

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Коваленко Анастасии Сергеевны «ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ И ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ОКСИДОВ ТИТАНА И ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В АГРОТЕХНОЛОГИЯХ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Коваленко Анастасии Сергеевны относится к области физической химии и посвящена синтезу и изучению состава, структуры, функциональных свойств наноструктурированных материалов и их дисперсий, изучению закономерностей между морфологией, структурой, фазовым составом и фотокаталитическими и магнитными свойствами. Объекты диссертации – это серия магнитных нанопорошков оксидов железа и фотокаталитически активных нанопорошков оксидов титана различных кристаллических модификаций, полученные контролируемым осаждением в водном растворе. Представлены подходы варьирования ультразвукового воздействия, барботирования аргоном при повышенной температуре, длительного выдерживания осадка в маточном растворе, добавления модификатора поверхности, с целью выявления закономерностей при формировании структуры и влияния на магнитные, каталитические и биологические свойства материалов. Синтезированные системы изучены комплексом современных физических и физико-химических методов исследования. Проведена оценка каталитической активности систем в модельной системе по количеству синтглетного кислорода, образовавшегося при их облучении ультрафиолетовым светом, установлена биологическая активность и фитопротекторные свойства на ряде модельных растений, и выявлена зависимость свойств от структуры.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, включающего 195 ссылок на работы зарубежных и отечественных ученых, а также приложения. Диссертация состоит из 187 страниц, 58 рисунков, 41 таблицы.

Во **Введении** автор описывает современное состояние дел в исследуемой области, определяет актуальность работы, формулирует основные научные положения и результаты, научную новизну, теоретическую и практическую значимость. Кратко описаны методология и методы диссертационного исследования, степень достоверности и апробации результатов, личный вклад автора.

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки новых недорогих и эффективных материалов, которые могут быть использованы в био- и агротехнологиях в

качестве препаратов, способствующих повышению роста растений, показателей продуктивности и качества плодов, а также в качестве биоцидов, способных противодействовать фитопатогенам, при этом не уступающих по эффективности существующим коммерческим аналогам. В приоритете ставятся подходы химического осаждения из водных растворов солей для получения наноструктурированных частиц, который демонстрирует ряд преимуществ, таких как простота, не требует сложных и дорогостоящих реактивов и оборудования, позволяет контролировать условия проведения процессов.

В качестве основных элементов *научной новизны* диссертации можно выделить следующее постулаты: комплексом методов была установлен ряд зависимостей, определяющих влияние условий синтеза на фазовый состав, морфологию, надатомную структуру, магнитную и ядерную структуру и магнитные свойства нанопорошков оксидов железа морфологию частиц; установлена зависимость коллоидно-химических свойств наночастиц оксидов железа и титана от концентрации и обработки водных суспензий; предложено оптимальное сочетание параметров и свойств наночастиц диоксида титана приводящее к максимальной фотокаталитической активности; выявлены 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 и фитопротекторные свойства.

Теоретическая и практическая значимость работы основана на разработке эффективной и экологичной методики синтеза материалов, влияющих на рост и развитие растений, продуктивность и качество их плодов, а также эффективности подавления фитопатогенов, которые могут быть использованы в современных агротехнологиях. Представленные данные расширяют 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 свойствами.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность. Достоверность результатов, описанных в диссертационной работе, обеспечивается использованием комплекса современных физических и физико-химических методов анализа. Морфологию и размер синтезированных частиц исследовали с помощью сканирующей и просвечивающей микроскопии, структуру, фазовый состав наличие функциональной группы определяли

комплексов методов, в том числе порошковой рентгеновской дифракцией, малоугловым рассеянием нейтронов и рентгеновских лучей, ИК-фурье спектроскопией, текстурные характеристики образцов исследовали методом низкой температурной адсорбции-десорции азота, измерение каталитической активности проводили на экспериментальной фотокаталитической установке фирмы ЗАО «ОПТЭК», измерение магнитных свойств проводилось на экспериментальной установке ЯМР. Определение биологической и фитопротекторной активности частиц проводилось по общепринятым и ГОСТированным методикам в лабораторных условиях в ФГБНУ «Агрофизический научно-исследовательский институт» и на базе ФГБНУ ФИЦ ВИР.

К *значимым и новым результатам* относятся следующие *положения, выносимые на защиту*: 1. При химическом осаждении из водных растворов хлоридов железа (II, III) на воздухе формируются наночастицы твердых растворов магнетит-маггемитового ряда. Воздействие ультразвука *in situ* в процессе осаждения частиц способствует сдвигу состава твердого раствора в сторону маггемита за счет более полного окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} . Барботаж инертным газом (аргоном) и слабый нагрев ($60^{\circ}C$) интенсифицируют процессы одновременного зародышеобразования и кристаллизации частиц. 2. Способ извлечения осадка из маточного раствора и модифицирование поверхности частиц олеиновой кислотой оказывают критическое влияние на форму и размер частиц, текстурные характеристики и фрактальную структуру нанопорошков. 3. Увеличение содержания фазы рутила до 80% не приводит к снижению, а наоборот способствует увеличению их фотокаталитической активности смешанных порошков рутил-анатаз. 4. Установлено, что различное соотношение катионов Fe^{2+}/Fe^{3+} влияет на кислотно-основные свойства поверхности частиц, увеличение содержания в порошках Fe^{3+} способствует увеличению размера гидродинамического диаметра образующихся агломератов. 5. Водные суспензии магнитных наночастиц оксидов железа в низких концентрациях увеличивают всхожесть семян, ростовые характеристики, показатели продуктивности ряда ценных овощных культур и качество их растительной продукции. 6. Водные суспензии наночастиц оксидов титана в низких концентрациях положительно влияют на всхожесть семян, рост проростков и корней белокочанной капусты и оказывают фитопротекторные свойства.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературы. В первую очередь рассмотрены о кристаллической структуре и методах синтеза магнитных наночастиц оксидов железа и титана. Установлены факторы, влияющие на фазовый состав, морфологию и магнитные свойства наночастиц оксидов железа. Сделан упор на описание методов для изучения фазового состава, морфологии, надатомной структуры наночастиц. Рассмотрены вопросы описывающие поверхностные характеристики

магнитных наночастиц оксидов железа в водных суспензиях. Проведен анализ механизма фотокаталитического действия нанопорошков диоксида титана, установлены известные факторы, влияющие на активность. Рассмотрен большой блок работ, связанных с применением наночастиц оксидов железа и титана в сельском хозяйстве. На основе проведенного обзора литературы диссертант формулирует вполне актуальные цель и задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** подробно рассмотрены применяемые автором экспериментальные методики и методы исследования. Получение катализаторов базируется на методике осаждения солей, который позволяет варьировать большое число параметров, позволяющих регулировать состав и свойства материалов. Далее в главе приведен используемый в диссертации современный и достаточный комплекс методов исследования образцов, что гарантирует адекватность и достоверность полученных результатов. Корректно описаны эксперименты по изучению каталитических, магнитных и биологических свойств материалов.

В **третьей главе** рассматриваются процессы формирования частиц на основе оксидов железа (II) и (III), изучены их структура и свойства. Сделан упор на установление влияния условий синтеза на фазовый состав, морфологию поверхности, текстурные характеристики, надатомную структуру и магнитные свойства нанопорошков оксидов железа. Проведено обобщение данных при изучении фазового состава нанопорошков оксидов железа. Определена остаточная намагниченность систем. Во третьей части главы, проведено комплексное обсуждение результатов исследований коллоидно-химических свойств водных дисперсий оксидов железа. Установлено влияние концентрации дисперсной фазы на размер и заряд частиц, предложен механизм изменения кислотно-основной природы поверхности.

В **главе четыре** упор сделан на изучение влияния фазового состава порошков диоксида титана на фотокаталитические свойства. Фотокаталитическую активность нанопорошков диоксида титана оценивали по количеству синтезированного кислорода, образовавшегося при облучении ультрафиолетовым светом. Установлено, что фазовый состав, морфология и текстура нанопорошков диоксида титана оказывают сильное влияние на фотокаталитическую активность. Комплекс исследований коллоидно-химических свойств водных дисперсий диоксида титана позволил выявить, что агрегативная устойчивость суспензий диоксида титана не зависит от текстурных характеристик поверхности, а в основном определяется величиной ее заряда, что обеспечивает эффект отталкивания одноименно заряженных частиц.

В пятой главе проведено комплексное обсуждение биологических свойств оксидов металлов на широком наборе модельных растений. Установлено действие водных суспензии наночастиц оксида железа на энергию прорастания и всхожесть семян кресс-салата сорта Ажур, а также ростовые характеристики проростков. Проведено определение диапазонов положительно действующих концентраций водных суспензий синтезированных наночастиц оксидов железа при некорневой обработке вегетирующих растений огурца и салата. Установлено влияние магнитных наночастиц оксидов железа различных кристаллических модификаций на показатели роста, продуктивности и качество плодов огурца и томата при их некорневой обработке. Рассмотрено влияние суспензии наночастиц оксидов титана различной концентрации на энергию прорастания и всхожесть семян белокочанной капусты. Проведена оценка фитопротекторных свойств исследуемых нанопорошков диоксида титана.

В целом, диссертация написана хорошо, оформлена в соответствии с требованиями, иллюстративный материал информативен. Работа является подготовленным, аккуратно проведенным научным исследованием.

По тексту возникают некоторые вопросы и замечания:

1. Вывод о том, что остаточная намагниченность нанопорошков оксидов железа зависит от размеров частиц и, следовательно, увеличивается с ростом размеров частиц, необходимо пояснить. Например, по данным таблицы 3.9 кроме размера частиц меняется и фазовый состав порошков. Будут ли меняться магнитные свойства в рамках одного состава, но для разных размеров частиц, или для разных составов, но с одинаковым размером?
2. При описании кислотно-основных характеристик систем необходимо уточнить, проводилась ли предварительная «отмывка» поверхности частиц, использовался ли ультразвук. Почему был выбран метод измерения рН при диспергировании, а не наиболее популярные и информативные методы для описания кислотно-основных свойств частиц, например кислотно-основное титрование, рК-спектроскопия и тд? Можно ли связать изменение рН с десорбцией или вымыванием компонентов из порошков?
3. При разбавлении дисперсий оксидов железа происходит не значительное и не линейное изменение рН дисперсионной среды, электролиты не добавлялись, поэтому необходимо уточнить механизм перезарядки поверхности частиц.
4. Согласно приведенным в диссертации данным, разбавление суспензий оксидов железа приводит к агломерации частиц, увеличению их размеров и снижению

устойчивости систем. Однако наибольшую биологическую активность проявляют именно низкоконцентрированные дисперсии, с чем это связано?

5. Соискателю следует выдвинуть гипотезу, каким именно образом частицы действуют на растения, взаимодействуют ли с корневой системой, проникают ли в клеточную и межклеточную структуру? Кроме того, авторами было сделано предположение, что модификация олеиновой кислотой поверхности частиц будет снижать возможное агрессивное воздействие, но явных выводов так ли это, не прозвучало.

Указанные вопросы и замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа прошла качественную и достаточную апробацию – 26 докладов на российских и международных научных конференциях. По результатам работы опубликовано 33 печатных работ, из них 7 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. «Физическая химия» 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».

Таким образом, работа Коваленко Анастасии Сергеевны на тему «Химический синтез и исследование наночастиц и водных суспензий оксидов титана и железа для использования в агротехнологиях» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи получения эффективных агро- и биопрепаратов, которая имеет существенное значение для развития агротехнического и сельско-хозяйственного секторов РФ, обладает всеми необходимыми элементами: актуальность, достоверность, новизна, научная и практическая значимость результатов, и отвечает всем квалификационным признакам ВАК РФ для кандидатских диссертаций. Выводы достаточно обоснованы. Реферат и публикации полно отражают содержание диссертации. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в «Положении о порядке присуждения ученых степеней» (пп. 9–14), утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24

сентября 2013 г. (в действующей редакции, с последними изменениями), и ее автор, Коваленко Анастасия Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент –

Директор научно-образовательного центра химического инжиниринга и биотехнологий федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), доцент

04.09.2023

Павел Васильевич Кривошапкин

191002, г.Санкт-Петербург,
ул. Ломоносова, д.9. к.2313-3
телефон 89992435393
e-mail: krivoshapkin@itmo.ru

Подпись *Кривошапкина П. В.*
удостоверяю
Менеджер ОП

