

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК [54.057+661.882.22-14/23-14+544.77.022.52]:631.81:632.934.1

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ФИТОПРОТЕКТОРНЫЕ ФУНКЦИИ
НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ТИТАНА И ВОДНЫХ
СУСПЕНЗИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2021 г. О. А. Шилова^{a, b}, Г. Г. Панова^c, С. В. Мякин^{b, d}, А. С. Коваленко^a,
А. М. Николаев^{a, e, *}, В. П. Челибанов^f, И. В. Челибанов^f, Е. А. Ясенко^f,
Д. Л. Корнюхин^g, А. М. Артемьева^g, А. С. Журавлева^c, О. Р. Удалова^c,
А. Е. Баранчиков^h, Т. В. Хамова^a

^aИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^bСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

^cАгрофизический научно-исследовательский институт, Гражданский пр-т, 14, Санкт-Петербург, 195220 Россия

^dИнститут аналитического приборостроения РАН, Рижский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190103 Россия

^eСанкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^fАО «ОПТЭК» (Инструменты для научных исследований),
Малый пр-т Васильевского острова, 58, Санкт-Петербург, 199178 Россия

^gВсероссийский институт генетических ресурсов растений им. Н.И. Вавилова,
Большая Морская ул., 42, Санкт-Петербург, 190031 Россия

^hИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: floijan@gmail.com

Поступила в редакцию 02.12.2020 г.

После доработки 07.12.2020 г.

Принята к публикации 08.12.2020 г.

Проведено комплексное исследование фазового состава, морфологии и текстуры нанопорошка диоксида титана, полученного осаждением из водного раствора $TiCl_4$, в сравнении с двумя коммерческими порошками. Изучены кислотно-основные свойства поверхности, заряд и изменение размера наночастиц нанопорошков диоксида титана в процессе их агрегации в водных суспензиях. Проведен сравнительный анализ влияния изученных характеристик нанопорошков на их фотокаталитическую активность и фитопротекторные свойства.

Ключевые слова: нанопорошки TiO_2 , анатаз, рутил, кислотно-основные свойства поверхности, заряд поверхности, агрегативная устойчивость, кислотные и основные центры Бренстеда и Льюиса, водные суспензии, фотокаталитическая активность, фитопротекторные свойства

DOI: 10.31857/S0044457X21050184

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана в наноразмерном состоянии и материалы на его основе уже несколько десятилетий являются объектом многочисленных исследований [1–7]. Это связано прежде всего с его фотокаталитической активностью. Под действием ультрафиолетового излучения в материалах и покрытиях на основе наноразмерного диоксида титана, преимущественно в кристаллической фазе анатаза, происходит генерация активных форм кислорода, поверхность приобретает супергидрофильные свойства. Благодаря этому материалы и покрытия на основе нанодисперсного диоксида титана находят применение как бактерицидные,

фунгицидные и обеспечивающие эффект самоочистки поверхности.

В последние годы нанодисперсный диоксид титана стали апробировать в качестве адаптогенов и стимуляторов роста в препаратах, используемых для предпосевной обработки семян и проростков растений [8–11]. Чаще всего для этой цели используют водные суспензии наночастиц диоксида титана, в том числе модифицируют поверхность наночастиц для повышения седиментационной устойчивости суспензий и/или обогащения ее полезными для растений микроэлементами. Данный подход был продемонстрирован в работе [8] на примере двух материалов на основе

наночастиц диоксида титана со структурой анатаза размером ~5–10 нм, образующих в водных суспензиях агрегаты размером до ~210–240 нм и обладающих значениями ζ -потенциала от –10 до 8.5 мВ в зависимости от степени кристалличности. Полученные результаты показывают перспективность применения наночастиц диоксида титана (в определенных концентрациях) в составе биологически активных препаратов, способствующих борьбе с грибковыми инфекциями. По данным [11], использование кремнезелей на основе гидролизованного тетраэтоксисилана с добавкой нанодисперсного диоксида титана для предпосевной обработки семян пекинской капусты повышает количество эпифитных микроорганизмов на поверхности семян, увеличивая тем самым долю полезных бактерий, которые переводят органические и минеральные соединения азота в химические соединения, доступные для питания растений. Поскольку наночастицы диоксида титана используются преимущественно в виде водных суспензий, особый интерес представляет исследование свойств, приобретаемых наночастицами при взаимодействии с водной средой, включая заряд поверхности, изменение размера в процессе агрегации, а также изменение рН водной среды, оказывающее значительное влияние на растения.

Цель настоящей работы – сравнительное исследование влияния фазового состава, морфологии, текстуры и кислотно-основных свойств поверхности трех нанопорошков диоксида титана с различной структурой на их фотокаталитическую активность и изменение коллоидных характеристик при взаимодействии с водой, а также на фунгицидные, бактерицидные и фитопротекторные свойства. Полученные данные в перспективе могут найти применение при создании препаратов на основе нанопорошков диоксида титана для использования в растениеводстве открытого и защищенного грунта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошок диоксида титана (1) получали методом химического осаждения из водного раствора TiCl_4 . Для этого на первом этапе 15 мл 12 М раствора HCl растворяли в 300 мл дистиллированной воды. В полученный таким образом 2 М раствор HCl по каплям добавляли 15 мл охлажденного до 5°C TiCl_4 при постоянном перемешивании при 0°C. На втором этапе проводили осаждение путем добавления по каплям 200 мл 6.25%-ного раствора аммиака при постоянном перемешивании и температуре 0°C. Величина рН реакционной смеси в конце процесса осаждения была равна 10. В ходе осаждения образовался осадок TiO_2 белого цвета, который отделяли от маточного раствора фильтрованием с использова-

нием воронки Бюхнера и фторопластового фильтра, а затем промывали дистиллированной водой 3 раза и сушили в сушильном шкафу при 100°C.

Полученный порошок (1) исследовали в сравнении с коммерческими порошками диоксида титана (2 и 3) производства Plasmotherm (Россия), которые существенно отличаются по свойствам. Порошки сравнения были выбраны исходя из характеристик (размер наночастиц и фазовый состав), указанных производителем. Однако структура и свойства этих порошков сравнения были исследованы наряду с синтезированным порошком 1.

Фазовый состав и кристаллическую структуру порошков изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$, шаг 0.0075° , выдержка 7 с, параметры решетки рассчитывали методом наименьших квадратов с помощью программного комплекса PDWin), а морфологию синтезированных нанопорошков – методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения на просвечивающем электронном микроскопе Zeiss Libra 120. При расчете размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) были использованы рефлексы 101 и 110 для анатаза и рутила соответственно.

Размер частиц, их морфологию и степень агломерации оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии с использованием растрового электронного микроскопа высокого разрешения Carl Zeiss NVision 40 с детектором Oxford Instruments X-MAX (80 мм^2) при ускоряющем напряжении 1 кВ.

Удельную поверхность и пористость исследуемых материалов анализировали методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора QuantaChrome Nova 1200e. Перед измерениями проводили дегазацию образца при 150°C в вакууме в течение 15.5 ч. Определение удельной площади поверхности образцов ($S_{\text{уд}}$) проводили с использованием моделей Брунауэра–Эммета–Теллера (по 7 точкам в диапазоне парциальных давлений азота p/p_0 0.07–0.25) и Лэнгмюра. Удельный объем пор измеряли при парциальном давлении азота $p/p_0 = 0.995$.

Кислотно-основные свойства поверхности синтезированных порошков были охарактеризованы по кинетике изменения рН суспензии [12, 13], получаемой при введении навесок порошков массой ~30 мг в 30 мл дистиллированной воды с исходным значением рН ~6.5 при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой. Измерения рН суспензии проводили на рН-метре “Мультитест” ИПЛ-301 (НПП “СЕМИКО” Россия) через 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 с и далее через каждые 30 с в интервале от 1 до 5 мин и через каж-

дые 60 с в течение последующих 5 мин после погружения навески порошка.

Агрегативную и седиментационную устойчивость водных суспензий исследовали методами динамического и электрофоретического рассеяния света с использованием прибора NanoBrook 90 Plus Zeta путем измерения среднего значения гидродинамического диаметра и ζ -потенциала частиц в суспензиях. Концентрации нанопорошков в суспензиях (3.0, 1.0, 0.3, 0.1, 0.01, 0.001, 0.0001 г/л) для этих исследований были выбраны из расчета перспективности их использования в агротехнологиях. Было изучено влияние мощности УЗ-диспергирования на исследуемые характеристики. В первом варианте суспензии с концентрацией 1.0 и 0.1 г/л получали методом ультразвукового диспергирования нанопорошков в дистиллированной воде в течение 20 мин с использованием УЗ-ванны (240 Вт, 40 кГц). Измерения проводили через 3 сут после установления равновесия. Второй вариант исследования предусматривал более интенсивное ультразвуковое воздействие с помощью УЗ-диспергатора И100-840 (рабочая частота 22 кГц, 5 мин). Измерения проводили после выдержки в течение 20 мин.

Фотокаталитическую активность исследуемых нанопорошков оценивали по количеству выделяемого под действием ультрафиолетового излучения синглетного кислорода, подавляющего развитие патогенной флоры. Измерения проводили с использованием оборудования фирмы ЗАО "ОПТЭК", включающего генератор синглетного кислорода ГСК-1 и хемилюминесцентный газоанализатор синглетного кислорода $1O_2$. Одинаковые навески (по 2 мг) порошка диоксида титана и эталона (нанопорошок TiO_2 P-25 Degussa®) по отдельности наносили на пористые фторопластовые мембраны, которые поочередно помещали в генератор ГСК-1, где их освещали светодиодной матрицей фирмы CHANSON ($P = 10$ Вт, $\lambda = 365$ нм). Предварительно осушенный и очищенный с помощью угольного фильтра от активных форм кислорода воздух прокачивали через мембрану и подавали в газоанализатор синглетного кислорода. Синглетный кислород образовывался в мембране при взаимодействии фотокатализатора, активированного УФ-излучением, с молекулами обычного триплетного кислорода в прокачиваемом воздухе [14].

Бактерицидные и фунгицидные свойства исследуемых веществ с концентрациями 0.003, 0.03, 0.3 и 3.0 г/л оценивали с применением в качестве тест-объектов двух фитопатогенов: возбудителя сосудистого бактериоза капусты *Xanthomonas campestris* pv. *campestris* (штамм 5212) и возбудителя темно-бурой пятнистости ячменя и корневой гнили гриба *Cochliobolus sativus* (S. Ito & Kurib.) Drechsler ex Dastur по методикам, описанным в

[15, 16]. Влияние обработки семян суспензиями нанопорошков на устойчивость растений к поражению фитопатогенными микроорганизмами оценивали с помощью методики, описанной в [16] на примере белокочанной капусты сорта Ренца de Povoа. Семена капусты высевали в кассеты (12 семян на 1 ячейку кассеты объемом 150 см³), наполненные субстратом на основе верхнего торфа низкой степени разложения, зараженного возбудителями черной ножки капусты грибными патогенами (*Pythium debaryanum* Hesse, *Olpidium brassicae* Wor., *Phizoctonia aderholdii* Kolosh., *Leptosphaeria maculans* (Sowerby) P.Karst., *Fusarium* sp.). Кассеты обильно поливали и помещали в растительную камеру, в которой поддерживали постоянную температуру воздуха +18°C и режим день/ночь – 16 ч/8 ч. Оценку проводили на 21-е сутки после появления всходов. Учитывали два показателя: число растений и степень поражения по шкале ВИР (1 – отсутствие поражения, 3 – слабые симптомы, 5 – типичные симптомы, 7 – сильно выраженные симптомы, некроз, 9 – отсутствие всходов). Средневзвешенный балл поражения по вариантам вычисляли по формуле:

$$M = \sum(ab)/N,$$

где $\sum(ab)$ – сумма произведений числа пораженных вариантов на соответствующий балл (степень) поражения, N – общее число вариантов [17]. Контролем служили растения, выращенные из семян, обработанных водой. При этом часть контрольных семян проращивали на зараженном грибными фитопатогенами субстрате (контроль с заражением), а часть – высевали в кассету с автоклавированным незараженным субстратом (контроль без заражения).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование фазового состава, морфологии и текстуры нанопорошков. Данные РФА для нанопорошков диоксида титана (рис. 1) показывают, что фазовый состав синтезированного образца **1** соответствует плохо окристаллизованной фазе анатаза. Для коммерческих порошков диоксида титана наблюдается более высокая степень кристалличности. Их состав соответствует фазам рутила (образец **2**) и смеси анатаз : рутил в массовом соотношении 1 : 4 (образец **3**).

Размер ОКР для синтезированного плохо окристаллизованного анатаза (**1**) составил 7 нм, для коммерческого рутила (**2**) – 80 нм, а для смеси анатаза и рутила (**3**) – 70 и 90 нм соответственно.

Анализ морфологии порошков, выполненный по данным СЭМ (рис. 2), показал, что синтезированный нанопорошок **1** (плохо окристаллизованная анатаз) состоит из плотно агрегированных частиц размером от ~20 до ~50–100 нм. Наночастицы коммерческих порошков **2** и **3** образуют

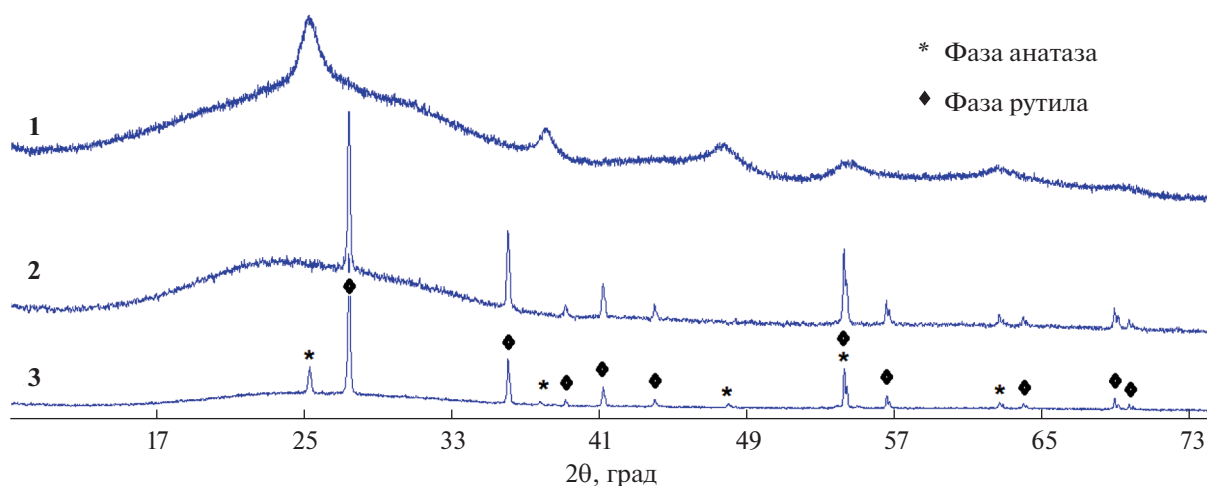


Рис. 1. Рентгенограммы нанопорошков диоксида титана: синтезированного (1) и коммерческих (2 и 3).

плотные агрегаты, имеющие четкие границы. Порошок 2 (рутил) характеризуется несколько большим размером агрегатов (~100–300 нм), в то время как агрегаты порошка 3, состоящего из смеси частиц рутила и анатаза, несколько меньше (~100–200 нм) и имеют более ярко выраженную анизометрическую форму.

Результаты, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота, приведены в табл. 1. Они показывают, что синтезированный порошок 1 характеризуется значительно более высокими значениями удельной поверхности и объема пор по сравнению с коммерческими порошками 2 и 3, что согласуется с меньшим размером частиц нанопорошка 1 (по данным СЭМ) и соответственно более развитой мезопористой структурой, образующейся в процессе химического синтеза порошка.

Исследование кислотно-основных свойств. Кинетику изменения pH водных суспензий исследуемых образцов можно проследить на рис. 3. Вид зависимостей для высокопористого слабокристаллизованного порошка 1 в значительной сте-

пени отличается от зависимостей, полученных для коммерческих порошков 2 и 3. Суспензия синтезированного порошка 1 со структурой анатаза характеризуется медленным, но довольно значительным ростом величины pH вплоть до насыщения – приблизительно через 2 мин. Такой слабоосновный характер поверхности может быть обусловлен преобладанием основных центров Бренстеда, по-видимому, образованных группами типа $=\text{Ti}(\text{OH})_2$. Для суспензий с порошками 2 и 3 со структурой рутила и смешанной структурой анатаз-рутил наблюдается соответственно слабоосновная и слабокислая реакция с незначительным (не более ± 0.1) изменением величины pH, что, по-видимому, отражает конкурирующие процессы гидролиза бренстедовских основных ($=\text{Ti}(\text{OH})_2$) и кислотных ($\equiv\text{Ti}-\text{OH}$) групп [18, 19].

Интересно отметить, что степень кристалличности, морфологические и текстурные особенности исследуемых нанопорошков TiO_2 оказывают на кислотно-основные свойства поверхности значительно большее влияние, чем фазовый со-

Таблица 1. Текстура нанопорошков TiO_2 , рассчитанная на основе анализа полных изотерм адсорбции–десорбции азота

Параметр*	Синтезированный порошок 1 (анатаз)	Порошки сравнения	
		2 (рутил)	3 (анатаз-рутил)
$S_{\text{Langmuir}}, \text{ м}^2/\text{г}$	–	–	5.9 ± 0.2
$S_{\text{BET}}, \text{ м}^2/\text{г}$	369 ± 7	13.3 ± 0.3	–
$V_{p/p_0} \cong 0.995, \text{ см}^3/\text{г}$	0.270	0.044	0.031

Примечание. Параметры текстуры охарактеризованы на основе полных изотерм адсорбции–десорбции азота с помощью моделей Ленгмюра (Langmuir) и Брунауэра–Эммета–Теллера (Brunauer–Emmett–Teller, BET): S_{Langmuir} и S_{BET} – удельная площадь поверхности, $V_{p/p_0} \rightarrow 0.99$ – удельный объем пор.

став. Суспензия коммерческого порошка со структурой хорошо окристаллизованного рутила (2) проявляет слабоосновную реакцию. Использование в составе суспензии порошка (3), состоящего из смеси хорошо окристаллизованных анатаза и рутила, содержащей 20 мас. % анатаза, приводит к изменению реакции водной среды на столь же слабо выраженную кислотную. Это может свидетельствовать об образовании на поверхности материала кислотных групп типа $\equiv\text{Ti}-\text{OH}$. Напротив, поверхность плохо окристаллизованного анатаза (1) обладает выраженной основной реакцией. Этот эффект может быть обусловлен увеличением числа поверхностных атомов, имеющих “свободные” связи, не участвующие в образовании кристаллической структуры и способные к образованию групп типа $=\text{Ti}(\text{OH})_2$ или даже $-\text{Ti}(\text{OH})_3$, гидролизующихся в водной среде с отщеплением гидроксил-ионов.

Исследование агрегативной устойчивости водных суспензий нанопорошков оксидов титана. Полученные значения размеров агрегатов частиц и ζ -потенциала поверхности исследуемых нанопорошков в водных суспензиях с различной концентрацией приведены в табл. 2.

Полученные данные показывают, что для суспензий, полученных на основе исследованных нанопорошков диоксидов титана, размер образованных наночастицами агрегатов в целом коррелирует с размерами частиц в исходных порошках. Размеры агрегатов частиц на основе коммерческих порошков (2 и 3) существенно больше. При этом образец, имеющий фазовый состав рутила, сохраняет размер агрегатов после разбавления неизменным. Кроме того, наночастицы в этой суспензии обладают значением ζ -потенциала, близким к значениям ζ -потенциалов устойчивых суспензий. Размер агрегатов синтезированного нанопорошка диоксида титана (1) в водной суспензии слабо изменяется при разбавлении. Однако малое по абсолютной величине значение ζ -потенциала свидетельствует о его недостаточной стабильности, что подтверждается образованием осадка на дне сосуда, наблюдаемым при длительном хранении. В отличие от остальных порошков, для диоксида титана со смешанным фазовым составом анатаз-рутил (3) наблюдается существенное уменьшение размеров агрегатов в водных суспензиях при разбавлении, что указывает на относительно невысокую прочность межчастичных связей, разрушающихся при ультразвуковом воздействии. Исходя из значения ζ -потенциала можно заключить, что суспензия порошка 3 также является недостаточно стабильной.

В табл. 3 проанализировано влияние более интенсивного ультразвукового воздействия с помощью ультразвукового диспергатора (вместо УЗ-ванны) на характеристики поверхности нанопорош-

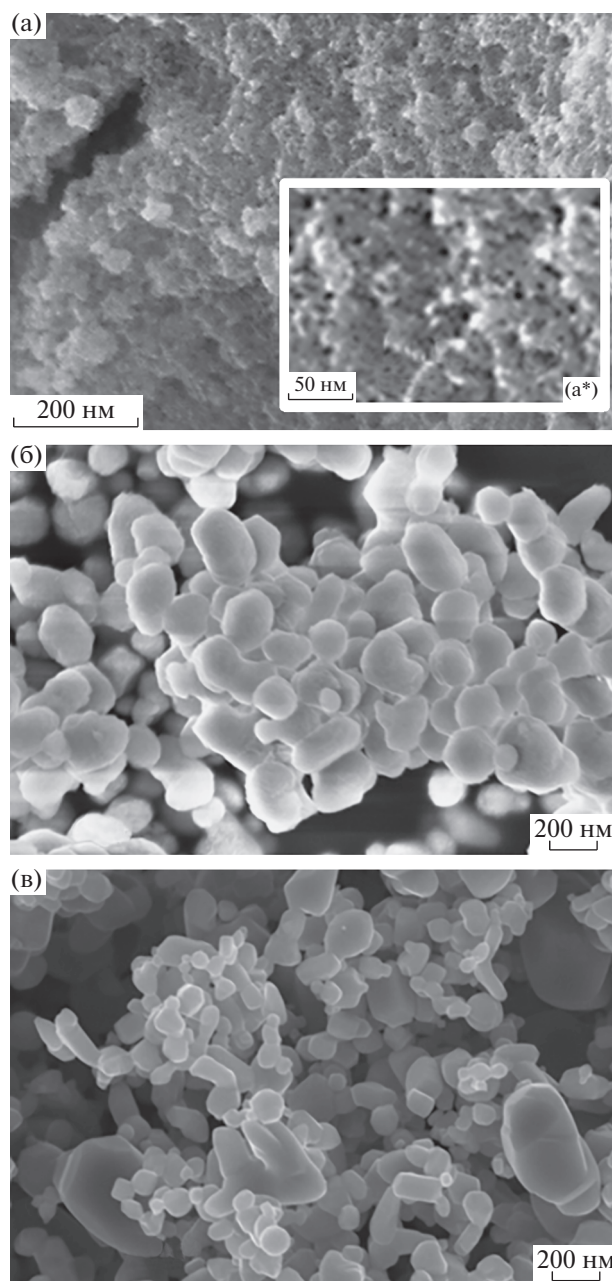


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности нанопорошков: а, а* – синтезированного химическим осаждением (1) и б, в – коммерческих (2 и 3 соответственно).

ков диоксида титана при дальнейшем разбавлении. Коллоидные характеристики нанопорошков – синтезированного плохо окристаллизованного анатаза (1) и смеси хорошо окристаллизованных анатаза и рутила (3), водные суспензии которых в дальнейшем были использованы для обработки семян растений, представлены в табл. 4.

Как видно из табл. 3, тенденция к уменьшению размера агрегатов наночастиц по мере разбавления суспензий сохранилась и при более

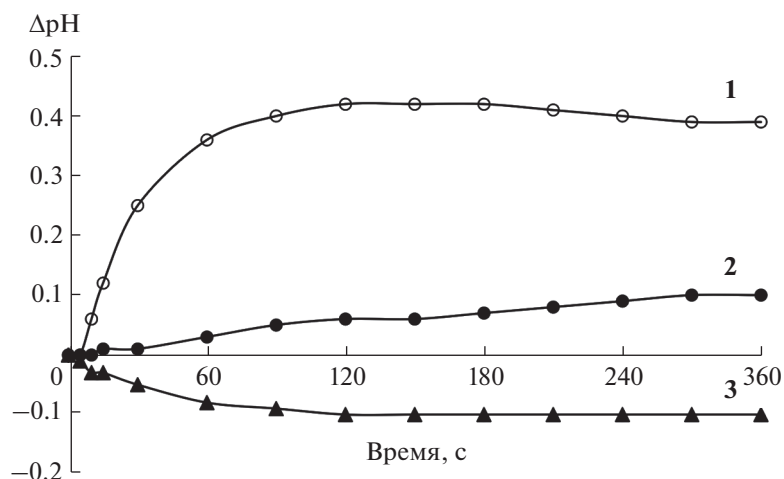


Рис. 3. Кинетика изменения pH водных суспензий синтезированного порошка 1 и порошков сравнения 2 и 3.

мощном УЗ-воздействии. Однако их размер у более аморфизированного и химически активного нанопорошка 1 стал больше, а у содержащего фазу анатаза кристаллического нанопорошка 3, наоборот, меньше, за исключением суспензии с самой высокой концентрацией 3.0 г/л. Знак заряда наночастиц не изменился.

Совсем другая картина наблюдалась для порошка 2, состав которого отвечает рутилу (табл. 4). Видно, что применение ультразвука высокой интенсивности способствует растворению нанопорошка [20, 21]. В дисперсионной среде появляются положительные поляидерные комплексы, приводящие к перезарядке поверхности. Состав этих комплексов и их заряд зависят от pH и концентрации твердой фазы.

Сравнительное исследование фотокаталитической активности. Результаты измерений фотокаталитической активности нанопорошков показали, что наилучшие фотокаталитические характеристики (200 у.е.) наблюдаются для порошка 3, два других порошка проявляют намного более низкую активность: 17 у.е. для синтезированного

порошка 1 и 13 у.е. для порошка 2. Высокая фотокаталитическая активность, достигнутая в случае нанопорошка 3 со смешанной структурой анатаз-рутил, может быть обусловлена присутствием фазы анатаза с высокой степенью кристалличности, в отличие от недостаточно окристаллизованной структуры анатаза у образца 1 или структуры рутила у порошка 2. Кроме того, кислая реакция поверхности образца 3 может отражать некоторое разупорядочение ее функционального состава и присутствие гидроксильных групп кислотного типа, способных вносить вклад в проявляемую материалом фотокаталитическую активность.

Оценка фитопротекторных свойств. Оценка способности изучаемых суспензий нанопорошков диоксида титана подавлять рост и развитие ряда грибных и бактериальных фитопатогенных микроорганизмов показала, что в тестируемых концентрациях, не оказывающих негативного влияния на растения [15], они не обладают фунгицидными и бактерицидными свойствами. Только нанопорошок диоксида титана (3) со смешанной структурой анатаз-рутил и высокой фотокаталитической активностью при концентрации

Таблица 2. Коллоидные характеристики нанопорошков TiO_2 в водных суспензиях, обработанных в УЗ-ванне (240 Вт, 40 кГц, 20 мин), с последующей выдержкой в течение 3 сут

Характеристика	Средний гидродинамический диаметр частиц (D , нм) в водных суспензиях различной концентрации		
	синтезированный	порошки сравнения	
	порошок 1 (анатаз)	2 (рутил)	3 (анатаз-рутил)
Концентрация, г/л			
1.0	350	1800	1500
0.1	290	1800	700
ζ -потенциал, мВ	-18	-27	-18

Таблица 3. Коллоидные характеристики нанопорошков TiO₂ (1 и 3) в водных суспензиях, обработанных с помощью УЗ-диспергатора (22 кГц, 5 мин), с последующей выдержкой в течение 20 мин

C, г/л	Синтезированный порошок 1 (анатаз)		Порошок сравнения 3 (анатаз-рутил)	
	D, нм	ζ, мВ	D, нм	ζ, мВ
3.0	841	-18 ± 3	2700	-11.5 ± 1,5
0.3	800	-15 ± 2	806	-12 ± 3
0.1	705	-28 ± 2	486	Не удалось измерить
0.01	550	Не удалось измерить	403	-17 ± 4

Примечание. D – гидродинамический радиус наночастиц в водных суспензиях, ζ – дзета-потенциал.

3 г/л показывает бактериостатический эффект в отношении возбудителя сосудистого бактериоза капусты – бактерий *Xanthomonas campestris* pv. *campestris*, штамм 5212.

Дальнейшие исследования влияния обработки семян суспензиями нанопорошков 1 и 3 с концентрациями 0.3 и 3.0 г/л на развитие растений белокочанной капусты сорта Ренса де Ровоа в субстрате, зараженном возбудителями заболевания черная ножка – грибными патогенами (*Pythium debaryanum* Hesse, *Olpidium brassicae* Wor., *Phizoc-tonia aderholdii* Kolosh., *Leptosphaeria maculans* (Sowerby) P. Karst., *Fusarium* sp.), показали, что суспензии этих нанопорошков диоксида титана проявили выраженный фитопротекторный эффект (табл. 5). При этом более значимым он был у фотокаталитически малоактивного плохо окристаллизованного порошка диоксида титана (1) в варианте с высокой концентрацией 3.0 г/л, а у отличающегося более высокой фотокаталитической активностью порошка 3 (рутил-анатаз) – в варианте с меньшей концентрацией (0.3 г/л). Выживаемость растений под влиянием указанных наиболее эффективных (в уменьшении степени их поражаемости болезнью черная ножка) вари-

антах обработки семян суспензиями нанопорошков диоксида титана повышалась относительно зараженного контроля, однако имела существенно более низкие значения (на 43 и 54% соответственно) по сравнению с незараженным контролем. Полученные данные свидетельствуют о необходимости качественного и количественного усовершенствования составов синтезированных веществ для повышения их фитопротекторной функции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химическим осаждением из раствора TiCl₄ получен нанопорошок диоксида титана, обладающий высокой пористостью, развитой поверхностью и отвечающий фазовому составу анатаза (ОКР = 7 нм), кристаллиты которого образуют плотноупакованные агрегаты размером ~20–100 нм. В качестве порошков сравнения были выбраны два коммерческих низкопористых, хорошо окристаллизованных нанопорошка. Один из них отвечает фазовому составу рутила (ОКР = 90 нм) и образует плотные агрегаты размером ~100–300 нм. Второй состоит из смеси кристаллитов анатаза (ОКР = 70 нм) и рутила (ОКР = 90 нм), образующих агрегаты анизометрической формы размером ~100–200 нм.

Установлено, что фазовый состав, морфология и текстура нанопорошков диоксида титана оказывают сильное влияние на его фотокаталитическую активность, а также на размер агрегатов, заряд и кислотно-основные свойства поверхности порошков в водных суспензиях, что имеет большое значение для их последующего применения в агротехнологиях. Фотокаталитическая активность в наибольшей степени зависит от фазового состава (наличия фазы анатаза) и степени окристаллизованности нанопорошков. Размер агрегатов частиц, образующихся в водных суспензиях, в основном коррелирует с размером наночастиц в порошках. Однако при интенсивном

Таблица 4. Коллоидные наночастицы нанодисперсного порошка 2 (рутил) после обработки с помощью ультразвукового диспергатора (22 кГц, 5 мин) с последующей выдержкой в течение 20 мин

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

Таблица 5. Выживаемость растений белокочанной капусты и ее поражаемость заболеванием черная ножка при выращивании в зараженном грибными возбудителями корневой гнили субстрате из семян, обработанных изучаемыми веществами

Вариант обработки семян		Доля живых растений (среднее значение), %	Средневзвешенный балл поражения, М (шкала ВИР [17])
наименование	концентрация нанопорошка		
Вода	0	38.9 ± 3.4	7.9
1 (плохо окристаллизованный анатаз)	0.3	34.3 ± 2.6	6.1
	3.0	57.2 ± 4.1	5.3
3 (хорошо окристаллизованные анатаз-рутил)	0.3	45.7 ± 1.2	5.2
	3.0	34.3 ± 0.8	5.1
Стерильная почва		100	100

ультразвуковым воздействием может происходить уменьшение размера агрегатов и перезарядка поверхности наночастиц. Агрегативная устойчивость суспензий диоксида титана не зависит от развитости поверхности, а в основном определяется величиной ее заряда, что обеспечивает эффект отталкивания одноименно заряженных частиц. Водные суспензии на основе синтезированного высокопористого нанопорошка диоксида титана с высокоразвитой поверхностью обладают слабоосновной реакцией, благодаря доминирующему процессу гидролиза с образованием брэнстедовских основных (=Ti(OH)₂) групп, что благоприятно для обработки семян и проростков растений.

Тестируемые нанопорошки диоксида титана проявляют протекторный эффект, обеспечивающий снижение степени развития у белокочанной капусты заболевания черная ножка при выращивании ее в условиях заражения субстрата комплексом фитопатогенных грибов, вызывающих это заболевание. При этом отмечаются различия в концентрационной зависимости проявления указанного эффекта у нанопорошков диоксида титана с разной фотокаталитической активностью. Так, у порошка диоксида титана (плохо окристаллизованный анатаз) с низкой фотокаталитической активностью (17 у. е.) более значимым указанный эффект был в варианте с высокой концентрацией (3.0 г/л), а у порошка, отличающегося более высокой фотокаталитической активностью (200 у. е.) (хорошо окристаллизованные рутил/анатаз), – в варианте с меньшей концентрацией (0.3 г/л).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00442).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Soonchul K., Maohong F.* // Crit. Rev. Env. Sci. Technol. 2008. V. 38. № 3. P. 197. <https://doi.org/10.1080/10643380701628933>
2. *Исмаилов З.Р., Цикоза Л.Т., Шикина Н.В. и др.* // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 9. С. 942. <https://doi.org/10.1070/RC2009v078n09ABEN004082>
3. *Ruffini Castiglione M., Giorgetti L.* // J. Nanopart. Res. 2010. V. 10. P. 24. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-0135-8>
4. *Lai Y., Wang L., Liu D. et al.* // J. Nanomater. 2015. Art. 250632. <https://doi.org/10.1155/2015/250632>
5. *Jukapli N.M., Bagher S.* // J. Photochem. Photobiolog. B: Biol. (Inv. Rev.) 2016. V. 163. P. 421. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.08.046>
6. *Жеребцов Д.А., Куликовских С.А., Викторов В.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 132. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19020235>
7. *Фаттахова З.А., Захарова Г.С., Андрейков Е.И., Пузырев И.С.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 7. С. 700. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19070079>
8. *Janmohammadi M., Amanzadeh T., Sabaghia N., Dashti S.* // Acta Agriculturae Slovenica. 2016. V. 107. № 2. P. 265. <https://doi.org/10.14720/aas.2016.107.2.01>
9. *Шилова О.А., Хамова Т.В., Панова Г.Г. и др.* // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 1. С. 32. <https://doi.org/10.31857/S004446182001003X>
10. *Palmqvist N.G.M., Bejai S., Meijer J. et al.* // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 10146. <https://doi.org/10.1038/srep10146>
11. *Shalaby T.A., Bayoumi Y., Abdalla N. et al.* Nanoparticles, Soils, Plants and Sustainable Agriculture. In: Nanoscience in Food and Agriculture 1 / Eds. Ranjan S.,

- Dasgupta N., Lichtfouse E. Cham. Springer, 2016.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-39303-2_10
12. *Нечипоренко А.П.* Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб.: Лань, 2017. 284 с.
13. *Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г., Шилова О.А.* Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб.: Химиздат, 2016. 271 с.
14. *Daimon T., Nosaka Y.* // Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 11. P. 4420.
<https://doi.org/10.1021/jp070028y>
15. *Панова Г.Г., Семенов К.Н., Шилова О.А. и др.* // Агрофизика. 2018. № 3. С. 48.
<https://doi.org/10.25695/AGRPH.2018.03.09>
16. *Shilova O.A., Panova G.G., Nikolaev A.M. et al.* // Lett. Appl. NanoBioScience. 2021. V. 10. № 2. P. 2215.
<https://doi.org/10.33263/LIANBS102.22152239>
17. *Сазонова Л.В. и др.* Методические указания ВИР. Изучение и поддержание коллекции овощных растений (морковь, сельдерей, петрушка, пастернак, редька, редис). Л., 1981. 190 с.
18. *Diebold U.* // Appl. Phys. A. 2003. V. 76. P. 681.
<https://doi.org/10.1007/s00339-002-2004-5>
19. *Wendt S., Matthiesen J., Schaub R. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. № 6. P. 066107.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.066107>
20. *Хмелев В.Н., Попова О.В.* Многофункциональные ультразвуковые аппараты и их применение в условиях малых производств, сельском и домашнем хозяйстве. Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 160 с.
21. *Tsai W.B., Kao J.Y., Wu T.M. et al.* // J. Nanopart. 2016. Art. 6539581.
<https://doi.org/10.1155/2016/6539581>