошков оксидов железа*

Номер образца	Время осаждения, мин	Метод извлечения осадка	Сушка, 1 сутки, °C
2.1	1	Декантация	100
2.2	~ 30	Декантация	100
2.3	~ 10	Вакуумная фильтрация через двойной фторопластовый фильтр	100
2.4	~ 10	Ротарный испаритель	90

* – осаждение всех порошков осуществлялось при барботировании аргоном и нагреве до 60°C; осадитель – 6,25 % водный раствор аммиака.

Кроме синтезированных нанопорошков оксидов железа, в работе для сравнения исследовались коммерческий нанопорошок, отвечающий составу магнетита (SigmaAldrich, CAS N 1317-61) и природный минерал – магнетит (Ковдорское месторождение, Кольский полуостров, Россия).

2.2.2 Синтез нанопорошков диоксида титана

Нанопорошок диоксида титана TiO_2 № 8 получали методом химического осаждения из водного раствора TiCl_4 [115, 116, 159]. Для этого в 0,67 М раствор HCl по каплям добавили 15 мл охлаждённого до 0°C TiCl_4 при постоянном перемешивании при температуре 0°C. Далее проводили процесс осаждения путем добавления по каплям 200 мл 12,5 % раствора гидроксида аммония при постоянном перемешивании и при температуре 0°C. pH реакционной смеси в конце процесса осаждения равнялся 10. В результате процесса осаждения образовался осадок TiO_2 белого цвета, который отделяли от маточного раствора путем фильтрования с использованием воронки Бюхнера и фторопластового фильтра, промывая дистиллированной водой 3 раза. Отмытый осадок сушили в сушильном шкафу при 100°C. Схематическое изображение данного процесса представлено на рисунке 2.5.

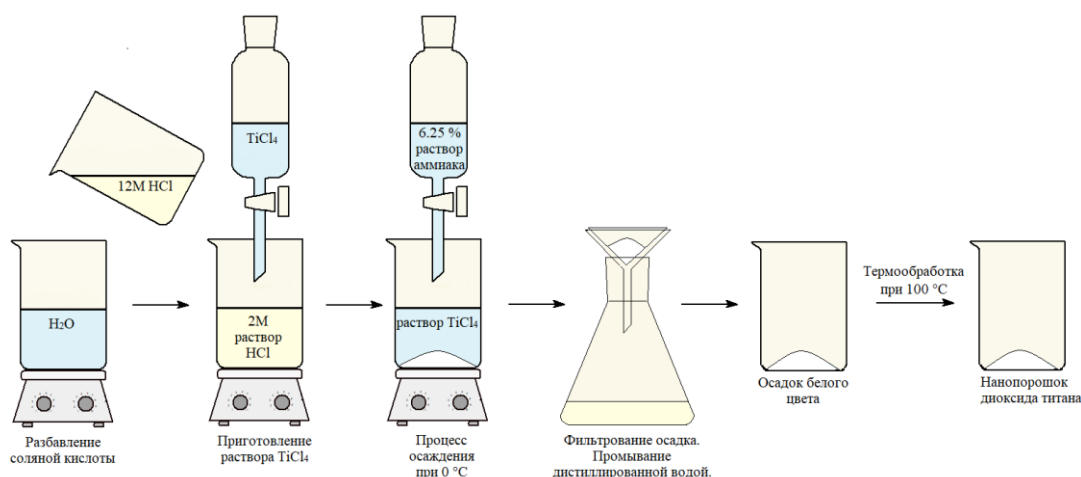


Рисунок 2.5 – Схема синтеза нанопорошка диоксида титана TiO₂ (№ 8) методом химического осаждения

Нанопорошок диоксида титана TiO₂ № 11 получали также методом химического осаждения из водного раствора TiCl₄ [159], но по усовершенствованной методике. Усовершенствование заключалось в увеличении концентрации раствора аммиака до 12,5 %, извлечении осадка из маточного раствора с использованием центрифугирования и термообработки осадка при более высокой температуре – 500°C.

Кроме этого, вместо соляной кислоты в дальнейших синтезах была использована азотная кислота. Данным методом была получена серия образцов диоксида титана, термообработанных при 300, 500 и 800°C (в следующем режиме: 2 часа-нагрев, 2 часа-выдержка) (нанопорошки №10-300, №10-500, №10-800, соответственно). Условия синтеза всех нанопорошков диоксида титана представлены в таблице 2.3.

Кроме синтезированных нанопорошков диоксида титана в работе исследовали коммерческие порошки TiO₂ производства фирм Evonik-Degussa и Plasmotherm (Plasmotherm-1 и Plasmotherm-2).

Таблица 2.3 – Условия синтеза нанопорошков диоксида титана методом химического осаждения

Условия синтеза	Обозначение нанопорошков TiO ₂				
	№ 8	№ 11	№ 10-300	№ 10-500	№ 10-800
Кислота, концентрация	HCl, 0,67 М		HNO ₃ , 0,7 М		
Концентрация аммиака, %	12,5				
Объем аммиака, мл	125	140	150		
Способ извлечения осадка из маточного раствора	Ф	Ц			
Температура термообработки, °С	100	500	300	500	800

Ф – фильтрования с использованием фторопластового фильтра; Ц – центрифугирование с последующей декантацией.

2.3 Метод получения водных суспензий на основе нанопорошков оксидов железа и титана

Водные суспензии заданной концентрации 100 мг/л на основе синтезированных, коммерческих и композитных нанопорошков получали путем диспергирования необходимого количества нанопорошка в дистиллированной воде с использованием либо ультразвуковой ванны (240 Вт, 40 кГц, 20 минут), либо ультразвукового диспергатора И100-840 (22 кГц, 400 Вт, 0,5-5 мин). Суспензии меньших концентраций получали из исходной суспензии путем разбавления (рисунок 2.6) и дополнительного ультразвукового диспергирования.

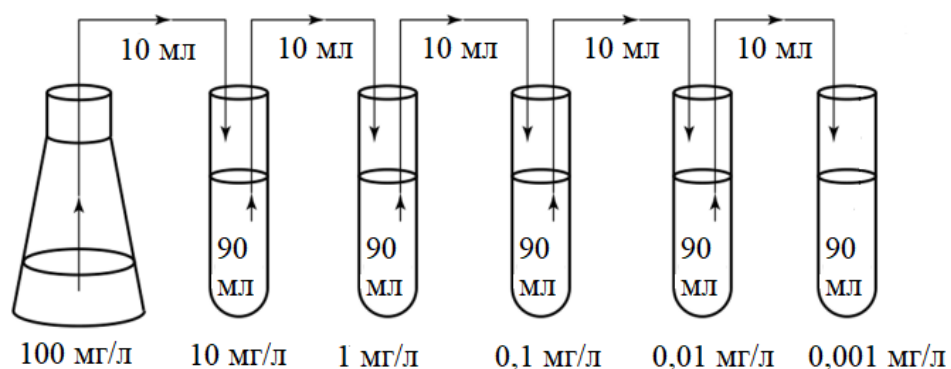


Рисунок 2.6 – Схема приготовления водных суспензий различных концентраций (0,001 – 100 мг/л)

2.4 Методы исследования нанопорошков оксидов железа и титана

2.4.1 Физико-химические методы исследования нанопорошков оксидов железа и титана

2.4.1.1 Рентгенофазовый анализ

Кристаллическую структуру и фазовый состав порошков оксидов железа и титана исследовали с применением метода порошковой рентгенографии (РФА) с использованием дифрактометра Rigaku Miniflex 600 в диапазоне 2θ от 10° до 90° с шагом 0.02° (при выдержке 0.3 с/шаг). Параметры элементарных ячеек рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием программного комплекса PDWin.

2.4.1.2 Сканирующая электронная микроскопия

Морфологию поверхности исследуемых порошков, а также степень их агломерации, размер и форму частиц оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии с применением растрового электронного микроскопа высокого разрешения Carl Zeiss NVision 40 с детектором Oxford Instruments X-MAX (80 mm^2) при ускоряющем напряжении 1 кВ.

2.4.1.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Форму наночастиц исследуемых порошков изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ), выполненной с использованием просвечивающего электронного микроскопа ZEISS Libra 120.

2.4.1.4 Низкотемпературная адсорбция азота

Текстурные характеристики порошков оксидов железа и титана исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота с применением анализатора QuantaChrome Nova 1200e. Исследуемые порошки предварительно подвергались дегазации при 150°C в вакууме в течение 15,5 ч. Удельную площадь поверхности ($S_{\text{уд}}$) порошков определяли с использованием моделей: Brunauer–Emmett–Teller (BET) по 7 точкам в диапазоне парциальных давлений азота P/P_0 0,07 – 0,25 и Лэнгмюра. Измерение удельного объема пор проводилось при парциальных давлениях азота $P/P_0 = 0.995$. Распределения пор по размерам получали из анализа десорбционных ветвей

полных изотерм адсорбции-десорбции с использованием модели Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (в диапазоне парциальных давлений азота 0,01 – 0,99).

2.4.1.5 Малоугловое рассеяние поляризованных нейтронов

Исследование магнитной структуры порошков оксидов железа проводили методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов (МУРПН), включая измерение магнитно-ядерной интерференции. Измерения методом МУРПН проводились на установке KWS-1 (реактор FRM-II, Гархинг, Германия), которая представляет собой классический малоугловой дифрактометр, работающий в геометрии, близкой к точечной. В эксперименте использовался пучок поляризованных нейтронов с начальной поляризацией $P_0 \cong 0.95$ и длиной волны $\lambda = 0.5$ нм с $\Delta\lambda/\lambda=0.1$. Расстояние образец-детектор $SD = 8$ м позволяло измерять интенсивность рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов $0.08 < q < 1$ нм⁻¹. Регистрация рассеянных нейтронов осуществлялась двумерным сцинтилляционным позиционночувствительным детектором на основе ⁶Li (128×128 ячеек с пространственным разрешением 5×5 мм²).

Исследуемые порошки оксидов железа повесили в кювету из кварца толщиной 1 мм. Измерения проводили в «нулевом» поле H , близком к нулю, и внешнем магнитном поле $H = 1$ Т, которое прикладывали в горизонтальном направлении перпендикулярно падающему пучку нейтронов. В эксперименте измеряли зависимость интенсивности рассеянных нейтронов от переданного импульса q при поляризации нейтронов P_0 , направленной параллельно $\Gamma^+(q, P_0^+)$ и антипараллельно $\Gamma^-(q, P_0^-)$ внешнему магнитному полю. Исходные спектры корректировали с применением стандартной процедуры с учетом рассеяния арматурой установки и кварцевой кюветы, а также фона зала. Для разделения изотропной и анизотропной компонент рассеяния проводили радиальное усреднение интенсивности в окрестности углов $\alpha = 0$ и $\pi/2$ на плоскости детектора (сектор усреднения составлял $\pm 2^\circ$), которые соответствуют направлениям вдоль и поперек приложенного магнитного поля H . Такое усреднение приводит к системе следующих уравнений:

$$I^+(q, 0) = I_{\parallel}^+(q) = \langle F_N^2 \rangle, \quad (2.3)$$

$$I^+(q, \frac{\pi}{2}) = I_{\perp}^+(q) = \langle F_N^2(q) \rangle + \langle F_M^2(q) \rangle - 2P \langle F_N(q)F_M(q) \rangle, \quad (2.4)$$

$$I^-(q, 0) = I_{\parallel}^-(q) = \langle F_N^2 \rangle, \quad (2.5)$$

$$I^-(q, \frac{\pi}{2}) = I_{\perp}^-(q) = \langle F_N^2(q) \rangle + \langle F_M^2(q) \rangle + 2P \langle F_N(q)F_M(q) \rangle, \quad (2.6)$$

с помощью, которой по экспериментальным данным определялись: ядерный $\langle F_N^2(q) \rangle$, магнитный $\langle F_M^2(q) \rangle$ и интерференционный $\langle F_N(q)F_M(q) \rangle$ вклады в суммарную интенсивность рассеяния $I(q) = (\Gamma^+(q, P_0^+) + \Gamma(q, P_0^-))/2$.

Предполагая, что ядерное рассеяние не зависит от внешнего магнитного поля H , магнитный вклад в интенсивность рассеяния в случае «нулевого» поля определяли как:

$$\langle F_M^2(q) \rangle_{H \approx 0} = \frac{3}{2} \cdot (I_{H \approx 0}(q) - \langle F_N^2 \rangle_{H=1T}). \quad (2.7)$$

Полученные интенсивности рассеяния приводили к абсолютным значениям путем нормировки на сечение некогерентного рассеяния плексигласа с учетом эффективности детектора и насыпной плотности ρ_n для каждого из порошков. Для предварительной обработки данных использовали программу QtiKWS.

2.4.1.6 Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей

Для порошков оксидов железа эксперимент по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей (МУРР) был проведен на лабораторном дифрактометре AMUR-K [160], оснащенный одноосным чувствительным к положению детектором OD3M при фиксированной длине волны 1,542 Å (CuKa линейка тонкофокусных трубок, монохроматор из пиролитического графита) и коллиматор Кратки.

Поперечное сечение рентгеновского пучка составляло 0,2×8 мм, диапазон углов рассеяния θ соответствовал добротности от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до 1 Å^{-1} . Образцы (нанопорошки оксидов железа) помещали в вакуумную камеру; расстояние между образцом и детектором составляло 700 мм. Время измерения на один образец составило 10 минут. Экспериментальные данные были нормализованы к интенсивности падающего луча, после чего они были скорректированы с учетом коллимационных искажений.

2.4.1.7 Малоугловое рассеяние нейтронов

Эксперимент по малоугловому рассеянию нейтронов (МУРН) на порошках диоксида титана проводился на спектрометре ЮМО, расположенном на 4-м канале импульсного реактора ИБР-2 (Дубна, Россия), в двухдетекторной конфигурации по методу времени пролета. Поток тепловых нейтронов формировался системой коллиматоров так, что попадающие на образец нейтроны образовывали пучок 14 мм в диаметре с интенсивностью до 4×10^7 нейтронов. Диапазон по переданному импульсу $q = 4\pi \cdot \sin\theta/\lambda$ (где λ - длина волны рентгеновского излучения и θ - угол рассеяния) составлял $6.5 \cdot 10^{-3} \div 0.4 \text{ Å}^{-1}$, что соответствует анализу

структуры в интервале характерных размеров от 10 до 500 Å. Порошки диоксида титана помещались в алюминиевые ячейки с углублением 1 мм. Обработка исходных экспериментальных данных проводилась программой SAS, позволяющей проводить нормировку полученного спектра на независимый ванадиевый рассеиватель, с учетом рассеяния арматурой установки и алюминиевой ячейкой, а также фона зала.

2.4.1.8 Динамическая рН-метрия

Кислотно-основные характеристики поверхности образцов исследовали методом динамической рН-метрии посредством измерения кинетики рН суспензии, получаемой при диспергировании с помощью магнитной мешалки 30 мг исследуемых порошков в 30 мл дистиллированной воды. Измерения рН получаемой суспензии осуществляли с использованием рН-метра «Мультитест» ИПЛ-301 (НПП «СЕМИКО», Россия) через 5, 10, 20, 30, 60 секунд и далее через каждые 30 секунд в интервале времени от 1 до 5 минут и через каждые 60 секунд в течение последующих 5 минут после погружения навески порошка.

2.4.1.9 Динамическое и электрофоретическое рассеяние света

Коллоидные свойства (гидродинамический диаметр (D) и дзета-потенциал (ζ)) водных суспензий, полученных на основе исследуемых нанопорошков оксидов железа и титана изучали методами динамического и электрофоретического рассеяния света с применением анализатора размера наночастиц NanoBrook 90 Plus Zeta (Brookhaven Instruments, США).

2.4.1.10 Исследование фотокаталитической активности нанопорошков диоксида титана

Фотокаталитические свойства исследуемых нанопорошков диоксида титана оценивали по количеству образующегося под действием ультрафиолетового излучения синглетного кислорода [159]. Измерения проводились на экспериментальной установке фирмы ЗАО «ОПТЭК», которая состояла из генератора синглетного кислорода ГСК-1 и хемилюминесцентного газоанализатора $1O_2$. Для проведения исследования 2 мг исследуемого порошка диоксида титана наносили на пористую фторопластовую мембрану, которую помещали в ГСК-1 и подвергали ультрафиолетовому воздействию с применением светодиодной матрицы фирмы CHANSON ($P = 10$ Вт, $\lambda = 365$ нм). Кислород воздуха, предварительно осушенный с помощью угольного фильтра и очищенный от активных форм, прокачивали через мембрану и подавали в газоанализатор синглетного кислорода. Образование

синглетного кислорода происходило в мембране при взаимодействии фотокатализатора с молекулами обычного триплетного кислорода в прокачиваемом воздухе при его активировании с помощью УФ излучения [115, 159].

2.4.1.11 Измерение магнитных свойств оксидов железа

Измерение магнитных свойств ферромагнитных порошков оксидов железа проводилось на экспериментальной установке, основанной на методе ядерного магнитного резонанса (ЯМР), согласно методике подробно описанной в работе [161]. Определение намагниченности производилось по разнице измеренных значений индукции и напряженности постоянного и однородного магнитного поля в соответствии с классическим уравнением:

$$M = \frac{B}{\mu_0} - H, \quad (2.8)$$

где B – индукция магнитного поля в единицах Тл; μ_0 – магнитная постоянная в единицах Гн/м; H – напряженность магнитного поля в единицах А/м, отношение B/μ_0 в единицах А/м.

2.4.1.12 Инфракрасная спектроскопия

Метод инфракрасной спектроскопии использовался для исследования состава нанопорошков оксидов железа. Измерения проводили на спектрометре Infracpec FSM 2202 в диапазоне длин волн 400-4000 см⁻¹. 1 мг исследуемого нанопорошка перетирали в ступке с 200 мг КВг и прессовали в таблетку.

2.4.2 Биологические, микробиологические и биохимические методы изучения свойств наночастиц оксидов железа и титана и их влияния на биологические объекты

2.4.2.1 Методика оценки биологической активности наночастиц оксида железа и титана

Изучение биологической активности наночастиц оксидов железа и титана заключалось в определении влияния обработки определенного количества семян овощных культур на их энергии прорастания, скорости прорастания (ГОСТ 12038-84), а также за счет влияния обработки семян и внекорневых воздействий на морфофизиологические характеристики растений в течение вегетационного периода. В ряде экспериментов оценивалось влияние

обработки семян объектов фитотестирования синтезированными веществами на устойчивость растений к повреждению основными фитопатогенными микроорганизмами.

Объектами биологического исследований являлись семена и/или вегетативные растения белокочанной капусты сорта *Penca de Povoá* (к-2558, Португалия), садового кресс-салата сорта Ажур, салата-латука сорта Тайфун, гибрида огурца F₁ Нева и томата сорта Наташа. Семена культур были получены из коллекций Всероссийского института генетики растений им. Н.И. Вавилова, Ресурсов (ВИР) и российские семеноводческие компании (ОАО «Сельскохозяйственная селекция и производственное предприятие "Сортсеменовощ", Гавриш). Влияние синтезированных магнитных наночастиц оксидов железа и фотокаталитически активных наночастиц диоксида титана на растения изучали в лабораторных условиях в ФГБНУ «Агрофизический научно-исследовательский институт» (Санкт-Петербург).

Предпосевную обработку семян осуществляли с помощью перемешивания и встряхивания в течение 10 мин семян в контейнерах с водой (контроль), а также с водными суспензиями исследуемых наночастиц оксидов железа и титана различных концентраций. Далее семена были высушены при комнатной температуре на воздухе, а затем при температуре 30°C в сушильном шкафу в течение 1 часа, что соответствовало указаниям ГОСТа 12038. Хранение семян перед посевом происходило при комнатной температуре. Повторение эксперимента составило 400 семян для каждого варианта эксперимента.

Некорневую обработку водными суспензиями магнитных наночастиц оксидов железа в концентрациях 0,001–1 мг проводили трижды каждые 5 дней после предыдущей для каждой стадии развития 3-5 настоящих листьев в серии экспериментов в период вегетативного роста рассады гибрида огурца F₁ Нева и салата сорта Тайфун. В контрольном варианте растения обрабатывали водой.

2.4.2.2 Методика оценки фитопротекторных свойств нанопорошков диоксида титана

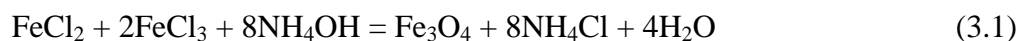
Фитопротекторные свойства водных суспензий на основе исследуемых наночастиц диоксида титана с концентрациями 0,3 и 3,0 г/л оценивали по их способности оказывать при предпосевной обработке семян влияние на устойчивость растений к биотическому стрессу на примере белокочанной капусты *Penca de Povoá*, выращиваемой в грунте, зараженном грибными патогенами – возбудителями заболевания «черная ножка» – (*Pythium debaryanum* Hesse, *Oplidium brassicae* Wor., *Phizoctonia aderholdii* Kolosh., *Leptosphaeria maculans* (Sowerby) P. Karst., *Fusarium* sp.) – по методикам, описанным в работах [115, 116, 142]. Исследование проводили на базе ФГБНУ ФИЦ ВИР в лабораторных условиях.

Предварительно обработанные и необработанные (для контроля) семена капусты высевали в кассеты (12 семян на 1 ячейку кассеты объемом 150 см³), наполненные субстратом на основе верхового торфа низкой степени разложения, зараженного возбудителями черной ножки капусты грибными патогенами [115]. Высеянные семена обильно поливали и помещали в растильную камеру, в которой поддерживали постоянную температуру воздуха +18°C и режим день/ночь – 16 ч/8 ч. Оценку проводили на 21-е сутки после появления всходов. Учитывали два показателя: число растений и степень поражения по шкале ВИР (1 – отсутствие поражения, 3 – слабые симптомы, 5 – типичные симптомы, 7 – сильно выраженные симптомы, некроз, 9 – отсутствие всходов). Средневзвешенный балл поражения по вариантам вычисляли по формуле: $M = \sum(ab)/N$, где $\sum(ab)$ – сумма произведений числа пораженных вариантов на соответствующий балл (степень) поражения, N – общее число вариантов [162]. Контролем служили растения, выращенные из семян, обработанных водой. При этом часть контрольных семян проращивали на зараженном грибными фитопатогенами субстрате (контроль с заражением), а часть – высевали в кассету с автоклавированным незараженным субстратом (контроль без заражения) [115].

ГЛАВА 3. ВОДНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАГНИТНЫХ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ, МОРФОЛОГИИ, ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И НАДАТОМНОЙ СТРУКТУРЫ

3.1 Влияние условий синтеза на фазовый состав, морфологию поверхности, текстурные характеристики, надатомную структуру и магнитные свойства нанопорошков оксидов железа

Наночастицы оксидов железа получали методом химического осаждения из 0,5 М водных растворов FeCl₂ и FeCl₃. Осадителем выступал водный раствор гидроксида аммония (подробно условия синтеза описаны в разделе 2.1) [163, 164]. С целью получения нанопорошков оксидов железа различного фазового состава в процессе синтеза прибегали к использованию различных приемов, таких как барботирование аргоном при повышенной температуре (60 °С), ультразвуковое воздействие, длительное созревание осадка в маточном растворе, а также модификация поверхности с помощью ПАВ – олеиновой кислоты. Эти приемы были выбраны, исходя из литературных данных [20, 69, 165]. Использование таких приемов, как барботирование аргоном при повышенной температуре в процессе синтеза должно способствовать получению наночастиц оксида железа с фазовым составом магнетита. Это достигается благодаря тому, что барботирование аргоном способствует удалению кислорода, растворенного в водном растворе, который мог бы способствовать окислению двухвалентного железа и переходу его в трехвалентное состояние, что препятствовало бы получению наночастиц магнетита, в структуре которого имеются атомы как двух-, так и трехвалентного железа. Использование повышенной температуры в процессе синтеза ускоряет процессы одновременного зародышеобразования и роста наночастиц [28]. Таким образом, процесс можно описать следующей реакцией:



Используя прием барботирования аргоном при повышенной температуре, был получен образец № 1.2. Подробно процесс синтеза описан в пункте 2.2.1.

При добавлении олеиновой кислоты к свежееобразовавшемуся осадку магнетита, она адсорбируется на его поверхности и призвана препятствовать дальнейшему процессу окисления, а также росту и агрегации наночастиц. В результате данного процесса получают композитные наночастицы со структурой ядро-оболочка, где в качестве ядра выступают наночастицы оксида железа, а оболочкой является олеиновая кислота (образец № 1.3).

Использование ультразвукового воздействия в процессе синтеза, наоборот, призвано

способствовать процессу окисления свежеобразовавшегося по реакции (3.1) осадка магнетита и быстрому переходу его в маггемит по реакции (3.2):



Окисление происходит по той причине, что при схлопывании кавитационных пузырьков, образовавшихся в жидкости при воздействии ультразвука, происходит высвобождение большого количества энергии, которая расходуется на процесс окисления [166]. С использованием данного приема был получен образец № 1.1.

Прием длительного выдерживания осадка в маточном растворе применялся с целью получению наночастиц оксидов железа смешенного фазового состава. Идея данного подхода состояла в следующем. При длительном выдерживании осадка в маточном растворе происходит увеличение размеров частиц образовавшегося осадка. При этом частицы, находясь длительное время в маточном растворе, способны окисляться растворенным в маточном растворе кислородом. Учитывая то, что процесс окисления происходит на поверхности частиц, увеличение размера частиц должно способствовать частичному окислению частиц (окислению только поверхности) [69]. При этом ядро частицы должно остаться неокисленным и иметь фазовый состав магнетита. В результате применения данного приема ожидалось получение наночастиц оксидов либо со структурой ядро-оболочка, где ядро – магнетит, а оболочка маггемит, либо все частицы должны были иметь фазовый состав твердого раствора магнетит-маггемитового ряда. Таким способом был получен образец № 1.4.

Кроме синтезированных нанопорошков оксидов железа в работе исследовали дополнительно два порошка магнетита: коммерческий (производитель Sigma-Aldrich, CAS № 1317-61-9) и измельченный природный (Ковдорское месторождение, Кольский полуостров, Россия).

3.1.1 Исследование фазового состава нанопорошков оксидов железа

Для изучения фазового состава синтезированных нанопорошков оксидов железа в сравнении с коммерческим и природным магнетитами был привлечен метод рентгенофазового анализа, результаты которого представлены на рисунке 3.1.

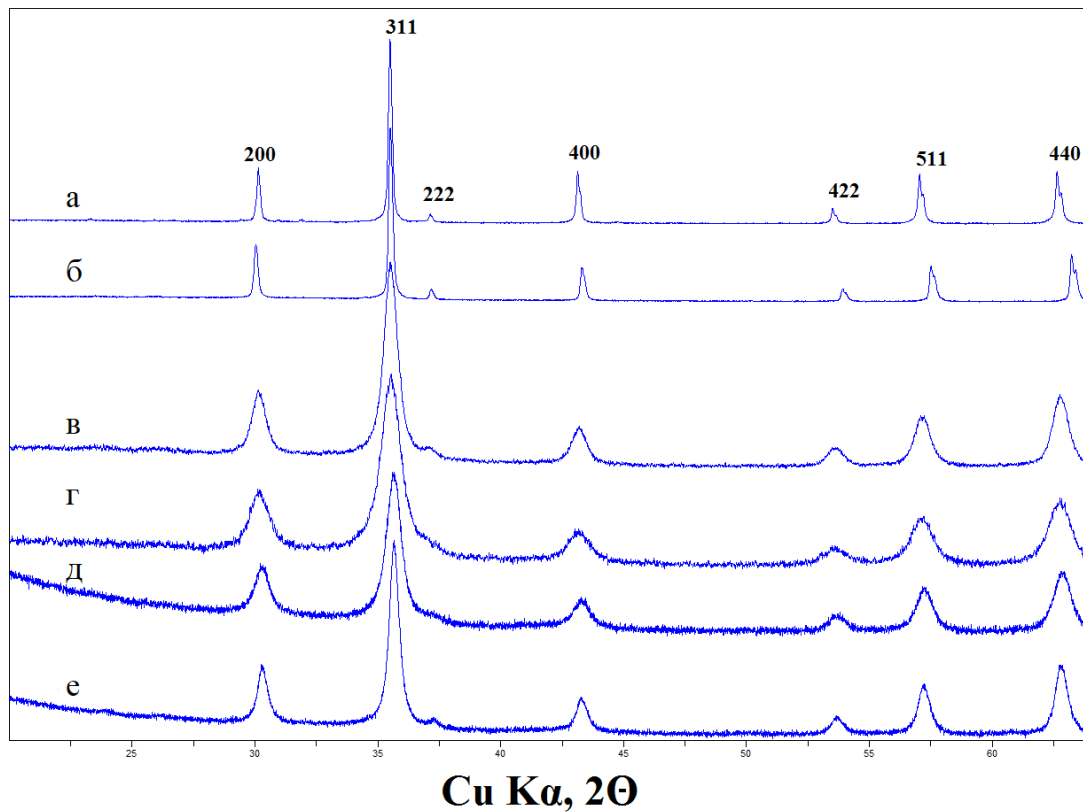


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы исследуемых порошков оксидов железа: а – природного магнетита; б – коммерческого магнетита; в – синтезированного при ультразвуковом воздействии (порошок № 1.1); г – при барботировании аргоном и при повышенной температуре (60 °С) (с олеиновой кислотой) (порошок № 1.3); д – при длительном выдерживании (порошок № 1.4); е – при барботировании аргоном при повышенной температуре (60 °С) (без олеиновой кислоты) (порошок № 1.2)

Результаты порошковой рентгеновской дифракции (рисунок 3.1) показывают, что во всех вариантах синтеза были получены нанопорошки оксидов железа со структурой магнетит-маггемитового ряда. В сравнении с рентгенограммами коммерческого и природного магнетитов для синтезированных порошков заметно уширение пиков, что указывает на малый размер их частиц. Положение пиков по оси 2θ немного колеблется, что указывает на различные значения параметра элементарной ячейки для образцов, что может объясняться различным соотношением в порошках катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Поскольку магнетит и маггемит обладают общей структурой кристаллической решетки (положения дифракционных пиков у них практически совпадают) [157], для идентификации формы исследуемых оксидов были проведены расчеты параметров элементарной ячейки, результаты которых представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Параметры элементарной ячейки и оценка $D_{\text{окр}}$ для синтезированных нанопорошков оксидов железа в сравнении с экспериментальными данными для природного и коммерческого магнетитов и литературными данными

Наименование	a , Å	$D_{\text{окр}}$, нм
Маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [9, 43]	8.336–8.339	–
Синтезированные нанопорошки:		
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1)	8.341(4)	13.8
Fe_3O_4 - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.2)	8.355(4)	18.6
Fe_3O_4 - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @ OleicAcid (№ 1.3)	8.359(4)	11.5
Fe_3O_4 - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4)	8.367(3)	13.4
Магнетит природный минерал	8.3840(3)	61.4
Магнетит коммерческий	8.3855(2)	63.2
Магнетит Fe_3O_4 [9, 44]	8.396–8.397	–

Как видно из таблицы 3.1, параметры элементарной ячейки коммерческого и природного порошков магнетита близки к литературным значениям параметра элементарной ячейки магнетита (Fe_3O_4) [9, 44]. Это подтверждает то, что оба эти порошка имеют фазовый состав, близкий к магнетиту, как и предполагалось изначально. Для удобства дальнейшего рассуждения будем обозначать их как Fe_3O_4 коммерческий и Fe_3O_4 природный.

Анализируя значения параметров элементарной ячейки для синтезированных порошков, можно сделать вывод о том, что во всех четырех вариантах синтеза были получены твердые растворы маггемит-маггемитового ряда [157]. Учитывая то, что магнетит и маггемит являются изоструктурными, химическую формулу маггемита можно представить как $\text{Fe}_{(3-1/3)}\text{O}_4$, а формулу твердого раствора как $\text{Fe}_{(3-\delta)}\text{O}_4$, где δ – количество катионных вакансий и $\delta \leq 1/3$ [44, 157]. Используя зависимость параметра a (размер элементарной ячейки кристаллической решетки) от количества вакансий в кристаллической структуре, можно определить, к какой кристаллической модификации ближе полученный нанопорошок [157] (рисунок 3.2 и таблица 3.1). Прямолинейное уравнение имеет вид $a=0,1818\delta + 7,8505$. Подставляя значение параметра в это уравнение, мы получаем значение δ .

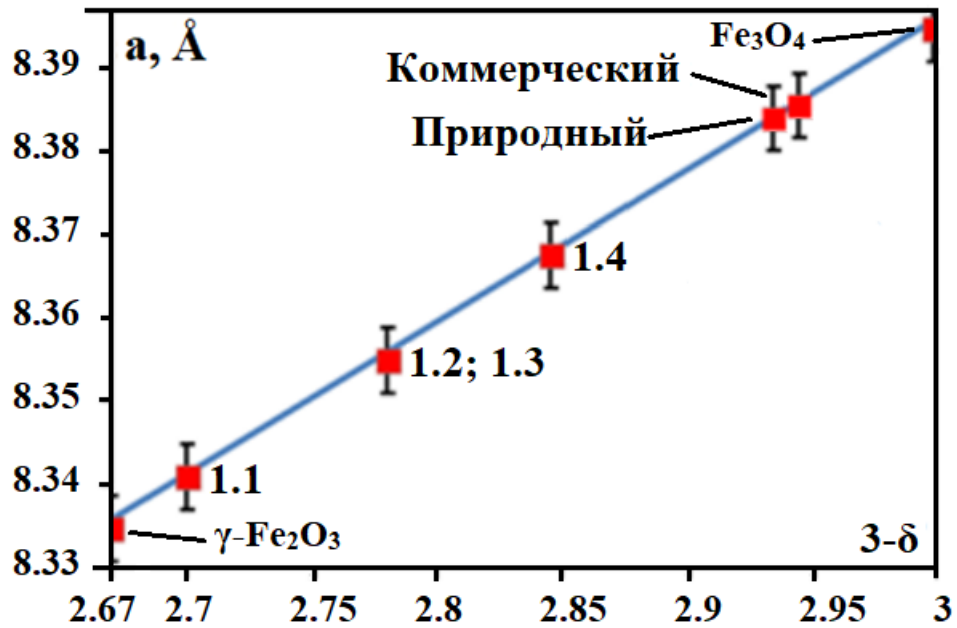


Рисунок 3.2 – Зависимость параметра a элементарной ячейки кристаллической решетки оксидов железа от содержания железа в элементарной ячейке твердого раствора. Абсцисса здесь определена как $(3-\delta)$, которая представляет содержание железа в $\text{Fe}_{(3-\delta)}\text{O}_4$ ($(3-\delta) = 2,667$ для чистого маггемита и $(3-\delta) = 3$ для чистого магнетита)

Линия проведена в соответствии с данными [9]

Используя для расчетов значения параметров элементарной ячейки синтезированных нанопорошков, мы получаем, что порошок, синтезированный с использованием ультразвукового воздействия (образец № 1.1), очень близок по фазовому составу к маггемиту [157]. Для нанопорошков, синтезированных при непрерывном барботировании аргоном и нагреве до 60°C (образцы № 1.2 и № 1.3), способы получения которых практически идентичны и отличаются только наличием или отсутствием олеиновой кислоты, а также различным методом отделения осадка от маточного раствора (магнитная сепарация или декантация), можно утверждать, что они соответствуют составу твердого раствора из середины маггемит-магнетитового ряда, но, всё же, ближе к маггемиту. В данном случае, по-видимому, действие инертного газа (аргона) предотвратило полное окисление железа до трехвалентного состояния. Порошок, при синтезе которого использовалось длительное выдерживание осадка в маточном растворе (образец № 1.4), ближе по размеру параметра элементарной ячейки к магнетиту, чем остальные синтезированные образцы [157]. Выдержка в маточном растворе в течение 16 часов, по-видимому, оказала меньшее влияние на окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} по сравнению с использованием повышенной температуры и барботирования аргоном.

Помимо изучения фазового состава, рентгенограммы исследуемых нанопорошков использовали для расчёта размеров областей когерентного рассеяния ($D_{\text{ОКР}}$), которые

позволяют косвенно оценить размеры частиц полученных порошков. $D_{\text{ОКР}}$ вычисляли по формуле Шеррера. Результаты данных расчетов приведены в таблице 3.1. Из таблицы 3.1. видно, что нанопорошки оксидов железа, полученные при синтезе с использованием ультразвукового воздействия и при длительном созревании осадка в маточном растворе, имеют практически одинаковые размеры $D_{\text{ОКР}}$ (~13,4 и 13,8 нм), в то время как использование барботирования аргоном и повышенной температуры во время синтеза приводит к получению нанопорошков с более крупными размерами частиц (18,6 нм). Однако при аналогичном синтезе, но с использованием олеиновой кислоты и извлечения осадка из маточного раствора методом декантации, частицы получались наименьших размеров (11,5 нм). Порошки коммерческого и природного магнетитов имеют приблизительно одинаковые размеры $D_{\text{ОКР}}$ (61,4 и 63,2 нм), однако их значения гораздо больше, чем у синтезированных образцов.

Следовательно, синтез при повышенной температуре (60°C) способствует ускоренному росту частиц, в то время как добавление олеиновой кислоты к свежеполученным наночастицам оксида железа препятствует их дальнейшему росту и позволяет получать наночастицы небольших размеров.

Присутствие олеиновой кислоты на поверхности наночастиц оксида железа, полученных с ее использованием, было подтверждено данными ИК-спектроскопии (рисунок 3.3). Спектр данного образца содержит полосы поглощения, соответствующие функциональным группам олеиновой кислоты [167, 168].

Известно [13, 168–172], что маггемит характеризуется полосами при 559 и 632 см^{-1} , а магнетит – при 580 см^{-1} . Таким образом, можно сделать вывод, что во всех вариантах синтеза оксидов железа были получены твердые растворы маггемита и магнетита [157]. Однако образец, полученный с использованием УЗ воздействия наиболее близок по фазовому составу к маггемиту, поскольку размер параметра элементарной ячейки кристаллической решетки, очень близок к параметрам маггемита. В дальнейшем, для удобства представления результатов исследования нанопорошок, синтезированный при УЗ воздействии, мы будем обозначать как маггемит и обозначать его как $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1), а нанопорошки, синтезированные с использованием барботирования аргоном и при повышенной температуре (60°C), соответствующие по составу твердому раствору маггемит-магнетит – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2) – без оболочки и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3) – с оболочкой из олеиновой кислоты. Также и порошок, при синтезе которого использовалось длительное выдерживание осадка в маточном растворе, будем обозначать как $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4). Полосы поглощения в спектре образца № 1.3 при 2927 и 2852 см^{-1} соответствуют колебаниям группы CH_2 (асимметричные и симметричные колебания, соответственно), полоса при 1706 см^{-1} соответствует колебаниям $\text{C}=\text{O}$, а полоса при 1409 см^{-1} соответствует колебаниям группы CH_3 олеиновой кислоты.

Наличие данных полос поглощения подтверждает поверхностную модификацию олеиновой кислотой нанопорошка оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3).

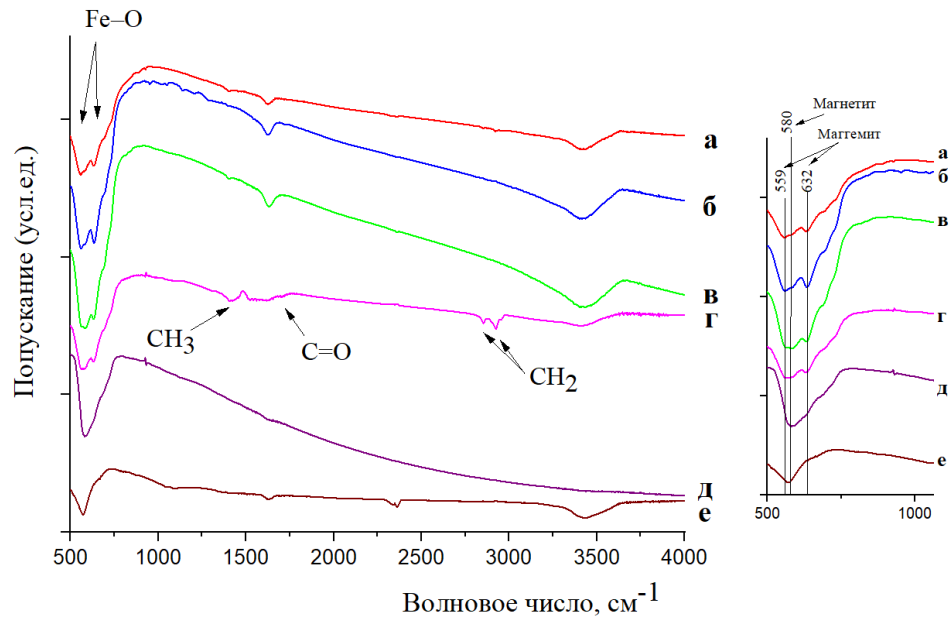


Рисунок 3.3 – ИК-спектры нанопорошков, полученные с использованием:

а – длительного созревания осадка (образец № 1.4); б – ультразвукового воздействия (образец № 1.1); в – барботирования аргоном при повышенной температуре (60°C) (без олеиновой кислоты) (образец № 1.2); г – барботирования аргоном при повышенной температуре (60°C) (с олеиновой кислотой) (образец № 1.3) в сравнении с коммерческим (д) и природным (е) магнетитами. На врезке обозначены полосы, соответствующие магнетиту и маггемиту

3.1.2 Морфология нанопорошков оксидов железа

На рисунке 3.4 представлены СЭМ-изображения синтезированных нанопорошков оксидов железа в сравнении с коммерческим и природным магнетитами.

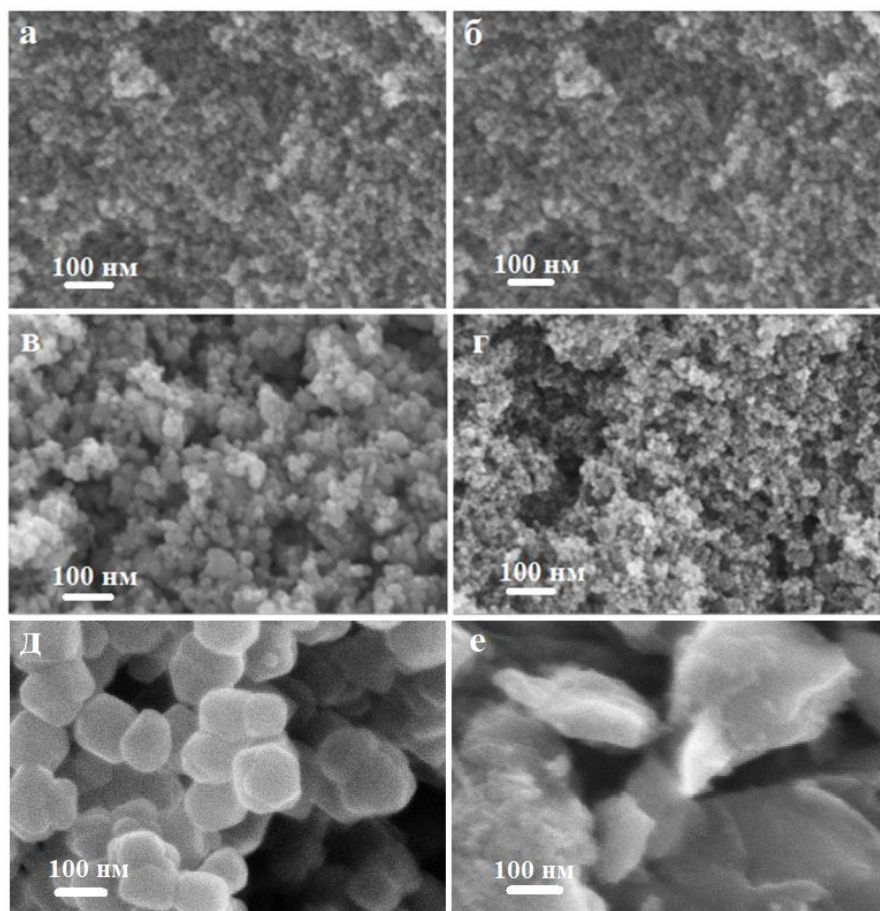


Рисунок 3.4 – СЭМ-изображения синтезированных нанопорошков оксидов железа (а – Fe_3O_4 - γ - Fe_2O_3 (№ 1.4); б – γ - Fe_2O_3 (№ 1.1); в – γ - Fe_2O_3 - Fe_3O_4 (№ 1.2); г – γ - Fe_2O_3 - Fe_3O_4 @OleicAcid (№ 1.3) в сравнении с коммерческим (д) и природным (е) магнетитами

Результаты сканирующей электронной микроскопии подтверждают данные, полученные методом рентгенофазового анализа (таблица 3.1). Однако СЭМ-изображения не дают полного представления о размере и форме частиц исследуемых порошков, а также степени их агломерации. Чтобы лучше оценить морфологию и размер наночастиц, их исследовали с помощью просвечивающей микроскопии высокого разрешения. Результаты данного исследования представлены на рисунке 3.5.

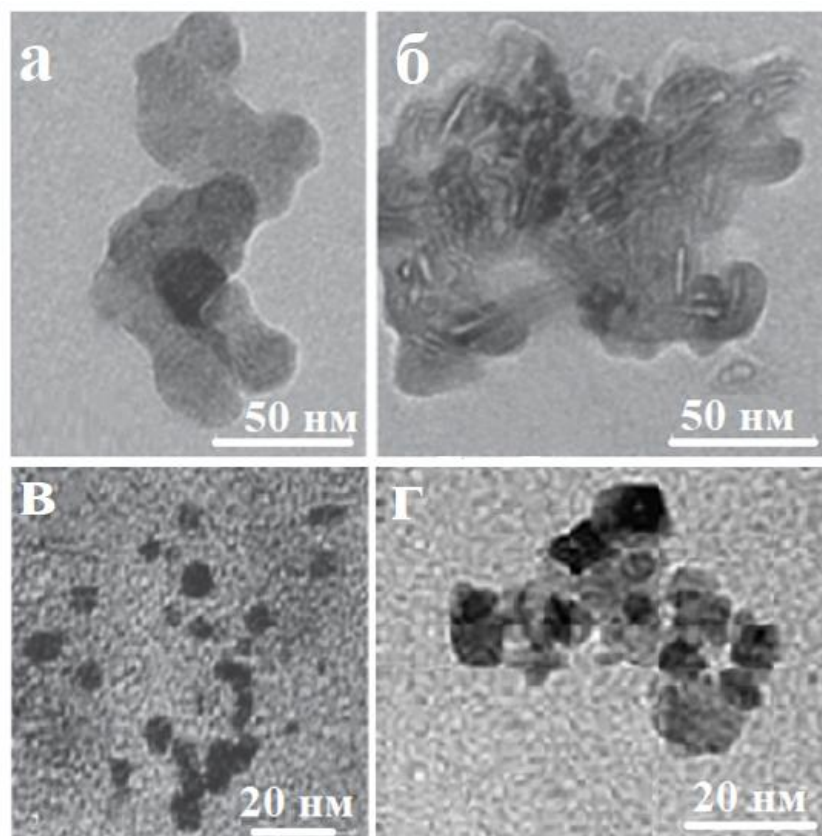


Рисунок 3.5 – ПЭМ-изображения синтезированных нанопорошков оксидов железа: а – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1); б – $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4); в – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2); г – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3)

Как видно из рисунка 3.5, частицы нанопорошка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1), полученного при ультразвуковом воздействии оказались достаточно крупными ($\sim 10\text{--}20$ нм) и сильно агломерированными (размеры агломератов ~ 150 нм). Они имеют форму, близкую к сферической. Наночастицы порошка, полученного при длительном созревании осадка $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4), также как имели схожий с предыдущим методом размер ($\sim 10\text{--}20$ нм), однако их форма была более вытянутая, чем при синтезе с использованием ультразвука. Кроме этого частицы имели тенденцию к сильной агломерации. В отличие от них, наночастицы порошков $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3), полученные с использованием барботирования аргоном при нагревании (60°C), независимо от того, как они были выделены из маточного раствора, оказались менее агломерированными по сравнению с порошками, полученными по другим методикам. Однако использование олеиновой кислоты привело к получению частиц наименьших размеров (~ 10 нм). Полученные из ПЭМ-изображений данные о размерах частиц согласуются с размерами ОКР, рассчитанными по результатам рентгенофазового анализа.

3.1.3 Исследование текстурных характеристик и пористости нанопорошков оксидов железа

Изучение текстурных характеристик исследуемых нанопорошков методом низкотемпературной адсорбции азота позволит лучше понять морфологию их частиц и степень агломерации.

На рисунке 3.6 представлены полные изотермы адсорбции-десорбции азота синтезированных нанопорошков оксидов железа, а также природного и коммерческого порошков магнетита Fe_3O_4 . На изотермах присутствует ярко выраженный капиллярно-конденсационный гистерезис. Следовательно, исследуемые изотермы относятся к IV типу по классификации ИЮПАК [173], который присущ мезопористым материалам, т.е. материалам, содержащим поры диаметром 2–50 нм. Однако форма петель гистерезиса для нанопорошков, синтезированных с применением различных приемов, а также природного и коммерческого Fe_3O_4 , существенно различается.

Так, форма петли гистерезиса, наблюдаемая для нанопорошков оксидов железа, синтезированных при использовании ультразвукового воздействия ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1)) и при длительном выдерживании осадка в маточном растворе ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4)) практически полностью соответствует классическому типу H1, характерному для пористых материалов, содержащих открытые с обеих сторон цилиндрические поры с достаточно узким распределением диаметров пор по размерам.

В случае идентичных по фазовому составу нанопорошков $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3), полученных с использованием барботирования аргоном и при повышенной температуре, отличающихся наличием или отсутствием олеиновой кислоты на поверхности наночастиц, а также для коммерческого и природного Fe_3O_4 , форма петель гистерезиса соответствует типу H3 по классификации ИЮПАК, который указывает на наличие щелевидных пор, которые характерны для материалов, состоящих из частиц пластинчатой формы.

Для нанопорошка маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1), а также для коммерческого Fe_3O_4 характерно схлопывание петель гистерезиса при значениях парциальных давлений $P/P_0 < 0.3$, что свидетельствует о наличии в данных образцах значительного количества микропор.

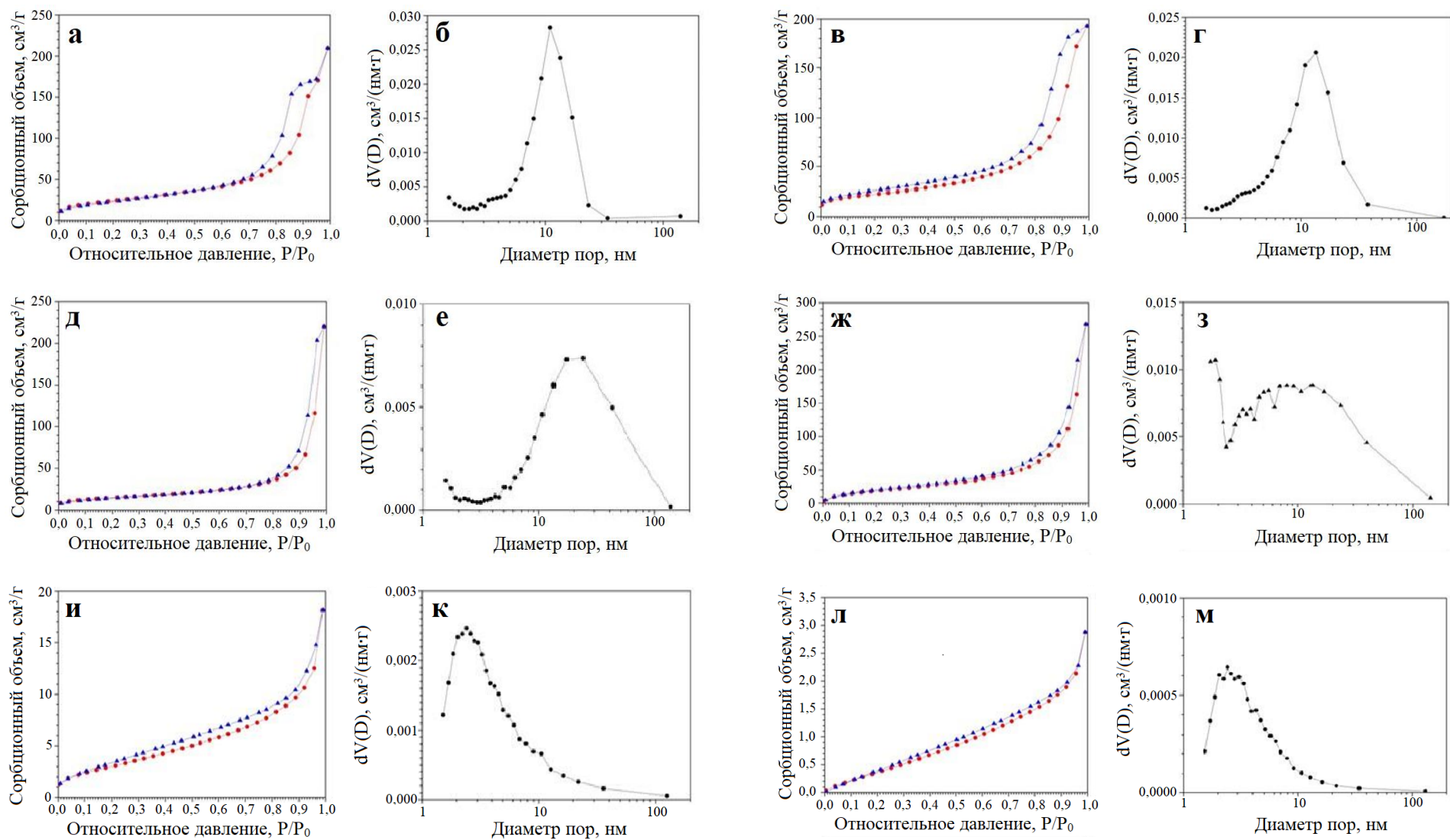


Рисунок 3.6 – Изотермы адсорбции-десорбции азота (а, в, д, ж, и, л) и распределения пор по размерам (б, г, е, з, к, м) порошков оксидов железа: (а, б) – $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4); (в, г) – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1); (д, е) – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2); (ж, з) – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3); (и, к) – коммерческий Fe_3O_4 ; (л, м) – природный Fe_3O_4

Как видно из рисунка 3.6 (б, г, е, з, к, м), распределения пор по размерам $dV(D)$ существенно зависит от методики синтеза образцов. Так, для нанопорошков $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.4) (рисунок 3.6, б) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) (рисунок 3.6, г)), характерно нормальное (практически симметричное) распределение $dV(D)$ с положениями максимума $d_p \approx 11$ и 13 нм, соответственно.

В случае нанопорошков $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2) (рисунок 3.6, е), природного Fe_3O_4 (рисунок 3.1.6, м) и коммерческого Fe_3O_4 (рисунок 3.6, к) наблюдается логнормальное распределение пор по размерам $dV(D)$ с максимумами $d_p \approx 24, 2.4$ и 2 нм, соответственно, при этом, как видно на рисунке 3.6 (к, м), микропоры присутствуют лишь в природном Fe_3O_4 и коммерческом Fe_3O_4 .

В тоже время, для композитного нанопорошка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3) (рисунок 3.6, з) распределение пор по размерам имеет бимодальный вид с максимумами $d_{p1} \approx 2$ и $d_{p2} \approx 8$ нм, соответственно.

Таким образом, полученные распределения $dV(D)$ (рисунок 3.6 (б, г, е, з, к, м)) удовлетворительно соответствуют выводам, сделанным на основании анализа формы полных изотерм адсорбции-десорбции азота для всех порошков оксидов железа (рисунок 3.6 (б, г, е, з, к, м)).

Результаты определения текстурных параметров образцов нанопорошков оксидов железа, полученные из анализа полных изотерм адсорбции-десорбции азота с использованием моделей Brunauer–Emmett–Teller (BET) и Barrett–Joyner–Halenda (BJH), приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Текстурные параметры исследуемых образцов оксидов железа, определенные из анализа полных изотерм адсорбции-десорбции азота с использованием моделей BET и BJH

Нанопорошки оксидов железа	$S_{\text{BET}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$V_{P/P_0 \approx 0.995}, \text{ см}^3/\text{Г}$	$d_{p1}, \text{ нм}$ <i>BJH (des)</i>	$d_{p2}, \text{ нм}$ <i>BJH (des)</i>
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.4)	87.5 ± 1.6	0.26	11	-
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1)	80.9 ± 1.4	0.29	13.4	-
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2)	51.7 ± 1.1	0.34	24.2	-
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3)	75 ± 11	0.43	1.9	7.9
Fe_3O_4 коммерческий	12 ± 3	0.03	2	-
Fe_3O_4 природный	2.5 ± 0.5	0.005	2.4	-

S_{BET} – удельная площадь поверхности; $V_{P/P_0 \approx 0.995}$ – удельный объем пор; d_{p1}, d_{p2} – средний диаметр пор.

Согласно полученным данным (Таблица 3.2), нанопорошок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.4), полученный при длительном созревании осадка в маточном растворе, обладает наибольшей удельной площадью поверхности ($S_{\text{ВЕТ}} \approx 88 \text{ м}^2/\text{г}$) и удельным объемом пор ($V_{\text{P/P0} \rightarrow 0.99} = 0.26 \text{ см}^3/\text{г}$). Несколько меньшей удельной площадью поверхности ($S_{\text{ВЕТ}} = 81 \text{ м}^2/\text{г}$), но бóльшим удельным объемом пор ($V_{\text{P/P0} \rightarrow 0.99} = 0.29 \text{ см}^3/\text{г}$) обладает нанопорошок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1), полученный при воздействии ультразвуком. Образец $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2), полученный при барботировании аргоном и небольшом нагреве, обладает несколько меньшей удельной площадью поверхности ($S_{\text{ВЕТ}} = 52 \text{ м}^2/\text{г}$, но бóльшим удельным объемом пор ($V_{\text{P/P0} \rightarrow 0.99} = 0.34 \text{ см}^3/\text{г}$). Использование олеиновой кислоты во время синтеза приводит к увеличению как удельной площади поверхности ($S_{\text{ВЕТ}} = 75 \text{ м}^2/\text{г}$), так и удельного объема пор ($V_{\text{P/P0} \rightarrow 0.99} = 0.43 \text{ см}^3/\text{г}$) нанопорошка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3) по сравнению с нанопорошком $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$, полученным в идентичных условиях (№ 1.2), а так же к бимодальному распределению пор по размерам.

Наименьшие значения удельной площади поверхности $S_{\text{ВЕТ}} \approx 2.5$ и $12 \text{ м}^2/\text{г}$, а также удельного объема пор $V_{\text{P/P0} \rightarrow 0.99} = 0.005$ и $0.03 \text{ см}^3/\text{г}$ наблюдаются для природного и коммерческого образцов Fe_3O_4 , соответственно.

3.1.4 Исследование магнитной структуры нанопорошков оксидов железа

Для получения более полной информации о размере и форме неоднородностей, а также о магнитной структуре в исследуемых порошках оксидов железа был привлечен метод малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов (МУРПН). На рисунке 3.7 представлены двумерные интенсивности рассеяния на образцах оксидов железа, полученные для двух поляризационных состояний нейтронного пучка $I^-(q, \alpha)$ и $I^+(q, \alpha)$ при измерениях в «нулевом» ($H \approx 0$) и горизонтальном магнитном поле ($H = 1 \text{ Т}$), соответственно, а также их разность $\Delta I_{\text{MN}}(q, \alpha) = I^-(q, \alpha) - I^+(q, \alpha)$ (магнитно-ядерный интерференционный член) при проведенных измерениях во внешнем магнитном поле. Видно (рисунок 3.7), что для спектров, измеренных в магнитном поле $H = 1 \text{ Т}$, наблюдаемая картина рассеяния анизотропна со значительным изменением соотношений сторон для двух состояний поляризации. Разностный сигнал $\Delta I_{\text{MN}}(q, \alpha)$, где все фоновые вклады само вычтены, показывает угловую зависимость от α , с незначительной интенсивностью вдоль направления приложенного магнитного поля H . Разделенные вклады в рассеяние: ядерный $\langle F_N^2(q) \rangle$, магнитный $\langle F_M^2(q) \rangle_{H=1\text{T}}$ и интерференционный $\langle F_N(q)F_M(q) \rangle_{H=1\text{T}}$, – представлены на рисунке 3.8 (а – е). Из приведенных данных ясно видно, что ядерное рассеяние $\langle F_N^2(q) \rangle$ для всех нанопорошков оксидов железа, за

исключением природного и коммерческого образцов Fe_3O_4 , значительно, практически на порядок, превышает магнитное рассеяние $\langle F_M^2(q) \rangle_{H=1T}$.

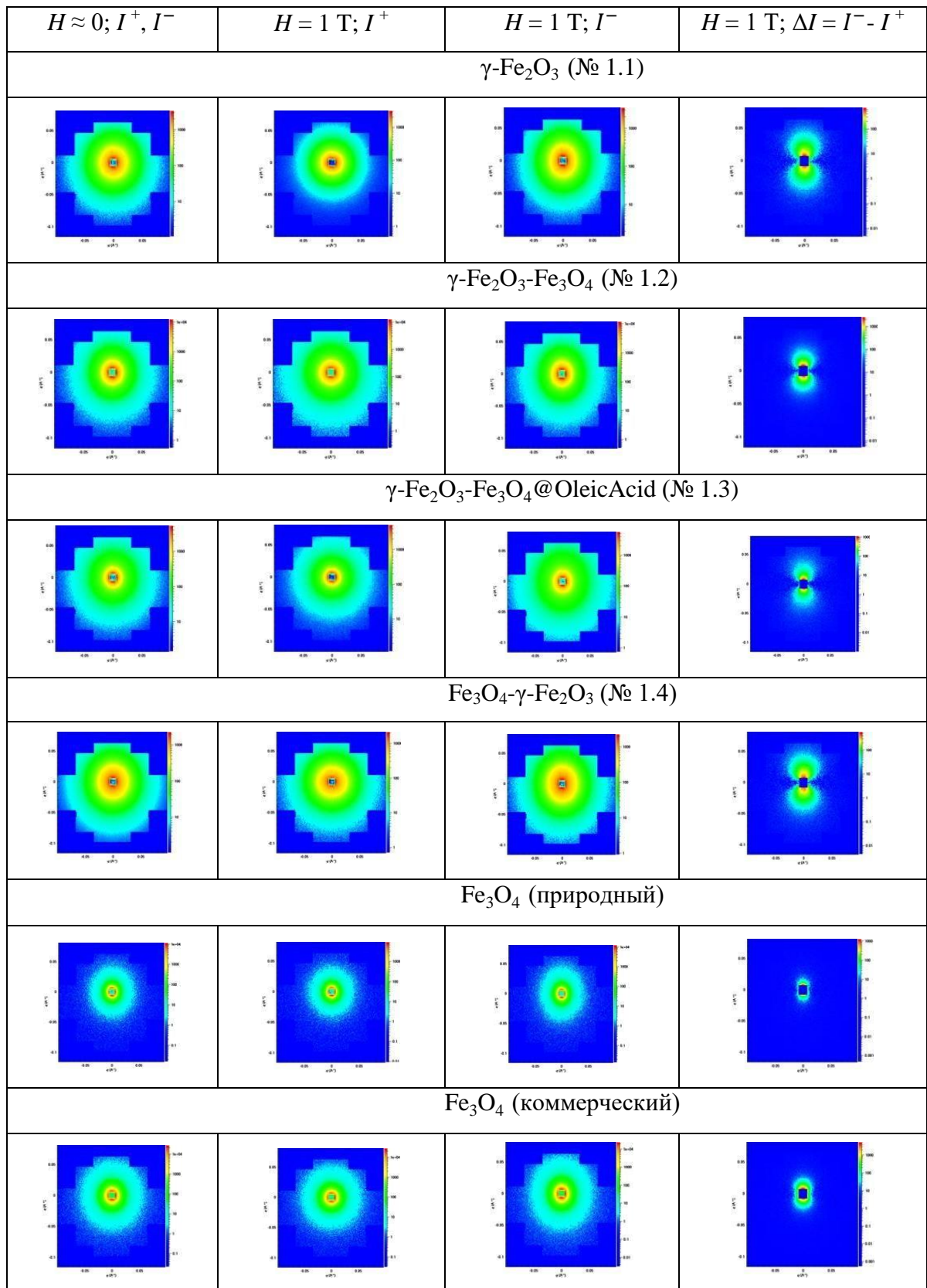


Рисунок 3.7 – Экспериментальные двумерные интенсивности рассеяния в разных поляризационных состояниях падающих нейтронов и разность $\Delta I_{\text{MN}}(q, \alpha) = I^-(q, \alpha) - I^+(q, \alpha)$ (магнитно-ядерный интерференционный член), полученных образцов нанопорошков оксидов железа при измерениях во внешнем магнитном поле $H = 1 \text{ T}$. Квадрат в центре детектора – след от поглотителя пучка (beamstop)

Картина рассеяния, наблюдаемая для ядерной компоненты МУРН (рисунок 3.8), характерна для рассеяния на пористых объектах (твердая фаза – пора), обладающих неупорядоченной структурой. В тоже время, поведение ядерного вклада в сечение рассеяния $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ сильно зависит от условий синтеза нанопорошков оксидов железа.

Так для нанопорошка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2) (рисунок 3.8, в), а также нанопорошка, модифицированного олеиновой кислотой $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3) (рисунок 3.1.8, г), общим является то, что на кривых рассеяния данных нанопорошков отчетливо видно два диапазона по переданном импульсу q , где поведение сечения рассеяния $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ подчиняется степенным законам $q^{-\Delta}$ с разными значениями показателей степени $\Delta = n_1$ и n_2 , соответственно. Вблизи точки кроссовера q_c (точка перехода из одного режима рассеяния в другой) поведение сечения рассеяния $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ удовлетворительно описывается экспоненциальной зависимостью (режим Гинье). Наблюдаемая картина малоуглового рассеяния нейтронов типична для рассеяния на двухуровневых иерархических структурах, с разным характерным масштабом и типом агрегации для каждого из уровней [163, 164]. Причем, выпуклая форма кривой $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ ($n_1 > n_2$) ясно свидетельствует о том, что неоднородности второго структурного уровня с характерным размером R_{c2} , рассеяние на которых описывается зависимостью q^{-n_2} , формируются из меньших по размеру R_{c1} неоднородностей первого структурного уровня, рассеяние на которых подчиняется степенному закону q^{-n_1} . Оценка характерного размера R_{c1} неоднородностей 1-го структурного уровня, который в случае фрактальных систем, отвечает также верхней границе самоподобия, может быть получена из анализа рассеяния в режиме Гинье вблизи точки кроссовера q_c из соотношения $R_{c1} = \sqrt{(5/3) \cdot R_{g1}}$, где R_{g1} – радиус гирации рассеивающей неоднородности. Следует отметить, что оценка R_{c1} , полученная из анализа в режиме Гинье соответствует максимальному размеру рассеивающих неоднородностей данного типа, то есть является оценкой сверху.

Стоит отметить, что отсутствие отклонения кривых рассеяния $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ от степенной зависимости q^{-n_2} в области малых q говорит о том, что характерный размер неоднородностей второго уровня R_{c2} превышает максимальный размер неоднородностей R_{\max} , рассеяние на которых может быть зарегистрировано в эксперименте с данным разрешением прибора. В данном случае $R_{c2} > R_{\max} = 45$ нм.

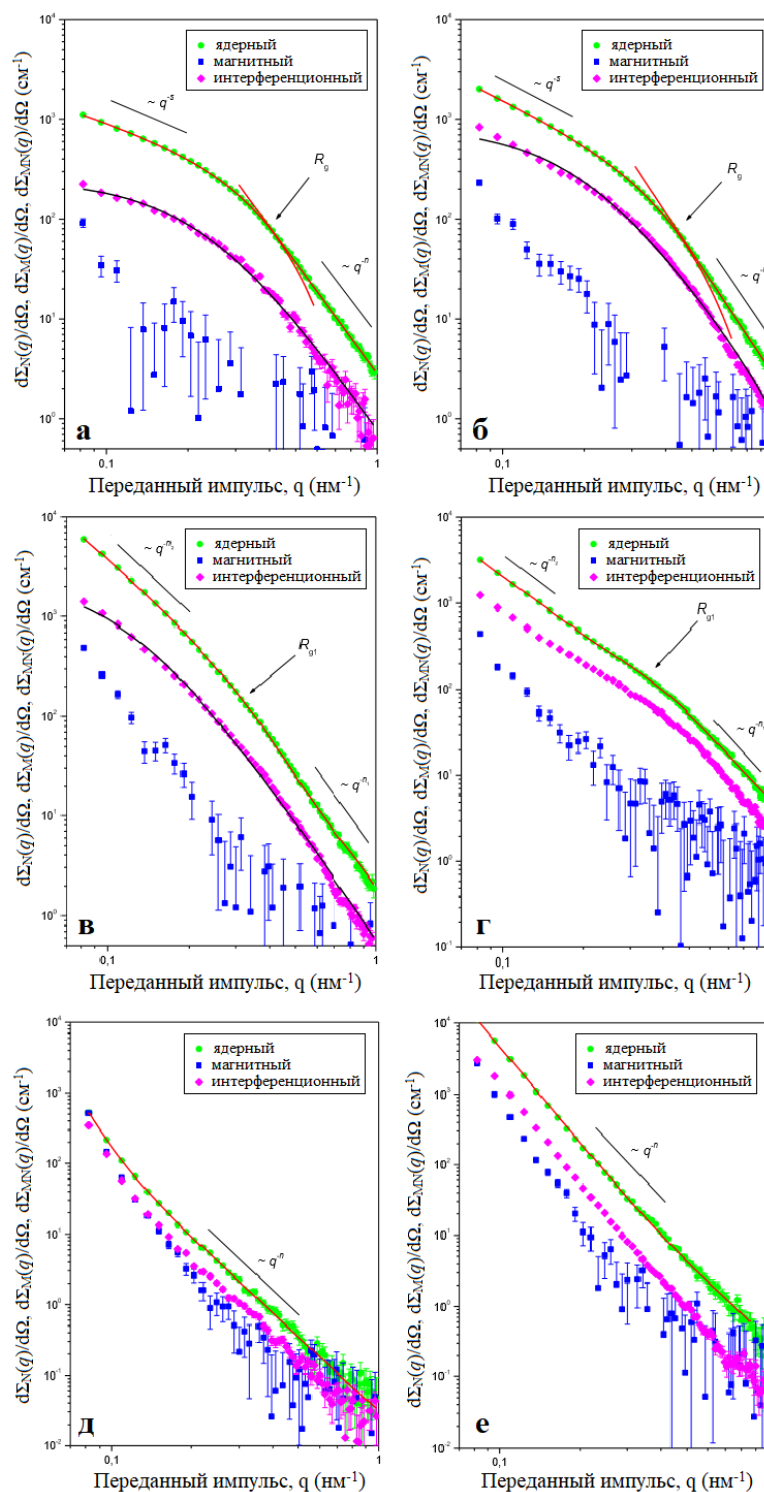


Рисунок 3.8 – Зависимости сечений ядерного $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ (\circ), магнитного $d\Sigma_M(q)/d\Omega$ (\square) и магнитно - ядерного интерференционного $d\Sigma_{NM}(q)/d\Omega$ (\diamond) МУРПН для оксидов железа: а – Fe_3O_4 - γ - Fe_2O_3 (№1.4); б – γ - Fe_2O_3 (№ 1.1); в – γ - Fe_2O_3 - Fe_3O_4 (№ 1.2); г – γ - Fe_2O_3 - Fe_3O_4 @OleicAcid (№ 1.3); д – природный Fe_3O_4 ; е – коммерческий Fe_3O_4 , – от переданного импульса q , полученные из двухмерных спектров (рисунок 3.7), измеренных в магнитном поле $H = 1\text{T}$. Сплошные линии проведены по результатам подгонки экспериментальных данных

Для анализа данных МУРН, в таком случае, следует использовать унифицированное экспоненциально-степенное выражение, учитывающее наличие в рассеивающей системе нескольких взаимосвязанных структурных уровней:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \sum_{i=0}^n (G_i \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_{gi}^2}{3}\right) + B_i \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2 (i-1)}{3}\right) \left[\frac{\text{erf}\left(\frac{q R_{gi}}{\sqrt{6}}\right)}{q}\right]^{n_i}) \quad (3.3)$$

Суммирование производится по числу структурных уровней. В наиболее общем случае это выражение обуславливает наличие 4 свободных параметров для каждого структурного уровня, таких как: G_i – Гинье префактор, R_{gi} – радиус гирации, B_i – степенной префактор и n_i – показатель степени. Таким образом, рассеяние от каждого из структурных уровней описывается суммой двух членов: экспоненциального (режим Гинье), где рассеяние определяется размером и формой рассеивающих неоднородностей соответствующего структурного уровня, и степенного (асимптотика Порода), где рассеяние зависит исключительно от их локальной структуры, например морфологии поверхности.

В свою очередь, для образцов оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) (рисунок 3.8, б) и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4) (рисунок 3.8, а), на соответствующих кривых рассеяния $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ также, как в предыдущих случаях, наблюдаются два диапазона по q , в которых поведение сечения рассеяния $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ описывается степенной зависимостью $q^{-\Delta}$ с разными значениями показателей степени $\Delta = n_1$ и n_2 , соответственно. Однако, близость значений показателя степени n_2 к 1 свидетельствует о том, что наблюдаемое малоугловое рентгеновское рассеяние происходит на системах с неупорядоченной структурой, состоящих из случайно ориентированных анизодиаметричных (несферических) сильно вытянутых неоднородностей (т.е. фибрилл).

При описании рассеяния в области Гинье, где рассеяние определяется характерным размером R_c и формой независимо рассеивающих неоднородностей, вне зависимости от их локальной структуры, следует использовать обобщенное выражение [174]:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{G}{q^s} \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3-s}\right) \quad (3.4)$$

где G – Гинье префактор, прямо пропорциональный произведению числа неоднородностей в рассеивающем объеме и квадрату средней плотности ρ амплитуды рассеяния на них нейтронов [175], а параметр s определяется формой рассеивающих неоднородностей. Стоит отметить, что в случае сферических объектов $s = 0$, для одномерных частиц (фибрилл) $s = 1$, для двумерных неоднородностей (ламелей) $s = 2$. Кроме этого, значения параметра s могут быть не только целочисленными, но и дробными, например, если рассеивающие неоднородности имеют форму эллипсоида вращения, либо если в системе присутствуют неоднородности различной формы.

Сильно вытянутые неоднородности определяются двумя характерными размерами: радиусом R_c и длиной L . Следовательно, соответствующая им область Гинье должна включать в себя два диапазона по переданному импульсу q . Отсутствие, в данном случае, второго участка Гинье свидетельствует о том, что длина L превышает максимальный размер неоднородностей, рассеяние на которых может быть зарегистрировано в эксперименте с данным разрешением прибора, то есть $L > R_{\max} = 45$ нм. Диапазон $q < q_c$, где поведение сечения рассеяния $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ описывается степенной зависимостью q^{-n_2} , отвечает режиму Порода.

Таким образом, при анализе кривых $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ для образцов оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) (рисунок 3.1.8, б) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2) (рисунок 3.1.9, в), соответственно, использовалась обобщенная эмпирическая модель Гинье-Порода:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{G}{q^s} \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3-s}\right), \text{ при } q < q_c \quad (3.5)$$

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{B}{q^n}, \text{ при } q > q_c \quad (3.6)$$

Здесь $(3 - s)$ является размерным фактором; R_g – радиус гирации несферических рассеивающих неоднородностей, который для сильно вытянутых объектов равен $R_g = R_c/\sqrt{2}$, B – степенной префактор, зависящий от локальной структуры рассеивающих неоднородностей.

В случае природного и коммерческого Fe_3O_4 , поведение сечения $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ МУРН практически во всем исследуемом диапазоне q описывается степенной зависимостью:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{B}{q^n} + I_{inc}, \quad (3.7)$$

что соответствует рассеянию на неупорядоченных структурах, состоящих из крупномасштабных неоднородностей ($R_c > R_{\max} = 45$ нм), и в полной мере согласуется с результатами СЭМ и ПЭМ (рисунок 3.4) и РФА ($D_{\text{окр}} \approx 60$ нм, таблица 3.1) для данных образцов. I_{inc} – константа, обусловленная некогерентным рассеянием на неоднородностях масштаба длины волны λ нейтронов, используемых в эксперименте.

Окончательные результаты получали путем сворачивания вышеуказанных выражений с функцией разрешения установки и обработкой их методом наименьших квадратов. Полученные результаты представлены в таблицах 3.3, 3.4 и 3.5.

Согласно результатам, приведенным в таблице 3.3, нанопорошки твердого раствора $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2), в т.ч. модифицированные олеиновой кислотой $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3), обладают двухуровневой иерархической структурой, с разным характерным масштабом и типом агрегации для каждого из уровней [163, 164], причем характерный размер R_{c2} для 2-го, большего по размеру, уровня превышает 45 нм. Так, нанопорошок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2) состоит из практически гладких частиц с характерным размером $R_{c1} \approx 7$ нм, из

которых образуются, на 2-м структурном уровне, массово-фрактальные кластеры с размерностью $D_M = 2.33$. В тоже время, для нанопорошка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3), модифицированного олеиновой кислотой, частицы 1-го структурного уровня с характерными размерами $R_{c1} \approx 6$ нм обладает развитой фрактальной поверхностью с размерностью $D_S = 2.55$, который формирует на 2-м структурном уровне массово-фрактальные кластеры с размерностью $D_M = 2.41$.

Таблица 3.3 – Параметры надатомной структуры для нанопорошков $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3), полученные из анализа ядерной компоненты сечения $d\Sigma N(q)/d\Omega$ МУРПН

Образец	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4 \text{@OleicAcid}$ (№ 1.3)
R_{c2} , нм	> 45	
$B_2 \cdot 10^3$, $\text{см}^2 \Gamma^{-1} \text{нм}^{-n_2}$	106 ± 17	26 ± 2
n_2	2.33 ± 0.02	2.41 ± 0.02
$D_{M2} = n_2$	2.33 ± 0.02	2.41 ± 0.02
$D_{S2} = 6 - n_2$	-	-
G_1 , $\text{см}^2 \Gamma^{-1}$	125 ± 7	160 ± 8
$R_{c1} = \sqrt{(5/3) \cdot R_{g1}}$, нм	6.8 ± 1.3	5.7 ± 0.4
$B_1 \cdot 10^3$, $\text{см}^2 \Gamma^{-1} \text{нм}^{-n_1}$	0.34 ± 0.03	1.7 ± 0.1
n_1	3.97 ± 0.05	3.45 ± 0.05
$D_{S1} = 6 - n_1$	2.03 ± 0.05	2.55 ± 0.06

B_1 – степенной префактор для 1-го структурного уровня; B_2 – степенной префактор для 2-го структурного уровня; R_{c1} – характерный размер неоднородностей 1-го структурного уровня; R_{c2} – характерный размер неоднородностей 2-го структурного уровня; D_{S1} – фрактальная размерность неоднородностей 1-го структурного уровня; D_{S2} – фрактальная размерность неоднородностей 2-го структурного уровня; D_{M2} – фрактальная размерность кластеров 2-го структурного уровня.

В свою очередь, нанопорошки оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4), согласно данным таблицы 3.4, состоят из случайно ориентированных несферических (анизодиаметричных) неоднородностей фибриллярного типа [163, 164] с радиусом $R_c \approx 5$ и 6 нм, соответственно. Причем, если в случае оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) – это сильно

вытянутые, практически гладкие, неоднородности, то в твердом растворе $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4) данные неоднородности обладают развитой фрактальной поверхностью с размерностью $D_S = 2.30$. Следует отметить, что оценки характерных размеров неоднородностей (наночастиц) 1-го структурного уровня для всех синтезированных нанопорошков оксидов железа, полученные из анализа данных МУРПН, в целом коррелируют с оценками средних размеров кристаллитов ($D_{\text{окр}}$) полученными методом РФА (таблица 3.1).

Таблица 3.4 – Параметры надатомной структуры для нанопорошков оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4), полученные из анализа ядерной компоненты сечения $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ МУРПН

Параметры	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1)	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4)
$G, \text{см}^2\text{Г}^{-1}$	27 ± 3	4.9 ± 0.2
s	0.95 ± 0.03	1.15 ± 0.03
$R_c = 2 \cdot R_g, \text{нм}$	4.7 ± 0.5	5.9 ± 0.7
$B \cdot 10^4, \text{см}^2\text{Г}^{-1}\text{нм}^{-n1}$	2.2 ± 0.2	7.0 ± 0.4
n	4.05 ± 0.05	3.70 ± 0.03
$D_{S1} = 6 - n$	2.05 ± 0.05	2.30 ± 0.06

B – степенной префактор; R_c – характерный размер неоднородностей; D_{S1} – фрактальная размерность поверхностно-фрактальных неоднородностей 1-го структурного уровня.

Совместный анализ данных МУРН (Табл. 3.5) и СЭМ (Рис. 3.4) показал, что природный и коммерческий порошки Fe_3O_4 состоят из крупномасштабных (более 100 нм) неоднородностей. В случае природного Fe_3O_4 данные неоднородности обладали развитой фрактальной поверхностью с размерностью $D_S = 2.46$, то время как рассеивающие неоднородности коммерческого Fe_3O_4 обладали диффузной поверхностью (закон рассеяния с $n > 4$). n – показатель степени, характеризующий закон изменения ядерной плотности ρ в поверхностном слое неоднородностей. В данном случае $n = 4 + 2\beta$, где $0 \leq \beta \leq 1$. В случае, если неоднородности обладают гладкой поверхностью, ядерная плотность ρ будет зависеть лишь от расстояний от точки на поверхности. Тогда ядерная плотность $\rho(x)$ может быть представлена в виде:

$$\begin{aligned} \rho(x) &= 0 & x < 0 \\ \rho(x) &= \rho_0(x/\alpha)^\beta & 0 \leq x \leq \alpha \\ \rho(x) &= \rho_0 & x \leq \alpha \end{aligned} \quad (3.8)$$

где α – ширина переходного («диффузного») слоя, в котором ядерная плотность ρ возрастает

соответственно от 0 до ρ_0 .

Таблица 3.5 – Параметры надатомной структуры для природного и коммерческого порошков Fe_3O_4 , полученные из анализа ядерной компоненты сечения $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ МУРПН

Параметры	Магнетит	
	коммерческий	природный
R_c , нм	> 45	
$B \cdot 10^5$, $\text{см}^2 \Gamma^{-1} \text{нм}^{-n1}$	0.4 ± 0.02	2.0 ± 0.3
n	4.47 ± 0.02	3.54 ± 0.03
$D_S = 6 - n$	-	2.46 ± 0.06

B – степенной префактор; R_c – характерный размер неоднородностей; D_S – фрактальная размерность поверхностно-фрактальных неоднородностей.

3.1.4.1 Магнитное сечение $d\Sigma_M(q)/d\Omega$ МУРПН ($H=1\text{T}$)

Для суперпарамагнитных наночастиц при насыщении намагниченности магнитное рассеяние становится полностью анизотропным, в то время как ядерное рассеяние сохраняет изотропию. Как видно из рисунка 3.8, сечение магнитного рассеяния $d\Sigma_M(q)/d\Omega$, выделенное из общего МУРПН в направлении $\alpha = \pi/2$, перпендикулярном приложенному магнитному полю $H = 1\text{T}$, для всех исследованных образцов нанопорошков оксидов железа, за исключением природного и коммерческого Fe_3O_4 , мало (не более 10%) по сравнению с ядерным рассеянием $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ и статистически разрешимо лишь в области малых $q < 0.15 \text{ нм}^{-1}$, что соответствует рассеянию на крупномасштабных магнитных флуктуациях, появление которых обусловлено достижением намагниченности насыщения материала.

В случае природного и коммерческого образцов Fe_3O_4 , магнитное рассеяние наблюдается практически во всем исследуемом диапазоне q и удовлетворительно описывается зависимостью $\sim q^{-4}$, которая характерна для рассеяния на крупномасштабных магнитных флуктуациях. Факт того, что не наблюдается отклонения от степенной зависимости в области малых q свидетельствует о том, что характерный масштаб R_M флуктуаций магнитной плотности превышает максимальный размер неоднородностей R_{max} , регистрируемый в эксперименте с данным разрешением прибора, то есть $R_M > 45 \text{ нм}$.

В связи с этим, количественный анализ наблюдаемого магнитного рассеяния $d\Sigma_M(q)/d\Omega$ для синтезированных образцов нанопорошков оксидов железа практически невозможен. В тоже время, данная проблема может быть решена путем анализа интерференционного вклада

$d\Sigma_{MN}(q)/d\Omega$ в общем МУРПН, который определяется произведением магнитной и ядерной амплитуд рассеяния, т.е. первой, а не второй, как в случае измерения интенсивности, степенью амплитуды магнитного рассеяния, что определяет более высокую чувствительность метода.

3.1.4.2 Магнитно-ядерное сечение $d\Sigma_{MN}(q)/d\Omega$ МУРПН ($H = 1$ Т)

Анализ вклада магнитно-ядерного интерференционного рассеяния в общем МУРПН в направлении $\alpha = \pi/2$, перпендикулярном приложенному магнитному полю $H=1$ Т, и представленный на рисунке 3.8, показал, что для оксидов железа: магнетита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) (рисунок 3.8, б) и твердых растворов: маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) (рисунок 3.8, б) и твердых растворов $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4) (рисунок 3.8, а) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2) (рисунок 3.8, в), поведение кривых $d\Sigma_{MN}(q)/d\Omega$ МУРПН удовлетворительно описывается квадрированным лоренцианом:

$$\frac{d\Sigma_{MN}(q)}{d\Omega}(q) = \frac{A_1}{(q^2 + \kappa^2)^2} \quad (3.9)$$

где A_1 – свободный параметр, а $\kappa = 1/R_{MN}$ – имеет смысл обратного корреляционного радиуса магнитно-ядерной контрастирующей и, соответственно, рассеивающей области. В координатном представлении данное выражение соответствует рассеянию на экспоненциально спадающем с расстоянием r корреляторе спинов $\langle S_i S_j \rangle$ вида:

$$\langle S_i S_j \rangle \propto \exp\left(-\frac{r}{R_{MN}}\right) \quad (3.10)$$

В случае нанопорошка, модифицированного олеиновой кислотой $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4@$ Oleic Acid (№ 1.3) (рисунок 3.1.8, д), наблюдаемое магнитно-ядерное интерференционное рассеяние описывается уже суммой двух слагаемых:

$$\frac{d\Sigma_{MN}(q)}{d\Omega}(q) = \frac{A_2}{q^4} + \frac{A_1}{(q^2 + \kappa^2)^2}, \quad (3.11)$$

где первый член $\sim q^{-4}$ отвечает рассеянию на крупномасштабных флуктуациях спиновой плотности.

Окончательные результаты получали путем сворачивания вышеуказанных выражений с функцией разрешения установки и обработыванием их методом наименьших квадратов. Полученные результаты представлены в таблице 3.6.

Как видно из таблицы 3.6, характерные размеры R_{MN} магнитно-ядерных корреляций, полученные из анализа МУРПН, меньше, чем характерные размеры R_c ядерных неоднородностей, представленных в таблицах 3.3, 3.4 и 3.5, однако в данном случае характерный размер R_{MN} соответствует среднему размеру магнитно-ядерных корреляций, а не его верхней границе, как в случае характерного размера R_c ядерных корреляций в

выражениях, использованных при анализе $d\Sigma_N(q)/d\Omega$.

Таблица 3.6 – Корреляционные радиусы магнитно-ядерного интерференционного рассеяния нанопорошков оксидов железа, полученные из анализа магнитно-ядерной интерференционной компоненты сечения $d\Sigma_N(q)/d\Omega$ МУРПН

Порошки оксидов железа	R_{MN} , нм
γ -Fe ₂ O ₃ (№ 1.1)	4.7 ± 0.5
γ -Fe ₂ O ₃ -Fe ₃ O ₄ (№ 1.2)	8.2 ± 0.7
γ -Fe ₂ O ₃ -Fe ₃ O ₄ @OleicAcid (№ 1.3)	4.7 ± 0.5
Fe ₃ O ₄ - γ -Fe ₂ O ₃ (№ 1.4)	4.1 ± 0.4
Fe ₃ O ₄ (природный)	> 45
Fe ₃ O ₄ (коммерческий)	> 45

R_{MN} – характерный размер магнитно-ядерный корреляций.

3.1.4.3 Магнитное сечение $d\Sigma_M(q)/d\Omega$ МУРН ($H \approx 0$ Т)

Исходя из предположения о том, что ядерное рассеяние изотропно и не зависит от приложенного магнитного поля, был получен, согласно (2.7), магнитный вклад $\langle F_M^2(q) \rangle_{H \approx 0}$ в интенсивность МУРН в случае «нулевого» поля ($H \approx 0$). Соответствующие сечения $d\Sigma_M(q)/d\Omega$ магнитного рассеяния для всех синтезированных нанопорошков оксидов железа представлены на рисунке 3.9.

Как видно из рисунка 3.9, статистически разрешимое магнитное рассеяние $d\Sigma_M(q)/d\Omega$ наблюдается для всех синтезированных нанопорошков оксидов железа.

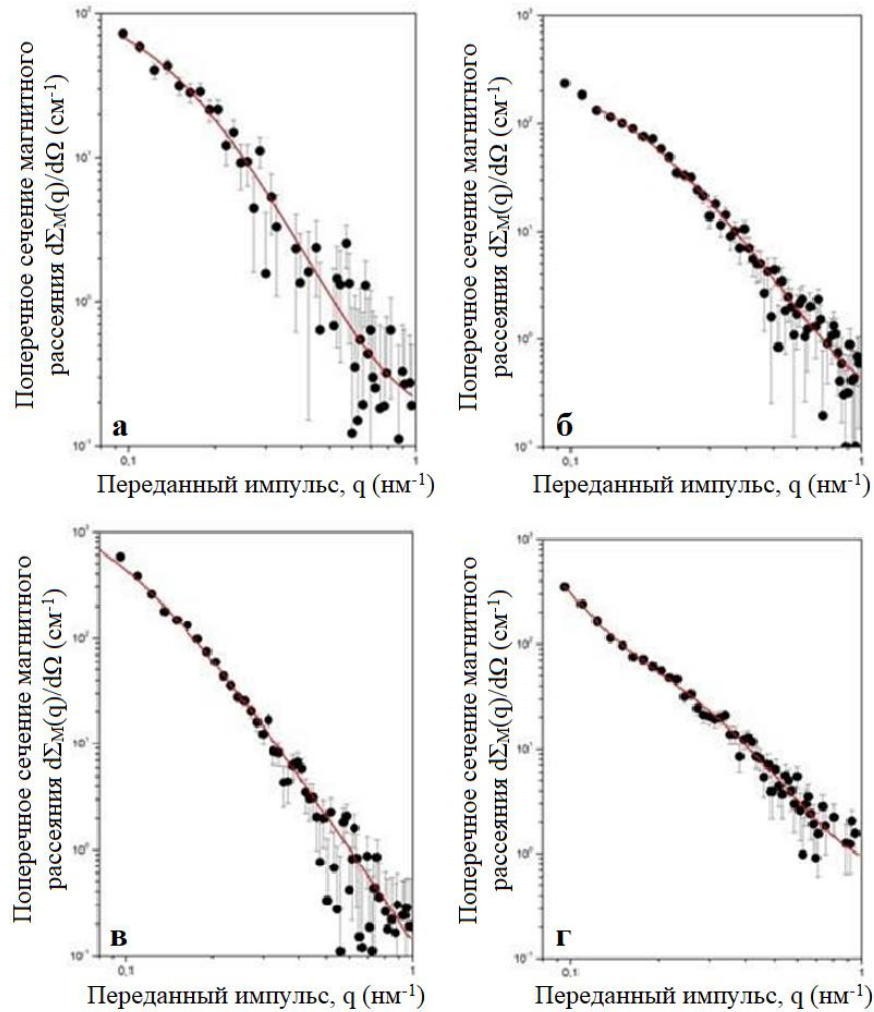


Рисунок 3.9 – Зависимости сечений магнитного $d\Sigma_M(q)/d\Omega$ МУРПН в «нулевом» поле ($H = 0$) для оксидов железа: а – $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4); б – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1); в – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ № (1.2); г – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3) - от переданного импульса q . Сплошные линии проведены в результате подгонки экспериментальных данных

Для оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) (рисунок 3.9, б) и твердых растворов $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4) (рисунок 3.9, а) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2) (рисунок 3.9, в) поведение кривых $d\Sigma_M(q)/d\Omega$ МУРПН, как и в случае анализа магнитно-ядерной интерференции для данных образцов (рисунок 3.8, а, б, в), удовлетворительно описывается квадрированным лоренцианом.

В случае нанопорошка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3), модифицированного олеиновой кислотой, использовалось выражение, учитывающее наличие в рассеивающей системе крупномасштабных флуктуаций спиновой плотности.

Окончательные результаты получали путем сворачивания вышеуказанных выражений с функцией разрешения установки и обрабатывали их методом наименьших квадратов. Полученные результаты представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Корреляционные радиусы R_M магнитного рассеяния нанопорошков оксидов железа, полученные из анализа сечения $d\Sigma_M(q)/d\Omega$ МУРН в «нулевом» поле ($H \approx 0$ Т)

Порошки оксидов железа	R_M , нм
Fe_3O_4 - γ - Fe_2O_3 (№ 1.4)	6.5 ± 0.7
γ - Fe_2O_3 (№ 1.1)	6.0 ± 0.7
γ - Fe_2O_3 - Fe_3O_4 (№ 1.2)	11.2 ± 1.2
γ - Fe_2O_3 - Fe_3O_4 @OleicAcid (№ 1.3)	4.7 ± 0.5

R_M – характерный размер магнитных флуктуаций.

Следует отметить, что оценки характерных размеров неоднородностей (частиц) 1-го структурного уровня для всех исследуемых нанопорошков оксидов железа, вычисленные из анализа данных МУРН, коррелируют с оценками средних размеров кристаллитов ($D_{окр}$), полученные методом РФА (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Сопоставление размеров частиц исследуемых нанопорошков оксидов железа, полученных из анализа данных взаимодополняющих методов исследования (РФА и МУРН)

Порошки оксидов железа	$D_{окр}$, нм	R_M , нм	R_{MN} , нм	R_C , нм
γ - Fe_2O_3 (№ 1.1)	13,8	6.0 ± 0.7	4.7 ± 0.5	4.7 ± 0.5
γ - Fe_2O_3 - Fe_3O_4 (№ 1.2)	18,6	11.2 ± 1.2	8.2 ± 0.7	6.8 ± 1.3
γ - Fe_2O_3 - Fe_3O_4 @OleicAcid (№ 1.3)	11,5	4.7 ± 0.5	4.7 ± 0.5	5.7 ± 0.4
Fe_3O_4 - γ - Fe_2O_3 (№ 1.4)	13,4	6.5 ± 0.7	4.1 ± 0.4	5.9 ± 0.7
Fe_3O_4 (природный)	61,4	-	> 45	> 45
Fe_3O_4 (коммерческий)	63,2	-	> 45	> 45

$D_{окр}$ – размер областей когерентного рассеяния; R_M – характерный размер магнитных флуктуаций; R_{MN} – характерный размер магнитно-ядерный корреляций; R_C – характерный размер неоднородностей.

3.1.5 Магнитные свойства порошков оксидов железа

Для изучения магнитных свойств исследуемых оксидов железа был привлечен метод нутации. С его помощью была измерена остаточная намагниченность образцов. Результаты исследования приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Остаточная намагниченность порошков оксидов железа в сравнении с размерами частиц, полученных из анализа данных взаимодополняющих методов исследования (РФА и МУРПН)

Порошки оксидов железа	$M_{\text{ост}}$, А/м	$\rho_{\text{нас}}$, г/см ³	$M_{\text{уд.ост}}$, А·м ² /кг	$D_{\text{ОКР}}$, нм	R_M , нм	R_{MN} , нм	R_C , нм
Fe ₃ O ₄ - γ -Fe ₂ O ₃ (№ 1.4)	334,6	1,20	0,28	13,4	6,5	4,1	5.9
γ -Fe ₂ O ₃ (№ 1.1)	486,0	1,03	0,47	13,8	6.0	4.7	4.7
γ -Fe ₂ O ₃ -Fe ₃ O ₄ (№ 1.2)	1095,3	1,03	1,06	18,6	11.2	8.2	6.8
γ -Fe ₂ O ₃ - Fe ₃ O ₄ @OleicAcid (№ 1.3)	250,0	0,97	0,26	11,5	4.7	4.7	5.7
Fe ₃ O ₄ (коммерческий)	2856,0	0,95	3,01	63,2		> 45	> 45

$M_{\text{ост}}$ – остаточная намагниченность; $M_{\text{уд.ост}}$ – удельная остаточная намагниченность; $\rho_{\text{нас}}$ – насыпная плотность; $D_{\text{ОКР}}$ – размеров областей когерентного рассеяния; R_M – характерный размер магнитных флуктуаций; R_{MN} – характерный размер магнитно-ядерный корреляций; R_C – характерный размер неоднородностей.

Из таблицы 3.9 видно, что наибольшую остаточную намагниченность среди всех исследуемых образцов имеет коммерческий магнетит. В ряду синтезированных порошков оксидов железа наибольшим значением остаточной намагниченности отличается твердый раствор γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄ (№ 1.2), состоящий из частиц более крупных размеров по сравнению с другими образцами. В целом остаточная намагниченность более мелких по размеру синтезированных нанопорошков меньше, чем более крупного, хорошо окристаллизованного, с четкими границами зерен, менее пористого, с менее развитой поверхностью коммерческого порошка. Стоит отметить, что значение остаточной намагниченности коррелирует с размером частиц порошков, т.е. чем больше размер частиц в порошке, тем выше его остаточная намагниченность. Кроме этого, снижение остаточной намагниченности для образца γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄@OleicAcid (№ 1.3) могло быть вызвано не только маленьким размером его частиц, но и модификацией поверхности наночастиц олеиновой кислотой, что подтверждается литературными данными [40].

3.1.6 Заключение к разделу 3.1

Таким образом, условия синтеза в большей степени оказали влияние на фазовый состав, размер частиц и надатомную структуру нанопорошков и магнитные свойства оксидов железа. Барботирование агроном при повышенной температуре (60°C) привело к получению нанопорошков оксидов железа с фазовым составом из середины магнетит-маггемитового ряда, образующих двухуровневую иерархическую структуру, состоящую из частиц пластинчатой формы, которые агрегируют с образованием массово-фрактальных кластеров размером более 45 нм. При этом без добавления олеиновой кислоты порошок отличался наименьшей площадью удельной поверхности, наибольшим значением остаточной намагниченности и состоял из наибольших по размеру частиц с гладкой поверхностью. Добавление олеиновой кислоты способствовало получению наименьших по размеру частиц, обладающих развитой фрактальной поверхностью. При этом данный образец отличается наименьшим значением остаточной намагниченности.

Применение ультразвукового воздействия в процессе синтеза и длительного созревания осадка в маточном растворе практически одинаково повлияло на размер и форму частиц синтезируемых порошков, их текстурные характеристики и надмолекулярную структуру. Данные приемы привели к получению нанопорошков, состоящих из случайно ориентированных анизодиаметрических неоднородностей фибриллярного типа. Причем, в случае оксида железа, полученного при ультразвуковом воздействии – это сильно вытянутые, практически гладкие неоднородности, а при длительном выдерживании в маточном растворе – данные неоднородности обладают развитой фрактальной поверхностью. Однако вышеописанные приемы по-разному сказались на фазовом составе полученных нанопорошков. Так, прием ультразвукового воздействия в процессе синтеза способствовал окислению свежеполученных наночастиц магнетита и практически полный их переход в маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [163, 164]. В то время как длительное выдерживание осадка в маточном растворе привело к получению наночастиц оксидов железа, обладающих фазовым составом, наиболее близким к магнетиту [163, 164].

Стоит отметить, что использование взаимодополняющих методов исследования позволило проследить корреляции между характерными размерами неоднородностей, полученных из анализа данных малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов, с оценками средних размеров кристаллитов, полученные методом РФА.

Кроме этого, было выявлено, что остаточная намагниченность нанопорошков оксидов железа зависит от размеров частиц и, следовательно, увеличивается с ростом размеров частиц.

3.2 Влияние приемов извлечения нанопорошков оксидов железа из маточного раствора на их морфологию, текстурные характеристики, надатомную структуру и магнитные свойства

3.2.1 Исследование фазового состава нанопорошков оксидов железа

Синтез нанопорошков оксидов железа данной серии, также как и в разделе 3.1, проводили методом химического осаждения из водных растворов хлоридов железа. В качестве осадителя использовали водный раствор аммиака. Исходя из данных о фазовом составе, структуре, морфологии и текстурных характеристиках нанопорошков оксидов железа, полученных при различных условиях синтеза, описанных в разделе 3.1, в данном исследовании был выбран только один прием интенсификации процесса осаждения, такой как барботирование аргоном при нагреве до 60°C. При этом в процессе синтеза варьировали следующие параметры: длительность процесса осаждения (от 1 до 30 минут) и способ извлечения осадка из маточного раствора (декантация, вакуумная фильтрация). Кроме этого проведен анализ влияния модифицирования осадка олеиновой кислотой на его физико-химические свойства. Подробно условия синтеза нанопорошков данной серии описаны в разделе 2.2.1.

На рисунке 3.10 представлены рентгенограммы синтезированных нанопорошков оксидов железа.

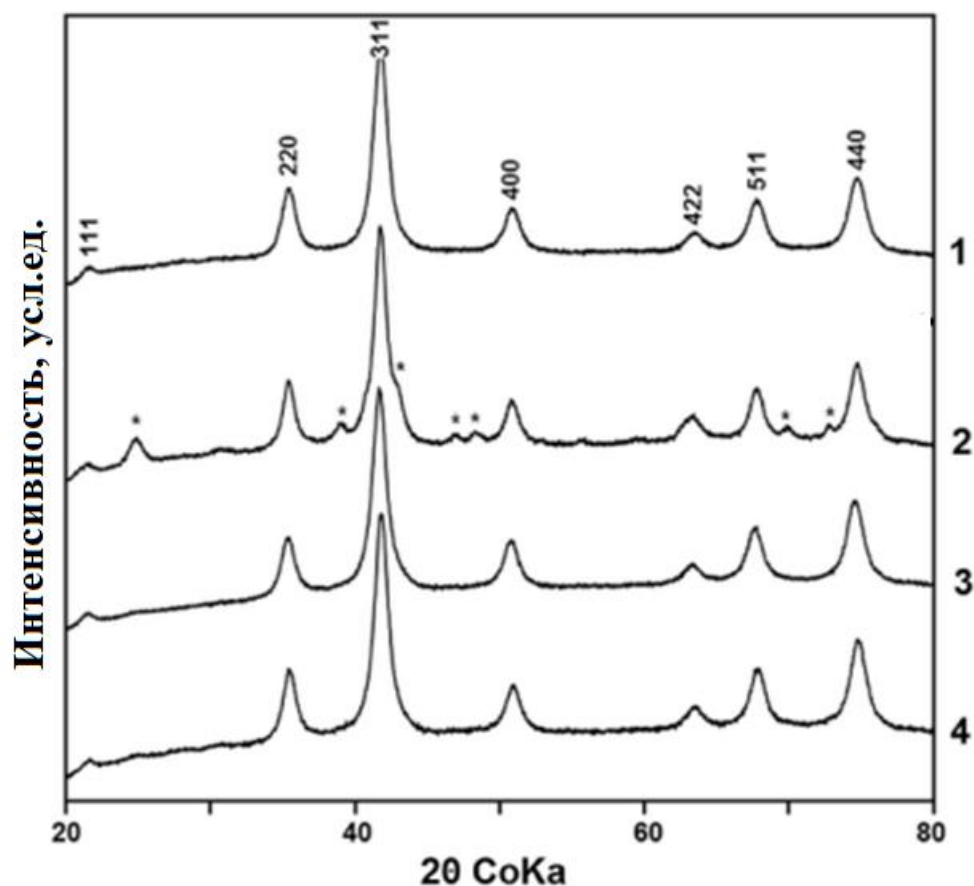


Рисунок 3.10 – Дифрактограммы синтезированных нанопорошков оксидов железа, полученных при различной длительности процесса осаждения и при различных вариантах извлечения осадка из маточного раствора: 1 – образец № 2.1 (1 минута, олеиновая кислота, декантация); 2 – образец № 2.2 (30 минут, декантация); 3 – образец № 2.3 (10 минут, вакуумная фильтрация); 4 – образец № 2.4 (10 минут, роторный испаритель)

Для синтезированных нанопорошков № 2.1, № 2.3, № 2.4 рентгенограммы (рисунок 3.10) имеют вид, типичный для нанопорошков магнетита. Все дифрактограммы идентичны и обладают широкими рефлексами, что говорит о том, что полученные порошки являются наноразмерными. Размеры областей когерентного рассеяния ($D_{\text{ОКР}}$), рассчитанные по формуле Шеррера, для них варьируются от 8 до 12 нм. Как видно из рисунка 3.10, на рентгенограмме нанопорошка № 2.2, полученного в результате длительного процесса осаждения, имеются дополнительные пики, которые соответствуют другому оксиду железа, гетиту (FeOOH). Предположительной причиной образования дополнительной фазы является окисление, вызванное длительным процессом синтеза (~30 минут).

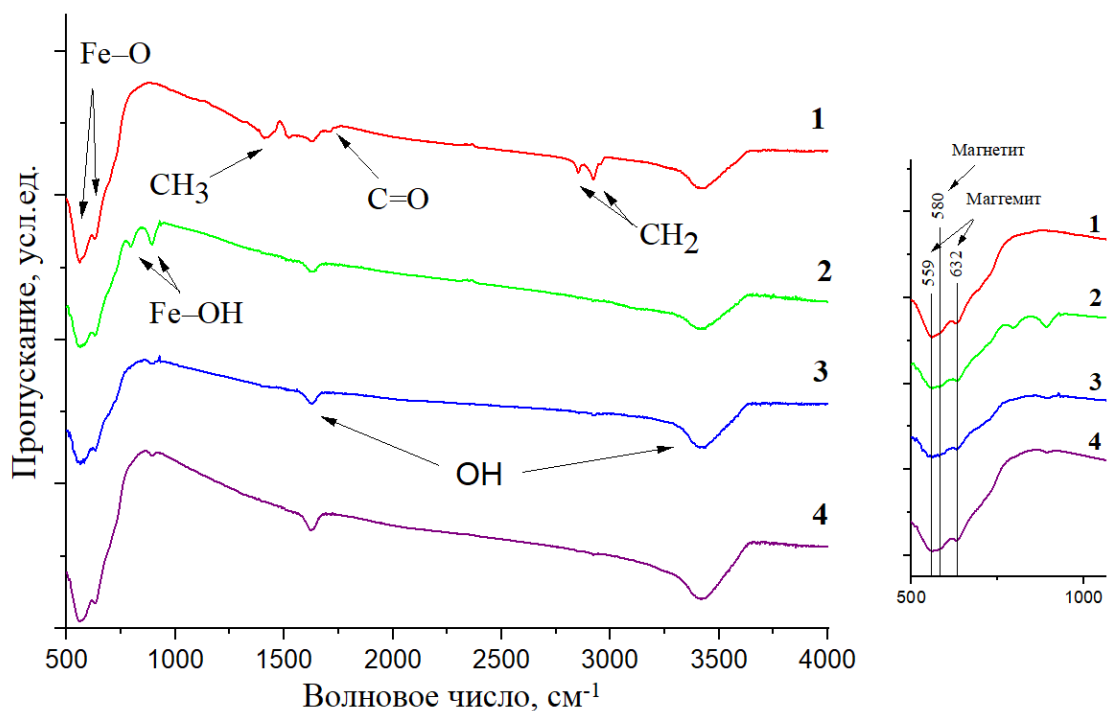


Рисунок 3.11 – ИК-спектры нанопорошков оксидов железа, полученных при различной длительности процесса осаждения и при различных вариантах извлечения осадка из маточного раствора: 1 – образец № 2.1 (1 минута, олеиновая кислота, декантация); 2 – образец № 2.2 (30 минут, декантация); 2.3 – образец № 3 (10 минут, вакуумная фильтрация); 2.4 – образец № 4 (10 минут, роторный испаритель). На врезке (справа) обозначены полосы, соответствующие магнетиту и маггемиту

ИК-спектроскопия подтвердила результаты рентгенофазового анализа, показав наличие полос Fe–O во всех спектрах и полос, соответствующих Fe–OH (т.е. гетиту) в одном из них (рисунок 3.11).

Полосы при 559 и 632 см^{-1} соответствуют маггемиту, в то время как полоса 580 см^{-1} соответствует магнетиту [13, 168–172]. Учитывая результаты рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии, можно утверждать, что полученные нанопорошки обладают фазовым составом твердых растворов магнетит-маггемитового ряда. Это хорошо коррелирует как с нашими, так и с литературными данными [142, 157, 176]. По-видимому, получение именно твердых растворов, а не чистой фазы магнетита, вызвано частичным окислением осадков в процессе водного химического синтеза на воздухе.

Спектр образца № 2.2, полученного в процессе длительном осаждения (~30 минут) содержит полосы (дублет в диапазоне $800\text{--}900$ см^{-1}), соответствующие деформационным колебаниям связи Fe–OH, что подтверждает наличие примеси гетита в данном нанопорошке.

ИК-спектроскопия порошка № 2.1 (рисунок 3.11) показала, что спектр нанопорошка, полученного с применением олеиновой кислоты, имеет характерные полосы поглощения, присущие данной кислоте, формула которой представлена на рисунке 3.1.12. А именно, полосы поглощения при 2927 и 2852 см^{-1} соответствуют колебаниям группы CH_2 (асимметричные и симметричные колебания, соответственно), полоса при 1706 см^{-1} соответствует колебаниям $\text{C}=\text{O}$, а полоса при 1409 см^{-1} соответствует колебаниям группы CH_3 .

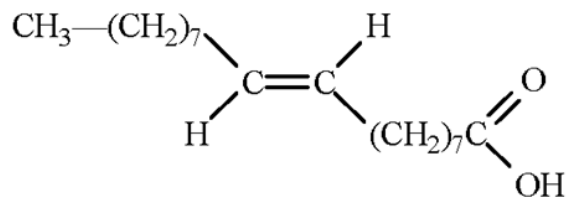


Рисунок 3.12 – Формула олеиновой кислоты

Таким образом, можно утверждать, что поверхность нанопорошка оксида железа № 2.1 покрыта оболочкой олеиновой кислоты.

3.2.2 Исследование морфологии нанопорошков оксидов железа

Результаты сканирующей электронной микроскопии (рис. 3.13) показали, что полученные порошки являются сильно агрегированными и состоят их частиц размером менее 10 нм. Видно, что добавление олеиновой кислоты (рис. 3.13, 1) способствуют уменьшению их агрегацию.

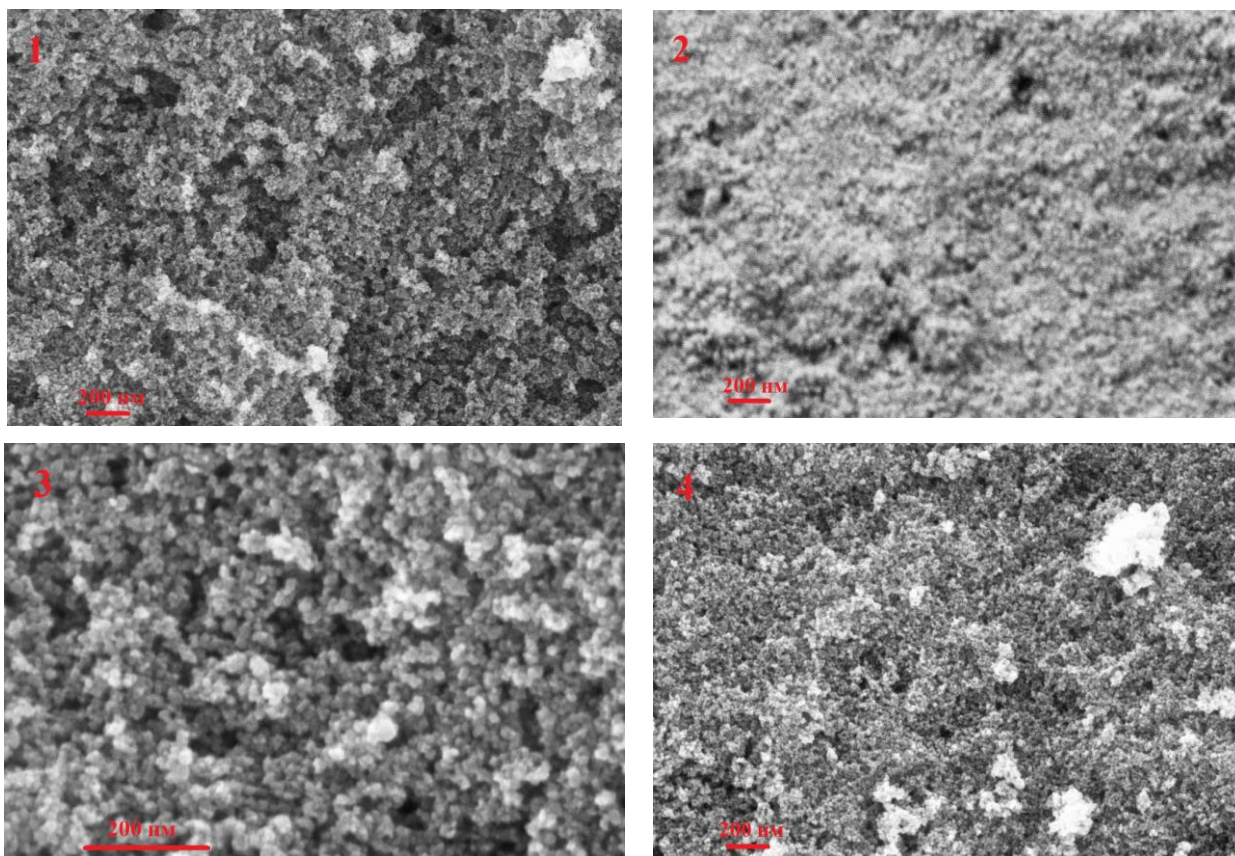


Рисунок 3.13 – Микрофотографии нанопорошков оксидов железа, полученных при различной длительности процесса осаждения и при различных вариантах извлечения осадка из маточного раствора: 1 – образец № 1 (1 минута, олеиновая кислота, декантация); 2 – образец № 2.2 (30 минут, декантация); 3 – образец № 2.3 (10 минут, вакуумная фильтрация); 4 – образец № 2.4 (10 минут, роторный испаритель)

В связи с тем, что результаты сканирующей электронной микроскопии не дают исчерпывающей информации о размере и форме частиц в полученных нанопорошках, для их анализа был привлечен метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Изображения, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, показаны на рисунке 3.14. Видно, что синтезированные частицы разделяются на два типа: пластинчатые и близкие к сферическим. В ряде случаев наблюдаются нанотрубки. Особенно это характерно для пластинчатых частиц. Эти нанотрубки предположительно образуются в результате начальной агрегации первичных наночастиц. Фильтрация вызывает образование частиц с морфологией близкой к сферической, в то время как роторное испарение или добавление олеиновой кислоты, по-видимому, вызывают образование пластинчатых частиц.

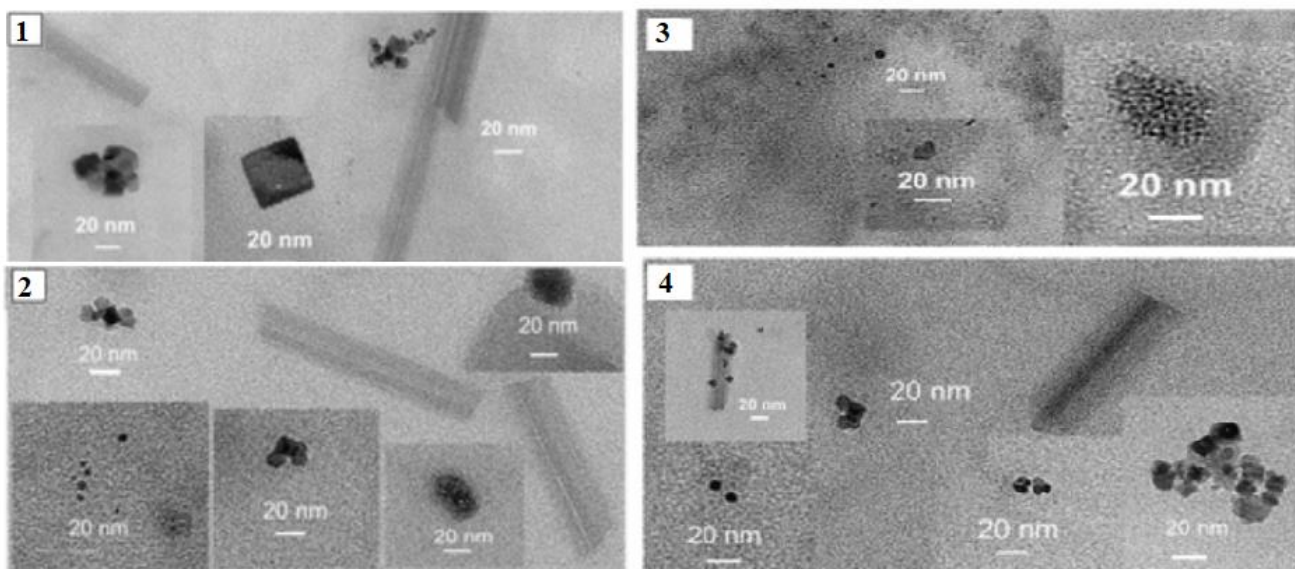


Рисунок 3.14 – ПЭМ-изображения нанопорошков оксидов железа, полученных при различной длительности процесса осаждения и при различных вариантах извлечения осадка из маточного раствора: 1 – образец № 1 (1 минута, олеиновая кислота, декантация); 2 – образец № 2 (30 минут, декантация); 3 – образец № 3 (10 минут, вакуумная фильтрация); 4 – образец № 4 (10 минут, роторный испаритель).

3.2.3 Текстурные характеристики нанопорошков оксидов железа

Текстура и пористость полученных нанопорошков оксидов железа была методом низкотемпературной адсорбции азота. Полученные результаты представлены на рисунке 3.15 и в таблице 3.9.

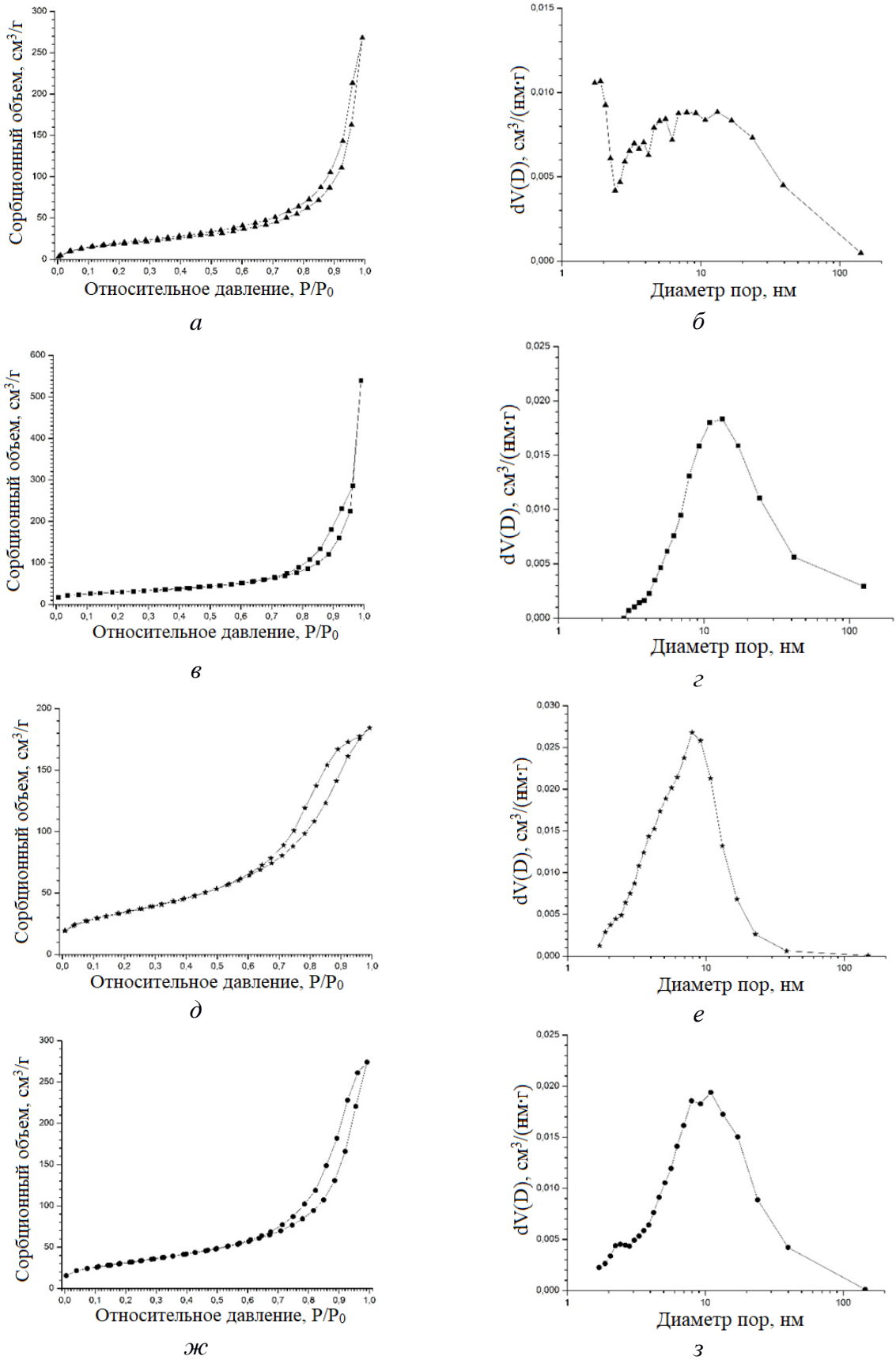


Рисунок 3.15 – Изотермы адсорбции-десорбции (а, в, д, ж) и распределения пор по размерам $dV(D)$ (б, г, е, з) для нанопорошков оксидов железа: (а, б) – образец № 2.1; (в, г) – образец № 2.2; (д, е) – образец № 2.3; (ж, з) – образец № 2.4, соответственно

На рисунке 3.15 (а, в, д, ж) представлены полные изотермы адсорбции-десорбции, исследуемых нанопорошков магнитных оксидов железа. Данные изотермы соответствуют II типу по классификации ИЮПАК, который характерен для непористых и макропористых материалов. Однако наблюдаемая для всех нанопорошков форма петли гистерезиса позволяет отнести их к IV типу, который относится к капиллярной конденсацией в мезопорах. Скорее всего, полученные изотермы имеют комбинированный тип, что указывает на наличие в исследуемых нанопорошках как мезо-, так и макропор с широким диапазоном размеров. Более того, как величина, так и тип гистерезиса явно зависят от условий синтеза нанопорошков. В случае нанопорошков № 2.1, № 2.2 и № 2.4 (рисунок 3.15, а, в, ж) форма петель капиллярно-конденсационного гистерезиса соответствует типу H3 по классификации ИЮПАК [175]. Данный тип гистерезиса обычно присущ материалам, содержащим щелевидные поры и состоящим из пластинчатых частиц. В то же время форма петли гистерезиса, наблюдаемая для образца № 2.3 (осадок которого был извлечен из раствора методом фильтрации) (рисунок 3.15, д) близок к типу H2, который характерен для цилиндрических пор с узкими горловинами. Петли гистерезиса замыкаются при относительном давлении P/P_0 , значительно превышающем 0,3 для образцов № 2.2, № 2.3, № 2.4, что указывает на отсутствие микропор в этих образцах. Для образца № 2.1 изотермы адсорбции и десорбции совпадают, начиная с $P/P_0 \approx 0,3$, что четко указывает на наличие в нем микропор (рисунок 3.15, а). Это подтверждается типом распределения пор по размерам $dV(D)$, рассчитанным для ветви десорбции в соответствии с алгоритмом ВЈН и представленным на рисунок 3.15, б. Явно видно, что образцы № 2.2, № 2.3, № 2.4 (рисунок 3.15, г, е, з) характеризуются логнормальным распределением мезопор по размерам с максимумами $\approx 13, 8$ и 11 нм, соответственно. Образец № 2.1 характеризуется бимодальным распределением пор по размерам с максимумами в области как микро-, так и мезопор (рисунок 3.15, б). Текстуальные характеристики полученных нанопорошков оксидов железа представлены в таблице 3.10.

Исходя из данных низкотемпературной адсорбции азота (см. таблицу 3.10), нанопорошок оксида железа № 2.2, полученный в результате длительного процесса синтеза, извлеченный из раствора методом декантации и высушенный в сушильном шкафу, имеет удельную площадь поверхности $S_{\text{ВЕТ}} = 106$ м²/г. Вакуумная фильтрация через двойной фторопластовый фильтр и сушка в сушильном шкафу позволили получить образец оксида железа № 2.3 с $S_{\text{ВЕТ}} = 125$ м²/г. Использование роторного испарителя, включающего в себя стадию отделения осадка от маточного с одновременным его высушиванием, в процессе получения образца № 2.4 не привело к значительному различию в значении удельной площади поверхности по сравнению с обычной сушкой в сушильном шкафу ($S_{\text{ВЕТ}} = 114$ м²/г для образца № 2.4).

Таблица 3.10 – Текстульные параметры нанопорошков оксидов железа, определенные из анализа полных изотерм адсорбции-десорбции азота с использованием моделей ВЕТ и ВЖ

Нанопорошки оксидов железа	№ 2.1	№ 2.2	№ 2.3	№ 2.4
$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	75±11	106±2	125±3	114±3
$d_{p1}, \text{ нм ВЖ (des)}$	1,9	13,4	7,9	11
$d_{p2}, \text{ нм ВЖ (des)}$	7,9			
$V_{P/P0 \approx 0,995}, \text{ см}^3/\text{г}$	0,43	0,83	0,29	0,43

$S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная площадь поверхности; $V_{P/P0 \rightarrow 0,99}$ – удельный объем пор; d_{p1} , d_{p2} – средний диаметр пор.

Таким образом, способ извлечения осадка из маточного раствора вносит наибольший вклад в различие между площадями удельных поверхностей полученных нанопорошков оксидов железа. Так, вакуумная фильтрация через двойной фторопластовый фильтр в качестве метода разделения приводит к образованию нанопорошков с наиболее развитой удельной поверхностью ($S_{\text{ВЕТ}} = 125 \text{ м}^2/\text{г}$). Кроме способа извлечения осадка из маточного раствора, на значение площади удельной поверхности в значительной степени повлияло использование олеиновой кислоты в процессе синтеза. Добавлением олеиновой кислоты привело к получению нанопорошка оксида железа № 2.1 со значительно меньшим значением удельной площади поверхности ($S_{\text{ВЕТ}} = 75 \text{ м}^2/\text{г}$) (см. таблицу 3.10).

3.2.4 Надатомная структура нанопорошков оксидов железа

Надатомная структура нанопорошков оксидов железа была исследована методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Кривые интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния ($I_s(q)$) для полученных нанопорошков оксидов железа представлены в двойном логарифмическом масштабе на рис. 3.16 (а, б).

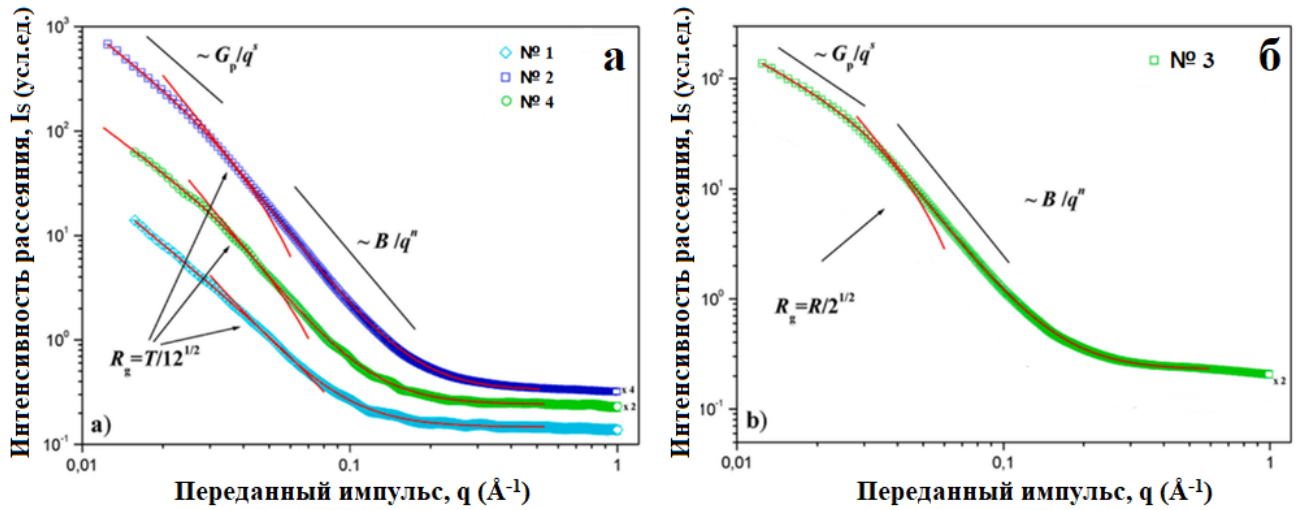


Рисунок 3.16 – Зависимости интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния $I_S(q)$ для нанопорошков оксидов железа: а) №1, №2, №4 - образцы № 2.1, № 2.2 и № 2.4, соответственно; б) №3 – образец № 2.3. Сплошные линии получены в результате описания экспериментальных данных по формулам (3.13)

Наблюдаемая для всех нанопорошков картина малоуглового рассеяния характерна для систем с неупорядоченной структурой, состоящих из случайно ориентированных анизодиаметрических (несферических) объектов, таких как сильно вытянутые или сплюснутые частицы (фибриллы и ламели, соответственно). Для описания рассеяние в области Гинье, где рассеяние определяется характерным размером R_c и формой рассеивающих неоднородностей, независимо от их локальной структуры, необходимо использовать обобщенное выражение [174]:

$$I_S(q) = \frac{G}{q^s} \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3-s}\right), \quad (3.12)$$

где амплитуда G прямо пропорциональна произведению числа неоднородностей в рассеивающем объеме и средней плотности ρ амплитуд рассеяния на них [175]. Параметр s , как уже упоминалось в разделе 3.1.4 определяется формой рассеивающих неоднородностей. Значения показателя n , определенные по наклонам прямых участков экспериментальных зависимостей $I_S(q)$ (рисунок 3.1.16, а и б) варьируется от 3,15 до 3,38 для нанопорошков № 2.2, № 2.3 и № 2.4. Известно [175], что величина показателя $3 < n \leq 4$ означает, что для всех исследованных образцов имеет место рассеяние на фрактальной поверхности с размерностью $2 \leq D_s = 6 - n < 3$. В связи с этим, для последующего анализа рассеяния исследуемыми нанопорошками была использована модель двухфазной пористой структуры (твердая фаза – поры) с фрактальной границей раздела [178]. Для нанопорошка № 2.1 (рисунок 3.1.16, а) показатель n равен 2,92, что, как известно [178], соответствует рассеянию на объектах с массой

- фрактальной агрегации неоднородностей (кластеров) с фрактальной размерностью $D_m = n = 2,92$. В области больших значений $q \geq 2 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ интенсивность рассеяния $I_s(q)$ перестает зависеть от q и соответствует некогерентному рассеянию на неоднородностях с размерами, сопоставимыми с длиной волны используемого рентгеновского излучения. Таким образом, для анализа кривых МУРР, полученных путем измерения нанопорошков оксидов железа, была использована обобщенная эмпирическая модель Гинье-Порода [174]:

$$I_s(q) = \frac{G}{q^s} \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3-s}\right) \quad \text{при } q < q_c, \quad (3.13)$$

$$I_s(q) = \frac{B}{q^n} + I_{inc} \quad \text{при } q > q_c,$$

где $(3-s)$ – размерный коэффициент; R_g – радиус вращения несферических неоднородностей рассеяния, который связан с характеристическим радиусом R как: $R_g = R/2^{1/2}$ для фибрилл, и он связан с толщиной T как: $R_g = T/12^{1/2}$ для ламелей; G – предфактор Гинье [175]; B – степенной предфактор, зависящий от локальной структуры неоднородностей рассеяния [178]; I_{inc} – константа. Полученные результаты Экспериментальные зависимости $I_s(q)$ были обработаны с использованием метода наименьших квадратов во всем исследуемом диапазоне q . Полученные результаты представлены на рисунке 3.16 и в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Структурные параметры порошков оксидов железа, полученные на основе анализа данных МУРР

Нанопорошки оксидов железа	№ 2.1	№ 2.2	№ 2.3	№ 2.4
s	2.10 ± 0.05	1.92 ± 0.05	1.15 ± 0.04	1.81 ± 0.05
R , нм	-	-	4.3 ± 0.7	-
T , нм	2.5 ± 0.4	7.9 ± 0.7	-	6.6 ± 0.6
$D_M = n$	2.92 ± 0.02	-	-	-
$D_S = 6 - n$	-	2.79 ± 0.02	2.72 ± 0.02	2.85 ± 0.02

s – параметр, определяющийся формой рассеивающих неоднородностей; R – характеристический радиус неоднородностей; T – толщина неоднородностей; D_M и D_S – фрактальная размерность массовых и поверхностных фракталлов, соответственно.

Из полученных данных (таблица 3.11) видно, что способ извлечения осадка их маточного раствора оказывает влияние на форму и размер наночастиц получаемых порошков, а

также на тип их фрактальной структуры. Так, нанопорошки оксидов железа № 2.1 и № 2.2, осадки которых были извлечены из маточного раствора методами декантации и высушены в сушильном шкафу, а также нанопорошок № 2.4, осадок которого был высушен в роторном испарителе, состоят из пластинчатых частиц толщиной от 2,5 до ~ 8 нм. Однако в случае нанопорошка оксида железа № 2.3, осадок которого отделялся от маточного раствора методом фильтрации, частицы имеют стержнеобразную форму и длину порядка 4 нм. Данные о размере и форме наночастиц в порошках оксидов железа подтверждают результаты, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота и ПЭМ. При этом нанопорошок № 2.1, при синтезе которого использовалась олеиновая кислота, обладает массово-фрактальной агрегацией частиц, в то время как остальные синтезированных порошки имеют поверхностно-фрактальный тип агрегации частиц.

3.2.5 Дзета-потенциал и гидродинамический диаметр синтезированных наночастиц оксидов железа

Данные, полученные методами динамического и электрофоретического рассеяния света (таблица 3.12), показали, что образцы оксидов железа имеют близкие значения гидродинамических диаметров (180-300 нм), однако присутствие олеиновой кислоты определенно снижает склонность порошка к агломерации. Все полученные образцы имеют положительные значения ζ -потенциала, за исключением образца № 2.1, полученного с использованием олеиновой кислоты. Образцы № 2.1 и № 2.3 имеют высокие абсолютные значения ζ -потенциалов (~30 мВ), что является предпосылкой для хорошей устойчивости водных суспензий на их основе.

Таблица 3.12 – Гидродинамический диаметр и ζ -потенциал частиц оксидов железа в воде

Нанопорошки оксидов железа	№ 2.1	№ 2.2	№ 2.3	№ 2.4
D, нм	185±5	264,5±3,5	291±12	231±3
ζ , мВ	-30±4	15,6±4,5	29,3±3,3	16±3

D – гидродинамический диаметр.

3.2.6 Магнитные свойства нанопорошков оксида железа

Как было показано в предыдущих разделах, все синтезированные порошки оксидов железа являются наноразмерными. При этом, как видно из таблицы 3.13 они являются магнитомягкими материалами и имеют низкую остаточную намагниченность. Для образца № 2.1, полученного с использованием олеиновой кислоты, удельная остаточная намагниченность – $0,26 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$. Остальные образцы имеют более низкие значения остаточной намагниченности независимо от метода отделения осадка от маточного раствора. Стоит отметить, что присутствие дополнительной фазы (т.е. гетита) в образце № 2.2 не оказало никакого влияния на величину остаточной намагниченности. В то же время наблюдается тенденция к уменьшению остаточной намагниченности с увеличением удельной площади поверхности нанопорошков. Насыпная плотность ($\rho_{\text{нас}}$) всех образцов близка к $1 \text{ г}/\text{см}^3$ и, следовательно, существенно не влияет на удельную намагниченность ($M_{\text{уд.ост}}$).

Таблица 3.13 – Остаточная намагниченность нанопорошков оксидов железа

Нанопорошки оксидов железа	№ 2.1	№ 2.2	№ 2.3	№ 2.4
$M_{\text{ост}}, \text{ А}/\text{м}$	250,0	208,1	134,0	147,9
$\rho_{\text{нас}}, \text{ Г}/\text{см}^3$	0,97	0,94	0,94	0,92
$M_{\text{уд.ост}}, \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$	0,26	0,22	0,14	0,16

$M_{\text{ост}}$ – остаточная намагниченность; $\rho_{\text{нас}}$ – насыпная плотность; $M_{\text{уд.ост}}$ – удельная намагниченность.

3.2.7 Заключение к разделу 3.2

Результаты исследования показали, что наночастицы оксидов железа, полученные водным химическим синтезом с использованием барботирования аргоном при повышенной температуре, могут обладать различными свойствами в зависимости от способа отделения осадка от маточного раствора и добавления ПАВ, на примере олеиновой кислоты.

Барботаж реакционной среды инертным газом (аргоном) препятствует окислению магнетита и переходу его в маггемит. Однако было обнаружено, что барботаж не способен полностью предотвратить окисление, что согласуется с литературными данными [176]. Таким образом, во всех вариантах синтеза были получены твердые растворы магнет-маггемитового ряда. Более того, длительное проведение процесса осаждения (~30 мин) вызывало дальнейшее окисление, что привело к изменению кристаллической структуры и нежелательному появлению

гетита в качестве второй немагнитной фазы. Таким образом, водный синтез методом осаждения на воздухе без использования окислителей или восстановителей не обеспечивает получение однофазных магнитных наночастиц оксидов железа (магнетит или маггемит) [154].

Было проведено сравнение влияния ряда способов отделения осадка от маточного раствора на морфологию наночастиц. Метод декантации с последующей сушкой при 100°C является относительно простым в технологическом отношении. После сушки были получены микро- и мезопористые нанопорошки, состоящие из частиц пластинчатой формы толщиной от 2,5 до 8 нм. Пластинчатые частицы толщиной ~ 7 нм образовывались и в процессе извлечения наночастиц с помощью роторного испарителя. Нанопорошки, полученные вышеуказанными способами выделения из маточного раствора, имели развитую площадь удельной поверхности (75–115 см³/г). Использование фильтрации для отделения осадка от маточного раствора привело к образованию мезопористых нанопорошков с более высокой площадью удельной поверхности (125 см³/г), состоящего из стержнеобразных частиц длиной порядка 4 нм. Эти результаты подтверждаются данные ПЭМ, МУРР и низкотемпературной адсорбции азота.

Использование олеиновой кислоты в процессе синтеза способствует значительному уменьшению удельной площади поверхности нанопорошка (в 1,5–2 раза) и образованию в нем как микро-, так и мезопор. Кроме этого, модификация поверхности наночастиц олеиновой кислотой приводит к формированию нанопорошков с надмолекулярной структурой (мезоструктурой) по типу массового фрактала, в отличие от остальных синтезированных нанопорошков, имеющих надмолекулярную структуру по типу поверхностного фрактала. Более того, образец, полученный с использованием олеиновой кислоты, имеет наибольшее значение удельной остаточной намагниченности (0,26 А·м²/кг) среди всех исследуемых образцов. В то же время покрытие олеиновой кислотой уменьшает размер агрегатов (до ~180–220 нм) в водных суспензиях и изменяет знак ζ-потенциала с положительного на отрицательный по сравнению с остальными образцами.

3.3 Сравнительный анализ характеристик водных суспензий магнитных наночастиц оксидов железа различного фазового состава

Для применения синтезированных наночастиц оксидов железа в арготехнологиях они должны находиться в состоянии, более совместимом с растениями, чем порошки. Например, они могут использоваться в виде водных суспензий. Это обеспечит лучшее проникновение частиц в клетки растений, что будет способствовать повышению их влияния.

В связи с этим, изучение взаимодействия наночастиц оксидов железа с водой и исследование устойчивости водных суспензий оксидов железа различной концентрации является важной задачей.

3.3.1 Коллоидные характеристики водных суспензий нанопорошков оксидов железа

На основе нанопорошков оксидов железа различного фазового состава ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3), $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4), свойства которых подробно описаны в пункте 3.1) были созданы водные суспензии различных концентраций (0,001-100 мг/л). Суспензии готовили по методике, описанной в п. 2.3. Значения гидродинамического диаметра и ζ -потенциала частиц оксидов железа в приготовленных суспензиях были получены с использованием методов динамического и электрофоретического рассеяния света.

Зависимость гидродинамического диаметра частиц оксидов железа различного фазового состава от концентрации суспензий представлена на рисунке 3.17.

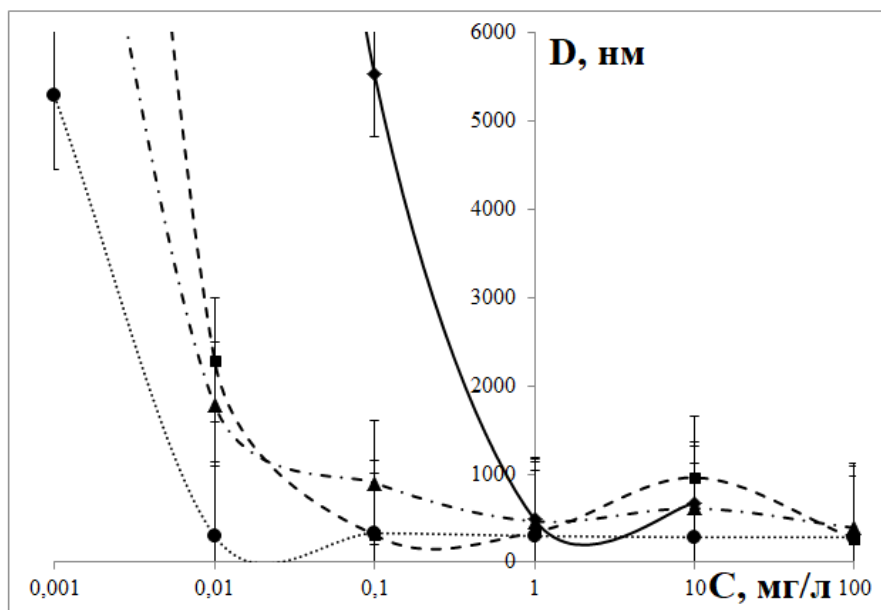


Рисунок 3.17 – Зависимость гидродинамического диаметра частиц (D) оксидов железа различного фазового состава от концентрации (C) водной суспензии образцов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ № 1.1 (◆), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ № 1.2 (■), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ № 1.3 (▲) и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ № 1.4 (●)

Из рисунка 3.17 хорошо просматривается тенденция к существенному увеличению размера наночастиц и образованию агломератов по мере разбавления суспензий. При этом чем больше соотношение катионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, тем медленнее растет величина гидродинамического

диаметра. Самый большой рост гидродинамического диаметра наблюдается для нанопорошка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1), состав которого практически соответствует маггемиту.

Сопоставление значений гидродинамического диаметра и ζ -потенциала частиц оксидов железа различного фазового состава в зависимости от концентрации суспензий, а также pH полученных суспензий представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Электрокинетические свойства водных суспензий исследуемых частиц оксидов железа

Исследуемые параметры порошков	Концентрация водной суспензии (C), мг/л					
	100	10	1	0,1	0,01	0,001
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ № 1.1					
D, нм	-	670 ± 130	500 ± 200	>5000	>6000	>6000
ζ , мВ	-	0	-15.9 ± 1.7	-22.1 ± 1.7	-32.2 ± 3.3	-19.9 ± 19.3
pH	-	6.7	6.7	6.5	6.8	6.6
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ № 1.2					
D, нм	270 ± 10	960 ± 20	340 ± 20	330 ± 10	2300 ± 900	1300 ± 1000
ζ , мВ	19.8 ± 4.1	11.4 ± 4.2	-21.2 ± 4.4	0	-28.1 ± 4.3	-37.0 ± 4.2
pH	6.5	6.7	6.9	6.8	7.0	7.1
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4@$ OleicAcid № 1.3					
D, нм	400 ± 30	610 ± 20	470 ± 40	900 ± 200	1800 ± 840	>6000
ζ , мВ	-23.0 ± 2.8	-22.0 ± 2.9	-60.6 ± 11.9	-15.8 ± 11.8	-19.9 ± 11.1	-9.41 ± 15.3
pH	6.7	6.9	6.8	6.7	6.7	6.6
	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ № 1.4					
D, нм	280 ± 3	290 ± 30	300 ± 20	330 ± 120	300 ± 40	>5000
ζ , мВ	25.8 ± 3.04	0	0	0	0	-11,7
pH	6.1	6.3	6.7	6.9	6.5	7.4

D – гидродинамический диаметр; ζ – электрокинетический потенциал.

Из таблицы 3.14 видно что, дисперсной фазой приготовленных суспензии на основе синтезированных нанопорошков оксидов железа являются не отдельные наночастицы оксидов железа, а их агломераты, размеры которых составляют несколько сотен нанометров. Даже, несмотря на использование в процессе приготовления суспензий ультразвуковой (УЗ) обработки, не удалось достичь полной дезагрегации частиц в суспензиях. При этом разбавление суспензий с применением дополнительной УЗ обработки не привело к последующей дезагрегации частиц в агломератах, как этого можно было бы ожидать, исходя из данных

авторов [179, 180], а наоборот способствовала их агломерации, особенно при низких концентрациях (0,001 – 0,1 мг/л). Возможно, подобное отличие связано с тем, что авторы [179, 180] дезагрегировали наночастицы, не подвергая их сушке. В нашем случае порошки были высушены, что, по-видимому, усилило склонность наночастиц к агломерации.

Кроме этого, стоит отметить, что при увеличении доли катионов Fe^{2+} укрупнение агрегатов наночастиц по мере разбавления суспензий, в целом, происходит менее интенсивно. В частности, следует отметить, что у частиц порошка $Fe_3O_4\text{-}\gamma\text{-}Fe_2O_3$ (№ 1.4) значение ζ -потенциала равно нулю в широком диапазоне концентраций (0,01-10 мг/г), что может быть обусловлено определенным балансом между ионами железа, кислорода и ОН-группами на поверхности при данном соотношении Fe^{2+}/Fe^{3+} [84, 89]. Этот факт согласуется с наименьшими значениями гидродинамического диаметра, наблюдаемыми для данного порошка, поскольку при нулевом ζ -потенциале частицы обладают наименьшей способностью к удержанию гидратных оболочек.

Согласно литературным данным для агрегативной устойчивости суспензий абсолютные значения ζ -потенциалов должны быть больше 30 мВ [180]. Судя по абсолютному значению ζ -потенциалов, среди исследуемых в данной работе суспензий наибольшей устойчивостью отличаются несколько суспензий: $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ (№ 1.1) в концентрации 0.01 мг/л ($\zeta \approx -32$ мВ); $\gamma\text{-}Fe_2O_3\text{-}Fe_3O_4$ (№ 1.2) в концентрациях 0.01 мг/л ($\zeta \approx -28$ мВ) и 0.001 мг/л ($\zeta \approx -37$ мВ); $\gamma\text{-}Fe_2O_3\text{-}Fe_3O_4@OleicAcid$ (№ 1.3) в концентрации 1 мг/л ($\zeta \approx -61$ мВ). Достаточно высокие значения ζ -потенциалов для крупных агломератов можно связать с образованием на их поверхности гидратных оболочек [181]. Известно, что, чем прочнее гидратная оболочка, тем толще диффузный слой и тем больше ζ -потенциал [182].

Из данных таблицы 3.14 видно, что изменение концентрации суспензий для порошков $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ (№ 1.1) и $\gamma\text{-}Fe_2O_3\text{-}Fe_3O_4@OleicAcid$ (№ 1.3) не сказалось на знаке ζ -потенциала, который оставался отрицательным во всем исследуемом диапазоне концентраций. В то же время для порошков $\gamma\text{-}Fe_2O_3\text{-}Fe_3O_4$ (№ 1.2) и $Fe_3O_4\text{-}\gamma\text{-}Fe_2O_3$ (№ 1.4) наблюдался переход от положительных значений ζ -потенциала к отрицательным с переходом через нулевые значения. Нулевые значения ζ -потенциалов соответствуют изоэлектрическим точкам для данных суспензий в данных концентрациях. Изоэлектрические точки полученных суспензий находятся в диапазоне от 6.3 до 6.8, что согласуется с известными данными для синтетических наночастиц магнетита [59] и наночастиц магнетита и маггемита, полученных методом совместного осаждения из хлоридов железа с использованием гидроксида аммония в качестве осадителя [183]. Как указывалось выше [84], положение изоэлектрических точек магнитных наночастиц оксидов железа может существенно изменяться в зависимости от условий синтеза наночастиц, а также от выбора прибора для измерения [183].

Таким образом, при приготовлении водных суспензий из сухих порошков магнитных оксидов железа, отвечающих составам твердых растворов магнетит-маггемитового ряда, затруднительно получить устойчивую суспензию даже при использовании многократной ультразвуковой обработки в связи с их сильной склонностью к агломерации уже в порошках и затем уже в суспензиях.

3.3.2 Исследование кислотно-основных характеристик методом динамической рН-метрии

Результаты динамической рН-метрии, характеризующие изменение рН дистиллированной воды с течением времени после диспергирования в ней исследуемых нанопорошков, представлены на рисунке 3.18.

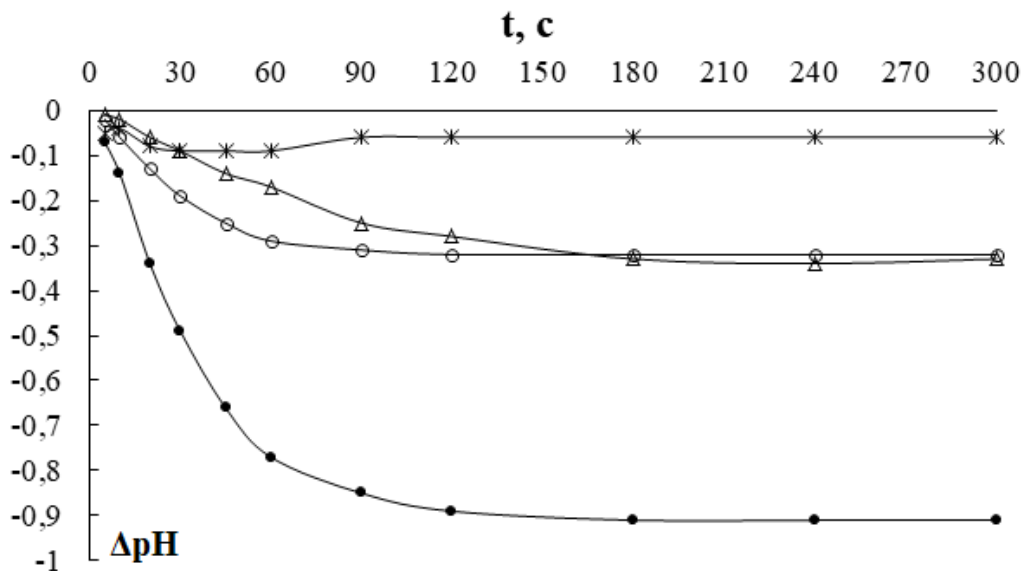
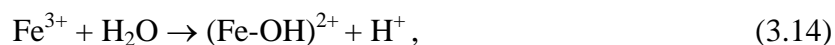


Рисунок 3.18 – Изменение рН водной среды в результате взаимодействия с порошками оксидов железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) (●), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2) (○), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3) (*) и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4) (Δ)

Полученные данные показали, что поверхность исходных исследуемых нанопорошков, в целом, имеет кислый характер. Наиболее резкое снижение рН водной суспензии, особенно в течение первой минуты (примерно на 0.8 при общем снижении около 0.9), наблюдалось для нанопорошка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1). Это свидетельствует о преобладании на поверхности частиц этого порошка кислотных центров Льюиса, образованных катионами Fe^{3+} , которые при взаимодействии с водной средой способны к присоединению ОН-групп от молекул воды по механизму



что приводит к наблюдаемому резкому снижению рН водной суспензии за счет свободных катионов H^+ .

Суспензии порошков $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2) и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4) характеризуются значительно менее выраженным снижением рН, при этом в течение первых 2 минут после диспергирования в воде снижение рН более значительно для порошка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2) с промежуточным содержанием катионов Fe^{2+} в магнетит-маггемитовом ряду, в то время как для порошка $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4) с бóльшим содержанием катионов Fe^{2+} снижение рН происходит более плавно. Такой характер изменения рН может быть обусловлен присутствием на поверхности частиц этих порошков гидроксильных групп Fe-OH, имеющих близкий к амфотерному характер. В зависимости от кислотно-основных свойств среды данная группа может приобретать как положительный (при присоединении протонов в кислой среде с образованием групп Fe-OH²⁺), так и отрицательный заряд (вследствие отщепления протона в щелочной среде с образованием группы Fe-O-) [84], что в свою очередь определяет соответственно положительные или отрицательные значения ζ -потенциала. Следовательно, протоны и гидроксильные ионы идентифицируются как потенциалопределяющие ионы.

Для наночастиц порошка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3), поверхность которых модифицирована олеиновой кислотой, наблюдается незначительное плавное снижение рН, что соответствует присутствию на поверхности слабо диссоциирующей олеиновой кислоты. Модификация поверхности образца олеиновой кислотой приводит к пассивации поверхностных центров, включающих атомы железа и препятствует значительному укрупнению агломератов. Пассивацию поверхности наночастиц магнетита при ее модифицировании лимонной кислотой подтверждают авторы [184]. По-видимому, концентрация суспензии около 1 мг/л, при которой наблюдается резкое снижение ζ -потенциала, в данном случае является критической. Выше этой концентрации наблюдается существенное снижение абсолютной величины ζ -потенциала и укрупнение агломератов частиц. Резкое снижение ζ -потенциала для суспензий данного образца при значениях рН свыше 6.7 (таблица 3.14) может быть связано с усилением диссоциации олеиновой кислоты при переходе от слабокислой среды к нейтральной и слабощелочной.

3.3.3 Заключение к разделу 3.3

Установлено существенное влияние на коллоидные характеристики нанопорошков магнитных наночастиц оксидов железа их фазового состава и концентрации водных суспензий. Показано, что при разбавлении водных суспензий на основе наночастиц оксидов железа, соответствующих составу твердых растворов магнетит-маггемитового ряда с различным

соотношением катионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, в диапазоне концентраций от 100 до 0.001 мг/л (в сочетании с ультразвуковым воздействием), их гидродинамические диаметры увеличиваются в 5 – 20 раз – от менее 500 до более 6000 нм. Увеличение содержания катионов Fe^{3+} приводит к более значительному росту гидродинамического диаметра наночастиц.

Разбавление суспензий от 100 до 0,001 мг/л приводит к повышению рН в диапазоне от 6,1 до 7,4, что для наночастиц оксидов железа, имеющих фазовый состав твердого раствора из середины магнетит-маггемитового ряда, сопровождалось сменой знака ζ -потенциала с положительного на отрицательный.

Исследования показали, что при взаимодействии исследуемых магнитных нанопорошков оксидов железа с водной средой они проявляли кислый характер поверхности, усиливающийся с ростом содержания Fe^{3+} . Поверхность нанорошка, практически соответствующего фазовому составу маггемита, характеризуется преобладанием кислотных центров Льюиса, образованных катионами железа Fe^{3+} и обуславливающих резкое снижение рН при диспергировании порошка в воде, в то время как для нанопорошков с бóльшим содержанием Fe^{2+} характерны кислотные центры Бренстеда, соответствующие гидроксильным группам и более плавному снижению рН. Модифицирование поверхности наночастиц оксидов железа олеиновой кислотой привело к пассивации поверхностных групп оксидов железа и способствовало появлению отрицательного дзета-потенциала и слабокислному поведению в водной среде.

Полученные результаты демонстрируют возможность регулирования характера взаимодействия наночастиц оксидов железа с водной средой за счет варьирования фазового состава магнитных нанопорошков оксидов железа, модификации их поверхности и варьирования концентрацией водных суспензий.

ГЛАВА 4. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ТИТАНА

4.1 Фазовый состав исследуемых нанопорошков диоксида титана

Как уже упоминалось в литературном обзоре, фазовый состав и окристаллизованность нанопорошков диоксида титана являются одними из ключевых свойств, оказывающих влияния на их фотокаталитическую и биологическую активность. Поэтому в данном разделе рассматривается зависимость фазового состава полученных нанопорошков TiO_2 от используемой во время синтеза кислоты и от температуры последующей обработки осадков. Фазовый состав синтезированных нанопорошков и степень их окристаллизованности сравнивались с такими же параметрами коммерческих порошков TiO_2 . Так, на рисунке 4.1 представлены рентгенограммы нанопорошков диоксида титана, полученных методом осаждения из подкисленных с использованием HCl (0,67 М) растворов TiCl_4 и термообработанных при различных температурах: 100 и 500°C (нанопорошки TiO_2 -№ 8 и TiO_2 -№ 11, соответственно).

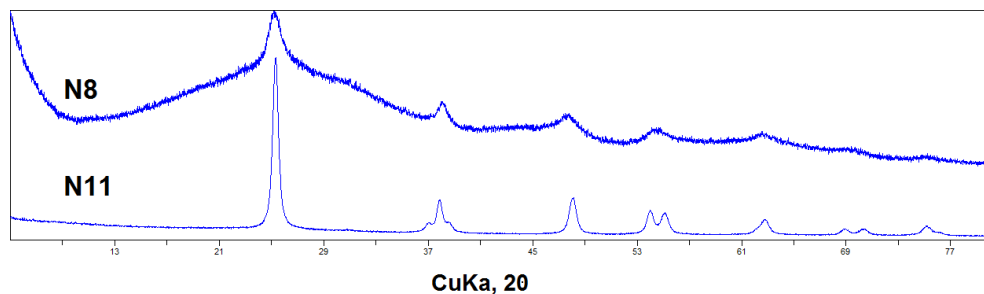


Рисунок 4.1 – Рентгенограммы нанопорошков TiO_2 , осажденных в кислой среде (0,67 М раствор HCl) и термообработанных при 100°C (TiO_2 -№ 8) и 500°C (TiO_2 -№ 11)

Фазовый состав синтезированного с применением HCl и термообработанного при 100°C порошка TiO_2 -№8 соответствует плохо окристаллизованной фазе анатаза [115, 116]. Размер ОКР для него составил 7 нм. Синтезированный по аналогичной методике и термообработанный при 500°C порошок TiO_2 -№11 существенно лучше окристаллизован, чем термообработанный при 100°C порошок TiO_2 -№ 8 и также соответствует фазе анатаза. Размер ОКР для него составил 16 нм. Таким образом, размер кристаллитов в процессе термообработки увеличился более чем в 2 раза.

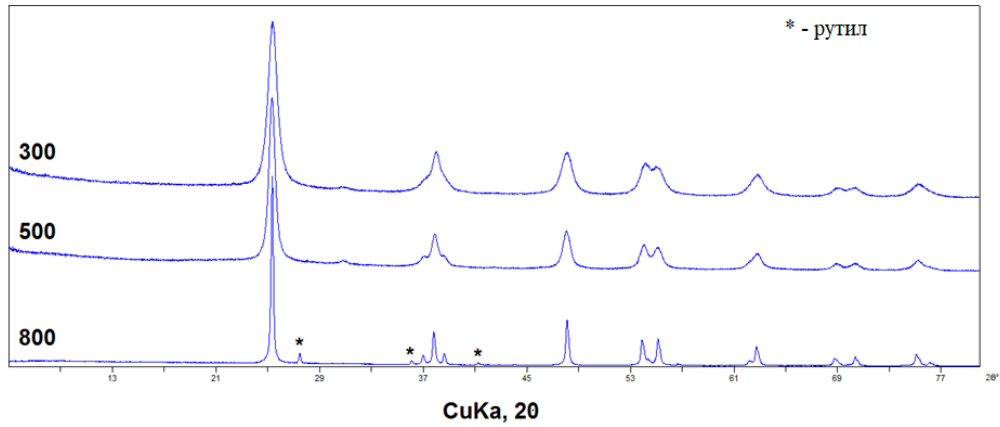


Рисунок 4.2 – Рентгенограммы нанопорошков TiO_2 , осажденных в кислой среде (0,7 М раствор HNO_3) и термообработанных при разных температурах: 300, 500 и 800°C (TiO_2 -№10-300, TiO_2 -№10-500, TiO_2 -№10-800). Фаза рутила обозначена (*)

Результаты рентгенофазового анализа нанопорошков TiO_2 , синтезированных с применением HNO_3 (рисунок 4.2), показали, что основной фазой синтезированных нанопорошков также является анатаз. При повышении температуры обжига окристаллизованность порошков улучшается (размеры ОКР по пику 101 составляют 10, 15 и 45 нм при обжиге при 300, 500 и 800°C, соответственно). При обжиге порошка при 800°C в порошке появляется фаза рутила (размер ОКР по пику 110 составляет 73 нм).

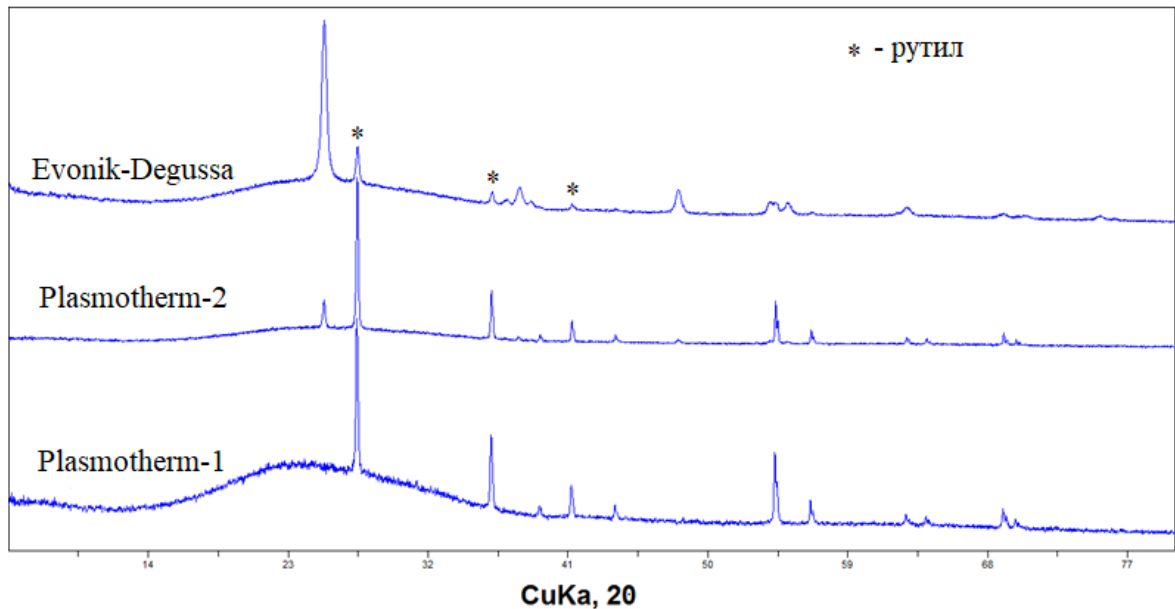


Рисунок 4.3 – Рентгенограммы коммерческих нанопорошков TiO_2 (производители: Plasmotherm® (порошки Plasmotherm-1 и Plasmotherm-2) и Evonik-Degussa®). Фаза рутила обозначена (*)

Для коммерческих порошков диоксида титана (рисунок 4.3) наблюдается более высокая степень кристалличности. Один из коммерческих порошков TiO_2 (Plasmotherm-1) имеет фазовый состав рутила. Размер ОКР для него равен 80 нм. Фазовый состав двух других коммерческих нанопорошков соответствует смеси рутила и анатаза. Причем для порошка Plasmotherm-2 массовое соотношение анатаз: рутил равно 1:4, а для порошка Evonik-Degussa это соотношение равняется 4:1. Размер ОКР для порошка Plasmotherm-2 – 70 и 90 нм (анатаз и рутил), а для порошка Evonik-Degussa – 23 и 47 нм (анатаз и рутил, соответственно).

Для сравнения фазового состава и окристаллизованности (размером ОКР) синтезированных нанопорошков TiO_2 с аналогичными характеристиками коммерческих образцов данные параметры были сведены в таблицу 4.1.

Таблица 4.1 – Фазовый состав и ОКР исследуемых нанопорошков TiO_2

Нанопорошки TiO_2	Синтезированные					Коммерческие		
	с использованием азотной кислоты и при различных температурах обжига			с использованием соляной кислоты и при различных температурах обжига				
Термообработка, °С	300	500	800	100	500			
Наименование порошка TiO_2	TiO_2 - №10- 300	TiO_2 - №10- 500	TiO_2 - №10- 800	TiO_2 - №8	TiO_2 - №11	Pl-1	Pl-2	E-D
Рутил:анатаз, %	0:100	0:100	7:93	0:100	0:100	100:0	80:20	20:80
ОКР, нм	10	15	70:45	7	16	80	90:70	47:23

Pl-1 – Plasmotherm-1; Pl-2 – Plasmotherm-2; E-D – Evonik-Degussa.

Из таблицы 4.1 видно, что различие в используемых при синтезе кислотах не оказывает влияния на фазовый состав и ОКР получаемых образцов TiO_2 . В то же время, увеличение температуры обжига приводит к увеличению размера ОКР и повышению окристаллизованности образцов с повышением температуры термообработки. Для синтезированных нанопорошков фаза рутила появляется только при термообработке при 800°С.

4.2 Морфология исследуемых нанопорошков диоксида титана

На рисунках 4.4 – 4.6 представлены микрофотографии синтезированных и коммерческими нанопорошков диоксида титана.

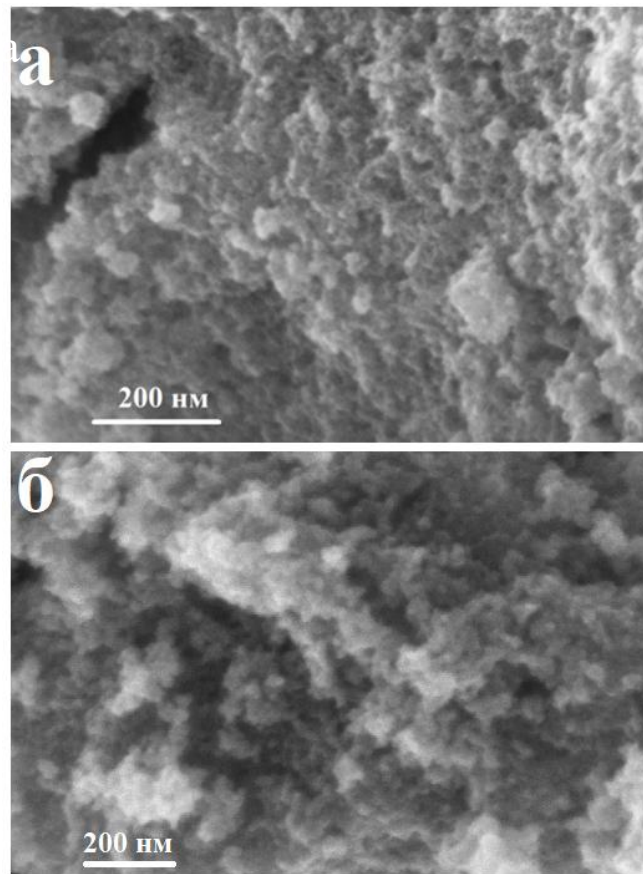


Рисунок 4.4 – Микрофотографии нанопорошков диоксида титана TiO₂, полученных с использованием HCl и обработанных при различных температурах: а – 100°C, б – 500°C

Анализ морфологии порошков, выполненный по данным СЭМ (рисунок 4.4), показал, что синтезированный с использованием HCl и термообработанный при 100°C нанопорошок TiO₂-№8 (плохо окристаллизованный анатаз) состоит из плотно агрегированных частиц размером от ~20 до ~50–100 нм [159], в то время как термообработанный при 500°C образец (TiO₂-№ 11) представляет собой пористую плохо окристаллизованную структуру, по-видимому, состоящую из агрегатов размерами ~ 50-100 нм.

Микрофотографии порошков диоксида титана, синтезированных с использованием HNO₃ и термообработанных при различных температурах (300, 500, 800 °C) представлены на рисунке 4.5. Термообработанный при 300°C нанопорошок (TiO₂-№10-300) является плохо окристаллизованным и состоит из плотно агрегированных частиц размером от ~10 до ~15 нм. Нанопорошки TiO₂, полученные при 500°C и 800°C (TiO₂-№10-500 и TiO₂-№10-800,

соответственно), состоят из частиц, размером $\sim 30\text{-}50$ нм и $\sim 50\text{-}100$ нм, соответственно. Они отличаются лучшей окристаллизованностью по сравнению с порошком, полученным при 300°C . Таким образом, повышение температуры термообработки способствует росту размеров частиц нанопорошков диоксида титана и повышению их кристалличности [159].

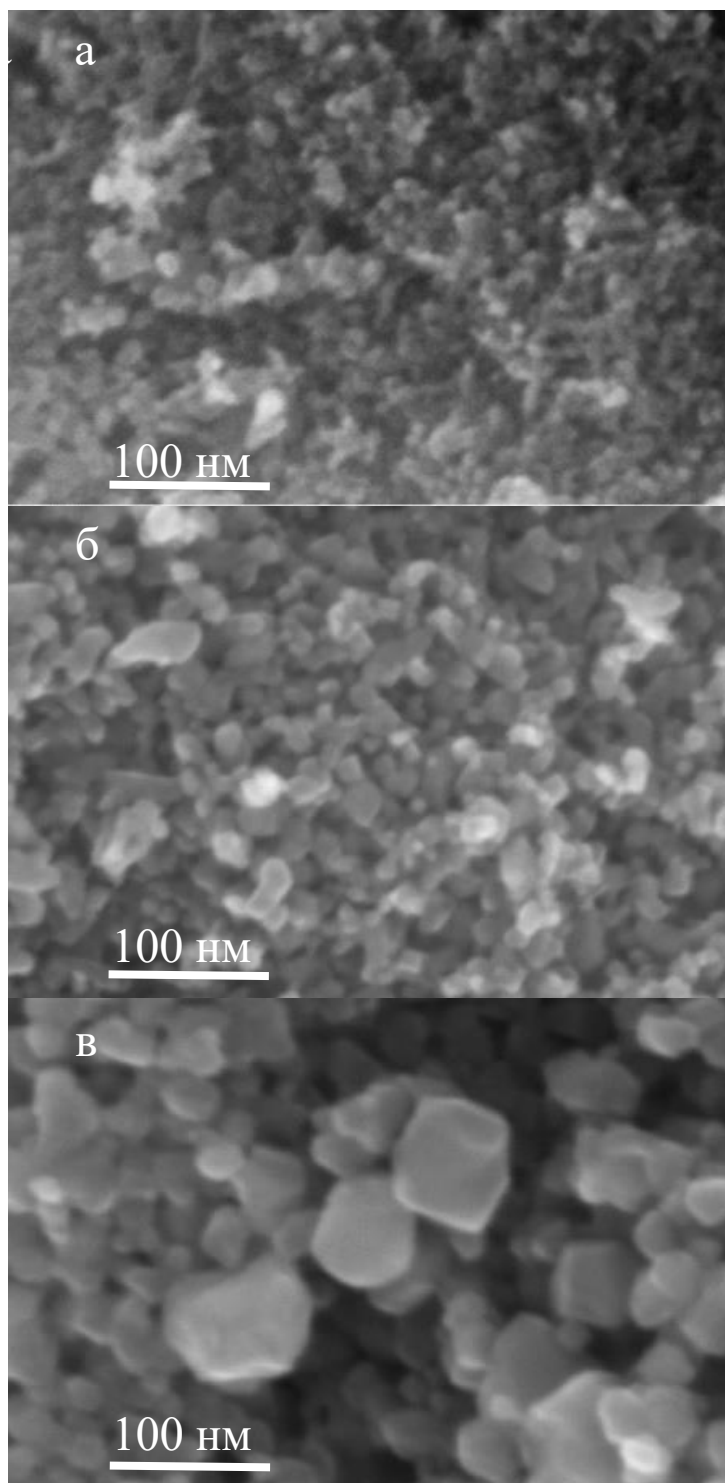


Рисунок 4.5 – Микрофотографии нанопорошков диоксида титана TiO_2 , полученных с использованием HNO_3 и обработанных при различных температурах: а – 300°C , б – 500°C , в – 800°C

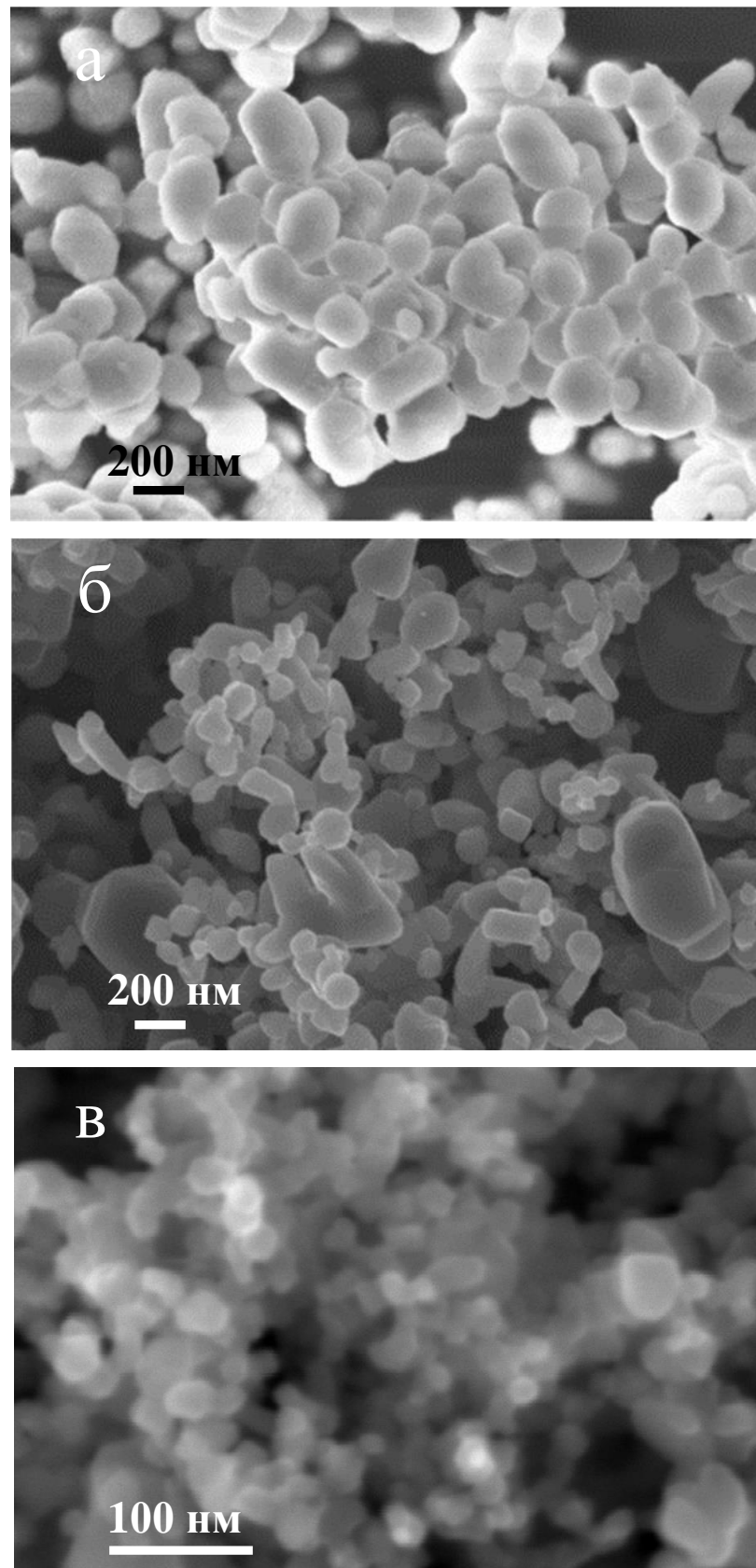


Рисунок 4.6 – Микрофотографии коммерческих нанопорошков диоксида титана TiO₂: а – Plasmotherm-1, б – Plasmotherm-2, в – Evonik-Degussa

Наночастицы коммерческих порошков Plasmotherm-1 и Plasmotherm-2 (рисунок 4.6) образуют плотные агрегаты, имеющие четкие границы. Порошок Plasmotherm-1 (рутил) отличается достаточно большим размером агрегатов (~100–300 нм), в то время как агрегаты порошка Plasmotherm-2, состоящего из смеси частиц рутила и анатаза, несколько меньше (~100–200 нм) и имеют более ярко выраженную анизометрическую форму. Нанопорошок TiO₂ – Evonik-Degussa характеризуется наименьшим размером частиц среди коммерческих образцов (~20–50 нм) и невысокой степенью агрегирования.

4.3 Текстурные характеристики нанопорошков оксидов титана

На рисунке 4.7 (а, в) приведены полные изотермы адсорбции-десорбции азота для нанопорошков TiO₂, полученных при синтезе с использованием HCl и термообработанных при 100 и 500°C. В то время как на рисунке 4.8 (а, в, д) показаны полные изотермы адсорбции-десорбции азота для порошков TiO₂, полученных с использованием HNO₃ и обработанных при различных температурах: а – 300°C, в – 500°C, д – 800°C. На полученных изотермах присутствует ярко выраженный гистерезис, соответствующий капиллярной конденсации в мезопорах. Следовательно, представленные изотермы можно отнести к IV типу по классификации ИЮПАК. Форма петель гистерезиса для всех образцов соответствует классическому типу H₂, который характерен для пористых материалов, содержащих мезопоры бутылочной формы с широким распределением диаметров горловины пор по размеру. Кроме того, из полученных данных следует, что с увеличением температуры отжига происходит существенное уменьшение удельной площади поверхности и удельного объема нанопорошков, о чем свидетельствует снижение положения адсорбционных ветвей полных изотерм в области парциальных давлений азота до $P/P_0 \approx 0.6$. Причем, тот факт, что схлопывание петель гистерезиса для всех образцов происходит при значениях парциальных давлений $P/P_0 > 0.3$, в свою очередь, свидетельствует об отсутствии в данных порошках диоксида титана микропор.

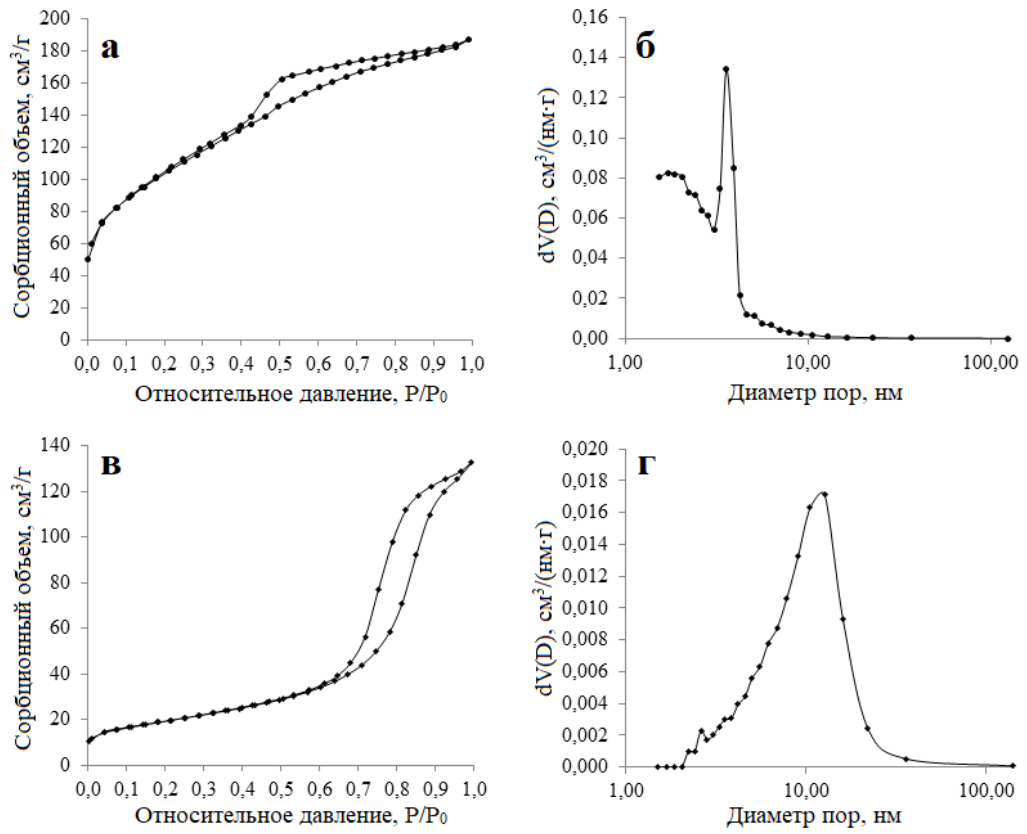


Рисунок 4.7 – Изотермы адсорбции-десорбции азота (а, в) и распределения пор по размерам $dV(d)$ (б, г) для нанопорошков диоксида титана, полученных с использованием HCl и обработанных при различных температурах: 100°C (а, б) и 500°C (в, г)

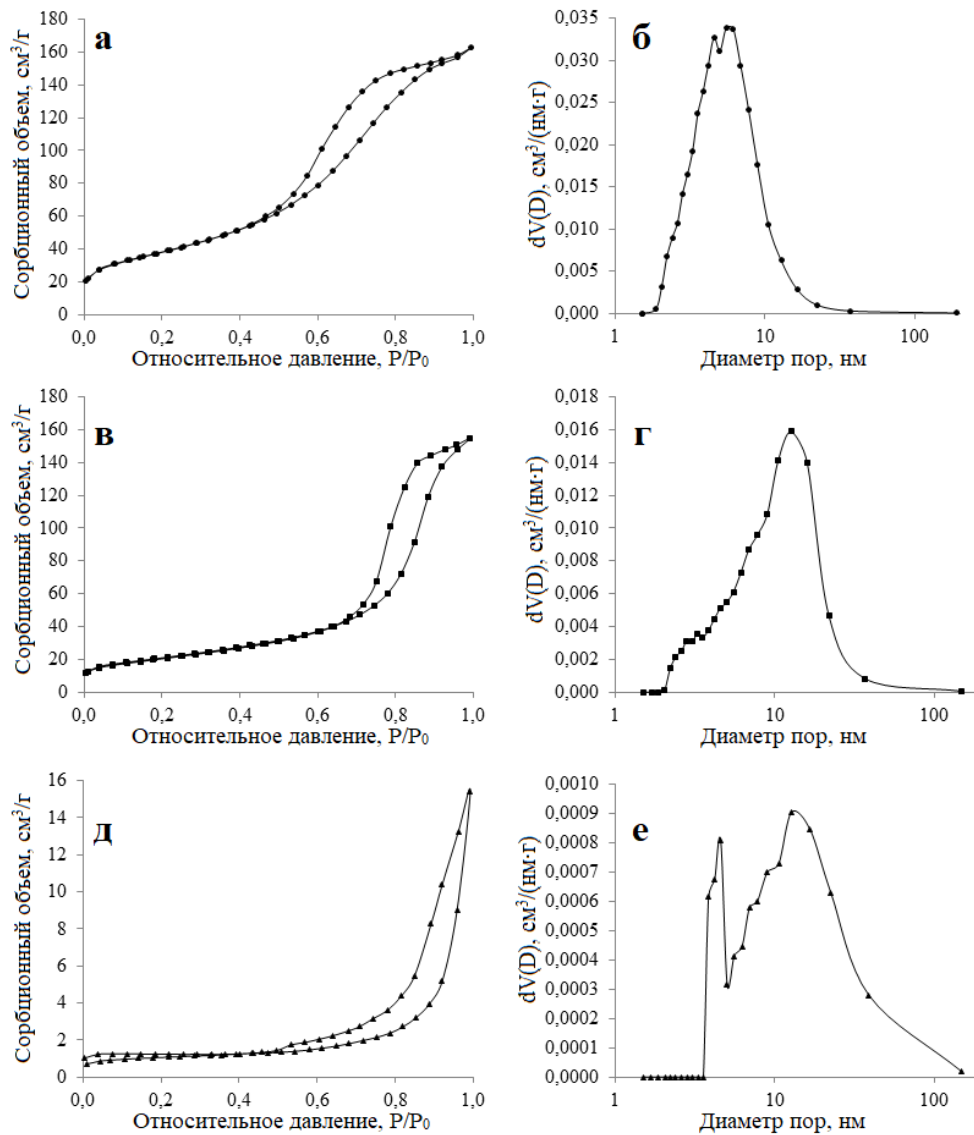


Рисунок 4.8 – Изотермы адсорбции-десорбции азота (а, в, д) и распределения пор по размерам $dV(d)$ (б, г, е) для нанопорошков диоксида титана, полученных с использованием HNO_3 и обработанных при различных температурах: 300°C (а, б), 500°C (в, г) и 800°C (д, е)

Применяя модели ВЖН для математической обработки изотерм адсорбции-десорбции азота, были получены распределения пор по размерам, представленные на рисунках 4.7 (б, г) и 4.8 (б, г, е). Вид полученных распределений пор по размерам также существенно зависит от температуры их отжига. Так для порошков термообработанных при температурах 300 и 500°C (вне зависимости от используемой во время синтеза кислоты) распределение пор по размерам $dV(d)$ имеет нормальный характер с максимумами $dp_1 \approx 8$ нм (для нанопорошка диоксида титана TiO_2 , полученного с использованием HCl), $dp_1 \approx 5$ и $dp_1 \approx 9$ нм (для нанопорошков диоксида титана TiO_2 , полученных с использованием HNO_3 при температурах отжига 300 и 500°C [159], соответственно), которые смещаются в область более крупных пор с ростом температуры отжига. В тоже время, для образцов с температурами отжига 100 и 800°C

характерно бимодальное распределение пор по размерам $dV(d)$ с максимумами $dp_1 \approx 2$ и $dp_2 \approx 4$ нм (100°C , HCl), $dp_1 \approx 5$ и $dp_2 \approx 13$ нм (800°C , HNO_3). Причем, удельный объем пор $V_{P/P0} \cong 0.995$ при отжиге при 800°C падает практически на порядок.

Результаты определения текстурных параметров всех синтезированных порошков TiO_2 , полученные из анализа полных изотерм адсорбции-десорбции азота с использованием моделей Ленгмюра, ВЕТ и ВЖН, приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Текстурные параметры синтезированных нанопорошков TiO_2 , определенные из анализа полных изотерм адсорбции-десорбции азота с использованием моделей ВЕТ, Langmuir и ВЖН

Параметры	Нанопорошки TiO_2				
	Синтезированные с использованием соляной кислоты и термообработанные при различных температурах		Синтезированные с использованием азотной кислоты и термообработанные при различных температурах обжига		
	100°C	500°C	300°C	500°C	800°C
	TiO_2 -№8	TiO_2 -№11	TiO_2 -№10-300	TiO_2 -№10-500	TiO_2 -№10-800
$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	–	68.8 ± 1.4	138 ± 2.8	74.6 ± 1.5	–
$S_{\text{Ленгмюр}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	369 ± 7	–	–	–	5.4
$d_{p1}, \text{ нм (ВЖН, des)}$	1.7	8.0	5.1	9.3	4.6
$d_{p2}, \text{ нм (ВЖН, des)}$	3.6	–	–	–	12.8
$V_{P/P0 \cong 0.995}, \text{ см}^3/\text{Г}$	0.27	0.21	0.26	0.24	0.02

$S_{\text{ВЕТ}}$ и S_{Langmuir} – удельная площадь поверхности; $V_{P/P0 \rightarrow 0.99}$ – удельный объем пор; d_{p1} , d_{p2} – средний диаметр пор.

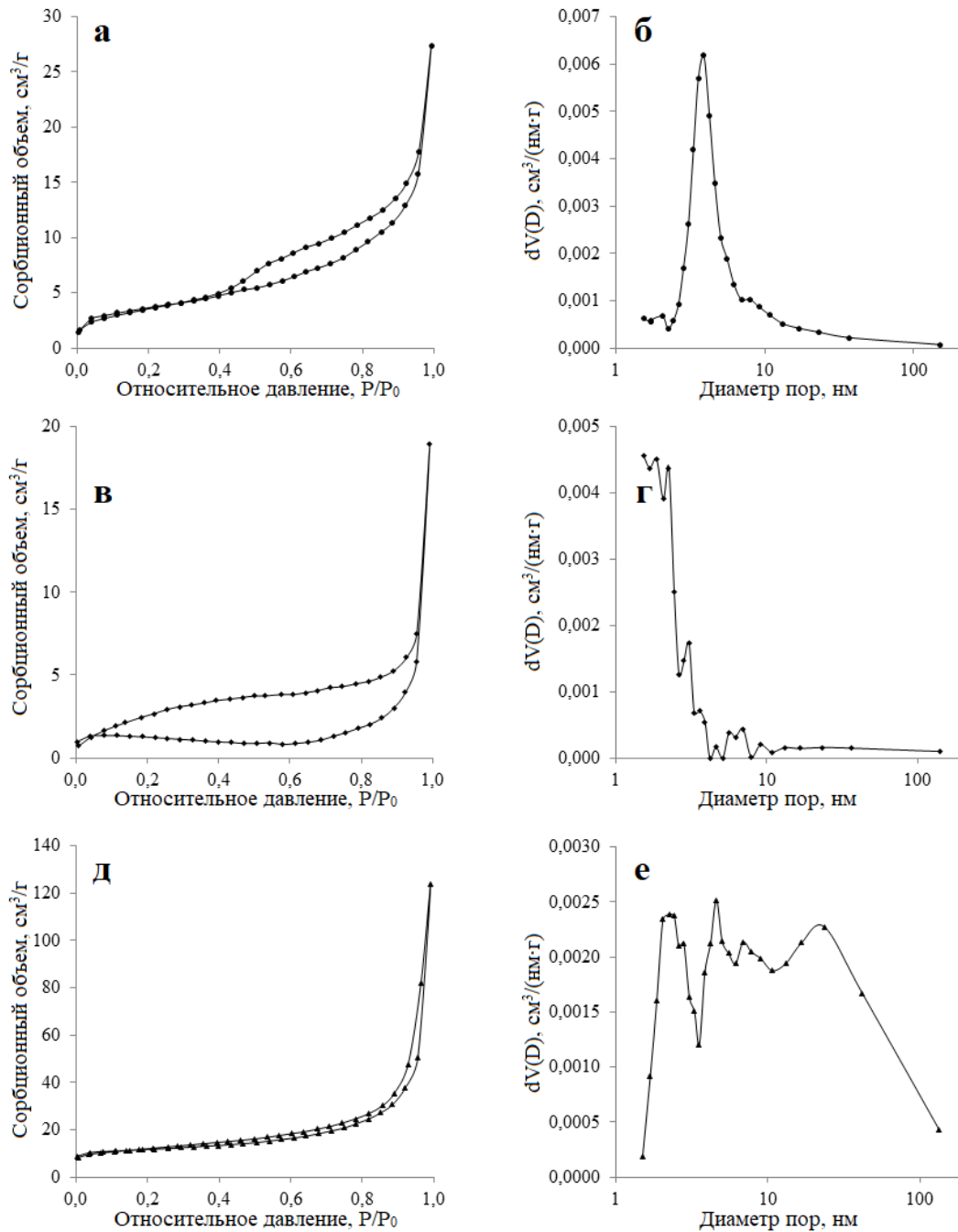


Рисунок 4.9 – Изотермы адсорбции-десорбции азота (а, в, д) и распределения пор по размерам $dV(d)$ (б, г, е) для коммерческих нанопорошков TiO_2 : Plasmotherm-1 (а, б), Plasmotherm-2 (в, г) и Evonik-Degussa (д, е)

На рисунке 4.9 (а, в, д) приведены полные изотермы адсорбции-десорбции азота для коммерческих нанопорошков TiO_2 . На изотермах коммерческих нанопорошков TiO_2 , также как и на изотермах синтезированных нанопорошков, присутствует выраженный капиллярно-конденсационный гистерезис, следовательно, данные изотермы могут быть отнесены к IV типу по классификации ИЮПАК, что соответствует адсорбции на мезопористых (содержащих поры диаметром 2–50 нм) материалах. Форма петель гистерезиса для нанопорошков Plasmotherm

(Plasmotherm-1 и Plasmotherm-2) соответствует классическому типу Н2, который характерен для пористых материалов, содержащих поры бутылочной формы с широким распределением диаметров горловины пор по размеру. В случае коммерческого нанопорошка Evonik-Degussa гистерезис можно отнести к классическому типу Н3, который обычно присущ материалам, содержащим щелевидные поры и состоящим из пластинчатых частиц. Стоит отметить, что схлопывание петли гистерезиса для данного порошка происходит при значениях парциальных давлений $P/P_0 < 0.3$, в свою очередь, свидетельствует о присутствии в нем значительного количества микропор. Для коммерческого порошка Evonik-Degussa характерно мультимодальное распределение пор по размерам $dV(d)$ с максимумами $d_{p1} \approx 2$, $d_{p2} \approx 5$ и $d_{p2} \approx 24$ нм. Причем, удельный объем пор $V_{P/P_0 \approx 0.995}$ у коммерческого образца практически на порядок меньше, чем для TiO_2 (№11), синтезированного с использованием соляной кислоты.

Результаты определения текстурных параметров коммерческих порошков TiO_2 , полученные из анализа полных изотерм адсорбции-десорбции азота с использованием моделей Лэнгмюр, ВЕТ и ВЈН, приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Текстурные параметры коммерческих нанопорошков TiO_2 , полученные из анализа полных изотерм адсорбции-десорбции азота с использованием моделей Лэнгмюр, ВЕТ и ВЈН

Параметры	Коммерческие нанопорошки TiO_2		
	Plasmotherm-1	Plasmotherm-2	Evonik-Degussa
$S_{ВЕТ}, м^2/Г$	5.9 ± 0.2	-	-
$S_{Ленгмюр}, м^2/Г$	-	13.3 ± 0.3	54.1
$d_{p1}, нм (ВЈН, des)$	-	3.59	2.4
$d_{p2}, нм (ВЈН, des)$	-	-	4.6
$d_{p2}, нм (ВЈН, des)$	-	-	23.6
$V_{P/P_0 \approx 0.995}, см^3/Г$	0.031	0.044	0.18

$S_{ВЕТ}$ и $S_{Langmuir}$ – удельная площадь поверхности; $V_{P/P_0 \rightarrow 0.99}$ – удельный объем пор; d_{p1} , d_{p2} – средний диаметр пор.

Коммерческие нанопорошки фирмы Plasmotherm обладают небольшой удельной поверхностью и объемом пор в отличие от синтезированных нанопорошков TiO_2 . Однако коммерческий нанопорошок фирмы Evonick-Dedussa обладал площадью удельной поверхности $54,1 \text{ м}^2/\text{г}$, что соизмеримо с площадями удельных поверхностей синтезированных нанопорошков TiO_2 , термообработанных при 500°C .

Таким образом, результаты, полученные методом низкотемпературной адсорбции, показывают, что синтезированный порошок TiO_2 -№ 8 характеризуется наибольшим значением площади удельной поверхности как среди синтезированных нанопорошков, так и в сравнении с коммерческими порошками, что согласуется с меньшим размером частиц данного нанопорошка (по данным СЭМ и РФА) и, соответственно, более развитой мезопористой структурой, образующейся в процессе химического синтеза порошка [115]. При термообработке порошков при более высоких температурах их площади поверхности существенно уменьшается (в $\sim 25,5$ раз). При этом минимальной площадью удельной поверхности среди синтезированных нанопорошков ($S_{\text{Ленгмюр}} = 5,4 \text{ м}^2/\text{г}$) обладал нанопорошок, термообработанный при 800°C .

4.4 Надатомная структура нанопорошков диоксида титана

Как правило, методы, основанные на дифракции и адсорбции, не дают полной информации о структуре нанопорошков. Информация о размере и форме частиц в исследуемых порошках диоксида титана, а также их надатомная структура могут быть получены методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН), который широко используется для исследования надатомной структуры различных материалов в диапазоне масштабов от 1 до 100 нм.

Экспериментальные зависимости дифференциального макроскопического сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ МУРН для нанопорошков TiO_2 : 1 – коммерческий (рутил) (Plasmotherm-1), 2 – коммерческий (анатаз/рутил = $1/4$) (Plasmotherm-2) и 3 – синтезированный (анатаз) (TiO_2 -№8), соответственно, в двойном логарифмическом масштабе представлены на рисунке 4.10. Видно, что характер наблюдаемого малоуглового рассеяния существенным образом зависит от природы исследуемых порошков. Однако общим фактом для всех исследуемых образцов является наличие на соответствующих кривых трех разных диапазонов по q , в которых характер поведения сечения МУР $d\Sigma(q)/d\Omega$ сильно различается.

Так в промежуточной области поведение сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ для данных образцов подчиняется степенному закону q^{-n} . Значения показателя степени n , найденные из наклона прямолинейных участков экспериментальных кривых $d\Sigma(q)/d\Omega$ равны 4.06 ± 0.04 для коммерческого рутила Plasmotherm-1, 3.56 ± 0.02 для коммерческого порошка смешенного фазового состава Plasmotherm-2 и 2.17 ± 0.02 для синтезированного слабоокристаллизованного

анатаза TiO_2 -№8, соответственно. Значение $n = 4$ (закон Порода) для порошка Plasmotherm-1 означает, что в данном случае имеет место рассеяния на неоднородностях с практически гладкой границей раздела фаз (твердая фаза – пора). Значение $n = 3.56 \pm 0.02$ ($3 < n \leq 4$) для порошка Plasmotherm-2 означает, что имеет место рассеяние на неоднородностях с развитой фрактальной поверхностью с размерностью $D_s = 6 - n = 2.44 \pm 0.02$. В случае нанопорошка TiO_2 -№8, значение показателя степени $n = 2.17 \pm 0.02$, что может соответствовать как рассеянию на массово-фрактальных кластерах с $D_M = 2.17 \pm 0.02$, так и на несферических (анизодиаметричных) объектах плоского типа ($n = 2$).

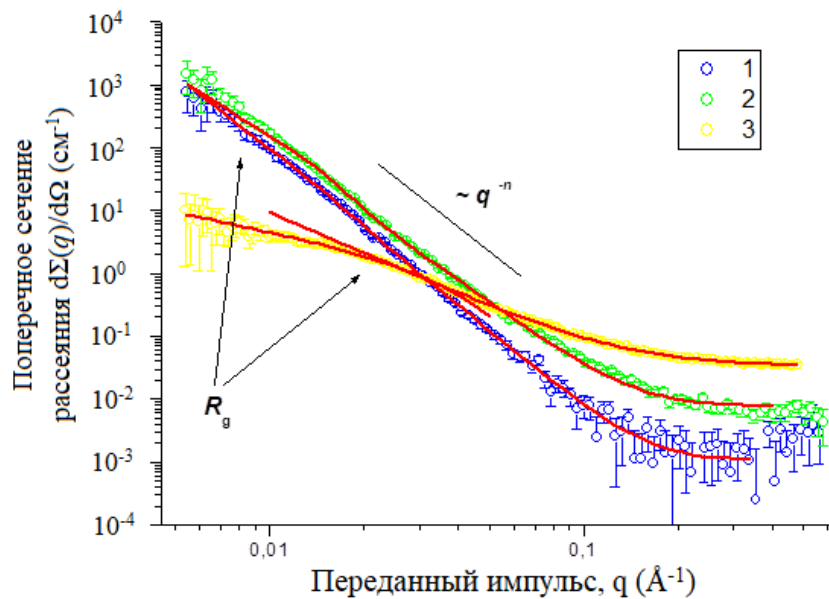


Рисунок 4.10 – Зависимости дифференциального макроскопического сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) для образцов порошков TiO_2 : коммерческий (Plasmotherm-1), 2 – коммерческий (Plasmotherm-2) и 3 – синтезированный (TiO_2 -№8) соответственно. Сплошные линии получены в результате описания экспериментальных данных по формулам (4.1) и (4.4)

Из рисунка 4.10 видно, что отклонение от степенного закона q^{-n} в поведении сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ наблюдаются в области, как малых, так и больших переданных импульсов q всех исследуемых порошков диоксида титана. Наблюдаемое отклонение при малых переданных импульсах q связано с выходом в режим Гинье, где рассеяние определяется характерным размером R_c независимо рассеивающих неоднородностей. На основе анализа рассеяния в этом режиме может быть получена оценка радиуса гирации R_g неоднородностей и, соответственно, их характерного размера $R_c = (5/3)^{1/2}R_g$ (в случае сферических неоднородностей). Следует отметить, что в случае синтезированно нанопорошка TiO_2 -№8 рассеяние в области Гинье также подчиняется степенному закону $m = 1$, что подтверждает

предположение о том, что для данного образца имеет место рассеяние на несферических (анизодиаметричных) объектах плоского типа.

В области больших значений q сечение рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ становится константой, то есть перестает зависеть от q . Это, по-видимому, обусловлено некогерентным рассеянием на атомах водорода, которые могут находиться в порах порошков диоксида титана в виде сорбированной воды, и рассеянием на неоднородностях масштаба длины волны λ нейтронов, используемой в данном эксперименте.

Картина рассеяния, наблюдаемая для всех исследуемых порошков, типична для рассеяния на системах с неупорядоченной структурой, в данном случае пористой (твердая фаза–пора), однако с разной морфологией.

Таким образом, для описания рассеяния коммерческими порошками Plasmotherm-1 и Plasmotherm-2 во всем исследуемом диапазоне использовалось унифицированное экспоненциально-степенное выражение:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = G \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) + \frac{B}{\hat{q}^n} + I_{inc}, \quad (4.1)$$

где $\hat{q} = q / [\text{erf}(qR_g / 6^{1/2})]^3$ – переданный импульс q , нормированный на функцию ошибок $\text{erf}(x)$. Процедура нормирования позволяет корректно описать поведение сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ в "промежуточном" интервале между $qR_c < 1$ (приближение Гинье) и $qR_c \gg 1$ (асимптотика q^{-n}), где есть вклады в рассеяние как от неоднородностей характерного масштаба R_c , так и от их локальной структуры [185]. Параметр I_{inc} – некоторая константа, не зависящая от q и обусловленная некогерентным рассеянием на атомах водорода. G – Гинье префактор, прямо пропорциональный произведению числа неоднородностей в рассеивающем объеме и средней плотности амплитуды рассеяния нейтронов ρ на них. B – степенной префактор, зависящий от характеристик локальной структуры рассеивающих неоднородностей (в данном случае от размерности поверхности D_s):

$$B(D_s) = \pi \rho^2 \rho_0 \Gamma(5 - D_s) \sin[(D_s - 1)(\pi/2)] N_0, \quad (4.2)$$

где ρ_0 – плотность твердой фазы; Γ – гамма-функция, а ρ (в случае молекулы, содержащей несколько элементов) определяется как

$$\rho = \sum_i b_i N_i \frac{\rho_0 N_A}{M}, \quad (4.3)$$

где b_i – длина рассеяния элементом i в молекуле и N_i – число атомов данного элемента; N_A – число Авогадро; M – молярная масса. Константа N_0 связана с удельной поверхностью поверхностного фрактала следующим образом: $S_0 = N_0 r^{2-D_s}$, где r^{2-D_s} определяется масштабом измерений. Для гладких поверхностей $D_s = 2$ и $N_0 = S_0$ [185].

Принимая во внимание несферическую форму неоднородностей синтезированного нанопорошка TiO₂-№8, для описания рассеяния во всем исследуемом диапазоне q была использована обобщенная эмпирическая модель Гинье-Порода:

$$I_s(q) = \frac{G}{q^s} \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3-s}\right) \quad \text{при } q < q_c, \quad (4.4)$$

$$I_s(q) = \frac{B}{q^n} + I_{inc} \quad \text{при } q > q_c.$$

Здесь $(3 - s)$ является размерным фактором; R_g – радиус гирации несферических рассеивающих неоднородностей, который для фибрилл связан с характерным радиусом R как: $R_g = R/2^{1/2}$, а для ламелей связан с толщиной T как: $R_g = T/12^{1/2}$. G – Гинье префактор; B – степенной префактор, зависящий от локальной структуры рассеивающих неоднородностей; I_{inc} – константа.

Окончательные результаты были получены путем сворачивания выражений (4.1) и (4.4) с функцией разрешения установки. Экспериментальные зависимости дифференциального сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ были обработаны методом наименьших квадратов во всем исследуемом диапазоне. Полученные результаты представлены на рисунке 4.10 и в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Параметры надатомной структуры для порошков диоксида титана, полученные из анализа данных МУРН

Нанопорошки TiO ₂	Plasmotherm-1	Plasmotherm-2	TiO ₂ -№8
$G_0, \text{см}^2 \cdot \Gamma^{-1}$	19.9±0.9	149±18	0.05±0.001
S	0	0	1.02±0.02
$B, \text{см}^2 \cdot \Gamma^{-1} \cdot \text{нм}^{-n}$	0.74±0.07	0.68±0.06	0.65±0.06
$I_{inc} \cdot 10^2, \text{см}^2 \cdot \Gamma^{-1}$	0.1±0.01	0.75±0.03	3.20±0.03
$R_c, \text{нм}$	21.3±0.9	23.9±0.9	4.9±0.5
n	4.06±0.04	3.56±0.02	2.17±0.02
D_s	1.94±0.04	2.44±0.02	-

G – Гинье префактор; B – степенной префактор, зависящий от локальной структуры рассеивающих неоднородностей; I_{inc} – константа; R – характерный радиус неоднородностей; D_s – фрактальная размерность поверхностно-фрактальных неоднородностей.

Из данных, приведенных в таблице 4.4, следует, что коммерческие порошки TiO₂ (производства фирмы Plasmotherm) представляют собой пористые системы с гладкой (Plasmotherm-1) или развитой фрактальной (Plasmotherm-2) поверхностью. Синтезированный нанопорошок TiO₂-№8 содержит щелевидные поры толщиной порядка 5 нм.

Экспериментальные зависимости дифференциального макроскопического сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ малоуглового рассеяния нейтронов для порошков диоксида титана, синтезированных с использованием азотной кислоты и термообработанных при различных температурах обжига (300, 500, 800 °C) в двойном логарифмическом масштабе приведены на рисунке 4.11. Ясно видно, что с повышением температуры термообработки происходит смещение кривых рассеяния в область меньших переданных импульсов q , что явно свидетельствует об увеличении размеров неоднородностей, на которых происходит рассеяние [186]. При этом данный сдвиг явно не равномерный и зависит от температуры обжига.

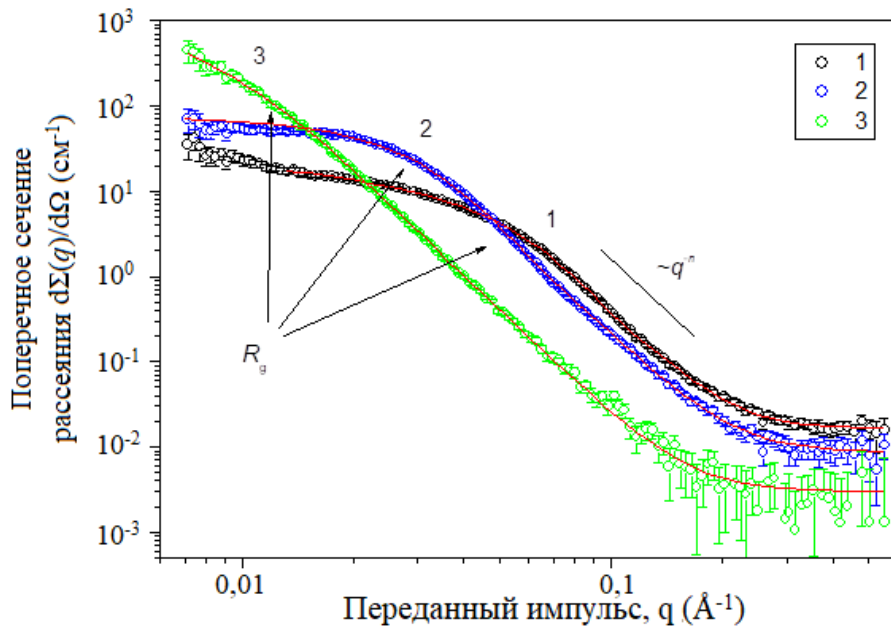


Рисунок 4.11 – Зависимости дифференциального макроскопического сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) для порошков диоксида титана, синтезированных с использованием азотной кислоты и термообработанных при различных температурах обжига подвергнутых термической обработке: 1 – 300°C (TiO₂-№10-300), 2 – 500°C (TiO₂-№10-500), 3 – 800°C (TiO₂-№10-800), соответственно. Сплошные линии получены в результате описания экспериментальных данных по формуле (4.1)

Однако на кривых рассеяния каждого нанопорошка TiO₂, несмотря на различную температуру термообработки (300, 500, 800 °C), имеются три разных диапазона по переданному импульсу q , в которых характер поведения сечения малоуглового рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ резко различается. В промежуточной области, размер которой зависит от температуры обжига нанопорошка, поведение сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ для всех порошков подчиняется степенному закону q^{-n} . Значения показателя степени n , найденные из наклона прямолинейных участков экспериментальных кривых $d\Sigma(q)/d\Omega$ равны $n > 4$, что соответствует

рассеянию на частицах (порах), обладающих так называемой диффузной поверхностью [185], для которых $n = 4 + 2\beta > 4$, где $0 \leq \beta \leq 1$ – показатель степени, характеризующий закон изменения ядерной плотности ρ в поверхностном слое неоднородностей. В случае если неоднородности обладают гладкой поверхностью, ядерная плотность ρ будет зависеть лишь от расстояния x от точки на поверхности и может быть представлена в виде:

$$\begin{cases} \rho(x) = 0, & x < 0 \\ \rho(x) = \rho_0(x/\alpha)^\beta, & 0 \leq x \leq \alpha \\ \rho(x) = \rho_0, & x \geq \alpha. \end{cases} \quad (4.5)$$

где α – толщина диффузного слоя, в котором ядерная плотность ρ возрастает от 0 до ρ_0 . Такой слой характерен для пористых систем (ксерогелей, аэрогелий, нанопорошков) в том числе, после высокотемпературной обработки.

Отклонения от степенного закона q^{-n} в поведении сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ для всех нанопорошков данной серии, так же как и для описанных ранее нанопорошков диоксида титана, наблюдаются в области, как малых, так и больших переданных импульсов q . В данном случае отклонения в поведении сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ имеют аналогичный описанному ранее характер. Следовательно, для описания рассеяния нанопорошков TiO_2 , синтезированных при различных температурах термообработки (300, 500, 800 °C) использовалось унифицированное экспоненциально-степенное выражение (4.1):

Окончательные результаты были получены путем сворачивания выражения (4.1) с функцией разрешения установки. Экспериментальные зависимости дифференциального сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ обрабатывались методом наименьших квадратов во всем исследуемом диапазоне переданных импульсов q . Полученные результаты представлены на рисунке 4.11 и в таблице 4.5.

Согласно полученным данным, синтезированные с использованием азотной кислоты и отожженные при температурах 300, 500 и 800°C порошки TiO_2 состоят из неоднородностей, обладающих диффузной границей раздела фаз (твердая фаза – пора), характерный размер R_c которых возрастает с ростом температуры обжига от 54 до 380 Å.

На рисунке 4.12 в двойном логарифмическом масштабе представлены экспериментальные зависимости дифференциального макроскопического сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ малоуглового рассеяния нейтронов для порошков диоксида титана: 1 – синтезированного с использованием соляной кислоты и термообработанного при температуре 500°C (TiO_2 -№11), 2 – коммерческого (Evonik-Degussa).

Таблица 4.5 – Параметры надатомной структуры для порошков диоксида титана, синтезированных с использованием азотной кислоты и термообработанных при различных температурах, полученные из анализа данных МУРН

Нанопорошки TiO ₂	TiO ₂ -№10-300	TiO ₂ -№10-500	TiO ₂ -№10-800
$G, \text{см}^{-1}$	16.3 ± 0.6	75 ± 3	1580 ± 120
$R_c, \text{Å}$	54 ± 3	84.5 ± 3.5	380 ± 15
$B \cdot 10^5, \text{см}^{-1} \cdot \text{Å}^{-n}$	1 ± 0.1	2 ± 0.1	0.2 ± 0.01
n	4.60 ± 0.06	4.10 ± 0.03	4.12 ± 0.03
$\beta = (n - 4)/2$	0.30 ± 0.03	0.05 ± 0.015	0.06 ± 0.015
$I_{\text{inc}}, \text{см}^{-1}$	0.02 ± 0.006	0.009 ± 0.001	0.03 ± 0.0005

G – Гинье префактор; B – степенной префактор, зависящий от локальной структуры рассеивающих неоднородностей; I_{inc} – константа; R – характерный радиус неоднородностей; D_s – фрактальная размерность поверхностно-фрактальных неоднородностей.

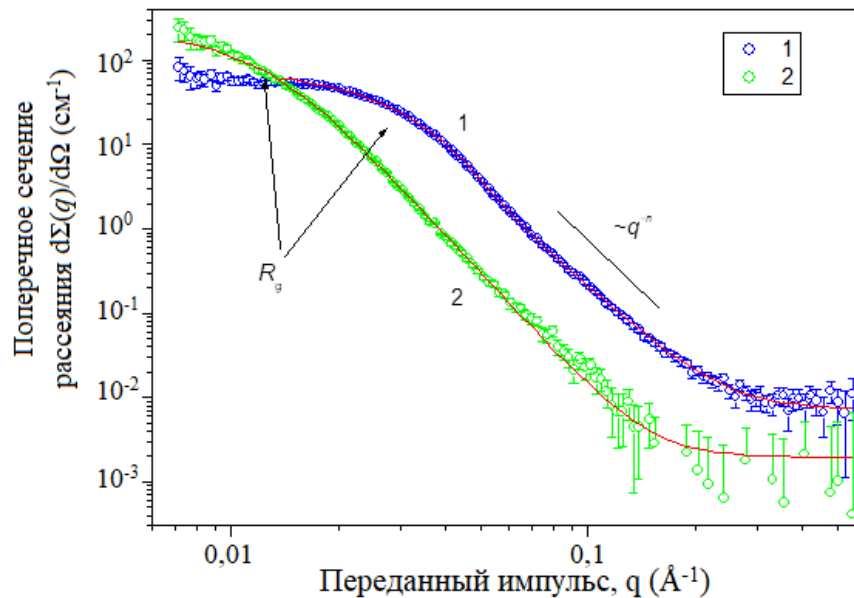


Рисунок 4.12 – Зависимости дифференциального макроскопического сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) для синтезированного с использованием соляной кислоты и термообработанного при температуре 500°C (TiO₂-№11) (1) и коммерческого (Evonik-Degussa) (2) порошков диоксида титана, соответственно. Сплошные линии проведены по результатам описания экспериментальных данных по формуле (4.1)

Как видно из рисунка 4.12, картина МУРН для данных порошков аналогична той, которая наблюдалась для порошков диоксида титана, синтезированных с использованием азотной кислоты и термообработанных при различных температурах (рисунок 4.11). Таким образом, для анализа МУРН в данном случае было также использовано обобщенно экспоненциально-степенное выражение (4.1), которое сворачивалось с функцией разрешения установки. Экспериментальные зависимости дифференциального сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ обрабатывались методом наименьших квадратов во всем исследуемом диапазоне. Полученные результаты представлены на рисунке 4.12 и в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Параметры надатомной структуры для порошков диоксида титана: синтезированного с использованием соляной кислоты и термообработанного при температуре 500°C (TiO₂-№11) и коммерческого (Evonik-Degussa)

Нанопорошки TiO ₂	TiO ₂ -№11	Evonik-Degussa
$G, \text{см}^{-1}$	79 ± 3	253 ± 8
$R_c, \text{Å}$	83 ± 4	204 ± 9
$B \cdot 10^7, \text{см}^{-1} \cdot \text{Å}^{-n}$	30 ± 2	3.7 ± 0.4
n	3.94 ± 0.04	4.54 ± 0.04
$\beta = (n - 4)/2$	-	0.27 ± 0.02
$I_{\text{inc}}, \text{см}^{-1}$	0.007 ± 0.002	0.02 ± 0.0005

G – Гинье префактор; B – степенной префактор, зависящий от локальной структуры рассеивающих неоднородностей; I_{inc} – константа; R – характерный радиус неоднородностей; D_s – фрактальная размерность поверхностно-фрактальных неоднородностей.

Согласно полученным данным, синтезированный с использованием соляной кислоты и термообработанный при температуре 500°C образец TiO₂ (TiO₂-№11) состоит из неоднородностей с близкой к гладкой поверхности и характерными размерами $R_c \approx 83 \text{ Å}$. В свою очередь, коммерческий образец Evonik-Degussa сформирован из неоднородностей, обладающих диффузной границей раздела фаз и характерными размерами $R_c \approx 253 \text{ Å}$. Следует отметить, что образцы TiO₂-№11 и TiO₂-№10-500 обладают близкой мезоструктурой.

4.5 Кислотно-основные свойства поверхности нанопорошков диоксида титана

В некоторых случаях (в частности, в сельском хозяйстве) нанопорошки диоксида титана используются в виде водных суспензий [115, 116]. Поэтому важно знать какое поведение проявляют нанопорошки диоксида титана при взаимодействии с водой. Кислотно-основные свойства поверхности исследуемых нанопорошков диоксида титана в водных суспензиях оценивали по кинетике изменения рН воды при взаимодействии с порошками. Кинетику изменения рН водных суспензий исследуемых нанопорошков диоксида титана можно проследить на рисунке 4.13.

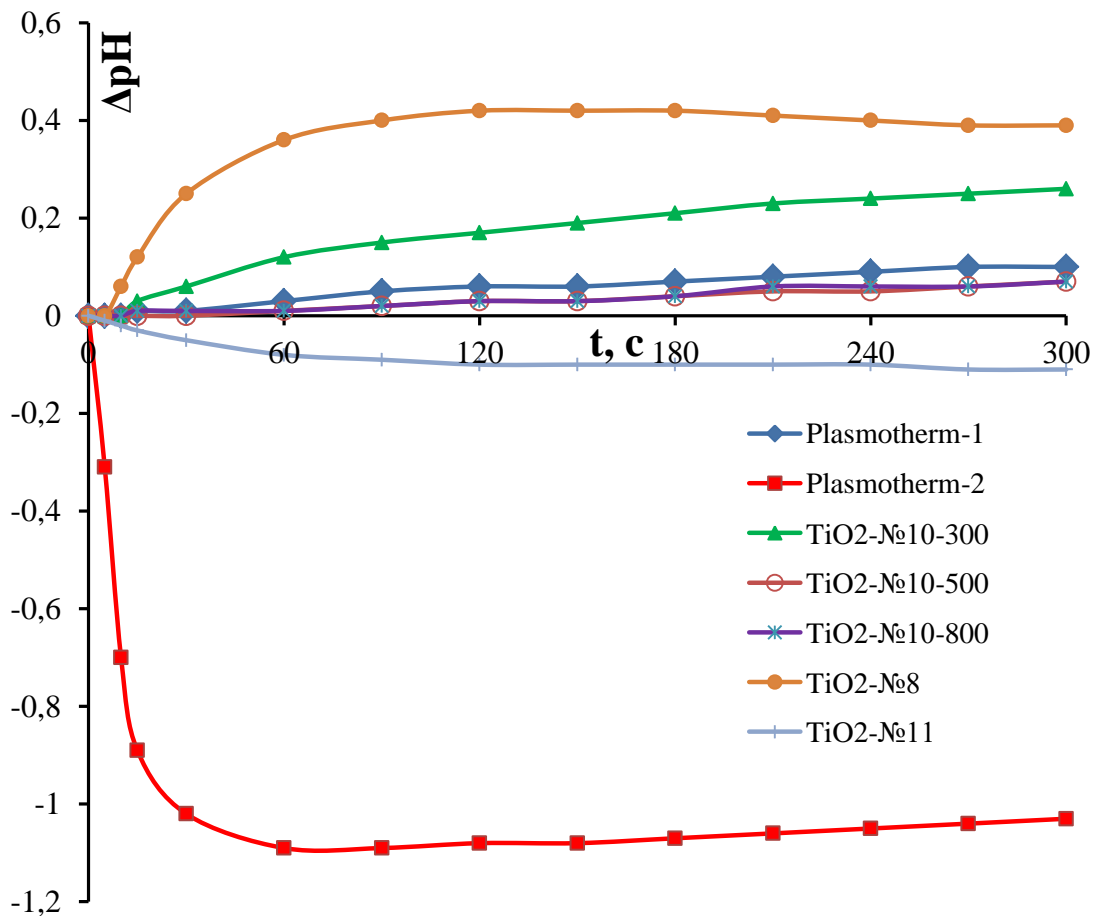


Рисунок 4.13 – Кинетика изменения рН водных суспензий коммерческих порошков TiO_2 Plasmotherm-1 (♦), Plasmotherm-2 (■) и порошков TiO_2 , синтезированных с использованием HNO_3 и при температурах обжига 300 (Δ), 500 (○) и 800°C (×) и с использованием HCl и при температурах обжига 100 (●) и 500 °C (+)

Суспензия синтезированного высокопористого слабокристаллизованного нанопорошка TiO_2 -№8 со структурой анатаза характеризуется медленным, но довольно значительным ростом величины рН вплоть до насыщения – приблизительно через 2 мин (рисунок 4.13). Такой слабоосновный характер поверхности может быть обусловлен преобладанием основных

центров Бренстеда, по-видимому, образованных группами типа $=\text{Ti}(\text{OH})_2$ [115]. Для порошка анатаза TiO_2 -№10-300 подвергнутого термообработке при температуре 300°C , наблюдается плавный рост величины рН, что также характерно для основных центров Бренстеда, в качестве которых у диоксида титана могут выступать либо группы $=\text{Ti}(\text{OH})_2$ (или даже $-\text{Ti}(\text{OH})_3$). Для синтезированных порошков TiO_2 , термообработанных при более высоких температурах (500 и 800°C) (порошки TiO_2 -№10-500 и TiO_2 -№10-800) изменение рН водной среды становится минимальным, что свидетельствует о дегидроксилировании их поверхностей.

Для суспензии коммерческого порошка Plasmotherm-1 со структурой рутила наблюдается соответственно слабоосновная реакция с незначительным (не более ± 0.1) изменением величины рН, что, по-видимому, отражает гидролиз бренстедовских основных ($=\text{Ti}(\text{OH})_2$) групп [187, 188].

Для суспензии коммерческого порошка Plasmotherm-2 со смешанной структурой анатаз-рутил наблюдается быстрое снижение рН в течение первых секунд после его погружения, что предполагает преимущественное покрытие его поверхности кислотными центрами Льюиса, образованными катионами металла, способными выделять гидроксилы из молекулы воды ($\equiv\text{Ti}-\text{OH}$) [189].

Для синтезированного анатаза, полученного с использованием азотной кислоты и термообработанного при температуре 500°C (TiO_2 -№ 11), наблюдается резкое снижение рН в течение первой минуты после погружения, что также свидетельствует о наличии кислых поверхностных центров Льюиса, связанных с катионами металлов [190].

4.6 Коллоидные характеристики водных суспензий диоксида титана

Как и для наночастиц оксидов железа, для наночастиц оксидов титана коллоидные характеристики водных суспензий на их основе являются важными параметрами для использования их в аргпромышленности. В связи с этим, в данном разделе будут рассмотрены изменения гидродинамического диаметра и ζ -потенциала наночастиц оксидов титана различного фазового состава в зависимости от концентрации суспензий и способа их получения. В работе было рассмотрено два способа получения суспензий: в ультразвуковой ванне (240 Вт, 40 кГц, 20 мин.) и с помощью более мощного УЗ диспергатора (22 кГц, 5 мин.).

Таблица 4.7 – Электрокинетические свойства нанопорошков диоксида титана в водных суспензиях, обработанных в ультразвуковой ванне (240 Вт, 40 кГц, 20 мин.), с последующей выдержкой в течение 3-х суток

Характеристики	Средний гидродинамический диаметр частиц в водных суспензиях различной концентрации (D), нм		
	TiO ₂ -№ 8 (анатаз)	Plasmotherm-1 (рутил)	Plasmotherm-2 (анатаз-рутил)
Концентрация, г/л			
1.0	350	1800	1500
0.1	290	1800	700
ζ-потенциал*, мВ	-18	-27	-18

* – значение ζ-потенциала приведено для суспензии TiO₂ с концентрацией 0,1 г/л.

Полученные данные показывают, что для суспензий, полученных на основе исследованных нанопорошков диоксидов титана, размер образованных наночастицами агломератов, в целом, коррелирует с размерами частиц в исходных порошках [115, 116]. Размеры агломератов частиц на основе коммерческих порошков Plasmotherm-1 и Plasmotherm-2 существенно больше, чем синтезированного анатаза. При этом порошок, имеющий фазовый состав рутила, сохраняет размер агломератов после разбавления неизменным. Кроме того, наночастицы в этой суспензии обладают значением ζ-потенциала, близким к значениям ζ-потенциалов устойчивых суспензий (~30 мВ). Размер агломератов синтезированного нанопорошка диоксида титана TiO₂-№ 8 в водной суспензии слабо изменяется при разбавлении. Однако малое по абсолютной величине значение ζ-потенциала свидетельствует о его недостаточной стабильности, что подтверждается образованием осадка на дне сосуда, наблюдаемым при длительном хранении. В отличие от остальных порошков, для диоксида титана со смешанным фазовым составом анатаз-рутил (Plasmotherm-2) наблюдается существенное уменьшение размеров агломератов в водных суспензиях при разбавлении, что указывает на относительно невысокую прочность межчастичных связей, разрушающихся при ультразвуковом воздействии. Исходя из значения ζ-потенциала, можно заключить, что суспензия данного порошка (Plasmotherm-2) также является недостаточно стабильной. В Таблице 4.8 проанализировано влияние более интенсивного ультразвукового воздействия с помощью ультразвукового диспергатора (вместо УЗ ванны) на характеристики поверхности нанопорошков диоксида титана при дальнейшем разбавлении [115].

Таблица 4.8 – Коллоидные характеристики нанопорошков TiO_2 (TiO_2 -№ 8 и Plasmotherm-2) в водных суспензиях, обработанных с помощью УЗ диспергатора (22 кГц, 5 мин.), с последующей выдержкой в течение 20-ти минут

С, г/л	Синтезированный TiO_2 -№ 8 (анатаз)		Коммерческий порошок Plasmotherm-2 (анатаз-рутил)	
	D, нм	ζ , мВ	D, нм	ζ , мВ
3.0	841	-18±3	2700	-11,5±1,5
0.3	800	-15±2	806	-12±3
0.1	705	-28±2	486	-
0.01	550	-	403	-17±4

С – концентрация суспензии; D-гидродинамический диаметр наночастиц в водных суспензиях, ζ – дзета-потенциал.

Как видно из таблицы 4.8, тенденция на уменьшение размера агломератов наночастиц по мере разбавления суспензий сохранилась и при более мощном УЗ воздействии [115]. Однако, их размер у более аморфизированного и химически активного нанопорошка TiO_2 -№ 8 стал больше, а у содержащего фазу анатаза кристаллического нанопорошка Plasmotherm-2, наоборот, меньше (за исключением суспензии с самой высокой концентрацией 3.0 г/л). Знак заряда наночастиц не изменился. Совсем другая картина наблюдалась для порошка № 2, состав которого отвечает рутилу (см. таблицу 4.9).

Таблица 4.9 – Коллоидные свойства суспензии нанодисперсного порошка Plasmotherm-1 (рутил) после обработки с помощью ультразвукового диспергатора (22 кГц, 5 мин.), с последующей выдержкой в течение 20 минут

С, г/л	D, нм	ζ , мВ
0.3	~40	+30±6
0.1	226	-
0.01	296	0
0.001	368	-19±3
0.0001	342	-27±5

С – концентрация суспензии; D-гидродинамический диаметр наночастиц в водных суспензиях, ζ – дзета-потенциал.

Как видно из данных таблицы 4.9, применение ультразвука высокой интенсивности способствует растворению нанопорошка [191, 192]. В дисперсионной среде появляются положительные полярные комплексы, приводящие к перезарядке поверхности. Состав этих комплексов и их заряд зависят от pH и концентрации твердой фазы.

Для образцов TiO_2 , синтезированных с использованием HNO_3 и термообработанных при различных температурах (TiO_2 -№10-300, TiO_2 -№10-500, TiO_2 -№10-800) гидродинамический диаметр и дзета-потенциал частиц исследовали в суспензиях с концентрацией 0,1 г/л. Результаты исследований приведены в таблицу 4.10.

Таблица 4.10 – Коллоидные свойства суспензий ($C=0,1$ г/л) образцов диоксида титана, полученных при различных температурах обжига

Исследуемые параметры	Нанопорошки TiO_2		
	TiO_2 -№10-300	TiO_2 -№10-500	TiO_2 -№10-800
D, нм	4753,38±814,68	3891,10±648,41	274,34±4,24
ζ , мВ	5,94±4,72	6,74±3,18	-23,76±8,21

D – среднее значение гидродинамического диаметра; ζ – электрокинетический потенциал частиц в суспензии.

Порошки, полученные при 300°C и 500°C (Таблица 4.10), образуют в водных суспензиях крупные агломераты, гидродинамический диаметр которых составляет ~ 4000-5000 нм и ~ 3200-4500 нм, соответственно, что говорит о слабой агрегативной устойчивости суспензий на основе данных нанопорошков. Кроме этого, оба порошка имеют положительные значения ζ -потенциала, величина которых является невысокой, что также подтверждает низкую устойчивость суспензий на их основе [159]. Можно отметить, что низкая устойчивость суспензий на основе данных порошков наблюдается визуально по выпадению порошков на дно стакана спустя 1 сутки. Порошок, полученный при 800°C, образует в водной суспензии агломераты ~275 нм с узким распределением значений гидродинамического диаметра и обладает отрицательным значением ζ -потенциала, величина которого близка к величине ζ -потенциала устойчивых суспензий [159].

Таким образом, при исследовании коллоидных характеристик водных суспензий на основе коммерческих порошков фирмы Plasmotherm, имеющих фазовый состав рутила и смеси рутила и анатаза, в сравнении с синтезированным нанопорошком диоксида титана (TiO_2 -№ 8) в зависимости от их концентрации и условий гомогенизации при обоих вариантах гомогенизации наблюдается тенденция на уменьшение размера агрегатов наночастиц по мере разбавления

суспензий для коммерческого порошка диоксида титана смешенного фазового состава (Plasmotherm-2) и синтезированного анатаза (TiO_2 -№8). Для суспензии на основе коммерческого порошка рутила значение гидродинамического диаметра частиц остается неизменным при способе диспергирования с использованием УЗ ванны и незначительно увеличивается при гомогенизации с помощью УЗ-диспергатора. При этом для данного образца наблюдается постепенная смена знака ζ - потенциала с положительно значения (~ 30 мВ) до отрицательного (-27 мВ) при уменьшении концентрации суспензии в случае гомогенизации суспензий с помощью УЗ-диспергатора (22кГц, 5 мин). Во всех остальных вариантах образцов, концентраций суспензий и способов их гомогенизации ζ -потенциал имел отрицательное значение и варьировался в диапазоне от $-11,5$ до -27 мВ.

В ряду синтезированных при разных температурах обжига образцов диоксида титана фаза рутила наблюдается только в случае обжига при температуре 800°C . Для данного материала характерно уменьшение величины ζ -потенциала до отрицательного значения порядка -24 мВ в сравнении с около $+6$ мВ для образцов, подвергнутых термообработке при 300 и 500°C и содержащих исключительно фазу анатаза.

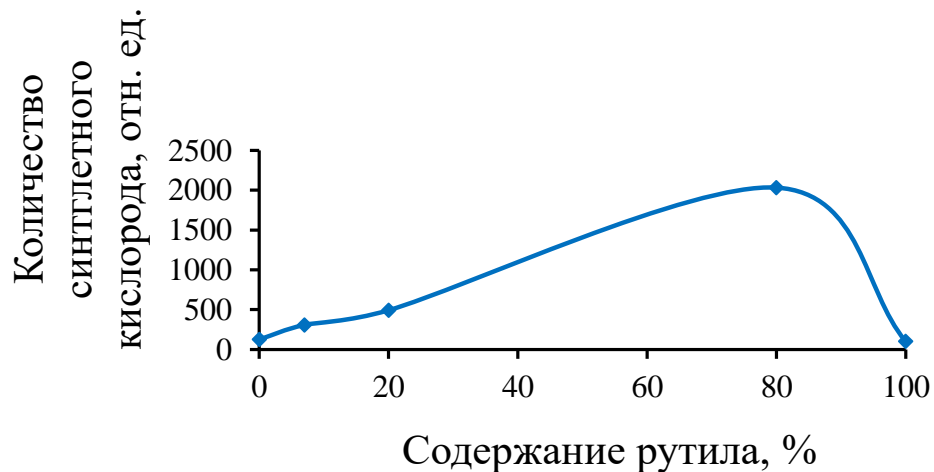
4.7 Фотокаталитическая активность нанопорошков диоксидов титана

Известно [193], что при облучении диоксида титана ультрафиолетовым светом на его поверхности может образовываться синглетный кислород, который затем, вступая в реакцию с органическими загрязнителями, может разлагать их до безопасных веществ, таких, например, как H_2O и CO_2 . Исходя из этого, фотокаталитическую активность нанопорошков диоксида титана оценивали по количеству синглетного кислорода, образовавшегося при их облучении ультрафиолетовым светом, и выражали в процентах относительно материала, содержащего исключительно фазу рутила и обладающего в данном ряду наименьшей активностью. Полученные результаты сопоставляли с фазовым составом, размером кристаллитов (ОКР) и удельной площадью поверхности исследуемых нанопорошков (таблица 4.11, рисунок 4.14).

Полученные результаты показывают, что зависимость количества синглетного кислорода, образовавшегося при УФ-облучении порошков TiO_2 смешанного состава анатаз:рутил, от содержания фазы рутила в них имеет экстремальный характер с максимумом при содержании рутила 80 % (рисунок 4.14, таблица 4.11), несмотря на то, что данный образец имеет наименьшее значение удельной площади поверхности (таблица 4.11).

Таблица 4.11 – Сравнительные характеристики исследуемых нанопорошков TiO₂

Нанопорошки TiO ₂	Синтезированные					Коммерческие		
	с использованием азотной кислоты и при различных температурах обжига			с использованием соляной кислоты и при различных температурах обжига				
Термообработка	300°C	500°C	800°C	100°C	500°C	Pl-1	Pl-2	E-D
Наименование порошка TiO ₂	TiO ₂ - №10-300	TiO ₂ - №10-500	TiO ₂ - №10-800	TiO ₂ - №8	TiO ₂ - №11			
Рутил:анатаз, %	0:100	0:100	7:93	0:100	0:100	100:0	80:20	20:80
ОКР, нм	10	15	70:45	7	16	80	90:70	47:23
S _{уд} , м ² /г	138	75	5			13	6	54
Количество синглетного кислорода, отн. ед.	128	122	308	160	208	100	2033	492

Рисунок 4.14 - Зависимость количества синглетного кислорода, образовавшегося при УФ-облучении порошков TiO₂ смешанного состава анатаз:рутил, от содержания фазы рутила в них

Для нанопорошка, образующего при УФ-облучении максимальное (среди всех исследуемых нанопорошков TiO₂) количество синглетного кислорода (Plasmotherm-2), характерна высокая степень кристалличности (наибольшие размеры ОКР присутствующих фаз:

70 нм – анатаз и 90 нм – рутил). Стоит отметить, как говорилось ранее в литобзоре, наличие двух фаз (анатаз и рутил), а также близкие размеры частиц каждой фазы, находящиеся в непосредственном контакте друг с другом, способствует повышению фотокаталитической активности, что является характерным для данного нанопорошка [122]. Кроме того, по данным исследования кинетики изменения рН водной суспензии (раздел 4.1.6), от остальных нанопорошков его отличает слабокислый характер поверхности, проявляющийся в снижении рН водной среды при взаимодействии с ним (рисунок 4.13). Это соответствует присутствию на поверхности кислотных центров Льюиса, образованных атомами титана, и брэнстедовских кислотных групп $\equiv\text{Ti-OH}$.

В ряду синтезированных образцов фаза рутила наблюдается только в случае обжига при температуре 800°C. Для данного материала характерно уменьшение величины ζ -потенциала до отрицательного значения порядка -24 мВ в сравнении с около +6 мВ для образцов (таблица 4.10), подвергнутых термообработке при 300 и 500°C и содержащих исключительно фазу анатаза.

По-видимому, оптимальное количественное соотношение фаз рутил:анатаз способствует формированию на поверхности материала групп $\equiv\text{Ti-OH}$, активно участвующих в процессах фотокатализа и диссоциирующих в водной среде с выделением протонов, что обеспечивает отрицательный заряд поверхности и соответствующие значения ζ -потенциала.

Таким образом, повышению фотокаталитической активности нанопорошков TiO_2 способствуют следующие факторы:

1. Оптимизация фазового состава материала и условий синтеза:
 - Оптимальное соотношение рутил:анатаз, составляющее около 80:20 (%);
 - Увеличение температуры при термообработке материала до $\sim 800^\circ\text{C}$.
2. Оптимальная структура материала и характеристики поверхности:
 - Повышение кристалличности (рост величины ОКР до 70-90 нм);
 - Снижение ζ -потенциала до отрицательных значений.

4.8 Заключение к главе 4

Таким образом, установлено, что фазовый состав, морфология и текстура нанопорошков диоксида титана оказывают сильное влияние на их фотокаталитическую активность, а также на размер агрегатов, заряд и кислотно-основные свойства поверхности порошков в водных суспензиях, что имеет большое значение для их последующего применения в агротехнологиях. Фотокаталитическая активность в наибольшей степени зависит от фазового состава (наличия фазы анатаза) и степени окристаллизованности нанопорошков. Размер агрегатов частиц,

образующихся в водных суспензиях, в основном коррелирует с размером наночастиц в порошках. Однако при интенсивном ультразвуковом воздействии может происходить уменьшение размера агломератов и перезарядка поверхности наночастиц [115]. Агрегативная устойчивость суспензий диоксида титана не зависит от развитости поверхности, а в основном определяется величиной ее заряда, что обеспечивает эффект отталкивания одноименно заряженных частиц. Водные суспензии на основе синтезированного высокопористого нанопорошка диоксида титана с высокоразвитой поверхностью обладают слабоосновной реакцией, благодаря доминирующему процессу гидролиза с образованием бренстедовских основных ($=\text{Ti}(\text{OH})_2$) групп, что благоприятно для обработки семян и проростков растений.

ГЛАВА 5. БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ФИТОПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И ТИТАНА

5.1 Биологическая активность нанопорошков оксидов железа

5.1.1 Влияние водных суспензии наночастиц оксида железа различной концентрации на энергию прорастания и всхожесть семян кресс-салата сорта Ажур, а также ростовые характеристики его семидневных проростков

На основе нанопорошка оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) были приготовлены водные суспензии в широком диапазоне концентраций (0,0001; 0,001; 0,01; 0,1; 1; 10; 100 мг/л), которые применялись для предпосевной обработки семян кресс-салата сорта Ажур [124]. Результаты данного исследования приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Влияние суспензий наночастиц оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) различной концентрации на энергию прорастания и всхожесть семян кресс-салата сорта Ажур, а также ростовые характеристики его семидневных проростков

Концентрация раствора магнетита, мг/л	Энергия прорастания		Всхожесть		Длина ростка		Длина корня	
	%	% от контроля	%	% от контроля	см	% от контроля	см	% от контроля
0 (контроль)	95	100	97	100	3,6±0,1	100	8,2±0,5	100
100	95	100	96	99	3,2±0,1	89	7,1±0,3	87
10	96	101	97	100	3,7±0,1	103	8,7±0,5	106
1	92	97	93	96	3,8±0,1	106	9,0±0,5	110
0,1	95	100	96	99	3,8±0,1	106	9,0±0,5	110
0,01	95	100	95	98	3,9±0,1*	108*	9,5±0,5*	116*
0,001	96	101	97	100	3,9±0,1*	108*	10,5±0,5*	128*
0,0001	95	100	95	98	3,9±0,1*	108*	8,0±0,4	98

* – значение достоверно отличается от контрольного на 5%-ном уровне значимости.

Оценка полученных результатов позволила выявить:

1) отсутствие достоверного влияния на энергию прорастания и всхожесть семян [124];

2) существенное положительное влияние наночастиц оксида железа на рост ростков и корней при концентрациях 0,01 и 0,001 мг/л, только ростков – при концентрации 0,0001 мг/л, в виде тенденции – при концентрациях 0,1 – 10 мг/л [124];

3) тенденцию к торможению роста ростков и корней в вариантах с обработкой суспензией оксида железа в концентрации 100 мг/л [124].

Полученные результаты позволили определить оптимальный диапазон концентраций водных суспензий наночастиц оксида железа для некорневой обработки растений: 0,001–1,0 мг/л.

5.1.2 Определение диапазонов положительно действующих концентраций водных суспензий синтезированных наночастиц оксидов железа при некорневой обработке вегетирующих растений огурца и салата

Для проведения исследования по выявлению положительного действия синтезированных наночастиц оксидов железа различного фазового состава (γ -Fe₂O₃ (№ 1.1) и γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄ @OleicAcid (№ 1.3) на растения огурца были использованы водные суспензии данных материалов в предварительно установленном (при обработке семян кресс-салата Ажур) диапазоне концентраций: 0,001-1,0 мг/л. Суспензии применяли для некорневой обработки рассады огурцов. Результаты исследования влияния данных магнитных наночастиц на морфофизиологические характеристики растений огурца (гибрида Нева F1) показаны на рисунке 5.1. Видно, что практически все оцененные показатели физиологического состояния растений (высота, количество листьев, влажность растительного материала, сырая зола и масса надземной части) имеют более высокие значения по сравнению с контролем.

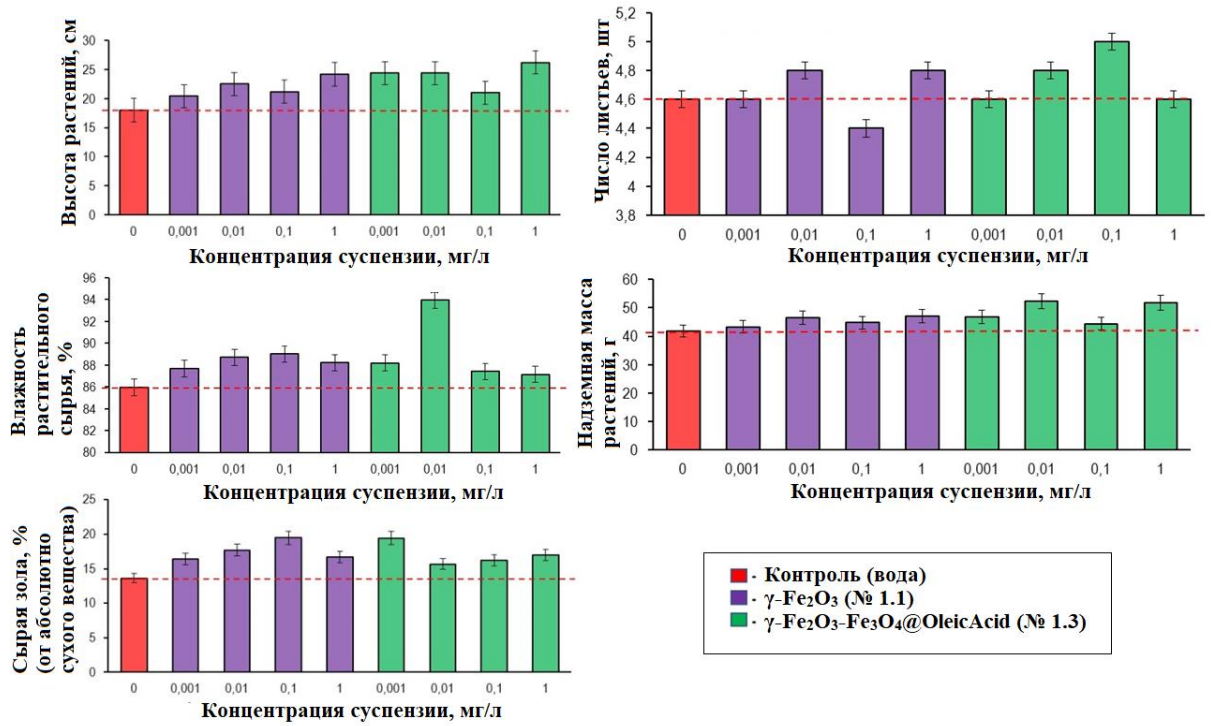


Рисунок 5.1 – Морфофизиологические параметры растений огурца после внекорневой обработки водными суспензиями магнитных наночастиц оксидов железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3) в различных концентрациях при выращивании растений в контролируемых условиях интенсивной световой культуры

Аналогичные исследования с использованием только наночастиц оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) были повторены для двух культур – гибрида огурца Нева F1 и салата сорта Тайфун (Таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Влияние внекорневой обработки салата и огурца суспензиями наночастиц оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) различной концентрации на показатели роста и нетто-продуктивности растений при выращивании их в регулируемых условиях интенсивной светокультуры [124]

Концентрация суспензии, мг/л	Высота		Число листьев		Площадь		Сырая масса		Сухая масса		Сухое вещество	
	см	% от контроля	шт	% от контроля	см ²	% от контроля	г	% от контроля	г	% от контроля	%	% от контроля
Салат												
Контроль (вода)	14,7±0,8	100	9,2±0,4	100	835±43	100	14,9±1,0	100	0,89±0,04	100	6,0	100
0,001	16,6±0,7*	113*	9,8±0,7	107	867±32	104	16,6±2,6	111	1,03±0,04*	116*	6,2	103
0,01	17,7±0,8*	120*	10,2±0,4*	111*	948±44*	114*	18,1±2,1*	122*	1,07±0,03*	120*	5,9	98
0,1	18,0±0,0*	122*	9,4±0,7	102	942±56*	113*	16,8±2,6	113	1,00±0,06*	112*	6,0	100
1	16,7±1,0*	114*	10,2±0,7	111	968±48*	116*	17,3±1,9	116	1,02±0,04	115*	5,9	98
Огурец												
Контроль (вода)	39,0±2,0	100	7,6±0,4	100	1964±67	100	63,8±4,0	100	3,75±0,22	100	5,9	100
0,001	44,0±2,0*	113*	8,0±0,0*	105*	2223±101*	113*	68,7±4,8	108	4,16±0,20	111	6,1	103
0,01	53,0±3,0*	136*	8,0±0,0*	105*	2674±76*	136*	83,4±5,4*	131*	4,76±0,20*	127*	5,7	97
0,1	46,0±2,5*	118*	7,3±0,2	96	2009±92	102	68,5±5,2	107	3,86±0,20	103	5,6	95
1	52,3±3,0*	134*	7,9±0,2	104	2080±84	106	71,9±4,6	113	4,01±0,22	107	5,6	95

* – значение достоверно отличается от контрольного на 5%-ном уровне значимости

Установлено, что водные суспензии наночастиц оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) в тестируемых концентрациях 0,001 – 1,0 мг/л оказывают выраженную или слабую тенденцию к стимулирующему действию на показатели роста растений при некорневой обработке растений огурца и салата в период вегетативного развития (таблица 5.2) [124]. Согласно результатам наших исследования, стимуляция роста растений огурца и салата под воздействием синтезированного магнитного нанопорошка оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) в основном обусловлена:

1) увеличением поступления минеральных питательных веществ, включая цинк, марганец, в надземную часть обработанных растений, о чем можно судить по значительному увеличению содержания сырой растительной золы и содержанию этих элементов (рисунок 5.2) [124];

2) выраженной тенденцией к увеличению содержания воды в тканях стеблей и листьев после обработки суспензиями оксида железа, что в свою очередь косвенно указывает на более высокий осмотический потенциал в них за счет накопления низкомолекулярных соединений [124];

3) увеличением площади ассимилирующей поверхности листьев и содержанием хлорофиллов в листьях растений [124].

Последнее более выражено в вариантах с растениями, обработанными суспензиями наночастиц оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) в концентрациях 0,01 и 0,001 мг/л (рисунок 5.2). В вариантах с более высокой концентрацией содержание хлорофиллов в листьях не отличается от такового в контроле. Следует отметить, что существуют различия в направлении изменения содержания каротиноидов в растениях огурца и салата после обработки суспензиями оксида железа в различных концентрациях. Таким образом, в листьях огурца он аналогичен таковому в хлорофиллах с максимальными значениями при воздействии наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в низких концентрациях и их снижением при концентрациях 0,1 и 1,0 мг/л, хотя и более значительным относительно контроля (на 18%). В листьях салата под влиянием обработки суспензиями $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наблюдается значительное (или в виде тенденции) снижение содержания каротиноидов на 13-28% во всем диапазоне тестируемых концентраций. Хорошо известно, что хлорофиллы *a* и *b*, каротиноиды являются пигментами, участвующими в фотосинтезе и/или окислительно-восстановительных процессах, а микроэлемент железо катализирует образование предшественников пигмента хлорофилла *a* – аминолевулиновой кислоты и протопорфиринов. Кроме того, соединения железа участвуют в образовании компонентов хлоропласта: цитохромов, ферредоксина и др. По-видимому, с увеличением концентрации суспензий наночастиц железа при некорневой обработке растений снижается синтез вторичных

метаболитов, в том числе ряда пигментов, усиливающих усвоение этого микроэлемента корневой системой [124].

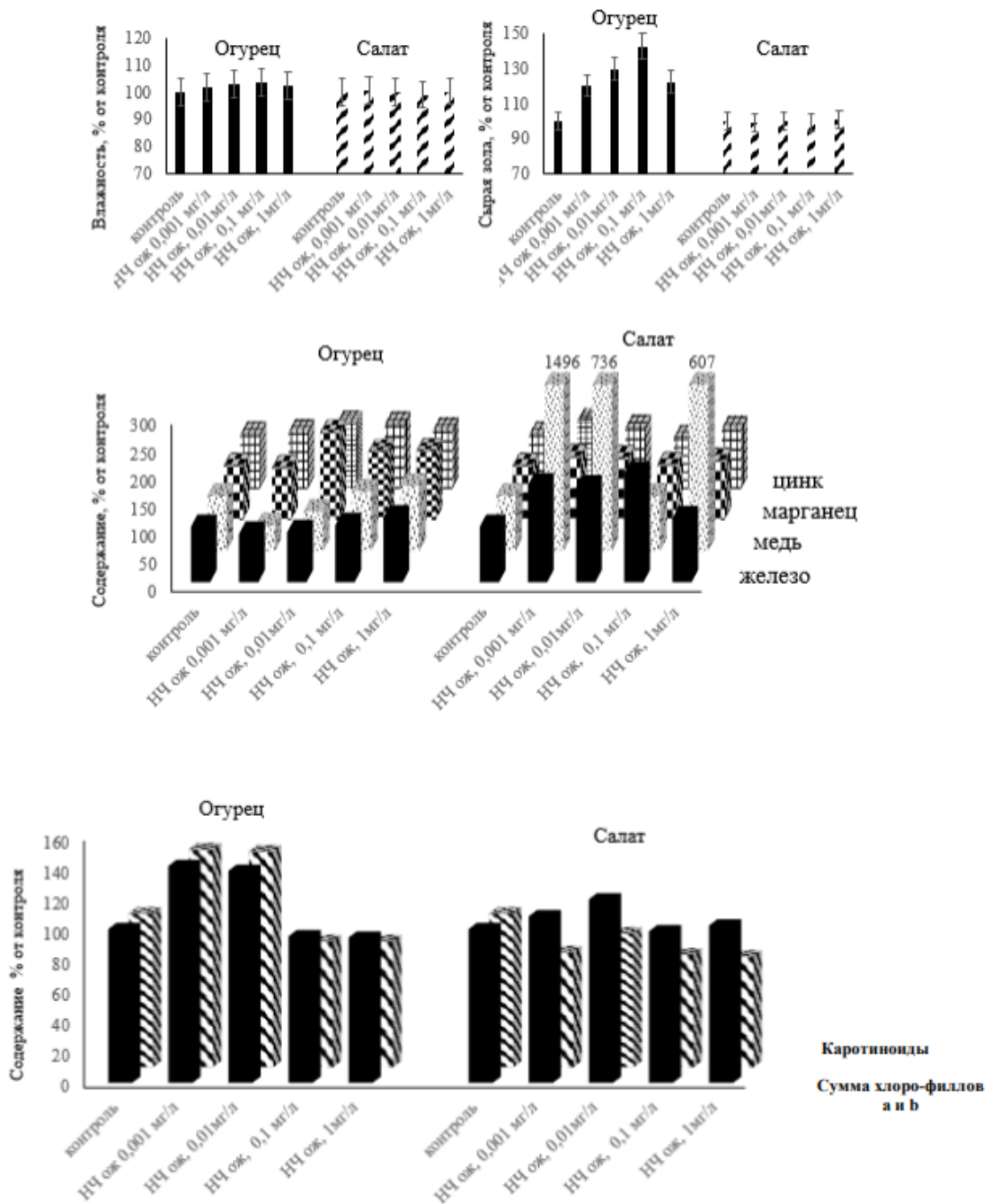


Рисунок 5.2 – Влияние некорневой обработки водными суспензиями наночастиц оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) различной концентрации на биохимические показатели растений салата и огурца при выращивании их в регулируемых условиях интенсивной светокультуры

Таким образом, наблюдаемая стимуляция роста рассады огурцов и салата после некорневой обработки водными суспензиями магнитных наночастиц оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) в основном обусловлена интенсификацией обменных процессов и поступлением необходимых растениям питательных веществ в надземную часть [124].

Увеличение питания и содержания минеральных элементов в растениях способствуют увеличению осмотического потенциала и, как следствие, гидратации тканей за счет поступления воды в клетки с повышенным осмотическим потенциалом. Это положительный факт, который может свидетельствовать о способности магнитных наночастиц оксида железа повышать устойчивость растений в условиях засухи. Кроме этого, железо, являясь кофактором многих ферментов [194], участвует во многих метаболических процессах в растениях. Поэтому дальнейшее изучение механизмов влияния магнитных наночастиц оксидов железа различных кристаллических модификаций представляет большой интерес [124].

5.1.3 Влияние магнитных наночастиц оксидов железа различных кристаллических модификаций на показатели роста, продуктивности и качество плодов огурца и томата при их некорневой обработке

Изучено влияния некорневой обработки растений водными суспензиями синтезированных магнитных наночастиц оксидов железа различного фазового состава (γ - Fe_2O_3 (№ 1.1), γ - Fe_2O_3 - Fe_3O_4 (№ 1.2), γ - Fe_2O_3 - Fe_3O_4 @OleicAcid (№ 1.3), Fe_3O_4 - γ - Fe_2O_3 (№ 1.4) физико-химические свойства которых были подробно обсуждены в п.3.1), на показатели роста и продуктивности (формирование плодов) томата и огурца, качественные характеристики растительной продукции.

Объектом исследования служили растения огурца – гибрид F1 Нева, селекции ООО Агрофирма Гавриш и карликового томата сорта Наташа селекции ФГБНУ ФНЦ овощеводства. На основании результатов по обработке растений огурца и салата, описанных в пункте 3.4.2, был выбран диапазон концентраций водных суспензий синтезированных нанодисперсных материалов на основе оксидов железа – 0,001-0,01 мг/л для некорневой обработки вегетирующих растений огурца и томата.

5.1.3.1 Влияние некорневой обработки растений огурца водными суспензиями синтезированных магнитных наночастиц оксидов железа различных кристаллических модификаций на показатели его роста, продуктивности и качество плодов

Установлено, что водные суспензии нанодисперсных материалов на основе оксидов железа при трехразовой некорневой обработке огурца на вегетативной стадии его развития способствовали увеличению продуктивности растений, от выраженной тенденции, до достоверно более высоких значений (на 8-23%) по сравнению с таковыми в контроле (таблица 5.3). Указанное положительное влияние было обусловлено выявленной тенденцией или

достоверным увеличением длины плода (на 1-3%), массы одного плода (на 5-12%) и числа плодов с растения (на 2-17%), а также площади листовой поверхности (на 6-22 %). При этом по совокупности исследуемых показателей, максимальный положительный эффект отмечался при обработке растений огурца суспензиями наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2), отличающихся фазовым составом из середины магнетит-маггемитового ряда и наивысшим значением удельной остаточной намагниченности, а также суспензиями наночастиц с аналогичным фазовый составом, модифицированных олеиновой кислотой $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3) [195].

В этих же вариантах наблюдалась тенденция роста сырой массы листьев (на 2-4%), стеблей (на 4-5%) и корней (на 18-28%), сухой массы стеблей (на 11-12%), корней (на 3-34%) и сухого вещества в стеблях (на 6%) и корнях (на 2-14%). Однако в накоплении сухой массы листьями отмечалось снижение (на 2-7% тенденция), а процента сухого вещества – от слабой тенденции до достоверного изменения (3-14%) (таблица 3.16 и рисунок 5.3).



Рисунок 5.3 – Фотография растений огурца, проростки которого были обработаны водой (1к), водной суспензией наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2) с концентрацией 0,001 мг/л (2) и 0,01 мг/л (3) и – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4 \text{@OleicAcid}$ (№ 1.3) с концентрацией 0,001 мг/л (4) и 0,01 мг/л (5)

Более значимое увеличение сухой массы корней и стеблей, а также сухого вещества косвенно свидетельствует об усилении поступления в них пластических веществ или ассимилятов, а также минеральных соединений из листьев и из корнеобитаемой среды. Подтверждением перераспределения ассимилятов и минеральных веществ в генеративные органы служат данные анализа химического состава плодов огурца (таблица 5.5). Менее значимое положительное влияние на показатели продуктивности огурца некорневой обработки

растений суспензиями наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) или $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4), по всей видимости, связано с отсутствием в данных вариантах значимых изменений в сырой и сухой массе листьев, стеблей и корней в сравнении с тем, что наблюдалось в вариантах с некорневой обработкой суспензиями наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2) или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ @OleicAcid (№ 1.3).

Таблица 5.3 – Влияние некорневой обработки огурца суспензиями наночастиц оксидов железа (0,01 мг/л) различного состава на показатели продуктивности растений

Водная суспензия вещества	Длина плода		Число плодов/растение		Масса плода		Масса плодов/растение		Площадь листьев	
	см	% от контроля	шт	% от контроля	г	% от контроля	г	% от контроля	м ² /растение	% от контроля
Контроль (вода)	22,4±0,8	100	12,1±0,7	100	182,9±13,3	100	2213±161	100	3,2±0,2	100
γ -Fe ₂ O ₃ (№ 1.1)	22,7±0,7	101	12,6±0,8	104	196,2±117,3	107	2472±147	112	3,4±0,4	106
γ -Fe ₂ O ₃ -Fe ₃ O ₄ (№ 1.2)	22,8±0,8	102	14,1±1,7	117*	192,3±10,2	105	2711*±144	123*	3,9*±0,4	122*
γ -Fe ₂ O ₃ -Fe ₃ O ₄ @OleicAcid (№ 1.3)	23,1±0,6	103	13,0±1,2	107	205,0±11,0	112	2665*±143	120	3,4±0,6	106
Fe ₃ O ₄ - γ -Fe ₂ O ₃ (№ 1.4)	23,0±0,3	103	12,4±1,5	102	192,5±11,2	105	2387±139	108	3,5±0,6	109

* – значение достоверно отличается от контрольного на 5%-ом уровне значимости.

Таблица 5.4 – Влияние некорневой обработки огурца суспензиями наночастиц оксидов железа (0,01 мг/л) различного состава на биометрические показатели вегетативных органов

Водная суспензия вещества	Листья						Стебли						Корни					
	Сырая масса		Сухая масса		Сухое вещество		Сырая масса		Сухая масса		Сухое вещество		Сырая масса		Сухая масса		Сухое вещество	
	г/рас-тение	% от конт-роля	г/рас-тение	% от конт-роля	%	% от конт-роля	г/рас-тение	% от конт-роля	г/рас-тение	% от конт-роля	%	% от конт-роля	г/рас-тение	% от конт-роля	г/рас-тение	% от конт-роля	%	% от конт-роля
Контроль (вода)	446±56	100	55,3±5,4	100	12,4±0,2	100	147±10	100	10,1±0,5	100	6,9±0,3	100	400±62	100	17,6±0,4	100	4,4±0,4	100
γ -Fe ₂ O ₃ (№ 1.1)	435±55	98	45,8*±9,7	83*	10,5*±0,1	85*	148±13	101	10,0±0,9	99	6,7±0,1	97	435±59	109	17,4±3,1	99	4,0±0,2	91
γ -Fe ₂ O ₃ -Fe ₃ O ₄ (№ 1.2)	464±63	104	51,5±9,2	93	11,1±0,3	86*	153±15	104	11,2±1,5	111	7,3±0,3	106	451*±60	128*	20,3±0,8	103	4,5±0,2	102
γ -Fe ₂ O ₃ -Fe ₃ O ₄ @Oleic Acid (№ 1.3)	454±87	102	54,4±10,2	98	12,0±0,1	97	156±20	105	11,3±1,6	112	7,3±0,2	106	472±27	118	23,6*±4,9	134*	5,0±0,5	114
Fe ₃ O ₄ - γ -Fe ₂ O ₃ (№ 1.4)	391±88	88	47,2±10,7	85	12,1±0,1	98	135±24	92	9,7±1,6	96	7,2±0,2	104	397±30	99	17,5±2,3	99	4,4±0,2	100

* – значение достоверно отличается от контрольного на 5%-ом уровне значимости.

Анализ химического состава плодов огурца, характеризующего его качество и безопасность, показал, что во всех вариантах некорневых обработок установлено в виде тенденции или достоверное увеличение содержания сахаров (на 3-38%) и витамина С (на 7-24%) в плодах по сравнению с таковым в контроле, а также макро- и микроэлементов, в том числе азота, калия, кальция, а также железа, марганца, меди (Таблица 5.5). Исключение составляла направленность изменения общего содержания фосфора, которое имело тенденцию к более низким значениям, чем в контроле. Следует отметить, что в вариантах некорневой обработки вегетирующих растений суспензиями наночастиц γ - Fe_2O_3 - Fe_3O_4 (№ 1.2) или Fe_3O_4 - γ - Fe_2O_3 (№ 1.4), а также суспензией наночастиц γ - Fe_2O_3 (№ 1.1) содержание нитратов в плодах имеет более низкие значения, чем в контроле, что является положительным фактом и свидетельствует о повышении характеристик безопасности и качества плодов.

В целом, судя по всем оцениваемым показателям роста и продуктивности гибрида F1 огурца Нева, суспензии нанодисперсных материалов на основе оксида железа оказали значимый положительный эффект на продукционный процесс растений и существенно улучшили качество и безопасность получаемой растительной продукции за счет увеличения в ее составе витамина С, сахаров, полезных макро- и микроэлементов и преимущественно снижения содержания нитратов.

Таблица 5.5 – Показатели качества плодов при некорневой обработке растений огурца суспензиями (0,01 мг/л) наночастиц оксидов железа различного состава

Показатели химического состава плодов	Водная суспензия вещества				
	Контроль (вода)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3)	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4)
Влажность, %	96,8	97,0	96,8	96,7	97,1
Сухое вещество, %	3,2	3,6*	3,2	3,3	3,9*
Сырая зола, % % абсолютно сухое вещество	13,2	13,7	13,5	13,4	14,0
Азот, % % абсолютно сухое вещество	4,96	4,65	4,81	5,03	4,94
Фосфор, % % абсолютно сухое вещество	1,21	1,05*	1,23	1,08	1,16
Калий, % % абсолютно сухое вещество	7,52	7,56	7,68	8,28	8,24
Кальций, % % абсолютно сухое вещество	0,86	0,87	1,02*	1,12*	0,91
Магний, % % абсолютно сухое вещество	0,355	0,362	0,361	0,364	0,358
Сумма сахаров, % % абсолютно сухое вещество	23,74	25,91	32,71*	29,36*	31,60*
Моносахара, % % абсолютно сухое вещество	22,43	24,06	32,16*	28,09*	27,71*
Дисахара, % % абсолютно сухое вещество	1,31	1,85*	0,55*	1,27	3,89*
Витамин С, мг/100г нативное вещество	3,72	4,40*	4,40*	4,62*	4,40*
Нитраты, мг/кг нативное вещество	163	142*	136*	179	146
Содержание меди, мг/кг % абсолютно сухое вещество	5,33	5,28	5,43	7,99*	4,34*
Содержание цинка, мг/кг % абсолютно сухое вещество	32,0	33,2	32,3	34,6	36,8
Содержание железа, мг/кг % абсолютно сухое вещество	53,3	54,1	53,8	54,7	58,7
Содержание марганца, мг/кг % абсолютно сухое вещество	36,1	36,3	41,5*	36,7	48,0*
Содержание кобальта, мг/кг % абсолютно сухое вещество	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10

* – значение достоверно отличается от контрольного на 5%-ом уровне значимости.

5.1.3.2 Влияние некорневой обработки растений томата водными суспензиями синтезированных магнитных наночастиц оксидов железа различных кристаллических модификаций на показатели его роста, продуктивности и качество плодов

Водные суспензии синтезированных магнитных наночастиц оксидов железа различных кристаллических модификаций, γ - Fe_2O_3 (№ 1.1), γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3), $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4) в предварительно установленных благоприятных для растений концентрациях 0,001 мг/л и 0,01 мг/л использовали для некорневой обработки растений томата.

У подвергшихся обработке растений томата отмечали в виде тенденции или достоверное увеличение числа (на 11-48%) и массы (на 35-89 %) плодов во всех исследуемых вариантах опыта (Таблица 5.6) [163, 164].

Возрастание показателей продуктивности растений томата под влиянием испытуемых веществ обусловлено увеличением площади ассимилирующей поверхности листьев, массы корневых систем, а, следовательно, суммарной площади поглощения элементов питания, а также вследствие аккумуляции и перераспределения в генеративные органы элементов питания и пластических веществ. Так, в вариантах с некорневой обработкой испытуемыми веществами отмечалось в виде тенденции или достоверное увеличение площади листовой поверхности (на 10-76%) по сравнению с контролем (Таблица 5.6); также наблюдалось увеличение сырой (на 10-82%) и сухой (на 3-84%) массы листьев растений томата (данные не приведены) [163, 164].

Вместе с тем в вариантах некорневой обработки растений суспензиями наночастиц оксидов железа различного фазового состава повышалось качество плодов томата, о чём свидетельствовало увеличение содержания сахаров (на 2-10%) и витамина С (на 16-87%), а также большинства минеральных элементов (Таблица 5.7). Содержание нитратов в плодах томата имело в виде тенденции или достоверно более низкие значения (на 5-15%) по сравнению с таковым в контрольных растениях [163, 164], что свидетельствует о повышении их безопасности и соответствии санитарно-гигиеническим требованиям Российской Федерации.

Наиболее существенно охарактеризованное влияние на рост, продуктивность растений томата при формировании плодов с более высокими по сравнению с контролем их качественными характеристиками оказывала некорневая обработка суспензиями наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2) или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3) в концентрациях 0,001 мг/л и 0,01 мг/л, а также $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) – в концентрации 0,001 мг/л и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4) – в концентрации 0,01 мг/л. При этом максимальные значения показателей продуктивности отмечались в вариантах с обработкой суспензиями наночастиц оксидов железа фазового состава

твердых растворов из середины магнетит маггемитового ряда (γ - Fe_2O_3 - Fe_3O_4 (№ 1.2) или γ - Fe_2O_3 - Fe_3O_4 @OleicAcid (№ 1.3)) в концентрации 0,001 мг/л [163, 164].

Таблица 5.6 – Влияние внекорневой обработки томатов суспензиями наночастиц оксида железа различного состава (0,001 мг/л и 0,01 мг/л) на продуктивность растений и площадь листовой поверхности

Водная суспензия вещества		Число плодов / растение		Масса плодов / растение		Площадь листьев	
		шт	% от контроля	г	% от контроля	м ² /растение	% от контроля
Контроль (вода)		17,8±3,2	100	220±28	100	0,21±0,02	100
γ-Fe ₂ O ₃ (№ 1.1)	0,001 мг/л	31,8*±6,8	179*	274*±26	125*	0,25±0,03	119
	0,01 мг/л	24,0* ±2,9	135*	245±22	111	0,34*±0,04	160*
γ-Fe ₂ O ₃ -Fe ₃ O ₄ (№ 1.2)	0,001 мг/л	33,6*±4,1	189*	311*±19	141*	0,22±0,02	105
	0,01 мг/л	27,2*±6,1	153*	269*±20	122*	0,23±0,02	110
γ-Fe ₂ O ₃ -Fe ₃ O ₄ @OleicAcid (№ 1.3)	0,001 мг/л	31,6*±6,3	177*	325*±49	148*	0,24±0,03	114
	0,01 мг/л	29,2*±6,3	164*	286*±37	130*	0,28*±0,03	133*
Fe ₃ O ₄ -γ-Fe ₂ O ₃ (№ 1.4)	0,001 мг/л	26,0*±5,9	146*	249*±45	113	0,37*±0,04	176*
	0,01 мг/л	26,0*±2,7	146*	268*±19	122*	0,23±0,02	110

* – значение достоверно отличается от контрольного на 5%-ом уровне значимости.

Таблица 5.7 – Показатели качества плодов томатов после некорневой (внекорневой) обработки растений суспензиями наночастиц оксида железа различного состава

Показатели химического состава	Водная суспензия вещества								
	Контроль (вода)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2)		$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3)		$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4)		$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1)	
		0,001 мг/л	0,01 мг/л	0,001 мг/л	0,01 мг/л	0,001 мг/л	0,01 мг/л	0,001 мг/л	0,01 мг/л
Влажность, %	94,2	94,4	94,1	94,4	94,7	93,7	93,8	93,9	93,5
Сухое вещество, %	5,8	5,6	5,9	5,6	5,3	6,3	6,2	6,1	6,5*
Сырая зола, %	12,33	12,26	12,83	12,63	12,63	12,16	12,58	12,35	12,65
Сумма сахаров, % абсолютно сухого вещества	10,97	11,20	11,18	11,97	11,24	11,53	11,31	11,65	12,09
Витамин С, мг/100 г активного вещества	16,4	19,1*	24,2*	19,8*	24,9*	28,6*	21,1*	30,4*	30,8*
Азот, % абсолютно сухого вещества	3,85	3,89	3,97	3,91	4,08	4,00	4,05	4,23	3,89
Нитраты, мг/кг нативного вещества	124,0	126,0	118,0	139,0	136,0	124,0	110,0	105,0*	116,0
Фосфор, % абсолютно сухого вещества	0,67	0,65	0,68	0,64	0,66	0,68	0,64	0,65	0,62
Калий, % абсолютно сухого вещества	6,24	6,29	6,36	6,17	6,23	6,40	6,36	6,22	6,28
Кальций, % абсолютно сухого вещества	0,75	0,87*	0,86*	0,71	0,77	0,74	0,72	0,71	0,77
Магний, %, абсолютно сухое вещество	0,227	0,259*	0,258*	0,242	0,316*	0,227	0,239	0,231	0,246
Содержание меди, мг/кг абсолютно сухого вещества	0,275	0,243*	0,373*	0,250	0,421*	0,075*	0,072*	0,133*	0,108*
Содержание цинка, мг/кг абсолютно сухого вещества	18,9	19,6	19,8	18,5	18,7	17,6	16,8	17,7	17,5
Содержание железа, мг/кг абсолютно сухого веществ	29,7	37,5*	40,2*	52,2*	74,5*	39,8*	44,4*	36,9*	41,7*
Содержание марганца, мг/кг абсолютно сухого вещества	10,3	10,27	10,2	14,8*	14,2*	10,33	10,59	10,57	0,38*

* – значение достоверно отличается от контрольного на 5%-ом уровне значимости

5.2 Биологическая активность исследуемых нанопорошков диоксида титана

5.2.1 Влияние суспензии наночастиц оксидов титана различной концентрации на энергию прорастания и всхожесть семян белокочанной капусты, а также ростовые характеристики её семидневных проростков

Для исследования биологической активности были выбраны два различающихся по свойствам порошка диоксида титана: синтезированный высокопористый слабоокристаллизованный порошок диоксида титана (TiO_2 -№8) и коммерческий порошок диоксида титана (Plasmotherm-2), имеющий смешанный фазовый состав (анатаз-рутил) и проявляющий более высокую фотокаталитическую активность.

В таблице 5.8 представлены данные о влиянии предпосевной обработки семян белокочанной капусты (Pensa de Povoа) водными суспензиями исследуемых порошков TiO_2 на энергию прорастания, всхожесть и биометрические параметры роста их проростков. Обработка семян суспензиями диоксида титана оказывает неоднозначное влияние на их энергию прорастания и всхожесть. Анализ данных показывает, что во всех вариантах обработки семян белокочанной капусты суспензиями TiO_2 наблюдается значительная стимуляция роста проростков (на 23-36%) и корней (на 13-55%). При этом нет существенной разницы в энергии прорастания и всхожести семян растений по сравнению с контролем. Следует отметить, что всхожесть превышает контрольные значения в вариантах обработки семян суспензиями плохо окристаллизованного порошка диоксида титана (TiO_2 -№ 8) с концентрацией 0,3 г/л на 13%, а суспензиями более фотокаталитически активного порошка Plasmotherm-2 (анатаз-рутил) в варианте с такой же концентрацией (0,3 г/л) на 8%. При увеличении концентрации порошков диоксида титана до 3 г/л не наблюдается тенденции к стимуляции прорастания семян.

Самые высокие показатели роста как корней, так и проростков белокочанной капусты сорта Pensa de Povoа были выявлены в варианте обработки семян суспензией плохо окристаллизованного порошка диоксида титана (TiO_2 -№ 8) с концентрацией 0,3 г/л [116]. Увеличение концентрации суспензий TiO_2 -№ 8 до 3 г/л в основном приводит к снижению стимулирующего эффекта. Таким образом, синтезированный плохо окристаллизованный порошок диоксида титана (TiO_2 -№ 8) обладает лучшей биологической активностью в отношении семян белокочанной капусты (Pensa de Povoа) по сравнению с коммерческим порошком TiO_2 (Plasmotherm-2) (анатаз-рутил), отличающимся более высокой фотокаталитической активностью. Такой результат можно объяснить тем, что синтезированный диоксид титана (TiO_2 -№ 8) имеет аморфную структуру и состоит из неоднородностей размером 10-20 нм, и поэтому его можно равномерно диспергировать в воде, частично растворяя. Это, в

свою очередь, способствует распределению TiO_2 не только по поверхности семян, но и обеспечивает более глубокое проникновение в приповерхностный слой. Влияние фотокаталитической активности на исследуемые параметры семян явно не наблюдается. Оно могло проявиться в снижении параметров, особенно энергия прорастания семян, обработанных суспензиями коммерческого TiO_2 (Plasmotherm-2), хотя это также может быть связано с влиянием большого количества фазы рутила (80 %), содержащемся в этом порошке.

Таблица 5.8 – Биологическая активность суспензий TiO_2 по отношению к белокочанной капусте сорта *Penca de Povo*

Вариант обработки		Энергия прорастания		Всхожесть		Длина ростка		Длина корня	
Наименование	C, г/л	%	% от контро-ля	%	% от контро-ля	см	% от контро-ля	см	% от контро-ля
Контроль (вода)	0	84	100	80	100	2,2±0,2	100	4,0±0,4	100
TiO_2 -№ 8	0,3	88	105	90	113	3,0±0,2*	136*	6,2±0,5*	155*
	3,0	80	95	77	96	2,9±0,2*	132*	4,5±0,4	113
TiO_2 -Plasmotherm-2	0,3	75	89	86	108	2,7±0,2*	123*	5,3±0,5*	133*
	3,0	75	89	78	98	2,8±0,2*	127*	5,2±0,4*	130*

C – концентрация суспензии наночастиц TiO_2 ; * – значение достоверно отличается от контрольного на 5%-ом уровне значимости.

5.2.2 Оценка фитопротекторных свойств исследуемых нанопорошков диоксида титана

Исследование влияния обработки семян суспензиями нанопорошков TiO_2 -№8 и Plasmotherm-2 с концентрациями 0.3 и 3.0 г/л на развитие растений белокочанной капусты сорта *Penca de Povo* в субстрате, зараженном возбудителями заболевания черная ножка – грибными патогенами (*Pythium debaryanum* Hesse, *Olpidium brassicae* Wor., *Phizoctonia aderholdii* Kolosh., *Leptosphaeria maculans* (Sowerby) P. Karst., *Fusarium* sp.), показали, что суспензии данных нанопорошков диоксида титана проявили выраженный фитопротекторный эффект (таблица 5.9) [115]. При этом более значимым он был у фотокаталитически малоактивного слабокристаллизованного порошка диоксида титана (TiO_2 -№ 8) в варианте с высокой концентрацией 3.0 г/л, а у отличающегося более высокой фотокаталитической активностью порошка Plasmotherm-2 (анатаз-рутил) – в варианте с меньшей концентрацией (0.3 г/л). Выживаемость растений под влиянием указанных наиболее эффективных (в уменьшении

степени их поражаемости болезнью черная ножка) вариантах обработки семян суспензиями нанопорошков диоксида титана повышалась относительно зараженного контроля, однако имела существенно более низкие значения (на 43 и 54% соответственно) по сравнению с незараженным контролем [115].

Таблица 5.9 – Выживаемость растений белокочанной капусты и ее поражаемость заболеванием черная ножка при выращивании в зараженном грибными возбудителями корневой гнили субстрате из семян, обработанных изучаемыми веществами

Вариант обработки семян		Доля живых растений (среднее значение), %	Средневзвешенный балл поражения, М (шкала ВИР [194])
Наименование	Концентрация суспензии, г/л		
Контроль (вода)	0	$38,9 \pm 3,4$	7,9
TiO ₂ -№ 8	0,3	$34,3 \pm 2,6$	6,1
	3,0	$57,2 \pm 4,1$	5,3
TiO ₂ - Plasmotherm-2	0,3	$45,7 \pm 1,2$	5,2
	3,0	$34,3 \pm 0,8$	5,1
Стерильная почва		100	1

5.3 Заключение к главе 5

1. При предпосевной обработке семян кресс-салата сорта Ажур водными суспензиями оксида железа фазового состава, близкого к маггемиту был выявлен диапазон концентраций водных суспензий наночастиц оксида железа (0,001–1,0 мг/л) оказывающих положительное влияние на рост ростков и корней [124].

2. Некорневые обработки растений огурца и томата полученными водными суспензиями на основе синтезированных наночастиц оксидов железа различного фазового состава оказывали положительное влияние на растения, выразившееся в увеличении показателей их роста, продуктивности и в повышении качества и безопасности формируемой растительной продукции, а именно: увеличении в ней содержания сахаров, витамина С, содержания макро- и микроэлементов, преимущественном снижении содержания нитратов [163, 164, 195].

3. Водные суспензии наночастиц оксидов железа в концентрациях 0,01 и 0,001 мг/л оказали наиболее выраженное стимулирующее влияние на показатели роста растений при некорневом воздействии на растения огурца [124].

4. Наиболее выраженное положительное влияние на растения огурца (их показатели продуктивности, биометрические показатели вегетативных органов, качество плодов) оказали водные суспензии наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2), отличающихся наибольшим значением удельной остаточной намагниченности, и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3) в концентрации 0,01 мг/л.

5. Наиболее существенно охарактеризованное влияние на рост, продуктивность растений томата при формировании плодов с более высокими по сравнению с контролем их качественными характеристиками оказывала некорневая обработка суспензиями наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3) в концентрации 0,001 мг/л и 0,01 мг/л, а также $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) в концентрации 0,001 мг/л, и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4) в концентрации 0,01 мг/л. При этом, максимальные значения показателей продуктивности отмечали в вариантах с обработкой суспензиями наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3) в концентрации 0,001 мг/л [163, 164].

6. Полученные результаты показывают перспективность дальнейших исследований свойств магнитных наночастиц оксидов железа и механизмов их влияния на культурные растения для создания и применения в растениеводстве новых высокоэффективных экологически безопасных нанопрепаратов [124, 163, 164, 195].

7. Водные суспензии нанопорошков диоксида титана с концентрацией 0,3 г/л вне зависимости от их фазового состава оказали положительное влияние на всхожесть семян белокочанной капусты сорта Ренса де Ровоа [116]. При этом, суспензия высокопористого плохоокристаллизованного синтезированного анатаза оказала положительное влияние на рост пропростков капусты в концентрации 0,3 г/л и проявила более высокие фитопротекторные свойства в концентрации 3,0 г/л при выращивании семян капусты в грунте, зараженном заболеванием черная ножка, по сравнению с суспензией диоксида титана смешанного фазового состава, отличающегося высокой фотокаталитической активностью, в концентрации 0,3 г/л [115].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных в работе данных можно выделить следующие основные результаты и сформулировать следующие выводы:

1. При синтезе на воздухе методом химического осаждения из водных растворов хлоридов железа (II, III) характерным является получение магнитных нанопорошков оксидов железа, имеющих фазовый состав твердых растворов магнетит-маггемитового ряда. Применение различных технологических приемов (барботирование аргоном при повышенной температуре 60°C, ультразвуковое воздействие, длительное выдерживание осадка в маточном растворе (16 часов) привело к различиям в содержании катионных вакансий твердых растворов магнетит-маггемитового ряда. Ультразвуковое воздействие способствовало окислению Fe^{2+} и получению нанопорошков, имеющих фазовый состав, близкий к маггемиту ($\gamma-Fe_2O_3$). При синтезе с использованием барботирования аргоном при повышенной температуре (60°C) были получены наночастицы оксидов железа с фазовым составом из середины магнетит-маггемитового ряда. Длительное выдерживание осадка в маточном растворе привело к получению нанопорошков оксидов железа с фазовым составом, наиболее близким к магнетиту, по сравнению с остальными синтезированными нанопорошками.

2. Барботирование аргоном при повышенной температуре способствовало увеличению размера наночастиц оксидов железа (до ~20 нм), ультразвуковое воздействие и длительное выдерживание осадка в маточном растворе привело к получению наночастиц размером ~ 14 нм. Уменьшению размера наночастиц оксидов железа (~12 нм) способствовала *in situ* модификация их поверхности олеиновой кислотой.

3. Характерные размеры неоднородностей исследуемых магнитных нанопорошков оксидов железа, полученные из анализа данных малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов, коррелируют с размерами кристаллитов, рассчитанными по результатам широкоугольного рентгеновского анализа.

4. Полученные нанопорошки оксидов железа являются магнитомягкими материалами. При этом их удельная остаточная намагниченность увеличивается от 0,3 до 1,1 А·м²/кг при увеличении размера частиц от ~ 12 нм до ~20 нм.

5. При извлечении осадка с использованием метода фильтрации были получены наночастицы оксидов железа стержнеобразной формы, в то время как частицы, извлеченные методом декантации или с использованием роторного испарителя, имели пластинчатую форму. Нанопорошки оксида железа, извлеченные из маточного раствора методом фильтрации, обладали наибольшим значением площади удельной поверхности (125 м²/г) по сравнению с другими синтезированными нанопорошками, извлеченными методом декантации или с

использованием роторного испарителя, значения площадей удельных поверхностей которых находились в диапазоне 75–114 м²/г.

6. Нанопорошок оксида железа, состоящий из частиц, модифицированных олеиновой кислотой, отличался массово-фрактальным типом агрегации частиц от немодифицированных порошков, имеющих поверхностно-фрактальный тип агрегации.

7. Зависимость фотокаталитической активности нанопорошков диоксида титана от содержания фазы рутила имеет экстремальный характер с максимумом при содержании 80 % рутила. Для нанопорошка, обладающего наивысшей фотокаталитической активностью, характерна высокая степень кристалличности (наибольшие размеры ОКР присутствующих фаз (70 нм – анатаз/90 нм – рутил). Кроме того, от остальных образцов его отличает слабокислый характер поверхности, что соответствует присутствию на его поверхности кислотных центров Льюиса, образованных атомами титана, и брэнстедовских кислотных групп ≡Ti-OH.

8. Разбавление водных суспензий оксидов железа с 100 мг/л до 0,001 мг/л с использованием дополнительного ультразвукового воздействия ведет к гидроксилрованию поверхности наночастиц, которое способствует росту размеров гидродинамических диаметров частиц и смене знака ζ-потенциала с положительного на отрицательный для порошков, имеющих фазовый состав твердых растворов из середины магнетит-маггемитового ряда. Для водных суспензий нанопорошка с фазовым составом, близким к маггемиту, и нанопорошка, модифицированного олеиновой кислотой, разбавление способствует увеличению гидродинамических диаметров частиц и росту абсолютного значения ζ-потенциала в отрицательной области.

9. Водные суспензии оксидов железа с концентрацией 0,01 и 0,001 мг/л оказали наибольший положительный эффект на всхожесть семян, ростовые характеристики и качество растительной продукции салата Тайфун, салата Ажур, гибрида огурца F₁ Нева, томата Наташа. При этом наиболее действенными являлись водные суспензии наночастиц, отличающихся фазовым составом из середины магнетит-маггемитового ряда и наивысшим значением удельной остаточной намагниченности, а также суспензии наночастиц с аналогичным фазовым составом, модифицированных олеиновой кислотой.

10. Водные суспензии наночастиц диоксида титана с концентрацией 0,3 г/л вне зависимости от их фазового состава оказали положительное влияние на всхожесть семян белокочанной капусты сорта Ренса де Ровоа. При этом суспензия высокопористого плохо окристаллизованного синтезированного анатаза оказала положительное влияние на рост проростков капусты в концентрации 0,3 г/л и проявила более высокие фитопротекторные свойства в концентрации 3,0 г/л при выращивании семян капусты в грунте, зараженном

заболеванием черная ножка, по сравнению с суспензией диоксида титана смешанного фазового состава, отличающегося высокой фотокаталитической активностью, в концентрации 0,3 г/л.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ОКР – область когерентного рассеяния;
- МУРН – малоугловое рассеяние нейтронов;
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
- РФА – рентгенофазовый анализ;
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
- $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность по методу Брунауэра-Эмметта-Теллера;
- ТЭОС – тетраэтоксисилан;
- УЗ – ультразвук;
- МНК – методом наименьших квадратов;
- МУРР – малоуглового рентгеновского рассеяния;
- ЗП – зона проводимости;
- ВЗ – валентная зона;
- ВЕТ – модель Brunauer–Emmett–Teller;
- ВЈН – модель Barrett–Joyner–Halenda;
- pH_{IEP} – изоэлектрическая точка;
- pH_{pzc} – точка нулевого поверхностного заряда;
- МС – метиленовый синий;
- ПАВ – поверхностно-активное вещество.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mahmoudi, M. Iron oxide nanoparticles for biomedical applications. Synthesis, functionalization and application: Book. A volume in Metal oxides / M. Mahmoudi, S. Laurent. – Elsevier, 2017. – 334 p. – ISBN 978-0-081019-25-2.
2. Parrino, F. Titanium Dioxide (TiO₂) and its applications: Book. A volume in Metal Oxides / F. Parrino, L. Palmisano. – Elsevier, 2020. – 730 p.
3. Jakhar, A.M. Nano-fertilizers: A sustainable technology for improving crop nutrition and food security / A.M. Jakhar, I. Aziz, A.R. Kaleri, M. Hasnain, G. Haider, J. Ma, Z. Abideen // NanoImpact. – 2022. – V. 27. – P. 100411.
4. Li, J. Uptake, translocation and physiological effects of magnetic iron oxide (γ -Fe₂O₃) nanoparticles in corn (*Zea mays* L.) / J. Li, J. Hu, Ch. Ma, Y. Wang, Ch. Wu, J. Huang, B. Xing // Chemosphere. – 2016. – V. 159. – P. 326–334.
5. Ferreira, M.I. 11 - Coprecipitation synthesis, stabilization, and characterization of oleic acid-coated iron oxide nanoparticles for magnetically oriented hybrid system vectorization / M.I. Ferreira, T. Cova, J. A. Paixão, A. Pais, C. Vitorino // In Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. Magnetic Nanoparticle-Based Hybrid Materials. Woodhead Publishing. – 2021. – P. 273–301.
6. Imran, M. Synthesis of highly stable γ -Fe₂O₃ ferrofluid dispersed in liquid paraffin, motor oil and sunflower oil for heat transfer applications / M. Imran, A.H. Shaik, A.R. Ansari, A. Aziz, Sh. Hussain, A.F.F. Abouatiaa, A. Khan, M.R. Chandan // RSC Advances. – 2018. – V. 8. – № 25. – P. 13970–13975.
7. Rashid, H. Synthesis and characterization of magnetite nano particles with high selectivity using in-situ precipitation method / H. Rashid, M.A. Mansoor, B. Haider, R. Nasir, Sh.B.A. Hamid and A. Abdulrahman // Separation Science and Technology. – 2020. – V. 55. – P. 1207–1215.
8. Gambhir, R.P. Multifunctional surface functionalized magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications: A review / R.P. Gambhir, S. S Rohiwal, A.P. Tiwari. // Applied Surface Science Advances. – 2022. – V. 11. – P. 503.
9. Nasrazadani, S. The application of infrared spectroscopy to the study of rust systems—II. Study of cation deficiency in magnetite (Fe₃O₄) produced during its transformation to maghemite (γ -Fe₂O₃) and hematite (α -Fe₂O₃) / S. Nasrazadani, A. Raman // Corrosion Science. – 1993. – V. 34. – № 8 – P. 1355–1365.
10. Лебедев, В. А. Методы повышения фотокаталитической активности TiO₂ и нанокompозитов на его основе : специальность 02.00.21 «Химия твердого тела»: диссертация на

соискание ученой степени кандидата химических наук / Лебедев Василий Александрович; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. – М., 2017. – 123 с.

11. Nur, A.S.M. A review on the development of elemental and codoped TiO₂ photocatalysts for enhanced dye degradation under UV–vis irradiation / A.S.M. Nur, M. Sultana, A. Mondal, S. Islam, F.N. Robel, A. Islam, Mst. S.A. Sumi // *Journal of Water Process Engineering*. – 2022. – V. 47. – № 70. – P. 102728.

12. Prakash, J. Photocatalytic TiO₂ nanomaterials as potential antimicrobial and antiviral agents: Scope against blocking the SARS-COV-2 spread / J. Prakash, J. Cho, Y.K. Mishra. // *Micro and Nano Engineering*. – 2022. – V. 14. – P. 100100.

13. Cornell, R.M. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses / R.M. Cornell, U. Schwertmann. – Weinheim, Germany: Wiley, 2003. – 703 p. – ISBN 3-527-28576-8.

14. Михайлов, В. И. Получение и физико-химические свойства материалов на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа (III): специальность 02.00.04 «Физическая химия»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Михайлов Василий Игоревич; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук. – Сыктывкар, 2016. – 129 с.

15. Parkinson, G.S. Iron oxide surfaces / G.S. Parkinson // *Surface Science Reports*. – 2016. – V. 71. – № 1. – P. 272–365.

16. Shokrollahi, H. A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite/ H. Shokrollahi // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – V. 426. – P. 74–81.

17. Nazari, M. Synthesis and characterization of maghemite nanopowders by chemical precipitation method / M. Nazari, N. Ghasemi, H. Maddah, M.M. Motlagh // *Journal of Nanostructure in Chemistry*. – 2014. – V. 4. – P. 99.

18. Ramos Guivar, J.A. Structural and magnetic properties of monophasic maghemite (γ -Fe₂O₃) Nanocrystalline Powder / J.A. Ramos Guivar, A.I. Martínez, A.O. Anaya, L. De Los Santos Valladares, L.L. Félix, A.R. Dominguez // *Advances in Nanoparticles*. – 2014. – V. 3. – P. 114–121.

19. Frison, R. Magnetite–maghemite nanoparticles in the 5–15 nm range: correlating the core–shell composition and the surface structure to the magnetic properties. A total scattering study / R. Frison, G. Cernuto, A. Cervellino, O. Zaharko, G. Maria Colonna, A. Guagliardi and N. Masciocchi // *Chemistry of Materials*. – 2013. – V. 25. – P. 4820–4827.

20. Liu, S. Preparation and characterization of Fe₃O₄/SiO₂ particles for dualparticle electrophoretic display/ S. Liu, G. Wu, H.-Zh. Chen, M. Wang // *Synthetic Metals*. – 2012. – V. 162. – № 1–2. – P. 89–94.

21. Каргин, Д. Б. Структура, морфология и магнитные свойства нанопорошков гематита и маггемита, полученных из прокатной окалины / Д. Б. Каргин, Ю. В. Конюхов, А. Б. Бисекен, А. С. Лилеев Д. Ю. Карпенков // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2020. – Т. 63. – № 2 – С. 146–154.
22. Elmore, W.C. Ferromagnetic colloid for studying magnetic structures / W.C. Elmore // Physical Review. – 1938. – V. 54. – P. 309–310.
23. Schwertmann, U. Iron oxides in the laboratory: Book / U. Schwertmann, R.M. Cornell. – Weinheim, New York, Basel and Cambridge: Wiley-VHC Verlag GmbH, D-69469 Weinheim, 1991. – 137 p.
24. Багаутдинова, Р. Р. Фазообразование в системе $\text{FeSO}_4\text{--H}_2\text{O--H}^+/\text{OH--H}_2\text{O}_2$ / Р. Р. Багаутдинова, А. В. Толчев, Д. Г. Клещев, В. Ю. Первушин // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72. – № 10 – С. 1588–1592.
25. Kandori, K. Effect of metal ions on the morphology and structure of hematite particles produced from forced hydrolysis reaction / Y. Aoki, A. Yasukawa, T. Ishikawa // Journal of Materials Chemistry. – 1998. – V. 8. – № 10. – P. 2287–2292.
26. Бибик, Е. Е. Исследование кинетики образования коллоидных частиц магнетита / Е. Е. Бибик, О. В. Бузунов, Н. М. Грибанов, И. С. Лавров // Журнал прикладной химии. – 1979. – Т. 52. – № 7. – С. 1631–1632.
27. Griбанov N.M. Physico-chemical regularities of obtaining highly dispersed magnetite by the method of chemical condensation / N.M. Griбанov, E.E. Bibik, O.V. Buzunov. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1990. – V. 85. – P. 7 – 10.
28. Wu, J.H. Sub 5 nm magnetite nanoparticles: Synthesis, microstructure, and magnetic properties / J.H. Wu, S.P. Ko, H.L. Liu, S. Kim, J.-S. Ju, Y. K. Kim // Materials Letter. – 2007. – V. 61. – № 14–15. – P. 3124–3129.
29. Yazdani, F. Effect of pressure on the size of magnetite nanoparticles in the coprecipitation synthesis / F. Yazdani, M. Edrissi // Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 171. – № 1–3. – P. 86–89.
30. Yu, W.G. Effects of synthetical conditions on octahedral magnetite nanoparticles / W.G. Yu, T.L. Zhang, X.J. Qiao // Materials Science and Engineering B. – 2007. – V. 136. – P. 101–105.
31. Прядко, А. Синтез наночастиц магнетита методом соосаждения и исследование влияния атмосферы азота на их магнитные свойства / А. Прядко, С. В. Синявский // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л. П. Кулёва, Томск. – Томск: изд. Томского политехнического ун-та, 2014. – С. 363.

32. Герман, С.В. Синтез гидрозолей магнетита в инертной атмосфере / С.В. Герман, О.А. Иноземцева, А.В. Маркин, Х. Метвалли, Г. Б. Хомутов, Д. А. Горин // Коллоидный журнал. – 2013. – Т. 75. – № 4. – С. 534–537.
33. Казимилова, К. О. Синтез и функционализация магнитных наночастиц магнетита хитозаном / К. О. Казимилова, С. Н. Штыков // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. – 2018. – Т. 18. – В. 2. – С. 126–133.
34. Brown, V. Ultrasonics Industrial Applications / V. Brown, J.E. Goodman // ILIFF Book Ltd. – London. – 1965. – P. 235.
35. J.R. Frederick, J. Wiley, Ultrasonic. Engineering. – London. – 1965. – 379 p. – ISBN 0-471-27725-8, 9-780-471277-25-5.
36. Булычев, Н. А. Синтез наноматериалов с контролируемыми свойствами с помощью ультразвука. / Н. А. Булычев, Э. В. Кистерев, Ю. В. Иони, А. В. Руднев; Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. - Москва, Ленинский пр-т, 31. // Нанотехнологическое Общество России. - URL: <http://www.ntsр.info/science/library/2946.htm> (28.10.2022) – Режим доступа: свободный.
37. Kim, E.H. Synthesis of ferrofluid with magnetic nanoparticles by sonochemical method for MRI contrast agent / E.H. Kim, H.S. Lee, B.K. Kwak, B.K. Kim // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2005. – V. 289. – P. 328–330.
38. Mizukoshi, Y. Preparation of superparamagnetic magnetite nanoparticles by reverse precipitation method: Contribution of sonochemically generated oxidants / Y. Mizukoshi, T. Shuto, N. Masahashi, S. Tanabe // Ultrasonics Sonochemistry. – 2009. – V. 26. – P. 525–531.
39. Reyman, D. Sonochemical synthesis of iron oxide nanoparticles loaded with folate and cisplatin: Effect of ultrasonic frequency / D. Reyman, R. Serrano, A. Garcia-Leis // Ultrasonics Sonochemistry. – 2015. – V. 23. – P. 391–398.
40. Harnchana, V. Facile and economical synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles coated with oleic acid using sonochemical route / V. Harnchana, A. Phuwongkrai, C. Thomas, V. Amornkitbamrung // Materials Today: Proceedings. – 2018. – V. 5. – P. 13995–14001.
41. Aliramajia, S. Characterization and Synthesis of Magnetite Nanoparticles by Innovative Sonochemical Method / S. Aliramajia, A. Zamaniana, Z. Sohrabijama // Procedia Materials Science. – 2015. – V. 11. – P. 265–269.
42. Каныкина, О. Н. Фазовые превращения в оксидах железа под действием микроволнового излучения / О. Н. Каныгина, В. Л. Бердинский, М. М. Филяк, А. Г. Четверикова, В. Н. Макаров, М. В. Овечкин // Журнал технической физики. – 2020. – Т. 90. – В. 8. – С. 1311–1317.

43. Pecharroman, C. The infrared dielectric properties of maghemite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, from reflectance measurement on pressed powders / C. Pecharroman, T. Gonzalez-Carreno, J.E. Iglesias // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 1995. – V. 22. – P. 21–29.
44. Anthony, J.W. Magnetite. Handbook of mineralogy. / J.W. Anthony, R.A. Bideaux, K.W. Bladh. - Chantilly, VA: Mineralogical Society of America, 2018. – 333 p.
45. Pérez-Beltrán, C.H. One-minute and green synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles assisted by design of experiments and high energy ultrasound: Application to biosensing and immunoprecipitation / C.H. Pérez-Beltrán, J.J. García-Guzmán, B. Ferreira O. Estévez-Hernández, D. López-Iglesias, L. Cubillana-Aguilera, W. Link, N. Stănică, A.M. Rosa da Costa, J.M. Palacios-Santander // *Materials Science and Engineering: C*. – 2021. – V. 123. – P. 112023.
46. Marchegiani G. Sonochemical synthesis of versatile hydrophilic magnetite nanoparticles / G. Marchegiani, P. Imperatori, A. Mari, L. Pilloni, A. Chiolerio, P. Allia, P. Tiberto, L. Suber // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2012. – V. 19. – I. 4. – P. 877–882.
47. Tadros, T.F. Industrial applications of dispersions/ T.F. Tadros // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 1993. – V. 46. – P. 1–47.
48. Arévalo, P. Magnetic and structural studies of Fe_3O_4 nanoparticles synthesized via coprecipitation and dispersed in different surfactants / P. Arévalo, J. Isasi, A.C. Caballero, J.F. Marco, F. Martín-Hernández // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – № 13. – P. 10333–10340.
49. Lee, S. Synthesis and characterization of superparamagnetic maghemite nanoparticles prepared by coprecipitation technique / S. Lee, J. Jeong, S. Shin, J.-Ch. Kim, J.-D. Ki // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – 282. – P. 147–150.
50. Guardia, P. Surfactant effects in magnetite nanoparticles of controlled size / P. Guardia, B. Batlle-Brugal, A.G. Roca, O. Iglesias, M.P. Morales, C.J. Serna, A. Labarta, X. Batlle // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – V. 316. – № 2. – P. 756–759.
51. Crespo, P. Magnetism in nanoparticles: tuning properties with coatings / P. Crespo, P. de la Presa, P. Marín, M. Multigner, J. M. Alonso, G. Rivero, F. Yndurain, J. M. González-Calbet, A. Hernando // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – V. 25. – № 48. – P. 484006.
52. Regmi, R. Discrepancy between different estimate of the hydrodynamic diameter of polymer-coated iron oxide nanoparticles in solution / R. Regmi, V. Gumber, V. Subba Rao, I. Kohli, C. Black, C. Sudakar, P. Vaishnava, V. Naik, R. Naik, A. Mukhopadhyay, G. Lawes // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2011. – V. 13. – № 12. – P. 6869–6875.
53. Mohammadi, H. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles by co-precipitation method coated with biocompatible compounds and evaluation of in-vitro cytotoxicity / H. Mohammadi, E. Nekobahr, J. Akhtari, M. Saedi, J. Akbari, F. Fathi // *Toxicology Reports*. – 2021. – V. 8. – P. 331–336.

54. Nosrati, H. New advances strategies for surface functionalization of iron oxide magnetic nano particles (IONPs) / H. Nosrati, M. Salehiabar, S. Davaran, M. Saeedi, J. Akbari, F. Fathi // *Research on Chemical Intermediates*. – 2017. – V. 43. – P. 7423–7442.
55. Korolev, V.V. Adsorption of surfactants on superfine magnetite / V.V. Korolev, A.G. Ramazanova, A.V. Blinov // *Russian Chemical Bullitin*. – 2002. – V. 51. – P. 2044–2049.
56. Jiang, W. Effect of sodium oleate as a buffer on the synthesis of superparamagnetic magnetite colloid / W. Jiang, Y. Wu, B. He, X. Zeng, K. Lai, Z. Gu // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2010. – V. 347. – P. 1–7.
57. Petcharoen, K. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method / K. Petcharoen, A. Sirivat // *Materials Science and Engineering: B*. – 2012. – V. 177. – № 5. – P. 421–427.
58. Sodipo, B.K. Influence of capping agents on fraction of Fe atoms occupying octahedral site and magnetic property of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles by one-pot co-precipitation method / B.K. Sodipo, O.A. Noqta, A.A. Aziz, M. Katsikini, F. Pinakidou, E.C. Paloura. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – V. 938. – P. 168558.
59. Salazar-Camacho, C. Characterization and surface reactivity of natural and synthetic magnetites / C. Salazar-Camacho, M. Villalobos, M. Luz Rivas-Sánchez, J. Arenas-Alatorre, J. Alcaraz-Cienfuegos, M. E. Gutiérrez-Ruiz // *Chemical Geology*. – 2013. – V. 347. – P. 233–245.
60. Iida, H. Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles with Various Sizes and Magnetic Properties by Controlled Hydrolysis / H. Iida, K. Takayanagi, T. Nakanishi, T. Osaka // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – V. 314. – № 1. – P. 274–280.
61. Sharifi Dehsari, H. Determining magnetite/maghemite composition and core-shell nanostructure from magnetization curve for iron oxide nanoparticles / H. Sharifi Dehsari, V. Ksenofontov, A. Moller, G. Jakob, and K. Asadi // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2018. – V. 122. – № 49. – P. 28292–28301.
62. Ozdemir, O. Magnetic domain observations on magnetite crystals in biotite and hornblende crystals / O. Ozdemir, D.J. Dunlop // *Journal of Geophysical Research Atmospheres*. – 2006. – V. 111. – P. B06103.
63. Muxworthy, A.R. Review of the low-temperature magnetic properties of magnetite from a rock magnetic perspective / A.R. Muxworthy, E. McClelland // *Geophysical Journal International* – 2000. – V. 140. – P. 101–114.
64. Almeida, T.P. Visualized effect of oxidation on magnetic recording fidelity in pseudo-single-domain magnetite particles / T.P. Almeida, T. Kasama, A.R. Muxworthy, W. Williams, L. Nagy, Th.W. Hansen, P.D. Brown, R.E. Dunin-Borkowski // *Nature Communications*. – 2014. – V. 5. – P. 5154.

65. Sun, S. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles / S. Sun, H. Zeng // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – V. 124 – № 28. – P. 8204–8205.
66. Wu, W. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications/ W. Wu, Zh. Wu, T. Yu, Ch. Jiang & W.-S. Kim // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2015. – V. 16. – № 2. – P. 23501.
67. Namduri, H. Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry / H. Namduri, S. Nasrazadani // *Corrosion Science*. – 2008. – V. 50. – № 9. – P. 2493–2497.
68. Кропачева, Т. Н. Модифицирование поверхности магнитных оксидов железа фосфоновыми комплексами / Т. Н. Кропачева, А. С. Антонова, А. Ю. Журавлева // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2020. – Т. 56. – № 3. – С. 231–237.
69. Cervellino, A. Lattice parameters and site occupancy factors of magnetite–maghemite core–shell nanoparticles / A. Cervellino, R. Frison, G. Cernuto, A. Guagliardi, N. Masciocchi // *A critical study. Journal of Applied Crystallography*. – 2014. – V. 47. – № 5. – P. 1755–1761.
70. Gorski, C.A. Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mossbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: A critical review / C.A. Gorski, M. Scherer // *American Mineralogist*. – 2010. – V. 95. – № 7. – P. 1017–1026.
71. Feitknecht, W. Über den einfluss der feuchtigkeit auf die oxydation von manganhydroxid durch molekularen sauerstoff / W. Feitknecht, P. Brunner, H. R. Oswald, // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. – 1962. – V. 316. – P. 154–160.
72. Gotić, M. Study of the reduction and reoxidation of substoichiometric magnetite / M. Gotić, G. Koščec, S. Musić // *Journal of Molecular Structure*. – 2009. – V. 924–9269. – P. 347–354.
73. Schmidbauer, E. Magnetic hysteresis properties, Mössbauer spectra and structural data of spherical 250 nm particles of solid solutions $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$. / E. Schmidbauer, M. Keller // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – V. 297. – P. 107–117.
74. Annersten, H. Vacancy distribution in synthetic spinels of series $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / H. Annersten, S. Hafner // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1973. – V. 137. – P. 321–340.
75. Yang, J.B. Magnetic and structural studies of the Verwey transition in $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles / J.B. Yang, X.D. Zhou, W.B. Yelon, W. J. James, Q. Cai, K.V. Gopalakrishnan, S.K. Malik, X.C. Sun, D.E. Nikes // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – V. 95. – P. 1859–1875.
76. Voleník, K. A Mössbauer and X-ray diffraction study of nonstoichiometry in magnetite / K. Voleník, M. Seberíni, J. Neid // *Czechoslovak Journal of Physics*. – 1975. – V. 25. – P. 1063–1071.
77. Legodi, M.A. Quantitative determination of CaCO_3 in cement blends by FT-IR / M.A. Legodi, D. De Waal, J.H. Potgieter // *Society for Applied Spectroscopy*. – 2001. – V. 55. – № 3. – P. 361–365.

78. Reig, F.B. FT-IR quantitative analysis of solvent mixtures by the constant ratio method / F.B. Reig, J.V.G. Adelantado, V. Peris Martinez, M.C.M. Moya Moreno, M.T. Domenech Cerbo // *Journal of Molecular Structure*. – 1999. – V. 480–481. – P. 529–534.
79. Reig, F.B. FTIR quantitative analysis of calcium carbonate(calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples / F.B. Reig, J.V.G. Adelantado, M.C.M. Moya Moreno // *Talanta*. – 2002. – V. 58. – P. 811–821.
80. Xu, Zh. Quantitative mineral analysis by FTIR spectroscopy / Zh. Xu, B.C. Cornilsen, D.C. Popko, W.D. Pennington, J.R. Wood, and J.-Y. Hwang // *The Internet Journal of Vibrational Spectroscopy*. – 2001. – V. 5. – № 4. – P. 1–12.
81. Yang, K. Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles / K. Yang, H. Peng, Y. Wen, N. Li // *Applied Surface Science*. – 2010. – V. 256. – I. 10. – P. 3093–3097.
82. Свергун, Д. И. Рентгеновское малоугловое рассеяние, синхротронное излучение и структура био- и наносистем / Д. И. Свергун, Э. В. Штыкова, В. В. Волков, Л. А. Фейгин // *Кристаллография*. – 2011. – Т 56. – № 5. – С. 777–804.
83. Черепанов В.А. Учебно-методический комплекс дисциплины «Рентгеновские и нейтронные методы исследования наноматериалов» / В.А. Черепанов, Екатеринбург, 2007. – 104 с.
84. Vidojkovic, S.M. Surface properties of magnetite in high temperature aqueous electrolyte solutions: A review / S.M. Vidojkovic, M.P. Rakin // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2017. – V. 245. – P. 108–129.
85. *Electrical phenomena at interfaces, fundamentals, measurements, and applications* / Edited by H. Oshima, K. Furusawa. – 2nd ed., rev. and expanded. – New York : Marcel Dekker, 1998. – 628 p. – ISBN 0-8247-9039-1.
86. Parks, G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems / G. A. Parks // *Chemical Reviews*. – 1965. – V. 65. – № 2. – P. 177–198.
87. Hunter, R.J. *Foundations of Colloid Science* / R. J. Hunter. – Volume I. – New York, NY, USA: Oxford University Press, 2001. – 816 p. – ISBN 0-19-850502-7.
88. Stumm, W. *Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*. / W. Stumm. – New York, NY, USA: John Wiley&Sons, 1992.
89. Sun, Z.-X. Surface characteristics of magnetite in aqueous suspension / Z.-X. Sun, F.-W. Su, W. Forsling, Per-Olof Samskog // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1998. – V. 197. – № 1. – P. 151–159.

90. Zebardast, H.R. Potentiometric titration of hematite and magnetite at elevated temperatures using a ZrO₂-based pH probe / H.R. Zebardast, M. Pawlik, S. Rogak, E. Asselin // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2014. – V. 444. – P. 144–152.
91. Лучинский, Г. П. Химия титана. / Г. П. Лучинский. – Москва: Издательство «Химия», 1971. – 470 с.
92. Simons, P.Y. The structure of TiO₂ II, a high-pressure phase of TiO₂ / P.Y. Simons, F. Dachele // *Acta Crystallographica*. – 1967. – V. 23. – № 2. – P. 334–336.
93. Latroche, M. New hollandite oxides: TiO₂(H) and K_{0.06}TiO₂ / M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux // *Journal Solid State Chemistry*. – 1989. – V. 81. – P. 78–82.
94. Hu, Y. Effect of brookite phase on the anatase–rutile transition in titania nanoparticles / Y. Hu, H.-L. Tsai, C.-L. Huang // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2003. – V. 23. – № 5. – P. 691–696.
95. Nicholls, D. Complexes and first-row transition elements / D. Nicholls // Macmillan London. – 1974. – P. 215.
96. Cromer, D.T. The structures of anatase and rutile / D.T. Cromer, K. Herrington // *Journal American Chemical Society*. – 1955. – V. 77. – № 18. – P. 4708–4709.
97. Mo, S. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite / S. Mo, W. Ching // *Physical Review B*. – 1995. – V. 51. – № 19. – P. 13023–13032.
98. Landmann, M. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂ / M. Landmann, E. Rauls, W. G. Schmidt // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2012. – V. 24. – № 19. – P. 195503.
99. Carp, O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide / O. Carp, C. Huisman, A. Reller // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2004. – V. 32. – № 1. – P. 33–177.
100. Chen, X. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications / X. Chen, S.S. Mao // *Chemical Reviews*. – 2007. – V. 107. – № 7. – P. 2891–2959.
101. Moellmann, J. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications / J. Moellmann, S. Ehrlich, R. Tonner, S. Grimme // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2012. – V. 24. – № 42 – P. 424206.
102. Damodaran, V.B. Titania nanostructures: a biomedical perspective / V.B. Damodaran, D. Bhatnagar, V. Leszczak, K. C. Popat // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – P. 37149–37171.
103. Kandiel, T.A. Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities / T.A. Kandiel, L. Robben, A. Alkaimad, D. Bahnemann // *Photochemical and Photobiological Sciences*. – 2013. – V. 12. – № 4. – P. 602–609.

104. Ioannou, L.A. Solar/TiO₂ photocatalytic decomposition of [beta]-blockers atenolol and propranolol in water and wastewater / L.A. Ioannou, E. Hapeshi, M.I. Vasquez, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinos // *Solar Energy*. – 2011. – V. 85. – I. 9. – P. 1915–1926.
105. ООО "Элком": официальный сайт. – Витебск. – URL: <https://elcom.biz/> (дата обращения: 20.10.2022г.)
106. Lee, K.-Ya. Facile synthesis of anatase-rutile TiO₂ composites with enhanced CO₂ photoreduction activity and the effect of Pt loading on product selectivity / K.-Ya. Lee, K. Sato, A.R. Mohamed // *Materials Letters*. – 2016. – V. 163. – P. 240–243.
107. Silva-Osuna, E.R. Study of the optical properties of TiO₂ semiconductor nanoparticles synthesized using *Salvia rosmarinus* and its effect on photocatalytic activity / E.R. Silva-Osuna, A.R. Vilchis-Nestor, R.C. Villarreal-Sanchez, A. Castro-Beltran, P.A. Luque // *Optical Materials*. – 2022. – V. 124. – P. 112039.
108. Park, H. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications / H. Park, Y. Park, W. Kim, W. Choi // *Journal of Photochemistry and Photobiology C Photochemistry Reviews*. – 2013. – V. 15. – P. 1–20.
109. Jesus, M.A.M.L. Micro-mesoporous TiO₂/SiO₂ nanocomposites: Sol-gel synthesis, characterization, and enhanced photodegradation of quinolone / M.A.M.L. Jesus, A.M. Ferreira, L.F.S. Lima, G.F. Batista, R.V. Mambri, N.D.S. Mohallem // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – I. 17. – P. 23844–23850.
110. Pham, K. Controlled photocatalytic activity of TiO₂ inverse opal structures with atomic layer deposited (ALD) metal oxide thin films / K. Pham, S. Pelisset, N. Kinnunen, P. Karvinen, T.K. Hakala, J.J. Saarinen // *Materials Chemistry and Physics*. – 2022. – V. 277. – P. 125533.
111. Angela, S. Facile synthesis of hierarchical porous ZIF-8@TiO₂ for simultaneous adsorption and photocatalytic decomposition of crystal violet / S. Angela, V.B. Lunardi, K. Kusuma, F.E. Soetaredjo, J.N. Putro, S.P. Santoso, A.E. Angkawijaya, J. Lie, Ch. Gunarto, A. Kurniawan, S. Ismadji // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. – 2021. – V. 16. – P. 100598.
112. Musaev, K. Facile synthesis of SiO₂-TiO₂ photocatalyst nanoparticles for degradation of phenolic water pollutants / K. Musaev, D. Mirkhamitova, A. Yarbekov, S. Nurmanov, Kh. Akbarov, O. Rusimuradov // *SN Applied Sciences*. – 2019. – V. 1. – I. 10. – P. 1164.
113. Hou, C. Photocatalytic degradation of methylene blue over TiO₂ pretreated with varying concentrations of NaOH / C. Hou, B. Hu, J. Zhu // *Catalysts*. – 2018. – V. 8. – I. 12. – P. 575–587.
114. Wang, K. Crystalline phase regulation of anatase-rutile TiO₂ for the enhancement of photocatalytic activity / K. Wang, Y. Zhuo, J. Chen, D. Gao, Yu Ren, Zh. Qi // *RSC Advances*. – 2020. – V. 10. – I. 71. – P. 43592–43598.

115. Шилова, О. А. Структура, свойства и фитопротекторные функции нанопорошков диоксида титана и водных суспензий на их основе / О. А. Шилова, Г. Г. Панова, С. В. Мякин, А. С. Коваленко, А. М. Николаев, В. П. Челибанов, И. В. Челибанов, Е. А. Ясенко, Д. Л. Корнюхин, А. М. Артемьева, А. С. Журавлёва, О. Р. Удалова, А. Е. Баранчиков, Т. В. Хамова. // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66. – № 5. – С. 669–677.
116. Khamova, T.V. The structure and properties of TiO₂ nanopowders for use in agricultural technologies / T.V. Khamova, G.P. Kopitsa, A.M. Nikolaev, A.S. Kovalenko, G.G. Panova, O.R. Udalova, A.S. Zhuravleva, Y.E. Gorshkova, V.P. Chelibanov, I.V. Chelibanov, A.E. Baranchikov, N.V. Tsvigun, V. Pipich, O.A. Shilova // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. – 2021. – V. 11. – I. 4. – P. 12285–12300.
117. Тихонов, В. А. Исследование фотокаталитической активности высокодисперсного диоксида титана / В. А. Тихонов, С. В. Лановецкий, В. Э. Ткачева // Вестник технологического университета. – 2016. – Т.19. – № 9. – С. 148–150.
118. Zhang, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂ Physical Chemistry / J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu // *Chemical Physics*. – 2014. – V. 16. – I. 38. P. 20382–20386.
119. Žerjav, G. Brookite vs. rutile vs. anatase: what`s behind their various photocatalytic activities? / G. Žerjav, Kr. Žižek, J. Zavašnik, A. Pintar // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2022. – V. 10. – I. 3. – P. 107722.
120. Scanlon, D.O. Band alignment of rutile and anatase TiO₂ / D.O. Scanlon, Ch.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, M.J. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, G.W. Watson, Th.W. Keal, P.Sherwood, A. Walsh and A.A. Sokol. // *Nature Materials*. – 2013. – V. 12. – P. 798
121. Mi, Y. Band alignment and controllable electron migration between rutile and anatase TiO₂ / Y. Mi, Y. Weng // *Scientific Reports* – 2015. – V. 5. – P. 11482.
122. Li, G.H. Synergistic effect between anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in dye-sensitized solar cells / G.H. Li, C.P. Richter, R.L. Milot, L. Cai, C.A. Schmittenmaer, R.H. Crabtree, G.W. Brudvig, V.S. Batista. // *Dalton Trans*. – 2009. – I. 45. – P. 10078–10085.
123. Ohno, T. Synergism between rutile and anatase TiO₂ particles in photocatalytic oxidation of naphthaleneAppl / T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, M. Matsumura // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – V. 244. – P. 383–391.
124. Панова, Г. Г. О влиянии наночастиц оксида железа на растения в вегетативный период развития / Г. Г. Панова, О. А. Шилова, А. М. Николаев, А.С. Коваленко, О.Р. Удалова, Л.М. Аникина, А.С. Журавлева, Ю.В. Хомяков, В.Е. Вертебный, В.И. Дубовицкая // *Агрофизика*. – 2019. – № 3. – С. 40–50.

125. Шилова, О. А. Современные представления об использовании наночастиц и золь-гель систем в агротехнологиях / О. А. Шилова, Г. Г. Панова, Т. В. Хамова, А.М. Николаев, А.С. Коваленко, Г.П. Копица, О.Р. Удалова, Л.М. Аникина, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов // *Материалы Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии»*, Томск. – Томск: изд. ТГУ, 2019. – Т. 2. – С. 110–111.
126. Panova, G.G. Bioactivity study of the C₆₀-L-threonine derivative for potential application in agriculture / G.G. Panova, E.B. Serebryakov, K.N. Semenov, N.A. Charykov, O.S. Shemchuk, E.V. Andrusenko, E.V. Kanash, Y.V. Khomyakov, A.M. Shpanev, L.L. Dulneva, N.E. Podolsky, V.V. Sharoyko // *Journal of Nanomaterials*. – 2019. – V. 2019. – P. 2306518.
127. Semenov, K.N. Physico-chemical and biological properties of C₆₀-l-hydroxyproline water solutions / K.N. Semenov, A.A. Meshcheriakov, N.A. Charykov, M.E. Dmitrenko, V.A. Keskinov, I.V. Murin, G.G. Panova, V.V. Sharoyko, E.V. Kanash, and Y.V. Khomyakov // *RSC Advances*. – 2017. – V. 7. – P. 15189–15200.
128. Palmqvist, N.G.M. Nano titania aided clustering and adhesion of beneficial bacteria to plant roots to enhance crop growth and stress management / N.G.M. Palmqvist, S. Bejai, J. Meijer, G.A. Seisenbaeva, V.G. Kessler // *Scientific Reports*. – 2015. – V. 5. – P. 10146.
129. Palmqvist, N.G.M. Maghemite nanoparticles acts as nanozymes, improving growth and abiotic stress tolerance in brassica napus / N.G.M. Palmqvist, G.A. Seisenbaeva, P. Svedlindh, V.G. Kessler // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. – V. 12. – P. 631.
130. Tombuloglu, H. Impact of manganese ferrite (MnFe₂O₄) nanoparticles on growth and magnetic character of barley (*Hordeum vulgare* L.) / H. Tombuloglu, G. Tombuloglu, Y. Slimani, I. Ercan, H. Sozeri, A. Baykal // *Environmental Pollution*. – 2018. – V. 243. – P. 872–881.
131. Vázquez-Núñez, E. Incorporation of nanoparticles into plant nutrients: the real benefits / E. Vázquez-Núñez, M.L. López-Moreno, G. de la Rosa Álvarez, F. Fernández-Luqueño // *Agricultural Nanobiotechnology*. – 2018. – P. 49–76.
132. De Souza, A. Impact of Fe₃O₄ nanoparticle on nutrient accumulation in common bean plants grown in soil / A. De Souza, E. Govea-Alcaide, S.H. Masunaga, L. Fajardo-Rosabal, F. Effenberger, L.M. Rossi, R.F. Jardim // *SN Applied Sciences*. – 2019. – V. 1. – I. 4. – P. 308.
133. Shilova, O.A. Synthesis and research of functional layers based on titanium dioxide nanoparticles and silica sols formed on the surface of seeds of chinese cabbage / O.A. Shilova, T.V. Khamova, G.G. Panova, D.L. Korniyukhin, L.M. Anikina, A.M. Artemyeva, O.R. Udalova, A.S. Galushko, A.E. Baranchikov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2020. – V. 93. – I. 1. – P. 25–34.
134. Semenov, K.N. Physico-chemical and biological properties of C₆₀-l-hydroxyproline water solutions / K.N. Semenov, A.A. Meshcheriakov, N.A. Charykov, M.E. Dmitrenko, V.A. Keskinov,

- I.V. Murin, G.G. Panova, V.V. Sharoyko, E.V. Kanash, Y.V. Khomyakov // RSC Advances. – 2017. – V. 7. – P. 15189–15200.
135. Morales-Díaz, A.B. Application of nanoelements in plant nutrition and its impact in ecosystems / A.B. Morales-Díaz, H. Ortega-Ortíz, A. Juárez-Maldonado, G. Cadenas-Pliego, S. González-Morales, A. Benavides-Mendoza // Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. – 2017. – V. 8. – № 1. – P. 013001.
136. Yang, J. Interactions between nanoparticles and plants: phytotoxicity and defense mechanisms / J. Yang, W. Cao, Y. Rui // Journal of Plant Interactions. – 2017. – V. 12. – P. 158–169.
137. Lu, K. Uptake of iron oxide nanoparticles inhibits the photosynthesis of the wheat after foliar exposure / K. Lu, D. Shen, X. Liu, S. Dong, X. Jing, W. Wu, Y. Tong, S. Gao, L. Mao // Chemosphere. – 2020. – V. 259. – P. 127445.
138. Tripathi, D.K. An overview on manufactured nanoparticles in plants: uptake, translocation, accumulation and phytotoxicity / D.K. Tripathi, S. Shweta, S. Singh, R. Singh, V.P. Pandey, N.C. Singh, S.M. Sharma, N.K. Prasad, D.K. Dubey, D.K. Chauhan // Plant Physiology and Biochemistry. – 2017. – V. 110. – P. 2–12.
139. Kahrariyan, B. Effect of Fe foliar application on morphological and physiological traits of different dryland wheat cultivars / B. Kahrariyan, F. Yeganehpour, V. Beyginiya, F. Samadiyan // International Journal of Advanced Biological and Biomedical Research. – 2013. – V. 1. – P. 1583–1589.
140. Welch, R.M. Breeding for micronutrients in staple food crops from a human nutrition perspective / R.M. Welch, R.D. Graham // Journal of Experimental Botany. – 2004. – V. 55. – P. 353–364.
141. Janmohammadi, M. Impact of foliar application of nano micronutrient fertilizers and titanium dioxide nanoparticles on the growth and yield components of barley under supplemental irrigation / M. Janmohammadi, T. Amanzadeh, N. Sabaghnia, S. Dashti // Acta agriculturae Slovenica. – 2016. – V. 107. – P. 265–276.
142. Shilova, O.A. Aqueous chemical co-precipitation of iron oxide magnetic nanoparticles for use in agricultural technologies / O.A. Shilova, G.G. Panova, A.M. Nikolaev, A.S. Kovalenko, A. Sinelnikov, G.P. Kopitsa, A.E. Baranchikov, O.R. Udalova, A. Artemyeva, D. Korniyuchin, L.M. Anikina, A.S. Zhuravleva, Y.V. Khomyakov, V.E. Vertebnyi, V. Dubovitskaya, T.V. Khamova // Letters in Applied NanoBioScience. – 2021. – V. 10. – P. 2215–2239.
143. Lyutoev, A.A. Development of the technological scheme of sewage treatment from oil pollution with the use of magnetic nanoparticles / A.A. Lyutoev, Y.G. Smirnov // Neftegazovoe Delo (Oil and Gas Business): Electronic Scientific Journal. – 2013. – V. 4. – P. 424–435.

144. Etale, A. Application of maghemite nanoparticles as sorbents for the removal of Cu(II), Mn(II) and U(VI) ions from aqueous solution in acid mine drainage conditions / A. Etale, H. Tutu, D.C. Drake // *Applied Water Science*. – 2016. – V. 6. – P. 187–197.
145. Halbreich, A. Biomedical applications of maghemite ferrofluid / A. Halbreich, J. Roger, J.N. Pons, D. Geldwerth, M.F. Da Silva, M. Roudier, J.C. Bacri // *Biochimie*. – 1998. – V. 80. – P. 379–390.
146. Mahmoudi, M. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy / M. Mahmoudi, S. Sant, B. Wang, S. Laurent, T. Sen // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2011. – V. 63. – P. 24–46.
147. Kumar, C.S.S.R. *Magnetic nanomaterials* / C.S.S.R. Kumar. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2009. – 648 p. – ISBN 978-3-527-32154-4.
148. Múzquiz-Ramos, E.M. Synthesis and characterization of maghemite nanoparticles for hyperthermia applications / E.M. Múzquiz-Ramos, V. Guerrero-Chávez, B.I. Macías-Martínez, C.M. López-Badillo, L.A. García-Cerda // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – P. 397–402.
149. Rui, M. Iron oxide nanoparticles as a potential iron fertilizer for peanut (*Arachis hypogaea*) / M. Rui, C. Ma, Y. Hao, J. Guo, R. Yukui, X. Tang, Q. Zhao, X. Fan, Z. Zhang, H. Tianqi, S. Zhu // *Frontiers in Plant Science*. – 2016. – V. 7. – P. 815.
150. Voropaeva, N. Influence of efficient, multicomponent, polyfunctional, physiologically active (nano) chips with herbicide activity on rice crop growth, development, yield and on weed growth inhibition / N. Voropaeva, V. Karpachev, V. Varlamov, O. Figovsky // *International Letters of Chemistry Physics and Astronomy*. – 2014. – V. 7. – P. 62–68.
151. Voropaeva, N. Innovative nanotechnology for agriculture / N. Voropaeva, O. Figovsky, A. Ibraliu, I. Shehu, N. Kadiasi, V. Varlamov, V. Karpachev // *Scientific Israel- Technological Advantages*. – 2012. – V. 14. – № 1. – P. 98–105.
152. Kuchma, E. A. Low toxic maghemite nanoparticles for theranostic applications / E. A. Kuchma, P. V. Zolotukhin., A. A. Belanova, M.A. Soldatov, T.A. Lastovina, S.P. Kubrin, A.V. Nikolsky, L.I. Mirmikova, A.V. Soldatov // *International Journal of Nanomedicine*. – 2017. – V. 12. – P. 6365–6371.
153. Kwon, S. Photocatalytic applications of micro- and nano-TiO₂ in environmental engineering / S. Kwon, M. Fan, A.T. Cooper, H. Yang // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2008. – V. 38. – № 3. – P. 197–226.
154. Ruffini Castiglione, M. The effects of nano-TiO₂ on seed germination, development and mitosis of root tip cells of *Vicia narbonensis* L. and *Zea mays* L / M. Ruffini Castiglione, L. Giorgetti, C. Geri, R. Cremonini // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2011. – V. 13. – P. 2443–2449.

155. Jukapli, N. M. Recent developments on titania nanoparticle as photocatalytic cancer cells treatment / N. M. Jukapli, S. Bagheri // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. – 2016. – V. 163. – P. 421–430.
156. Вардуни, Т. В. Влияние наночастиц диоксида титана на рост и развитие томата (*Lycopersicon esculentum*) в культуре *in vitro* / Т. В. Вардуни, М. М. Середя, О. А. Капралова, В.А. Чохели, В.М. Вардуни, Е.И. Шиманская // *Современные проблемы науки и образования*. – 2017. – № 6. – С. 260.
157. Шилова, О. А. Синтез магнитных нанопорошков оксида железа – магнетита и маггемита / О. А. Шилова, А. М. Николаев, А. С. Коваленко, А.А. Синельников, Г.П. Копица, Баранчиков А.Е. // *Журнал неорганической химии*. – 2020. – Т. 65. – № 3. – С. 398–402.
158. Shilova, O. A. Aqueous chemical synthesis of iron oxides magnetic nanoparticles of different morphology and mesostructured / O. A. Shilova, A. M. Nikolaev, A. S. Kovalenko, T.V. Khamova, G.P. Kopitsa, A.A. Sinel'nikov, K.E. Yarov, N.V. Tsvigun, V.V. Volkov, G.G. Panova // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – № 20. – P. 28866–28873.
159. Фролов, А. А. Влияние температуры синтеза нанопорошков диоксида титана на их фотокаталитическую активность / А. А. Фролов, А. С. Коваленко, А. М. Николаев, О.А. Шилова // IX научно-практическая конференция с международным участием «Наука настоящего и будущего» для студентов, аспирантов и молодых ученых. Том 1. Сборник материалов конференции, Санкт-Петербург. – СПб.: изд. СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2021. – С. 185–188.
160. Mogilevskiy, L.Y. Small-angle X-ray diffractometer with single coordinate detector. / L.Y. Mogilevskiy, A.T. Dembo, D.I. Svergun, L.A. Feygin // *Crystallography*. – 1984. – V. 29. – P. 587–591.
161. Жерновой, А. И. Об измерении термодинамической температуры с использованием парамагнитного термометрического вещества / А. И. Жерновой, С. В. Дьяченко // *Журнал технической физики*. – 2015. – Т. 85. – В. 4. – С. 118–122.
162. Методические указания ВИР. Изучение и поддержание коллекции овощных растений (морковь, сельдерей, петрушка, пастернак, редька, редис). / ВАСХНИЛ, ВНИИ растениеводства им. Н. И. Вавилова; под редакцией Л.В. Сазонова. – Л.: ВИР, 1981. – 190 с.
163. Коваленко, А. С. Синтез магнитных наночастиц оксидов железа и их влияние на рост, продуктивность и качество плодов томата / А. С. Коваленко, А. М. Николаев, Т. В. Хамова, О.Р. Удалова, А.С. Журавлева, Г.П. Копица, А.А. Синельников, Л.М. Аникина, Г.Г. Панова, О.А. Шилова // Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства», посвященный 100-летию со дня рождения академика М.Г. Воронкова: Сборник тезисов докладов, Санкт-Петербург. – СПб: ООО «Издательство «ЛЕМА», 2021. – С. 94–97.

164. Kovalenko, A.S. Synthesis of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles and Their Effect on Growth, Productivity, and Quality of Tomato / A.S. Kovalenko, A.M. Nikolaev, T.V. Khamova, O.R. Udalova, A.S. Zhuravleva, G. P. Kopitsa, A.A. Sinel'nikov, N.V. Tsvigun, Yu.V. Khomyakov, G.G. Panova, O.A. Shilova // *Glass Physics and Chemistry* – 2021. – V. – 47. – № 1. – P. 67–74.
165. Darezereshki, E. Synthesis of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles by wet chemical method at room temperature. / E. Darezereshki // *Materials Letters*. – 2010. – V. 64. – P. 1471–1472.
166. Жакина, А. Х. Ультразвуковой метод синтеза магнитной жидкости / А.Х. Жакина, А.К. Амирханова, Г.К. Кудайберген, О.В. Арнт // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2016. – Т. 30. – № 1. – С. 55–57.
167. Gómez-Polo, C. Magnetic induction heating as a new tool for the synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ nanoparticle systems. / C. Gómez-Polo, S. Larumbe, L.F. Barquín, L.R. Fernández // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2016. – V. 18. – I. 5. – P. 118.
168. Stuart, B.H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. / B.H. Stuart. – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. – 203 p. – ISBN 0-470-85427-8, 0-470-85428-6.
169. Jarlbring, M. Surface complex characteristics of synthetic maghemite and hematite in aqueous suspensions. / M. Jarlbring, L. Gunneriusson, B. Hussmann, W. Forsling // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – V. 285. – I. 1. – P. 212–217.
170. Jubb, A.M. Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition. / A.M. Jubb, H.C. Allen // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2010. – V. 2. – № 10. – P. 2804–2812.
171. Roonasi, P. A study on the mechanism of magnetite formation based on iron isotope fractionation. / P. Roonasi, A. Holmgren // *TMS Annual Meeting*. – 2009. – P. 829–836.
172. Kahani, S.A. A Comparison between Chemical Synthesis Magnetite Nanoparticles and Biosynthesis Magnetite. / S.A. Kahani, Z. Yagini // *Bioinorganic Chemistry and Applications*. – 2014. – V. 2014. – P. 1565–3633.
173. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – Москва: Мир, 1984. – 310 с.
174. Hammouda, B. A new Guinier–Porod model / B. Hammouda // *Journal of Applied*. – 2010. – V. 43. – P. 716–719.
175. Glatter, O. *Small angle X-ray scattering* / O. Glatter, O. Kratky. – London: Academic Press, 1982. – 515 p. – ISBN 0-12-286280-5, 978-0-122862-80-9.
176. Winsett, J. Quantitative determination of magnetite and maghemite in iron oxide nanoparticles using Mössbauer spectroscopy. / J. Winsett, A. Moilanen, K. Paudel, S. Kamali, K. Ding, W. Cribb, D. Seifu & S. Neupane // *SN Applied Sciences*. – 2019. – V. 1. – P. 1–8.

177. Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине / Под редакцией академика РАН В.Я. Шевченко, акад. РАН О.И. Киселева, проф. В.Н. Соколова. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2015. – 368 с. – ISBN 978-5-93808-255-7.
178. Teixeira, J. On growth and form. Fractal and non-fractal patterns in physics / J. Teixeira; Editors Stanley H.E., Ostrovsky N. – Boston: Martinus Nijloff Publ, 1986. – 145 p. – ISBN 9-02-473234-4, 978-9-02473-234-0.
179. Krivoschapkin, P.V. Surfactant-free tantalum oxide nanoparticles: synthesis, colloid properties, and application as a contrast agent for computed tomography / P.V. Krivoschapkin, E.D. Koshevaya, D. Nazarovskaia, M. Simakov, A. V. Belousov, V.N. Morozov, E. Gandalipov and E.F. Krivoschapkina // Journal of Materials Chemistry B. – 2020. – V 8. – I. 36. – P. 8337–8345.
180. Drozdov, A.S. A universal magnetic ferrofluid: Nanomagnetite stable hydrosol with no added dispersants and at neutral pH / A.S. Drozdov, V. Ivanovski, D. Avnir, V.V. Vinogradov // Journal of Colloid and Interface Science. – 2016. – V. 468. – P. 307–312.
181. Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – Москва: Химия, 2000. – 672 с. – ISBN 5-7245-1107-X.
182. Добычин, Д. П. Физическая и коллоидная химия: Учебное пособие для студентов химических и биологических специальностей педагогических институтов. / Д. П. Добычин, Л. И. Каданер, В. В. Серпинский. – Москва: Просвещение, 1986. – 486 с.
183. Kosmulski, M. The pH dependent surface charging and points of zero charge. IX. Update / M. Kosmulski // Advances in Colloid and Interface Science. – 2021. – V. 296. – P. 102519.
184. Mikhaylov, V.I. Magnetite Hydrosols with Positive and Negative Surface Charge of Nanoparticles: Stability and Effect on the Lifespan of Drosophila melanogaster / V.I. Mikhaylov, A.V. Kryuchkova, P.A. Sitnikov, L.A. Kovalc, N.V. Zemskayac, E.F. Krivoschapkinab, P. V. Krivoschapkin // Langmuir. – 2020. – V. 36. – № 16. – P. 4405–4415.
185. Симоненко, Е. П. Влияние условий карбонизации ксерогелей на реакционную способность высокодисперсных составов $\text{SiO}_2\text{-C}$ при золь-гель синтезе нанокристаллического карбида кремния / Е. П. Симоненко, Н. П. Симоненко, Г. П. Копица, V. Pipich, В. Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 11. – С. 1399–1413.
186. Иванов, В. К. Исследование эволюции мезоструктуры гидратированного диоксида циркония на разных стадиях термической обработки / В. К. Иванов, Г. П. Копица, С. В. Григорьев, О. С. Полежаева, В. М. Гарамус // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – В. 5. – С. 898–903.
187. Diebold, U. Structure and properties of TiO_2 surfaces: a brief review / U. Diebold // Applied Physics A. – 2003. – V. 76. – P. 681.

188. Wendt, S. Formation and splitting of paired hydroxyl groups on reduced TiO₂(110) / S. Wendt, J. Matthiesen, R. Schaub, E. K. Vestergaard, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, and B. Hammer // *Physical Review Letters*. – 2006. – V. 96. – № 6. – P. 066107.
189. Ikonnikova, K.V. Assessment of moisture absorbing power of iron oxide pigments by pH metry method / K.V. Ikonnikova, L. Ikonnikova, E. Koltunova// *Key Engineering Materials*. – 2016. – V. 683. – P. 301–305.
190. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов / М. М. Сычев, Т. С. Минакова, Ю. Г. Слижов, О.А. Шилова – Санкт-Петербург : Химиздат, 2016. – 276 с. – ISBN 978-5-93808-265-6.
191. Хмелев, В. Н. Многофункциональные ультразвуковые аппараты и их применение в условиях малых производств, сельском и домашнем хозяйстве. / Хмелев В.Н., Попова О.В. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1997.– 160 с. – ISBN 5-7568-0078-6.
192. Tsai, W.B. Dispersion of titanium oxide nanoparticles in aqueous solution with anionic stabilizer via ultrasonic wave / W.B. Tsai, J.Y. Kao, T.M. Wu, W.-T. Cheng // *Journal of Nanoparticles*. – 2016. – V. 2016. – P. 6539581.
193. Бакланов, А. В. Каталитическое действие слабосвязанного окружения молекулярного кислорода в процессах фотоокисления / А. В. Бакланов, Д. Паркер // *Кинетика и катализ*. – 2020. – Т. 61. – № 2. – С. 168–194.
194. Битюцкий, Н.П. Минеральное питание растений / Н.П. Битюцкий. – 2-е изд. – СПб. : Издательство С.-Петербур. Ун-та, 2020. – 540 с. – ISBN 978-5-288-06049-6.
195. Коваленко, А. С. Синтез магнитных нанопорошков оксидов железа и исследование их влияние на показатели роста, продуктивности и качество плодов огурца / А. С. Коваленко, А. М. Николаев, Т. В. Хамова, О.Р. Удалова, А.С. Журавлева, Г.П. Копица., А.А. Синельников, Л.М. Аникина, Г.Г. Панова, О.А. Шилова О.А. // *Современные тенденции развития функциональных материалов: Материалы докладов Международной молодежной научной конференции*, Сочи. – Сочи: Научно-технологический университет «Сириус», 2021. – С. 58.

ПРИЛОЖЕНИЕ. Дипломы и грамоты

 <p>ПРАВИТЕЛЬСТВО САНКТ-ПЕТЕРБУРГА ДИПЛОМ серия ПСП № 18499 ПОБЕДИТЕЛЬ КОНКУРСА ГРАНТОВ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА ДЛЯ СТУДЕНТОВ, АСПИРАНТОВ, МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, МОЛОДЫХ КАНДИДАТОВ НАУК 2018 Г. <i>Анастасия Сергеевна Коваленко</i> Орден Трудовой Славы III степени Временно исполняющий обязанности Губернатора Санкт-Петербурга А.Д. Бельов</p>	<p>Победитель конкурса грантов 2018 года для аспирантов отраслевых и академических институтов, расположенных в г. Санкт-Петербурге (КНВШ)</p>
 <p>ДИПЛОМ <i>Награждается</i> Коваленко Анастасия Сергеевна за I место в конкурсе молодежных проектов XVII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», посвященной 110-летию со дня рождения член-корр. АН СССР Н.А. Торопова И.Ю. Кручинина</p>	<p>Диплом за I место в конкурсе молодежных научных проектов XVII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», посвященной 110-летию со дня рождения член-корр. АН СССР Н.А. Торопова</p>
 <p>ГРАМОТА Награждается Коваленко Анастасия Сергеевна поощрительной премией за стендовый доклад на тему «Особенности синтеза и исследование свойств наночастиц «оксид-оболочка» на основе оксидов железа» в конкурсе стендовых докладов молодых ученых на XXIII Всероссийской конференции с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям 7-9 октября 2023 г., Санкт-Петербург И.Ю. Кручинина</p>	<p>Грамота с поощрительной премией за стендовый доклад на XXIII Всероссийской конференции с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям</p>
 <p>ДИПЛОМ ЛАУРЕАТА ПРЕМИИ ИМЕНИ ЧЛЕН-КОРРЕСПОНДЕНТА АН СССР Н.А. ТОРОПОВА Награждается Коваленко Анастасия Сергеевна за цикл работ на тему «Химический синтез и исследование наночастиц и водных суспензий оксидов титана и железа для использования в аэрокосмической» в конкурсе на присуждение премий имени выдающихся ученых ИХС РАН молодым ученым Института 13 марта 2023 г., ИХС РАН, Санкт-Петербург И.Ю. Кручинина</p>	<p>Диплом лауреата стипендии им. чл.-корр. АН СССР Н.А. Торопова 2023 года</p>