

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Барилюк Данил Валерьевич

Разработка гибридных наноматериалов на основе h-BN и TiO_2 , декорированных наночастицами ZnO , для обеззараживания и очистки воды от антибиотиков

2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: д. ф. -м. н. Штанский Дмитрий Владимирович

Москва – 2025

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Рост населения планеты, а также увеличение объемов производства фармацевтической промышленности в последние годы вызывают обеспокоенность по поводу растущего загрязнения воды. Среди широкого спектра загрязняющих веществ особое внимание уделяется антибиотикам. Некоторые антибиотики не поддаются биологическому разложению, и их остатки могут сохраняться в сточных водах в течение длительного времени. Это несет значительный риск как для здоровья человека, так и для окружающей среды. Помимо этого, сточные воды являются средой обитания патогенных бактерий, которые обладают способностью адаптироваться к различным условиям окружающей среды, и в том числе приобретать устойчивость к антибиотикам, что дополнительно обостряет проблему. Таким образом, очистка воды становится жизненно важной задачей на стыке таких областей, как здравоохранение, охрана окружающей среды и материаловедение.

Существующие способы очистки воды могут быть значительно улучшены путем внедрения наноматериалов. Исследования показывают, что наночастицы обладают большим потенциалом в очистке воды с точки зрения адсорбции и дезинфекции. Однако у использования наночастиц есть недостатки. Во-первых, наночастицы склонны к агрегации, что приводит к значительной потере активности. Во-вторых, сбор использованных наночастиц для повторного применения является проблематичным и часто не позволяет вернуть их в полном объеме, что невыгодно с финансовой точки зрения и потенциально опасно для водных организмов.

Одной из наиболее успешных и перспективных стратегий, позволяющих упростить процесс повторного использования наночастиц и сохранить их активность является разработка гибридных наноматериалов или нанокомпозитов. Обычно нанокомпозит состоит из двух материалов — подложки и равномерно распределенных по ней частиц активной фазы, размеры которых не превышают 100 нм. Перспективным направлением исследований является разработка функциональных подложек, которые не просто иммобилизуют активные наночастицы, но и сами участвуют в процессе очистки воды.

В данной работе были разработаны новые нанокомпозиты ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ для обеззараживания и очистки воды от антибиотиков. В качестве подложек изучены микро- и наночастицы h-BN, обладающие высоким сродством к антибиотикам. Определено влияние дефектов и величины удельной поверхности на адсорбционные характеристики h-BN. Разработан метод получения пористых сорбентов TiO₂ с использованием в качестве шаблонов высококонцентрированных эмульсий Пикеринга, стабилизированных наночастицами TiO₂. Определен механизм стабилизации эмульсий и факторы, влияющие на стабильность и размер капель. Наночастицы ZnO были нанесены на подложки h-BN и TiO₂ для придания им дополнительных антибактериальных свойств. Полученные результаты демонстрируют, что разработанные нанокомпозиты ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ обладают высокими адсорбционными свойствами в отношении двух типов антибиотиков: тетрациклина и линезолида. Тетрациклин был выбран так как он является наиболее часто используемым антибиотиком согласно глобальной тенденции использования противомикробных препаратов в сельском хозяйстве в 2020–2030 гг. Линезолид является сильным антибиотиком, который используется для лечения тяжелых инфекционных заболеваний и, несмотря на его узкую направленность, обнаруживается в сточных водах в больших концентрациях, а его употребление может вызывать лактатацидоз, гипогликемию и острый панкреатит. Нанокомпозиты ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ также обладают выраженным антибактериальным эффектом против распространенных патогенных бактерий: *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecium*, *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*. Кроме этого, нанокомпозит ZnO/TiO₂ обладает высокой фотокаталитической активностью и способен очищать воду от антибиотиков под воздействием ультрафиолетового излучения.

Актуальность диссертационной работы подтверждается выполнением её в соответствии с планами университета по следующим проектам:

1. Проект Российского научного фонда РНФ № 20–19–00120–П по теме «Разработка новых бактерицидных поверхностей на основе изучения основных механизмов подавления возбудителей бактериальной и грибковой инфекции»;
2. Программа стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Целью работы являлась разработка новых нанокompозитов ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ путем иммобилизации наночастиц ZnO на поверхности частиц h-BN и пористого сорбента TiO₂, полученного с использованием эмульсий Пикеринга, для очистки воды от антибиотиков и патогенных бактерий за счет физической адсорбции, фотокатализа и воздействия бактерицидных ионов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Сравнение адсорбционных свойств микро- и наноразмерного h-BN в отношении тетрациклина и линезолида и анализ влияния удельной поверхности и дефектности структуры;
- Разработка технологии получения пористого сорбента TiO₂ с использованием эмульсий Пикеринга, стабилизированных наночастицами TiO₂ в качестве шаблонов;
- Изучение влияния полярности масляной фазы, pH, объемного отношения масла к воде и концентрации наночастиц TiO₂ на стабильность и размер капель эмульсий Пикеринга;
- Оптимизация режимов сушки и спекания эмульсий Пикеринга и изучение их влияния на фазовый состав и микроструктуру пористого сорбента из TiO₂;
- Синтез наночастиц ZnO методом осаждения, их иммобилизация на поверхности сорбентов h-BN и TiO₂ и анализ микроструктуры полученных нанокompозитов ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ методами ПЭМ и РЭМ;
- Изучение адсорбционных свойств полученных нанокompозитов ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ в отношении тетрациклина и линезолида;
- Изучение фотокаталитической активности нанокompозита ZnO/TiO₂;
- Изучение антибактериальных свойств нанокompозитов ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ в отношении штаммов патогенных бактерий *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecium*, *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*;
- Изучение цитотоксичности нанокompозитов ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ в отношении фибробластов человека линии BJ-5ta.

Научная новизна

1. Установлено, что адсорбционная емкость частиц h-BN по отношению к тетрациклину в два раза выше, чем по отношению к линезолиду, что объясняется π - π взаимодействием между тетрациклином и поверхностью h-BN, находящейся в sp^2 -гибридизации.

2. Показано, что в эмульсиях Пикеринга, стабилизированных гидрофильными наночастицами TiO₂, механизм стабилизации основан на образовании водородных связей между поверхностными гидроксильными группами TiO₂ и карбонильными группами молекул триглицеридов. Стабилизация эмульсий невозможна, если в качестве масла используется вещество, не содержащее полярные группы.

3. Построена зависимость размера капель эмульсий Пикеринга от pH исходных гидрозолей TiO₂, заключающаяся в увеличении размера капель эмульсии при увеличении pH гидрозоля от 3 до 6, что связано с падением абсолютной величины поверхностного потенциала наночастиц TiO₂, приводящему к потере агрегативной устойчивости наночастиц TiO₂ и росту агрегатов. Увеличение pH до 7 сопровождается уменьшением

размера капель эмульсии Пикеринга, что связано с частичным редиспергированием наночастиц TiO_2 после перезарядки их поверхности.

4. Установлено, что наноккомпозит ZnO/TiO_2 со 100 % эффективностью фотокаталитически разлагает тетрациклин в водном растворе за 90 минут в течение 4 последовательных циклов под воздействием ультрафиолетового света с длиной волны 365 нм, что объясняется иерархической структурой сорбента TiO_2 , в которой мезопоры играют роль активных центров адсорбции для молекул тетрациклина, а макропоры увеличивают площадь воздействия ультрафиолетового излучения.

Практическая значимость

1. Разработан метод стабилизации эмульсий масло-в-воде с помощью гидрофильных наночастиц TiO_2 . Зарегистрированный метод внедрен в компании ООО «РОС-Химия».

2. Разработан способ получения пористых сорбентов TiO_2 путем сушки и спекания высококонцентрированных эмульсий Пикеринга, стабилизированных наночастицами TiO_2 , зарегистрированный в качестве технологической инструкции ТИ 68–11301236–2024.

3. Разработаны наноккомпозиты ZnO/h-BN , обладающие высокой адсорбционной емкостью в отношении тетрациклина (392.6 мг/г) и линезолида (190 мг/г). На способ получения наноккомпозита ZnO/h-BN в Депозитарии НИТУ МИСИС зарегистрирован секрет производства (ноу-хау), свидетельство №16–457–2022 ОИС от 05 декабря 2022 года.

4. Получены сорбенты ZnO/h-BN и ZnO/TiO_2 , которые обладают высокой антибактериальной активностью и могут использоваться для обеззараживания воды, что подтверждается актами биологических испытаний, проведенных в ФБУН «Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии».

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статистических методов обработки результатов, а также сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: IX Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2022» (Россия, Екатеринбург, 16- 20 мая 2022 г); XXX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (Россия, Москва, 10-21 апреля 2023 г); XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Россия, Сочи, 7-12 октября 2024 г); XI Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2024» (Россия, Екатеринбург, 20–25 мая 2024 г).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния полярности масляной фазы, pH среды и объемного отношения воды и масла на стабильность и размер капель эмульсий Пикеринга, стабилизированных гидрофильными наночастицами TiO_2 .

2. Новый способ получения пористых сорбентов TiO_2 со сквозной иерархической пористостью и контролируемым размером пор с использованием высококонцентрированных эмульсий Пикеринга, полученных путем центрифугирования.

3. Установленные особенности микроструктуры нового пористого наноккомпозита ZnO/TiO_2 , определяющие его высокую адсорбционную емкость в отношении тетрациклина и линезолида, высокую фотокаталитическую и антибактериальную активность, а также

биосовместимость.

Публикации

По материалам диссертации имеется 8 публикаций, в том числе 3 статьи в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus и Web of Science, 4 тезиса докладов в сборниках трудов международных конференций и 1 «Ноу-хау».

Личный вклад

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, получении наночастиц h-BN, TiO₂ и ZnO, получении эмульсий Пикеринга, получении пористых сорбентов TiO₂, получении нанокомпозитов ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂, обработке результатов исследований. Постановка задач, обсуждение научных результатов, выводов и положений, изложенных в работе, проводились совместно с научным руководителем Штанским Д. В.

Благодарности

Автор выражает благодарность следующим людям за существенный вклад в работу:

- Коллективу НИЦ «Неорганические наноматериалы» Университета МИСИС за консультации и помощь на протяжении всего времени работы;
- Коллективу НИЛ «Цифровое материаловедение» Университета МИСИС за помощь в изучении механизма взаимодействия поверхности h-BN с антибиотиками методом теории функционала плотности;
- Слукину Павлу Владимировичу, к.б.н., с.н.с лаборатории антимикробных препаратов отдела молекулярной микробиологии ФБУН ГНЦ ПМБ за помощь в изучении антибактериальных свойств нанокомпозитов;
- Кудан Елизавете Валерьевне, к.х.н., д.б.н., заведующей НОЛ «Тканевая инженерия и регенеративная медицина» Университета МИСИС за помощь в изучении цитотоксичности нанокомпозитов.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из 5 разделов, общих выводов, списка использованных источников и 4 приложений. Диссертация имеет объем 113 страниц, включая 47 рисунков, 4 таблицы, 6 формул, 4 приложения и список использованных источников из 105 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность работы, сформулированы основные задачи, обоснована научная новизна и практическая значимость.

В первом разделе представлен обзор научно-технической литературы.

Первый подраздел литературного обзора посвящен общей информации о проблеме загрязнения воды антибиотиками и их влиянию на водные организмы и бактерии, обитающие в реках и озерах.

Второй подраздел литературного обзора посвящен использованию активированного угля (АУ) в качестве адсорбента для очистки воды от антибиотиков. Проанализированы плюсы и минусы порошкообразного и гранулированного АУ, его адсорбционные свойства по отношению к антибиотикам, а также определена проблема стабильности и регенерации обработанного АУ.

Третий подраздел литературного обзора посвящен гексагональному нитриду бора (h-BN) как одной из наиболее перспективных альтернатив АУ. Рассмотрена стабильность h-BN и методы его регенерации, а также адсорбционные свойства по отношению к антибиотикам. Показано, что в большинстве работ использование наночастиц с большой удельной поверхностью не всегда позволяет добиться большой адсорбционной емкости.

Четвертый раздел литературного обзора посвящен использованию TiO_2 в очистке воды. Показано, что главным преимуществом TiO_2 над АУ является фотокаталитическая активность, позволяющая проводить эффективную регенерацию ультрафиолетовым излучением и разлагать антибиотики. Особое внимание уделено методу получения пористых материалов из TiO_2 с помощью высококонцентрированных эмульсий Пикеринга, позволяющий получать высокопористые материалы со сквозной иерархической структурой пор. Рассмотрены различные механизмы стабилизации эмульсий Пикеринга и методы получения высококонцентрированных эмульсий Пикеринга.

Пятый подраздел литературного обзора посвящен сравнительному анализу наночастиц Ag и ZnO в качестве антибактериальных агентов в нанокompозитах. Обоснован выбор наночастиц ZnO для иммобилизации на поверхности h-BN и TiO_2 .

На основании проведенного анализа литературы были сформулированы научно-технические задачи, которые будут решаться в рамках диссертационной работы.

Во втором разделе приведены основные исходные материалы, технологическое и аналитическое оборудование, а также методики исследований.

Для увеличения удельной поверхности, порошок h-BN марки А подвергался высокoэнергетическому шаровому размолу на мельнице Emax (Retsch, Германия) по следующему режиму: скорость размолу - 700 об/мин; общее время обработки - 5 ч (15 мин размолу с паузой в 5 мин).

Наночастицы ZnO были получены путем реакции дигидрата ацетата цинка с гидроксидом натрия в среде изопропилового спирта при температуре 65°C.

Для получения гидрозоля TiO_2 тетрабутоксититан растворяли в абсолютном изопропиловом спирте и добавляли по каплям в кипящую дистиллированную воду при постоянном перемешивании. Полученный осадок промывали дистиллированной водой и диспергировали в водном растворе азотной кислоты с помощью ультразвукового гомогенизатора SONOPULS HD 2200 (Bandelin, Германия). Полученную суспензию нагревали до 100 °C и оставляли остывать при комнатной температуре до получения опалесцентного гидрозоля. pH гидрозоля регулировали с помощью добавления водного раствора аммиака. Для изучения микроструктуры наночастиц TiO_2 , полученный гидрозоль высушивали при 50 °C в течение 24 ч.

Для получения эмульсий, стабилизированных наночастицами TiO_2 , гидрозоль с желаемым pH, смешивали с триглицеридами каприловой и каприновой кислот (MASESTER® E6000) в необходимом объемном соотношении и подвергали ультразвуковой обработке в течение 1 мин.

Для получения высококонцентрированных эмульсий Пикеринга, полученные эмульсии Пикеринга центрифугировали в течение 10 секунд при 15 000 g с помощью центрифуги Universal 320 (Hettich, Германия).

Для получения пористых сорбентов TiO_2 высококонцентрированные эмульсии высушивали и погружали в этилацетат для удаления масляной фазы. После удаления масляной фазы компакты спекали в трубчатой муфельной печи B180 (Nabertherm, Германия) при необходимой температуре в течение часа в потоке воздуха.

Распределение капель эмульсии по размерам изучали методом оптической микроскопии на микроскопе Olympus BX51 (Zeiss, Германия).

Микроструктура образцов была изучена методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и растровой просвечивающей микроскопии (РПЭМ) на электронном микроскопе Tescan G2 30 UT (FEI, США) и методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе JSM 7600F (JEOL, Япония), снабженным приставкой для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) X-max (Oxford, Великобритания).

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-4 (Буревестник, Россия) с излучением $\text{Co K}\alpha$ с длиной волны 0.1789 нм и на дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония) с излучением $\text{Cu K}\alpha$ с длиной волны 0.1542 нм. Качественный фазовый анализ дифрактограмм осуществляли в программе QualX с помощью базы данных ICDD PDF-2.

Химическое состояние поверхности образцов анализировали методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК) на спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия) и с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре VersaProbe III (Physical Electronics, США).

Анализ изменения массы образцов проводился термогравиметрическим (ТГ) методом на термоанализаторе SDT Q600 (TA Instruments, США).

Определение величины удельной поверхности и распределения пор по размерам производили из данных эксперимента по физической адсорбции газа N_2 на поверхности образцов на приборе TOP-200 (Altamira Instruments, США). Расчет удельной поверхности проводили с помощью метода Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Распределение пор по размерам было рассчитано с помощью метода Баррета-Джойнера-Халенда.

Угол смачивания наночастиц TiO_2 водой или триглицеридами определяли на приборе EasyDrop DSA20 (Krüss, Германия).

Реологические свойства гидрозолей и эмульсий изучали с помощью реометра MCR 302e (Anton Paar, Австрия).

Влияние pH на ζ -потенциал и гидродинамический диаметр наночастиц TiO_2 изучали на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Великобритания). ζ -потенциал рассчитывали по формуле Генри в приближении Смолуховского.

Анализ кинетики адсорбции тетрациклина и линезолида проводили при концентрации антибиотиков 50 мг/л. Аликвоты отбирались через 0.5, 1, 2, 3, 6, 12, 24, 48 и 72 ч после погружения образца в раствор антибиотика. Концентрацию антибиотиков измеряли с помощью спектрофлуорометра CM 2203 (Солар, Беларусь). Скорость адсорбции оценивали с помощью кинетической модели реакции первого порядка.

Для оценки фотокаталитической активности нанокомпозита ZnO/TiO_2 использовали 20 мл раствора тетрациклина (20 мг/л). К раствору тетрациклина добавляли 20 мг нанокомпозита ZnO/TiO_2 и выдерживали 1 час в темноте. После этого смесь переливали в чашку Петри и ставили под УФ лампу (15 Вт, $\lambda = 365$ нм). Смесь облучали в течение 90 минут, медленно перемешивая на магнитной мешалке со скоростью 100 оборотов в минуту. Аликвоты отбирали каждые 10, 20, 30, 50, 70 и 90 минут и анализировали на спектрофотометре DH-mini (Ocean Optics, США).

Для оценки антибактериальной активности в лунку планшета помещали по 5 мг исследуемого сорбента. В каждую лунку с сорбентом добавляли по 0.45 мл физраствора и по 0,05 мл суспензии штамма. Инкубировали в термостате при 37 °C в течение 24 ч. Через

3, 6 и 24 ч из каждой лунки отбирали аликвоту, децимально титровали и высевали на плотную питательную среду для подсчета численности КОЕ.

Цитотоксичность образцов оценивали после предварительного приготовления вытяжек биоматериалов в водных растворах питательных сред (согласно ГОСТ ISO 10993–5–2023) с помощью резазурина.

В третьем разделе представлены результаты сравнительного исследования микро- и наночастиц h-BN, а также изучены их адсорбционные характеристики.

Морфология, фазовый состав, химическое состояние поверхности и величина удельной поверхности образцов микро- и наночастиц h-BN были изучены с помощью РЭМ, РФА, ИК спектроскопии и газовой адсорбции (рис. 1). Образец микрочастиц h-BN

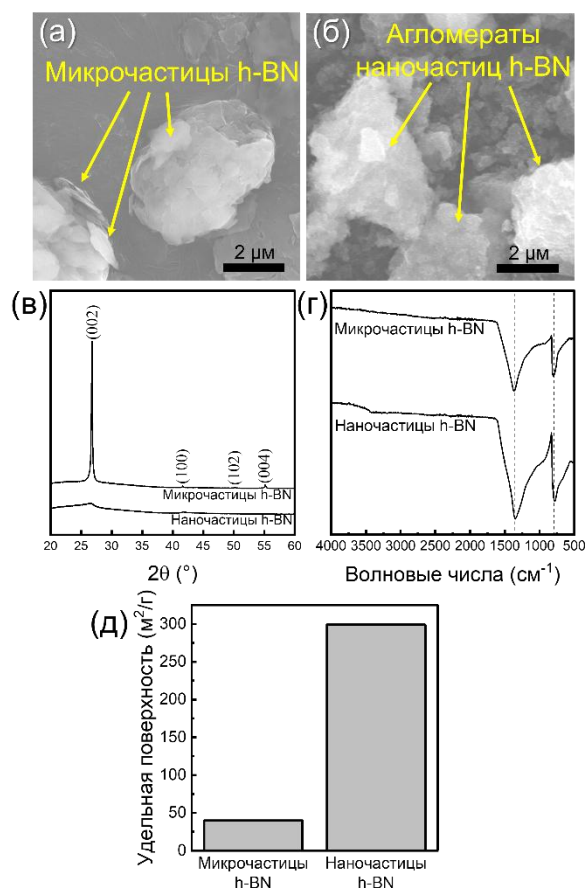


Рисунок 1 – РЭМ изображения образцов микро- (а) и наночастиц (б) h-BN, дифрактограммы (в), ИК спектры (г) и значения удельной поверхности (д) образцов микро- и наночастиц h-BN

представлен агломератами размером $>2 \mu\text{m}$, состоящими из слоистых частиц (рис. 1а). Образец наночастиц h-BN представлен агломератами размером $>2 \mu\text{m}$, состоящими из мелких, плохо различимых частиц (рис. 1б). Хорошо выраженный пик при 26.7° на дифрактограмме микрочастиц h-BN (рис. 1в) соответствует плоскости (002). Средний размер кристаллитов, рассчитанный для образца микрочастиц h-BN, составляет $\sim 42 \text{ nm}$. Дифрактограмма образца наночастиц h-BN существенно отличается: основной пик (002) широкий и едва различимый. Это свидетельствует о резком снижении кристалличности материала и высоком содержании дефектов. На ИК спектрах образцов микро- и наночастиц h-BN (рис. 1г) наблюдаются два основных пика колебаний связей B-N и B-N-B на $812\text{--}794 \text{ cm}^{-1}$ и $1373\text{--}1358 \text{ cm}^{-1}$, соответственно. Это указывает на то, что h-BN сохраняет свою sp^2 -гибридизацию после шарового размола, однако в его структуру вносится заметное количество дефектов, о чем свидетельствует небольшой сдвиг пиков в сторону больших волновых чисел. В результате шарового размола происходит значительное увеличение удельной поверхности от $40 \text{ m}^2/\text{g}$ для микрочастиц h-BN до $299 \text{ m}^2/\text{g}$ для наночастиц h-BN (рис. 1д).

На рисунке 2 приведены результаты ПЭМ анализа. На изображении, полученном для микрочастицы h-BN, межплоскостное расстояние $2.14 \text{ \AA}$ соответствует плоскостям (100) h-BN.

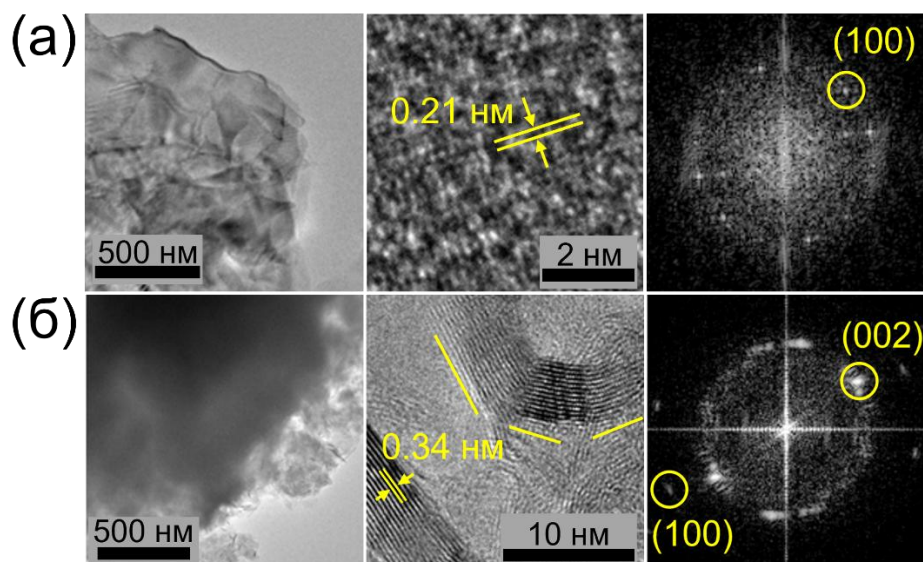


Рисунок 2 – ПЭМ изображения и соответствующие БФП образцов микро- (а) и наночастиц (б) h-BN

На ПЭМ изображении образца наночастиц h-BN виден агломерат наночастиц. Более детальное изучение этой области позволило выявить морфологию наночастиц, образующих агломерат. Наночастицы имеют толщину в единицы нанометров и длину около 40–50 нм. Характерное межплоскостное расстояние 3.36 Å соответствует плоскостям (002) h-BN. Можно сделать вывод, что выбранный режим шарового размола приводит к образованию тонких изогнутых наночастиц h-BN. Различие морфологии в образцах микро- h-BN и наночастиц h-BN объясняет разницу в значениях их удельной поверхности.

Для оценки адсорбционных свойств микро- и наночастиц h-BN было произведено измерение максимальной адсорбционной емкости и расчет константы скорости адсорбции (Таблица 1). Для сравнения приведены адсорбционные свойства коммерчески доступного АУ.

Таблица 1 – Адсорбционные характеристики микро- и наночастиц h-BN и АУ в отношении тетрациклина и линезолида

Материал	Тетрациклин			Линезолид		
	R^2	k , мин ⁻¹	Q_{max} , мг/г	R^2	k , мин ⁻¹	Q_{max} , мг/г
Микрочастицы h-BN	0.9608	0.9×10^{-3}	435.1	0.9965	0.9×10^{-3}	210.9
Наночастицы h-BN	0.9807	0.9×10^{-3}	423.8	0.9977	0.6×10^{-3}	215.6
АУ	0.9621	0.9×10^{-3}	384.7	0.9980	0.8×10^{-3}	182.5

Образцы демонстрируют очень схожие результаты в скорости адсорбции. Адсорбционная емкость всех образцов по отношению к тетрациклину почти в два раза больше, чем по отношению к линезолиду. Это связано с молекулярной структурой антибиотиков: тетрациклин имеет циклическую ароматическую структуру, в которой все кольца с sp^2 -гибридизацией находятся в одной плоскости что способствует механизму $\pi - \pi$ взаимодействия с поверхностью сорбентов, в то время как линезолид имеет различные углы кручения между кольцами. Стоит отметить, что микрочастицы h-BN на 15% превосходят АУ в адсорбционной емкости по отношению к тетрациклину.

Несмотря на то, что удельная поверхность образцов микро- и наночастиц h-BN различна, скорость адсорбции и адсорбционная емкость при переходе от микрочастиц к наночастицам h-BN не увеличиваются. На основе полученных данных, можно предположить, что данный факт связан либо с агрегацией наночастиц, что делает «эффективную» поверхность микро- и наночастиц идентичной, либо с морфологией

наночастиц h-BN, полученных путем высокоэнергетического шарового размола, что делает их менее пригодными к адсорбции антибиотиков посредством π - π взаимодействий.

Таким образом, в качестве подложки для нанокомпозита ZnO/h-BN были выбраны микрочастицы h-BN как наиболее экономически выгодный вариант.

В четвертом разделе проведены исследования микроструктуры и химического состава наночастиц TiO_2 синтезированных методом золь-гель, а также пористых сорбентов, полученных с использованием эмульсий Пикеринга.

На рисунке 3 представлены дифрактограмма, изотерма газовой адсорбции, ТГ кривая, ИК и РФЭС спектры наночастиц TiO_2 .

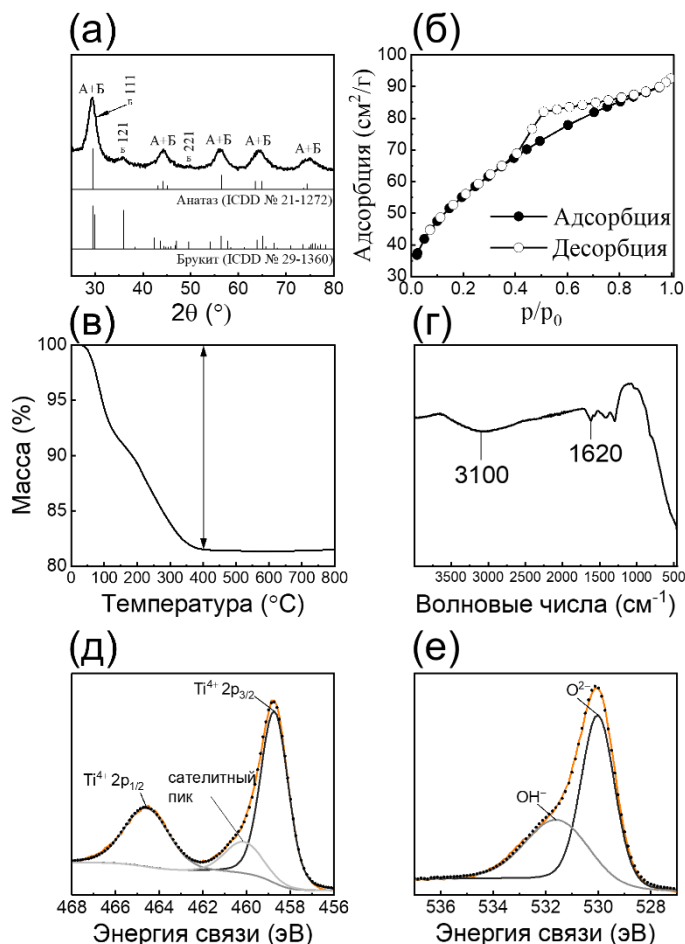


Рисунок 3 – Дифрактограмма (а), изотерма газовой адсорбции (б), ТГ кривая (в), ИК (г) и РФЭС (д, е) спектры наночастиц TiO_2

Фазовый состав наночастиц TiO_2 представляет собой смесь анатаза и брукита (рис. 4а). Размер кристаллитов наночастиц TiO_2 , определенный из уравнения Дебая-Шеррера, составляет около 5 нм. Удельная поверхность наночастиц TiO_2 составляет $189 \text{ м}^2/\text{г}$. При нагревании образца в диапазоне температур до 400°C наблюдается уменьшение массы примерно на 19%, что связано с дегидратацией и удалением поверхностных гидроксильных групп. ИК спектр наночастиц TiO_2 подтверждает наличие гидроксильных групп и адсорбированной воды. На спектрах высокого разрешения РФЭС $\text{Ti}2p$ и $\text{O}1s$ образца TiO_2 (рис. 4д, е) основные вклады в дублете $\text{Ti}2p$ приходятся на пики при $458.6\text{--}458.8 \text{ эВ}$ и $464.4\text{--}464.5 \text{ эВ}$ что характерно для Ti^{4+} в TiO_2 . В спектре $\text{O}1s$ наблюдается уширенный асимметричный пик, что указывает на присутствие кислорода в различных энергетических состояниях. Спектр был аппроксимирован по двум компонентам с энергиями связи 531.0 и 532.4 , которые соответствуют

связям Ti-O и Ti-OH . Таким образом, полученные наночастицы TiO_2 являются гидрофильными и имеют высокую концентрацию гидроксильных групп на поверхности.

Эмульсии Пикеринга типа масло-в-воде, стабилизированные наночастицами TiO_2 были получены путем смешения гидрозолей TiO_2 с триглицеридами. Важно отметить, что при использовании в качестве масла вещества без полярных групп в составе эмульсии не образовывались. Для определения факторов, влияющих на размер капель масла, эмульсии были получены при разных значениях pH и разном отношении масла к воде (М/В).

На рисунке 4 показаны микрофотографии эмульсий, стабилизированных наночастицами TiO_2 , при различных значениях pH, но при фиксированном $\text{М/В} = 1$ и распределение их капель по размерам.

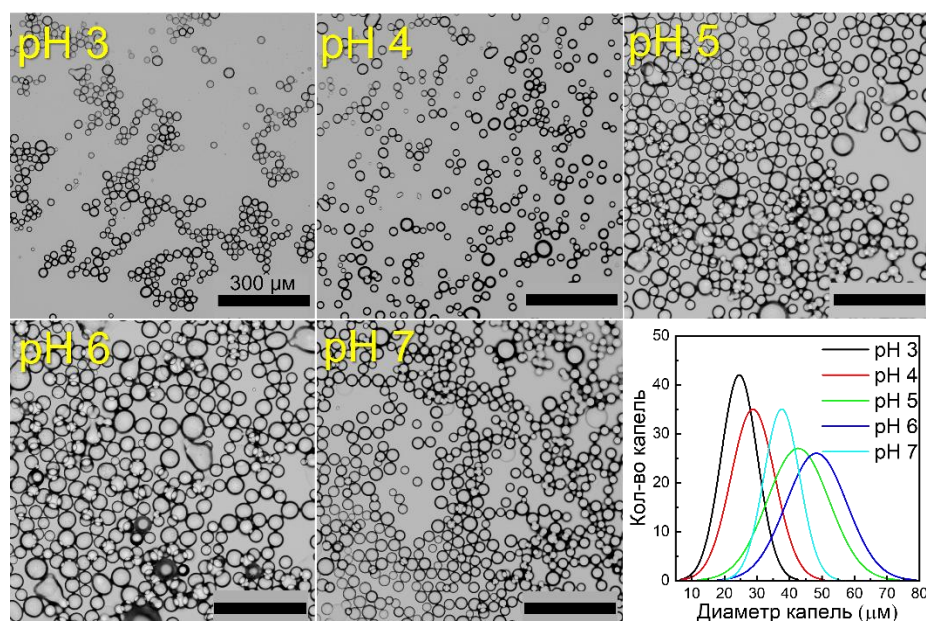


Рисунок 4 – Оптические изображения эмульсий Пикеринга с pH 3, 4, 5, 6, 7 и распределение капель по размерам

Размер капель полученных эмульсий Пикеринга (рис. ба-г) увеличивается с $\sim 22 \mu\text{m}$ при pH 3 до $\sim 50 \mu\text{m}$ при pH 6, а затем уменьшается до $\sim 37 \mu\text{m}$ при pH 7. Кроме того, с увеличением значения pH до 6 распределение капель по размерам становится шире, но снова сужается при pH 7.

Для оценки влияния отношения М/В были приготовлены 4 эмульсии с pH 3 и с разными М/В: 0.5, 0.75, 1, 1.25 (рис. 5).

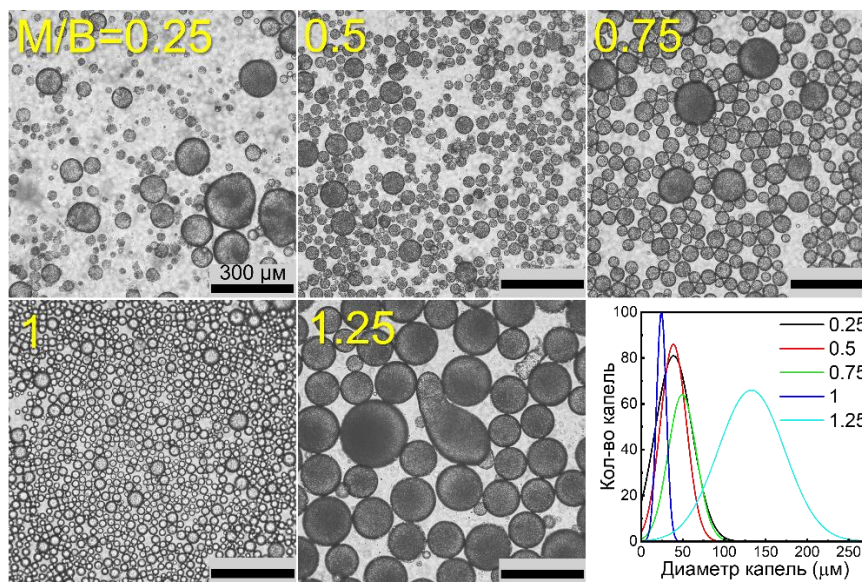


Рисунок 5 – Оптические изображения эмульсий Пикеринга с pH 3 и М/В: 0.5, 0.75, 1, 1.25 и распределение капель по размерам

Как видно, при изменении М/В от 0.5 до 0.75 размер капель увеличивается, но при $M/V = 1$ средний размер капель наименьший ($25 \mu\text{m}$). Дальнейшее увеличение М/В до 1.25 снова приводит к увеличению размера капель ($130 \mu\text{m}$). При соотношении масла к воде = 1.25 наблюдается частичная коалесценция.

Для выявления причин изменения размера капель в эмульсиях Пикеринга с изменением pH, были изучены электрокинетические свойства исходных гидрозолей при различных значениях pH. При pH 3 наночастицы TiO_2 заряжены положительно и имеют ζ -

потенциал +40 мВ. При дальнейшем увеличении pH до 6 значения ζ -потенциала постепенно уменьшаются, а при pH 7 наблюдается резкое падение до -20 мВ. Изменение ζ -потенциала влияет на агрегативную устойчивость наночастиц и, как следствие, на размер агрегатов.

Так как при изменении pH размер агрегатов наночастиц TiO_2 изменяется идентично размеру капель эмульсии Пикеринга, то можно сделать вывод, что размер капель эмульсии можно регулировать с помощью размера агрегатов наночастиц. Другим способом контроля размера капель эмульсии является изменение объемного отношения масла и воды.

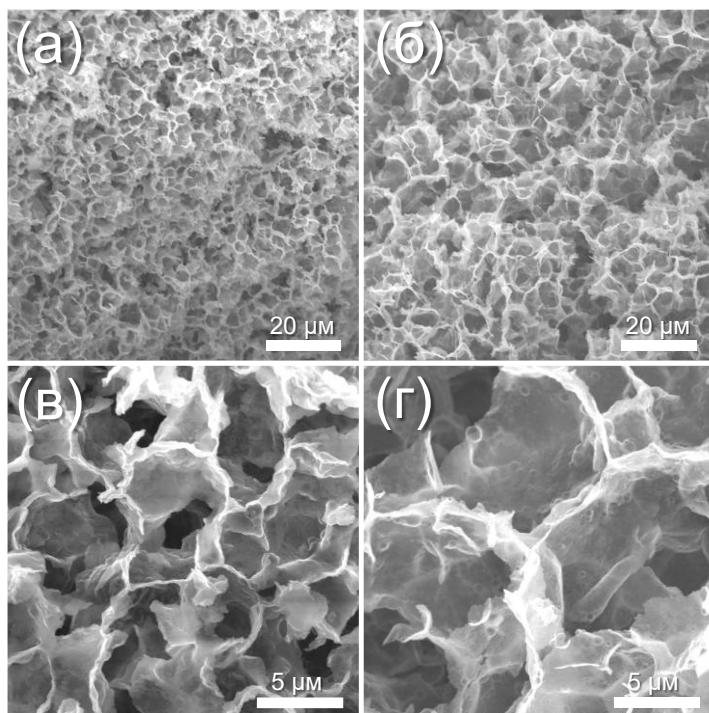


Рисунок 6 – РЭМ изображения пористых сорбентов TiO_2 , полученных из эмульсий Пикеринга с pH = 3, M/V = 1 (а, в) и 1.25 (б, г) и спеченной при температуре 600°C

На рисунке 6 представлены РЭМ изображения микроструктур пористых сорбентов, полученных из эмульсий Пикеринга с pH = 3 и M/V = 1 и 1.25 и спеченных при температуре 600°C.

Как видно из полученных результатов, размер макропор в полученных сорбентах зависит от размера капель исходной эмульсии. Видно, что поры связаны между собой. Особенностью микроструктуры является наличие мезопор, что наряду с наличием макропор позволяет говорить о сквозной многоуровневой пористости материала. Мезопоры в полученных сорбентах являются следствием не до конца прошедшего процесса спекания агрегатов наночастиц. Таким образом, управление пористостью может быть реализовано не только на уровне макропор путем регулирования размера капель эмульсии, но и на

уровне мезопор, путем регулирования режима спекания.

Было изучено влияние температуры спекания на микроструктуру пористых сорбентов (рис. 7). С повышением температуры спекания микроструктура образца начинает претерпевать изменения. При температуре 800 °C структура становится более грубой, а при температуре 1000 °C все макропоры разрушаются (рис. 8а-в). С помощью газовой адсорбции были отслежены изменения мезопористости образцов. С увеличением температуры спекания общий объем мезопор падает, сужается их диапазон размеров и сильно падает их удельная поверхность со 172.9 м²/г при 600 °C до 86.2 м²/г при 1000°C (рис 8г-е).

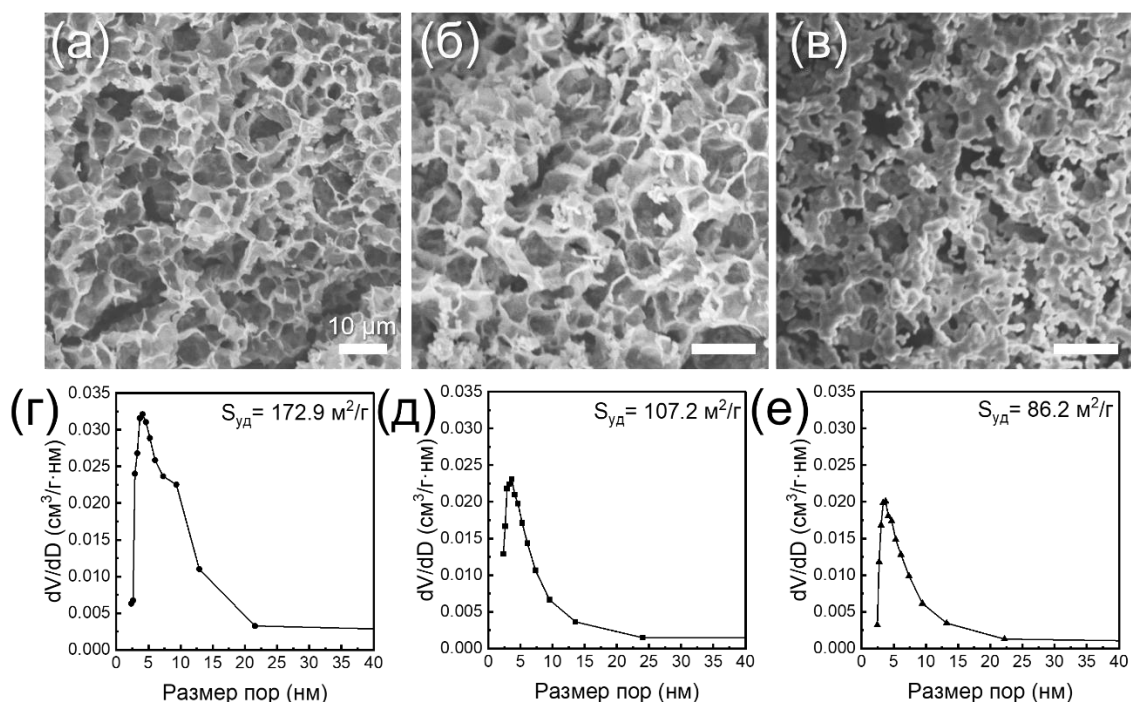


Рисунок 7 –РЭМ изображения (температура спекания: 600°C (а), 800°C (б) и 1000°C (в)) и распределение пор по размерам (температура спекания: 600°C (г), 800°C (д) и 1000°C (е)) для пористых сорбентов TiO_2 (рН = 3, М/В = 1)

Так как сорбент, полученный при температуре спекания 600 °С сохраняет пористую структуру и обладает выраженной мезопористостью, именно он был выбран в качестве подложки для нанокompозита ZnO/TiO_2 .

В пятом разделе описаны получение и результаты исследования структуры нанокompозитов $\text{ZnO}/\text{h-BN}$ и ZnO/TiO_2 и их применение в очистке и обеззараживании воды.

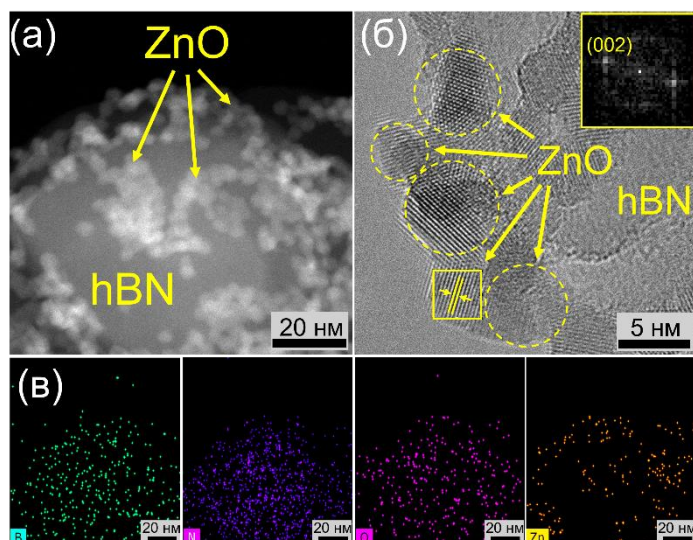


Рисунок 8 – РПЭМ (а) и ПЭМ изображения с БФП (вставка) (б) и карты распределения элементов (в) нанокompозита $\text{ZnO}/\text{h-BN}$

(002) ZnO . Размер наночастиц ZnO составляет 2–5 нм.

Наночастицы ZnO аналогичным методом были высажены на пористый сорбент TiO_2 . На рисунке 9а показано поперечное сечение с распределением наночастиц ZnO по глубине пористого сорбента TiO_2 .

Наночастицы ZnO получены путем взаимодействия $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с NaOH в среде изопропилового спирта. Полученные наночастицы были высажены на поверхность подложек h-BN и TiO_2 путем вымачивания подложек в золе наночастиц ZnO в течение 2 часов.

Характерные РПЭМ и ПЭМ изображения гетероструктур $\text{ZnO}/\text{h-BN}$, а также карты распределения элементов представлены на рисунке 8. По данным ПЭМ и ЭДС, поверхность h-BN покрыта многочисленными наночастицами, содержащими Zn . Характерное межплоскостное расстояние $d = 0.260$ нм (рис. 8б), что хорошо соответствует плоскостям

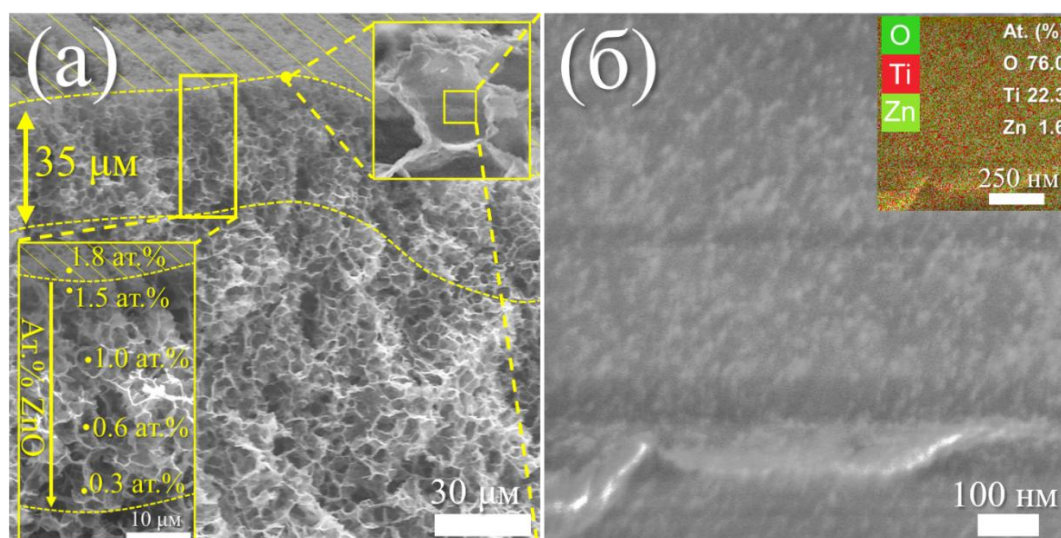


Рисунок 9 –РЭМ изображения микроструктуры нанокомпозита ZnO/TiO₂ с распределением наночастиц ZnO по глубине (а) и внутренней поверхности макропоры (б)

По данным ЭДС видно, что наночастицы ZnO проникают через внешнюю поверхность сорбента на глубину около 35 μm с уменьшением концентрации от 1.8 ат. % на поверхности до 0.3 ат. % в глубине. Концентрация наночастиц в приповерхностных порах составляет порядка 1.5 ат.%. На рисунке 9б показано РЭМ изображение приповерхностной поры и карта распределения элементов (вставка). Как видно из полученных результатов, наночастицы ZnO равномерно распределены по стенкам поры.

Адсорбционные свойства полученных нанокомпозитов были изучены в отношении тетрациклина и линезолида (таблица 2). Из полученных результатов видно, что нанесение наночастиц ZnO на поверхность h-BN увеличивает скорость адсорбции, но снижает адсорбционную емкость.

Таблица 2 – Сравнение адсорбционных свойств h-BN, ZnO/h-BN, TiO₂ и ZnO/TiO₂ в отношении тетрациклина и линезолида

Материал	Тетрациклин			Линезолид		
	R^2	k , мин ⁻¹	Q_{max} , мг/г	R^2	k , мин ⁻¹	Q_{max} , мг/г
h-BN	0.9608	0.9×10^{-3}	435.1	0.9965	0.9×10^{-3}	210.9
ZnO/h-BN	0.9678	1.3×10^{-3}	392.6	0.9962	0.9×10^{-3}	190.1
TiO ₂	0.9937	1.1×10^{-3}	241.8	0.9731	0.7×10^{-3}	163.5
ZnO/TiO ₂	0.9956	1.3×10^{-3}	263.4	0.9777	0.8×10^{-3}	179.6

Снижение адсорбционной емкости может быть связано с экранированием наночастицами ZnO $\pi - \pi$ взаимодействий между молекулами адсорбата и подложкой h-BN. Нанесение наночастиц ZnO на поверхность TiO₂ наоборот увеличивает адсорбционную емкость: в случае TiO₂ $\pi - \pi$ взаимодействия с антибиотиками отсутствуют и наночастицы ZnO становятся дополнительными адсорбционными центрами. Максимальная адсорбционная емкость нанокомпозита ZnO/h-BN в отношении тетрациклина превосходит адсорбционную емкость нанокомпозита ZnO/TiO₂ в 1.5 раза. Однако, необходимо принимать во внимание и способность нанокомпозита ZnO/TiO₂ к фотокатализу.

Чтобы оценить перспективность применения нанокомпозита ZnO/TiO₂ в очистке воды от тетрациклина были проведены фотокаталитические испытания. На рисунке 10 представлены электронные спектры поглощения раствора тетрациклина (20 мг/л) подверженного УФ излучению в присутствии нанокомпозита ZnO/TiO₂ (20 мг) в течение 90 минут.

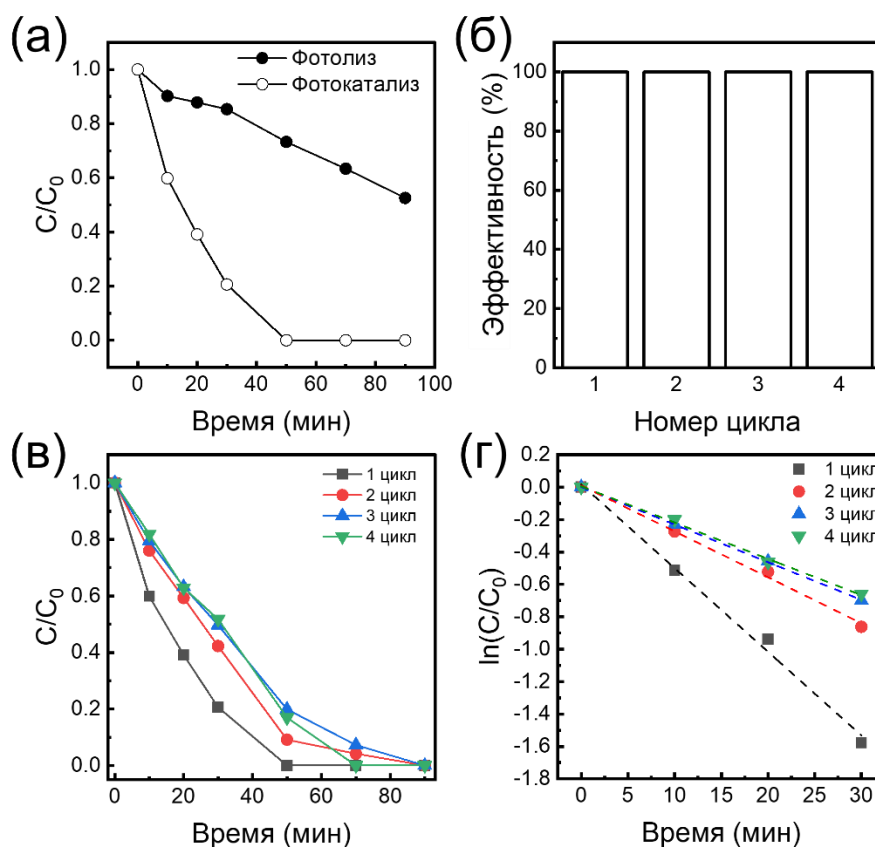


Рисунок 10 – Зависимость степени фотолиза и фотокаталитического разложения тетрациклина в присутствии нанокompозита ZnO/TiO₂ от времени УФ облучения (а), зависимость эффективности фотокатализа от номера цикла (б), сравнение скоростей фотокатализа для 4 циклов (в, г)

Полученные результаты показывают, что в результате фотолиза тетрациклин деградирует незначительно, тогда как в присутствии нанокompозита ZnO/TiO₂ фотодеградация составляет 100 %.

Нанокompозит ZnO/TiO₂ также демонстрирует превосходную фотокаталитическую стабильность, о чем свидетельствует 100 % эффективность разложения тетрациклина в четырех последовательных циклах (рис. 10б). Это можно объяснить эффективностью процесса восстановления фотокатализатора: крупные гранулы TiO₂, покрытые ZnO, могут быть легко удалены из раствора с минимальными потерями материала для повторного использования.

Несмотря на то, что 4 цикла подряд наблюдается 100 % удаление антибиотика, важно отметить, что скорость фотодеградации падает уже на 2-м цикле, но остается постоянной на 3-м и 4-м циклах (рис. 10вг). Падение в скорости фотодеградации объясняется заполнением активных центров катализатора адсорбированными молекулами тетрациклина или другими побочными продуктами фотокаталитического разложения.

Результаты антибактериальных испытаний нанокompозитов ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ представлены на рисунке 11.

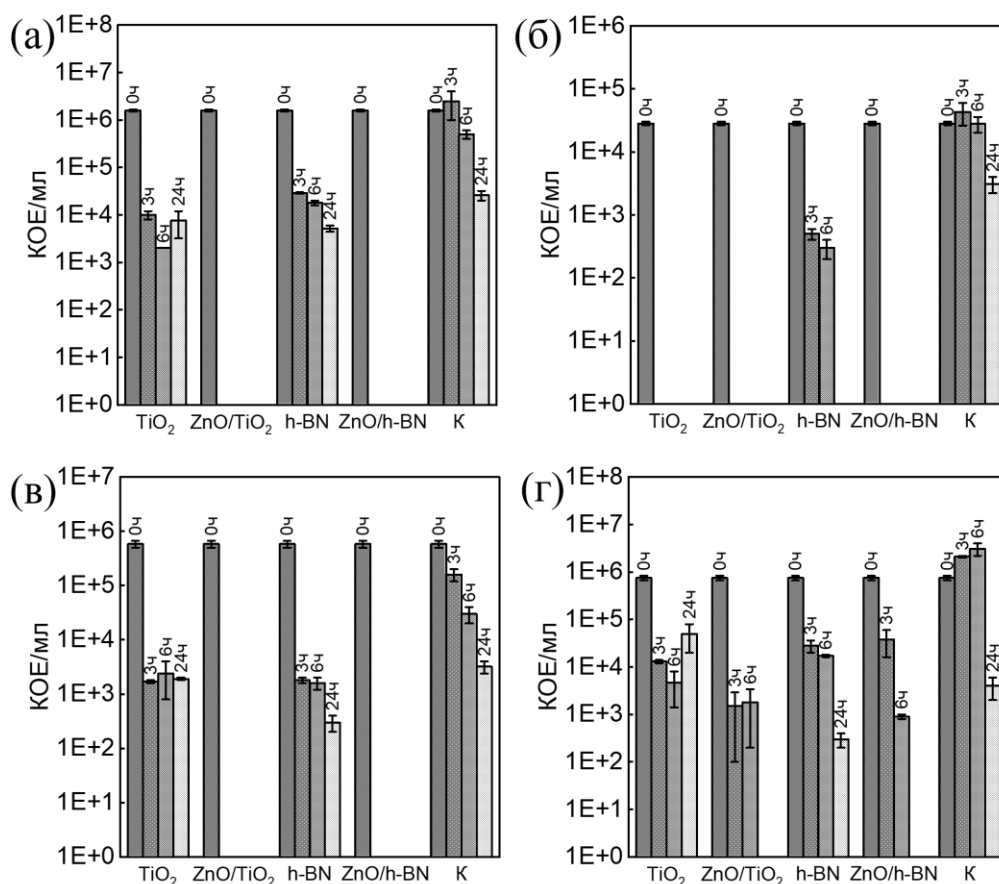


Рисунок 11 – Динамики концентрации штаммов *E. coli* U20 (а), *E. faecium* Ya253 (б), *P. aeruginosa* 2074/23 (в) и *S. aureus* CSA154 (г) под действием сорбентов TiO₂, ZnO/TiO₂, h-BN и ZnO/h-BN, а также в контрольном образце (К)

Результаты антибактериальных испытаний показывают, что нанокompозиты ZnO/h-BN и ZnO/TiO₂ полностью ингибируют рост штаммов *E. coli* U20, *P. aeruginosa* 2074/23 и *E. faecium* Ya253 уже через 3 ч инкубирования, а штамма *S. aureus* CSA154 - через 24 ч инкубирования. Кроме того, штамм *E. faecium* Ya253 ингибировался исключительно пористым сорбентом TiO₂ уже через 3 ч инкубирования, а h-BN через 24 ч.

Для оценки применимости полученных нанокompозитов в реальных системах очистки воды необходимо удостовериться в их безопасности для человека. Для этого были проведены испытания на цитотоксичность в отношении фибробластов человека линии BJ-5ta. Для сравнения так же был исследован образец АУ. На рисунке 12 показана жизнеспособность клеток линии BJ-5ta после инкубации с экстрактами из образцов ZnO/TiO₂, ZnO/h-BN, АУ, TiO₂ и h-BN в течение 72 часов.

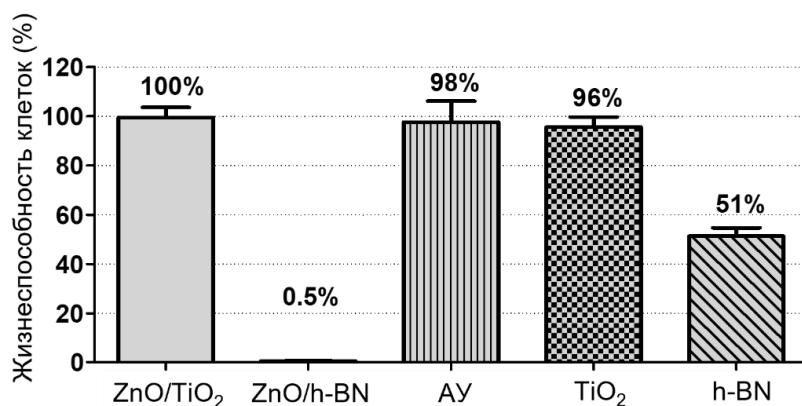


Рисунок 12 – Жизнеспособность клеток линии BJ-5ta после инкубации с экстрактами из образцов в течение 72 часов. Показаны средние значения и их стандартные отклонения

Согласно ГОСТ ISO 10993–5–2023 биоматериал считается нецитотоксичным, если выживаемость клеток составляет не менее 70% по сравнению с контрольной группой. Образцы AU, TiO₂ и ZnO/TiO₂ не проявляют цитотоксичности и влияния на пролиферацию клеток и могут быть рекомендованы для биомедицинского применения. Образец h-BN снижает жизнеспособность клеток до 51% через 72 часа. Таким образом, он не проявляет значительную цитотоксичность, однако влияет на пролиферацию клеток. Образец ZnO/h-BN демонстрирует ярко выраженную цитотоксичность.

Полученные данные об антибактериальной активности и цитотоксичности, свидетельствуют о том, что пористая структура сорбента TiO₂ позволяет наиболее успешно иммобилизовывать наночастицы ZnO на внутренних стенках пор, позволяя им проявлять антибактериальную активность и при этом не допуская их чрезмерного выхода из структуры. С другой стороны, в нанокompозите ZnO/h-BN наночастицы могут свободно десорбироваться с поверхности в свободный объем, что объясняет цитотоксичность.

Таким образом несмотря на то, что адсорбционная емкость нанокompозита ZnO/TiO₂ в отношении тетрациклина меньше, чем у нанокompозита ZnO/h-BN, его превосходные фотокаталитические и антибактериальные свойства, а также биосовместимость делают его перспективной заменой AU для очистки воды от антибиотиков и патогенных бактерий.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что микрочастицы h-BN превосходят наночастицы h-BN в очистке воды от тетрациклина за счет низкой концентрации дефектов на поверхности. Показано, что адсорбционная емкость h-BN по отношению к тетрациклину в два раза больше, чем по отношению к линезолиду. Это объясняется тем, что между тетрациклином и поверхностью h-BN, находящейся в sp^2 -гибридизации, преобладают π - π взаимодействия.

2. Разработаны эмульсии Пикеринга типа масло-в-воде, стабилизированные наночастицами TiO₂, с триглицеридами в качестве масла для использования в качестве шаблонов пористых сорбентов из TiO₂. Установлено, что механизмом стабилизации эмульсий является взаимодействие гидрофильных наночастиц TiO₂ с триглицеридами путем образования водородных связей между поверхностными гидроксильными группами и карбонильными группами молекул триглицеридов. В условиях центрифугирования происходит обратная седиментация капель масла с образованием высококонцентрированных эмульсий Пикеринга. Стабилизация эмульсий невозможна, если в качестве масла используется вещество, не содержащее полярные группы.

3. Установлено, что средний размер капель эмульсий Пикеринга, регулирующий средний размер макропор в сорбенте, может быть изменен в диапазоне от 25 до 50 μ m с помощью изменения pH в диапазоне от 3 до 6 и от 25 до 130 μ m путем изменения объемного

отношения масла к воде в диапазоне от 0.5 до 1.25. Эмульсии с отношением масла к воде = 1 и pH от 3 до 7 остаются стабильными на протяжении как минимум 2 недель.

4. Получен пористый сорбент из TiO_2 путем сушки и спекания высококонцентрированных эмульсий Пикеринга, стабилизированных наночастицами TiO_2 . Показано, что сорбент обладает сквозной макро- и мезопористостью, в которой размер макропор коррелирует с размером капель исходных эмульсий Пикеринга, а размер мезопор регулируется за счет изменения температуры спекания.

5. Новые нанокompозиты ZnO/h-BN и ZnO/TiO_2 были успешно получены путем иммобилизации наночастиц ZnO размером 2–5 нм на поверхности сорбентов h-BN и TiO_2 . Установлено, что полученные нанокompозиты обладают высокой адсорбционной емкостью в отношении тетрациклина и линезолида: 392.6 мг/г по тетрациклину и 190 мг/г по линезолиду для ZnO/h-BN и 263.4 мг/г по тетрациклину и 179.6 мг/г по линезолиду для ZnO/TiO_2 . Кроме этого, показано, что нанокompозит ZnO/TiO_2 обладает высокой фотокаталитической активностью и позволяет полностью очистить воду от тетрациклина посредством фотокаталитического разложения за 90 мин. Эффективность фотокатализа составила 100 % на протяжении 4 циклов.

6. Установлено, что новые нанокompозиты ZnO/h-BN и ZnO/TiO_2 полностью ингибируют рост штаммов *E. coli* U20, *P. aeruginosa* 2074/23 и *E. faecium* Ya253 через 3 ч инкубирования. Рост штамма *S. aureus* CSA154 полностью ингибируется нанокompозитами ZnO/h-BN и ZnO/TiO_2 через 24 ч инкубирования. Установлено, что выживаемость клеток фибробластов человека линии BJ-5ta после контакта с нанокompозитом ZnO/TiO_2 в течение 72 часов составила 100 %, что подтверждает его биосовместимость согласно ГОСТ ISO 10993–5–2023.

Список работ по теме диссертации

1. **D.V. Barilyuk**, E. V. Sukhanova, Z.I. Popov, A.A. Korol, A.S. Konopatsky, D.V. Shtansky. Effect of h-BN Support on Photoluminescence of ZnO Nanoparticles: Experimental and Theoretical Insight, Materials, 2022, 15(24):8759.

2. **D.V. Barilyuk**, A.A. Korol, E.S. Chikanova, E.S. Lomakina, D.V. Shtansky. Highly Hydrophilic TiO_2 Nanoparticles as Stabilizers of Pickering Emulsions with Photosensitive Lipophilic Compounds: Synthesis and Application, Journal of Physical Chemistry B, 2024, 128 (32).

3. A.S. Konopatsky, K.Y. Kotyakova, L.A. Varlamova, **D.V. Barilyuk**, T.O. Teplyakova, L.Y. Antipina, P.B. Sorokin, C. Wang, D.V. Shtansky. Sorbents Utilizing h-BN Micro- and Nanoparticles for Efficient Antibiotic Removal in Wastewater Treatment, Ceramics International, 2024, 50(18).

Список опубликованных тезисов в сборниках трудов научно-технических конференций

1. **Барилюк Д.В.**, Конопацкий А.С., Калинина В.В., Штанский Д.В., «Разработка методики синтеза гетерогенных структур ZnO/h-BN », Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2022: тезисы докладов IX Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения профессора С. П. Распопина. 2022. с. 691-692.

2. **Барилюк Д.В.**, Конопацкий А.С., Штанский Д.В., «Получение и оптические свойства гетероструктур ZnO/h-BN », Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2023».2023.

3. **Барилюк Д.В.**, Штанский Д.В., «Синтез наночастиц TiO_2 методом пептизации в азотной кислоте», Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2024: тезисы докладов X Международной молодежной научной конференции, посвященной 75-летию основания Физико-технологического института. 2024.с.459-460.

4. **Барилюк Д.В.**, Штанский Д.В., «Эмульсии Пикеринга, стабилизированные наночастицами TiO_2 », Сборник тезисов докладов XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 2024. Том 1. с. 335

Результаты интеллектуальной деятельности

«Ноу-хау»: **Барилюк Д. В.**, Конопацкий А. С., Штанский Д. В. Ноу-хау: Способ получения гетерогенных структур на основе слоистого гексагонального нитрида бора и оксида цинка (ZnO/BN) с контролируемыми фотолюминесцентными свойствами. Зарегистрировано в депозитарии НИТУ МИСИС № 16–457–2022 ОИС от 05 декабря 2022 г.