

**АННОТАЦИЯ**  
**диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)**  
**по специальности «6D072000– Химическая технология**  
**неорганических веществ»**  
**Хан Наталья Владимировна**  
**«Приготовление и применение микро-/нано-структур на основе**  
**серы и галогенидов серебра»**

**Общее описание работы**

Диссертация посвящена получению микро-/нано-структур на основе серы и галогенидов серебра и их испытанию в качестве фотокатализаторов и антимикробных агентов. Микро-/нано-структуры были получены с использованием следующих процентных соотношений компонентов: 90:10 мас. % (S90:AgX (X=Cl, Br, I)10) и 70:30 мас. % (S70:AgX30). Материалы были получены в результате сольвотермического синтеза с использованием двух методов осаждения серы. Были изучены физико-химические свойства полученных микро-/нано-структур, определен наиболее эффективный состав, способный сохранять фотокаталитическую активность и проявлять антимикробные свойства.

**Актуальность работы**

В настоящее время экологические и энергетические проблемы приобретают глобальные масштабы. Для их решения, современная наука пытается найти новые материалы, которые будут обладать универсальностью и эффективностью. Все больше исследований посвящается поиску новых методов получения различных материалов на основе полупроводников и их легированию или комбинированию с другими материалами, для улучшения функциональных свойств. В частности, галогениды серебра являются широко используемыми полупроводниками для фотокатализа и электрохимии, поскольку эти материалы обладают сильной оптической адсорбцией, фотоэлектрическими свойствами и источниками образования серебра для усиления свойств. Однако из-за ограниченного (хотя и высокого) поглощения видимого света, низкой способности к окислению или восстановлению и высокой стоимости, использование галогенидов серебра затруднено. Применение неметаллических материалов может решить эти проблемы. Использование  $\alpha$ -серы может позволить достичь подходящей фотостабильности и приемлемых значений ширины запрещенной зоны для фотокаталитических процессов. Кроме того, сера является одним из наиболее распространенных элементов с низкой стоимостью, имеющая большое число аллотропных модификаций (второе место после углерода) и обладающая рядом уникальных свойств – гидрофобных, антибактериальных, и др.

Другой немаловажной экологической проблемой, которая представляет угрозу для мировой экосистемы, являются патогенные микроорганизмы. Несмотря на наличие антибиотиков и противогрибковых препаратов, количество вредных микроорганизмов растет вместе с их способностью адаптироваться к воздействию препаратов. Поэтому разработка новых

материалов, которые были бы устойчивыми к различным типам штаммов чрезвычайно актуальна. Известно, что сера и галогениды серебра способны предотвращать размножение патогенных микроорганизмов, и их сочетание в одном многокомпонентном материале может дать синергетический эффект. Все вышесказанное указывает на необходимость получения материала, который был бы достаточно эффективен как для фотокаталитических процессов, так и для биомедицинских приложений, и при этом был бы безопасен для окружающей среды и экономически выгоден.

**Целью** исследования является получение микро-/нано-структур на основе серы и галогенидов серебра и изучение их физико-химических свойств, фотокаталитической активности, антимикробных и противогрибковых свойств.

**Задачи исследования:**

- получение микро-/нано-структур на основе серы и галогенидов серебра;
- исследование полученных микро-/нано-структур посредством физико-химических методов анализа;
- исследование фотокаталитической активности, антибактериальных и противогрибковых свойств полученных микро-/нано-структур на основе серы и галогенидов серебра;
- выявление микро-/нано-структур с наивысшей фотокаталитической и/или антибактериальной и противогрибковой активностью;
- разработка принципиальной схемы получения микро-/нано-структур на основе серы и галогенидов серебра и расчет материального баланса процесса.

**Методы исследования**

В исследовании использовались следующие методы анализа: рентгенофазовый анализ, Рамановская спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия (с рентгеновским энергодисперсионным картированием элементов), анализ удельной поверхности методом БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера), дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ, спектрофотометрия в УФ и видимой области.

**Объектом исследования** являются микро-/нано-структуры на основе серы и галогенидов серебра.

**Предметом исследования** являются физико-химические, фотокаталитические, антибактериальные и противогрибковые свойства полученных микро-/нано-структур на основе серы и галогенидов серебра.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Синтез микро-/нано-структур на основе серы и галогенидов серебра эффективно проходит в среде ДМСО при 120°C и, благодаря высокой положительной зависимости растворимости серы в ДМСО от температуры, избыточная сера выпадает в осадок при охлаждении реакционной смеси до комнатной температуры, при этом над осадком образуется сильно пересыщенный по сере раствор, разбавление которого водой приводит, к

образованию гетерогенной системы, состоящей из микрочастиц серы, покрытых зернами галогенидов серебра меньших размеров.

2. Применение метода осаждения серы посредством охлаждения реакционной смеси в течение 12 часов до комнатной температуры при синтезе микро-/нано-структур, ведет к образованию частиц серы неправильной формы размером от 20 до 50 мкм, а применение метода осаждения серы из пересыщенного раствора посредством разбавления реакционной смеси водой дает частицы серы неправильной формы размером от 10 до 25 мкм.

3. Микро-/нано-структуры состава 70 мас.% серы и 30 мас. % бромида серебра обладают наибольшей способностью к фотодеградации органического красителя оранжевой кислоты 7 (C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>4</sub>S), разлагая около 90 % молекул красителя при воздействии видимого света ( $\lambda \approx 380-760$  нм,  $I = 15$  мВт/см<sup>2</sup>) в течение 3 часов.

4. Микро-/нано-структуры состава 70 мас.% серы и 30 мас. % хлорида/бромида серебра обладают наибольшей способностью подавления таких патогенных микроорганизмов, как *S.aureus* ATCC 6538-P, *C.albicans* ATCC 10231, *E.coli* ATCC 8739, *P.aeruginosa* ATCC 9027, *E.amylovora*, *S.aureus* ATCC ВАА-39, *E.coli* ATCC ВАА-196.

#### **Основные результаты исследования**

1. Микро-/нано-структуры на основе серы и галогенидов серебра были синтезированы в среде ДМСО при 120°C. Были разработаны два способа осаждения серы: 1) осаждение серы посредством охлаждения реакционной смеси в течение 12 часов до комнатной температуры; 2) осаждение серы посредством разбавления раствора реакционной смеси водой при объемном соотношении ДМСО:вода 1:1.

2. Проведено исследование синтезированных микро-/нано-структур на основе серы и галогенидов серебра посредством физико-химических методов анализа. Результаты анализов показали, что в составе микро-/нано-структур присутствуют сера и галогениды серебра, образцы представлены гетерогенной системой, где зерна серы покрыты частицами галогенидов серебра. При осаждении серы посредством охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры образуются частицы серы размером от 20 до 50 мкм, в то время, как разбавление раствора реакционной смеси водой приводит к образованию частиц серы размером от 10 до 25 мкм. Галогениды серебра независимо от метода осаждения серы, имеют большой разброс частиц по размерам – от микро до нано, и в среднем их размер находится в интервале от 1 до 4 мкм.

3. СЭМ, ПЭМ и ПЭМ-элементное картирование показало, что разбавление системы микро-/нано-структур в среде ДМСО водой предотвращает агломерацию частиц серы. Система «ДМСО–вода», за счет свойства ДМСО как ПАВ, образует мицеллы, состоящие из стабильных комплексов этих компонентов, а гидрофобность частиц серы обеспечивает защиту от агрегации.

4. Было проведено исследование фотокаталитических, антибактериальных и противогрибковых свойств синтезированных микро-/нано-структур. Было обнаружено, что синтезированные сера и микро-/нано-

структуры на основе серы и йодида серебра не обладают значимой фотокаталитической активностью. Микро-/нано-структуры на основе серы и хлорида/бромиды серебра с составом 90:10 мас. % также показали низкую способность к фотодеградации органического красителя. Микро-/нано-структуры с содержанием 70:30 мас. % были более активными, а образцы на основе бромида серебра обеспечивали около 90% фотокаталитической активности. Исследование стабильности образцов на основе серы и хлорида/бромиды серебра с соотношением 70:30 мас.% показало, что эти образцы остаются работоспособными в течение пяти циклов фотокаталитического процесса.

Исследование антимикробной активности показало, что синтезированная сера и образцы на основе серы и йодида серебра неактивны. Остальные образцы были способны подавлять почти все исследованные тест-штаммы, а микро-/нано-структуры на основе серы и хлорида/бромиды серебра с составом 70:30 мас.% способны подавлять патогенные микроорганизмы при самых низких значениях минимальной бактерицидной/фунгицидной концентрации. Образцы на основе серы и бромида серебра с составом 70:30 мас.% имеют хорошие перспективы применения в качестве функциональных материалов, в фотокатализе и биомедицине.

5. Разработана принципиальная схема получения микро-/наноструктур на основе серы и галогенидов серебра. Был рассчитан материальный баланс процесса.

#### **Обоснование новизны и важности полученных результатов**

В данной работе с помощью сольвотермического синтеза впервые были получены микро-/нано-структуры на основе серы и галогенидов серебра в среде ДМСО. Впервые были предложены два метода осаждения серы из среды ДМСО: самопроизвольное осаждение при комнатной температуре и осаждение путем разбавления раствора ДМСО водой. Была выдвинута гипотеза, согласно которой разбавление исследуемых систем микро-/нано-структур в ДМСО водой влияет на морфологию и размер зерен серы. Система ДМСО-вода, из-за свойства ДМСО как ПАВ, представлена мицеллами, которые обволакивают частицы серы и в некоторой степени предотвращают ее агрегацию, благодаря гидрофобным свойствам серы.

Впервые были проведены испытания полученных микро-/нано-структур на основе серы и галогенидов серебра в качестве фотокатализаторов, антибактериальных и противогрибковых средств. Процентное соотношение 70 мас. % серы и 30 мас. % галогенидов серебра было установлено, как оптимальный состав между двумя компонентами исследуемых микро-/нано-структур. Это процентное соотношение позволяет проявлять антимикробные свойства и сохранять высокую фотокаталитическую активность микро-/нано-структур. Состав 70 мас. % серы и 30 мас. % бромида серебра был определен как наиболее эффективный для микро-/нано-структуры, которая способна проявлять наивысшую степень фотокаталитической и биологической активности.

### **Теоретическая значимость**

Результаты исследования расширили известные знания в области материаловедения, сольвотермического синтеза материалов на основе серы или галогенидов серебра и их применении в фотокатализе и микробиологии.

### **Практическая значимость**

Разработанные микро-/нано-структуры имеют перспективы в качестве потенциальных кандидатов для применения как в фотокаталитических процессах, так и для борьбы с вредными микроорганизмами.

### **Соответствие направлениям развития науки или государственным программам (проекты)**

Диссертация выполнена в рамках программно-целевого финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан (BR05234566), научного проекта Министерства образования и науки Республики Казахстан (AP08855868). Также определенные результаты исследования были получены благодаря Институту геотехники САС (Кошице, Словакия) и ИГМ им. В.С. Соболева СО РАН (Новосибирск, Россия).

**Личный вклад автора исследования** заключается в подготовке и анализе литературных данных по теме диссертации, проведении экспериментов по синтезу микро-/нано-структур на основе серы и галогенидов серебра, изучении фотокаталитических, антибактериальных и противогрибковых свойств полученных микро-/нано-структур.

### **Описание вклада докторанта в подготовку каждой публикации**

1. Khan N. V., Burkitbayev M. M., Urakaev F. K. Development of the synthesis technology of S@ AgCl-Ag<sub>2</sub>S nanocomposite in aqua medium // Bulletin of the Karaganda university. – 2019. – №. 4. – P. 72-76 - исследование, валидация, сбор данных, методология, написание – оригинальный текст, рецензирование, редактирование.

2. Khan N. V., Burkitbayev M. M., Urakaev F. K. Preparation and properties of nanocomposites in the systems S-AgI and S-Ag<sub>2</sub>S-AgI in dimethyl sulfoxide // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2019. – Vol. 704. – №. 1. – С. 012007 - исследование, валидация, сбор данных, методология, написание – оригинальный текст, рецензирование, редактирование.

3. Буркитбаев М.М., Уракаев Ф.Х., Хан Н.В. Мадикасимова М.С., Өскенбай А.Қ. Способ получения серосодержащих нанокмполитов / Патент на полезную модель РК№5241, 2020 - исследование, валидация, сбор данных, методология, написание – оригинальный текст, редактирование.

4. Khan N. V. Synthesis of the S/AgBr nano/micropowder in DMSO-water system // Chemical Bulletin of Kazakh National University. – 2022. – Т. 104. – №. 1. – P. 4-10 - исследование, валидация, сбор данных, методология, написание – оригинальный текст, рецензирование, редактирование.

5. Khan N. et al. DMSO-mediated solvothermal synthesis of S/AgX (X= Cl, Br) microstructures and study of their photocatalytic and biological activity // Applied Surface Science. – 2022. – Vol. 601. – P. 154122 - визуализация,

написание текста, обзор и редактирование, ресурсы, методология, исследование, концептуализация, рецензирование.

6. Khan N. V. et al. Solvothermal DMSO-mediated synthesis of the S/AgI micro-/nano-structures and its application as photocatalytic and biological agents //International Journal of Biology and Chemistry. – 2022. – Vol. 15. – №. 1. – P. 79-89 - исследование, валидация, сбор данных, методология, написание – оригинальный текст, рецензирование, редактирование.

7. Тезисы конференций - исследование, валидация, сбор данных, методология, написание – оригинальный текст.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех разделов, выводов и списка использованной литературы. Работа представлена на 110 страницах, содержит 43 рисунка, 15 таблиц и 304 библиографических ссылок.