АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (Ph.D.) по специальности «6D072000 – Химическая технология неорганических веществ»

ШАЛАБАЕВ ЖАНДОС СМАГУЛОВИЧ

Твердофазное и жидкофазное получение наночастиц серы и композитов на их основе: изучение свойств и рынков применения

Общее описание работы

Диссертационная работа посвящена получению и изучению свойств наночастиц серы, сульфида меди (CuS) и серосодержащих нанокомпозитов методами жидкофазного и твердофазного получения. Поскольку все наноматериалы в неорганической и/или органической химии синтезируются либо в жидкой, либо в твердой среде, вышеупомянутые жидкофазные и твердофазные методы синтеза наноматериалов включают в себя практически все методы синтеза вышеупомянутых наночастиц и нанокомпозитов. В связи с этим, в диссертационной работе наночастицы серы и сульфида меди, а также серосодержащие нанокомпозиты были синтезированы быстрыми, легкими, энергоэффективными и недорогими методами. В обзоре литературы, анализируя все виды методов синтеза неорганических наноматериалов, были выбраны методы механохимического и гидротермального синтеза для получения вышеуказанных наноструктур.

В данной работе впервые показаны возможности использования механохимического синтеза для получения игольчатых нанокристаллов сульфида меди (nCuS), жидкофазного получения серосодержащих нанокомпозитов, а также отделения серы от полученного нанокомпозита.

Актуальность исследования

В последнее время полупроводниковые наночастицы сульфида меди оказались в центре внимания исследователей всего мира. В связи с этим, использование функциональных материалов на основе полупроводниковых наночастиц активно расширяется в передовых наукоемких областях. Они используются для различных целей (например, в солнечных элементах, катодном материале в литиевых батареях, оптических фильтрах, термоэлектрических материалах, биомедицине и фотокатализе).

Наночастицы серы подходят для аналогичных применений, таких как полупроводниковые наночастицы CuS, а именно их использование в литиевых батареях и фармацевтических технологиях имеют важное значение. Это связано с его противораковой, антибактериальной и противогрибковой активностью.

В настоящее время, помимо синтеза наночастиц серы и полупроводника сульфида меди, которые используются для различных вышеперечисленных целей,

интенсивно изучается синтез бинарных, тройных и четвертичных нанокомпозитов на их основе. Это объясняется тем, что нанокомпозиты, в отличие от наночастиц, имеют более широкий спектр областей применения и улучшенные свойства.

Традиционные способы получения наночастиц серы и сульфида меди, а также серосодержащих нанокомпозитов характеризуются рядом недостатков, среди которых необходимость использования дорогостоящих и токсичных прекурсоров, длительность процесса, сложность выделения наночастиц в свободном виде. формы, а также получение их в относительно больших количествах следует отметить. Все эти являются факторами, которые ограничивают область практического применения вышеупомянутых наночастиц и нанокомпозитов.

Таким образом, тема исследования была направлена на разработку способа получения наночастиц серы, сульфида меди и композитов на их основе, обеспечивающих возможность его масштабирования, не предполагающих использования дорогостоящих и токсичных прекурсоров, с возможностью выделения наночастиц в свободном виде.

Целью диссертационной работы является синтез наноструктур серы, CuS и серосодержащих нанокомпозитов с использованием простого, быстрого, экологически чистого и экономически эффективного метода, а также исследование их физико-химических, биологических и анти-биологических свойств в отношении бактерий и грибков.

Задачи диссертационной работы:

- определение условий для жидкофазного и твердофазного синтеза целевых наночастиц серы, полупроводниковых CuS и серосодержащих нанокомпозитов;
- характеристика полученных наночастиц серы, CuS и серосодержащих нанокомпозитов современными физико-химическими методами и приборами;
- определение физико-химических, биологических и анти-биологических свойств полученных наночастиц серы, CuS и серосодержащих нанокомпозитов;
- разработка принципиальной схемы получения наночастиц серы, CuS и серосодержащих нанокомпозитов;
- предварительная оценка экономической эффективности использования разработанного способа получения наночастиц серы, CuS и серосодержащих нанокомпозитов по сравнению с известными методами.

Объектом диссертационной работы являются наночастицы серы, CuS (наночастицы и нанокристаллы) и серосодержащие нанокомпозиты.

Предметом исследования являются состав, структура, морфология и физико-химические, биологические и анти-биологические (антибактериальные и антифунгицидные) свойства серы, наноструктур CuS и серосодержащих нанокомпозитов.

Методологическая база исследования

Твердофазные и жидкофазные методы синтеза; разделение жидкости от твердых веществ путьем фильтрации и центрифугирования; осаждение; Сокслет экстракция; метод агаровых лунок.

Научная новизна диссертационной работы

1. Впервые установлена химическая реакция с образованием наночастиц серы и карбонатов кальция под действием диоксида углерода на полисульфид щелочноземельного металла. Было обнаружено, что частицы серы сначала синтезируются из соответствующего карбоната с размерами около 20-25 нм, которые впоследствии увеличиваются (агрегируются) с осаждением композита ($S/CaCO_3$), состоящего из гидрофобных частиц серы и карбоната.

2. Впервые серосодержащий нанокомпозит CuS/S синтезирован методом жидкофазного (гидротермального) синтеза, в котором поэтапно вводятся ацетат меди, хлорид меди и тиомочевина в водной среде при 80 ºC.

3. Впервые серосодержащий нанокомпозит CuS/S был синтезирован механохимическим методом из элементных прекурсоров. Кроме того, показана возможность обнаружения износа железа из камеры из нержавеющей стали с помощью магнитометрии.

4. Впервые с помощью механохимического метода были синтезированы удлиненные игольчатые нанокристаллы сульфида меди (nCuS) толщиной от 6 до 8 нм и длиной до 60 нм (соотношение сторон до 1:10). , Синтез завершен всего за 5 мин. Было обнаружено, что nCuS является менее селективным агентом, поскольку он обладал активностью в отношении бактерий *E. coli* и *S. aureus*, тогда как сферический образец CuS проявлял активность только в отношении *E. coli*.

Научная и практическая значимость исследования

Результаты, полученные в рамках дипломной работы, могут послужить основой технологии получения нанопорошков серы, полупроводниковых игольчатых нанокристаллов CuS и серосодержащих нанокомпозитов в больших количествах. Новые знания, полученные в области твердофазного (механохимического) и жидкофазного синтеза наночастиц серы, нанокристаллов полупроводниковых сульфидов меди и серосодержащих нанокомпозитов, найдут применение в нанотехнологической промышленности. Разработанный «Способ получения наночастиц серы, полупроводниковых игольчатых нанокристаллов сульфида меди и серосодержащих нанокомпозитов» может использоваться предприятиями, производящими серу, игольчатые сульфид меди (nCuS) и серосодержащие наноструктуры, благодаря своей простоте и экономической эффективности.

Основные положения выносимые на защиту:

1. Среди наночастиц серы, карбонатов кальция и серосодержащих нанокомпозитов $S/CaCO_3$, нанокомпозит $S/CaCO_3$ оказывает наиболее сильное влияние на всхожесть семян пшеницы, ускоряя рост побегов и корней на 55 и 45% соответственно.

2. При механохимическом синтезе композитов CuS/S из элементарных прекурсоров в стехиометрическом количестве, после 12,5 мин механоактивации элементная медь полностью реагирует с элементарной серой. При увеличении времени механосинтеза величина износа железа, выделяемого из стального барабана, также увеличивается.

3. Введение на месте полученных (*in situ*) наночастиц серы в реакционную среду ацетатного синтеза метода наночастиц сульфида меди (CuS) способствует образованию игольчатых нанокристаллов сульфида меди (nCuS). Удлиненные игольчатые нанокристаллы сульфида меди (nCuS) являются менее селективным антибактериальным средством по сравнению со сферическими.

Экспериментальные и теоретические методы исследования

Состав, структура и морфология полученных наночастиц серы, CuS и серосодержащих нанокомпозитов были изучены методами рентгеновской дифракции, Рамановской спектроскопии, ТГ-ДСК, ФККС, ФТ-ИК, элементного анализа, РФЭС, АСМ , СЭМ и ЭДС, ПЭМ и ЭДВП, УФ-ВС и ФЛ-спектроскопия.

Личный вклад автора

Автор рассмотрел и проанализировал литературу по изучаемой теме, изучил методы экспериментов по твердофазному (механохимическому) и жидкофазному синтезу наночастиц и нанокристаллов, их выделение в свободной форме, а также характеристику изолированных наночастиц и нанокристаллов. Кроме того, вклад докторанта заключается в обработке и интерпретации результатов, а также апробации на конференциях и регистрации в виде научных работ.

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 9 научных работ, в том числе:

- в двух статьях (ACS Sustainable Chemistry and Engineering (IF ≈ 7) и Colloid Journal (IF ≈ 1)), опубликованных в международных научных журналах, имеющих, по данным информационной базы компании Clarivate Analytics (ISI Web of Knowledge, Clarivate Analytics) ненулевой импакт фактор;
- в одной статье, опубликованной в научных журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан;
- в четырех тезисах на международных и национальных конференциях и симпозиумах.

Кроме того, было получено заключение о выдаче двух патентов на изобретение «Способ получения наночастиц серы», заявка №2017 / 0532.1 от 20.06.2017 РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности» (Республика Казахстан) и « Способ получения наночастиц серы из растворов в диметилсульфоксиде »заявка №201700540 от 2017.11.29 г.« Евразийская патентная организация » (Российская Федерация).

Связь диссертации с исследовательскими и государственными программами

Диссертационная работа выполнена в рамках программы целевого финансирования «0130/ПЦФ-14 «Разработка новых методов получения наночастиц серы для создания технологий производства лекарственных препаратов различного функционального назначения» (2015-2017 гг.) и BR 05234566 «Разработка и апробация технологий получения новых серосодержащих нанокомпозитов и лекарственных препаратов» (2018-2020 гг.). Также диссертационная работа выполнена и поддержана в рамках проекта грантового финансирования МОН РК AP 05133115 «Механохимический и растворный синтез нанокомпозитов серы и сульфида металла (MeS@S; Me = Cd, Cu, Pb, Zn): свойства и перспективы применения» (2018-2020 гг.).

Выводы

1. Найдены оптимальные условия для твердофазного (механохимического) и жидкофазного приготовления наночастиц серы, полупроводниковых сферических и игольчатых нанокристаллов сульфида меди (nCuS) и серосодержащих нанокомпозитов ($S/CaCO_3$ и CuS/S).

2. Все полученные продукты были охарактеризованы с использованием огромного количества современных методов физико-химического анализа.

3. Определены физико-химические, биологические и анти-биологические свойства полученных наночастиц серы серы, CuS и серосодержащих нанокомпозитов.

Оценены гидрофобные свойства наночастиц серы, карбоната кальция, а также серосодержащих нанокомпозитов $S/CaCO_3$. Измерения краевых углов капель воды дали следующие результаты: 140±3º, 147±3º и 133±3º для уплотненной поверхности серы, наночастиц карбоната кальция и нанокомпозитов $S/CaCO_3$ соответственно.

Исследована биологическая активность наночастиц серы, карбоната кальция и нанокомпозитов $S/CaCO_3$ в отношении всхожести семян пшеницы. Было обнаружено, что наночастицы карбоната кальция оказывают самое слабое влияние на прорастание семян. Наночастицы серы оказывают умеренное действие, в то время как композит $S/CaCO_3$ обладает наиболее сильным действием и ускоряет рост побегов и корней на 55 и 45% соответственно.

Изучены антибактериальные свойства механохимически синтезированных микрочастиц серы, сферических и игольчатых нанокристаллов сульфида меди (nCuS). Было обнаружено, что nCuS является менее селективным антибактериальным агентом, поскольку он обладал активностью в отношении бактерий *E. coli* и *S. aureus*, тогда как сферический образец CuS проявлял активность только в отношении *E. coli*. Микрочастицы серы не проявляли антибактериальной активности в отношении обеих бактерий.

4. Разработана принципиальная технологическая схема получения наночастиц серы, нанокристаллов nCuS и серосодержащих ($S/CaCO_3$) нанокомпозитов. Разработаны быстрые, недорогие и экологически чистые методы получения вышеуказанных наноструктур.

5. Предварительно оценена экономическая эффективность использования разработанного способа получения наночастиц серы, наноструктур CuS и серосодержащих нанокомпозитов по сравнению с известными методами. На основании данных из открытых источников было подсчитано, что стоимость наночастиц серы, полученных с помощью разработанного метода, в три раза дешевле, чем коммерческой цены наночастиц серы (SkySpring Nanomaterials Inc, США). Также на веб-сайте US Research Nanomaterials Inc мы обнаружили, что микрочастицы моносульфида меди со средним размером частиц 15 мкм стоят более 300 тысяч тенге за 100 г. Обычно наночастицы сульфида меди на один-два порядка дороже микрочастиц сульфида меди. Таким образом, в обоих случаях при реализации производства выше указанных наночастиц будет очень рентабельным.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех разделов, заключения и списка использованных источников. Работа представлена на 109 страницах, содержит 40 рисунков, 8 таблиц и 159 библиографических ссылок.