

УТВЕРЖДАЮ:



Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт физики
прочности и материаловедения Сибирского
отделения Российской академии наук,
доктор технических наук

Колубаев Евгений Александрович

« 30 » октября 2025 г.

ОТЗЫВ

Ведущей организации

на диссертационную работу Барилюка Данила Валерьевича
«Разработка гибридных наноматериалов на основе h-BN и TiO₂, декорированных
наночастицами ZnO, для обеззараживания и очистки воды от антибиотиков»,
представленную на соискание учёной степени
кандидата технических наук по специальности 2.6.5 – «Порошковая металлургия
и композиционные материалы»

Актуальность темы диссертации

Представленная диссертационная работа посвящена актуальной проблеме разработки нанокompозитов для очистки воды. В настоящее время все большую озабоченность вызывает проблема загрязнения воды остатками антибиотиков, которое, в том числе, приводит к росту популяций устойчивых к антибиотикам патогенных бактерий. Широко используемый активированный уголь, несмотря на высокие адсорбционные свойства, не обладает достаточной стабильностью и теряет свои свойства в процессе регенерации, что обуславливает актуальность поиска альтернативных материалов. Таким образом, разработка многофункциональных сорбентов для обеззараживания и очистки воды от антибиотиков является актуальной проблемой современного материаловедения.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

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 sp²-гибридизации.
2. Показано, что гидрофильные наночастицы TiO₂ способны стабилизировать эмульсии Пикеринга путем образования водородных связей между поверхностными гидроксильными группами TiO₂ и карбонильными группами молекул триглицеридов.

3. Определено, что изменение размера капель эмульсий Пикеринга при изменении pH от 3 до 6 связано с падением абсолютной величины поверхностного потенциала наночастиц TiO_2 , которое приводит к росту агрегатов наночастиц TiO_2 .

4. Выявлено, что высокая фотокаталитическая активность нанокompозита ZnO/TiO_2 в отношении тетрациклина связана с 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 работы состоит в следующем:

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

2. Разработан способ получения пористых сорбентов TiO_2 с использованием высококонцентрированных эмульсий Пикеринга, стабилизированных наночастицами TiO_2 . Способ зарегистрирован в качестве технологической инструкции ТИ 68–11301236–2024 в ООО «НПО «Металл».

3. Разработаны нанокompозиты ZnO/h-BN , обладающие высокой адсорбционной емкостью в отношении тетрациклина (392.6 мг/г) и линезолида (190 мг/г). На способ получения нанокompозита 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 результатов диссертационной работы подтверждается применением общепризнанных стандартизированных методик измерений, использованием современного оборудования, а также сопоставимостью полученных результатов с результатами других авторов.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 разделов, выводов, списка литературы и 4 приложений. Работа изложена на 113 страницах, содержит 6 формул, 4 таблицы и 47 рисунков. Список литературы состоит из 105 наименований.

Содержание диссертации

Во введении обоснована актуальность и значимость выбранной темы, указаны цель и задачи исследования, отражены научная и практическая значимость полученных результатов. Приводятся положения, выносимые на защиту, апробация результатов и вклад автора.

В первом разделе представлен обзор литературы, посвященный h-BN и TiO_2 как перспективным материалам для очистки воды от антибиотиков. Оценивается

потенциал применения этих материалов в сравнении с существующими аналогами. Особое внимание уделено получению пористых материалов из эмульсий Пикеринга. Анализируются различные механизмы стабилизации эмульсий Пикеринга гидрофильными наночастицами. Приводятся сведения о возможности модификации h-BN и TiO_2 антибактериальными наночастицами ZnO для получения нанокомпозитов ZnO/h-BN и ZnO/ TiO_2 .

Во втором разделе представлены все методические указания по проводимым исследованиям и испытаниям. Описаны методы получения изучаемых материалов. Представлены марки и фирмы производителей используемых материалов и оборудования.

В третьем разделе приведены результаты сравнительного исследования адсорбционных свойств микро- и наноразмерных частиц h-BN. Показано, что при переходе от микрочастиц h-BN к наночастицам h-BN не происходит увеличения адсорбционной емкости, несмотря на значительное увеличение удельной поверхности. Показано, что морфология наночастиц h-BN, полученных путем высокоэнергетического шарового размола, делает их менее склонными к адсорбции антибиотиков посредством π - π взаимодействий.

В четвертом разделе автором представлен новый способ получения пористых сорбентов из TiO_2 со сквозной иерархической пористостью с использованием высококонцентрированных эмульсий Пикеринга. Выявлено, что стабилизация прямых эмульсий Пикеринга гидрофильными наночастицами TiO_2 происходит за счет образования водородных связей между гидроксильными группами на поверхности наночастиц TiO_2 и карбонильными группами молекул триглицеридов, используемых в качестве дисперсной фазы. Показано, что размер капель эмульсий Пикеринга, стабилизированных наночастицами TiO_2 регулируется путем изменения pH исходных гидрозолей и объемного отношения дисперсной фазы к дисперсионной среде. Центрифугирование полученных эмульсий Пикеринга приводит к образованию высококонцентрированных эмульсий Пикеринга. Последующие сушка и спекание приводят к образованию сорбента TiO_2 с иерархической пористой структурой. Показано, что размер макропор регулируется размером капель исходной эмульсии Пикеринга, а размер и объем мезопор регулируется температурой спекания.

В пятом разделе представлены результаты исследований нанокомпозитов ZnO/h-BN и ZnO/ TiO_2 , полученных путем иммобилизации наночастиц ZnO на поверхности сорбентов h-BN и TiO_2 . Показано, что разработанные нанокомпозиты ZnO/h-BN и ZnO/ TiO_2 обладают высокой адсорбционной емкостью по отношению к тетрациклину и линезолиду, а также обладают антибактериальной активностью против штаммов *E. coli* U20, *P. aeruginosa* 2074/23, *E. faecium* Ya253 и *S. aureus* CSA154. Установлено, что нанокомпозит ZnO/ TiO_2 обладает высокой фотокаталитической активностью по отношению к тетрациклину и не оказывает токсического воздействия на фибробласты человека линии BJ-5ta, что объясняется развитой пористой структурой подложки TiO_2 .

Выводы по диссертационной работе содержат теоретические и практические результаты проведенных исследований.

В приложении диссертантом представлены: титульный лист технологической инструкции на процесс получения пористой керамики из диоксида титана с использованием микроэмульсий, акт испытания сорбентов, свидетельство о регистрации НОУ-ХАУ, титульный лист методики стабилизации эмульсий и акт внедрения результатов диссертационного исследования на предприятии ООО «РОС-Химия».

Автореферат диссертации в полной мере отражает основное содержание работы.

Рекомендации по использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации:

Результаты и выводы диссертационной работы Барилюка Д.В. достаточно опубликованы в научной периодической печати, прошли широкую научную апробацию и могут быть рекомендованы для использования в научно-исследовательских организациях и предприятиях химической, медицинской и смежных отраслей промышленности при разработке адсорбентов и фотокатализаторов, в том числе Институте химии твёрдого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск), Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), Федеральном исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (г. Новосибирск), Институте водных и экологических проблем СО РАН (г. Барнаул), а также в его Новосибирском филиале, Институте химии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар), Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва), Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, на предприятиях ПАО «Газпромнефть», ООО «НПП «Полихим», ГК «Химические системы», ООО "РУС-БИО", ООО «ТК Гоф», ООО «ХБК Навтекс» и других.

Высоко оценивая прикладную и фундаментальную значимость работы, тем не менее, по тексту диссертации возникает ряд **вопросов и замечаний**:

1. После высокоэнергетического шарового размола частиц h-BN происходит увеличение их удельной поверхности, что соискатель связывает только с изменением морфологии и размера частиц. Если h-BN рассматривается как адсорбент, то желательно приводить более полное описание текстурных характеристик – тип, размер и объём пор.

2. Результаты адсорбционных исследований антибиотиков на поверхности h-BN свидетельствуют об отсутствии влияния величины удельной поверхности на эффективность адсорбции. Помимо факторов, описанных соискателем, это может быть вызвано разложением антибиотиков в исследуемых растворах со временем. Данные о размерах пор также могли дать понимание о возможности диффузии антибиотиков в поры адсорбентов.

3. Если сорбционная ёмкость ZnO/TiO_2 по отношению к тетрациклину составляет 250 мг/г, то при исследовании фотокаталитической активности

композита (рис. 42 а) не понятен вклад фотокатализа при разложении антибиотика. Следовало бы представить данные о снижении концентрации антибиотика в присутствии нанокompозита ZnO/TiO_2 в тех же условиях, но без УФ облучения.

4. На стр. 89 вывод о том, что бактерии *E. faecium* Ya253 ингибируются исключительно TiO_2 не понятен, так как они также ингибируются в присутствии других исследуемых материалов. Вероятно, данный штамм более чувствителен к внешним факторам, по сравнению с другими выбранными микроорганизмами. А вывод о повреждении бактериальной стенки сомнителен и требует подтверждения.

Заключение

Диссертационная работа «Разработка гибридных наноматериалов на основе h-BN и TiO_2 , декорированных наночастицами ZnO , для обеззараживания и очистки воды от антибиотиков», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук, является завершенной научно-квалификационной работой и **соответствует** требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней в НИТУ МИСИС», а ее автор, Барилюк Данил Валерьевич **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5 «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Отзыв на диссертацию Барилюка Д.В. обсужден и одобрен на совместном расширенном заседании лаборатории нанобиоинженерии и лаборатории физикохимии высокодисперсных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, протокол № 14 от 29 октября 2025 г.

Заведующий лабораторией нанобиоинженерии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, доктор технических наук



Ложкомоев Александр Сергеевич

30.10.2025г.

Адрес: 634055, Томск, Академический проспект, д. 2/4

Телефон: +7 3822 49-18-81

Адрес электронной почты: root@ispms.tomsk.ru