«6D072000 – Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы»
мамандығы бойынша философия докторы (Ph.D.) ғылыми дәрежесіне ізденіс

ШАЛАБАЕВ ЖАНДОС СМАГУЛОВИЧ

«Қаттыфазалы және сұйықфазалы күкірттің нанобөлшектері мен композиттерін алу: қасиеттері мен қолданылу аймағын зерттеу» тақырыбындағы диссертациялық жұмысына

АҢДАТПА

Диссертациялық жұмыс күкірт, мыс сульфиді (CuS) наноқұрылымдарын және құрамында күкірті бар нанокомпозиттерді сұйық фазалы және қатты фазалы дайындау әдістерімен алуға және қасиеттерін зерттеуге арналған. Осыған байланысты күкірт, CuS нанобөлшектері, сонымен қатар құрамында күкірт бар нанокомпозиттер тез, қарапайым, энергияны үнемдейтін және арзан әдістермен синтезделді. Әдеби шолуда бейорганикалық наноматериалдарды синтездеу әдістерінің барлық түрлерін талдай отырып, жоғарыда аталған наноқұрылымдарды синтездеу үшін механохимиялық және гидротермиялық синтез әдістері таңдалынды.

Бұл жұмыста механохимиялық жолмен ине тәрізді мыс сульфидінің (nCuS) нанокристалдары мен құрамында күкірті бар нанокомпозиттерді синтездеудің мүмкіншіліктері көрсетілген. Одан бөлек, сұйық фазалы әдіспен полисульфид ерітіндісіне көмір қышқыл газын көпіршіктендіру арқылы құрамында күкірті бар нанокомпозиттерді синтездеу мен оның құрамынан күкірт нанобөлшектерін бөліп алудың мүмкіншіліктері де қарастырылған.

Тақырыптың өзектілігі

Қазіргі таңда жартылай өткізгішті нанобөлшектерге негізделген функционалды материалдарды қолдану алдыңғы қатарлы ғылымды қажет ететін салаларда белсенді түрде кеңеюде. Соңғы уақыттары жартылай өткізгіш мыс сульфиді нанобөлшектері бүкіл әлемдегі зерттеушілердің назарында болып келеді. Мыс сульфиді негізіндегі нанобөлшектер әртүрлі мақсаттарда қолданыс табады (мысалы, күн батареялары, литий аккумуляторларындағы катод материалы, оптикалық сүзгілер, термоэлектрлік материалдар, биомедицина және фотокатализ).

Күкірт нанобөлшектері жартылай өткізгіш CuS нанобөлшектері сияқты ұқсас қолдану аясына жарамды бола алады, атап айтқанда оларды литий аккумуляторында және фармацевтикалық технологияларда қолдану маңызды болып табылады. Бұл оның қатерлі ісікке, бактерияға қарсы және антифункционалды әрекеттерінен туындайды.

Қазіргі уақытта жоғарыда аталған түрлі мақсаттарда қолданылатын күкірт пен жартылай өткізгіш мыс сульфидті нанобөлшектерді синтездеумен қатар, олардың негізінде бинарлы, тернарлық және төрттік нанокомпозиттердің синтезі қарқынды зерттелуде. Бұл нанокомпозиттердің, нанобөлшектерге қарағанда, қолдану өрістерінің кеңейтілген және қасиеттерінің жақсаруымен түсіндіріледі.

Күкірт пен мыс сульфидінің нанобөлшектерін, сонымен қатар құрамында күкірт бар нанокомпозиттерді өндірудің дәстүрлі әдістері бірқатар кемшіліктермен сипатталады, атап айтсақ қымбат және уытты прекурсорларды қолдану қажеттілігі, процестің ұзақтығы, нанобөлшектерді еркін оқшаулау қиындықтары бар. Мұның бәрі жоғарыда аталған нанобөлшектерді және нанокомпозиттерді практикалық қолдану аясын шектейтін факторлар болып табылады.

Сонымен, зерттеу тақырыбы бойынша күкірт, мыс сульфидінің нанобөлшектері мен құрамында күкірті бар композиттерді алу әдісін дайындау, қымбат және уытты прекурсорларды қолданбай масштабталу мүмкіндігін қамтамасыз ету және де нанобөлшектерді бос күйінде оқшаулау өте өзекті болып табылады.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты қарапайым, тез, экологиялық таза және үнемді әдісті қолдана отырып, күкірт, CuS наноқұрылымдары және құрамында күкірт бар нанокомпозиттерді синтездеу, олардың физика-химиялық, биологиялық және бактериялар мен саңырауқұлақтарға қарсы антибиологиялық қасиеттерін зерттеу болып табылады.

Диссертациялық жұмыстың міндеттері:

- мақсатты күкірт, жартылай өткізгіш CuS және күкірт бар нанокомпозиттерді сұйық фазалы және қатты фазалық синтездеу үшін қажетті жағдайларды анықтау;
- алынған күкірт, CuS нанобөлшектерін және құрамында күкірт бар нанокомпозиттерді заманауи физика-химиялық әдістер мен әдістермен сипаттау;
- алынған күкірт, CuS нанобөлшектері және құрамында күкірт бар нанокомпозиттердің физика-химиялық, биологиялық және антибиологиялық қасиеттерін анықтау;
- күкірт, CuS наноқұрылымдарын және құрамында күкірт бар нанокомпозиттерді дайындаудың негізгі сызбасын әзірлеу;
- белгілі әдістермен салыстыра отырып күкірт, CuS наноқұрылымдары және құрамында күкірт бар нанокомпозиттер алу үшін әзірленген әдісті қолданудың экономикалық тиімділігін алдын-ала бағалау.

Диссертациялық жұмыстың объектісі - күкірт, CuS наноқұрылымдары (нанобөлшектер мен нанокристалдар) және құрамында күкірт бар нанокомпозиттер.

Зерттеу нысаны - күкірт, CuS наноқұрылымдары және құрамында күкірт бар нанокомпозиттердің құрамы, құрылымы, морфологиясы, сонымен қатар физика-химиялық, биологиялық және антибиологиялық (бактерияға қарсы және анти-фунгицидтік) қасиеттері.

Зерттеудің әдіснамалық негізі

Қатты фазалы (механохимиялық) және сұйық фазалы синтез әдістері; сұйықтықтан центрифугада және фильтрация арқылы қатты фазалы шөгіндіні бөлу; тұндыру; Сокслет экстракциясы; агар ұңғыма табақша әдісі; физика-химиялық және аналитикалық әдістер.

Диссертациялық жұмыстың ғылыми жаңалығы

1. Алғаш рет, нәтижесінде күкірт пен кальций карбонаты нанобөлшектері түзілетін, сілтілі жер металл полисульфиді мен көмірқышқыл газының химиялық реакциясы жүргізілді. Алдымен күкірт бөлшектері 20-25 нм шамасында сәйкес карбонаттан бұрын синтезделетіні анықталды, олар кейіннен күкірт пен карбонаттың гидрофобты бөлшектерінен тұратын композиттің ($S/CaCO_3$) тұндыруымен алынды.

2. Алғаш рет құрамында күкірт бар нанокомпозит CuS/S сұйық фазалы (гидротермалды) әдіспен мыс ацетаты, мыс хлориді және тиоуреа прекурсорларын өзара 80 °C температурада сулы ортада кезек-кезек әрекеттестіру арқылы синтезделді.

3. Алғаш рет элементтік прекурсорлардан құрамында күкірт бар CuS/S нанокомпозиттері механохимиялық әдіспен синтезделді. Сондай-ақ, жұмыста тот баспайтын болат барабаннан шыққан темір бөлшектерін магнитометрия көмегімен анықтау мүмкіндігі көрсетілді.

4. Алғаш рет қалыңдығы 6-дан 8 нм-ге дейінгі және ұзындығы 60 нм-ге дейінгі (пропорционалды қатынасы 1:10 дейін) ине тәрізді мыс сульфидінің (nCuS) нанокристалдары механохимиялық әдіспен синтезделді. Синтез 5 минутта аяқталады. nCuS нанокристалдары бактерияға қарсы аз селективті агент екендігі анықталды, өйткені ол *E. coli*-ге де, *S. aureus* бактерияларына да қатысты, ал сфералық CuS үлгісі тек *E. coli*-ге қарсы белсенділік көрсетті.

Зерттеудің ғылыми және практикалық маңыздылығы

Диссертациялық жұмыста алынған нәтижелер күкірт наноқұнақтарын, жартылай өткізгіш инелер тәрізді CuS нанокристалдарын және көп мөлшерде күкірт бар нанокомпозиттерді алу технологиясының негізін құра алады. Күкірт нанобөлшектері, жартылай өткізгіш мыс сульфидтері нанокристалдары және құрамында күкірт бар нанокомпозиттер саласындағы қатты фазалық (механохимиялық) және сұйық фазалы синтездеу саласындағы жаңа білімдер нанотехнология саласында қолданылады. Әзірленген «Күкірт нанобөлшектерін, жартылай өткізгіш инелер мыс сульфидінің нанокомпозиттерін және күкірт бар

нанокомпозиттерді алу әдісі» қарапайым және арзан болуына байланысты күкірт, ине тәрізді мыс сульфидін (nCuS) және құрамында күкірт бар наноқұрылымдарды өндіретін кәсіпорындарда қолданыла алады.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидалар

1. Күкірт, кальций карбонаты нанобөлшектері және құрамында күкірті бар $S/CaCO_3$ нанокомпозиттері арасында $S/CaCO_3$ нанокомпозиті бидай тұқымының өнуінде өсінділер мен тамырлардың өсуін сәйкесінше 55 және 45% жылдамдату арқылы ең күшті әсер етеді.

2. CuS/S композиттерін стехиометриялық мөлшерде элементарлық прекурсорлармен синтездеу барысында 12,5 мин механосинтезден кейін элементарлық мыс күкіртпен толығымен реакцияға түседі. Механосинтез уақытының артуына байланысты болат барабанынан шығарылатын темір бөлшектерінің мөлшері де артады.

3. Мыс сульфидінің (CuS) нанобөлшектерін ацетатты жолмен синтездеудің реакциялық ортасына күкірт нанобөлшектерін енгізу ине тәрізді мыс сульфидінің (nCuS) нанокристалдарының пайда болуына ықпал етеді. Ұзартылған ине тәрізді мыс сульфиді (nCuS) нанокристалдары сфералық мыс сульфидінің нанокристалдарымен салыстырғанда антибактериалды аз талғамды әсерге ие.

Тәжірибелік және теориялық әдістер

Дайындалған күкірт, ине тәрізді мыс сульфидінің (nCuS) наноқұрылымдары, құрамында күкірт бар нанокомпозиттердің құрамы, құрылымы және морфологиясы рентгенофазалық талдау (РФТ), Раман спектроскопиясы, ТГ-ДСК, фотон крос-корреляциялық (ПККС) спектроскопия, ФТ-ИК, элементтік талдау, РФЭС (XPS (ағылшын тілінде)), атомдық-күшті микроскопия (АКМ), СЭМ және ЭДС, жарықшашыратушы электронды микроскопиясы (TEM-SAED (ағылшын тілінде)) , ультракүлгін-көрінетін аймақтағы жарық (UV-Vis (ағылшын тілінде)) және фотолюминсценция (ФЛ) спектроскопиясы және т.б. физико-химиялық әдістермен зерттелінді.

Автордың жеке үлесі

Автор зерттеліп отырған тақырып бойынша әдебиеттерді қарап, талдады, нанобөлшектердің және нанокристалдардың қатты фазалық (механохимиялық) және сұйық фазалық синтезі, олардың еркін түрде оқшауланuы, сонымен қатар зерттеудің тәжірибелік әдістерін зерттеді. Сонымен қатар, докторанттың қосқан үлесі - нәтижелерді өңдеу және интерпретациялау, және де конференцияларға қатысу мен нәтижелерді ғылыми мақала түрінде тіркеу.

Жарияланымдар

Диссертациялық жұмыстың нәтижелері бойынша 9 ғылыми жұмыс жарияланды, оның ішінде:

- Clarivate Analytics компаниясының ақпараттық базасына сәйкес (ISI Web of Knowledge, Clarivate Analytics) халықаралық нөлдік емес импакт факторлы ғылыми журналдарда жарияланған екі мақалада (ACS Sustainable Chemistry and Engineering (IF ≈ 7) және Colloid Journal (IF ≈ 1));

- Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған ғылыми журналдарда жарияланған бір мақалада;

- халықаралық және республикалық конференциялар мен симпозиумдарда төрт тезистерде.

Сонымен қатар, «Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК (Қазақстан Республикасы) «Күкірт нанобөлшектерін алу әдісі» өнертабысына, 20.06.2017 ж. №2017/0532.1 және «диметил сульфоксиді ерітінділерінен күкірт нанобөлшектерін алу әдісі» «Еуразиялық патенттік ұйымы» 2017.11.29 №201700540 (Ресей Федерациясы) екі патент беру туралы қорытынды жасалды. Барлық осы жарияланымдар Ph.D докторантурасының бағдарламасы кезінде жасалған.

Диссертацияның ғылыми және мемлекеттік бағдарламалармен байланысы

Диссертациялық жұмыс «0130/МҚБ-14 әр түрлі функционалды мақсаттағы препараттарды өндіру технологиясын жасау үшін күкірт нанобөлшектерін алудың жаңа әдістерін әзірлеу» мақсатты қаржыландыру бағдарламасы аясында (2015-2017 жж.) және BR 05234566 «Жаңа күкірт бар нанокомпозиттер мен дәрілік заттарды алу технологиясын әзірлеу және апробациялау» (2018-2020 жж) орындалды. Сонымен қатар, бұл диссертациялық жұмыс ҚР БҒМ гранттық қаржыландыру жобасы аясында орындалды және қолдау тапты AP 05133115 «Металл сульфидтері мен күкірт нанокомпозиттерінің механохимиялық және синтезі (MeS @ S; Me = Cd, Cu, Pb, Zn): қасиеттері мен қолдану перспективалары» (2018-2020 жж.).

Қорытындылар

1. Күкірт нанобөлшектерін, жартылай өткізгіш мыс сульфидінің (nCuS) сфералық және инетәрізді нанокристалдарын және құпамында күкірті бар нанокомпозиттерді ($S/CaCO_3$ және CuS/S) қаттыфазалы (механохимиялық) және сұйықфазалы әдістермен алудың оңтайлы жағдайлары мен шарттары табылды.

2. Барлық алынған өнімдер физика-химиялық талдаудың заманауи көптеген әдістерін қолдану арқылы сипатталды.

3. Алынған күкірт нанобөлшектері, CuS және құрамында күкірті бар нанокомпозиттердің физика-химиялық, биологиялық және антибиологиялық қасиеттері анықталды.

Күкірт нанобөлшектері, кальций карбонаты, сонымен қатар құрамында күкірт бар $S/CaCO_3$ нанокомпозиттерінің гидрофобты қасиеттері бағаланады. Су тамшыларының жиек бұрыштарын өлшеу келесі нәтижелер берді: күкірт, кальций

карбонаты нанобөлшектері және $S/CaCO_3$ нанокомпозиттерінің тығыздалған беті үшін 140±3º, 147±3º және 133±3º сәйкесінше болды.

Бидай тұқымдарының өнуіне байланысты күкірт нанобөлшектері, кальций карбонаты және $S/CaCO_3$ нанокомпозиттерінің биологиялық белсенділігі зерттелді. Кальций карбонаты нанобөлшектері тұқымның өнуіне әлсіз әсер ететіндігі анықталды. Күкірт нанобөлшектері қалыпты әсер етеді, ал $S/CaCO_3$ композициясы күшті әсерге ие және өсінділер мен тамырлардың сәйкесінше 55 және 45% өсуін тездетеді.

Механохимиялық синтезделген күкірт микробөлшектерінің, мыс сульфидінің сфералық және инетәрізді нанокристалдарының (nCuS) бактерияға қарсы қасиеттері зерттелді. NCuS нанокристалдарының бактерияға қарсы аз селективті агент екендігі анықталды, себебі ол *E. coli* және *S. aureus* бактерияларына қарсы белсенді болды, ал сфералық CuS үлгісі тек *E. coli*-ге қарсы белсенді болды. Күкірттің микробөлшектері екі бактерияға да қарсы антибактериялық белсенділікті көрсеткен жоқ.

4. Күкірт нанобөлшектері, nCuS нанокристалдары және құрамында күкірті бар ($S/CaCO_3$) нанокомпозиттер өндірісі үшін технологиялық сызба жасалды. Жоғарыда көрсетілген наноқұрылымдарды алу үшін жылдам, арзан және экологиялық таза әдістер дайындалды.

5. Бұрыннан белгілі әдістермен салыстырғанда күкірт нанобөлшектері, CuS наноқұрылымдары және құрамында күкірт бар нанокомпозиттер алу үшін әзірленген әдісті қолданудың экономикалық тиімділігі бағаланды. Ашық дереккөздерден алынған мәліметтер негізінде әзірленген әдісті қолдану арқылы алынған күкірт нанобөлшектерінің құны нарықта кездесетін күкірт нанобөлшектерінің коммерциялық бағасынан (SkySpring Nanomaterials Inc, АҚШ) үш есе арзан екендігі анықталды. Сондай-ақ, US Research Nanomaterials Inc веб-сайтында бөлшектерінің орташа мөлшері 15 мкм болатын мыс моносульфидінің микробөлшектерінің 100 г құны 300 мың теңгеден асатыны табылды. Мыс сульфидінің нанобөлшектері мыс сульфидінің микробөлшектерімен салыстырғанда 10-20 есе қымбатырақ болады. Осылайша, екі жағдайда да, өндірісті жүзеге асырған кезде, жоғарыда аталған нанобөлшектерді өндіру өте тиімді болады.

Диссертацияның көлемі мен құрылымы

Диссертация кіріспеден, төрт бөлімнен, қорытындыдан және пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс 106 беттен, 40 суреттен, 8 кестеден және 159 библиографиялық сілтемелерден тұрады.