

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Шилова Ольга Алексеевна

Официальные оппоненты: **Кривошапкин Павел Васильевич**, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», директор научно-образовательного центра химического инжиниринга и биотехнологий, ведущий научный сотрудник химико-биологического кластера

Семёнов Константин Николаевич, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет имени академика И.П. Павлова» Министерства здравоохранения Российской Федерации, заведующий кафедрой общей и биоорганической химии, заведующий лабораторией биомедицинского материаловедения

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Санкт-Петербургский государственный университет**»

Защита состоится 20 сентября 2023 года в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.198.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук при федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, <http://www.iscras.ru>

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, ученому секретарю диссертационного совета 24.1.198.01 Я.П. Бирюкову, e-mail: dissovet@iscras.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



Я.П. Бирюков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. 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. 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. 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. Метод химического осаждения из водных растворов солей является одним из перспективных методов 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, 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. 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. Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению фотокаталитической активности наночастиц диоксида титана, исследователи до настоящего времени не пришли к единому мнению о том, какой именно фактор в большей степени оказывает влияние на фотокаталитическую активность наночастиц диоксида титана.

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 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 применением 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, оснащенный одноосным чувствительным к положению детектором ОДЗМ 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 IO₂. 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 ФНИЦ овощеводства, селекционно-семеноводческих компаний Гавриш,

Сортсемовощ. 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 *Penca de Povo*, 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 Povo*, 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 Fe²⁺ до Fe³⁺. Барботаж инертным газом (аргоном) и слабый нагрев (60°C) интенсифицируют процессы одновременного зародышеобразования и кристаллизации частиц, а кроме того, препятствуют окислению катионов Fe²⁺, 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 Fe²⁺/Fe³⁺, при взаимодействии с водной средой проявляют кислый характер поверхности, уменьшающийся с увеличением содержания в них катионов Fe²⁺. Дальнейшее разбавление (при ультразвуковом воздействии) водных суспензий магнитных нанопорошков оксидов железа с различным содержанием в них катионов Fe²⁺/Fe³⁺ приводит к увеличению гидродинамического диаметра частиц. Увеличение содержания в порошках Fe³⁺ 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.

6. 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 и выявленных 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 "Нанопизика и Наноматериалы" (Санкт-Петербург, 2019); XVII Молодежной научной конференции с элементами научной школы, посвященной 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», посвященной «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.

Личный вклад соискателя. Автором проведен обзор литературы по теме исследования, совместно с научным руководителем были сформулированы цели и задачи, а также проведено планирование эксперимента. Автор принимал непосредственное участие в синтезе всех исследуемых нанопорошков и оптимизации методик их получения. Автором приготовлены водные суспензии различной концентрации на основе исследуемых материалов; исследованы их кислотно-основные и коллоидные свойства. Автор принимал непосредственное участие в интерпретации и обобщении полученных в ходе исследования результатов, подготовке всех публикаций.

Структура и объем диссертации. 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».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, отражены научная новизна, практическая и теоретическая значимость полученных результатов, описаны методология и методы, использованные при выполнении работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, а также представлены сведения об апробации результатов диссертационной работы и публикациях.

Глава 1 посвящена обзору научной литературы, в которой рассматриваются результаты экспериментальных и теоретических исследований по теме диссертации. В **разделах 1.1.1 и 1.2.1** анализируются публикации по кристаллической структуре магнитных нанопорошков оксидов железа и титана; в **разделе 1.1.2** описаны синтезы нанопорошков оксидов железа методом химического осаждения из водных растворов. В **разделах 1.1.3 и 1.1.4** описано влияние таких параметров синтеза, как: температура, газовая атмосфера, ультразвуковое воздействие и модификация поверхности, – на фазовый состав, морфологию и магнитные свойства нанопорошков оксидов железа. В **разделе 1.1.5** приведен обзор современных методов исследования физико-химических свойств нанопорошков оксидов железа. В **разделе 1.1.6** рассмотрены поверхностные характеристики наночастиц оксидов железа в водных суспензиях. В **разделе 1.2.2** рассматривается механизм фотокатализа с использованием нанопорошков диоксида титана. В **разделе 1.2.3** рассмотрены механизмы

разделения фотогенерированных электронов и дырок между фазами рутила и анатаза в нанопорошках диоксида титана смешанного фазового состава (анатаз/рутил). В разделе 1.3 приведены литературные данные о влиянии магнитных наночастиц оксидов железа и фотокаталитически активных наночастиц оксидов титана на растения. Обзор литературы показал перспективность дальнейших исследований влияния условий синтеза оксидов железа и титана на их фазовый состав, морфологию, текстурные характеристики, надатомную структуру и межчастичные взаимодействия в водных суспензиях, а также взаимосвязи их физико-химических характеристик с магнитными свойствами, фотокаталитической активностью и их влиянием на различные важные сельскохозяйственные культуры.

Глава 2 содержит описание технологических приемов используемых в данной работе при синтезе нанопорошков оксидов железа и титана: методики химического осаждения из водных растворов хлоридов и приготовления водных суспензий на их основе. Рассмотрены физико-химические методы исследования нанопорошков, применявшиеся для анализа их фазового состава, морфологии, текстурных характеристик, надатомной структуры, поверхностных, магнитных и фотокаталитических свойств, а также для анализа межчастичных взаимодействий в водных суспензиях, полученных на основе синтезированных нанопорошков. Приведены методики оценки биологической активности и фитопротекторных свойств водных суспензий, полученных на основе синтезированных в работе материалов.

В главах 3–5 обсуждаются основные результаты, достигнутые в ходе выполнения диссертационной работы.

Глава 3 посвящена исследованию фазового состава, морфологии, текстурных характеристик, надатомной структуры, магнитных свойств нанопорошков оксидов железа, синтезированных методом совместного осаждения, в зависимости от различных приемов проведения синтеза (барботирование аргоном при повышенной температуре (60°C), ультразвуковое воздействие, длительное выдерживание осадка в маточном растворе), а также от способа извлечения осадка из маточного раствора, времени синтеза и от модифицирования поверхности нанопорошков олеиновой кислотой. Кроме того, рассмотрено изменение гидродинамического диаметра, ζ -потенциала и функционального состава поверхности наночастиц оксидов железа в водных суспензиях при их разбавлении и ультразвуковой обработке.

В разделе 3.1 рассматривается влияние различных приемов проведения синтеза (барботирование аргоном при повышенной температуре (60°C), ультразвуковое воздействие, длительное выдерживание осадка в маточном растворе), а также модифицирования поверхности олеиновой кислотой на фазовый состав, морфологию, текстурные характеристики, надатомную структуру, магнитные свойства нанопорошков оксидов железа, синтезированных методом совместного осаждения. Приведено сравнение физико-химических свойств синтезированных нанопорошков оксидов железа с аналогичными свойствами коммерческого и природного порошков магнетита.

Было выявлено, что во всех вариантах синтеза были получены не чистые фазы магнетита или маггемита, а их твердые растворы, различающиеся соотношением атомов Fe (II, III) и, соответственно, количеством катионных вакансий. Это подтверждается результатами ИК-спектроскопии (рисунок 1) и расчетами параметров элементарных ячеек (a , \hat{A}) по данным РФА (рисунок 2). Так, порошки, синтезированные с применением барботирования аргоном и при повышенной температуре (как без применения ПАВ, так и с добавлением олеиновой кислоты) имели фазовый состав из середины магнетит-маггемитового ряда, представленного на рисунке 2. Условно их обозначили γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄ (№ 1.2) и γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄@OleicAcid (№ 1.3). Ультразвуковое воздействие способствовало окислению Fe²⁺ и переходу его в Fe³⁺, в результате был получен образец γ -Fe₂O₃ (№ 1.1) с фазовым составом, наиболее близким к маггемиту. Длительное выдерживание осадка в маточном растворе привело к получению нанопорошка оксида железа наиболее близкому к

магнетиту, среди всех синтезированных образцов, следовательно, его обозначили как Fe_3O_4 - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4).

Согласно результатам малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов (МУРПН), нанопорошки твердых растворов из середины магнетит-маггемитового ряда, представленного на рисунке 2, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2), в т.ч. модифицированный 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, причем характерный размер 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 $R_c \approx 7$ 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 $R_c \approx 6$ нм обладают развитой фрактальной поверхностью с размерностью $D_S = 2.55$, которые формируют на 2-м структурном уровне массово-фрактальные кластеры с размерностью $D_M = 2.41$.

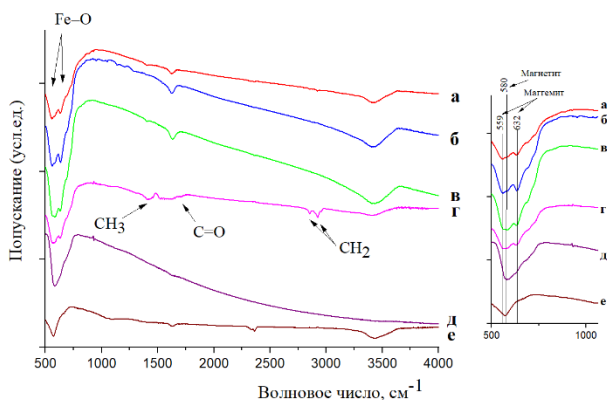


Рисунок 1 – ИК-спектры нанопорошков, полученных с использованием: а – длительного созревания осадка (№ 1.4); б – ультразвукового воздействия (№ 1.1); в – барботирования аргоном при повышенной температуре (60°C) (без олеиновой кислоты) (№ 1.2); г – барботирования аргоном при повышенной температуре (60°C) (с олеиновой кислотой) (№ 1.3) в сравнении с коммерческим (д) и природным (е) магнетитами. На врезка обозначены полосы поглощения, соответствующие магнетиту и маггемиту

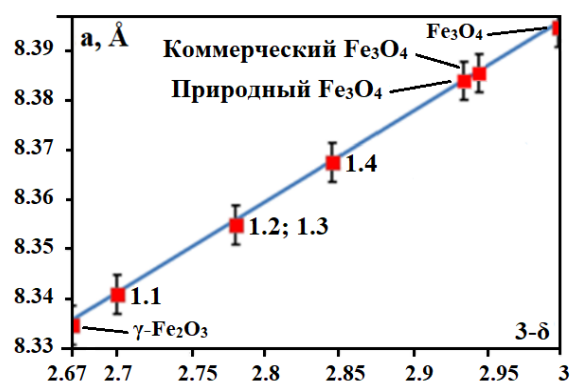


Рисунок 2 – Зависимость параметра элементарной ячейки кристаллической решетки a оксидов железа (синтезированных с использованием: ультразвукового воздействия (№ 1.1); барботирования аргоном при повышенной температуре (60°C) (без олеиновой кислоты) (№ 1.2); барботирования аргоном при повышенной температуре (60°C) (с олеиновой кислотой) (№ 1.3); длительного созревания осадка (№ 1.4) в сравнении с коммерческим и природным магнетитами) от содержания железа в элементарной ячейке твердого раствора, представленного в виде $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$, где $\langle 3 - \delta \rangle = 2,667$ для чистого маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и $\langle 3 - \delta \rangle = 3$ для чистого магнетита (Fe_3O_4)

В свою очередь, нанопорошки оксидов железа с фазовым составом наиболее близким к маггемиту ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1)) и магнетиту ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4)) (см. рисунок 2), состоят из случайно ориентированных несферических (анизодиаметричных) неоднородностей фибриллярного типа с радиусами $R_c \approx 5$ 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 по данным РФА с использованием формулы Шеррера (таблица 1), а оценка их формы подтверждается результатами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рисунок 3). Стоит отметить, что характерные размеры магнитных неоднородностей R_M и характерные размеры магнитно-ядерной корреляций R_{MN} , полученные из анализа данных МУРПН, также коррелируют с характерным размером частиц R_C и размерами областей когерентного рассеяния $D_{\text{ОКР}}$ (таблица 1).

Измерения остаточной намагниченности нанопорошков оксидов железа показали, что она зависит от размеров частиц и, следовательно, увеличивается с их ростом (таблица 1). Наибольшим значением удельной остаточной намагниченности среди синтезированных нанопорошков оксидов железа обладал нанопорошок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2), отличающийся фазовым составом из середины магнетит-маггемитового ряда и наиболее крупными размерами кристаллитов (согласно РФА и МУРПН).

Таблица 1 – Остаточная намагниченность исследуемых порошков оксидов железа в сравнении с размерами частиц, полученными из анализа данных взаимодополняющих методов исследования (РФА и МУРПН)

Порошки оксидов железа	$D_{\text{ОКР}}$, нм	R_C , нм	R_M , нм	R_{MN} , нм	$M_{\text{уд.ост.}}$, А·м ² /кг
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1)	13,8	$4,7 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,7$	$4,7 \pm 0,5$	0,47
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2)	18,6	$6,8 \pm 1,3$	$11,2 \pm 1,2$	$8,2 \pm 0,7$	1,06
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3)	11,5	$5,7 \pm 0,4$	$4,7 \pm 0,5$	$4,7 \pm 0,5$	0,26
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4)	13,4	$5,9 \pm 0,7$	$6,5 \pm 0,7$	$4,1 \pm 0,4$	0,28
Fe_3O_4 (природный)	61,4	> 45	–	> 45	–
Fe_3O_4 (коммерческий)	63,2	> 45	–	> 45	0,95

$D_{\text{ОКР}}$ – размер областей когерентного рассеяния; R_C – характерный размер частиц; R_M – характерный размер магнитных неоднородностей; R_{MN} – характерный размер магнитно-ядерной корреляций, полученные из анализа данных МУРПН; $M_{\text{уд.ост.}}$ – удельная остаточная намагниченность

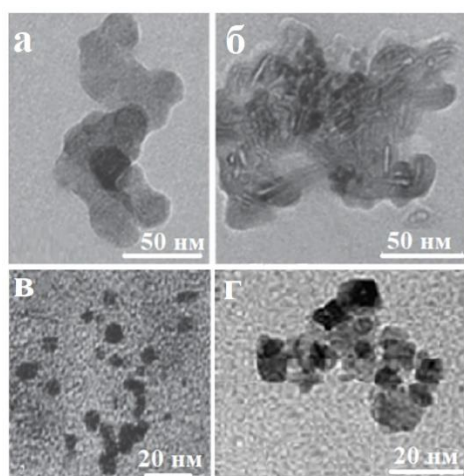


Рисунок 3 – ПЭМ-изображения синтезированных нанопорошков оксидов железа:
 а – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1); б – $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4); в – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2);
 г – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3)

В разделе 3.2 рассматривается влияние времени синтеза и способа извлечения осадка из маточного раствора на форму наночастиц оксидов железа, их морфологию, надатомную структуру, текстурные характеристики и магнитные свойства при синтезе с использованием приема барботирования аргоном при повышенной температуре (60°C).

Результаты исследования показали, что барботаж реакционной среды инертным газом (аргоном) препятствует окислению магнетита и переходу его в маггемит. Однако было обнаружено, что барботаж Ar не способен полностью предотвратить окисление. Таким образом, во всех вариантах синтеза были получены твердые растворы магнетит-маггемитового ряда (рисунок 4). 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 (рисунок 4). Таким образом, водный синтез методом осаждения на воздухе без использования окислителей или восстановителей не обеспечивает получение однофазных магнитных наночастиц оксидов железа (магнетита или маггемита).

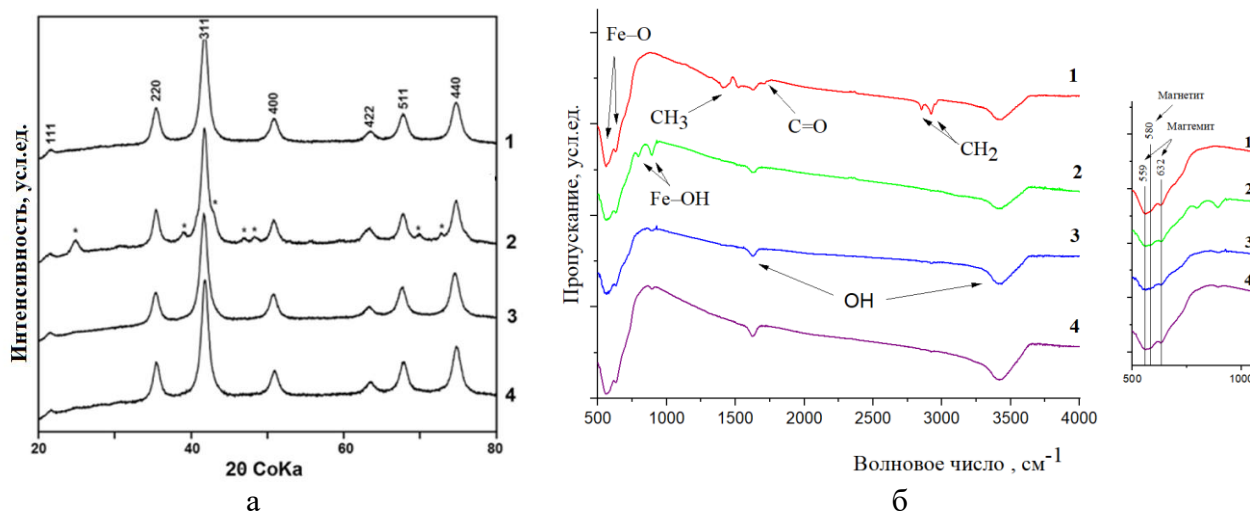


Рисунок 4 – Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) синтезированных нанопорошков оксидов железа, полученных при различной длительности процесса осаждения и при различных вариантах извлечения осадка из маточного раствора: 1 – образец № 2.1 (1 минута, олеиновая кислота, декантация); 2 – образец № 2.2 (30 минут,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

Было проведено исследование влияния ряда способов отделения осадка от маточного раствора на морфологию наночастиц и текстурные характеристики порошков. Результаты показали, что 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 (таблица 2). 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 – 114 м²/г) (рисунок 5).

Таблица 2 – Сопоставление структурных параметров нанопорошков оксидов железа, полученных на основе анализа данных МУРР, со значениями удельной остаточной намагниченности

Нанопорошки оксидов железа	R, нм	T, нм	D_M	D_S	$M_{уд.ост.}, A \cdot m^2/kg$
2.1	–	$2,5 \pm 0,4$	$2,92 \pm 0,02$	–	0,26
2.2	–	$7,9 \pm 0,7$	–	$2,92 \pm 0,02$	0,22
2.3	$4,3 \pm 0,7$	–	–	$2,72 \pm 0,02$	0,14
2.4	–	$6,6 \pm 0,6$	–	$2,85 \pm 0,02$	0,16

R – характеристический радиус неоднородностей; T – толщина неоднородностей; D_M и D_S – фрактальная размерность массовых и поверхностных фракталов, соответственно; $M_{уд.ост.}$ – удельная остаточная намагниченность

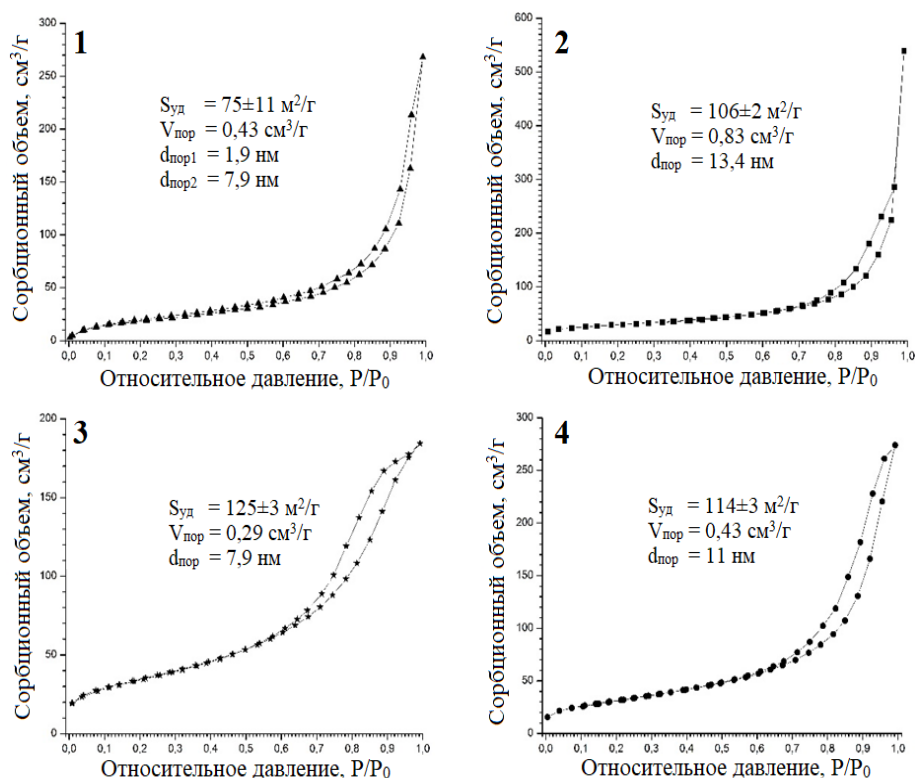


Рисунок 5 – Изотермы адсорбции-десорбции азота: 1 – образец № 2.1 (1 минута, олеиновая кислота, декантация); 2 – образец № 2.2 (30 минут, декантация); 3 – образец № 2.3 (10 минут, вакуумная фильтрация); 4 – образец № 2.4 (10 минут, роторный испаритель)

Использование фильтрации для отделения осадка от маточного раствора привело к образованию мезопористого нанопорошка с более высокой площадью удельной поверхности ($125 \text{ м}^2/\text{г}$), состоящего из стержнеобразных частиц длиной порядка 4 нм (таблица 2). Эти результаты подтверждаются данными малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) (Таблица 2), низкотемпературной адсорбции азота (рисунок 5) и ПЭМ (рисунок 6).

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 надатомной структурой (мезоструктурой) по типу массового фрактала, в отличие от остальных синтезированных нанопорошков, имеющих надатомную структуру по типу поверхностного фрактала. Более того, нанопорошок, полученный с использованием олеиновой кислоты, имеет наибольшее значение удельной остаточной намагниченности ($0,26 \text{ A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$) среди всех исследуемых в данном разделе нанопорошков.

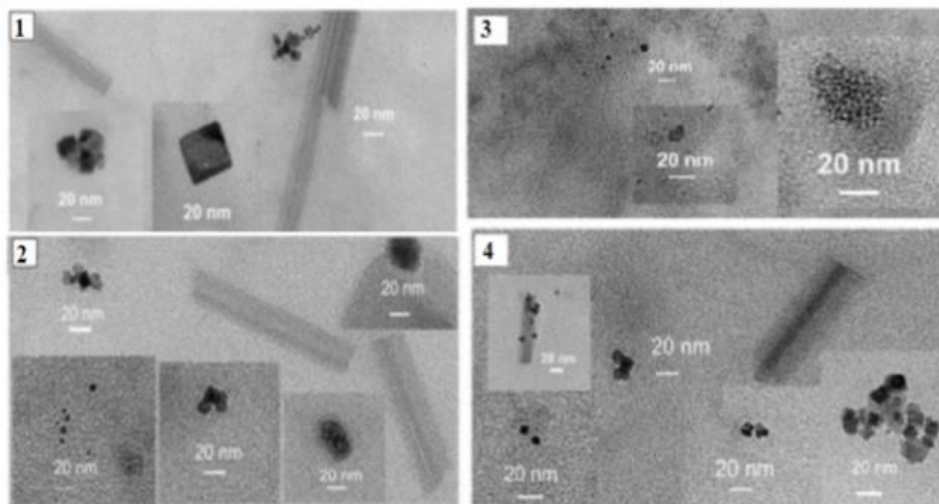


Рисунок 6 – ПЭМ-изображения нанопорошков оксидов железа, полученных при различной длительности процесса осаждения и при различных вариантах извлечения осадка из маточного раствора: 1 – образец № 2.1 (1 минута, олеиновая кислота, декантация); 2 – образец № 2.2 (30 минут, декантация); 3 – образец № 2.3 (10 минут, вакуумная фильтрация); 4 – образец № 2.4 (10 минут, роторный испаритель)

Раздел 3.3 посвящен изучению межчастичных взаимодействий в водных суспензиях оксидов железа различной концентрации. Рассмотрено изменение гидродинамического диаметра и ζ -потенциала наночастиц оксидов железа в водных суспензиях при их разбавлении и дополнительном ультразвуковом воздействии, а также кинетика изменения pH водной среды при контакте с исследуемыми нанопорошками оксидов железа.

На основе синтезированных нанопорошков оксидов железа, физико-химические свойства которых рассмотрены ранее в разделе 3.1, были приготовлены водные суспензии различных концентраций (0,001–100 мг/л). Водные суспензии меньших концентраций получали путем разбавления более концентрированных суспензий с применением дополнительной ультразвуковой обработки.

Было установлено, что при разбавлении водных суспензий на основе нанопорошков оксидов железа, соответствующих составу твердых растворов магнетит-маггемитового ряда, 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 (рисунок 7). Увеличение содержания катионов Fe^{3+} в порошках оксидов железа привело к более значительному росту гидродинамического диаметра наночастиц.

Разбавление суспензий от 100 до 0,001 мг/л привело к повышению pH 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 (рисунок 8) они проявляли кислый характер поверхности, усиливающийся с ростом содержания в них Fe^{3+} . Поверхность нанопорошка, практически соответствующего фазовому составу маггемита $\gamma-Fe_2O_3$ (№ 1.1), характеризовалась преобладанием кислотных центров Льюиса, образованных катионами железа Fe^{3+} и обуславливающих резкое снижение pH при диспергировании порошка в воде, в то время как для нанопорошков с большим содержанием Fe^{2+} ($\gamma-Fe_2O_3-Fe_3O_4$ (№ 1.2) и $Fe_3O_4-\gamma-Fe_2O_3$ (№ 1.4)) характерны кислотные центры Бренстеда, соответствующие гидроксильным группам и более плавному снижению pH. Модифицирование поверхности наночастиц оксидов железа олеиновой кислотой ($\gamma-Fe_2O_3-Fe_3O_4@OleicAcid$ (№ 1.3)) привело к пассивации поверхностных групп оксидов железа и способствовало появлению отрицательного ζ -потенциала и слабокислоте поведению в водной среде.

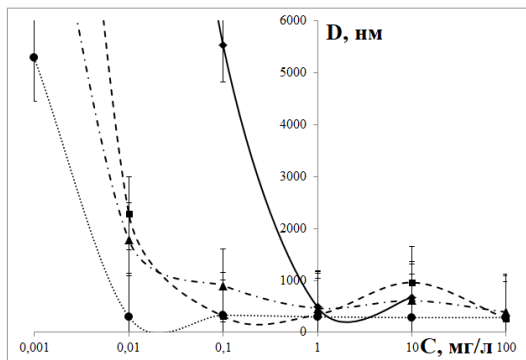


Рисунок 7 – Зависимость гидродинамического диаметра частиц (D) оксидов железа различного фазового состава от концентрации (C) водной суспензии образцов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) (◆), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2) (●), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3) (▲) и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4) (●)

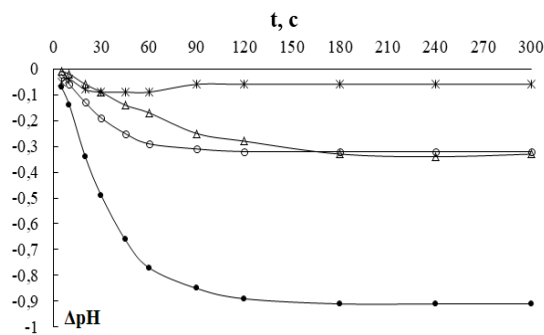


Рисунок 8 – Изменение pH водной среды в результате взаимодействия с порошками оксидов железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) (●), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2) (○), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{@OleicAcid}$ (№ 1.3) (*) и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4) (Δ)

Полученные 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.

В главе 4 рассматривается зависимость фотокаталитической активности нанопорошков диоксида титана от их фазового состава и состояния поверхности, включая как ее текстурные характеристики, так и функционально-химический состав. Объектами исследования являлись как коммерческие (производители – Plasmotherm и Evonik-Degussa) нанопорошки TiO_2 , так и порошки, синтезированные посредством осаждения водным раствором аммиака из подкисленных растворов TiCl_4 , с последующим обжигом при различных температурах (100, 300, 500, 800°C) (таблица 3).

Таблица 3 – Сравнительные характеристики 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	300°C	500°C	800°C	100°C	500°C			
Наименование порошка TiO_2	TiO_2 -№10-300	TiO_2 -№10-500	TiO_2 -№10-800	TiO_2 -№8	TiO_2 -№11	PI-1	PI-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
$S_{\text{уд}}$, $\text{M}^2/\text{г}$	138	75	5			13	6	54
Количество синтезленного кислорода, отн. ед.	128	122	308	160	208	100	2033	492

Примечание: PI-1 и PI-2 – коммерческие порошки TiO_2 производства фирмы Plasmotherm; E-D – коммерческий порошок TiO_2 производства фирмы Evonik-Degussa

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 3).

Полученные результаты показали, 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 обнаруженным максимумом при содержании рутила 80 % (рисунок 9, таблица 3), несмотря на то, что данный образец имеет наименьшее значение удельной площади поверхности (таблица 3).

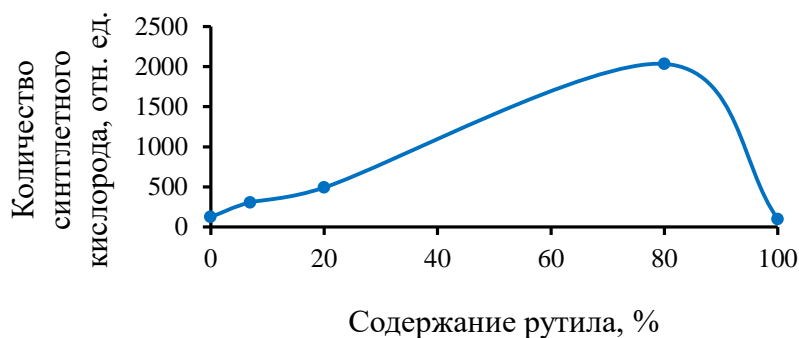


Рисунок 9 – Зависимость количества синглетного кислорода, образовавшегося при УФ-облучении порошков TiO_2 смешанного состава анатаз:рутил, от содержания фазы рутила в них

Для нанопорошка, обладающего наивысшей фотокаталитической активностью (Plasmotherm-2), характерна высокая степень кристалличности (наибольшие размеры ОКР присутствующих фаз).

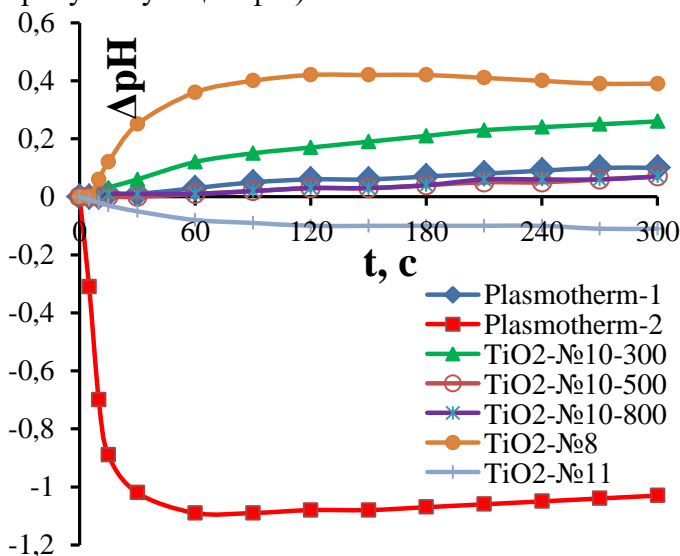


Рисунок 10 – Кинетика изменения pH водных суспензий коммерческих порошков TiO_2 Plasmotherm-1 (♦), Plasmotherm-2 (□) и порошков TiO_2 , синтезированных с использованием HNO_3 и при температурах обжига 300 (Δ), 500 (○) и 800°C (×) и с использованием HCl и при температурах обжига 100 (●) и 500°C (+)

Кроме того, по данным исследования кинетики изменения pH водной суспензии (рисунок 10), от остальных образцов его отличает слабокислый характер поверхности, проявляющийся в снижении pH водной среды при взаимодействии с ним. Это соответствует присутствию на поверхности кислотных центров Льюиса, образованных атомами титана, и брэнстедовских кислотных групп $\equiv\text{Ti}-\text{OH}$.

В ряду синтезированных образцов фаза рутила наблюдается только в случае обжига при температуре 800°C.

По-видимому, оптимальное количественное соотношение фаз рутил:анатаз способствует формированию на поверхности материала групп $\equiv\text{Ti}-\text{OH}$, 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. Оптимальное соотношение фаз рутил: анатаз, вплоть до 80:20 (%);
2. Увеличение температуры термообработки порошков до $\sim 800^\circ\text{C}$;
3. Повышение кристалличности (рост величины ОКР до 70–90 нм).

Глава 5 посвящена изучению биологической активности и фитопротекторных свойств нанопорошков оксидом железа и титана в составе водных суспензий различных концентраций, полученных на их основе. Было выявлено следующее:

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 оказывающих положительное влияние на рост ростков и корней: 0,001–1,0 мг/л.

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, преимущественного снижения содержания нитратов.

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 (рисунок 11).

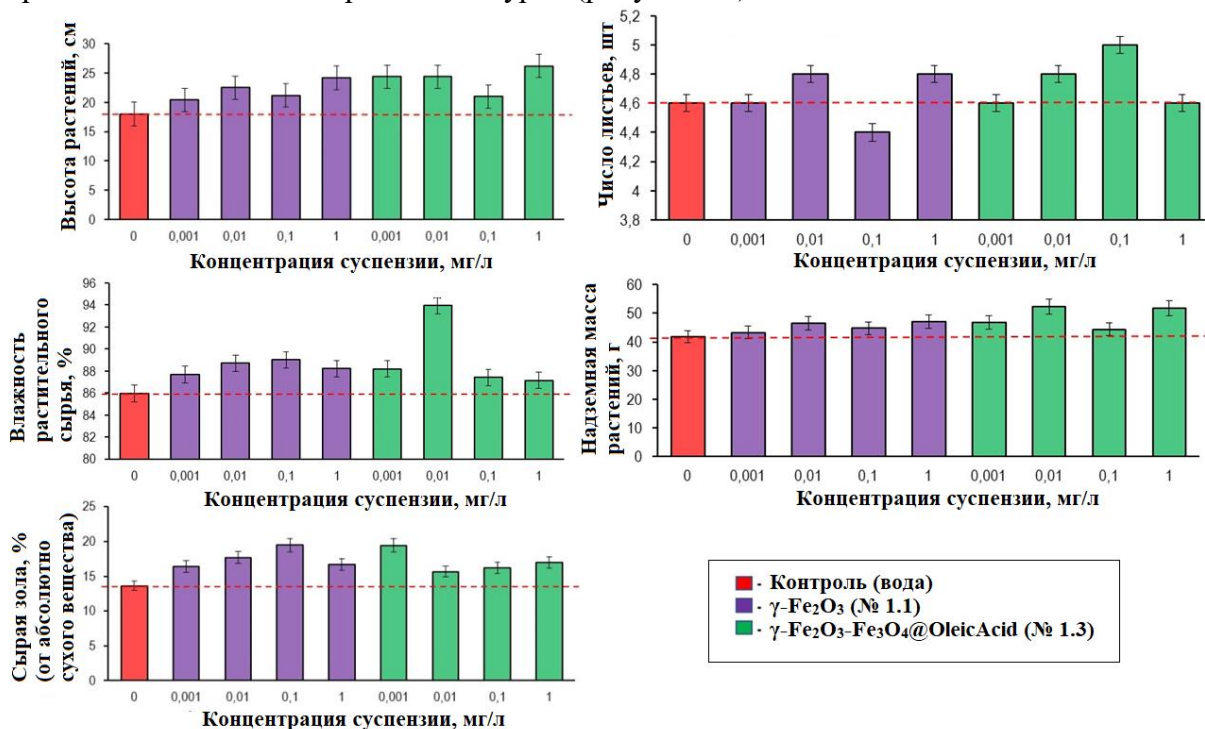


Рисунок 11 – Морфофизиологические параметры растений огурца после некорневой обработки водными суспензиями магнитных наночастиц оксидов железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.1) и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4 @ \text{OleicAcid}$ (№ 1.3) в различных концентрациях при выращивании растений в контролируемых условиях интенсивной световой культуры

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 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4@OleicAcid$ (№ 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 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4@OleicAcid$ (№ 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 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4@OleicAcid$ (№ 1.3) в концентрации 0,001 мг/л.

6. Полученные результаты показали 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.

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 *Penca de Povoá*. При этом, суспензия высокопористого плохоекристаллизованного 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.

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 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). 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 от 100 мг/л до 0,001 мг/л с использованием дополнительного ультразвукового воздействия ведет к гидроксिलированию 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Статьи

1. 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.
2. 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, А.Е. Баранчиков // *Журнал неорганической химии*. – 2020. – Т. 65. – № 3. – С. 398–402.
3. 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.A. Sinelnikov, G.P. Kopitsa, A.E. Baranchikov, O.R. Udalova, A.M. Artemyeva, D.L. Kornychin, L.M. Anikina, A.S. Zhuravleva, Yu.V. Khomyakov, V.E. Vertebnyi, V.I. Dubovitskaya, T.V. Khamova // *Letters in Applied NanoBioScience*. – 2021. – V. 10. – № 2. – P. 2215–2239.
4. 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, Yi. 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. – № 4. – P. 12285–12300.
5. 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.
6. Shilova, O.A. Aqueous chemical synthesis of iron oxides magnetic nanoparticles of different morphology and mesostructure / O.A. Shilova, A.M. Nikolaev, **A.S. Kovalenko**, A.A. Sinel'nikov, Kh.E. Yorov, N.V. Tsvigun, V.V. Volkov, T.V. Khamova, G.G. Panova, G.P. Kopitsa // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – № 20. – P. 28866–28873.
7. **Kovalenko, A.S.** Synthesis of iron oxide magnetic nanoparticles and their effect on growth, productivity, and quality of tomato / **A.S. Kovalenko**, А.М. Николаев, 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.

Тезисы докладов

8. **Kovalenko, A.S.** Oleic acid as the surfactant for the Fe₃O₄ nanoparticles synthesis / A.S. Kovalenko, A.M. Nikolaev, G.P. Kopitsa, K.E. Yorov, N.V. Tsvigun, O.A. Shilova // *Book of Abstracts «V International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics»*, Saint-Petersburg. – SPb: Saint-Petersburg State University, 2018. – P. 194–195.
9. **Коваленко, А.С.** Исследование влияния олеиновой кислоты на состав, структуру и поверхностные характеристики нанопорошков Fe₃O₄ / А.С. Коваленко, А.М. Николаев, Г.П. Копица, Х.Э. Ёров, Н.В. Цвигун, О.А. Шилова // *Сборник тезисов докладов 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*. – СПб.: ООО «Издательство «ЛЕМА», 2018. – С. 151–152.
10. Шилова, О.А. Наночастицы «ядро-оболочка». Синтез, строение, свойства / О.А. Шилова, Т.В. Хамова, А.М. Николаев, **А.С. Коваленко**, Г.П. Копица, Г.Г. Панова, М.М. Сычев // *Сборник тезисов докладов LIII Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния, Санкт-Петербург*. – Гатчина: изд. ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «Курчатовский институт», 2019. – С. 12.
11. **Коваленко, А.С.** Синтез и исследование агрегативной устойчивости водных суспензий наночастиц Fe₃O₄ / А.С. Коваленко, А.М. Николаев, О.А. Шилова // *Сборник тезисов докладов IX научно-технической конференции (с международным участием) студентов*,

- аспирантов, молодых ученых в рамках мероприятий, посвященных 150-летию открытия Периодического закона химических элементов Д.И. Менделеевым «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2019», Санкт-Петербург. – СПб.: изд. СПбГТИ(ТУ), 2019. – С. 113.
12. 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, 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.
13. Shilova, O.A. Sol-gel-derived powders and suspensions for treatments plants / O.A. Shilova, G.G. Panova, T.V. Khamova, A.M. Nikolaev, **A.S. Kovalenko**, D.L. Kornukhin, A.M. Artme'eva, L.M. Anikina, O.R. Udalova // Abstract book of XVI ECerS Conference, Torino (Italy), 2019. – P. 105.
14. **Kovalenko, A.S.** Sol-gel synthesis and characterization of the iron oxides magnetic nanoparticles for various applications / A.S. Kovalenko, A.M. Nikolaev, G.G. Panova, A.G. Ivanova, G.P. Kopitsa, K.E. Yarov, N.V. Tsvigun, O.A. Shilova // Abstract book of 20th International Sol-Gel Conference «Sol-Gel 2019», St. Petersburg, 2019. – P. 90.
15. Шилова, О.А. Обработка семян наночастицами для повышения конкурентной способности растений в экстремальных условиях / О.А. Шилова, Т.В. Хамова, Г.Г. Панова, Л.М. Аникина, О.Р. Удалова, А.М. Николаев, **А.С. Коваленко** // Сборник тезисов докладов V Феодосийских чтений, Санкт-Петербург, 2019. – С. 304–306.
16. Шилова, О.А. Особенности растворного синтеза, свойства и применение магнитных наночастиц оксидов железа и композитов на их основе / О.А. Шилова, А.М. Николаев, **А.С. Коваленко**, Т.В. Хамова, Г.П. Копица, Г.Г. Панова // Сборник тезисов докладов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург, 2019. – С. 33.
17. Шилова, О.А. Особенности синтеза и исследование свойств наночастиц «ядро-оболочка» на основе оксидов железа / О.А. Шилова, Т.В. Хамова, А.М. Николаев, **А.С. Коваленко**, Г.П. Копица // Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции «XXIII Всероссийское совещание по неорганическим и органосиликатным покрытиям», Санкт-Петербург. – СПб.: ООО «Издательство «ЛЕМА», 2019. – С. 106–107.
18. Шилова, О.А. Магнитные наночастицы оксидов железа: синтез, свойства, применение в агротехнологиях / О.А. Шилова, Г.Г. Панова, А.М. Николаев, **А.С. Коваленко**, Л.М. Аникина, О.Р. Удалова, А.С. Журавлёва, А.А. Синельников, А.Е. Баранчиков, Г.П. Копица, Т.В. Хамова // Сборник научных трудов Международного симпозиума "Нанозифика и Наноматериалы", Санкт-Петербург. – СПб.: изд. СПГУ, 2019. – С. 310–315.
19. **Коваленко, А.С.** Синтез, исследование состава и структуры и применение магнитных наночастиц оксидов железа в агротехнологиях / А.С. Коваленко, А.М. Николаев, О.А. Шилова // XVII Молодежная научная конференция, школа молодых ученых, посвященная 100-летию со дня рождения академика РАН М.М. Шульца: Сборник тезисов докладов конференции, Санкт-Петербург. – СПб.: ООО «Издательство «ЛЕМА», 2019. – С. 62–63.
20. **Коваленко, А.С.** Синтез и исследование свойств магнитных наночастиц оксидов железа для применения их в медицине / А.С. Коваленко, А.М. Николаев, Г.Г. Панова // Актуальные проблемы биомедицины – 2020: Сборник тезисов XXVI Всероссийской конференции молодых учёных с международным участием, Санкт-Петербург. – СПб.: РИЦ ПСПбГМУ, 2020 – С. 451–453.
21. **Коваленко, А.С.** Синтез и исследование наночастиц оксидов железа и титана для применения их в агротехнологиях / А.С. Коваленко, А.М. Николаев, Г.Г. Панова, Т.В. Хамова, Г.П. Копица, А.А. Синельников, О.А. Шилова // Сборник тезисов докладов X Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва. – М.: ООО «МЕСОЛ», 2020. – С. 47–48.
22. **Коваленко, А.С.** Влияние условий синтеза наночастиц оксидов железа на их структуру и фазовый состав / А.С. Коваленко, Т.В. Хамова, Г.П. Копица, О.А. Шилова // Конференция и

школа для молодых ученых «Терморентгенография и Рентгенография Наноматериалов» (ТРРН-4) (Сборник тезисов), Санкт-Петербург, 2020. – С. 46.

23. Мясин, С.В. Сравнительный анализ поверхности оксидных материалов методом рН-метрии / С.В. Мясин, Н.Ю. Федоренко, **А.С. Коваленко**, В.М. Франк, О.А. Шилова // Материалы XI научной конференции «Традиции и Инновации», посвященной 192-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), проводившейся в рамках XV Юбилейного Всероссийского Фестиваля науки, Санкт-Петербург. – СПб: изд. СПбГТИ(ТУ), 2020. – С. 35.

24. **Коваленко, А.С.** Исследование агрегативной устойчивости водных суспензий наночастиц оксидов железа и титана / А.С. Коваленко, А.М. Николаев, О.А. Шилова // XIX Всероссийская молодежная научная конференция «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение»: Тезисы докладов конференции, Санкт-Петербург. – СПб.: ЛЕМА, 2020. – С. 115–118.

25. 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.

26. Шилова, О.А. Особенности кристаллизации магнитных наночастиц оксидов железа при химическом синтезе из растворов солей железа / О.А. Шилова, Т.В. Хамова, Г.П. Копица, А.М. Николаев, **А.С. Коваленко**, А.А. Синельников, А.Е. Баранчиков, К.В. Фролов, Н.В. Цвигун, О.В. Геращенко // Тезисы докладов КЛАСТЕРА КОНФЕРЕНЦИЙ 2021 (XIV Международная научная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», XI Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», VI Международная научная конференция по химии и химической технологии, XIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения)), Иваново. – Иваново: АО «Ивановский издательский дом», 2021. – С. 124–125.

27. **Коваленко, А.С.** Влияние фазового состава и состояния поверхности нанопорошков диоксида титана на их фотокаталитические свойства / А.С. Коваленко, А.М. Николаев, С.В. Мясин, В.П. Челибанов, Г.П. Копица, О.А. Шилова // Сборник тезисов международной конференции молодых ученых «Кристаллохимические аспекты создания новых материалов: теория и практика»: сборник тезисов, [электронное издание сетевого распространения], Москва. – М.: «КДУ», «Добросвет», 2021. – С. 55–57.

28. **Коваленко, А.С.** Характеристики поверхности и фотокаталитическая активность наночастиц ядро-оболочка $\text{TiO}_2@SiO_2$, полученных золь-гель методом / А.С. Коваленко, А.М. Николаев, С.В. Мясин, Г.П. Копица, А.А. Синельников, В.П. Челибанов, О.А. Шилова // Электронный выпуск материалов Шестой международной конференции стран СНГ "Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем" «Золь-гель 2020», Узбекистан, Самарканд, 2021. – С. 23–25.

29. **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 // Современные тенденции развития функциональных материалов: Материалы докладов Международной молодежной научной конференции, Сочи. – Сочи: Научно-технологический университет «Сириус», 2021. – С. 58.

30. **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.

31. Мякин, С.В. Кислотно-основные характеристики взаимодействия семян с водной средой / С.В. Мякин, **А.С. Коваленко**, О.А. Шилова, Г.Г. Панова // 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. 129–131.

32. Шилова, О.А. Выбор и применение наночастиц в качестве биологически активных добавок в агротехнологиях / О.А. Шилова, Г.Г. Панова, Т.В. Хамова, А.М. Николаев, **А.С. Коваленко**, В.Ю. Долматов, Г.П. Копица, А.А. Синельников, А.Е. Баранчиков, И.В. Челибанов // 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. 30–31.

33. **Коваленко, А.С.** Фотокаталитические свойства нанопорошков диоксида титана различного фазового состава и композитов на их основе / А.С. Коваленко, А.М. Николаев, И.В. Челибанов, Е.А. Ясенко, А.Г. Иванова, С.И. Селиванов, О. Рузимурадов, О.А. Шилова // Тезисы Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии производства стекла, керамики и вяжущих материалов», посвященной «Международному году стекла», Ташкент, 2022. – С. 65–66.

Благодарности

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю **д.х.н., профессору О.А. Шиловой** за предложенную тему диссертации и всестороннюю помощь на всех этапах выполнения работы. Автор благодарит сотрудников отдела светофизиологии растений и биопродуктивности агроэкосистем ФГБНУ «Агрофизический научно-исследовательский институт» под руководством **к.б.н. Г.Г. Пановой**, а также сотрудников отдела генетических ресурсов овощных и бахчевых культур ФГБНУ ФИЦ ВИР под руководством **к.с.-х.н. А.М. Артемьевой** за проведение исследований биологической активности и фитопротекторных свойств исследуемых образцов. Автор выражает особую благодарность **к.х.н. А.Г. Ивановой** за ценные советы по интерпретации и представлению результатов научных исследований. Автор благодарен **к.г.-м.н. А.М. Николаеву** за помощь в проведении синтеза образцов оксидов железа и титана, проведении исследований образцов методом ИК-спектроскопии. Автор выражает особую признательность **Г.П. Копице** за проведение исследований нанопорошков методами МУРР, МУРН и МУРПН, а также **к.х.н. Т.В. Хамовой** за проведение измерения текстурных характеристик образцов. Автор особенно признателен **к.х.н. С.В. Мякину** за помощь в проведении исследований нанопорошков методом динамической рН-метрии, а также за помощь в интерпретации результатов различных физико-химических исследований.