АННОТАЦИЯ

к диссертационной работе Түгелбай Сапарбек на тему «Механохимический синтез нанокомпозитов фосфата серебра и их фотокаталитические и антибактериальные свойства», представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по образовательной программе “8D05301 – Химия”.

Диссертационная работа представлена в виде серии опубликованных статей в соответствии с пунктом 5-1 Правил присуждения научных степеней, утверждённых приказом Министра науки и высшего образования Республики Казахстан № 7 от 9 января 2023 года.

Общая характеристика работы.

Исследование направлено на механохимический синтез наночастиц фосфата и галогенидов серебра, а также нанокомпозитов Ag_3PO_4/AgCl, обладающих высокой фотокаталитической и светочувствительной антибактериальной активностью для очистки воды от органических и микробных загрязнений.

Актуальность исследования.

Загрязнение водных объектов стойкими органическими соединениями и патогенными микроорганизмами представляет серьёзную экологическую и социальную проблему, поскольку такие загрязнители, включая антибиотики нитрофуранового ряда (фурацилин и фурагин), способны длительно сохраняться в водной среде, формируя антибиотикорезистентность и создавая угрозу здоровью человека. Традиционные методы водоочистки не обеспечивают полного разложения подобных соединений, что обуславливает необходимость разработки эффективных функциональных материалов для их удаления. В последние годы активно исследуются фотокаталитические наноматериалы, однако большинство известных фотокатализаторов (TiO_2, ZnO и др.) обладают низкой активностью под видимым светом, высокой скоростью рекомбинации зарядов и ограниченной стабильностью. В этом контексте особый интерес представляет фосфат серебра (Ag_3PO_4) - фотокатализатор, активный в видимой области спектра, для которого показана высокая эффективность за счёт генерации реактивных форм кислорода и способности разлагать устойчивые органические загрязнители.

Степень разработанности темы

Перспективными соединениями являются фотокаталитические материалы на основе фосфатов и галогенидов серебра. Фосфат серебра (Ag_3PO_4) обладает узкой шириной запрещённой зоны (2.41 эВ) и способностью генерировать активные формы кислорода под воздействием видимого света, что делает его эффективным фотокатализатором и антибактериальным агентом. Кроме того, создание нанокомпозитов на основе Ag_3PO_4 и галогенидов серебра может быть перспективным подходом для улучшения стабильности и функциональных характеристик. Существующие методы получения нанокомпозитов (гидротермальный метод, метод со-осождение и др.) требуют значительных временных и энергетических затрат и не всегда подходят для получения нанокомпозитов в больших объёмах. Механохимический синтез, основанный на твёрдофазном взаимодействии реагентов при интенсивном измельчении, представляет собой экологически чистый, энергосберегающий и оптимальный метод получения наноструктурированных порошков в больших обьемах. Однако сведения о механохимическом синтезе наночастиц Ag_3PO_4 и галогенидов серебра ограничены (Nobuya Machida et al.). Кроме того, в существующих исследованиях недостаточно внимания уделено разработке гибридных нанокомпозитов на основе фосфата серебра и галогенидов серебра, в частности Ag_3PO_4/AgCl, способных сочетать фотокаталитическую стабильность, высокую эффективность переноса заряда и выраженную антибактериальную активность. Особенно мало работ, посвящённых светостимулированной антибактериальной активности нанокомпозитов Ag_3PO_4/AgCl под воздействием видимого света.

Цель исследования. Получение наночастиц и нанокомпозитов на основе фосфата серебра механохимическим способом и изучение их фотокаталитической и антибактериальной активности.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

1. Механохимический синтез наночастиц фосфата серебра (Ag_3PO_4) и галогенидов серебра (AgCl, AgBr, AgI) в планетарной шаровой мельнице.
2. Оценить фотокаталитические свойства полученных наночастиц Ag_3PO_4, AgCl, AgBr и AgI при разложении устойчивых органических загрязнителей (фурагин и фурацилин).
3. Систематизация и критический анализ исследований светочувствительной антибактериальной активности нанокомпозитов на основе Ag_3PO_4.
4. Механохимический синтез гетероструктурных нанокомпозитов Ag_3PO_4/AgCl.
5. Изучить влияние соотношения компонентов в нанокомпозитах Ag_3PO_4/AgCl на фотокаталитическую активность и определить оптимальный состав, обеспечивающий максимальную эффективность разложения органических соединений.
6. Оценить антибактериальную активность полученных наночастиц и нанокомпозитов на основе Ag_3PO_4 в отношении тест-штаммов бактерий.
7. Определить светостимулированную антибактериальную активность нанокомпозитов Ag_3PO_4/AgCl.

Объект исследования.

Наночастицы фосфат серебра (Ag_3PO_4), галогениды серебра (AgCl, AgBr, AgI) и гибридные нанокомпозиты Ag_3PO_4/AgCl.

Предметом исследования являются физико-химические, фотокаталитические, антибактериальные свойства полученных наноматериалов на основе фосфата и галогенидов серебра.

Методы исследования.

Механохимический синтез проводился в планетарной шаровой мельнице. Структурные и морфологические характеристики полученных материалов были исследованы с использованием методов рентгеновской дифракции (XRD), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), рамановской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (SEM), просвечивающей электронной микроскопии (TEM), энергодисперсионной спектроскопии (EDS), ультрафиолетово-видимой спектроскопии (UV–Vis) и фотолюминесценции (PL). Антибактериальная активность определялась против модельных микроорганизмов E. coli, S. aureus, P. aeruginosa и Candida albicans. Фотокаталитическая активность оценивалась по процессам разложения устойчивых органических загрязнителей - нитрофурановых антибиотиков (фурагин и фурацилин) и органического красителя (метиленовый синий) под воздействием видимого света.

Научная новизна диссертационного исследования.

В диссертации получены экспериментальные данные подтверждающие высокую фотокаталитическую активность наночастиц Ag_3PO_4 и AgCl под действием видимого света, проявляющуюся в эффективном разложении антибиотиков фурацилин и фурагин в водных растворах. Впервые получены нанокомпозиты Ag_3PO_4/AgCl механохимическим методом, и впервые определена их светочувствительная антибактериальная активность против штаммов *Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027* и *Escherichia coli ATCC 8739*.

Научную новизну диссертационного исследования определяют следующие основные положения, выносимые на защиту:

1. Среди изученных наночастиц галогенидов и фосфата серебра, наибольшей фотокаталитической активностью в видимой области света обладает AgCl по отношению к фурагин, и Ag_3PO_4 по отношению к фурацилин.

2. Механохимическая активация прекурсоров (нитрат серебра, фосфат натрия и хлорид натрия) при присутствии твердого разбавителя (нитрат натрия) в планетарной шаровой мельнице при 400 об/мин в течение 30 мин приводит к образованию нанокомпозитов состава Ag_3PO_4/AgCl.

3. Нанокомпозит состава Ag_3PO_4/AgCl (75:25) проявляет светостимулированную антибактериальную активность в отношении штаммов *Pseudomonas aeruginosa ATCC 9027 и Escherichia coli ATCC 8739.*

Научные результаты

В первой статье под названием «Scalable synthesis of AgX (Cl, Br, I, PO_4) nanophotocatalysts for efficient visible-light degradation of persistent antibiotics from aqueous environments» наночастицы фосфата (Ag_3PO_4) и галогенидов серебра (AgCl, AgBr, AgI) были получены механохимическим методом с использованием планетарной шаровой мельницы. Полученные наночастицы имеют преимущественно сферическую морфологию, при этом размер частиц фосфата серебра составляет менее 300 нм, а галогенидов серебра (AgCl, AgBr, AgI) — около 1 мкм.

Фотокаталитические исследования под видимым светом показали, что синтезированные наночастицы Ag_3PO_4 и AgCl эффективно разлагают устойчивые антибиотики фурацилин и фурагин, достигая значительной деградации загрязнителей за 90 мин при исходной концентрации 10 мг/л. AgCl разлагает фурацилин на ~90 % ($k = 0{,}020$ мин$^{-1}$ ± 0,005) и фурагин на ~99 % ($k = 0{,}060$ мин$^{-1}$ ± 0,005). Ag_3PO_4 разлагает фурацилин на ~97 % ($k = 0{,}037$ мин$^{-1}$ ± 0,005) и фурагин на ~95 % ($k = 0{,}035$ мин$^{-1}$ ± 0,005).

Во второй статье «Ag3PO4-based composites as next-generation antibacterial nanomaterials: A review of light-induced synergistic effects» впервые проведена систематизация данных о светочувствительной антибактериальной активности нанокомпозитов на основе фосфата серебра (Ag_3PO_4) в формате обзорного исследования. В работе подробно проанализированы механизмы антибактериального действия, включая образование реактивных форм кислорода (ROS) и роль ионов Ag^+, что позволило восполнить существующие научные исследования. Полученные результаты имеют важное прикладное значение для медицины, разработки биоматериалов и создания экологически безопасных технологий.

В третьей статье «Enhanced photocatalytic antibacterial Ag_3PO_4/AgCl nanocomposites for water purification from organic and microbial contaminants» впервые синтезированы гибридные нанокомпозиты Ag_3PO_4/AgCl механохимическим способом. Установлено формирование устойчивого межфазного контакта в нанокомпозитах Ag_3PO_4/AgCl, подтверждённое методами просвечивающей электронной микроскопии. Межфазное взаимодействие приводит к изменению термических свойств: температура плавления и кристаллизации для всех изученных составов нанокомпозитов составляет ~376 °C.

Было оценена способность полученных нанокомпозитов одновременно разлагать органические загрязнители и подавлять рост бактерий. Среди изученных наночастицы Ag_3PO_4, AgCl и нанокомпозитов Ag_3PO_4/AgCl, нанокомпозиты Ag_3PO_4/AgCl (75:25) проявили наивысшую фотокаталитическую активность под видимым светом. Константа скорости деградации органического красителя в два раза выше, чем для Ag_3PO_4, и в четыре раза выше, чем для AgCl. Для Ag_3PO_4/AgCl (75:25) степень разложения красителя метиленового синего составила 98% за 3 ч ($k = 0.021$ мин$^{-1}$, ± 0,005). Из всех исследованных наночастиц Ag_3PO_4, AgCl и нанокомпозитов Ag_3PO_4/AgCl, наиболее выраженную и стабильную антибактериальную и фунгицидную активность показал нанокомпозит Ag_3PO/AgCl (75:25). Нанокомпозит Ag_3PO_4/AgCl (75:25) проявляет выраженную светостимулированную антибактериальную активность в отношении штаммов *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 и *Escherichia coli* ATCC 8739.

В четвёртой статье «Visible-light-responsive Ag_3PO_4-based photocatalysts for water treatment and wastewater remediation: Advances, challenges, and future directions» выполнен

систематический анализ современных фотокаталитических материалов на основе Ag_3PO_4 для очистки воды под видимым светом. Впервые в обобщённом виде сопоставлена фотокаталитическая активность Ag_3PO_4 в отношении различных классов загрязнителей (красители, антибиотики, фармацевтические препараты, пестициды и микропластики) с учётом условий реальных водных систем. Проанализированы ключевые механизмы фотокатализа, включая перенос заряда, образование реактивных форм кислорода и фотокоррозию Ag^+, а также показана эффективность гетероструктур (Ag_3PO_4/g-C_3N_4, Ag_3PO_4/TiO_2 и др.) для повышения активности и стабильности материала. Полученные результаты формируют научную основу для создания устойчивых и масштабируемых технологий водоочистки.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость исследования состоит в развитии научных представлений о фотокаталитической и антибактериальной активности наночастиц и нанокомпозитов на основе фосфата серебра. Предложена схема механизма разложения нитрофуранов наночастицами Ag_3PO_4 и галогенидов серебра (AgCl, AgBr, AgI), подчеркивающая ключевую роль валентных дырок и супероксидных радикалов. Впервые систематизированы и экспериментально изучены наночастицы Ag_3PO_4 и нанокомпозиты Ag_3PO_4/AgCl, получены новые данные о влиянии межфазного взаимодействия на эффективность разложения органических загрязнителей под видимым светом и механизмах светостимулированного антибактериального действия через образование реактивных форм кислорода (ROS) и ионов Ag^+.

Практическая значимость заключается в разработке экологически чистого и масштабируемого механохимического метода синтеза наноматериалов на основе фосфата и галогенидов серебра, а также их композитов, обладающих высокой фотокаталитической и антибактериальной активностью. Полученные материалы перспективны для очистки сточных и природных вод, создания антимикробных покрытий, фильтрующих систем и биомедицинских технологий.

Апробация практических результатов исследования.

Основные результаты исследования были представлены на следующих конференциях:

1) на международной научной конференции студентов и молодых ученых «INESS, 13th Int. Conf. on Nanomaterials & Adv. Energy Storage Systems», Астана, Казахстан, 06-08 августа 2025 г.;

2) на международной научной конференции «245th The Electrochemical Society (ECS Meeting)», Сан-Франциско, США с 24 мая по 2 июня 2024 г

3) на международной научной конференции «11th International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials (ENEFM)», Олюдениз в Мугле, Турция, 21–27 октября 2025 г.

4) на международной научной конференции «48th World Conference on Applied Science, Engineering &Technology (WCASET)», Куала Лумпур, Малайзия, 17-18 ноября 2025 г.

Публикации и личный вклад автора в исследование

По результатам исследования опубликованы четыре научные статьи.

***Tugelbay, S.,** Volobuyeva, V., Abilkhan, A., Tatykayev, B. Scalable synthesis of AgX (Cl, Br, I, PO_4) nanophotocatalysts for efficient visible-light degradation of persistent antibiotics from aqueous environments. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 472 (2026) 116748. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2025.116748. Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry, Импакт-фактор журнала - 4.7, квартиль WoS - Q2, Scopus перцентиль - 85%. В данной работе докторант выступил первым автором и внёс основной вклад в исследование:

сформулировал концепцию и идею работы, осуществил механохимический синтез серебряных галогенидов и фосфата серебра, провёл структурные исследования (XRD, Raman, SEM, TEM, UV–Vis), выполнил экспериментальное изучение деградации антибиотиков, проанализировал полученные результаты и подготовил рукопись к публикации.

***Tugelbay, S.,** Yergaliuly, G., Abilkhan, A., Khan, N., Tatykayev, B. Ag_3PO_4-based composites as next-generation antibacterial nanomaterials: A review of light induced synergistic effects. Chem. Eng. J. 522 (2025) 167818. https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.167818. Chemical Engineering Journal; Импакт-фактор журнала - 13.2, квартиль WoS - Q1, Scopus перцентиль - 97%. В данной работе докторант выступил в качестве первого автора, предложил научную идею исследования, разработал структуру рукописи, собрал и проанализировал литературные данные, провёл сравнительное обсуждение фотокаталитических и антибактериальных механизмов, написал текст статьи и осуществил процесс её редакции.

Tugelbay, S., Shalabayev, Z., Khan, N., Mukhanbetzhanov, N., Jumagaziyeva, A., Sultanov, F., Kozhakhmetov, S., Kushugulova, A., Shevelkov, A.V., Mucsi, G., Tatykayeva, U., Daniyeva, N., Burkitbayev, M., *Tatykayev, B. Enhanced photocatalytic antibacterial Ag_3PO_4/AgCl nanocomposites for water purification from organic and microbial contaminants. J. Environ. Chem. Eng. 13 (2025) 118753. https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.118753. Journal of Environmental Chemical Engineering; Импакт-фактор журнала - 7.2, квартиль WoS - Q1, Scopus перцентиль - 95%. Докторант принимал активное участие в разработке протокола синтеза нанокомпозитов Ag_3PO_4/AgCl с использованием планетарной шаровой мельницы, а также проводил комплексные исследования их фотокаталитической активности.

***Tugelbay, S.,** Bakbolat, B. Visible-light-responsive Ag_3PO_4-based photocatalysts for water treatment and wastewater remediation: Advances, challenges, and future directions. J. Environ. Chem. Eng. 13 (2025) 120339. https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.120339. Journal of Environmental Chemical Engineering; Импакт-фактор журнала - 7.2, квартиль WoS - Q1, Scopus перцентиль - 95%. В данной работе докторант выступил в качестве первого автора, предложил научную концепцию и структуру обзора, осуществил систематический сбор и критический анализ современной литературы, выполнил комплексное сравнение фотокаталитических механизмов и свойств Ag_3PO_4-основанных материалов, разработал ключевые научные иллюстрации и таблицы, написал основной текст рукописи и провёл полный цикл её научного редактирования и подготовки к публикации.

Түгелбай Сапарбек является первым автором во всех четырёх опубликованных статьях и корреспондирующим автором в трех из них. Его научный вклад включает формулировку исследовательской концепции, разработку и проведение синтеза наноструктур, постановку и реализацию экспериментов, детальный анализ полученных данных и подготовку публикаций.

Связь работы с государственными научными программами.

- грантового финансирование МОН РК по научным и (или) научно-техническим проектам на 2025–2027 годы на тему «Усовершенствованные нанокомпозиты на основе Ag_3PO_4 с фотокаталитической и фотоусиленной антибактериальной активностью» ИРН AP26198675

- грантового финансирование МОН РК по научным и (или) научно-техническим проектам на 2022–2024 годы на тему «Фотокатализаторы на основе g-C_3N_4 и сульфидов металлов: твердофазный синтез и производительность генерации водорода» ИРН AP13068426;

- программно-целевое финансирование МНВО РК по научным и (или) научно-техническим проектам на 2018–2020 годы на тему «Разработка и апробация технологий получения новых серосодержащих нанокомпозитов и препаратов» ИРН BR05234566