

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ФИТОТЕХНОЛОГИЙ**

ОШСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Диссертационный совет Д 02.21.629

На правах рукописи
УДК: 620.3.61.66.08

САТИЕВ МИРЛАНБЕК ОРОЗАЛИЕВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВИСМУТА И
СУРЬМЫ В ВОДНОЙ И ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ**

05.16.08 – Нанотехнологии. Наноструктурные материалы

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Бишкек – 2022

Работа выполнена в лаборатории нанотехнологии Института химии и фитотехнологий Национальной академии наук Кыргызской Республики.

Научный руководитель
(консультант):

Сулайманкулова Саадат Касымбаевна
доктор химических наук, заведующая лабораторией нанотехнологии Института химии и фитотехнологий Национальной академии наук Кыргызской Республики

Официальные оппоненты:

Петржик Михаил Иванович

доктор технических наук, профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий национального исследовательского технологического университета «МИСиС»

Бакенов Жолдошбек Бекбоевич

кандидат химических наук, и.о. доцента кафедры химии и технологии ее обучения Кыргызского Государственного университета им. И. Арабаева

Ведущая организация: Кыргызско-Российский Славянский университет им. Б.Н. Ельцина, Центр нанотехнологий, (720065, г. Бишкек, ул. Киевская 44)

Защита диссертации состоится 23 декабря 2022 года в 13:00 часов на заседании диссертационного совета Д 02.21.629 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора (кандидата) химических наук при Институте химии и фитотехнологии Национальной академии наук Кыргызской Республики и Ошском государственном университете по адресу: 720071, г. Бишкек, пр. Чуй 265-а, конференц-зал. Ссылка доступа к видеоконференции защиты диссертации: https://vc.vak.kg/b/d_0-quu-d2e-lwm.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Национальной академии наук Кыргызской Республики (720071, г. Бишкек, пр. Чуй, 265-а), библиотеке Ошского государственного университета (723500, г. Ош, ул. Ленина, 331) и на сайте <https://vak.kg>.

Автореферат разослан 21 ноября 2022 года.

Ученый секретарь,
диссертационного совета
К.Х.Н., С.Н.С.



Э.А. Шабданова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Полуметаллы Bi и Sb и их соединения с уникальными физическими и химико-биологическими свойствами используются в создании солнечных элементов, электрических батарей, в металлургии, электронике, медицине. Например, перспективным представляется применение радионуклидов висмута (например, ^{213}Bi) для диагностики и лечения различных опухолей — лимфом, лейкемии [Mendis A. H. W. И др., 2011; Morgenstern A. И др., 2012].

Висмут имеет самый низкий коэффициент теплопроводности, поэтому расплав висмута используется как единственный теплоноситель в атомных реакторах [А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, 2010].

Висмут и сурьма в наносостоянии проявляют свойства намного усиленные в сравнении с массивными металлами [А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, 2010], т.е. поиск новых эффективных технологий наноструктурирования Bi и Sb актуально.

Мы предлагаем способ эффективного и локализованного наноструктурирования висмута и сурьмы с использованием энергии импульсной плазмы, создаваемой в жидких средах (ИПЖ), тем более, что аппаратное снабжение этого способа простое, экономичное и доступное.

Связь темы диссертации с приоритетными научными направлениями, крупными научными программами (проектами), основными научно-исследовательскими работами, проводимыми образовательными и научными учреждениями.

Исследования проведены в соответствии с проектом научно-исследовательских работ института химии и химической технологии национальной академии наук Кыргызской Республики «Разработка технологических способов переработки металлических руд, минерального и органического сырья Кыргызской Республики с целью создания новых материалов». Раздел - «Создание новых материалов на основе высоких технологий». Подпроект «Наноматериалы из импульсной плазмы в жидкости» (номер государственной регистрации 0003939).

Цель исследования: Синтез наноструктур висмута и сурьмы с использованием импульсной плазмы, создаваемой в водной и органических средах.

Задачи исследования:

- Наноструктурировать висмут, сурьму в воде, этиловом, изопропиловом спиртах, этиленгликоле, глицерине и ДМФА – диметилфосфорамиде, ДМСО – диметилсульфоксиде. Диспергировать сплавы Bi-Sb с целью получения наносплавов.
- Провести физико-химический сравнительный анализ фазового состава продуктов наноструктурирования висмута, сурьмы, сплавов висмут-сурьма с использованием РФА (рентгенофазовый анализ), ПЭМ

(просвечивающая электронная микроскопия), СЭМ (сканирующая электронная микроскопия).

- Изучить бактерицидную активность нановисмута из ИПЖ по отношению к *Bifidobacterium*.

Научная новизна полученных результатов. Получены металлические, сульфидные, оксидные нанотрубки и наночастицы на основе висмута и сурьмы, синтезированы наносплавы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ – перспективные термоэлектрические материалы, изучена биологическая активность нанораствора висмута в отношении *Bifidobacterium*.

Практическая значимость полученных результатов. Результаты исследований могут быть использованы для направленной разработки технологий самоорганизации наноструктур сурьмы и висмута в импульсной плазме. Наноструктуры висмута помогут разработать более действенные лекарственные препараты с гораздо меньшим содержанием висмута в сравнении с массивными соединениями этого металла. Результаты исследования биологической активности нанораствора висмута в отношении *Bifidobacterium*, важны для того, чтобы разработать щадящую технологию лечения препаратами висмута, например, язвы желудка и раковых опухолей желудка и тонкой кишки, причиной которых являются *Helicobacter pylori*.

Экономическая значимость полученных результатов. Внедрение нанотехнологических способов синтеза наноматериалов на основе висмута и сурьмы позволит создать новые наноматериалы и нанотехнологии для народного хозяйства нашей республики с выходом на рынки ближнего и дальнего зарубежья.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования фазового состава диспергирования висмута, сурьмы, их сплавов с использованием энергии импульсной плазмы, создаваемой в дистиллированной воде, одноатомных и многоатомных спиртах, ДМСО и ДМФА.
2. Методы синтеза нанокompозита $\text{Sb/Sb}_2\text{O}_3$, наносплавов висмут-сурьма.
3. Сравнительный анализ морфологии полученных наноструктур в зависимости от природы дисперсионных сред и природы наноструктурируемого металла по результатам РФА, ПЭМ, СЭМ.
4. Экспериментальные результаты по бактерицидной активности нанораствора висмута по отношению к *Bifidobacterium*.

Личный вклад соискателя. В основу диссертационной работы положены результаты собственных научных исследований диссертанта. Работа выполнена в лаборатории нанотехнологии института химии и химической технологии НАН КР. Автор самостоятельно разработал синтез наноструктур висмута и сурьмы провел экспериментально-научную интерпретацию результатов эксперимента.

Апробации результатов исследования. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: научно-практической конференции «Нанотехнологии в медицине» (КГМА, Бишкек,

2008); Международном конференции «Перспективы нанотехнологий в Центральной Азии» (ИХиХТ НАН КР, Бишкек, 2010, 2011), Международная научная конференция «Нанотехнологии, наноструктурные материалы: перспективы развития в Кыргызстане» (ВАК КР, Бишкек, 2020).

Полнота отражения результатов диссертации в публикациях. Материалы диссертационной работы опубликованы в 10 печатных работах. Получен акт испытания чувствительности нановисмута по отношению к *Bifidobacterium*.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованных литературных источников. Работа выполнена на 90 страницах компьютерного текста, содержит 31 рисунок и 6 таблиц. Библиографический список состоит из 109 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность исследований, освещены цель и задачи исследований, научная новизна, практическая и экономическая значимость полученных результатов, представлены основные положения диссертации, выносимые на защиту.

В первой главе диссертантом проведен анализ литературной информации по синтезу и изучению наноструктур на основе висмута и сурьмы, который позволил установить, что при наноструктурировании Bi и Sb образуют трубчатые наноструктуры. Нанотрубки формируются как при прямом синтезе, так и при использовании темплатов (пористых мембран, сред, способствующих формированию нанотрубок, пленок, которые можно свернуть в трубки и т.п.).

Для прямого синтеза нанотрубок необходимо, чтобы наноструктурируемые металлы имели слоистое графитоподобное строение. Если этого нет, то обычно формируются наночастицы, близкие к сферической форме, т.е. на габитус наноструктур влияет кристаллическая структура прекурсоров.

Влияние кристаллического строения висмута и сурьмы на формирование их наноструктур диссертант объясняет на основе кластерной модели жидких металлов: при плавлении металлов образуются жидкие кластеры, которые наследуют структуру твердого металла [Велюханов В.П., Архаров В.И., 1972]. Особенности взаимосвязи между строением жидкой и твердой металлических фаз называют структурной наследственностью.

Для создания наноструктур необходимы процессы, подобные ИПЖ, позволяющие насыщать твердое тело избыточной энергией, т.к. наноструктуры являются энергонасыщенными системами [Федоров В.Б., Калашников Е.Г., Тананаев И.В.].

Глава 2. МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходные вещества и реактивы: исходными веществами для синтеза служили металлический висмут (чистотой 98,98%-99,8%) и металлическая

сурьма (чистотой 98,99%-99,9%). В качестве дисперсионной среды использовались: 1) дистиллированная вода; 2) этиловый спирт марки «Экстра»; 3) изопропиловый спирт, х.ч. ; 4) диметилсульфоксид (ДМСО, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$), (х.ч.) ТУ 6-09-3818-77; 7) N,N-диметилформамид (ДМФА, $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$), (х.ч.) ГОСТ 20289-74; 8) этиленгликоль; 9) глицерин.

Рентгенофазовый анализ (X-ray). Съемку образцов осуществляли методом рентгеновского анализа на дифрактометре Rigaku RINT 2500 в университете Кумамото (Япония) с Cu K α - излучением ($\lambda=1,54187\text{\AA}$).

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Электронно-микроскопические снимки сделаны на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6490LA в университете Кумамото (Япония).

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения ПЭМ (Transmission electron microscope) позволяет идентифицировать фазовый состав наноструктурных материалов. Был использован электронный микроскоп марки JEOL-200 FX университета Кумамото (Япония).

Гранулометрический анализ был проведен с использованием аппарата Beckman Coulter, N4 Plus Submicron Particle Size Analyzer (университет Кумамото, Япония).

Импульсная плазма, создаваемая в жидкостях.

Наноструктурирование висмута и сурьмы осуществлялось диспергированием данных металлов в импульсной плазме, создаваемой между двумя электродами из соответствующего металла, погруженными в жидкую среду (вода, этиловый, изопропиловый спирты, этиленгликоль, глицерин и ДМФА – диметилформамид, ДМСО – диметилсульфоксид).

Объект исследования: наноструктурирование висмута и сурьмы и их сплавов в импульсной плазме, создаваемой в различных жидких средах.

Предмет исследования: наноструктуры висмута и сурьмы из импульсной плазмы.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ СОБСТВЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1. Дисперсионная среда: вода.

Вода - самый распространенный протонный растворитель содержит лабильный H^+ . Молекулы таких растворителей легко отдают протоны (H^+), что помогает образованию восстановительной среды в зоне действия единичного импульса.

Важнейшим условием получения наноматериалов является неравновесность процесса наноструктурирования прекурсоров. В условиях, далеких от равновесных можно достичь спонтанного зародышеобразования и избежать роста и агрегации сформировавшихся наночастиц [С.К. Сулайманкулова, У.А. Асанов, 2002; Богуславский Л.И., 2010]. С этих позиций ИПЖ (импульсная плазма в жидкостях) один из самых эффективных и доступных в настоящее время способов получения наночастиц. Изменяя природу дисперсионной среды, возможно синтезировать наноструктуры в виде наносфер, нанопалочек, нанопроволок, фузиформных (веретенообразных) [Богуславский Л.И., 2010] наночастиц, нанотрубок.

Условия синтеза наноструктур обуславливают и конкретные области их применения.

В первых экспериментах синтез наноструктур сурьмы и висмута проводился в дистиллированной воде, исходя из того, что данная среда экологически чистая, при разложении которой под действием единичного импульса ИПЖ образуются только водород и кислород, что очень важно для разработки *нанопрепаратов* на основе Bi и Sb без вредных примесей [А.А. Маткасымова и др., 2008].

Мы предположили, что для висмута и сурьмы, со слоистой, подобно графиту, ромбоэдрической (тригональной) кристаллической структурой, возможен синтез нанотрубок путем сворачивания металлических слоев, отслаивающихся при высокоэнергетическом воздействии ИПЖ, подобно формированию углеродных нанотрубок при диспергировании графита в жидких углеводородах, дистиллированной воде [Жаснакунов Ж.К., 2009].

Действительно, слоистая структура висмута и сурьмы позволила получить нам нанотрубки этих элементов при их прямом наноструктурировании в дистиллированной воде (ПЭМ - снимки на рисунке 3.1).

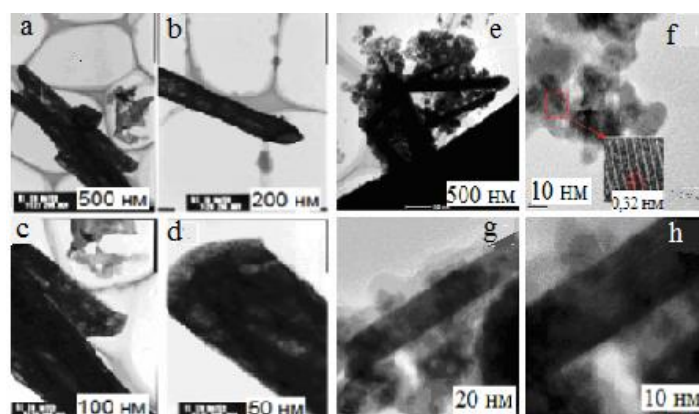


Рисунок 3.1 - ПЭМ-снимки нанотрубок Bi (a,b,c,d), Sb (e,f,g,h) из импульсной плазмы, создаваемой в воде.

По результатам РФА (рисунок 3.2, 1), при энергонасыщении сурьмы (чистота 99,97%) в дистиллированной воде (энергия единичного импульса - 0,05 Дж.) формируются три фазы: основная фаза (линии отражения - 012, 104 и 110) - металлическая сурьма. Вторая по содержанию фаза с индексами отражения 222, 400, 331, 440, 622, 444 – кубический сенармонтит Sb_2O_3 , имеются следы орторомбического Sb_2O_3 – валентинита (200, 161, 321, 223). ПЭМ-снимок продукта (см. рисунок 3.2, 2) позволяет выявить сферические наночастицы оксидов сурьмы и трубчатые наночастицы металлической сурьмы. Элементный анализ (см. рисунок 3.2, 3) подтверждает состав продукта диспергирования Sb в дистиллированной воде: основная фаза – металлическая сурьма (88,39%). В образце присутствует углерод, т.к. он был помещен на углеродную подложку.

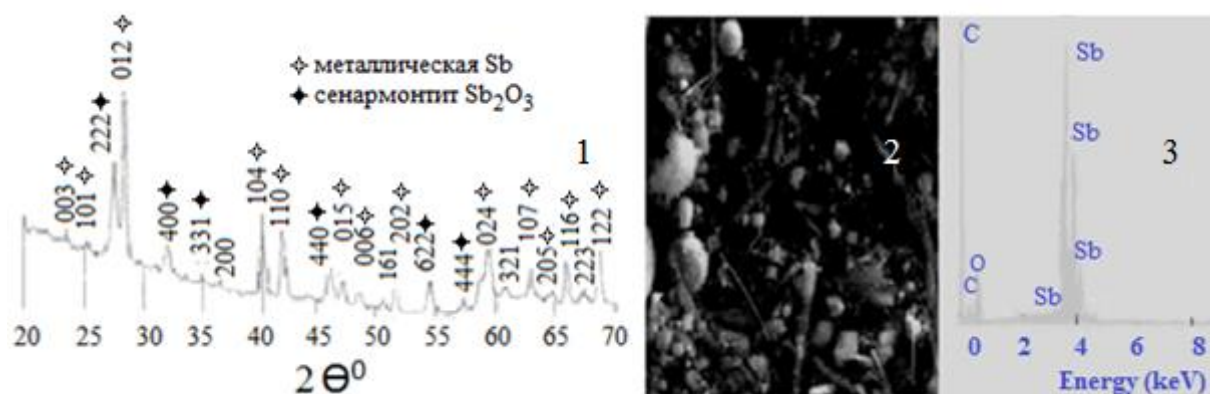


Рисунок 3.2 - Результаты наноструктурирования сурьмы в воде: 1–РФА: неотмеченные линии – валентинит; 2–ПЭМ-снимок (видны нанотрубки металлической сурьмы и светлые сферические наночастицы оксидов сурьмы – сенармонита и валентинита; 3 – элементный анализ.

Рентгенофазовый анализ дисперсии висмута из дистиллированной воды (рисунок 3.3) позволил установить, что в данном случае формируются частицы металлического висмута (отмечены звездочкой) и оксида висмута – α - модификация оксида Bi_2O_3 (моноклинная кристаллическая решетка, пространственная группа $P2_1/c14$, рефлексy $002, 012, 202, 322, 018, 214, 300$). Частицы металлического висмута [D. Wang и др., 2003], также как нанотрубки сурьмы из воды, кристаллизуются в ромбоэдрической сингонии (пространственная группа $R3m,166$) с параметрами кристаллической решетки: $a=0.455$ нм и $c=1.186$ нм.

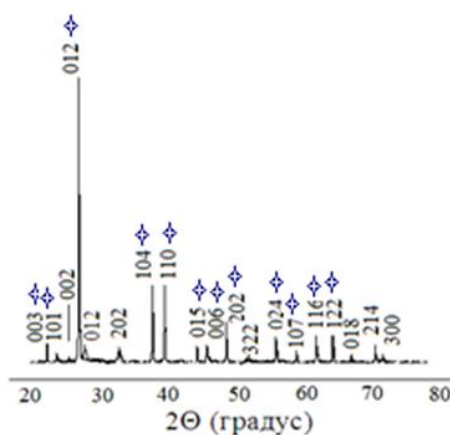


Рисунок 3.3 - Дифрактограмма дисперсии висмута, полученной в дистиллированной воде.

Продукт наноструктурирования Bi в дистиллированной воде был очищен от его оксида 15 % раствором винной кислоты, высушен при комнатной температуре в потоке азота. РФА сделан на рентгеновском аппарате ДРОН-6 с $\text{Cu K}\alpha$ – излучением ($\lambda = 0.1542$ нм) (рисунок 3.4). Все линии отражения на РФА - снимке очищенного от оксида висмута образца относятся к

ромбоэдрической висмута (пространственная группа $R\bar{3}m$, 166, $a = 0.4308$ нм и $c = 1.1280$ нм).

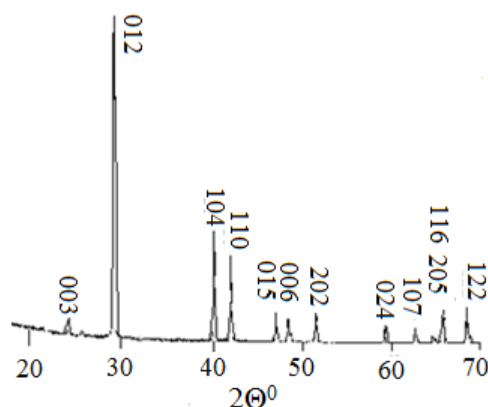


Рисунок 3.4 – Дифрактограмма чистых нанотрубок Bi, полученных в дистиллированной воде.

На ПЭМ - снимках очищенного продукта диспергирования сурьмы в воде (см. рисунок 3.1, e-h), обнаружены нанотрубки металлической сурьмы с D 40 нм и $L = 200$ -250 нм. Расстояние между металлическими слоями - 0,32 нм (см.рисунок 3.1, f.).

Дифрактограммы и ПЭМ-снимки (рисунок 3.5) наших нанотрубок Sb из воды и полученных гидротермальным способом идентичны (см.рисунок 3.5,b).

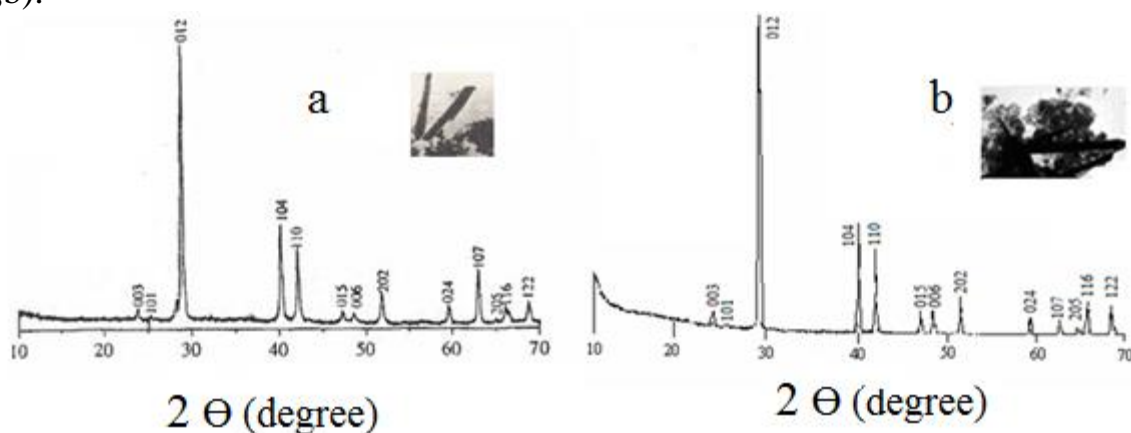


Рисунок 3.5 - Дифрактограммы и ПЭМ-снимки нанотрубок сурьмы: а – из импульсной плазмы в дистиллированной воде после обработки раствором винной кислоты; б – полученные автоклавным гидротермальным способом [D. Wang и др., 2003].

В отличие от автоклавного (весьма взрывоопасного) способа предлагаемый нами способ энергонасыщения сурьмы более доступен с позиций аппаратного обеспечения: нет необходимости в холодильниках, противовзрывных устройствах. Кроме того, китайские исследователи в качестве прекурсора используют соли сурьмы и восстановители, компоненты которых загрязняют целевой продукт – нанотрубки сурьмы, тогда как на электронномикроскопическом снимке обработанного винной кислотой

продукта диспергирования сурьмы в дистиллированной воде нет светлых наночастиц оксидов сурьмы (см. рисунок 3.1, e-h).

На ПЭМ-снимках обработанных 15 % винной кислотой дисперсий висмута из дистиллированной воды (см. рисунок 3.1, а - d) обнаружены прямые нанотрубки металлического Bi диаметром 30-40 нм и длиной 50-200 нм.

3.2 Дисперсионные среды – протонные этиловый и изопропиловый спирты. По результатам РФА (Rigaku RINT-2500 с Cu K α -излучением $\lambda=0.1542$ нм) продукты наноструктурирования висмута и сурьмы в этиловом спирте состоят лишь из металлических висмута и сурьмы без следов оксидов. Дифрактограммы полученных дисперсий представлены на рисунке 3.6 (для висмута - 1, сурьмы –2).

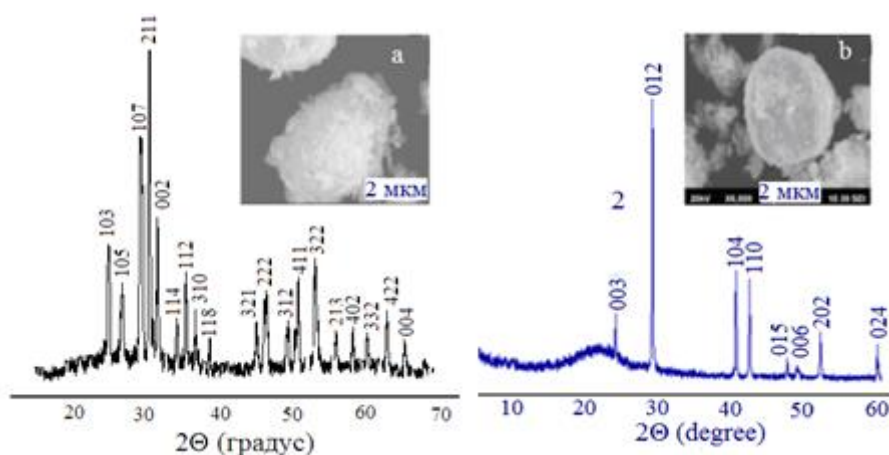


Рисунок 3.6 - Дифрактограммы и СЭМ-снимки дисперсий висмута (1) и сурьмы (2), полученных в этиловом спирте.

Интересно то, что ромбоэдрический висмут при диспергировании разрушается в этиловом спирте с формированием металлических частиц с моноклинной сингонией (пространственная группа P2₁/m,11) с параметрами кристаллической решетки: $a=0.6693$ А, $b=0.4146$ нм, $c=0.4706$ нм, $\beta=86,57^\circ$.

В результате энергонасыщения в этиловом спирте сурьма, также как в дистиллированной воде, кристаллизуется в исходной ромбоэдрической сингонии (пространственная группа R3m,166) с параметрами решетки: $a=0.4306$ нм и $c=1.1281$ нм, что совпадает с данными картотеки JCPDS файл № 35–732.

На СЭМ-снимках (JEOL JSM-6490LA) образцов висмута и сурьмы из этилового спирта (см. рисунок 3.6, а, b) наблюдаются агломераты со средним размером (по результатам гранулометрического анализа, LS 13 320 Aqueous Liquid Module) 1000–2000 нм, наночастицы не видны.

Далее были сняты ПЭМ-снимки продуктов диспергирования Bi и Sb . На ПЭМ-снимках дисперсии висмута из этилового спирта (рисунок 3.7, а, b.) обнаружены нанотрубки висмута диаметром 3–10 нм и длиной до 200 нм.

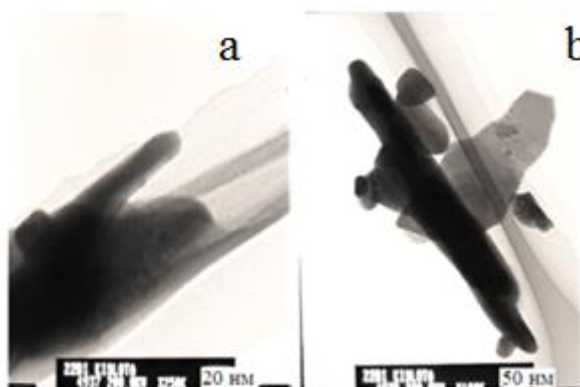


Рисунок 3.7- ПЭМ - снимки нанотрубок висмута, полученных диспергированием висмута в этиловом спирте.

Из результатов гранулометрического анализа — основная масса нанотрубок висмута из этилового спирта имеет размеры: $D=3-10$ нм, $L=70-80$ нм. При диспергировании сурьмы в этиловом спирте также получены металлические нанотрубки ($D = 3-20$ нм, L до 100 нм). ПЭМ - снимок продукта диспергирования сурьмы представлен на рисунке 3.8.

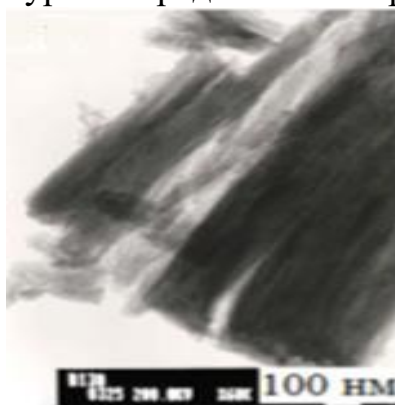


Рисунок 3.8 - ПЭМ-снимок нанотрубок сурьмы (дисперсионная среда: этиловый спирт).

По результатам гранулометрического анализа продукта диспергирования сурьмы: в этиловом спирте формируется 99,99% нанотрубок сурьмы.

На дифрактограммах продуктов диспергирования висмута и сурьмы в импульсной плазме в изопропиловом спирте, были обнаружены линии металлических висмута и сурьмы, кристаллизующихся в одной и той же ромбоэдрической сингонии. Для обоих металлов пространственная группа $R3m$ (166), с параметрами решеток: $a=0.4562$ нм и $c=1.187$ нм для Bi, $a=0.4313$ нм и $c=1.1288$ нм для Sb.

На ПЭМ - снимках этих образцов обнаружены (рисунок 3.9) сферические наночастицы с размерами от 6,5–140 нм.

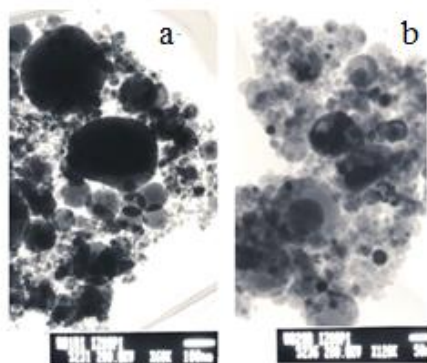


Рисунок 3.9 – ПЭМ - снимки металлических наночастиц висмута (а) и сурьмы, (b), полученных в изопропиловом спирте.

При диспергировании висмута и сурьмы в протонных $(C_2H_5)OH$ и $(CH_3)_2CHOH$ получены нанотрубки, сферические наночастицы металлических висмута и сурьмы с размерами до 140 нм. При диспергировании висмута и сурьмы в этаноле, также, как в дистиллированной воде, образуются нанотрубки, но нанотрубки висмута кристаллизуются в более низкой моноклинной сингонии в отличие от висмутовых ромбоэдрических нанотрубок, полученных в дистиллированной воде. Нанотрубки сурьмы из этилового спирта кристаллизуются в той же ромбоэдрической сингонии, как и нанотрубки сурьмы из дистиллированной воды. В $(CH_3)_2CHOH$ образуются ромбоэдрические сферические наночастицы данных металлов.

Слоистое строение висмута и сурьмы позволило нам осуществить прямой синтез нанотрубок в импульсной плазме. Использование этилового спирта в качестве среды позволило синтезировать чистые нанотрубки висмута и сурьмы, тогда как в дистиллированной воде кроме нанотрубок формируются сферические наночастицы оксидов исследуемых элементов. Образование оксидов Bi и Sb при их диспергировании в воде связано с большим содержанием кислорода (88, 88 %) в дисперсионной среде, чем в этиловом спирте.

3.3 Продукты наноструктурирования сурьмы в многоатомных спиртах (этиленгликоле и глицерине). Одной из интенсивно развивающихся областей современной технологии являются композиционные материалы на основе нанотехнологий.

При комнатной температуре с использованием энергии импульсной плазмы нами проведено диспергирование сурьмы в этиленгликоле с целью синтеза нанокомпозита Sb/Sb_2O_3 .

На дифрактограмме (рисунок 3.10) продукта диспергирования сурьмы в этиленгликоле (двух атомный спирт – $C_2H_4(OH)_2$) обнаружено образование двух фаз: металлической сурьмы в ромбоэдрической сингонии (PDF картотека № 85 -1323, $a = 4,301\text{\AA}$ и $c = 11,232\text{\AA}$) с параметрами кристаллической решетки: $a = 4,310\text{\AA}$ и $c = 11,28\text{\AA}$ и оксида сурьмы Sb_2O_3

(отмечены ромбиками) кубической сингонии (PDF № 71-0365, $a = 11,15 \text{ \AA}$) с параметром кристаллической решетки $a = 11,55 \text{ \AA}$.

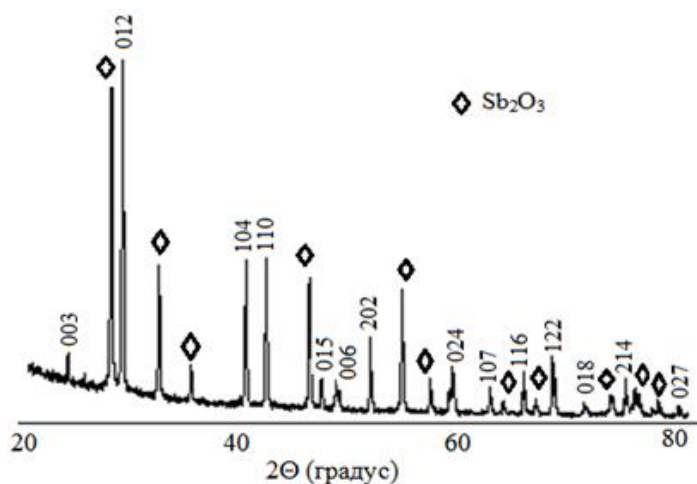


Рисунок 3.10- Дифрактограмма продукта диспергирования сурьмы в этиленгликоле

Анализ дифрактограммы продукта диспергирования сурьмы в этиленгликоле по интенсивностям дифракционных линий позволил установить формирование частиц металлической сурьмы (83,87 %), и Sb_2O_3 (13,33 %).

Для более точного анализа продукта диспергирования сурьмы в этиленгликоле были выполнены ПЭМ - снимки (JEOL-200FX). Видны $\text{Sb}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ композитные однородные наночастицы с размерами 10-50 нм (рисунок 3.11).

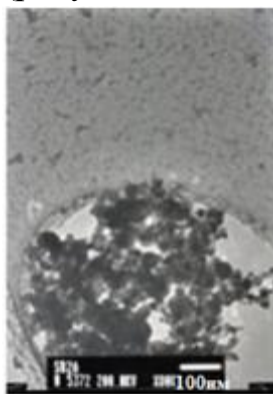


Рисунок 3.11- ПЭМ - снимок $\text{Sb}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ композитных наночастиц сурьмы в этиленгликоле.

Дифрактограмма продукта диспергирования сурьмы (рисунок 3.12) в глицерине (трехатомный спирт $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$) показывает образование двух фаз: металлической сурьмы (86,17% - по результатам микроанализа на рисунке 16, б в ромбоэдрической сингонии с параметрами кристаллической решетки: $a = 4,311 \text{ \AA}$ и $c = 11,29 \text{ \AA}$ и оксида сурьмы (9,17 % - по результатам микроанализа на рисунке 16, б Sb_2O_3 кубической сингонии с параметром кристаллической решетки: $a = 11,12 \text{ \AA}$. Интенсивность металлической сурьмы намного слабее, чем оксида сурьмы, а при диспергировании сурьмы в этиленгликоле – наоборот, т.е. в глицерине протекает более интенсивное формирование наночастиц Sb_2O_3 .

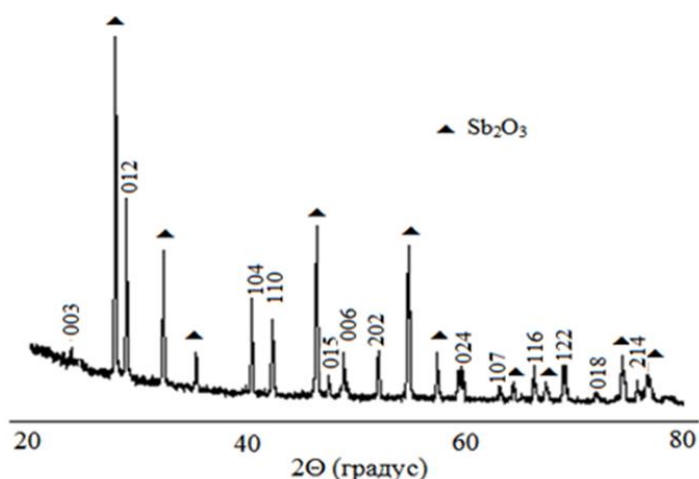


Рисунок 3.12 - Дифрактограмма продукта диспергирования сурьмы в глицерине.

$\text{Sb}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ композитные сферические наночастицы с размерами от 10 до 100 нм изображены (рисунок 3.13) на ПЭМ - снимке продукта диспергирования сурьмы в глицерине.

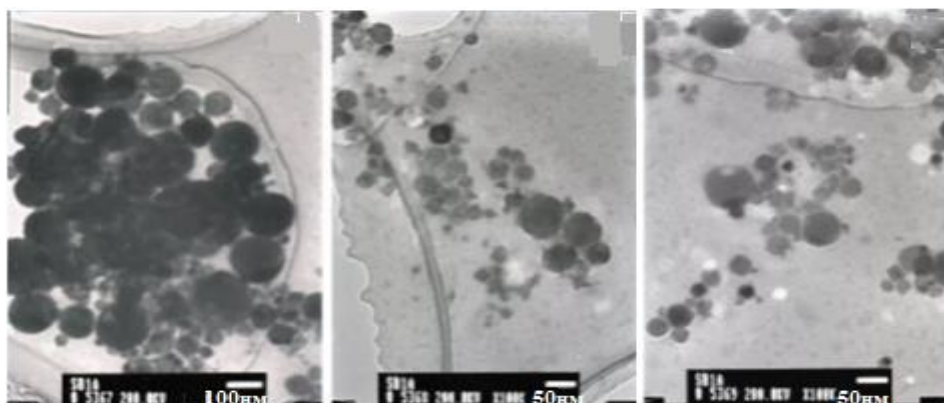


Рисунок 3.13 - ПЭМ - снимки сферических композитных наночастиц сурьмы в глицерине.

Таким образом, при диспергировании сурьмы в двух - (этиленгликоль) и трех-(глицерин) атомных спиртах образуются две фазы: металлическая (ромбоэдрическая) сурьма и оксид сурьмы кубической сингонии - $\text{Sb}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ композитные сферические наночастицы с размерами от 10 до 100 нм. Эти данные подтверждаются исследованиями авторов [Zeng D.W. и др., 2004], которые синтезировали аналогичные сферические $\text{Sb}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ композитные наночастицы ~ 80 нм в диаметре методом сочетания гибридной индукции и лазерного нагрева (HILN). Предлагаемый нами метод синтеза композитных наночастиц сурьмы с использованием энергии импульсной плазмы, создаваемой в различных жидкостях, проще, одностадиен, эффективен и энергетически экономичен.

3.4 Диспергирование сурьмы и висмута в апротонных ДМФА и ДМСО

Апротонный растворитель — растворитель, чьи молекулы, не способны при диссоциации образовывать H^+ . Полярный апротонный растворитель сохраняет способность растворять ионы, но не содержит кислотного водорода. Они обычно имеют большие диэлектрическую

проницаемость и высокую полярность. Примеры: диметилсульфоксид, диметилформамид, диоксан, ГМФТА, тетрагидрофуран.

Апротонные ДМФА ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$) и ДМСО ($\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$) были использованы для получения наночастиц серебра в качестве растворителей полимерных стабилизаторов – ПВП и ПЭГ [Шмаков С.Н., 2009]. По результатам исследований автор установил: если в присутствии ДМСО из AgAc формируются сферические наночастицы серебра, то в ДМФА – ограненные наночастицы серебра, т.е. морфология наночастиц зависит от природы среды, в которой протекает восстановление наночастиц.

На дифрактограммах продуктов диспергирования сурьмы в ДМСО и ДМФА (рисунок 3.14) при энергии единичного импульса – 0,05 Дж нами обнаружены металлическая сурьма и оксид сурьмы. Металлическая сурьма кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии (пространственная группа $R\bar{3}m$, 166) с параметрами решетки: $a = 0,4314$ нм и $c = 1,129$ нм для ДМСО и $a = 0,4315\text{\AA}$ и $c = 1,130$ нм для ДМФА, кубический оксид Sb_2O_3 (симметрия O_h^7) с параметром решетки $a = 1,119$ нм образуется и в ДМСО, и в ДМФА. Параметр решетки совпадает с данными картотеки JCPDS № 35-732 и № 5-0534.

На дифрактограмме (см. рисунок 3.14, а) продукта диспергирования сурьмы в ДМСО обнаружены интенсивные линии отражения кубического оксида сурьмы с индексами hkl (222, 400, 440, 622- отмечены звездочками), на дифрактограмме продукта диспергирования сурьмы в ДМФА (см. рисунок 3.14, б) обнаружена только слабая линия отражения 222.

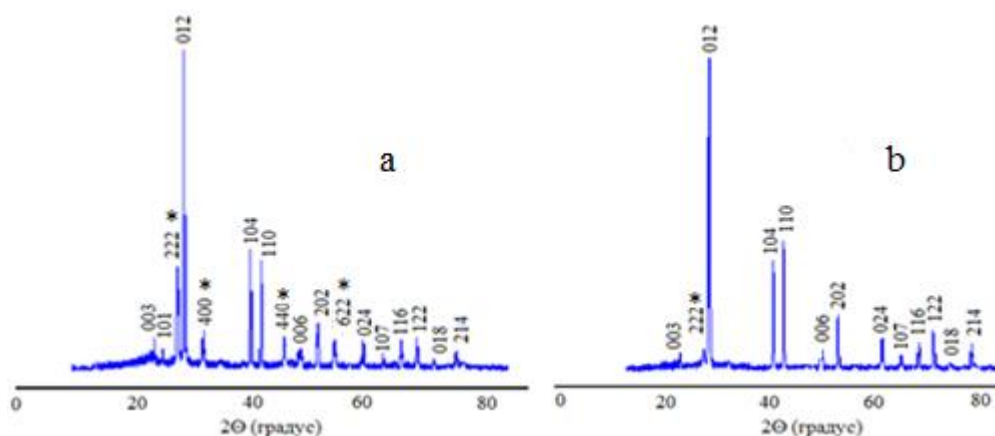


Рисунок 3.14-Дифрактограммы продуктов диспергирования сурьмы в ДМСО (а) и ДМФА (б).

Результаты электронно-микроскопических исследований, проделанных с использованием ПЭМ показали, что при диспергировании сурьмы в ДМСО (рисунок 3.15, а-d) и ДМФА (рисунок 3.15, f-i) образуются наночастицы в виде многогранников различного размера.

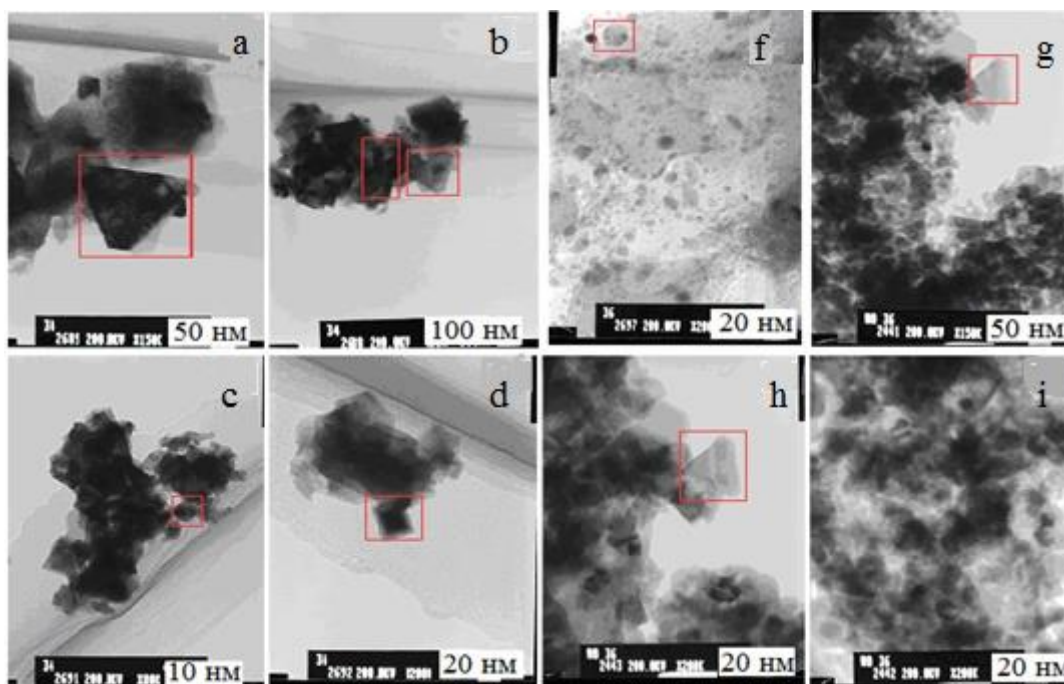


Рисунок 3.15-ПЭМ – снимки сурьмы, наноструктурированной в ДМСО (a,b,c,d) и ДМФА (f,g,h,i)

По результатам гранулометрического анализа установлено, что при диспергировании сурьмы в ДМСО образуются наночастицы сурьмы с размерами от 31,6 нм до 48,7 нм в количестве 27,7 %, с размерами 1000 нм - 72,3 %. Продукт диспергирования металлической сурьмы в среде ДМФА содержит: 61,7 % наночастиц сурьмы с размерами от 25 до 100 нм, 28,6 % с размерами от 115 до 649 нм и 9,8 % со средним размером - 1000 нм.

Исследователями [Lou W. И др., 2007; Ye C. И др..2002; Данильчик Л.Н. и др., 2005] были получены нанопроволоки и наностержни сульфида висмута сольвотермальным методом. Bi_2S_3 кристаллизуется в орторомбической сингонии. Возможность формирования подобных наноструктур была рассмотрена при наноструктурировании висмута в ДМСО.

На дифрактограмме (рисунок 3.16, а) продукта диспергирования висмута в импульсной плазме, создаваемой в ДМСО $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ обнаружены Bi_2S_3 и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Bi_2S_3 кристаллизуется в орторомбической сингонии (пространственная группа Pbnm) с параметрами кристаллической решетки: $a=1,106$ нм, $b=1,137$ нм, $c=0,397$ нм, что совпадает с данными картотеки JCPDS файл № 17-320 ($a=1,114$ нм, $b=1,130$ нм, $c=0,398$ нм), а моноклинный $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ характеризуется двумя достаточно интенсивными линиями отражения, отмеченными звездочками.

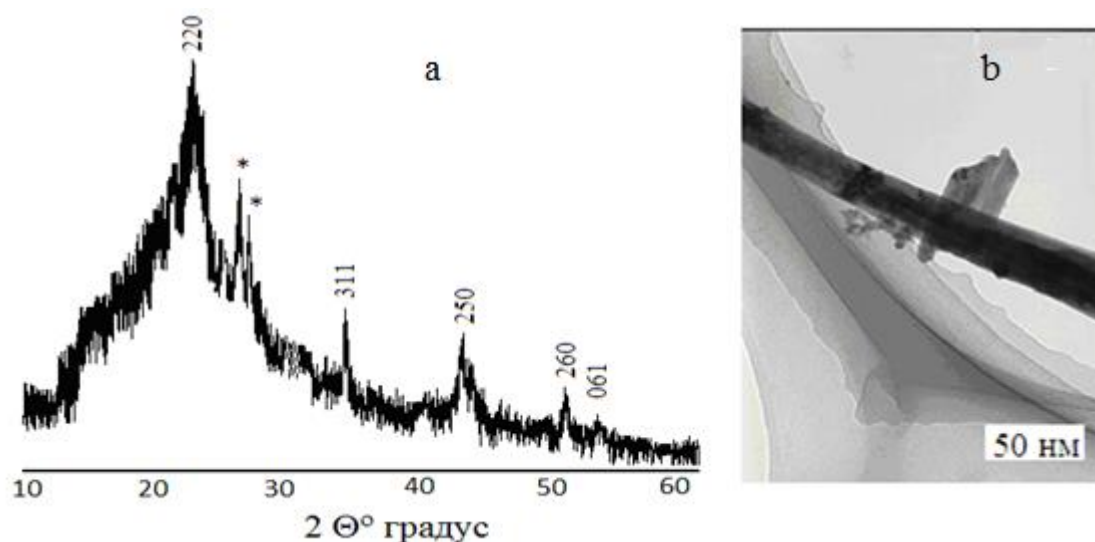


Рисунок 3.16 - Дифрактограмма и ПЭМ - снимок продукта диспергирования висмута в ДМСО.

Электронно-микроскопические исследования, сделанные на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (JEOL-200 FX) , показали наличие нанотрубок сульфида висмута (см. рисунок 3.16, b) с диаметром 20 - 25 нм и длиной 500 - 1000 нм. По результатам энергодисперсионного анализа продукт диспергирования висмута в ДМСО состоит на 92,8 % из нанотрубок Bi_2S_3 .

На дифрактограмме продукта диспергирования висмута в ДМФА, ($\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$), обнаружены линии отражения (рисунок 3.17, слева) металлического висмута, кристаллизующегося в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/m$) с параметрами кристаллической решетки: $a = 0,655$ нм, $b = 0,418$ нм, $c = 0,445$ нм, и две линии, принадлежащие $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/c$ (14)), отмеченные звездочкой. ПЭМ ВР снимки показали наличие нанотрубок (см. рисунок 3.17, справа) металлического висмута моноклинной сингонии с диаметром 80 - 160 нм и длиной до 1 мкм.

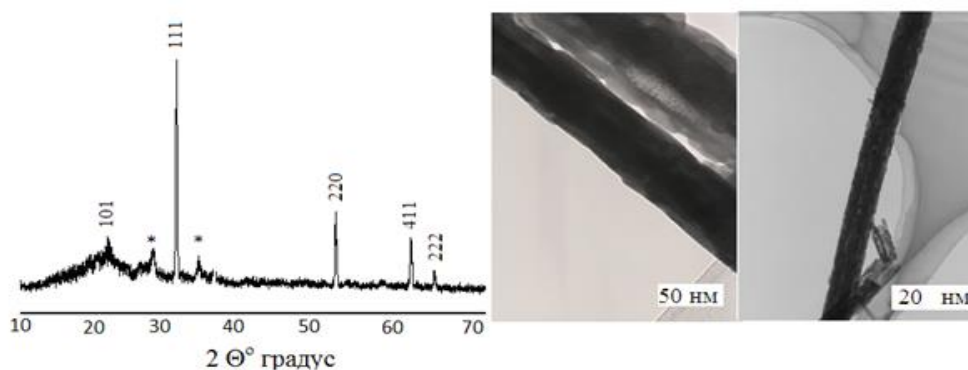


Рисунок 3.17 - Дифрактограмма и ПЭМ ВР снимок нанотрубок металлического висмута, полученных в ДМФА.

Таким образом, при диспергировании висмута в импульсной плазме в $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ образуются нанотрубки металлического висмута моноклинной сингонии в ДМФА и сульфида висмута орторомбической сингонии в ДМСО, благодаря слоистому строению висмута.

В природе висмут, в основном, встречается в виде минерала висмутитина (Bi_2S_3) из-за высокого сродства этого металла к сере. Импульсная плазма приближается по своим свойствам к процессам, протекающим в природе, т.е. при диспергировании висмута в ДМСО, содержащем как серу, так и кислород, предпочтительно формирование сульфида висмута. Природный сульфид висмута(III) (висмутин) образует коричнево-чёрные кристаллы ромбической сингонии, пространственная группа Pbm , параметры ячейки $a = 1,113$ нм, $b = 1,127$ нм, $c = 0,397$ нм, $Z = 4$. Параметры кристаллической решетки орторомбического Bi_2S_3 из импульсной плазмы $a = 1,106$ нм, $b = 1,137$ нм, $c = 0,397$ нм совпадают с кристаллографическими параметрами висмутитина, но природный Bi_2S_3 не встречается в виде нанотрубок, т.е. необходимы особые нанотехнологические условия, возникающие в импульсной плазме, для формирования нанотрубок висмута.

3.5 Наносплавы висмут-сурьма

Полученные выше данные о возможности получения нанокомпозита на основе сурьмы Sb дают перспективы для наноструктурирования сплавов на основе висмута с целью создания нанодоменных сплавов с улучшенными в сравнении с массивными свойствами.

Наноструктурирование сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ с целью получения наносплавов было осуществлено разрушением сплавов в бензоле: $\text{Bi} - \text{Sb}$ с соотношениями 9:1 и 8:2 при энергии единичного импульса 0,05 Дж. В результате получены наночастицы (10-15 нм), в два раза более мелкие, чем у синтезированных боргидридным способом [Golin S. И др., 1968] т.е. наноструктурирование висмута и сплавов с большим его содержанием в импульсной плазме эффективнее, чем для Sb и обогащенных им сплавов.

Линии отражения 202, 223, 024 и 107 на дифракционной картине продуктов диспергирования сплавов висмут-сурьма с заданными составами представлены на рисунке 3.17. Для обоих сплавов получены частицы нанометрового диапазона с ромбоэдрической кристаллической решеткой.

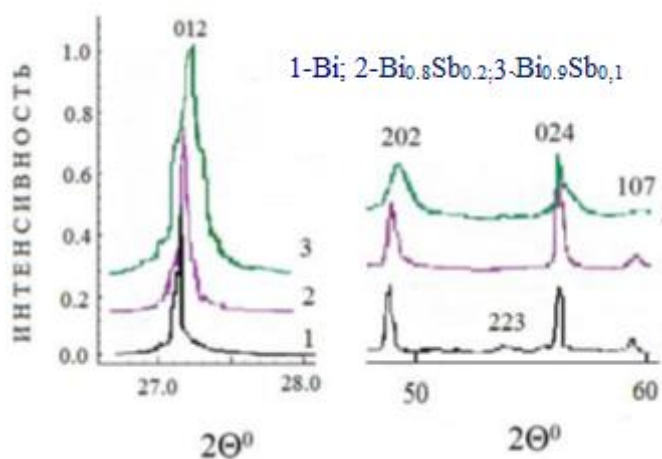


Рисунок 3.17 - Дифрактограммы продуктов диспергирования сплавов: линия отражения 012; линии отражения 202, 223, 024, и 107.

Размеры нанокристаллов $\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$, $\text{Bi}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}$, рассчитанные по полуширине линий отражения 202, 223, 024 и 107 – 5-20 нм, т.е. они наполовину мельче, чем наночастицы, синтезированные боргидридным способом [Gopinathan K.K. и др., 1974] и гораздо мельче, чем микрометровые частицы в продукте диспергирования сплава $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}$ в ИПЖ (рисунок 3.18). Сплавы со значительным содержанием Bi, в заданных нами условиях ИПЖ, возникающем в бензоле наноструктурируются больше, чем обогащенные сурьмой, хотя сурьма в бензоле наноструктурируется с образованием частиц с размерами нанодиапазона. Это явление требует дополнительных более глубоких исследований процесса наноструктурирования сплавов висмут-сурьма.

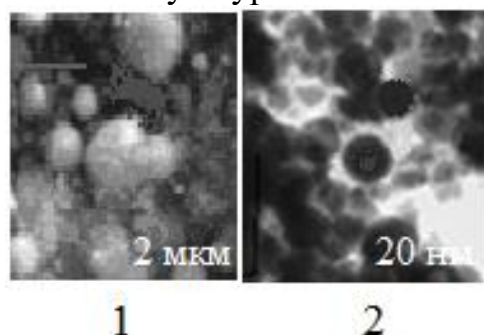


Рисунок 3.18 - ПЭМ - снимки наночастиц из бензола: 1. $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}$; 2. $\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}$.

Предлагаемый автором данной диссертации способ наноструктурирования сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в ИПЖ протекает в одну стадию, отличается малой энерго- и материалоемкостью благодаря протеканию процесса в нанореакторе. Получение наночастиц без восстановителя, формирование нанореактора в объеме дисперсионной среды позволяет избежать проблемы загрязнения целевого продукта компонентами восстановителя.

3.6 Чувствительность нанораствора висмута в отношении *Bifidobacterium*

Резистентность болезнетворных бактерий к разработанным в настоящее время антибиотикам требует острую необходимость решения данной проблемы. Чаще всего устойчивость к антибиотикам показывают *Mycobacterium tuberculosis*, *Streptococcus pneumoniae*, *Staphylococcus epidermidis* и *Klebsiella pneumoniae*, они же являются причиной огромного количества внутрибольничных инфекций. Микроорганизмы разработали несколько механизмов для резистентности к антибиотикам, самым пугающим является образование биопленок из экзополисахаридов (EPS).

Биопленки – организованные колонии бактерий, образующие защитную оболочку вокруг сообщества. Биопленка надежно защищает бактерии от иммунной системы хозяина. Даже очень высокие концентрации

антибиотиков не уничтожают микроорганизмы в биопленке. Необходимо в 1000 раз больше антимикробного средства, чем для планктонных клеток

Один из самых перспективных подходов преодоления биопленок - использование наночастиц, которые благодаря своим наноразмерам легко проникают в биопленку.

В настоящей работе была изучена биологическая активность нанораствора висмута по отношению к *Bifidobacterium* с целью определения минимальной бактерицидной концентрации, для того, чтобы не разрушить полезный бактериальный фон желудочно-кишечного тракта при использовании нановисмута, например, для подавления роста болезнетворных бактерий, подобных *P. Aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Helicobacter pylori*. Последние могут быть причиной возникновения раковых опухолей. Растущий интерес к препаратам *Bi* возник, именно после открытия *Helicobacter pylori*. Необходимо учитывать и разрушающее воздействие наноструктур на такие необходимые организму человека бактерии как *Bifidobacterium*.

Нанораствор был изготовлен из продукта наноструктурирования металлического висмута в импульсной плазме, создаваемой в дистиллированной воде.

В качестве тест-культуры были использованы микроорганизмы, выделенные из айрана – *Bifidobacterium*.

Из нанораствора висмута с исходной концентрацией 1% *Bi* готовили разведения: 1:10, 1:100, 1:1000, 1:10000, 1:100000 .

Минимальной бактерицидной концентрацией исследуемого препарата считали разведение в последней пробирке, где визуально отсутствовал рост микроорганизма – 10^{-3} % *Bi*.

В результате исследования установлено, что нанораствор висмута действует бактериостатически и бактерицидно в отношении изученной тест-культуры.

Следует отметить, что физическая и химическая активность частиц кардинально изменяется в диапазоне от 10 до 1 нм, т.к. действие поверхностных сил, проникает вглубь на пять-шесть атомных слоев вещества и эти силы действуют на все атомы частицы указанных размеров, что и объясняет кардинальное изменение ее свойств в сравнении с массивными телами (металлами).

Для сравнения проведен эксперимент с использованием нанораствора серебра и *Bifidobacterium*. Результаты эксперимента показали, что наночастицы серебра обладают мощнейшей бактерицидной активностью. Минимальная ингибирующая концентрация наночастиц серебра для *Bifidobacterium* - 0,0001 масс. %, минимальная ингибирующая концентрация наночастиц висмута – 0,003 масс. % *Bi*. Наносеребро в сотни раз превышает бактерицидную активность наночастиц висмута в отношении *Bifidobacterium*, но наночастицы висмута могут стать прекурсорами для создания более мягких щадящих нанопрепаратов для лечения язвы и рака

желудка и кишечника, пораженных хеликобактериями благодаря также малой растворимости висмута и его соединений практически не всасываются в кровь и именно поэтому проявляют свой максимальный эффект в желудочно-кишечном тракте [Chande N. И др., 2017; Tahir S. Kafil и др. 2017; Москалев А.В. и др., 2016].

Проделанные нами наблюдения действия нанораствора висмута на *Bifidobacterium* позволят создавать нанопрепараты на основе висмута с учетом концентраций этого металла в наносостоянии, которые не вредят полезным бактериям в желудочно-кишечном тракте.

Биологическая активность нанораствора висмута в отношении *Bifidobacterium* с целью корректного использования нанопрепаратов висмута для лечения желудочно-кишечных инфекций изучена впервые.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ДИССЕРТАЦИИ

1. Проведено наноструктурирование висмута и сурьмы в протонных и апротонных средах: вода, этиловый, изопропиловый спирты, ДМСО, ДМФА. С использованием РФА, электронномикроскопического, гранулометрического анализом изучен фазовый состав, структура, морфология полученных продуктов.
2. Установлено, что в протонных жидких средах происходит формирование, в основном, металлических наноструктур: - в воде, этиловом спирте – нанотрубки Bi и Sb ; изопропиловом спирте сферические наночастицы Bi и Sb . Формирование металлических нанотрубок и наночастиц висмута и сурьмы в протонных средах обусловлено наличием водородной восстановительной среды. Металлические нанотрубки висмута и сурьмы формируются благодаря графитоподобной структуре этих элементов.
3. В апротонных ДМСО и ДМФА, где нет восстановительной водородной атмосферы картина складывается следующим образом:
 - Bi в диметилсульфоксиде наноструктурируется с образованием ромбоэдрических нанотрубок Bi_2S_3 и сферических моноклинных наночастиц $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, в то время как при диспергировании в воде обнаружены лишь следы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, т.е. в апротонном диметилсульфоксиде преобладает окислительная среда (сера и кислород)
 - Bi в диметилформамиде образует моноклинные нанотрубки висмута и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ моноклинной сингонии.
4. При диспергировании сурьмы в протонных двух - (этиленгликоль) и трех-(глицерин) атомных спиртах образуются композитные сферические наночастицы - $\text{Sb/Sb}_2\text{O}_3$ с размерами от 10 до 100 нм. Полученный нанокompозит может быть предложен в качестве прекурсора для создания аккумуляторов электрической энергии нового поколения.

Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана. – № 4. – Б., 2020. – С.121-126. <https://elibrary.ru/item.asp?id=45543737>

10. **Сатиев, М.О.** Диспергирование сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ в импульсной плазме в жидкости с целью получения термоэлектрических материалов. [Текст]: Сатиев М.Д., Сырымбекова Э. // НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКЕ, 2020. – № 2. – С. 60-65. <http://journal.vak.kg/category/god-2020/2-kvartal-god-2020>.

Сатиев Мирланбек Орозалиевичтин "Висмут жана сурьманын негизинде наноматериалдарды суу жана органикалык чөйрөдө алуу" деген темада темада 05.16.08 - нанотехнология. Наноструктуралык материалдар адистиги боюнча химия илимдеринин кандидаты илимий даражасын изденип алуу үчүн жазылган диссертациясынын

РЕЗЮМЕСИ

Ачкыч сөздөр: висмут, сурьма, синергетика, нанотрубкалар, нанобөлүкчөлөр, протон жана апротикалык чөйрөлөрдөгү импульстук плазма, микроорганизмдерге сезгичтик, термоэлектрдик наносплав.

Изилдөө объектиси: висмут менен сурьманын жана алардын эритмелеринин ар кандай суюк чөйрөлөрдө пайда болгон импульстук плазмадан алынган наноструктуралары.

Изилдөө темасы: импульстук плазмадан алынган висмут жана сурьма наноструктуралары.

Изилдөөнүн максаты жана милдеттери: висмут жана сурьма наноструктураларын сууда пайда болгон импульстук плазманы, бир жана полиатомдук спирттерди, ДМФО (диметилформамид) жана ДМСО (диметилсульфоксид) колдонуп синтездөө.

Изилдөө милдеттери:

- Висмутту жана сурьманы сууда, этил спиртинде, изопропил спиртинде, этиленгликолдо, глицеринде жана ДМФА- диметилформидде, ДМСО- диметилсульфоксидде наноструктурилөө. Sb/Sb_2O_3 нанокомпозитин алуу, термоэлектрдик нанокуймаларды алуу максатында $Bi-Sb$ нын куймаларын диспергирлөө.
- Висмуттун, сурьманын, висмут-сурьма эритмелеринин нано түзүмдөштүрүү продуктуларынын фазалык курамына физикалык-химиялык салыштырма анализди РФ (рентгенофазиялык анализ), ПЭМ (өткөрүүчү электрондук микроскопия), СЭМ (сканерлөөчү электрондук микроскопия) колдонуу менен жүргүзүү.
- Импульстук плазмада алынган нановисмуттун бактерициддик активдүүлүгүн изилдөө.

Изилдөө методдору жана аппаратура: рентгенофазовый талдоо (X-ray) карата дифрактометре Rigaku RINT 2500, сканирующая электрондук микроскопия (SEM) карата сканирующем электрондук микроскопе JEOL JSM-6490LA, просвечивающая электрондук микроскопия жогорку уруксаты

TEM (Transmission electron microscope) электрондук микроскопе маркасындагы JEOL-200 FX, гранулометрический талдоо жүргүзүлдү менен пайдалануу аппаратынын Beckman Coulter, N4 Plus Submicron Particle Size Analyzer. Висмут менен сурьманын наноструктуралары суюк чөйрөгө батырылган тиешелүү металлдын эки электродунун ортосунда пайда болгон импульстук плазмада металл маалыматтарын чачуу менен жүргүзүлдү.

Алынган натыйжалардын илимий жаңылыгы. Биринчи жолу дисперсиялык чөйрөнүн мүнөзүнө жараша висмут, сурьма жана алардын эритмелеринин наноструктуралоо продуктуларынын фазалык курамына талдоо жүргүзүлдү. Висмут жана сурьма негизиндеги металл, сульфид, оксид нанотрубалары жана нанобөлүкчөлөр менен катар, келечектүү термоэлектрдик материалдар үчүн нанокуймалар синтезделип, нановисмуттун *Bifidobacteriumga* сезгичтиги изилденген.

Колдонуу боюнча сунуштар. Изилдөөнүн натыйжалары наноматериалдарды алуу максатында импульстук плазмада сурьма жана висмут наноструктураларын өзүн-өзү уюштуруу технологияларын иштеп чыгуу үчүн колдонулушу мүмкүн. Висмут наноструктуралары ушул металлдын массалык кошулмаларына салыштырмалуу висмуттун курамы азыраак болгон дары-дармектерди иштеп чыгууга жардам берет. Нановисмуттун *Bifidobacteriumga* сезгичтигин изилдөөнүн натыйжалары медицинанын негизги "зыян келтирбе" принцибин бузбоо үчүн маанилүү. Висмут дары-дармектерин жумшак дарылоо технологиясын иштеп чыгуу, мисалы, ашказан жарасынын жана ашказан менен ичке ичегинин рак шишиктеринин себеби болгон.

РЕЗЮМЕ

диссертации Сатиева Мирланбека Орозалиевича «Получение наноструктур на основе висмута и сурьмы в водной и органических средах» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.16.08 - нанотехнологии. Наноструктурные материалы. Ключевые слова: висмут, сурьма, синергетика, нанотрубки, наночастицы, импульсная плазма в протонных и апротонных средах, чувствительность к микроорганизмам, термоэлектрический наносплав.

Объект исследования: наноструктурирование висмута и сурьмы и их сплавов в импульсной плазме, создаваемой в различных жидких средах.

Предмет исследования: наноструктуры висмута и сурьмы из импульсной плазмы.

Цель исследования: Синтез наноструктур висмута и сурьмы с использованием импульсной плазмы, создаваемой в водной и органических средах.

Задачи исследования:

- Наноструктурировать висмут, сурьму в воде, этиловом, изопропиловом спиртах, этиленгликоле, глицерине и ДМФА – диметилфосфорамиде, ДМСО –

диметилсульфоксиде. Получить нанокompозит $\text{Sb/Sb}_2\text{O}_3$, диспергировать сплавы Bi-Sb с целью получения термоэлектрических наносплавов.

- Провести физико-химический сравнительный анализ фазового состава продуктов наноструктурирования висмута, сурьмы, сплавов висмут-сурьма с использованием РФА (рентгенофазовый анализ), ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия), СЭМ (сканирующая электронная микроскопия).
- Изучить бактерицидную активность нановисмута из ИПЖ по отношению к *Bifidobacterium*.

Методы исследования и аппаратура: рентгенофазовый анализ (X-ray) на дифрактометре Rigaku RINT 2500, сканирующая электронная микроскопия (SEM) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6490LA, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения ТЕМ (Transmission electron microscope) на электронном микроскопе марки JEOL-200 FX, гранулометрический анализ был проведен с использованием аппарата Beckman Coulter, N4 Plus Submicron Particle Size Analyzer. Наноструктурирование висмута и сурьмы осуществлялось диспергированием данных металлов в импульсной плазме, создаваемой между двумя электродами из соответствующего металла, погруженными в жидкую среду.

Научная новизна полученных результатов. Впервые проведен анализ фазового состава продуктов наноструктурирования висмута, сурьмы и их сплавов в зависимости от природы дисперсионной среды. Наряду с металлическими, сульфидными, оксидными нанотрубками и наночастицами на основе висмута и сурьмы, синтезированы наносплавы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ – перспективные термоэлектрические материалы, изучена чувствительность нановисмута к *Bifidobacterium*.

Рекомендации по использованию. Результаты исследований могут быть использованы для направленной разработки технологий самоорганизации наноструктур сурьмы и висмута в импульсной плазме с целью получения наноматериалов. Наноструктуры висмута помогут разработать более действенные лекарственные препараты с гораздо меньшим содержанием висмута в сравнении с массивными соединениями этого металла. Результаты исследования чувствительности нановисмута к *Bifidobacterium*, важны для того, чтобы не нарушить основополагающий принцип медицины: «Не навреди» и разработать щадящую технологию лечения препаратами висмута, например, от *Helicobacter pylori*, который является причиной язвы желудка и раковых опухолей желудка и тонкой кишки.

SUMMARY

of the dissertation of Satiev Mirlanbek Orozalievich "Obtaining nanostructures based on bismuth and antimony in water-organic media" for the degree of Candidate of Chemical Sciences in the specialty 05.16.08 - Nanotechnology. Nanostructured materials.

Keywords: bismuth, antimony, synergetics, nanotubes, nanoparticles, pulsed plasma in proton and aprotion media, sensitivity to microorganisms, thermoelectric nanoalloy.

Object of research: nanostructuring of bismuth and antimony and their alloys in pulsed plasma created in various liquid media.

Subject of research: nanostructures of bismuth and antimony from pulsed plasma.

The purpose and objectives of the study: Synthesis of bismuth and antimony nanostructures using pulsed plasma created in water, monoatomic and polyatomic alcohols, DMFO (dimethylformamide) and DMSO (dimethyl sulfoxide).

Research objectives:

- Nanostructure bismuth, antimony in water, ethyl, isopropyl alcohols, ethylene glycol, glycerin and DMFA – dimethylformamide, DMSO – dimethyl sulfoxide. To disperse Bi-Sb alloys in order to obtain thermoelectric nanoalloys.
- Conduct a physicochemical comparative analysis of the phase composition of the nanostructuring products of bismuth, antimony, bismuth-antimony alloys using X-ray diffraction (X-ray phase analysis), TEM (transmission electron microscopy), SEM (scanning electron microscopy).
- To study the bactericidal activity of nanobismuth from IPJ in relation to Bifidobacterium.

Research methods and equipment: X-ray phase analysis (X-ray) on a Rigaku RINT 2500 diffractometer, scanning electron microscopy (SEM) on a JEOL JSM-6490LA scanning electron microscope, high-resolution transmission electron microscopy TEM (Transmission electron microscope) Using a JEOL-200 FX electron microscope, granulometric analysis was performed using a Beckman Coulter, N4 Plus Submicron Particle Size Analyzer. Nanostructuring of bismuth and antimony was carried out by dispersing these metals in a pulsed plasma created between two electrodes of the corresponding metal immersed in a liquid medium.

Scientific novelty of the results obtained. The phase composition of the nanostructuring products of bismuth, antimony and their alloys depending on the nature of the dispersion medium is analyzed for the first time. Along with metallic, sulfide, oxide nanotubes and nanoparticles based on bismuth and antimony, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ nanoalloys – promising thermoelectric materials - were synthesized, the sensitivity of nanobismuth to Bifidobacterium was studied.

Recommendations for use. The research results can be used for the targeted development of technologies for the self-organization of antimony and bismuth nanostructures in pulsed plasma in order to obtain nanomaterials. Bismuth nanostructures will help to develop more effective drugs with a much lower content of bismuth in comparison with massive compounds of this metal. The results of the study of the sensitivity of nanobismuth to Bifidobacterium are important in order not to violate the fundamental principle of medicine: "Do no harm" and to develop a gentle technology of treatment with bismuth preparations, for example, from *Helicobacter pylori*, which is the cause of stomach ulcers and cancerous tumors of the stomach and small intestine.

