

**Національний університет "Чернігівський колегіум"
імені Т.Г.Шевченка**

Природничо-математичний факультет

Кафедра хімії та фармації

Кваліфікаційна робота

освітній ступінь магістра

на тему

**НАНОЧАСТКИ МЕТАЛІВ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ У
ПРОТИКОРОЗІЙНОМУ ЗАХИСТІ СТАЛІ У КИСЛИХ
СЕРЕДОВИЩАХ**


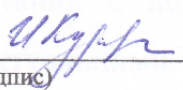

Виконав:

студент 6 курсу 62 групи
спеціальності 102 Хімія
Силенко Юрій Олексійович

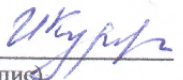
Науковий керівник:

доктор технічних наук, професор
Курмакова Ірина Миколаївна

Роботу подано до розгляду « 5 » зрудня 2024 року.

Студент	<u></u> (підпис)	<u>Силенко Ю.О.</u> (прізвище та ініціали)
Науковий керівник	<u></u> (підпис)	<u>Курмакова І.М.</u> (прізвище та ініціали)
Рецензент	<u></u> (підпис)	<u>Мелник О.Б.</u> (прізвище та ініціали)

Кваліфікаційна робота розглянута на засіданні кафедри хімії та фармації протокол № 7 від « 11 » зрудня 2024 року.
Студент допускається до захисту даної роботи в екзаменаційній комісії.

Завідувач кафедри	<u></u> (підпис)	<u>Курмакова І.М.</u> (прізвище та ініціали)
-------------------	--	---

РЕФЕРАТ

Одним з перспективних напрямків застосування наночастинок та композицій на їх основі є створення інгібіторів корозії для захисту конструкційної сталі. Це питання є недостатньо вивченим, що робить дослідження цього напрямку актуальними.

Мета роботи – дослідити вплив наночастинок металів та композицій на їх основі на корозійно-електрохімічну поведінку конструкційної сталі у кислих хлоридних середовищах.

Об'єктом дослідження була корозійно-електрохімічна поведінка конструкційної сталі за присутності наночастинок металів у кислих хлоридних середовищах.

Предмет дослідження – наночастинок металів як можливі інгібітори кислотної корозії сталі.

При виконанні роботи використані наступні методи дослідження: аналіз інформативних джерел, поляризаційні вимірювання, статистична обробка результатів, комп'ютерні розрахунки та моделювання.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше досліджено корозійно-електрохімічна поведінка конструкційної сталі в кислих хлоридних розчинах за присутності композицій, що склалися з наночастинок цинку та похідних оксазолу.

Результати роботи доповідалися і обговорювалися на міжнародній конференції Biogeosphere and Socium (September 25-27, 2024; Słupsk, Poland).

ЗМІСТ

ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. НАНОРОЗМІРНІ СТРУКТУРИ, ЇХ ОДЕРЖАННЯ ТА ПРАКТИЧНЕ ЗНАЧЕННЯ	8
1.1. Поняття про нанорозмірні структури	8
1.2. Класифікація наночастинок	10
1.3. Методи синтезу наночастинок	11
1.4. Застосування наночастинок для запобігання корозії металів	18
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	22
2.1. Об'єкти дослідження	22
2.2. Методи дослідження	24
РОЗДІЛ 3. Вплив наночастинок та композицій на їх основі на корозійно-електрохімічну поведінку сталі за умов кислотної корозії	26
3.1. Дослідження впливу наночасток на електрохімічну корозію сталі 45	26
3.2. Дослідження впливу композицій наночасток та похідних оксазолу на електрохімічну корозію сталі 45	27
ВИСНОВКИ	39
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	40

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

НЧ – наночастки

ПО – похідні оксазолу

ІЕ – інгібуюча ефективність

ВСТУП

Наноматеріали останнім часом все частіше застосовуються майже в усіх галузях народного господарства. Особливо інтенсивно розвиваються нанотехнології та розробляються і досліджуються наноматеріали в біології, медицині, ветеринарії та фармацевтичній промисловості [1, 2].

Вчені різних країн світу проводять інтенсивні дослідження з нанотехнологій, наноелектроніки, наномедицини, нанобіології, нанотермодинаміки, наноматеріалів, нанопрепаратів, що об'єднуються під загальним терміном «нанонаука». Практичні розробки з нанотехнологій реалізувалися у нанопрепарати, фулерени, ліпосоми, дендримери, наносфери, наностержні, наноплівки, нанотрубки, нанокомпозити, нанокристали, нанодротини, нанопорошки, нанороботи, нанокапсули, нанобіосенсори, нанопристрої, нанобіоматеріали, наноструктурні рідини (колоїди, міцели, гелі, полімери).

Одним з перспективних напрямків застосування наночастинок та композицій на їх основі є створення інгібіторів корозії для захисту конструкційної сталі. Це питання є недостатньо вивченим, що робить дослідження цього напрямку актуальними.

Мета роботи – дослідити вплив наночастинок металів та композицій на їх основі на корозійно-електрохімічну поведінку конструкційної сталі у кислих хлоридних середовищах.

Завдання:

1. З'ясувати особливості наночастинок, розглянути їх класифікацію, методи синтезу та напрямки практичного застосування.
2. Дослідити корозійно-електрохімічну поведінку сталі за присутності наночастинок цинку, титану та Шумерського срібла.
3. Дослідити корозійно-електрохімічну поведінку сталі за присутності композицій на основі наночастинок та похідних оксазолу.

4. З'ясувати можливість застосування наночастинок металів для протикорозійного захисту конструкційної сталі у кислих хлоридних середовищах.

Об'єкт дослідження – корозійно-електрохімічна поведінка конструкційної сталі за присутності наночастинок металів у кислих хлоридних середовищах.

Предмет дослідження – наночастинки металів як можливі інгібітори кислотної корозії сталі.

Методи дослідження: аналіз інформативних джерел, поляризаційні вимірювання, статистична обробка результатів.

Наукова новизна одержаних результатів. Уперше досліджено корозійно-електрохімічна поведінка конструкційної сталі за присутності композицій, що склалися з наночастинок цинку та похідних оксазолу, в кислих хлоридних розчинах.

Апробація результатів дослідження. Результати роботи доповідалися і обговорювалися на міжнародній конференції Biogeosphere and Socium (September 25-27, 2024; Słupsk, Poland).

РОЗДІЛ 1

НАНОРОЗМІРНІ СТРУКТУРИ ЇХ ОДЕРЖАННЯ ТА ПРАКТИЧНЕ ЗНАЧЕННЯ

1.1. Поняття про нанорозмірні структури

За номенклатурою Міжнародної спілки теоретичної та прикладної хімії до наночастинок відносять частинки розміром від 1 до 100 нм різного типу, походження та геометричної форми (рис 1.1.) [3].

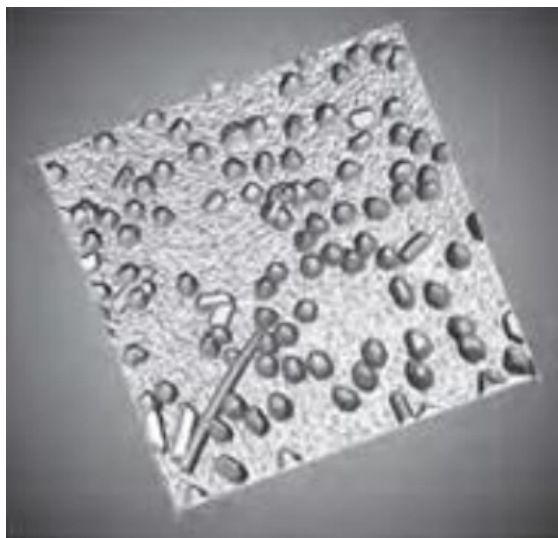


Рис. 1.1. Наночастинки Ag^+ розміром 130 нм на металевій підкладці [1]

Синтезовані фізичним чи хімічним способом наночастинки металів також мають комплекс фізико-хімічних властивостей, які часто радикально відрізняються від тієї самої речовини у формі суцільних фаз або макроскопічних дисперсій.

Унікальні фізико-хімічні властивості наночастинок зумовлені такими чинниками як:

- значна питома поверхня;
- малі розміри та різноманітність форм;
- збільшення хімічного потенціалу речовини;
- висока адсорбційна активність;
- висока здатність до акумуляції.

Висока адсорбційна активність наночастинок, що обумовлена збільшенням їхньої питомої поверхні, призводить до здатності поглинати на одиницю своєї маси у багато разів більше речовин, що адсорбуються, ніж макроскопічні дисперсії. Велика питома поверхня призводить до зростання адсорбційної ємності та можливої адсорбції на наночастинок різноманітних контамінатів з полегшенням їхнього транспорту в клітини. Ультрамалі розміри наночастинок металів зумовлюють підвищення біодоступності, подолання біологічних бар'єрів (гемато-енцефалічного, гістогематичного, плацентарного), можливість зв'язування з нуклеїновими кислотами та білками, вбудовування в мембрани клітин, проникнення в органели зі зміною їхніх функцій [2].

Підвищення хімічного потенціалу речовини спричиняє суттєві зміни розчинності, реакційної та каталітичної здатності наночастинок металів з можливим збільшенням продуванням вільних радикалів й активних форм кисню та подальшим пошкодженням біологічних структур. Висока здатність наночастинок металів до акумуляції пов'язана з тим, що вони гідрофобні чи мають електричний заряд – це призводить до накопичення їх у рослинних і тваринних організмах, а також у мікроорганізмах з передачею по харчових ланцюгах, тим самим збільшуючи надходження до організму людини.

Суттєві відмінності фізико-хімічних властивостей та поведінки наночастинок металів створюють проблеми щодо прогнозування їхньої міграції в довкіллі, зокрема, накопиченні в об'єктах навколишнього середовища (вода, ґрунт, донні відкладення) та подальшого впливу на організм людини і тварин. Отже, особливі фізико-хімічні властивості, такі як, малий розмір, велика площа поверхні, заряд, структура, різноманітність форм відкривають нові перспективи для виготовлення нових матеріалів і застосування їх у різних галузях господарства.

Речовина у нанорозмірній модифікації, суттєво відрізняється за механічним, термодінамічними, магнітними й електричними характеристикам від об'ємних матеріалів. Наприклад, наночастинки золота

володіють каталітичними, феромагнітними, оптичними властивостями. Вони добре поглинають і розсіюють світло, нетоксичні, хімічно стабільні, біосумісні, що робить їх перспективними матеріалами для використання при створенні різноманітних приладів - від засобів діагностики до різних сенсорів, пристроїв волоконної оптики і комп'ютерних наносхем [4, 5].

1.2. Класифікація наночастинок

Існує декілька класифікацій наночастинок за різними ознаками.

Наночастинки поділяють на нанокластери або нанокристали та самі наночастинки. До нанокластерів відносять частинки впорядкованої будови (часто центросиметричні) розміром 1 нм – 5 нм, що містять до 1000 атомів. Власне наночастинки мають розміри 5 нм – 100 нм, та складаються з 10^3 атомів – 10^8 атомів [6].

За хімічним походженням виділяють такі наночастинки: неорганічні – кераміка (CuO), метали (Fe, Mg, Ag, Au), сплави (Cu-Ta, Cu-V, Cu-W); органічні – полімери, біологічні наноструктури (ліпосоми, целосоми), вуглецеві наноматеріали (фулерени, нанотрубки); неорганічно-органічні – метал-органічні (PbS, CdS, ZnS), метал-полімерні структури [6].

Важливою є класифікація за геометричною розмірністю [6], яка заснована на кількості вимірів, в яких об'єкт має макро- чи наноскопічні розміри. За цією ознакою наноматеріали можна поділити на 3 групи.

Перша – *тривимірні об'єкти*; у таких об'єктах всі три виміри (довжина, ширина, висота) мають розміри <100 нм. До цієї групи належать фулерени, квантові точки, колоїдні розчини, мікроемульсії (рис. 1.2-а). Наночастинки, поперечні розміри яких <100 нм, а довжина порівняно велика, належать до групи *двовимірних об'єктів* (нанотрубки, нанопори, нанокапіляри, наприклад рис. 1.2-б). Наноплівки та нанопилюшки мають досить велику площу, проте їх товщина завжди <100 нм, тому вони є *одновимірними об'єктами* [7].

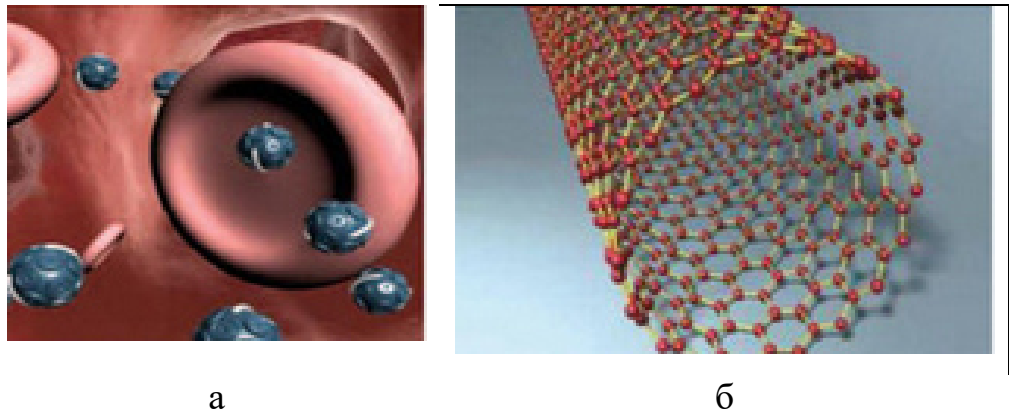


Рис. 1.2. Нанокapsули (а) та нанотрубки (б).

За відмінностями щодо лінійних розмірів наночастинки поділяються на нуль-, одно-, дво- і тривимірні (відповідно, 0D-, 1D-, 2D- і 3D-наночастинки) [8].

До нульмірних наноструктур відносять вільні і стабілізовані кластери, фулерени і ендофулерени, квантові точки. Одновимірними наноструктурами є наностержні, нановолокна (віскери), нанотрубки і нанострічки. Двовимірними наноструктурами є тонкі плівки товщиною до сотень нанометрів, гетероструктури, нанопластины, адсорбційні і само збірні моношари, а також двовимірні масиви об'єктів, розміри яких знаходяться у нанометровому діапазоні. До класу тривимірних наноструктур відносять як самі наночастинки і наночастинки в оболонці, так і нанокомпозити і тривимірні самоорганізовані масиви наноб'єктів.

Таким чином, класифікація наночастинок базується на таких факторах як природа наночастинок, хімічне походження, геометрична розмірність.

1.3. Методи синтезу наночастинок

На сьогодні розроблено багато методів синтезу, які дозволяють отримати наночастинки з заданою формою та розмірами [9]. Усі методи класифікують за двома принципово різними шляхами отримання наночастинок (рис. 1.3.)



Рис. 1.3. Методи синтезу наночастинок [10].

Методи синтезу «зверху-вниз» – це фізичні методи подрібнення, диспергування об’ємної макроформи металів до наноформи з використанням високих температур, тиску і вакууму. Ці методи вимагають складної апаратури, є дорогі і не дають змоги маніпулювати розмірами, геометрією і стійкістю наночастинок металів [10].

Методи «знизу-вгору» – хімічні та фізико-хімічні, засновані на відновленні катіонів металів до нейтральних атомів металів, які самовільно агрегують до нанорозмірних кластерів [11].

Також використовуються методи, які є комбінацією цих двох.

До методів одержання наночастинок, що відносяться до класу «знизу-вгору» («Bottom-up»), належить осадження наночастинок з газової фази, утворення наночастинок в колоїдному розчині, плазмохімічний синтез та термічний розклад.

Газофазний синтез дозволяє отримувати частинки розміром від 2 нм до декількох сотень. Більш дрібні частинки контрольованого розміру отримують з допомогою поділу кластерів за масою у мас-спектрометрі. Для здійснення цього процесу пару металу пропускають через комірку з гелієм під тиском

близько 1000-1500 Па, потім виводять в високовакуумну камеру (приблизно 10^5 Па), де маса кластера встановлюється за часом прольоту певної відстані в мас-спектрометрі [12].

Для одержання наночастинок металів методом термічного розкладу здійснюють хімічні реакції термічного розкладу солей металів, що супроводжується утворенням зародків металічної фази. Подальше формування наночастинок відбувається приєднанням атомів до зародків та/або внаслідок спікання (злипання) окремих зародків. Такими методами можуть бути отримані наночастинок розміром від 1 до 100 нм в залежності від умов термічного відпалу. Наприклад, піролізом формиатів заліза, кобальту, нікелю, міді в вакуумі або інертному газі при температурі 470-530 К одержують дисперсні порошки цих металів із середнім розміром частинок 100-300 нм.

Ще одним прикладом цієї стратегії є одержання нанокристалів оксиду заліза з можливістю контролю розміру частинок і фазового складу на основі піролізу залізовмісних солей жирних кислот у безводних розчинах. В роботі [13] показано одержання близьких до монодисперсних частинок Fe_3O_4 та спосіб регулювання їх розміру в діапазоні від 3 до 50 нм.

За цим методом також можна одержувати нанокластери в твердих тілах в результаті фотохімічних реакцій з участю халькогенідів срібла [13].

Осадження з колоїдних розчинів [14] базується на хімічній реакції між компонентами розчину, яка переривається у певний момент часу, що дозволяє отримати кластери розміром від 1 до 100 нм. Частинок одержані таким методом можуть довго існувати у рідкій фазі (тобто не осаджуватися та не коагулювати) завдяки слабким міжкластерним взаємодіям, зарядовому відштовхуванню та пасивації поверхні. Залежно від взаємодії з рідкою фазою, колоїдні кластери бувають гідрофільними та гідрофобними. У гідрофільних кластерах молекули оточуючого середовища можуть абсорбуватися на поверхні, утворюючи з ними сольватні комплекси. Це приводить до утворення міцної оболонки, яка оточує кластери і частково

зберігається при коагуляції окремих кластерів [14]. У гідрофобних кластерах молекули розчинника адсорбуються на їхній поверхні. Однак поверхню таких кластерів модифікують певні іони з розчину, внаслідок чого вона стає позитивно або негативно зарядженою [14]. Для запобігання коагуляції кластерів їх поверхню пасивують лігандами або поверхнево-активними речовинами. Для отримання наночастинок металів шляхом відновлення з солей використовують мікроемульсії вода–олія, які формують так звані зворотні міцели. У цьому випадку краплини води (розчинника) нанометрових розмірів, які є дисоційованими у олійній (органічній) фазі і стабілізовані поверхнево-активними речовинами, відіграють роль мікрореакторів для синтезу наночастинок.

Отримання дисперсних наночастинок з колоїдних розчинів було одним з перших ефективних методів. Суть методу полягає в проведенні хімічної реакції між компонентами розчину і перериванням в певний момент часу. Одержані при цьому колоїдні наночастинок можуть довго існувати в рідкій фазі, не осідаючи. Їх поверхню можна модифікувати іонами з розчину, при цьому вона отримає додатний або від'ємний заряд. Прикладом одержання колоїдних наночастинок є колоїдні розчини золота, отримані М. Фарадеєм, які зберігаються у Лондонському музеї Королівського інституту Великої Британії. Ці розчини майже 200 років зберігають свою стабільність.

Одними з сучасних напрямків розвитку методів синтезу наночастинок є плазмохімічний синтез – отримання наночастинок за рахунок підвищення охолодження потоку плазми. Цей метод забезпечує високу швидкість утворення та конденсації частинок і характеризується високою продуктивністю. При синтезі використовується низькотемпературна (400-800К) азотна, аміачна, вуглеводнева плазма, яку отримують за допомогою тліючого, дугового або надчастотного розряду у плазмотронах (рис. 1.4). Для цього методу характерні дуже швидке (за $10^{-3} - 10^{-6}$ с) протікання реакції далеко від рівноваги і висока швидкість утворення зародків нової фази за

відносно малої швидкості їх росту. Розмір одержаних частинок залежить від тиску у реакторі і інтенсивності випромінювання лазера [9].

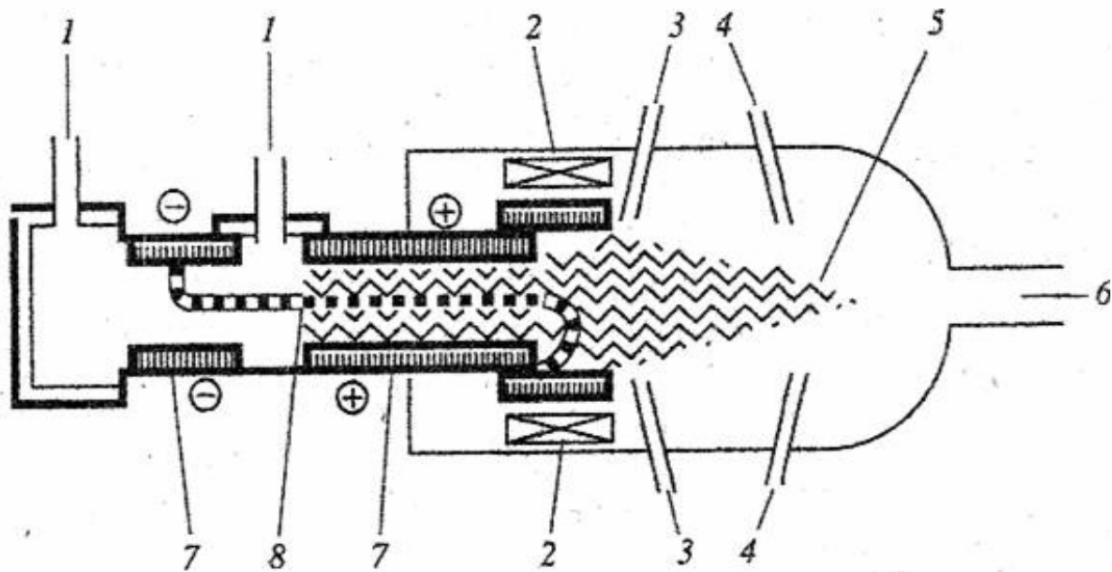


Рис. 1.4. Схема реактора з електродуговим плазмотроном: 1 – патрубкі для входу плазмоутворюючого газу; 2 – котушки електромагнітів; 3 – патрубкі для входу реагентів; 4 – прилад для вводу холодного газу; 5 – струм плазми; 6 – приймач для продуктів синтезу; 7 – електроди; 8 - стовп дуги між електродами.

Приклади успішного застосування плазмохімічного синтезу наночастинок описано зокрема в роботах [15, 16]. Так, авторами [15] описано одержання колоїдних розчинів наночастинок золота сферичної, кубічної та трикутної форми з $0,75 \cdot 10^{-5}$ М водних розчинів тетрахлороаурат(III) водню за допомогою контактної нерівноважної низькотемпературної плазми за відсутності високомолекулярних стабілізаторів. Шляхом співосадження $\text{Co}(\text{OH})_2/2\text{Fe}(\text{OH})_2$ та подальшої обробки контактною низькотемпературною нерівноважною плазмою синтезовано наночастинки кобальт фериту розміром 30-50 нм [16].

Останнім часом для отримання металічних наночастинок за допомогою відновлення із солей використовують мікроемульсії типу “вода-масло”. Він базується на хімічній реакції між компонентами розчину, яка переривається у

певний момент часу завдяки зарядовому відштовхуванню та пасивації поверхні. В цьому випадку краплі води нанометрових розмірів, в масляній фазі і стабілізовані поверхнево-активними речовинами, виконують роль мікрореакторів для синтезу наночастинок.

Система обернених міцел в загальному випадку складається з 2 нерозчинних рідин, води і масла, де водяна фаза у вигляді нанометрових крапель, оточених одношаровою плівкою поверхнево-активних речовин. Окрім чистої води, в обернену міцелу можуть входити розчини різних солей, таких, як ацетат кадмію або сульфід натрію. Важливо, що в залежності від концентрації поверхнево активних речовин, фактору рН та інших факторів міцели, можуть набувати сферичної форми або форми наноциліндра кінцевої довжини. В мікроемульсійній системі обернені міцели постійно зіштовхуються, можуть деформуватися, наслідком чого є обмін їх вмісту.

Метод оберненої міцели є важливим способом синтезу монодисперних кластерів срібла, золота, кобальту, заліза та їх сполук. Нанокластери металів можуть бути отримані при введенні в мікроемульсію, яка має вміст металу, відновника, наприклад, борогідрат натрію, гідразина та ін.

Прикладом застосування цього методу є синтез наночастинок $Fe_{0.2}Ni_{0.8}$ отримані шляхом відновлення їх солей борогідридом натрію в катіонних мікроемульсіях води/цетилтриметиламонію броміду та н-бутанолу/ізооктану вода-в-маслі при 25 °C [17].

До групи методів згори–вниз належать фізичне осадження з парової фази; механічне подрібнення; лазерна абляція; піроліз хімічне осадження з парової фази. Цей підхід має суттєве обмеження – недосконала структура поверхні наночастинок, що істотно впливає на їх фізико-хімічні властивості [18].

Типовий приклад технології згори–вниз, ґрунтується на тривимірній обробці металів за допомогою сфокусованих іонних пучків описано в роботі [19]. Суть методу полягає у тому, що сфокусований іонний пучок модифікує властивості матеріалу (внаслідок порушення хімічних зв'язків та

структури) з просторовим розділенням, яке не перевищує 5 нм і глибиною до ~10 мкм. Після цього модифіковані ділянки мішані виводяться з поверхні, відповідно на ній залишаються наночастинки та/або наноструктури довільної форми та складності.

Найпростішим способом отримання наночастинок металів є утворення в результаті протікання хімічних реакцій. Для одержання наночастинок застосовують реакції відновлення, при яких як відновник використовують алюмо і борогідриди, тетраборати, гіпофосфати та багато інших неорганічних і органічних сполук. Нанорозмірні частинки солей і оксидів металів також отримують у реакціях обміну й гідролізу. Для збільшення часу існування наночастинок, в систему вводять стабілізатори, зазвичай використовують поверхнево активні речовини [20].

Утворення продукту хімічної реакції у вигляді частинок нанорозміру досягається шляхом підбору певних умов протікання реакції (тип реакції, розчин, температура) та використанням лігандів та поверхнево-активних речовин, що специфічно ведуть себе на межі фаз, що виникає, і повністю або частково обмежують подальше зростання твердої фази. Поширеним хімічним методом одержання наночастинок металів є хімічне відновлення [21]. Цей метод може бути використано для отримання наночастинок нульової валентності на основі хімічно відновлюваних водних солей металів, таких як аргентум нітрат, наприклад, для синтезу наночастинок срібла. Щоб відновити сіль металу-попередника, принаймні один відновник використовується для отримання електронів для іонів металу, які відновлюють їх до нульової валентності. Зазвичай використовуваними відновниками є борогідрид, цитрат і аскорбат. Відновлені наночастинки стабілізуються стабілізуючим агентом, наприклад бромід цетилтриметиламонію $[(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br]$, який часто використовується для синтезу наночастинок золота. Стабілізуючі агенти можуть бути самими відновниками, такими як цитрат натрію для виготовлення наночастинок срібла [22].

Сучасним напрямком синтезу речовин, зокрема наночастинок металів є *технології «зеленого синтезу»*. Це екологічно чистий процес виробництва матеріалів, зокрема наночастинок металів, матеріалів метал/оксид металу, який здійснюється з використанням нетоксичних розчинників та реагентів або за участю біологічних систем [23]. Синтез наночастинок може бути здійснено з використанням рослинних екстрактів, за участю бактерій, грибів та дріжджів. Перевагами біосинтезу є висока енергоефективність, низька вартість виробництва [24].

Ахмед зі співавт. [25] запропонував перелік рослинних екстрактів, які можуть бути використані для приготування препаратів, що містять наночастинок срібла. Наприклад з використанням екстракту *Alternanthera dentate* було отримано наночастинок срібла діаметром менше 100 нм. Процес перетворення іонів срібла в наночастинок срібла займає 10 хв [26].

В роботі [27] описано синтез наночастинок срібла (AgNPs) за допомогою екстракту гриба рейши (*Ganoderma lucidum*). Було отримано сферичні частинки діаметром 15-22 нм та вивчено їх антиоксидантну активність до 1-дифеніл-2-пікрилгідразилу (DPPH). Найвищий відсоток очищення DPPH (76,45%) був зафіксований при 250 мг/л. Отримані наночастинок AgNPs виявляли сильну антибактеріальну дію проти грам-позитивних (*S. aureus*, *E. hirae*, *B. cereus*) та грам-негативних (*E. coli*, *P. aeruginosa*, *L. pneumophila* subsp. *Pneumophila*) бактерій, високу протигрибкову дію проти грибка *C. albicans*.

Таким чином, завдяки наявності широкого спектру методів синтезу наночастинок стає можливим їх застосування у різних галузях науки і техніки, зокрема для вирішення питань протикорозійного захисту металів.

3.1. Застосування наночастинок для запобігання корозії металів

Однією з галузей застосування препаратів, що містять наночастинок металів та їх оксидів є запобігання корозійного руйнування металів у різних

середовищах [28]. Висока ефективність протикорозійної дії таких інгібіторів зумовлена, переважно здатністю наночасток заповнювати дефекти на поверхні матеріалів, розміщуючись в щілинах і тріщинах, тим самим захищаючи метал від агресивних агентів [28-31].

Останнім часом з'явилася низька робіт, де описано ефективність препаратів, на основі наночастинок металів або їх оксидів як ефективних інгібіторів кислотної [28, 31-35] та мікробної корозії [29-31, 36-41]. Такі інгібітори мають ряд переваг: вони є екологічно безпечними, малотоксичними, забезпечують високу ефективність при низькій концентрації препарату. Для ефективної протидії мікробній корозії важливим є наявність у інгібітору біоцидних властивостей по відношенню до корозійно-небезпечних мікроорганізмів [42]. Встановлення протимікробних властивостей у препаратів на основі наночастинок металів робить їх перспективними у інгібіторному захисті від біокорозії [36].

Авторами [37, 38] встановлено антимікробна дія щодо сульфатвідновлювальних бактерій для наночастинок CuO та Ag. Показано, що наночастинок срібла, стабілізовані альгінатом натрію, сприяють формуванню менш потужної біоплівки за умов мікробної корозії сталі, ініційованої сульфатвідновлювальними бактеріями роду *Desulfomicrobium*. В той же час бактерії роду *Desulfovibrio* виявилися резистентними до наночастинок срібла [37]. Наночастинок CuO, одержані шляхом біосинтезу за участю *Shewanellaindica* здатні інгібувати мікробну корозію, індуковану *Desulfovibrio marinisedimins* [38].

В роботі [40] показано антимікробну дію наночастинок ZnO, CuO та Fe₂O₃ на грам-негативні бактерії *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa* та грам-позитивні бактерії *Staphylococcus aureus* and *Bacillus subtilis*. Наночастинок ZnO одержані мікосинтезом з використанням водного екстракту *Agarius bisporus* мають антикорозійні властивості щодо міді [40]. Застосування такого інгібітора значно зменшує потужність біоплівки на мідній поверхні, яка сформована головним чином, високо агресивними

бактеріями *Bacillus thuringiensis* EN2, *Terribacillus aidingensis* EN3 и *Bacillus oleronius* EN.

Встановлено, що препарати на основі наночастинок виявили більшу антимікробну дію на грам-позитивні, ніж на грам-негативні мікроорганізми. Також з'ясовано, що в ряду ZnO - CuO - Fe₂O₃ антибактеріальна активність знижується.

Особлива увага дослідників приділяється наночасточкам ZnO, оскільки йони цинку можуть брати участь у процесах лігандоутворення з органічними молекулами [42]. При цьому цинк як комплексоутворювач має переваги порівняно з залізом, сріблом, міддю, оскільки характеризується відносною біобезпекою та відсутністю окисних властивостей.

В [39] досліджено наночастинки ZnO, які показали ефективність у складі композицій для інгібування кислотної корозії сталі. Так, композиція, що містить 3-((3-acetylphenyl)imino)indolin-2-one та наночастинки ZnO в 1M хлоридній кислоті забезпечує ефективність інгібування корозії до 92%.

Ефективність наночастинок Ag, одержаних методом зеленого синтезу з використанням екстракту листа *Nicotiana tabacum* та розчинів аргентум нітрату, показано авторами [33]. Ступінь захисту вуглецевої сталі від корозії в 1N хлоридній кислоті становив до 98% при концентрації препарату 200 ppm, що підтверджено масометричним, електрохімічним методами та методом адсорбційної спектроскопії.

Дослідження інгібувальної здатності наночастинок Ag у кислому хлоридному середовищі (1,0 M HCl) показали найкращу ефективність при корозії нержавіючої та мало вуглецевої сталі (ІЕ > 99%) порівняно з корозією та алюмінію (ІЕ > 96%) при концентрації інгібітору 20 мг/л [34]. Також концентрація інгібітору на основі наночастинок золота забезпечує ефективність інгібування 88 %, 98 % і 96 % для алюмінію, маловуглецевої та нержавіючої сталі відповідно [35], що підтверджено масометричним та електрохімічним методами. За даними потенціодинамічної поляризації показано, що присутність у середовищі наночастинок золота змінює механізм

анодного розчинення шляхом утворення адсорбційного шару на поверхні металу.

Таким чином, препарати на основі наночастинок металів або їх оксидів є перспективними для застосування для захисту конструкційних матеріалів від корозійного руйнування у різних корозійних середовищах. При цьому важливо вивчити корозійно-електрохімічну поведінку сталі за присутності у корозивному середовищі наночастинок для розуміння ефективності їх дії.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Об'єкти дослідження

Досліджували корозійно-електрохімічну поведінку конструкційної сталі 45, склад якої наведено у табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Базовий хімічний склад дослідженої сталі

Марка сталі	% за масою							
	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu
45	0,42-0,50	0,17-0,37	0,50-0,80	≤0,30	<0,04	<0,035	≤0,25	≤0,30

Така сталь застосовуються для виготовлення технологічного устаткування у нафтовидобутку, промислового і цивільного будівництві, хімічній промисловості [43] та має певні характеристики (табл. 2.2).

Таблиця 2.2

Характеристика дослідженої сталі

Марка сталі	Твердість при 293К, МПа	Границя текучості (σ_T), МПа	Границя міцності (σ_B), МПа
45	197-241	355	590

В якості корозивного середовища використовували розчини 0,1М та 1М хлоридної кислоти.

Наночастки металів (НЧ) одержані методом електроімпульсної абляції та надані для дослідження співробітником Державного науково-контрольного інституту біотехнології та штамів мікроорганізмів (м. Київ, Україна) С.В. Дерев'янком.

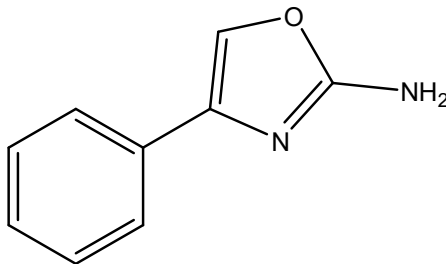
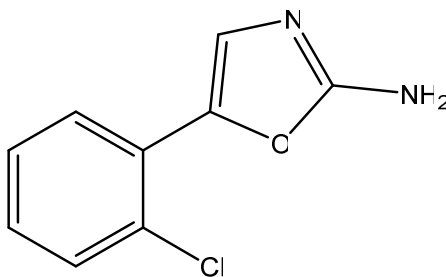
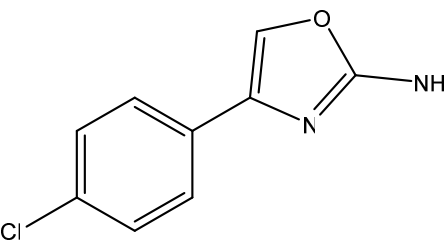
Досліджували наночастки Шумерського срібла (Ag+Cu), цинку (Zn) та титану (Ti). Композиції НЧ+ПО одержували шляхом змішування 3 мл

препарату наночастинок Zn (4000 мг/л) та відповідної наважки похідної оксазолу. Концентрація в досліджуваних розчинах 0,1М HCl становила 1,2 ммоль/л НЧ + 0,5 ммоль/л ПО.

Формули похідних оксазолу, використаних для одержання композицій, наведено у табл. 2.3. Сполуки надані для дослідження співробітником ТОВ НВП «Укроргансінтез» О.П. Макеєм. Їх синтез та спектральні характеристики представлено в роботі [44].

Таблиця 2.3

Похідні оксазолу

Умовне позначення речовини	Формула	Назва
<i>ПО-I</i> (194)		4-феніл-1,3-оксазол-2-амін
<i>ПО-II</i> (164)		4-(2-хлорфеніл)оксазол-2-амін
<i>ПО-III</i> (170)		4-(4-хлорфеніл)оксазол-2-амін

2.2. Методи дослідження

Електрохімічні вимірювання проводили з використанням потенціостату-гальваностату PGstat 500. Застосовували трьохелектродну комірку з розділеним катодним і анодним простором. Робочий електрод – зразок сталі 45 циліндричної форми, впресований у фторопласт (площа 0,65 см²); допоміжний електрод – Pt. Електрод порівняння – хлорид срібний ($E = 0,22$ В), який було підведено до досліджуваного електроду електролітичним містком та капіляром Лугіна. Температура вимірювання 293К.

При підготовці робочого електроду його поверхню відшліфовували шліфувальним папером №0 і відполіровували на сукні. Потім протирали спиртом, просушували фільтрувальним папером, промивали дистильованою водою та досліджуваним розчином.

Поляризаційні криві знімали від потенціалу вільної корозії до 800 мВ (катодна), потім від потенціалу вільної корозії до 200 мВ. Швидкість подачі потенціалу 10 мВ/с. Струм реєстрували за допомогою комп'ютера та спеціалізованого програмного забезпечення. Результати представлені у вигляді графіку залежності потенціалу (E , В) від логарифму густини струму ($\lg i$, (i , А/м²)). На графіках та у таблицях розділу 3 значення потенціалу наведено відносно хлорид срібного електроду.

За поляризаційними кривими розраховували струм вільної корозії (i_{st}), її катодного (i_k), та анодного (i_a) парціальних процесів, потенціал вільної корозії (E_{st}), її катодного (E_k) і анодного (E_a) парціальних процесів, коефіцієнт гальмування електрохімічної корозії (γ), її катодного (γ_k) та анодного (γ_a) парціальних процесів. Також обчислювали відповідні показники інгібуючої ефективності у відсотках – IE , IE_k та IE_a за формулою:

$$IE = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right)100\%$$

Коефіцієнти гальмування обчислювали як відношення струмів корозії без добавки та з добавкою досліджуваної композиції або речовини.

Константи рівняння Тафеля (b_k та b_a) визначали за нахилом початкових прямолінійних ділянок поляризаційних кривих.

Константи рівняння Тафеля визначали при математичній обробці (Microsoft Excel) експериментальних значень струму та потенціалу (5-7 точок), які відповідають початковим прямолінійним ділянкам катодної і анодної поляризаційних кривих.

Статистичну обробку результатів здійснювали для забезпечення достовірності та відтворюваності, кількість повторів – 3.

Комп'ютерні розрахунки та моделювання проводили для оцінки форми існування молекул похідних оксазолу (непроторована, пропонована) у досліджених розчинах хлоридної кислоти, просторової конформації, розподілу електростатичного потенціалу.

Ступінь протонування молекул у розчинах з різним значенням рН визначали за допомогою пакету програми ACD/Log D (ACDLabs 6.0, Advanced Chemistry Development Inc.).

Просторові моделі молекул ПО отримані з використанням програми Chem3D. Для визначення конформації молекул здійснювалась оптимізація геометрії молекули за методом MM2.

Моделювання розподілу електростатичного потенціалу здійснювали з використанням програми Hyperchem. Попередньо проводилась оптимізація геометрії молекули за методом PM3.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ НАНОЧАСТОК ТА КОМПОЗИЦІЙ НА ЇХ ОСНОВІ НА КОРОЗИЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНУ ПОВЕДІНКУ СТАЛІ ЗА УМОВ КИСЛОТНОЇ КОРОЗІЇ

3.1. Дослідження впливу наночастинок на електрохімічну корозію сталі 45

Досліджували вплив наночастинок цинку, титану та Шумерського срібла (Cu+Ag) на катодний та анодний процес при корозії сталі 45 в середовищі 0,1М хлоридної кислоти (рис. 3.1).

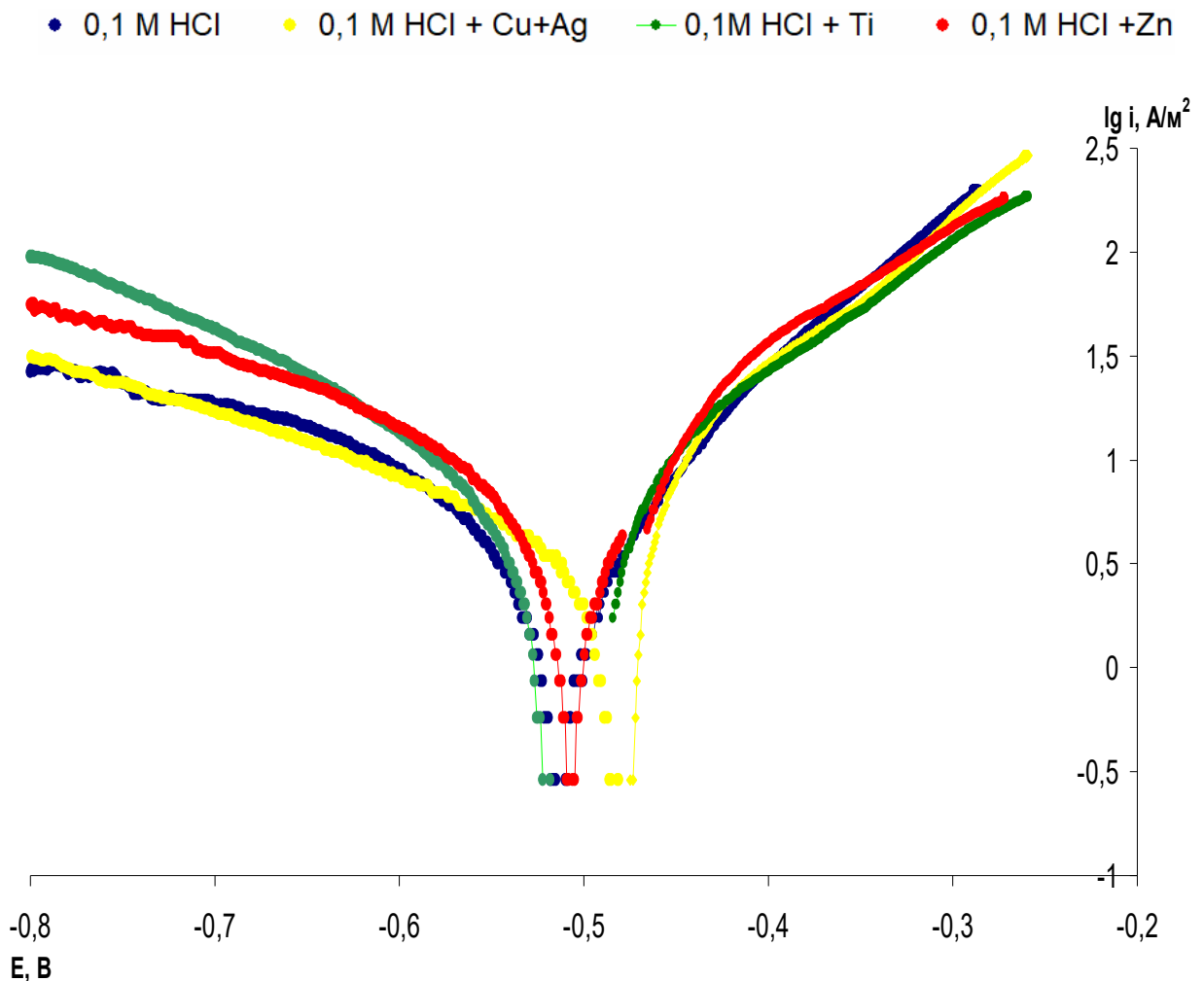


Рис. 3.1. Поляризаційні криві сталі 45 в 0,1М хлоридній кислоті без та за присутності наночастинок металів

З рис. 3.1 видно, що додавання до корозивного середовища наночасток активних металів (Zn або Ti) не змінює потенціал вільної електрохімічної корозії. При додаванні в розчин кислоти НЧ (Cu+Ag) E_{st} зміщується в анодну ділянку на 40 мВ. Це свідчить про адсорбцію частинок Шумерського срібла на поверхні електроду.

Вплив наночасток на анодний процес окиснення заліза ($Fe^0 - 2e \rightarrow Fe^{+2}$) для всіх досліджених часток менш виражений, ніж на катодний. Як відомо, при кислотній корозії сталі, катодним процесом є відновлення протонів ($H^+ + e \rightarrow H$) з подальшою молекулярною реакцією ($H + H \rightarrow H_2$). Виявлено, що за присутності НЧ цинку та титану відбувається його пришвидшення. Наночастки Шумерського срібла не впливають на водневу деполяризацію при значенні потенціалу від -800 мВ до -580 мВ.

За одержаними результатами можна зробити висновок про вплив наночасток на корозійно-електрохімічну поведінку сталі 45 в кислих хлоридних розчинах, який залежить від природи наночасток.

Більш перспективним з точки зору виявлення захисної дії може бути створення та дослідження композицій НЧ та нітрогеновсмісних гетероциклічних сполук, зокрема похідних оксазолу.

3.2. Дослідження впливу композицій наночасток та похідних оксазолу на електрохімічну корозію сталі 45

Для дослідження композицій вибрані наночастки цинку. Дослідження впливу композицій НЧ+ПО на корозійно-електрохімічну поведінку сталі 45 в 0,1М хлоридній кислоті представлено поляризаційними кривими (рис. 3.2 – 3.5) та відповідними показниками (табл. 3.1, табл.3.2).

Всі композиції, як і похідні оксазолу, зміщують потенціал вільної електрохімічної корозії в анодну ділянку на 20 - 35 мВ, по-різному впливають на катодний парціальний процес та уповільнюють анодний. Константа рівняння Тафеля b_k для речовин та композицій становить 0,1 (для

0,1М НСІ 0,12), а константа b_a є однаковою для розчину кислоти без та з добавками і дорівнює 0,06.

Таблиця 3.1

Електрохімічні показники корозійного процесу в 0,1М хлоридній кислоті

Корозивне середовище	Вільна електрохімічна корозії		Катодна напівреакція		Анодна напівреакція	
	E_{st} , В	i_{st} , А/м ²	E_k , В	i_k , А/м ²	E_a , В	i_a , А/м ²
без добавок	-0,470	1,58	-0,580	39,8	-0,400	31,6
НЧ+ПО-I	-0,455	0,68	-0,56	44,7	-0,35	10
ПО-I	-0,440	0,62	-0,58	39,8	-0,36	5,6
НЧ+ПО-II	-0,440	1,26	-0,52	63,1	-0,350	2,2
ПО-II	-0,450	1,26	-0,550	50,1	-0,370	12,9
НЧ+ПО-III	-0,440	0,60	-0,560	50,1	-0,365	5,6
ПО-III	-0,450	0,61	-0,590	31,6	-0,370	10,0

*Струм (А/м²) для катодного парціального процесу визначено при потенціалі -0,6 В, для анодного – при потенціалі -0,4 В; катодний та анодний потенціали визначені для $\lg i = 1,5$.

Таблиця 3.1

Коефіцієнти гальмування та ефективність інгібування корозії в 0,1М НСІ

Корозивне середовище	Вільна електрохімічна корозії		Катодна напівреакція		Анодна напівреакція	
	γ	ІЕ, %	γ_k	ІЕ _к , %	γ_a	ІЕ _а , %
НЧ+ПО-I	2,32	56,9	0,89	-	3,16	68,4
ПО-I	2,55	60,8	1,00	-	5,64	82,2
НЧ+ПО-II	1,25	20,0	0,63	-	14,50	93,1
ПО-II	1,25	20,0	0,79	-	2,45	59,2
НЧ+ПО-III	2,63	60,0	0,79	-	5,64	82,2
ПО-III	2,59	61,3	1,26	20,6	3,16	68,4

Композиція НЧ+ПО-I є менш ефективною при гальмуванні анодного процесу, ніж сполука ПО-I (рис. 3.2). Композиція НЧ+ПО-II (рис. 3.3) навпаки при впливу на анодний процес розчинення заліза виявилася більш ефективною, ніж похідна ПО-II [44].

Композиція НЧ+ПО-III (рис. 3.4) впливає на анодний процес більше ніж похідна оксазолу ПО-III. При цьому вона є менш ефективною порівняно з композицією НЧ+ПО-II.

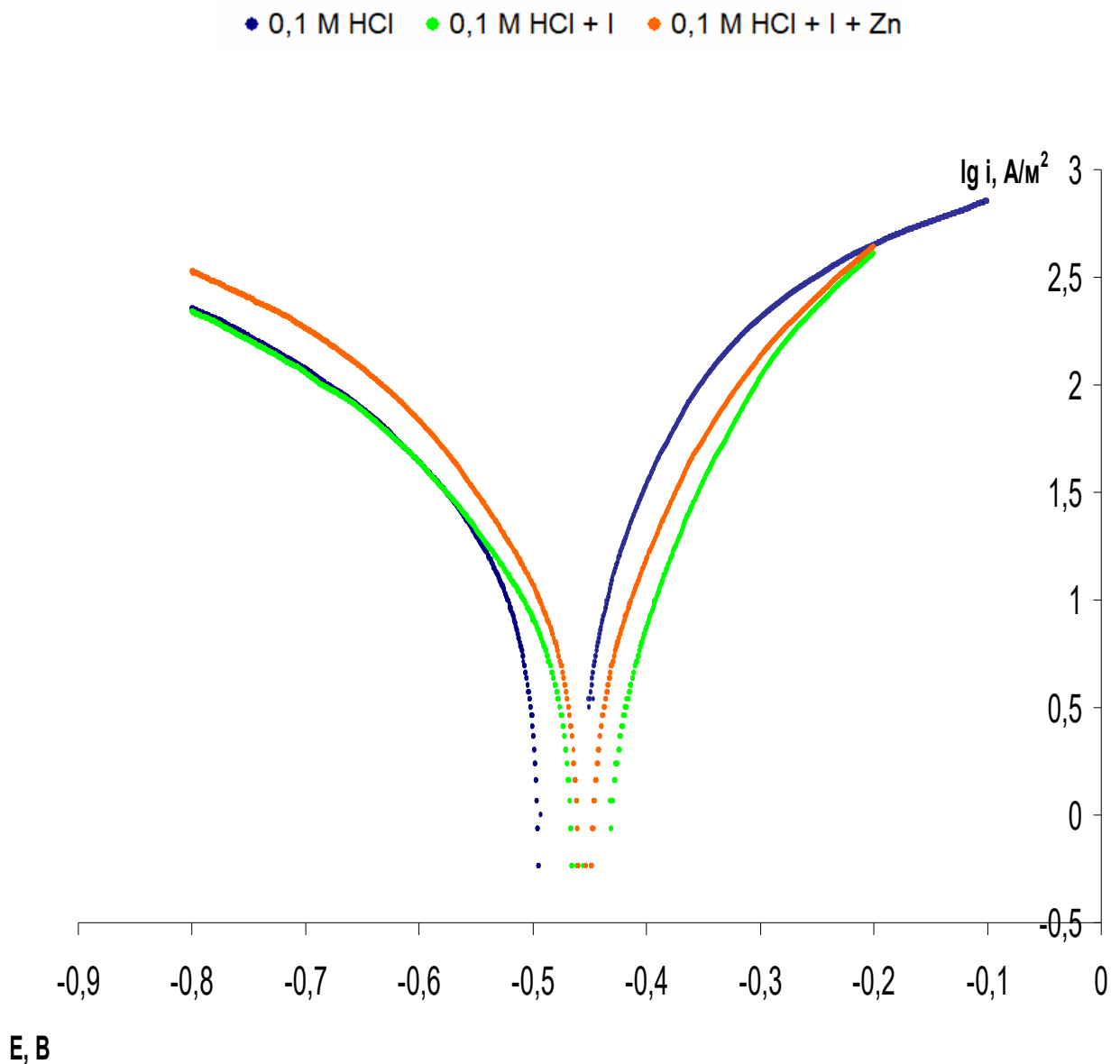


Рис. 3.2. Поляризаційні криві сталі 45 в 0,1М хлоридній кислоті без та з додаванням композиції НЧ+ПО-I та ПО-I

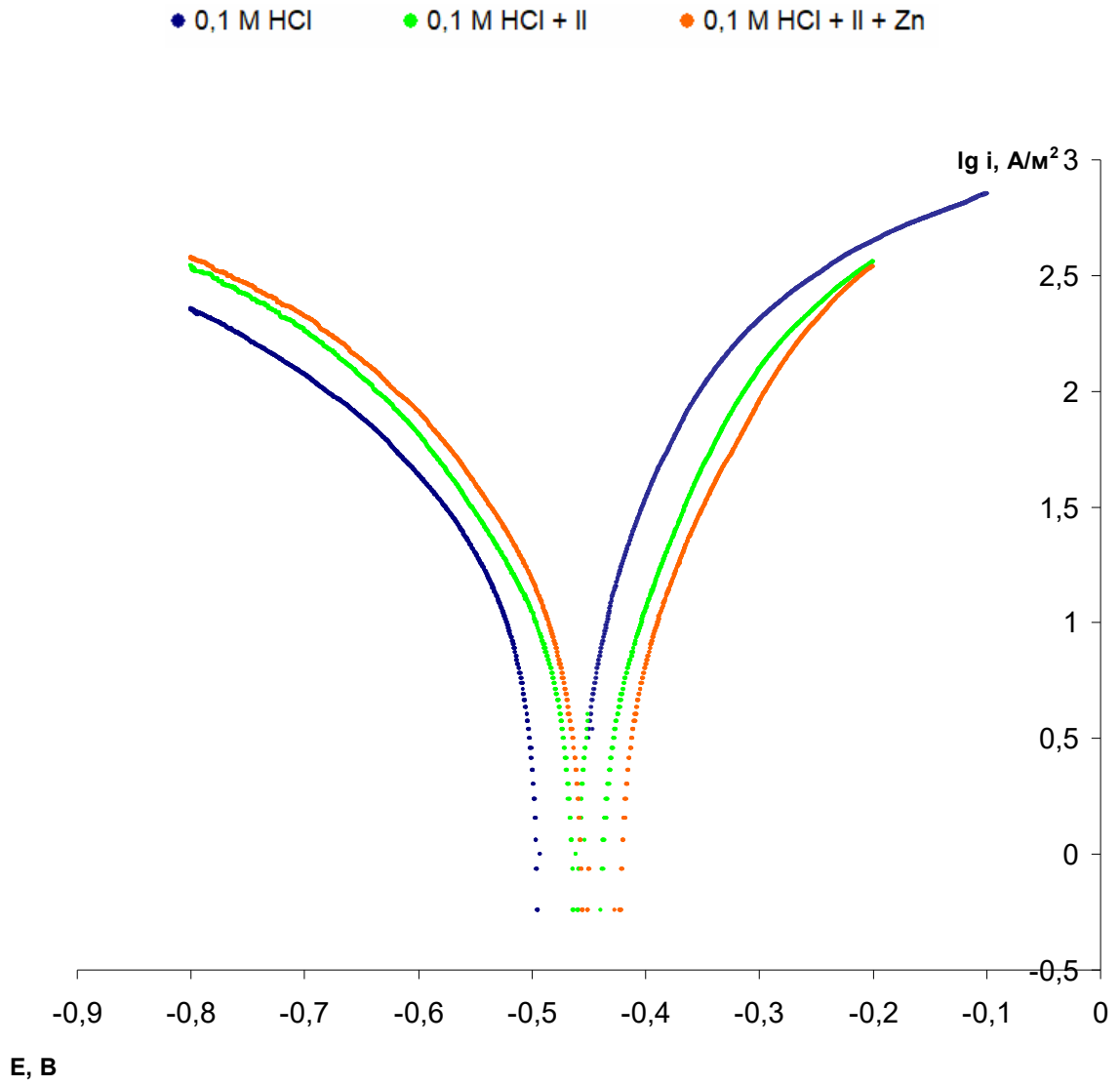


Рис. 3.3. Поляризаційні криві сталі 45 в 0,1 М хлоридній кислоті без та з додаванням композиції НЧ+ПО-II та ПО-I

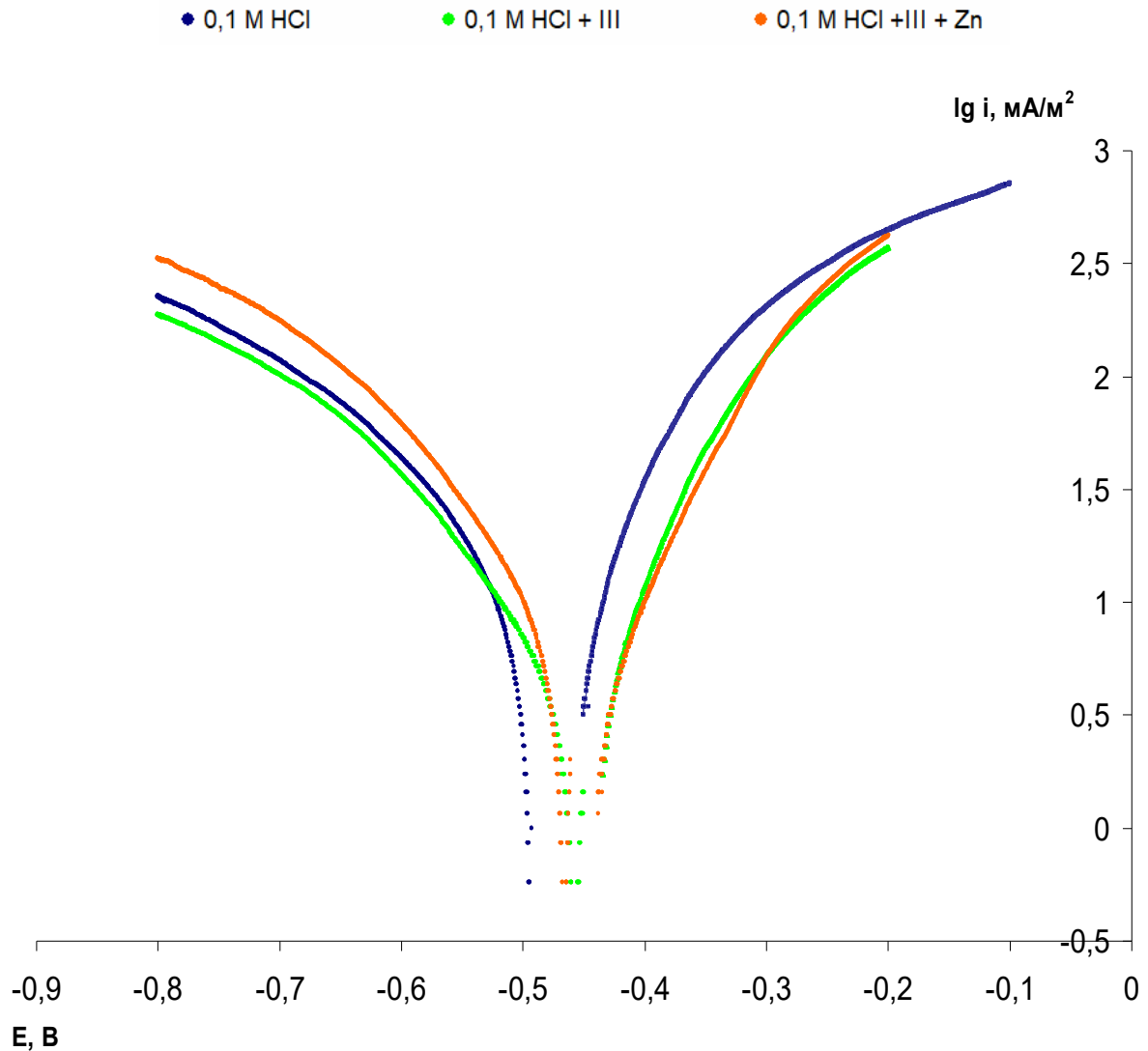


Рис. 3.4. Поляризаційні криві сталі 45 в 0,1 М хлоридній кислоті без та з додаванням композиції НЧ+ПО-III та ПО-III

Таким чином, композиції наночастинок з заміщеними похідними оксазолу (ПО-II та ПО-III) є більш ефективними інгібіторами анодного процесу, ніж самі гетероциклічні сполуки.

Підвищення ефективності дії композицій НЧ+ПО може бути пов'язане з утворенням хелатних комплексів, в яких комплексоутворювачем можуть бути наночастки.

При цьому важливим є просторова будова ліганда, в даному випадку молекули похідної оксазолу. Моделі молекул представлені на рис. 3.5. З

нього видно, що всі структури є компланарними, т.т. атоми розміщені в однієї площині. Практичної різниці в просторовій будові незаміщеної та заміщених молекул не виявлено. Але спостерігається різниця у перерозподілі електронної густини, що продемонстровано моделями молекул похідних оксазолу представлених на рис. 3.6.

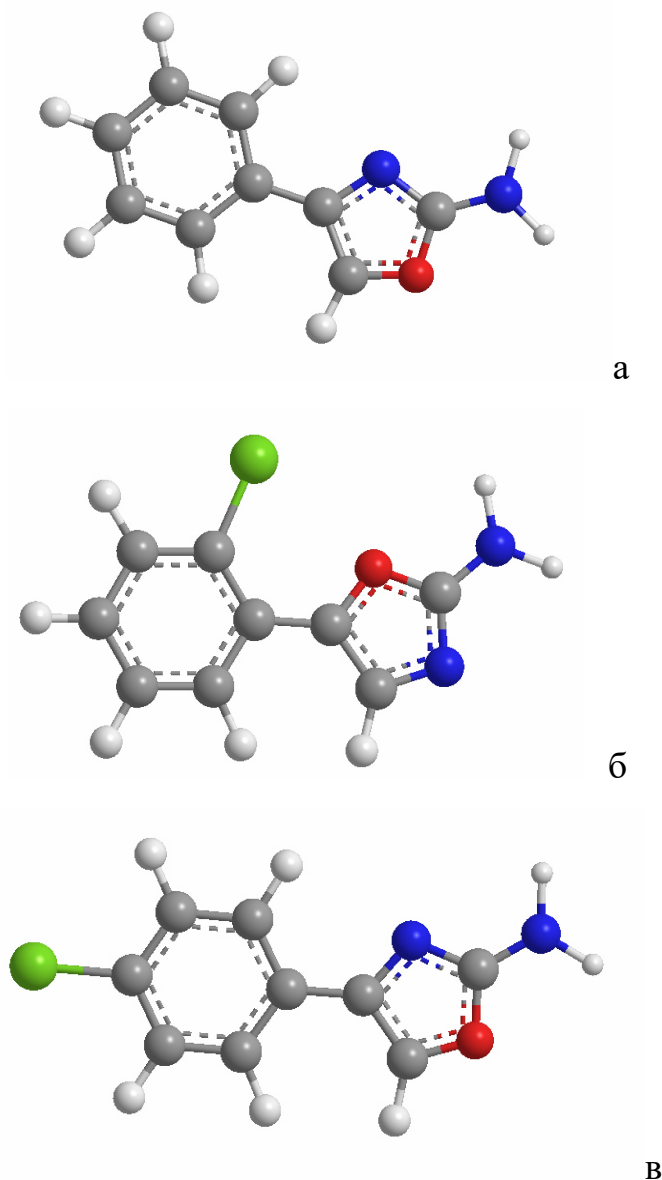


Рис. 3.5. Просторова будова похідних оксазолу: а – ПО-I; б – ПО-II;
в – ПО-III

Так, сполуку ПО-I та сполуку ПО-III (рис. 3.6-а та -в) відрізняє наявність декількох зон підвищеної електронної густини, зокрема на атомі нітрогену та атомі оксисену оксазольного циклу.

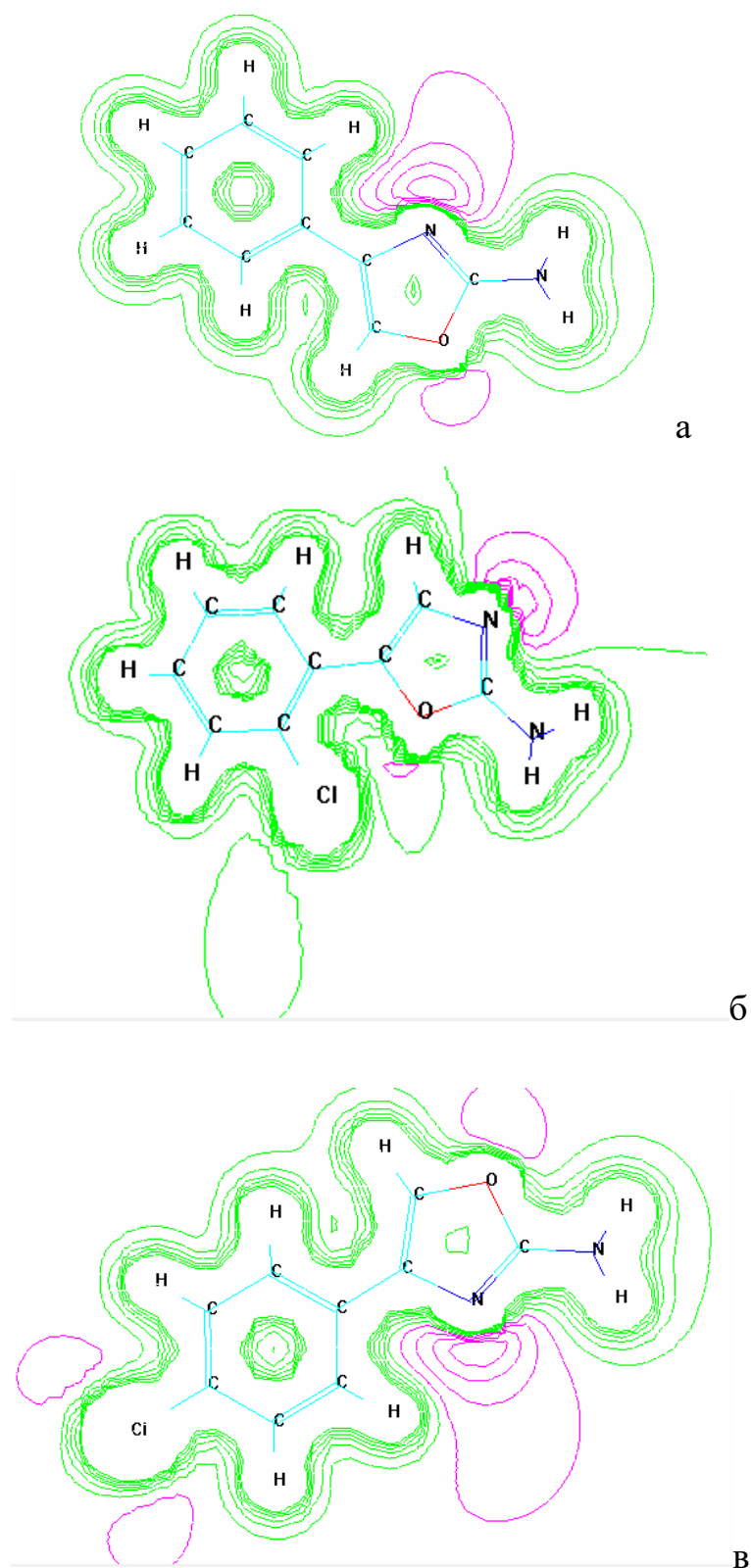


Рис. 3.6. Розподіл електростатичного потенціалу на молекулах похідних оксазолу, де червоним позначено зони підвищеної електронної густини, зеленим – зниженої: а – ПО-I; б – ПО-II; в – ПО-III

Це може ускладнювати утворення комплексу. В той же час, сполуку ПО-II (рис. 3.6-б) відрізняє наявність однієї значної зони підвищеної електронної

густини на атомі Нітрогену. На атомі кисню ця зона незначна. Це спрощує утворення комплексу за участю наночасток цинку та ПО-II, який може мати будову представлену на рис. 3.7, враховуючи координаційне число цинку – 4.

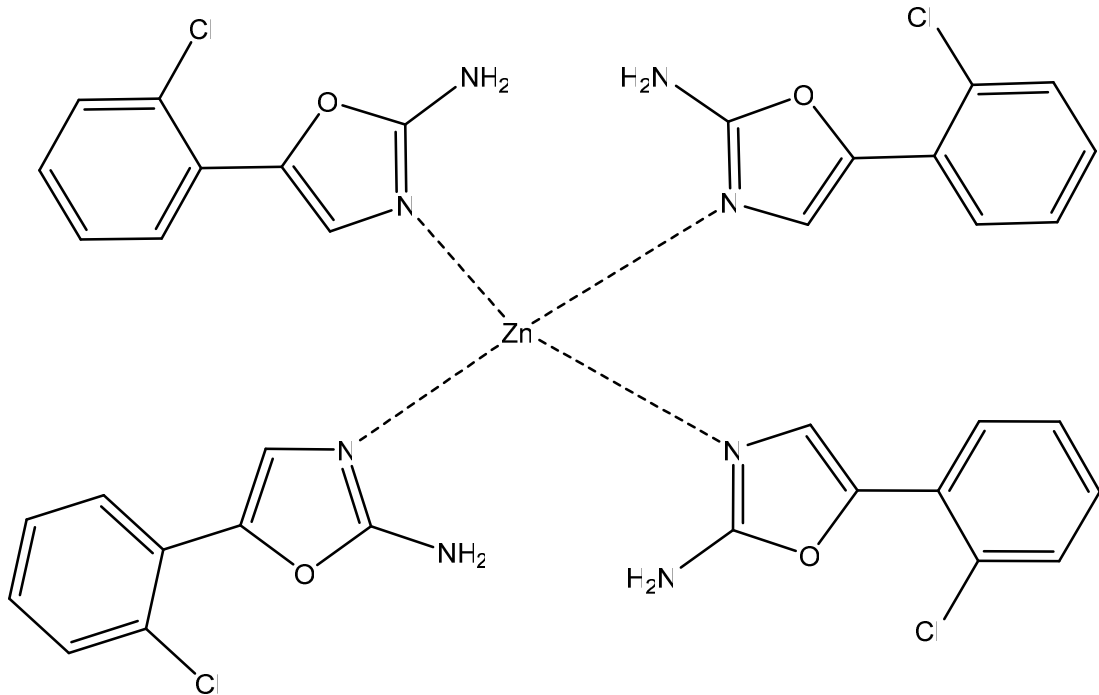


Рис. 3.7. Вірогідна будова комплексної сполуки НЧ + ПО-II

Таким чином, ефективність композиції НЧ+ПО-II при інгібуванні анодного процесу електрохімічної корозії можна пояснити утворенням комплексної сполуки за участі наночасток та похідної оксазолу ПО-II, яка характеризується електронною будовою з локалізацією підвищеної електронної густини на одному центрі.

Для визначення впливу рН середовища на ефективність композицій НЧ+ПО проводили електрохімічні дослідження в 1М хлоридній кислоті. Поляризаційні криві для кислоти без добавок та з добавками НЧ+ПО-II та ПО-II представлені на рис. 3.8.

Для композиції НЧ+ПО-II в 1М НСl характерний аналогічний вплив на корозійно-електрохімічну поведінку сталі, що й для 0,1М розчину кислоти. Зокрема, спостерігається пришвидшення катодного та гальмування анодного

процесів. При цьому сполука ПО-II в більш кислому 1М середовищі гальмує і катодний парціальний процес, на відміну від 0,1М розчину хлоридної кислоти. Це може бути пояснено більшою здатності протонованих молекул похідних ПО до адсорбції на негативно зарядженій поверхні електроду.

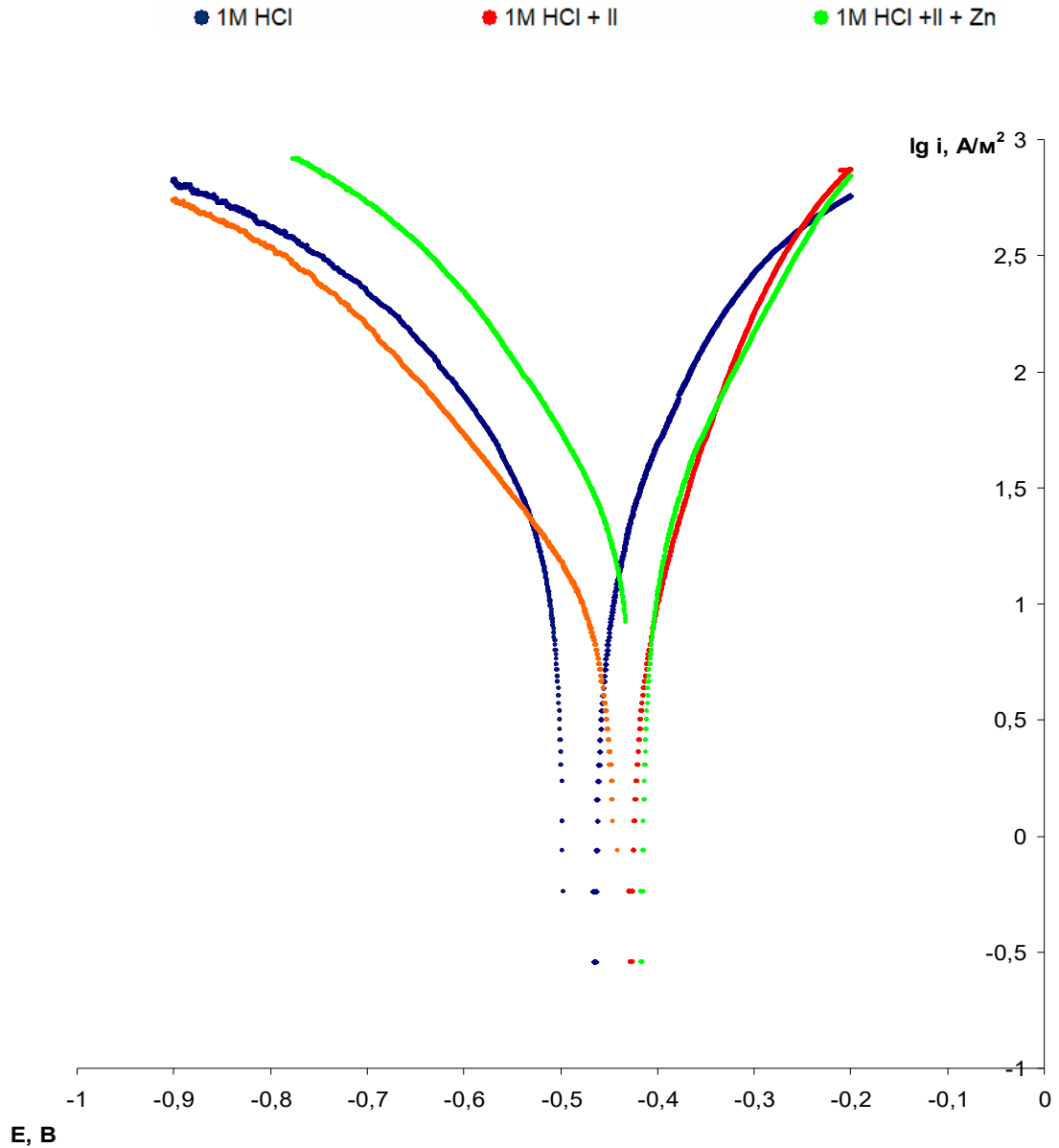
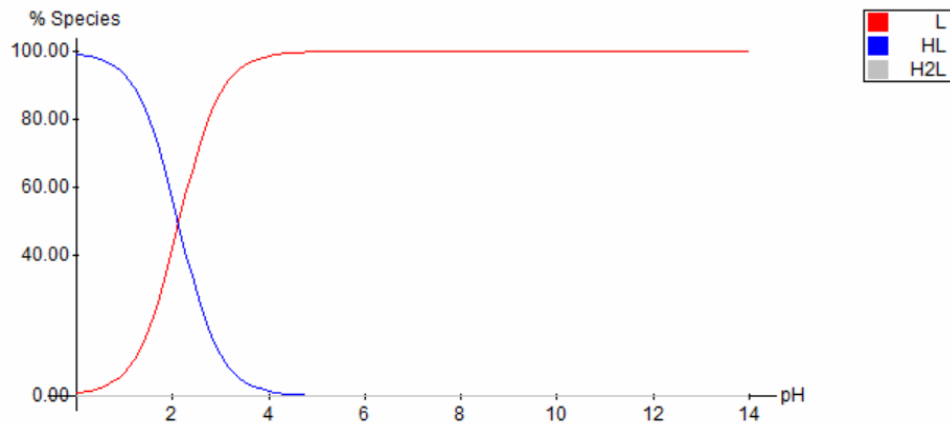
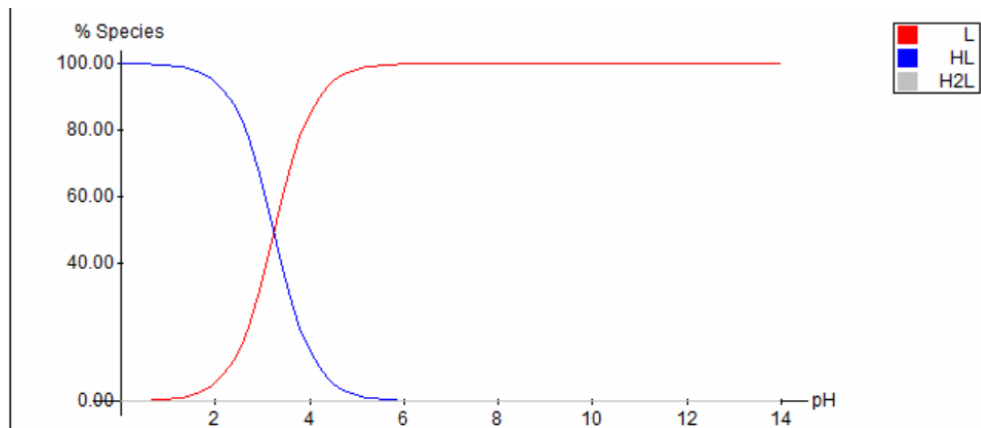


Рис. 3.8. Поляризаційні криві сталі 45 в 1 М хлоридній кислоті без та з добавками досліджених речовин

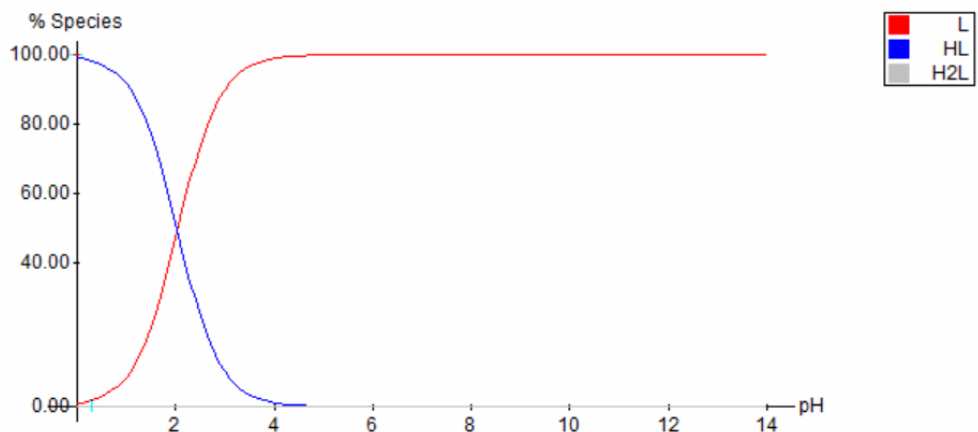
Існування саме протонованої форми молекул похідних оксазолу в досліджених 0,1М та 1М розчинах хлоридної кислоти підтверджують результати комп'ютерних розрахунків (рис. 3.9). При цьому в даній області рН (від 0 до 1) ступінь протонування наближується 100 % для всіх ПО.



а



б



в

Рис. 3.9. Результати комп'ютерних розрахунків ступеня протонування молекул ПО (а – ПО-I; б – ПО-II; в – ПО-III) в залежності від рН середовища (L – непротонувана форма; HL – протонувана по одному атому; H2L – протонувана по двом атомам).

Тож збільшення кислотності середовища принципово впливає на дію похідних оксазолу; дія композиції НЧ + ПО-II суттєво не змінюється.

Аналогічний вплив при збільшенні кислотності середовища на корозійно-електрохімічну поведінку сталі 45 виявлено для композиції

НЧ+ПО-III (рис. 3.10). Як і в 0,1М розчині хлоридної кислоти, у більш кислому середовищі спостерігається зміщення потенціалу вільної електрохімічної корозії в анодну ділянку. Але для 1М розчину ще зміщення більш суттєве (на 60 мВ). Також збільшується ефективність гальмування анодного процесу: при $E_a = 0,4\text{В}$ показник ІЕ становить 92,8 % (для 0,1М розчину становило 82,2 %, див. табл. 3.1).

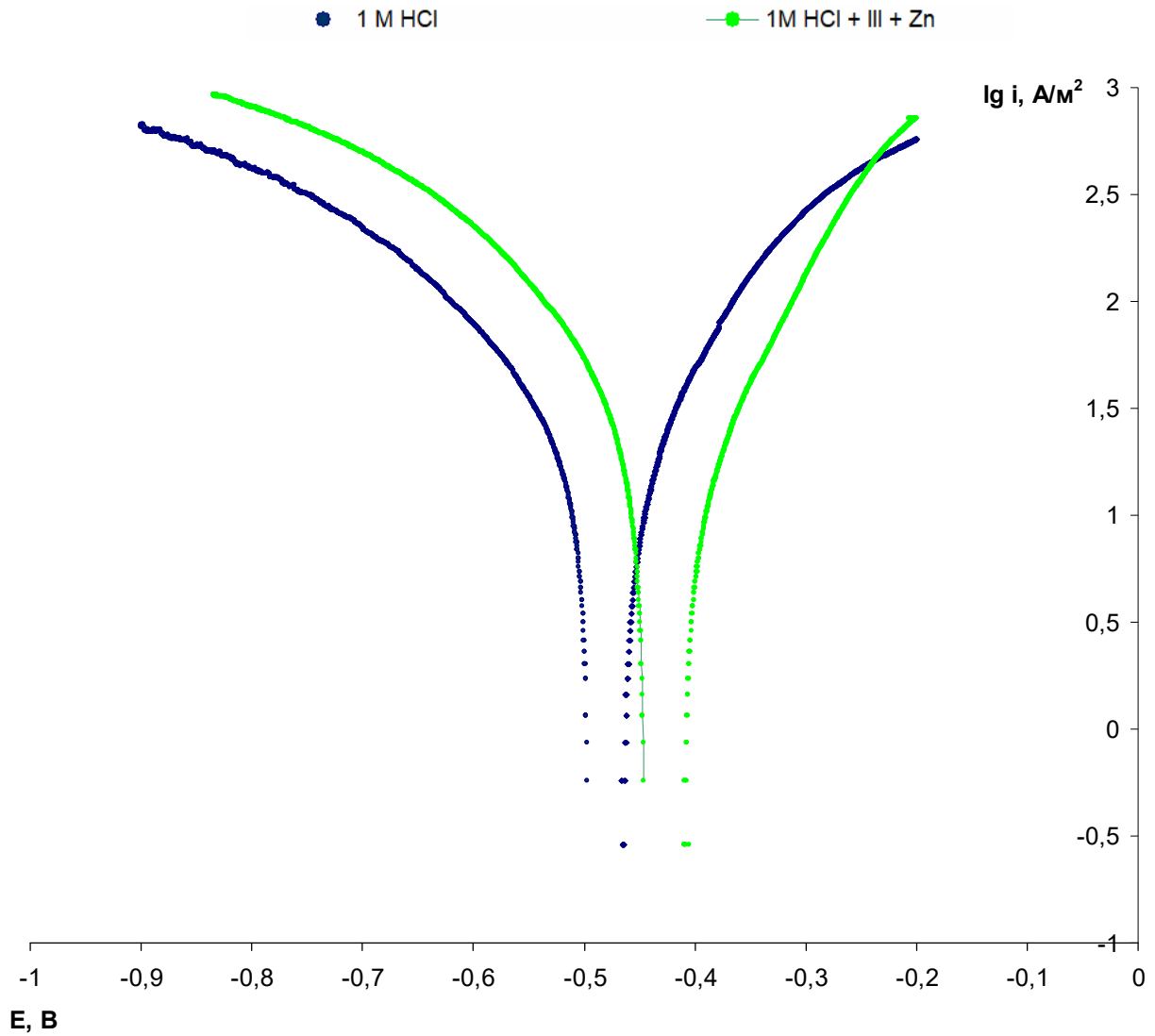


Рис. 3.10. Поляризаційні криві сталі 45 в 1 М хлоридній кислоті без та з добавкою НЧ+ПО-III

Таким чином, композиції наночасток цинку з заміщеними похідними оксазолу впливають на корозійно-електрохімічну поведінку сталі 45, зокрема зміщують потенціал вільної електрохімічної корозії в анодну ділянку та уповільнюють анодний процес розчинення заліза.

ВИСНОВКИ

1. До наночастинок відносять частинки розміром від 1 до 100 нм різного типу та походження. Їх поділяють на нанокластери або нанокристали та наночастинки, класифікують за походженням та геометричною формою. Препарати на основі наночастинок металів та їх оксидів є перспективними у багатьох галузях, в тому числі розробці нових інгібіторів для протикорозійного захисту конструкційної сталі за умов кислотної та мікробної корозії.

2. Додавання до кислого хлоридного середовища наночастинок цинку та титану не змінює потенціал вільної електрохімічної корозії, а у випадку Шумерського срібла (Cu+Ag) – зміщує його в анодну ділянку на 40 мВ. Впливу на анодний процес для всіх досліджених часток практично не спостерігається. Виявлено пришвидшення катодного процесу за присутності НЧ цинку та титану. Наночастки Шумерського срібла не впливають на водневу деполяризацію при значенні потенціалу від -800 мВ до -580 мВ.

3. Композиції наночастинок цинку з заміщеними похідними оксазолу (ПО-II та ПО-III) є більш ефективними інгібіторами анодного процесу в 0,1М хлоридній кислоті, ніж самі гетероциклічні сполуки. Найбільш ефективною є композиція НЧ+ПО-II, яка забезпечує 93,1% захисту при протіканні анодного розчинення сталі 45.

4. Встановлена перспективність створення композицій на основі наночастинок цинку та похідних оксазолу для уповільнення анодного процесу при електрохімічній корозії сталі 45.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Нанохімія і наноматеріали [Електронний ресурс] : підручник для здобувачів ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» / Уклад: Т.А. Донцова, М.І. Літинська, Ю.М. Феденко; КПІ ім. Ігоря Сікорського. Електронні текстові дані (1 файл: 2,82 Мбайт). Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. 170 с. <https://ela.kpi.ua/server/api/core/bitstreams/50b50002-b363-4f29-83da-f8bd59823fb0/content>
2. Нанохімія біоматеріалів / І.С. Чекман, Н.О. Горчакова, Г.О. Сирова та ін. Науковий вісник національного медичного університету ім. О.О. Богомольця. 2011. №1. С.182-188.
3. Нанотехнології, наномедицина: перспективи наукових досліджень та впровадження їх результатів в медичну практику / Л.Г. Розенфельд, В.Ф. Москаленко, І.С. Чекман та ін. Український медичний часопис. 2008. Вип. 67(5). С. 63-68.
4. Vibrational response of Au-Ag nanoboxes and nanocages to ultrafast laserinduced heating / H. Petrova et al. Nano Letters. 2007. V. 7(4). P. 1059–1063.
5. Electrochemical Biosensor of Nanocube-Augmented Carbon Nanotube Networks / J.C. Claussen et al. ACS Nano. 2009. V. 3. № 1. P. 37–44.
6. Бандас І.А., Криницька І.Я., Куліцька М. І., Корда М.М. Наночастинки: важливість сьогодні, класифікація, використання в медицині, токсичність. Медична та клінічна хімія. 2015. Т. 17, № 3. С. 123-129.
7. Чекман І.С. Говоруха М.О., Дорошенко А.М. Наногенотоксикологія: вплив наночастинок на клітину. Український медичний часопис. 2011. № 1 (81), I/II. С. 30–35.
8. Леоненко Н.С., Демецька О.В., Леоненко О.Б. Особливості фізико-хімічних властивостей та токсичної дії наноматеріалів – до проблеми оцінки їхнього небезпечного впливу на живі організми (огляд літератури). Сучасні проблеми токсикології, харчової та хімічної безпеки. 2016. № 1. С. 64-76.

9. Завражна О.М., Пасько О.О., Салтикова А.І. Основи нанотехнологій: навчально-методичний посібник для вчителів та студентів педагогічних університетів. Суми: Вид-во СумДПУ імені А. С. Макаренка, 2016. 184 с.
10. Екологічні біотехнології “зеленого” синтезу наночастинок металів, оксидів металів, металоїдів та їх використання: наукова монографія / С.І. Цехмістренко, В.С. Бітюцький, О.С. Цехмістренко, та ін.; за редакцією С.І. Цехмістренко. Біла Церква, 2022. 270 с.
11. Nanosilver particles in medical applications: synthesis, performance toxicity / L. Ge, Q. Li, M. Wang, et al. International journal of nanomedicine. 2014. №9(1). P. 2399-2407. <https://doi.org/10.2147/IJN.S55015>
- 12 Khadijah A. Altammar A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges. Frontiers in Microbiology. 2023 Vol. 14. P. 1-20. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1155622>
13. Jana N.R., Chen Y., Peng X. Size-and shape-controlled magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) oxide nanocrystals via a simple and general approach. Chemistry of materials. 2004. Vol.16, Issue 20. P. 3931-3935.
- 14 Волков С.В., Ковальчук С.П., Генко В.М., Решетняк О.В. Нанохімія. Наносистеми. Наноматеріали. Київ: Наукова думка, 2008. 422 с.
15. Воробйова М.І., Півоваров О.А, Воробйова В.І., Фролова Л.А., Синтез наночастинок золота з водних розчинів тетрахлоаурату(III) водню плазмохімічним способом. Вісник східно-європейського національного університету ім. Володимира Даля. 2014. № 4 (70). С. 59-64.
16. Фролова Л.А., Дерімова А.В. Плазмохімічний синтез та магнітні властивості нанодисперсних феритів кобальту. Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення у сучасних технологіях. 2018. № 45(1321). С. 228–233. <https://doi.org/10.20998/2413-4295.2018.45.31>
17. Ban I., Drogenik M., Makovec D. The synthesis of iron–nickel alloy nanoparticles using a reverse micelle technique Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2006. Vol. 307, №2. P. 250-256.

- 18 Скобеєва В.М., Сминтина В.А., Лепіх Я.І. Синтез наночастинок благородних металів та їх використання у сенсорних пристроях. Частина 1: Синтез наночастинок Ag, Au Сенсорна електроніка і мікросистемні технології 2022. Т. 19, № 4. С. 30-50. <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2022.4.271204>
19. Manoharan V.N., Elsesser M.T., Pine D.J. Dense Packing and Symmetry in Small Clusters of Microspheres. *Science*. 2003. Vol. 301, No. 5632 P. 483–487.
20. Трахтенберг І.М., Дмитруха Н.М. Наночастинки металів, методи отримання, сфери застосування, фізико-хімічні та токсичні властивості Український журнал з проблем медицини праці. 2013. №4(37). С. 62 -74.
21. Nam N.H., Luong N.H. *Materials for Biomedical Engineering: Chapter 7. Nanoparticles: synthesis and applications*. Amsterdam: Elsevier, 2019. P. 211-240 doi: 10.1016/B978-0-08-102814-8.00008-1.
22. Aashritha S. Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antifungal activity. *International Research Journal of Pharmacy*. 2013. Vol. 4. P. 111–113.
23. Green Synthesis Methods of Nanostructures for Environmental and Biomedical Applications / P. William, P.M. Yawalkar, D.N. Paithankar, et al. *Journal of nano- and electronic physics*. 2023. Vol. 15, No 4. P. 04010-1 - 04010-6
24. Ijaz I., Gilani E., Nazir A., Bukhari A. Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2020. Vol. 13(3), P. 223–245. <https://doi.org/10.1080/17518253.2020.1802517>
25. Ahmed S., Ahmad M., Swami B.L., Ikram S. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise. *Journal of Advanced Research*. 2016. Vol. 7. P. 17–28, <https://doi.org/10.1016/j.jare.2015.02.007>
26. Kumar D.A., Palanichamy V., Roopan S.M. Green synthesis of silver nanoparticles using *Alternanthera dentata* leaf extract at room temperature and their anti-microbial activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and*

Biomolecular Spectroscopy. 2014. Vol. 127. P. 168–171, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.02.058>

27. Synthesis and characterization of Reishi mushroom-mediated green synthesis of silver nanoparticles for the biochemical applications / A. Aygün, S. Özdemir, M. Gülcan. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2020. Vol. 178. P. 112970. doi:10.1016/j.jpba.2019.112970.

28. Jain P., Patidar B., Bhawsar J. Potential of Nanoparticles as a Corrosion Inhibitor: A Review. Journal of Bio- and Tribo- Corrosion. 2020. Vol. 6. 43. 12 p. <https://doi.org/10.1007/s40735-020-00335-0>

29. Alasvand Zarasvand K., Rai V.R. Inhibition of a sulfate reducing bacterium, *Desulfovibrio marinisdiminis* GSR3, by biosynthesized copper oxide nanoparticles. 2016. Biotech, Vol. 6, 84. 7 p. <https://doi.org/10.1007/s13205-016-0403-0>

30. Демченко Н.Р., Приходько С.В., Курмакова І.М. Антимікробні властивості бромідів імідазоазепінію. XXII Українська конференція з органічної хімії: матеріали конференції, м. Ужгород, 20-25 вересня 2010 р. / Ужгород, 2010. С. 337.

31. The significant role of stabilized colloidal ZrO₂ nanoparticles for corrosion protection of AA2024 / S. Elbasuney, M. Gobara, M. Zoriany, et al. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management. 2019. Vol. 12, P. 100242. doi:10.1016/j.enmm.2019.100242.

32. Інгибування біокорозії маловуглецевої сталі наночастинками ZnO. Problems of corrosion and corrosion protection of structural materials / Н. Демченко, С. Ткаченко, А. Васильченко, та ін. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів / Спецвипуск журналу “Фізико-хімічна механіка матеріалів”. № 13. Львів: Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, 2020. С. 231-234.

33. Silver nanoparticles for biolistic transformation in *Nicotiana tabacum* L. / N. Rajkumari, S. Alex, K.B. Soni, et al. 3 Biotech. 2021. Vol. 11(12) P. 497. doi: 10.1007/s13205-021-03043-9

34. Inhibition efficiency of silver nanoparticles solution on corrosion of mild steel, stainless steel and aluminum in 1.0 M HCl medium / T.B. Asafa, J.K. Odusote, O.S. Ibrahim et al./ Materials Science and Engineering: conference paper Nanotechnology Applications in Africa 22-24 October 2019, Ogbomoso, Nigeria: Opportunities and Constraints. IOP Publishing 2020. Vol. 805. P. 1-17. doi:10.1088/1757-899X/805/1/012018
35. Inhibition efficiency of gold nanoparticles on corrosion of mild steel, stainless steel and aluminium in 1M HCl solution / J.K. Odusote, T.B. Asafa, J.G. Oseni, et al. Materials Today: Proceedings. P. 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.984>
36. Kalajahi S.T., Misra A., Koerdt A. Nanotechnology to mitigate microbiologically influenced corrosion (MIC). Front. Nanotechnol., 24 April 2024 Sec. Environmental Nanotechnology Volume 6. 2024 | <https://doi.org/10.3389/fnano.2024.1340352>
37. The production of silver nanoparticles and their effect on sulfate reducing bacteria under steel microbial corrosion / M. Skiba, I. Kurmakova, O. Bondar, et al. Chem. Chem. Technol. 2020. Vol. 14, P. 70–75. doi:10.23939/chcht14.01.070
38. Rassouli L., Naderi R., Mahdavian M. Study of the active corrosion protection properties of epoxy ester coating with zeolite nanoparticles doped with organic and inorganic inhibitors. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2018. № 85. P. 207-220.
39. B.T Sh AL-Mosawi, M.M Sabri, M.A. Ahmed. Synergistic effect of ZnO nanoparticles with organic compound as corrosion inhibition International Journal of Low-Carbon Technologies. 2021. Vol. 16, Is. 2. P. 429-435. <https://doi.org/10.1093/ijlct/ctaa076>
40. Mohana S., Sumathi S. Synthesis of zinc oxide using Agaricus bisporus and its in-vitro biological activities. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2020. Vol. 8(5). P. 104-192. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104192> 6.
41. Мікробна корозія підземних споруд / Андрєюк К.І. та ін. Київ. 2005. 260 с.

- 42 . Цинк і наноцинк: властивості, застосування у клінічній практиці / І.С.Чекман, З.Р. Ульберг, А.Д. Руденко та ін. Український медичний часопис. 2013. Т.2 (94) III/IV. С. 42-47.
43. Металознавство / Біляк О.М., Черненко В.С., Писаренко В.М., Москаленко Ю.Н. К.: ІВЦ «Видавництво Політехніка», 2008. 384 с.
44. Третяк І. Ю. Сучасні підходи у синтезі 2-аміно-4-арил-1,3-оксазолів : магістр. кваліфікац. р-та студ. 6 курсу, 62 групи, спец.: 102 Хімія / наук. керівники : викладач О.П. Макей, доцент, к. фарм. н. В.О. Янченко; Природничо-математичний факультет, кафедра хімії, технологій та фармації. Чернігів, 2024. 60 с.
44. Бондар О., Курмакова І., Силенко Ю. Інгібітори корозії на основі нанопрепаратів для збереження металофонду // Biogeosphere and Socium. International Scientific Conference: the program, abstracts (September 25-27, 2024; Słupsk, Poland). Chernihiv: Publishing House "Desna Polygraph". 2024. С. 127-129