

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И БИОЦИДНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ–ОЛОВО И НИКЕЛЬ–ОЛОВО–ДИОКСИД ТИТАНА

© 2021 г. А. В. Пянко^{1,*}, И. В. Макарова¹, Д. С. Харитонов², И. С. Макеева³,
Д. С. Сергиевич¹, А. А. Черник¹

¹Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006 Беларусь

²Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry of Polish Academy of Sciences,
Niezapominajek, 8, Krakow, 30-239 Poland

³Киевский национальный университет технологий и дизайна,
ул. Немировича-Данченко, 2, Киев, 01011 Украина

*e-mail: hanna.pianka@mail.ru

Поступила в редакцию 12.05.2020 г.

После доработки 01.06.2020 г.

Принята к публикации 08.06.2020 г.

Методами сканирующей электронной микроскопии и элементного анализа изучены морфология и состав покрытий Ni–Sn и Ni–Sn–TiO₂. Изучено электрохимическое поведение полученных покрытий в 3% растворе NaCl. Показано влияние включения диоксида титана в состав покрытия Sn–Ni на механические и антибактериальные свойства. Установлены зависимости влияния времени инкубирования и воздействия ультрафиолетового излучения на концентрацию жизнеспособных клеток на поверхности покрытия Ni–Sn–TiO₂. На образцах покрытий Ni–Sn–TiO₂, осажденных в электролите с содержанием TiO₂ в количестве 2 г/дм³ концентрация жизнеспособных клеток *Staphylococcus aureus* уменьшается с 130 до 90 КОЕ/мл и с 70 до 30 КОЕ/мл без и при воздействии УФ излучения соответственно.

Ключевые слова: сплав никель–олово, диоксид титана, коррозия, биоцидные свойства

DOI: 10.31857/S0044185621010162

ВВЕДЕНИЕ

По данным Всемирной организации здравоохранения [1, 2], ежегодно в мире переносят инфекционные заболевания свыше 1 млрд человек, из которых, из-за вызванных осложнений умирает от 290 до 650 тыс. человек. Скорость распространения инфекционных заболеваний зависит от многих факторов [3–5]. Наиболее значимыми являются эпидемиологическая ситуация в стране, степень контагиозности заболевания и климатические условия. Степень контагиозности в свою очередь зависит от пути передачи заболевания, одним из которых является контактный путь [6, 7]. В данном случае возбудитель передается через кожные покровы при непосредственном соприкосновении или через поверхности общего пользования (поручни, ручки дверей и т.д.) [1–14]. Таким образом разработка нового класса металлических композиционных материалов, обладающих антибактериальными свойствами, является перспективным направлением в области материаловедения.

В качестве металлической основы для антибактериальных покрытий могут использоваться

композиционные материалы на основе Cu [15–18], Ni [19–23], Fe [19, 20]. Сплав никель–олово обладает высокой коррозионной стойкостью и не оказывает раздражающего действия на кожу человека [10–14]. В предыдущей работе [24] описаны механизм формирования сплава никель–олово, структура и морфология формирующегося покрытия. Данный сплав применяется в промышленности в качестве защитно-декоративного покрытия для изделий из меди и стали [25, 26].

В качестве инертной фазы для композиционных покрытий могут использоваться наночастицы TiO₂ [27–29], SiC [30, 31], Ag [32, 33]. Композиционные покрытия с внедрением таких наночастиц проявляют высокую эффективность против резистентных бактерий [13, 34–36] за счет подавления жизнедеятельности возбудителя инфекционной болезни в результате угнетения специфичного для микроорганизмов метаболического процесса [7].

Ввиду уникальных свойств наноразмерный TiO₂ широко используется в качестве фотокатализатора для разложения органических загрязни-

телей и ингибиторов [37], модифицирующих микроорганизмы [38]. Широкое использование TiO_2 основано на его эффективной фотокатализитической активности [39–41] и высокой химической стабильности [42–44]. В работах [42–48] изучена его антибактериальная эффективность под действием УФ-излучения. Следует отметить, что оксид титана, который встречается в природе в различных модификациях (анатаз, рутил, брукит), как правило, не является фотокатализатором. Для придания фотокатализитических свойств TiO_2 должен быть синтезирован в определенных условиях и иметь наноразмерную структуру. В работах [39–41] отмечено, что наибольшей фотокатализитической активностью обладают частицы TiO_2 размером от 10 до 50 нм.

Таким образом, электрохимически сформированный сплав никель–олово обладает рядом преимуществ по сравнению с покрытиями индивидуальными металлами. Введение наноразмерного диоксида титана в структуру сплава позволит придать металлической поверхности ряд уникальных свойств. В связи с этим, целью данной работы являлось исследование механических, трибологических, коррозионных и антибактериальных свойств покрытий никель–олово и никель–олово–диоксид титана.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия никель–олово и никель–олово–диоксид титана электрохимически осаждали из электролитов в соответствии с методикой [24]. В качестве анодов использовали оловянные и никелевые пластины с соотношением площадей 1 : 5. Покрытия осаждали на медные и стальные пластины, предварительно подготовленные согласно ГОСТ 9.305–84.

Наноразмерный диоксид титана синтезировали прямым окислением порошкообразного металлического титана по методике [49]. В результате получали смесь двух полиморфных модификаций диоксида титана — анатаза и рутила, с размером частиц 30–50 нм [50].

Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата Autolab PGSTAT 302N в трехэлектродной ячейке с насыщенным хлоридсеребряным электродом сравнения и платиновым вспомогательным электродом. В качестве коррозионной среды использовали 3% раствор $NaCl$. Поляризационные кривые снимали при скорости развертки потенциала 1 мВ/с через 30 мин после опускания рабочего электрода в раствор хлорида натрия для установления стационарного потенциала. Спектры электрохимического импеданса регистрировали в диапазоне частот от 10 кГц до 0.01 Гц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ. Снятие частотных спектров импеданса

проводили через 30 мин после выдерживания образца в исследуемом растворе. Обработку полученных данных проводили с использованием программного обеспечения Nova 2.1.

Морфологию поверхности полученных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM–5610 LV и методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе Nanosurf FlexAxiom с контроллером C3000 в прерывисто-контактном режиме “tapping mode” с использованием кремниевого кантилевера “n-тип” с радиусом острия иглы в пределах 8 нм (HQ:NSC15, MikroMasch). Элементный состав покрытий определяли методом энергодисперсионного рентгеновского микронализа (EDX) с использованием системы химического микрорентгеноспектрального анализа EDX JED-2201.

Адгезию покрытий $Ni–Sn$ и $Ni–Sn–TiO_2$ к стальной подложке измеряли адгезиметром Defelsko Positest AT, а также испытывали методами нанесения сетки царапин и изгиба.

Микротвердость покрытий толщиной 20 мкм измеряли микротвердомером AFFRI-MVDM8 по ГОСТ 2999–75 при нагрузке на индентор 50 г.

Антибактериальные свойства покрытий изучали по отношению к грамположительным *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, ATCC 6538) и грамотрицательным *Escherichia coli* (*E. coli*, ATCC 8739) бактериям. Перед антибактериальными исследованиями поверхность образцов стерилизовали в этаноле (70%) в течении 2 ч и сушили при комнатной температуре под УФ-облучением.

Тест-бактерии (одну колонию) переносили в пробирку с 2 мл питательного бульона (ПБ) и определяли количество бактерий. Жидкость с бактериями и ПБ разбавляли, чтобы полученный раствор содержал от 5.5×10^5 до 2.5×10^6 КОЕ/мл бактерий. Данный раствор использовали в качестве испытательной жидкости с бактериями. Жидкость объемом 0.1 мл высевали на испытуемый образец, накрывали пленкой, слегка прижимали, чтобы жидкость распределялась по всей поверхности. Облучение образца проводили в течение 1 ч при интенсивности ультрафиолетового излучения ~ 0.01 мВт/см² и температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Затем образцы промывали в стерильных полиэтиленовых упаковках содержащих 10 мл физиологического раствора и Тритон X-100 (концентрация 0.1%) в течение 10 мин. Смытую жидкость немедленно высевали на питательный агар. Отбирали стерильной пипеткой 0.1 мл смытой жидкости и вносили в чашку Петри. Втирали раствор в агаризованную среду, накрывали чашки крышкой и оставляли при комнатной температуре на 5 мин. Засеянные чашки помещали в термостат, где инкубировали их в течении 48 ч при температуре $30 \pm 1^\circ\text{C}$. Далее производили подсчет коли-

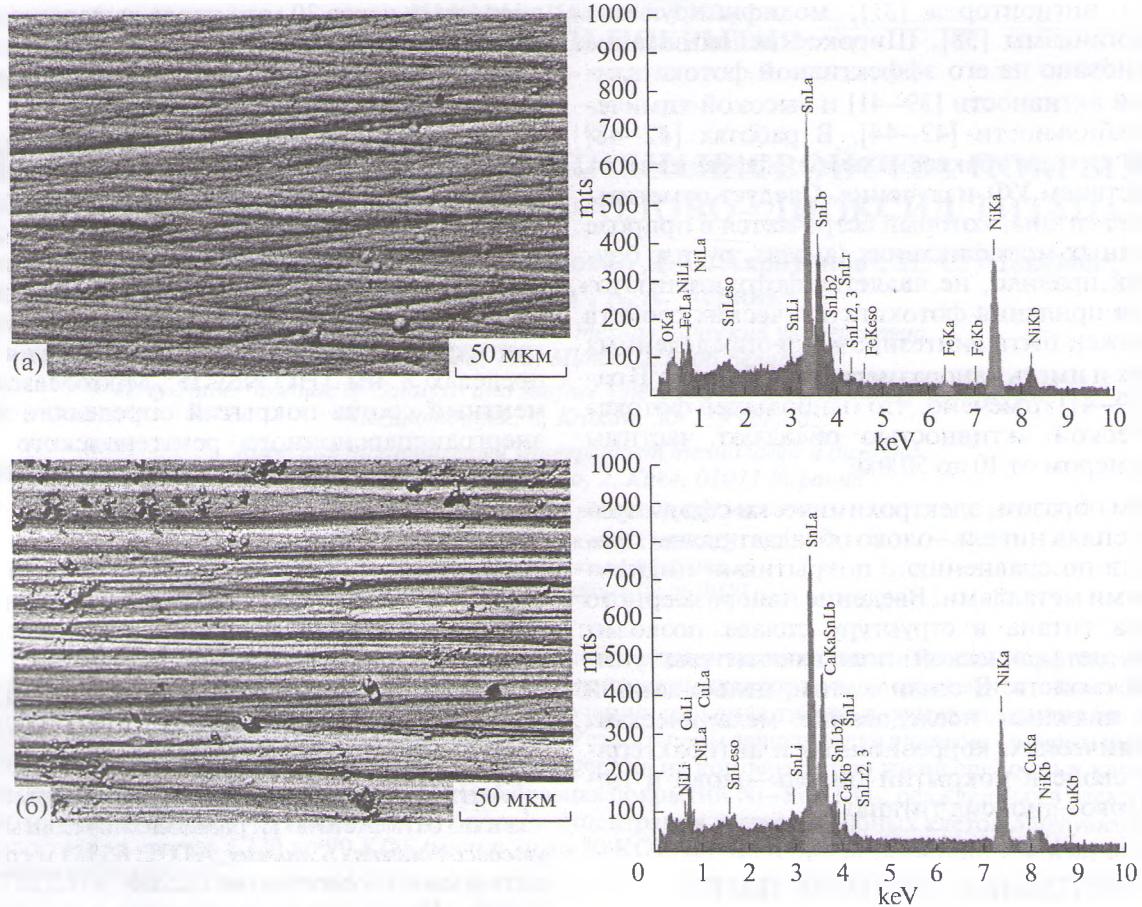


Рис. 1. Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии и элементный анализ покрытия Ni–Sn (а) и Ni–Sn–TiO₂ (б).

чества образовавшихся колоний в чашках и устанавливали концентрацию бактерий в промывной жидкости.

Оценку антибактериальной активности проводили по показателю K_1 и K_2 :

$$K_1 = 100 \times (C_{\text{конт}} - C_{\text{обр}}) / C_{\text{конт}}, \quad (1)$$

$$K_2 = \lg(C_{\text{конт}} / C_{\text{обр}}), \quad (2)$$

где $C_{\text{конт}}$ — концентрация клеток после инкубирования на контрольном образце (КОЕ/мл); $C_{\text{обр}}$ — концентрация клеток после инкубирования на опытном образце (КОЕ/мл).

Оценку антибактериальной активности самих пластинок с нанесенным покрытием также проводили без воздействия УФ-излучения. Для этого стерильные пластинки помещали в пакетики с 20 мл предварительно разведенной до концентрации 10^5 КОЕ/мл культурой тест-бактерий (*S. aureus* и *E. coli*) и инкубировали в течении 4 и 12 ч при температуре 30°C. Затем проводили высея из соответствующих разведений. Посевы инкубировали в течении 24 ч при температуре 30°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сплавы никель–олово (рис. 1а) и никель–олово–диоксид титана (рис. 1б) осаждаются в виде гладких, блестящих, хорошо спаянных с основой покрытий с плотной равномерной структурой. Введение в электролит TiO₂ приводит к незначительному изменению характера покрытия, на поверхности наблюдается образование достаточно крупных сфероидов размером 6–8 мкм. По данным элементного анализа полученные покрытия Ni–Sn содержат 68–73 мас. % олова и 26–31 мас. % никеля. Данные соотношения являются оптимальным, так как в этом случае образуется механическая смесь NiSn₂ и Ni₃Sn₂ [24, 51].

Введение TiO₂ в электролит приводит к изменению структуры поверхности покрытия с укрупнением формирующихся на поверхности кристаллитов. Как следует из данных ACM (рис. 2), увеличение содержания TiO₂ в электролите от 0 до 2 г/дм³ приводит к росту отдельных кристаллитов от 25 до 30 нм.

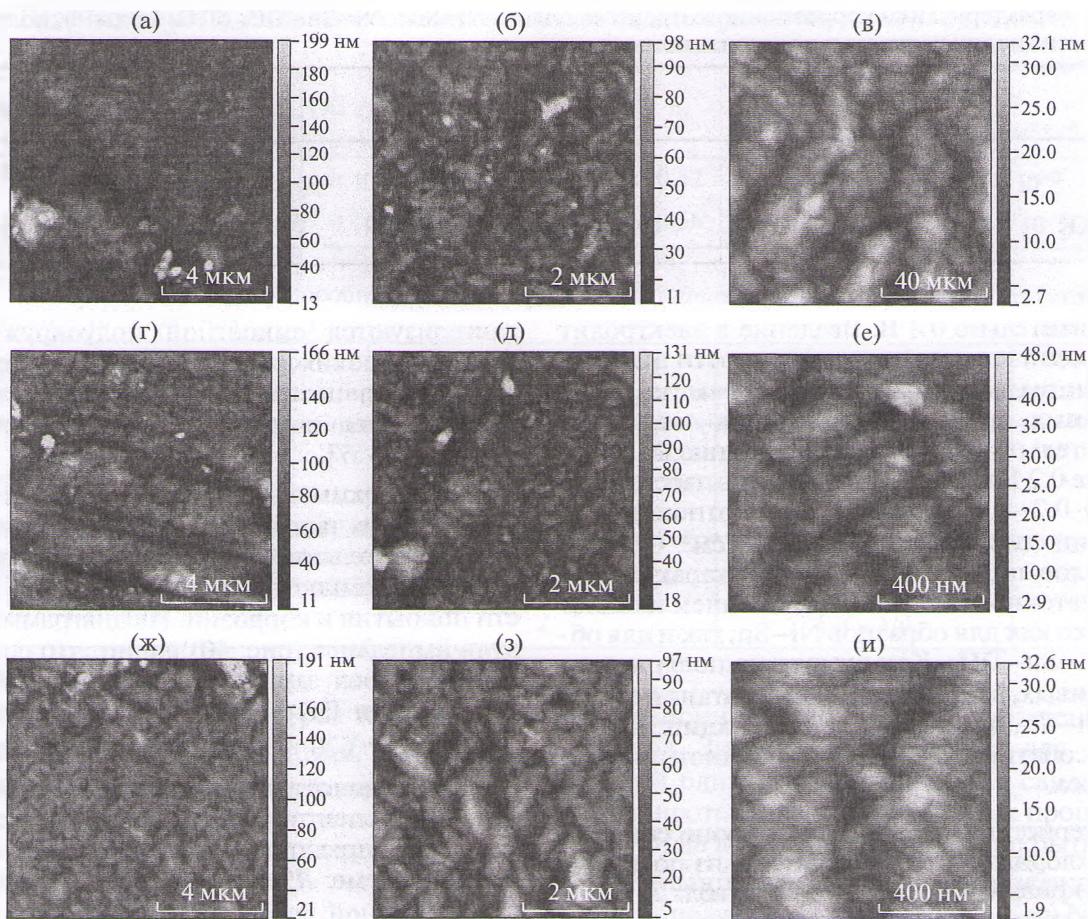


Рис. 2. ACM-изображения покрытий Ni-Sn и Ni-Sn-TiO₂: Концентрация TiO₂, г дм⁻³: (а–в) – 0, (г–е) – 1, (ж–и) – 2.

Адгезия и микротвердость сплава Ni–Sn и Ni–Sn–TiO₂ представлены в табл. 1. Микротвердость покрытия Ni–Sn составила 405 HV, адгезия – 0.51 МПа/см². Введение в электролит TiO₂ в количестве 2 г/дм⁻³ приводит к росту микротвердости и адгезии до 439 HV и 0.65 МПа/см² соответственно.

Поляризационные кривые сплавов, полученные в 3% растворе NaCl представлены на рис. 3. Катодные участки поляризационных кривых практически совпадают, что свидетельствует о незначительном влиянии состава и структуры покрытия на катодный процесс.

На анодных участках поляризационных кривых наблюдается значительное отклонение в электроположительную сторону при введении в электролит TiO₂. Так, начало анодного процесса для образцов без и с TiO₂ наблюдается в диапазоне –50 и –25 мВ соответственно, при этом образцы сплава с TiO₂ обладают более положительным стационарным потенциалом. По мере сдвига потенциала в электроположительную область до значения +50 мВ для сплава никель–олово наблюдается область относительной пассивации в диапазоне потенциалов 50–300 мВ с углом накло-

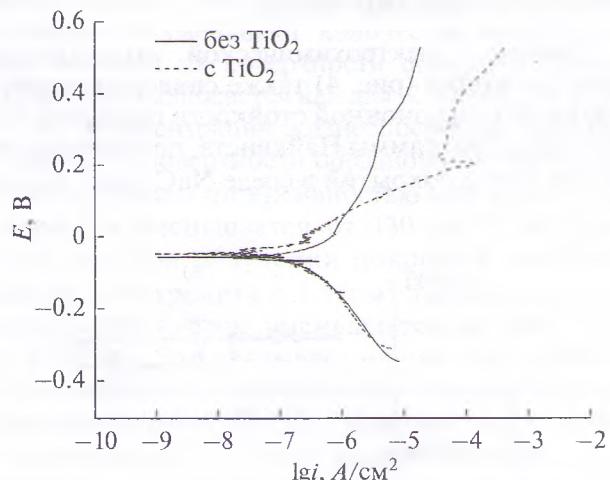


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые сплавов Ni–Sn и Ni–Sn–TiO₂, полученные в 3% растворе NaCl.

Таблица 1. Свойства покрытий Ni–Sn и Ni–Sn–TiO₂

| | Ni–Sn | Ni–Sn–TiO ₂ |
|------------------------------|-------|------------------------|
| Микротвердость, HV | 405 | 439 |
| Адгезия, МПа/см ² | 0.51 | 0.65 |

Таблица 2. Характеристики коррозионного процесса сплава Ni–Sn и Ni–Sn–TiO₂ (TiO₂ 2 г дм⁻³), полученные из анализа потенциодинамических поляризационных кривых

| | b_a , В | a_a , В | $ b_k $, В | a_k , В | $i_{\text{кор}}$, А/см ² |
|------------------------|-----------|-----------|-------------|-----------|--------------------------------------|
| Sn–Ni | 0.0363 | 0.2072 | 0.0345 | –0.3073 | 5.41×10^{-8} |
| Sn–Ni–TiO ₂ | 0.0354 | 0.221 | 0.0278 | –0.2604 | 2.41×10^{-8} |

на приблизительно 0.4 В. Введение в электролит TiO₂ приводит к активации поверхности в диапазоне потенциалов 0–0.2 В. На этом участке поляризационных кривых угол наклона составляет приблизительно 0.06 В. При потенциалах положительнее 0.2 В наблюдается область пассивации шириной 0.2–0.4 В. При этом плотность тока пассивации составляет 3.2×10^{-4} А/см². Область потенциалов положительнее 0.4 В характеризуется достаточно активным протеканием анодного процесса как для образцов Ni–Sn, так и для образцов Ni–Sn–TiO₂. Как следует из поляризационных кривых, введение диоксида титана в состав сплава Ni–Sn приводит к депассивации покрытия и способствует увеличению скорости анодного процесса.

Характеристики коррозионных процессов в 3% растворе хлорида натрия рассчитаны из поляризационных кривых и представлены в табл. 2. Плотность тока коррозии образцов, полученных из электролита с содержанием TiO₂ 2 г/дм³ уменьшается до 2.41×10^{-8} по сравнению с 5.41×10^{-8} А/см² для покрытия без диоксида титана.

Данные электрохимической импедансной спектроскопии (рис. 4) также свидетельствуют о большей коррозионной стойкости покрытий Ni–Sn–TiO₂. Диаграммы Найквиста, полученные для обоих типов покрытий в среде NaCl (рис. 4а), ха-

рактеризуются емкостной полуокружностью в области высоких и средних частот, которая характерна для процессов с лимитирующей стадией переноса заряда на границе раздела электрод–электролит [52–57].

На диаграммах Боде для фазового угла в области средних частот присутствует широкий пик, что свидетельствует об относительно высоких значениях емкостного сопротивления и стойкости покрытия к коррозии. На диаграммах для модуля импеданса (рис. 4б) видно, что сопротивление переноса заряда покрытий, полученных в присутствии TiO₂ (область низких частот) увеличивается от 3.30×10^4 до 8.95×10^4 Ом см².

Для количественного анализа параметров полученных спектров использовалась эквивалентная схема, представленная на рис. 4. В использованной схеме R_s соответствует сопротивлению коррозионной среды, контур R_1 CPE₁ описывает параметры процесса коррозии в дефектах покрытия, а контур R_2 CPE₂ – сопротивление переноса заряда и емкость двойного электрического слоя на границе электрод–электролит. Вместо элемента конденсатора C , в схемах использовался элемент постоянной фазы CPE, учитывающий шероховатость поверхности. Результаты подбора параметров эквивалентных схем спектров импеданса представлены в табл. 3. Для покрытия

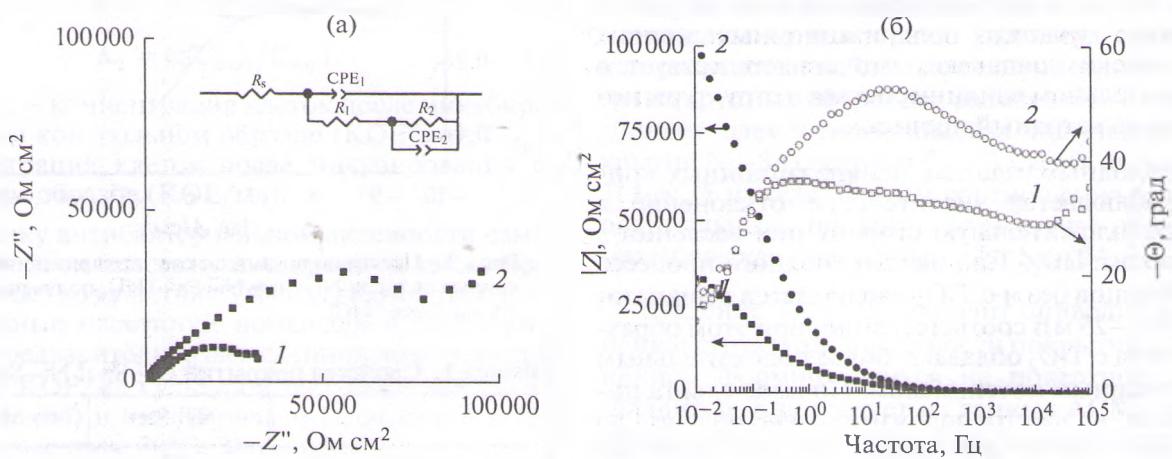


Рис. 4. Диаграммы Найквиста (а) и Боде (б) сплава Ni–Sn (1) и Ni–Sn–TiO₂ (2), полученные в 3% растворе NaCl.

Таблица 3. Параметры эквивалентных схем спектров импеданса для покрытий Ni–Sn и Ni–Sn–TiO₂, полученных в 3% NaCl

| Покрытие | R_s , Ом см^2 | R_1 , Ом см^2 | Y_1 , Ом ⁻¹ $\text{см}^{-2} \text{с}^n$ | n_1 | R_2 , Ом см^2 | Y_2 , Ом ⁻¹ $\text{см}^{-2} \text{с}^n$ | n_2 |
|------------------------|--------------------------|--------------------------|---|-------|--------------------------|---|-------|
| Ni–Sn | 62.87 | 3.30×10^4 | 5.06×10^{-5} | 0.42 | 3.32×10^4 | 2.0×10^{-5} | 1 |
| Ni–Sn–TiO ₂ | 29.78 | 8.95×10^4 | 1.63×10^{-5} | 0.56 | 5.36×10^4 | 9.16×10^{-6} | 1 |

Таблица 4. Концентрация жизнеспособных клеток *Staphylococcus aureus* на поверхности образцов (исходная концентрация: 5.6×10^5 КОЕ/мл)

| Условия опыта | Концентрация TiO ₂ в электролите, г/дм ³ | Концентрация, КОЕ/мл | K_1 , % |
|---|---|-------------------------|-----------|
| Без обработки УФ | 0 | 1.3×10^2 | — |
| | 1 | 1.0×10^2 | 23.08 |
| | 2 | 9.0×10^1 | 30.76 |
| После обработки УФ излучением ($I \sim 0.01$ мВт/см ² , 1 ч) | 0 | 7.0×10^1 | — |
| | 1 | 2.0×10^1 | 71.43 |
| | 2 | 3.0×10^1 | 57.14 |

Ni–Sn–TiO₂ значения параметров R_1 и R_2 были выше, а параметров Y_1 и Y_2 – ниже, чем для покрытия Ni–Sn, что свидетельствует о большей

коррозионной устойчивости полученных композитов. Значения параметра n_1 для обоих покрытий близки к 0.5, что может свидетельствовать о протекании диффузионных процессов, вероятно, на дефектных участках покрытий.

Результаты исследований антибактериальных свойств полученных покрытий Ni–Sn и Ni–Sn–TiO₂ по отношению к бактериям *S. aureus* и *E. coli* представлены на рис. 5. Как следует из представленных данных присутствие в покрытии диоксида титана значительно уменьшает количество бактериальных колоний на поверхности образцов. Данная тенденция наблюдается как для *S. aureus*, так и для *E. coli*. Концентрация жизнеспособных бактерий *S. aureus* на поверхности образцов при облучении УФ-излучением интенсивностью 0.01 мВт/м² в течение 1 ч уменьшается от 130 до 70 КОЕ/мл (табл. 4). При облучении покрытий, полученных из электролита с 1 г/дм³ диоксида титана количество клеток уменьшается от 100 и до 20 КОЕ/мл. Это указывает на наличие антибактериального действия диоксида титана особенно при воздействии УФ. Для образцов, полученных в электролитах с 2 г/дм³ диоксида титана антибактериальный эффект увеличивается в 1.5 раза по сравнению с контрольным образцом.

Такое поведение образцов обусловлено, по всей видимости, фотокаталитической антибактериальной активностью композиционного электрохимического покрытия Ni–Sn–TiO₂ в присутствии УФ-излучения [43–45] за счет повреждения клеточных мембран бактерий из-за поглощения излучения внутриклеточными хромофорами.

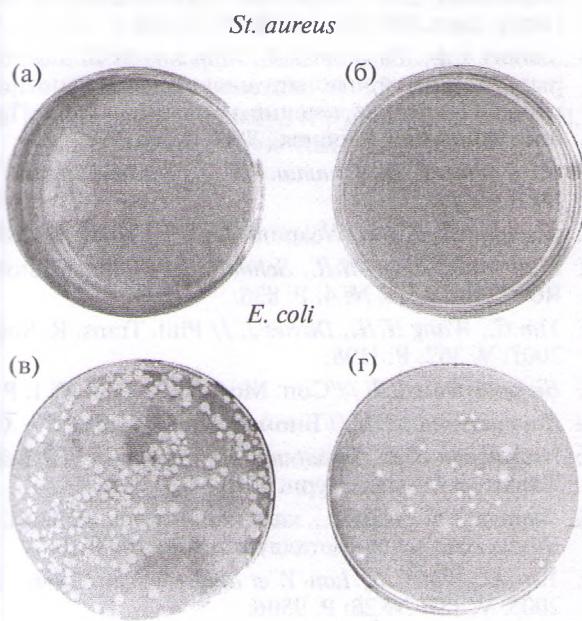


Рис. 5. Микрофотографии образцов колоний тест-бактерий (*St. aureus* и *E. coli*) после облучения УФ-излучением интенсивностью 0.01 мВт/м² течение 4 ч: (а) контрольного образца с покрытием Ni–Sn и тест-бактерией *St. aureus*; (б) образца покрытия Ni–Sn–TiO₂ после бактерицидного анализа тест-бактерией *St. aureus*; (в) контрольного образца с покрытием Ni–Sn и тест-бактерией *E. coli*; (г) образца покрытия Ni–Sn–TiO₂ после бактерицидного анализа тест-бактерией *E. coli*.

Таблица 5. Антибактериальная активность образцов по отношению к тест-бактериям при их инкубации в течение 4 и 12 ч

| Концентрация TiO_2 в электролите, г/дм ³ | <i>S. aureus</i> | | | | <i>E. coli</i> | | | |
|--|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|
| | 12 ч | | 4 ч | | 12 ч | | 4 ч | |
| | KOE/мл | K_2 | KOE/мл | K_2 | KOE/мл | K_2 | KOE/мл | K_2 |
| 0 | 2.9×10^7 | 1.96 | 2.6×10^4 | 1.33 | 2.8×10^7 | 1.51 | 2.4×10^4 | 1.40 |
| 1 | 1.6×10^7 | 2.23 | 2.0×10^4 | 1.44 | 2.1×10^7 | 1.64 | 1.9×10^4 | 1.50 |
| 2 | 9.8×10^6 | 2.44 | 1.0×10^4 | 1.74 | 1.3×10^7 | 1.84 | 2.1×10^4 | 1.29 |
| Контр. образец | 2.7×10^9 | — | 5.6×10^5 | — | 9.2×10^8 | — | 6.1×10^5 | — |

Антибактериальная активность образцов по отношению к тест-бактериям при инкубации в течение 4 и 12 ч увеличивается с ростом содержания диоксида титана в покрытии как для *S. aureus*, так и для *E. coli* (табл. 5).

Показатель антибактериальной активности K_2 увеличивается от 1.4 до 1.5 для *E. coli* и от 1.33 до 1.7 для *S. aureus* при времени инкубирования 4 ч. С увеличением времени инкубирования K_2 также возрастает, достигая значения 1.84 для *E. coli* и 2.44 для *S. aureus* при концентрации диоксида титана в электролите 2 г/дм³.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение наноразмерного диоксида титана в структуру сплава никель–олово позволяет получать покрытия с повышенной твердостью, адгезией и коррозионной стойкостью. Микротвердость и адгезия покрытий Ni–Sn– TiO_2 составили 439 HV и 0.65 МПа/см² соответственно, а плотность тока коррозии уменьшилась до 2.41×10^{-8} А/см². Полученное композиционное покрытие характеризуется высокой биоцидной активностью по отношению к бактериям *S. aureus* и *E. coli*.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (грант “Электрохимические композиционные покрытия с фотокаталитическими свойствами на основе сплавов олова”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кайгородова Т.В., Зимина Е.И., Иванов А.В. // Здравоохранение РФ. 2009. № 1. С. 23.

2. World Health Organization World health statistics 2018: monitoring health for the SDGs, sustainable development goals / Geneva: 2018. P. 64.
3. Beamer Paloma I., Plotkin Kevin R., Gerba Charles P. et al. // J. Occup. Environ. Hyg. 2015. V. 12. № 4. P. 266.
4. Julian T.R.A.O., Canales R.A.O., Leckie J.O. et al. // Risk Anal. 2009. V. 29. P. 617.
5. Nicas M., Best D. // J. Occup. Environ. Hyg. 2008. V. 5. P. 347.
6. Lopez G.U.P.H., Gerba C.P.H., Tamimi A.H. et al. // J. Appl. Environ. Microbiol. 2013. V. 79. P. 307.
7. Бартлетт Дж. Инфекции дыхательных путей / Пер. с англ. М.: Бином, 2000. С. 192.
8. Зайцев А.А., Клочков О.И., Миронов М.Б. и др. Острые респираторные вирусные инфекции: этиология, диагностика, лечение и профилактика / Пособие для врачей. Москва, 2008. С. 37.
9. Биличенко Т.Н., Чучалин А.Г. // Терапевт. арх. Т. 90. № 1. С. 22.
10. Woods J.B. // Biol. Weapons Def. N.J. 2005. P. 285.
11. Fluit A.C., Visser M.R., Schmitz F. // Clin. Microbiol. Rev. 2001. V. 14. № 4. P. 836.
12. Yim G., Wang H.H., Davies J. // Phil. Trans. R. Soc. B. 2007. V. 362. P. 1195.
13. Белобородов В.Б. // Con. Med. 2004. V. 6. № 1. P. 18.
14. Каркищенко Н.Н. // Биомедицина. 2009. № 1. С. 5.
15. Бабушкина И.В., Бородулин В.Б., Коршунов Г.В. и др. // Сарат. науч.-мед. журн. 2010. Т. 6, № 1. С. 11.
16. Зотова Е.С. // Дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01. М.: Моск. гос. вечер. metallurg. ин-т, 2008. 114 с.
17. Yin M., Wu C.K., Lou Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 26. P. 9506.
18. Reisse J., Francois H., Vandercammen J. et al. // Electrochim. Acta. 1994. № 39. P. 37.
19. Ероклинов В.Н., Лукьянова В.О. // Тенд. развития науки и образования. 2017. № 28-2. С. 17.
20. Бабушкина И.В., Бородулин В.Б., Коршунов Г.В. // Клин. лаб. диагностика. 2008. № 9. С. 85.
21. Бабушкина И.В., Бородулин В.Б., Коршунов Г.В. и др. // Сарат. науч.-мед. журн. 2010. Т. 6. № 1. С. 11.
22. Makarova I.V., Kharitonov D.S., Dobryden' I.B. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. P. 1441.

23. Makarova I., Dobryden' I., Kharitonov D. et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2019. V. 380. P. 125063.
24. Пянко А.В., Макарова И.В., Харитонов Д.С. и др. // *Неорг. матер.* 2019. Т. 55. № 6. С. 609.
25. Kuznetsov B.V., Vorobyova T.N., Glibin V.P. // *Met. Fin-
ish.* 2013. V. 111. № 3. P. 38.
26. Шеханов Р.Ф. // *Изв. вузов. Химия и хим. техноло-
гия.* 2017. Т. 60. № 10. С. 75.
27. Wagner V. *Übersichtsstudie Wasserknappheit & Tech-
nologie.* Dusseldorf, 2004. P. 194.
28. Park N.-G., Van de Lagemaat J., Frank A.J. // *J. Phys.
Chem.* 2000. V. 104. № 38. P. 8989.
29. Smestad G., Bignozzi C., Smestad R.A. // *Sol. Energy
Mater. Sol. Cells.* 1994. V. 32. Iss. 3. P. 259.
30. Mills A., Le Hunte S. // *J. Photochem. Photobiol. A
Chem.* 1997. 108. P. 1.
31. Kikuchi Y., Sunada K., Iyoda T. et al. // *J. Photochem.
Photobiol. A Chem.* 1997. V. 106. P. 51.
32. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. et al. // *Chem.
Rev.* 1995. V. 95. P. 69.
33. Matsunaga T., Tomoda R., Nakajima T. et al. // *Appl.
Environ. Microbiol.* 1988. V. 54. P. 1330.
34. Woods J.B. // *Biol. Weapons Def. N.J.* 2005. P. 285.
35. Fluit A.C., Visser M.R., Schmitz E. // *Clin. Microbiol.
Rev.* 2001. V. 14. № 4. P. 836.
36. Ollis D.F., Al-Ekabi H. // *Open J. Inorg. Chem.* 1993.
P. 511.
37. Xu M., Huang N., Xiao Z. et al. // *Supramol. Sci.* 1998.
№ 5. P. 449.
38. Freitas R.A., Jr. // *Int. J. Surg.* 2005. № 3. P. 243.
39. Murashkevich A.N., Alisienok O.A., Zharskiy I.M. et al. // *J.
Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. V. 92. P. 254.
40. Kutuzau M., Shumskaya A., Kaniukov E. // *Nucl. In-
strum. Methods Phys. Res., Sect. B.* 2019. V. 460.
P. 212.
41. Murashkevich A.N., Chechura K.M., Novitskaya M.S. et al. // *Inorg Mater.* 2018. V. 54. P. 1223.
42. Кузьмичева Г.М., Савинкина Е.В., Оболенская Л.Н.
и др. // *Кристаллография.* 2010. Т. 55. № 5. С. 919.
43. Ismagilov Z.R., Tsikoza L.T., Shikina N.V. et al. // *Russ.
Chem. Rev.* 2009. V. 78. P. 873.
44. Герасименко Ю.В., Логачева В.А., Ховив А.М. //
Конденсированные среды и межфазные границы.
2010. Т. 12. № 2. С. 113.
45. Kim B., Kim D., Cho D. et al. // *Chemosphere.* 2003.
V. 52. P. 277.
46. Modesa T., Scheffela B., Metznera Chr. et al. // *Surf.
Coat. Technol.* 2005. V. 200. P. 306.
47. Kleiman A., Mrquez A., Lamas D.G. // *Surf. Coat.
Technol.* 2007. V. 201. P. 86.
48. Nishimoto S., Ohtani B., Kaijiwara H. et al. // *J. Chem.
Soc., Faraday Trans. I.* 1985. V. 81. P. 61.
49. Коваленко И.В., Черненко Л.В., Хайнаков С.А. и др. //
Укр. хим. журн. 2008. Т. 74. № 3–4. С. 52.
50. Коваленко И.В. / Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01.
Киев, 2009. 130 с.
51. Kuznetsov B.V., Vorobyova T.N., Glibin V.P. // *Met. Fin-
ish.* 2013. V. 111. № 3. P. 38.
52. Антихович И.В., Харитонов Д.С., Черник А.А. и др. //
Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. № 4. С. 469.
53. Winiarski J., Niciejewska A., Ryl J. et al. // *Materials.*
2020. V. 13. P. 924.
54. Wysocka I., Kowalska E., Ryl J. et al. // *Nanomaterials.*
2019. V. 9. P. 1129.
55. Miszczyk A., Darowicki K. // *Anti-Corros. Methods
Mater.* 2011. V. 58. № 1. P. 13–21.
56. Rudoy V.M., Ostanin N.I., Ostanina T.N. et al. // *Russ.
J. Non-ferrous Metals.* 2019. V. 60. P. 632–638.
57. Nikitin V.S., Rudoi V.M., Ostanina T.N. et al. // *J. Anal.
Chem.* 2017. V. 72. P. 390–395.