

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
24.1.198.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО
ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТА ХИМИИ СИЛИКАТОВ ИМ. И.В. ГРЕБЕНЩИКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА (ДОКТОРА) НАУК**

аттестационное дело № _____
дата защиты 20.09.2023 протокол № 189/48

О присуждении **Коваленко Анастасии Сергеевне**, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Химический синтез и исследование наночастиц и водных суспензий оксидов титана и железа для использования в агротехнологиях» в виде рукописи по специальности 1.4.4 – физическая химия, химические науки, принята к защите «5» мая 2023 года, протокол № 188, диссертационным советом 24.1.198.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, приказ о создании диссертационного совета от «19» июня 2014 года № 346/нк).

Соискатель Коваленко Анастасия Сергеевна, 14 февраля 1990 года рождения, в 2012 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» с присуждением квалификации «Инженер» по специальности «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники».

Коваленко А.С. являлась аспирантом очной формы обучения в аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук с 2017 по 2021 г. по специальности 1.4.4 – «физическая химия» (приказ о зачислении в аспирантуру № 118-к от 29.09.2017).

Работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук в лаборатории неорганического синтеза младшим научным сотрудником.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, в лаборатории неорганического синтеза.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Шилова Ольга Алексеевна, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, лаборатория неорганического синтеза, главный научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Кривошапкин Павел Васильевич, доктор химических наук, доцент, директор научно-образовательного центра химического инжиниринга и биотехнологий, ведущий научный сотрудник химико-биологического кластера Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»

Семёнов Константин Николаевич, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой общей и биоорганической химии, заведующий лабораторией биомедицинского материаловедения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет имени академика И.П. Павлова» Министерства здравоохранения Российской Федерации

дали **положительные отзывы о диссертации.**

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» дала **положительный отзыв** на диссертационную работу Коваленко А.С., подготовленный и подписанный сотрудниками Кафедры химии твёрдого тела Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» в лице профессора с возложением обязанностей заведующего, д.х.н., профессора Мурина Игоря Васильевича и старшего научного сотрудника, д.х.н. Гулиной Ларисы Борисовны. Отзыв ведущей организации обсужден и одобрен на заседании Кафедры химии твердого тела Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», протокол № 43/6/12-02-6 от 27 июня 2023 г. В отзыве отмечается следующее.

Диссертационная работа Коваленко Анастасии Сергеевны посвящена синтезу наночастиц оксидов титана и железа, изучению их фотокаталитических, магнитных, фитопротекторных свойств, а также коллоидных характеристик водных суспензий с целью создания материалов для применения в агротехнологиях. Размер, морфология, химический состав наночастиц и функциональных групп на их поверхности оказывают значительное влияние на биологическую активность материалов на основе оксидов железа и титана, и определяются данные параметры в первую очередь условиями синтеза наночастиц. При получении материалов для использования в промышленных объемах относительная простота и масштабируемость технологий имеют решающее значение, поэтому метод химического осаждения из водных растворов солей по праву является одним из перспективных маршрутов. При этом возможность выбора условий проведения синтеза позволяет регулировать состав и морфологию продуктов реакций, их физико-химические и функциональные свойства. В этой связи развитие представлений о влиянии условий синтеза на состав, структуру, физико-химические, фитопротекторные свойства и биологическую активность наноматериалов представляет важную задачу, представляющую большой научный и практический интерес, а актуальность диссертационного исследования А.С. Коваленко не вызывает сомнений. Полученные данные о взаимосвязи между условиями протекания химических реакций при осаждении из растворов и составом, морфологией, структурными характеристиками продуктов реакции, их функциональными свойствами имеют фундаментальное значение для развития представлений в соответствующих областях физической химии, химии твердого тела, материаловедения и агрохимии. Практическая значимость работы обусловлена возможностью использования данных работы для получения материалов с заданными и воспроизводимыми свойствами и их применения в медицине, сельском хозяйстве, системах очистки воды и воздуха, агротехнологиях, как для увеличения продуктивности и качества растительных продуктов, так и для осуществления их фитопротекторной защиты. Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивается применением широкого спектра современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования, обсуждением результатов экспериментальных исследований и полученных закономерностей на тематических российских и международных научных конференциях и публикациями в рецензируемых научных журналах. Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в научных организациях и лабораториях, занимающихся разработкой новых функциональных материалов на основе неорганических оксидов, обладающих магнитными и фотокаталитическими свойствами, в том числе перспективных для использования в агротехнологиях. Полученные в работе данные несомненно будут интересны для исследовательских групп и лабораторий Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Института химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Института химии и химической технологии СО РАН, Агрофизического научно-исследовательского института, Санкт-Петербургского государственного университета, Московского государственного университета, Санкт-Петербургского

государственного аграрного университета, Воронежского государственного университета и ряда других высших учебных заведений РФ. Полученные результаты представляют интерес при разработке учебных курсов по разделам физической химии, неорганической химии, химии твёрдого тела, агрохимии и современного материаловедения.

Содержание диссертации А.С. Коваленко соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, поскольку посвящена изучению физико-химических основ процесса получения новых материалов с использованием химических превращений, в т.ч. кристаллизации, которые протекают в неравновесных системах, а также анализу взаимосвязи между условиями протекания химических реакций и строением и функциональными свойствами материалов на основе оксидов железа и титана. Данная тематика отвечает направлениям исследований п. 3-7, 9, 12 паспорта научной специальности 1.4.4. Физическая химия.

По актуальности, новизне, практической значимости и уровню проведенных исследований работа соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (в действующей редакции с последними изменениями), а ее автор **Коваленко Анастасия Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.** *Замечания:* 1. Оценку размеров частиц полученных порошков оксида железа проводили на основе данных рентгенофазового анализа по размеру областей когерентного рассеяния. При этом для частиц «пластинчатой» формы или «нанотрубок», о которых упоминается на С. 99, такая оценка не может быть точной. 2. На С. 98 делается вывод, «что поверхность нанопорошка оксида железа № 2.1 покрыта оболочкой олеиновой кислоты», тогда как из анализа ИК-спектров пропускания можно утверждать только присутствие органической компоненты в составе продукта. 3. Отсутствует информация, обосновывающая выбор именно олеиновой кислоты для модифицирования наночастиц при синтезе. Как влияет наличие модификатора на биоактивность образцов? Наблюдалось ли «смягчение возможного агрессивного воздействия магнитных наночастиц оксида железа на растения», что ожидалось, судя по тексту на С. 55? 4. В работе выполнено систематическое исследование характеристик синтезированных нанопорошков в сравнении с коммерческими продуктами. В частности, рекордсменом по выделению синглетного кислорода при УФ облучении (таблица 4.11 на С.141) стал промышленный образец, демонстрирующий максимальное из изученных снижение pH (рисунок 4.13 на С.135) после его погружения в воду. Представляется, что анализу этих данных следовало бы уделить больше внимания, чтобы оценить значимость вклада состава поверхности в фотокаталитические характеристики ряда исследованных материалов. 5. Не приведено доказательств монотонной зависимости количества синглетного кислорода, образовавшегося при УФ-облучении порошков TiO_2 , в диапазоне содержания рутила от 20 до 80 % (Рисунок 4.14 на С. 141). 6. В главе 5, посвященной исследованию биологической активности, представлен очень большой объем экспериментального материала, характеризующий прорастание, рост и развитие салата, огурцов, томатов, капусты с помощью методов биохимического, микробиологического, биометрического анализов. В каждой из 7 таблиц отмечены значения, которые достоверно отличается от контрольного на 5%-ном уровне значимости. При этом нет очевидных указаний, какое количество растительного материала использовалось в каждом случае для определения биометрических и биохимических характеристик и их погрешностей. 7. Отмечая общую высокую грамотность текста работы, можно сделать ряд замечаний по оформлению диссертации: 1) На некоторых рисунках, например 3.18, кроме использования различных символов было бы полезно обозначить кривые разным цветом (как на рис. 4.13) или соответствующими номерами образцов для улучшения восприятия. 2) Нет ясности, как рассчитали «энергию прорастания», указанную в % в таблицах 5.1 и 5.8 на С. 144 и 162 соответственно. 3) Встречаются опечатки, например, «арготехнологии» (С. 18, 108), «синглетный» (С. 141).

На автореферат диссертации поступило **8** отзывов, **все положительные.**

1. Делягина Мария Сергеевна, кандидат химических наук, научный сотрудник отдела материаловедения и физико-химических методов исследования Центра новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал). *Замечания:* 1. Каким образом текстурные характеристики влияют на фотокаталитическую активность нанопорошков диоксида титана (с. 16-17). 2. Чем обусловлен выбор диапазона концентраций водных суспензий наночастиц оксидов железа и титана?

2. Кузнецова Светлана Анатольевна, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» и **Халипова Ольга Сергеевна**, кандидат технических наук, доцент кафедры неорганической химии Химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет». *Замечания:* 1. Из текста автореферата непонятно, как проводили синтез оксидов железа и титана из водных растворов, что использовали в качестве осадителей их гидроксидов? 2. В цели сказано, что будет установлено влияние условий протекания химических реакций в процессе водного химического синтеза на свойства синтезированных наночастиц оксидов. Какие химические реакции протекают в процессе синтеза, что приводит к получению материалов с заданными свойствами? 3. Из выводов не понятно, какие физико-химические основы процессов химической технологии новых магнитных и фотокаталитических материалов для агротехнологий были предложены автором работы? 4. Фотокаталитическую активность наночастиц диоксида титана оценивали по количеству синглетного кислорода, образовавшегося при их облучении ультрафиолетовым светом (стр.17). Какую длину волны использовали для возбуждения в работе и на чем основан ее выбор? 5. В автореферате приведены результаты исследования кислотно-основных свойств синтезируемых образцов оксидов железа и сказано, что «Поверхность нанопорошка, практически соответствующего фазовому составу маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 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+} ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (№ 1.2) и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (№ 1.4)) характерны кислотные центры Бренстеда, соответствующие гидроксильным группам и более плавному снижению pH» (стр. 15). Были ли данные выводы сделаны только на основе результатов pH метрии или есть другие факты, подтверждающие присутствие кислотных центров Льюиса и Бренстеда? 6. В работе установлено благотворное влияние суспензий магнитных наночастиц оксида железа и фотоактивных наночастиц диоксида титана на всхожесть семян и рост растений. Каким образом были выбраны диапазоны исследуемых концентраций суспензий? Как связаны магнитные и фотокаталитические свойства с биологической активностью исследуемых материалов? 7. В автореферате присутствуют стилистические и грамматические ошибки.

3. Подденежный Евгений Николаевич, д.х.н., доцент, главный научный сотрудник НИЛ технической керамики и наноматериалов Учреждения образования «Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого». *Замечаний нет.*

4. Дабига Ольга Николаевна, к.х.н., доцент, доцент кафедры химии ФГБОУ ВО «Забайкальский государственный университет». *Замечания:* 1. К сожалению, в выводе 3 нет количественных показателей. В выводах 4 и 8 единицы измерения размера частиц и концентраций водных суспензий оксидов железа следовало бы указать единожды и только после второго значения. 2. Имеются досадные оформительские упущения: рисунок 1 (врезка) практически не читается; под таблицей 2 нет объяснений, касающихся прочерков; в таблице 3 есть пустые клетки (удельная поверхность наночастиц оксидов титана 8 и 11, m^2/g) также без объяснений. 3. Какова реакционная способность наночастиц оксидов титана и железа при использовании и хранении?

5. Мякин Сергей Владимирович, к.х.н., доцент, доцент кафедры теоретических основ материаловедения Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» и **Сычев Максим Максимович**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой теоретических основ материаловедения Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)». *Замечание:* В качестве недостатка, не умаляющего значимости работы, можно отметить недостаточно подробно рассмотрение в автореферате результатов исследования биологической активности рассматриваемых материалов.

6. Симоненко Елизавета Петровна, д.х.н., главный научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук. *Замечания:* 1. Результаты по установлению зависимости фотокаталитической активности порошков диоксида титана от соотношения фаз рутил/анатаз (0:100; 7:93; 20:80; 80:20; 100:0) представляют научный и практический интерес. В этой связи возникает вопрос: проводились ли исследования фотокаталитической активности для порошков диоксида титана с другими соотношениями фаз? Чем обусловлены выбранные соотношения? 2. Из автореферата не вполне ясно, какова была выборка проростков растений для проведения экспериментов по исследованию биологической активности водных суспензий наночастиц оксидов железа и титана.

7. Рuzимурадов Олим Нарбекович, д.х.н., профессор Туринского политехнического университета в г. Ташкенте. *Замечания:* 1. Недостаточная проработка существующих методов получения нанопорошков на основе не только оксидов железа и титана, но и других химических реагентов; 2. В автореферате не приведены механизмы формирования бинарных и/или смежных оксидов металлов; 3. Не помешало бы изучить степень ответных реакций у овощных культур, обработанных наночастицами оксидов железа и титана, в условиях действия засухи.

8. Агафонов Александр Викторович, д.х.н., профессор, заведующий научно-исследовательским отделом «Научные и технологические основы получения функциональных материалов и нанокompозитов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН. *Замечаний нет.*

Основное содержание диссертационной работы представлено в 33 публикациях, включая 7 статей в рецензируемых научных журналах из Перечня ВАК, и 26 тезисов докладов.

Основные работы:

Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:

1. **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.

2. 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.

3. 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.

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. 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.

6. 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.

7. 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.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается профилем их специализации, близкой к теме диссертации, наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а также возможностью дать объективную оценку всем аспектам диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработаны физико-химические основы процессов химического водного синтеза магнитных нанопорошков оксидов железа магнетит-маггемитового ряда и фотокаталитически активных нанопорошков диоксида титана, отличающихся фазовым составом, морфологией, текстурными характеристиками, надатомной структурой и в зависимости от этих параметров – целевыми свойствами: магнитными или фотокаталитическими

Доказано, что 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.

Предложен способ оценки количества катионных вакансий в магнитных нанопорошках магнетит-маггемитового ряда с использованием значения параметра элементарной ячейки.

Установлено, что 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 и к различиям в размерах частиц нанопорошков оксидов железа.

Установлено уменьшение размеров наночастиц оксидов железа с ~20 нм до ~12 нм при *in situ* модификация их поверхности олеиновой кислотой.

Показана корреляция значений размеров кристаллитов оксидов железа, рассчитанных по результатам широкоугольного рентгеновского анализа, со значениями характерных размеров неоднородностей исследуемых магнитных нанопорошков оксидов железа, полученные из анализа данных малоугольного рассеяния поляризованных нейтронов.

Установлено, что удельная остаточная намагниченность нанопорошков оксидов железа увеличивается от 0,3 до 1,1 А·м²/кг при увеличении размера частиц от ~12 нм до ~20 нм.

Установлено, что способ извлечение осадка из маточного раствора является доминирующим фактором, оказывающий влияние на форму частиц полученных нанопорошков оксидов железа: 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.

Показано, что нанопорошки оксида железа, отличающиеся стержнеобразной формой частиц обладали наибольшим значением площади удельной поверхности ($125 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с нанопорошками, состоящими из пластинчатых частиц ($75\text{--}114 \text{ м}^2/\text{г}$).

Обнаружено увеличение фотокаталитической активности нанопорошков диоксида титана при увеличении содержания в них фазы рутила вплоть до 80 % рутила.

Установлено оптимальное сочетание фазового состава, морфологии частиц, текстурных характеристик и свойств поверхности нанопорошков диоксида титана, способствующее повышению их фотокаталитической активности.

Показано, что разбавление водных суспензий оксидов железа от 100 мг/л до $0,001 \text{ мг/л}$ с использованием дополнительного ультразвукового воздействия ведет к гидроксигированию 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.

Доказано, что разработанные магнитные и фотокаталитически активные нанопорошки оксидов железа и титана перспективны для применения в агротехнологиях в качестве материалов, оказывающих положительное влияние на рост растений, показатели их продуктивности и качество плодов, а также обладающих фитопротекторными свойствами.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

установлены физико-химические основы процессов химической технологии новых магнитных и фотокаталитически активных материалов для агротехнологий.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс современных физико-химических методов исследования: рентгенофазовый анализ и ИК-спектроскопия для исследования фазового состава нанопорошков оксидов железа и титана; сканирующая и просвечивающая электронные микроскопия для изучения морфологии и степени агломерации нанопорошков; низкотемпературная адсорбции азота для анализа текстурных характеристик порошков; малоугловое рассеяние поляризованных нейтронов для исследования магнитной наноструктуры порошков оксидов железа; малоугловое рентгеновское рассеяние для изучения надатомной структуры нанопорошков оксидов железа; малоугловое рассеяние нейтронов для исследования надатомной структуры нанопорошков оксидов титана; метод нутации для измерения остаточной намагниченности нанопорошков оксидов железа; детектирование количества синглетного кислорода, образующегося на поверхности нанопорошков диоксида титана под действием ультрафиолетового излучения для оценки фотокаталитической активности; динамическое и электрофоретическое рассеяние света для изучения межчастичных взаимодействий в водных суспензиях, полученных на основе синтезированных нанопорошков оксидов железа и титана; метод динамической рН-метрии для исследования кислотно-основные характеристики поверхности нанопорошков при контакте с водой.

Установлена зависимость количества катионных вакансий в нанопорошках оксидов железа магнетит-маггемитового ряда от внешних воздействий 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).

Изучено влияние технологических приемов 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) на морфологию частиц нанопорошков оксидов железа, их надатомную структуру (в том числе, магнитную и ядерную структуру) и магнитные свойства.

Установлено, что доминирующим фактором, влияющим на форму частиц, является способ извлечения осадка из маточного раствора.

Показано, что поверхностная модификация нанопорошка оксида железа оказывает влияние на размер частиц и тип их фрактальной агрегации.

Установлена корреляция между оценками средних размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния), полученных методом рентгенофазового анализа, и оценками характерных размеров первичных наночастиц оксидов железа, полученных из анализа данных малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов.

Установлена зависимость кислотно-основных свойств поверхности наночастиц оксидов железа и титана от их фазового состава.

Изучены межчастичные взаимодействия в водных суспензиях оксидов железа и титана.

Установлена зависимость фотокаталитической активности нанопорошков оксидов титана смешанного фазового состава от массового соотношения рутила и анатаза.

Разработаны рекомендации по оптимальному сочетанию фазового состава нанопорошков диоксида титана и ряда параметров (размер частиц, текстурные характеристики, свойства поверхности) для увеличения выхода синглетного кислорода.

Установлены наиболее действенные концентрации и 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.

Установлены фитопротекторные свойства водных суспензий диоксида титана в заданных концентрациях.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

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

Показано положительное влияние разработанных нанопорошков оксидов железа и титана на рост, развитие растений, их продуктивность и качество плодов, а также эффективность подавления фитопатогенов, что позволяет оценивать их как перспективные в качестве эффективных экологически безопасных наноматериалов для современных агротехнологий.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на современном сертифицированном оборудовании в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН, г Санкт-Петербург, Россия), а также в ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (г. Москва, Россия), ЦКП ФМИ ИОНХ РАН (г. Москва, Россия), ЦКПНО ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» (ВГУ, г. Воронеж, Россия), Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (г. Гархинг, Германия), в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна, Россия), Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете), (СПбГТИ (ТУ), г. Санкт-Петербург, Россия), ЗАО «ОПТЭК» (г. Санкт-Петербург, Россия), в ФГБНУ "Агрофизический научно-исследовательский институт" (ФГБНУ АФИ, г Санкт-Петербург, Россия) и в ФГБНУ Федеральном исследовательском центре Всероссийском институте генетических ресурсов растений им. Н.И. Вавилова (ВИР, г Санкт-Петербург, Россия).

Установлена хорошая согласованность экспериментальных данных, представленных в диссертационной работе, с современными представлениями физической

химии о связи состава и структурных особенностей материала с его физико-химическими свойствами;

достоверность полученных результатов основана на применении известных современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования, а также на обсуждении установленных закономерностей в ходе тематических российских и международных научных мероприятий и в публикациях в рецензируемых научных журналах;

выводы обоснованы и экспериментально подтверждены в диссертационной работе; они согласуются с современными принципами и представлениями физической химии.

Личный вклад соискателя заключался в проведении обзора 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.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается логичностью её построения, последовательностью изложения и комплексным характером, включающим 1) осуществление синтеза магнитных нанопорошков оксидов железа и фотокаталитически активных нанопорошков диоксида титана методом водного химического синтеза 2) исследование их фазового состава, морфологии, текстурных характеристик и надатомной структуры, свойств поверхности 3) изучение зависимости между физико-химическими, магнитными и фотокаталитическими свойствами, биологической активностью и фитопротекторными свойствами.

Содержание и название диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия в пунктах 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 экстремальных 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 осуществления химической реакции, а также п.12 – Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Диссертация Коваленко Анастасии Сергеевны «**Химический синтез и исследование наночастиц и водных суспензий оксидов титана и железа для использования в агротехнологиях**» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком экспериментальном и теоретическом уровне.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что по актуальности, новизне и практической значимости диссертация А.С. Коваленко соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней (п.п. 9-14), утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции с последними изменениями).

На заседании 20 сентября 2023 года диссертационный совет принял решение присудить Коваленко Анастасии Сергеевне ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия, химические науки.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 14 докторов наук (отдельно по каждой специальности рассматриваемой диссертации), участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав совета (из

них 0 человек дополнительно введены на разовую защиту), проголосовали: за – 15, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета 24.1.198.01,
доктор химических наук



Голубева Ольга Юрьевна

Учёный секретарь
диссертационного совета 24.1.198.01,
кандидат химических наук

Бирюков Ярослав Павлович

20 СЕНТЯБРЯ 2023 г.