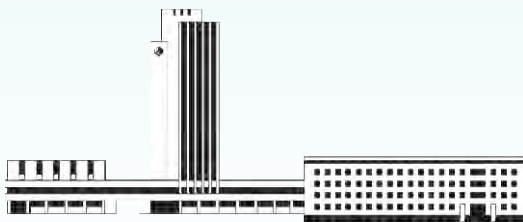


НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

**Nanosistemi,
Nanomateriali,
Nanotehnologii**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ТОМ 19, ВИПУСК 2, 2021



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



НАНОСИСТЕМИ
НАНОМАТЕРІАЛИ
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

NANOSYSTEMS
NANOMATERIALS
NANOTECHNOLOGIES

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

В. А. Татаренко	головний редактор, чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Б. М. Мордюк	заступник головного редактора, д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
В. В. Лізунов	відповідальний секретар редколегії, д.ф.-м.н., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
М. Я. Валах	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т фізики напівпровідників ім. В. С. Лашкарьова НАН України
П. П. Горбик	д.ф.-м.н., проф., Ін-т хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України
В. О. Зажигалов	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України
Б. Зайді	кандидат фізичних наук, факультет наук про матерію, Ун-т Батни 1 Хадж Лакхдар, Батна, Алжир
В. Л. Карбішкью	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
В. П. Кладко	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т фізики напівпровідників ім. В. С. Лашкарьова НАН України
О. А. Кордюк	акад. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Київський академічний ун-т
С. О. Котречко	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
М. П. Куліш	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Київський національний ун-т імені Тараса Шевченка МОН України
Б. І. Лев	акад. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України
Є. Г. Лен	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Ю. А. Малетін	чл.-кор. НАН України, д.х.н., с.н.с., Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України
В. В. Молодкін	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
В. Є. Панарін	д.т.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Р. Р. Панчук	д.б.н., Ін-т біології клітини НАН України
В. І. Пекхньо	акад. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України
О. Д. Погребняк	д.ф.-м.н., проф., Сумський державний ун-т МОН України
Ю. І. Прилуцький	д.ф.-м.н., проф., ННЦ «Ін-т біології та медицини» Київського нац. ун-ту імені Тараса Шевченка МОН України
В. А. Прокопенко	д.т.н., с.н.с., Ін-т біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України
О. А. Пуд	д.х.н., проф., Ін-т біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України
Т. М. Радченко	д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
П. Є. Стрижак	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
В. Й. Суґаков	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т ядерних досліджень НАН України
Л. Ф. Суходуб	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Сумський держ. ун-т МОН України
В. М. Уваров	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
О. М. Файнлейб	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т хімії високомолекулярних сполук НАН України
Д. О. Харченко	д.ф.-м.н., проф., Ін-т прикладної фізики НАН України
О. В. Хоменко	д.ф.-м.н., проф., Сумський державний ун-т МОН України

EDITORIAL BOARD

V. A. Tatarenko	Editor-in-Chief, Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
B. M. Mordyuk	Associate Editor, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
V. V. Lizunov	Executive Managing Editor, Dr. Sci. (Phys.-Math.), G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
M. Ya. Valakh	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., V. Ye. Lashkaryov Inst. of Semiconductor Physics of the N.A.S. of Ukraine
P. P. Gorbyk	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., O. O. Chuiko Inst. of Surface Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
V. O. Zazhigalov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Sorption and Problems of the Endoecology of the N.A.S. of Ukraine
Beddiaf Zaidi	Docteur en Physique, Faculté des sciences de la matière, Université Batna 1 Hadj Lakhdar, Batna, Algérie
V. L. Karbushkyu	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
V. P. Kladko	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., V. Ye. Lashkaryov Inst. of Semiconductor Physics of the N.A.S. of Ukraine
O. A. Kordyuk	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Kyiv Academic Univ.
S. O. Kotrechko	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
M. P. Kulish	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine
B. I. Lev	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., M.M. Bogolyubov Inst. for Theoretical Physics of the N.A.S. of Ukraine
E. G. Len	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
Yu. A. Maletin	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Sr. Researcher, Inst. of Sorption and Problems of Endoecology of the N.A.S. of Ukraine
V. B. Molodkin	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
V. Ye. Panarin	Dr. Sci. (Tech.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
R. R. Panchuk	Dr. Sci. (Biol.), Inst. of Cell Biology of the N.A.S. of Ukraine
V. I. Pekhnyo	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., V.I. Vernadsky Inst. of General and Inorganic Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
O. D. Pogrebnyak	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
Yu. I. Prylutskyy	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., NSC Inst. of Biology and Medicine of the Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine
V. A. Prokopenko	Dr. Sci. (Tech.), Senior Researcher, F.D. Ovcharenko Inst. of Biocolloidal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
O. A. Pud	Dr. Sci. (Chem.), Prof., V.P. Kukhar Inst. of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the N.A.S. of Ukraine
T. M. Radchenko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
P. E. Strizhak	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., L.V. Piszarshevsky Inst. of Physical Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
V. J. Sugakov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Inst. of Nuclear Research of the N.A.S. of Ukraine
L. F. Sukhodub	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
V. M. Uvarov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
O. M. Fainleib	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Chemistry of Macromolecular Compounds of the N.A.S. of Ukraine
D. O. Kharchenko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Inst. of Applied Physics of the N.A.S. of Ukraine
O. V. Khomenko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 19, ВИПУСК 2



РВВ ІМФ
КИЇВ — 2021

У збірнику наведено оригінальні та оглядові статті за результатами робіт, виконаних у рамках досліджень за напрямом «Перспективні фундаментальні дослідження та інноваційні розробки наноматеріалів і нанотехнологій для потреб промисловості, охорони здоров'я та сільського господарства». Основну увагу приділено розгляду проблемних питань нанофізики, наноелектроніки, особливостей будови наноструктурованих матеріалів, з'ясуванню їхніх електричних, термічних, механічних, реологічних і хімічних властивостей, поверхневих явищ і самоорганізації. Представлено результати фабрикації, оброблення, тестування й аналізування нанорозмірних частинок, наномасштабних структур і багатofункціональних наноматеріалів технічного та біомедичного призначення в умовах впливу зовнішніх чинників. Розглянуто особливості технологій одержання, діагностики та характеристики наносистем.

Статті друкуються мовами оригіналів.

Збірник розраховано на наукових працівників, інженерів, викладачів ВНЗ, аспірантів і студентів відповідних спеціальностей.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

*М. Я. Валах, П. П. Горбик, В. О. Зажигалов, Б. Зайді, В. Л. Карбівський,
В. П. Кладько, О. А. Кордюк, С. О. Котречко, М. П. Куліш, Б. І. Лев, Є. Г. Лень,
В. В. Лізунов (відповідальний секретар), Ю. А. Малетін, В. Б. Молодкін,
Б. М. Мордюк (заступник головного редактора), В. Є. Панарін, Р. Р. Панчук,
В. І. Пехньо, О. Д. Погребняк, Ю. І. Прилуцький, В. А. Прокопенко, О. А. Пуд,
Т. М. Радченко, П. Є. Стрижак, В. Й. Сугаков, Л. Ф. Суходуб,
В. А. Татаренко (головний редактор), В. М. Уваров, О. М. Файнлейб,
Д. О. Харченко, О. В. Хоменко*

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ЗАСНОВАНИЙ У ЖОВТНІ 2003 р.

Том 19, вип. 2; 2021 р.

ЗМІСТ

Редакційні об'яви	Інформація для передплатників	IX
	Інформація для авторів	XI
	Видавнича етика	XV
	Магнетні властивості інтерфейсів наноплівкових структур на основі 3d-металів <i>О. І. ДМИТРИЄВ, А. М. КАСУМОВ, В. М. КАРАВАЄВА, К. О. ВИШНЕВСЬКА, Л. І. ФІЯЛКА, К. А. КОРОТКОВ, А. І. СВТУШЕНКО</i>	231
	Thermodynamic Description of Interface Interaction in Nanolayers on the Metal Fe–Dielectric Al ₂ O ₃ Boundary <i>S. V. KNIAZ, O. J. KOTSIUMBAS, I. S. KUZ', O. M. BORDUN, O. I. MOROZ, O. N. KUZ', and D. S. LEONOV</i>	239
	Вплив рН на нуклеацію залізовмісних фаз: аналіза на основі теорії часткового заряду та Мессбауєрові дослідження <i>В. М. БОЙЧУК, М. А. ГОДЛЕВСЬКА, Л. В. МОХНАЦЬКА, В. О. КОЦЮБИНСЬКИЙ, А. І. КАЧМАР</i>	247
	Дослідження процесу співсаджання подвійних гідроксидів Fe–Co <i>Л. А. ФРОЛОВА, Т. Є. БУТИРІНА</i>	263
	The Comparison of Intercalation of Na and Li Atoms in Nanostructured SnS ₂ Anode of Battery: <i>ab initio</i> Calculation <i>Yu. PRIKHOZHA and R. BALABAI</i>	273
	Template Synthesis, Structure, Morphology and Electrochemical Properties of Mesoporous Titania <i>I. F. MYRONYUK, V. O. KOTSYUBYNSKY, V. L. CHELYADYN, V. M. BOYCHUK, and M. A. HODLEVSKYI</i>	281
	Predicting the Stability of the Solid-Solution Sc _{1-x} Ln _x AsO ₄ and Tb _x Ln _{1-x} AsO ₄ Orthoarsenates	

<i>E. I. GET'MAN, Yu. A. OLEKSII, and S. V. RADIO</i>	287
Pre- and Post-Irradiation Annealing for TLD 600 and 700 Dosimeters; Comparison of the Properties of TL Glow Peaks 5 and 5a	
<i>Mokhtar HALIMI, Dahane KADRI, and Abdelmalek MOKEDDEM</i>	297
Математичне моделювання поведінки металонанодисперсних ПВХ-систем при високих частотах деформації	
<i>Б. Б. КОЛУПАЄВ, Б. С. КОЛУПАЄВ, В. В. КЛЕПКО, В. В. ЛЕВЧУК, Ю. Р. МАКСИМЦЕВ, В. О. СІДЛЕЦЬКИЙ</i>	315
Determination of Optical Parameters of Polymer Blend/Nanoceramics for Electronics Applications	
<i>Ahmed HASHIM, Alaa J. KADHAM, Aseel HADI, and Majeed Ali HABEEB</i>	327
Comparative Analysis of ZnO Quantum Dots Synthesized on PVA and PVP Capping Matrix	
<i>Abhigyan GANGULY, Siddhartha S. NATH, and Viranjay M. SRIVASTAVA</i>	337
Structural and Optical Properties of PVP/PAA/MnO ₂ Nanofluid for Solar Collectors' Systems	
<i>Maithem Hussein RASHEED, Ahmed HASHIM, and Farhan Lafta RASHID</i>	347
Synthesis of PVA/PVP/SnO ₂ Nanocomposites: Structural, Optical, and Dielectric Characteristics for Pressure Sensors	
<i>Ahmed HASHIM, Alaa J. KADHAM ALGIDSAWI, Hind AHMED, Aseel HADI, and Majeed Ali HABEEB</i>	353
Optoelectronic Properties of Alumina–Tin Oxide Nanocomposites Deposited on 1D Carbon Backbone	
<i>Deepthi R. KULKARNI, Narasimha H. AYACHIT, Raviraj M. KULKARNI, and Suresh D. KULKARNI</i>	363
Фізико-технологічні передумови формування та структурно-морфологічні характеристики композитів С/Zn і С/Ni з вуглецевою турбостратною складовою	
<i>Г. С. КОРНЮЩЕНКО, С. Т. ШЕВЧЕНКО, В. В. НАТАЛІЧ, В. І. ПЕРЕКРЕСТОВ</i>	375
New Organic-Mineral Fertilizer Based on Low-Grade Phosphorites and Microflora of Activated Sludge	
<i>N. A. DONIYAROV, I. A. TAGAEV, M. N. MURATOVA, and L. S. ANDRIYKO</i>	391
Fabrication and Characterization of Novel Cement Mortar/(PVP–СМС–Y ₂ O ₃) Nanocomposites for Antifungal and Antibacterial Agents	
<i>Naheda HUMOOD, Ahmed HASHIM, Auda J. BRAHMI, Farhan Lafta RASHID, and Mahmmod Shakir HASHIM</i>	407
Ключові аспекти нанотехнологічного підходу в конструкторсько-технічному рішенні системи управління баластною водою на базі ДІ НУ «ОМА»	
<i>Н. ТИРОН-ВОРОБІЙОВА, О. ІВАНОВ, А. ДАНИЛЯН, А. ЖМУДЬ</i>	413

Комплексне визначення токсичності дезінфектанту, розробленого на основі композиції нанорозчину срібла та молочної кислоти <i>М. Д. КУЧЕРУК, Д. А. ЗАСЬКІН, Р. О. ДИМКО</i>	433
Застосування нанобіоматеріалів у ветеринарній репродуктології <i>П. М. СКЛЯРОВ, С. Я. ФЕДОРЕНКО, С. В. НАУМЕНКО, О. В. ОНИЩЕНКО, М. М. ІВАНЧЕНКО, В. К. КЛОЧКОВ, С. Л. ЄФІМОВА, В. Г. ПРУДНІКОВ, Ю. В. МАЛЮКІН</i>	445
Аналіза скорочення скелетних м'язів хронічно-алкоголізованих щурів за дії водорозчинного C ₆₀ -фуллерену <i>Д. М. НОЗДРЕНКО, ВАНГ НАН, О. П. МОТУЗЮК, О. В. ВИГОВСЬКА, К. І. БОГУЦЬКА, Н. Є. НУРИЩЕНКО, Ю. І. ПРИЛУЦЬКИЙ</i>	475

Науковий редактор випуску — *В. А. Татаренко*

Відповідальний секретар редакційної колегії — *В. В. Лізунов*

Редактори-коректори: *І. О. Головашич, Д. С. Леонов, Н. А. Леонова*

Технічний редактор — *Д. С. Леонов*

Оригінал-макет для прямого репродукування виготовлено комп'ютеризованою групою РВВ

Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Друкується за постановою редакційної колегії збірника англійською або українською мовами

Затверджено до друку вченою радою ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи серії ДК № 5875 від 13.12.2017 р.

Свідоцтво про державну реєстрацію ДЗМІ серії КВ № 23231-13071ПР від 22.03.2018 р.

Підп. до друку 30.06.2021 р. Формат 70×100/16. Гарн. SchoolBookC. Папір офсет. № 1. Друк різнограф.

Адреса редакції «ННН»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,

бульв. Акад. Вернадського, 36, каб. 210, 1406, 1407; 03142 Київ, Україна

Тел.: +380 44 4229551, +380 44 4249042, +380 44 4241221; факс: +380 44 4242561

Ел. пошта: tatar@imp.kiev.ua, dsleonov@gmail.com

Надруковано в РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна. Тел.: +380 44 4240236

Зав. поліграфічно-розмножувальної групи — *Л. І. Малініна*

COLLECTED SCIENTIFIC TRANSACTIONS

NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII

FOUNDED IN OCTOBER, 2003

Volume 19, Issue 2 (2021)

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Subscribers	X
	Information for Contributors	XIII
	Publication Ethics	XVI
	Magnetic Properties of 3d-Metal-Based Nanofilm-Structures' Interfaces <i>O. I. DMITRIEV, A. M. KASUMOV, V. M. KARAVAEVA, K. O. VYSHNEVSKA, L. I. FIYALKA, K. A. KOROTKOV, and A. I. IEVTUSHENKO</i>	231
	Thermodynamic Description of Interface Interaction in Nanolayers on the Metal Fe–Dielectric Al ₂ O ₃ Boundary <i>S. V. KNIAZ, O. J. KOTSIUMBAS, I. S. KUZ', O. M. BORDUN, O. I. MOROZ, O. N. KUZ', and D. S. LEONOV</i>	239
	The Effect of the pH on the Nucleation of Iron-Containing Phases: Analysis Based on Partial Charge Theory and Mössbauer Studies <i>V. M. BOYCHUK, M. A. HODLEVSKA, L. V. MOKHNATSKA, V. O. KOTSYUBYNSKY, and A. I. KACHMAR</i>	247
	Investigation of the Process of Coprecipitation of Double Fe–Co Hydroxides <i>L. A. FROLOVA and T. Ye. BUTYRINA</i>	263
	The Comparison of Intercalation of Na and Li Atoms in Nanostructured SnS ₂ Anode of Battery: <i>ab initio</i> Calculation <i>Yu. PRIKHOZHA and R. BALABAI</i>	273
	Template Synthesis, Structure, Morphology and Electrochemical Properties of Mesoporous Titania <i>I. F. MYRONYUK, V. O. KOTSYUBYNSKY, V. L. CHELYADYN, V. M. BOYCHUK, and M. A. HODLEVSKYI</i>	281
	Predicting the Stability of the Solid-Solution Sc _{1-x} Ln _x AsO ₄ and Tb _x Ln _{1-x} AsO ₄ Orthoarsenates	

<i>E. I. GET'MAN, Yu. A. OLEKSII, and S. V. RADIO</i>	287
Pre- and Post-Irradiation Annealing for TLD 600 and 700 Dosimeters; Comparison of the Properties of TL Glow Peaks 5 and 5a	
<i>Mokhtar HALIMI, Dahane KADRI, and Abdelmalek MOKEDDEM</i>	297
Mathematical Modelling of the Behaviour of Metal-Nanodisperse PVC Systems at High Frequencies of Deformation	
<i>B. B. KOLUPAEV, B. S. KOLUPAEV, V. V. KLEPKO, V. V. LEVCHUK, Yu. R. MAKSYM'TSEV, and V. O. SIDLET'SKYI</i>	315
Determination of Optical Parameters of Polymer Blend/Nanoceramics for Electronics Applications	
<i>Ahmed HASHIM, Alaa J. KADHAM, Aseel HADI, and Majeed Ali HABEEB</i>	327
Comparative Analysis of ZnO Quantum Dots Synthesized on PVA and PVP Capping Matrix	
<i>Abhigyan GANGULY, Siddhartha S. NATH, and Viranjay M. SRIVASTAVA</i>	337
Structural and Optical Properties of PVP/PAA/MnO ₂ Nanofluid for Solar Collectors' Systems	
<i>Maithem Hussein RASHEED, Ahmed HASHIM, and Farhan Lafta RASHID</i>	347
Synthesis of PVA/PVP/SnO ₂ Nanocomposites: Structural, Optical, and Dielectric Characteristics for Pressure Sensors	
<i>Ahmed HASHIM, Alaa J. KADHAM ALGIDSAWI, Hind AHMED, Aseel HADI, and Majeed Ali HABEEB</i>	353
Optoelectronic Properties of Alumina–Tin Oxide Nanocomposites Deposited on 1D Carbon Backbone	
<i>Deepti R. KULKARNI, Narasimha H. AYACHIT, Raviraj M. KULKARNI, and Suresh D. KULKARNI</i>	363
Physical-Technological Preconditions for the Formation and Structural-Morphological Characteristics of C/Zn and C/Ni Composites with a Carbon Turbostratic Component	
<i>H. S. KORNYUSHCHENKO, S. T. SHEVCHENKO, V. V. NATALICH, and V. I. PEREKRESTOV</i>	375
New Organic-Mineral Fertilizer Based on Low-Grade Phosphorites and Microflora of Activated Sludge	
<i>N. A. DONIYAROV, I. A. TAGAEV, M. N. MURATOVA, and L. S. ANDRIYKO</i>	391
Fabrication and Characterization of Novel Cement Mortar/(PVP–CMC–Y ₂ O ₃) Nanocomposites for Antifungal and Antibacterial Agents	
<i>Naheda HUMOOD, Ahmed HASHIM, Auda J. BRAIHI, Farhan Lafta RASHID, and Mahmmod Shakir HASHIM</i>	407
Key Aspects of the Nanotechnological Approach in the Design and Technical Solution of the Ballast Water Management System Based on the Danube Institute of the National University 'Odesa Maritime Academy'	
<i>N. TIRON-VOROBIOVA, O. IVANOV, A. DANYLYAN, and A. ZHMUD</i>	413

Comprehensive Determination of the Toxicity of Disinfectant Developed on the Base of the Composition of the Nanosolution of Silver and Lactic Acid <i>M. D. KUCHERUK, D. A. ZASIEKIN, and R. O. DYMKO</i>	433
The Use of Nanobiomaterials in Veterinary Reproductology <i>P. M. SKLJAROV, S. J. FEDORENKO, S. V. NAUMENKO, O. V. ONYSHCHENKO, M. M. IVANCHENKO, V. K. KLOCHKOV, S. L. YEFIMOVA, V. G. PRUDNIKOV, and Yu. V. MALYUKIN</i>	445
Analysis of Skeletal Muscle Contraction of Chronic Alcoholic Rats under the Action of Water-Soluble C ₆₀ Fullerene <i>D. M. NOZDRENKO, WANG NAN, O. P. MOTUZIUK, O. V. VYGOVSKA, K. I. BOGUTSKA, N. E. NURISHCHENKO, and Yu. I. PRYLUTSKYY</i>	475

Scientific Editor of the Issue—*V. A. Tatarenko*

Executive Managing Editor—*V. V. Lizunov*

Technical Editor—*D. S. Leonov*

Editorial-Publishing Department, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine

Editorial Office: 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyiv, Ukraine

Telephone: +380 44 4229551, +380 44 4249042, +380 44 4241221. Fax: +380 44 4242561

E-mail: tatar@imp.kiev.ua, dsleonov@gmail.com

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПОДПИСЧИКОВ

Редакция ежеквартального сборника научных трудов «НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ»
(CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794;
в «Каталоге изданий Украины» подписной индекс: **94919**)
извещает о подписке (начиная с текущего квартала выпуска).

Рекомендуем оформить подписку непосредственным перечислением оплаты

в гривнах:

«Получателю»: Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины
на расчётный счёт № UA058201720313291001201001901 в банке ГУТКСУ в г. Киеве
код банка 820172

код ЗКПО: 05417331

для «Поставщика» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

Свидетельство плательщика налога № 36283185

ИНН 054173326066

Код назначения платежа: 25010100

Назначение платежа: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для РИО ИМФ НАНУ

Основание: предоплата 100%

в иностранной валюте (долларах США, евро) через соответствующие банки-корреспонденты АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины»:

«Получателю»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины»

в г. Киеве (Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11^б)

на расчётный счёт № UA603223130000025308000000067

МФО 322313

для «Поставщика» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

Назначение платежа: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для РИО ИМФ НАНУ

Основание: предоплата 100%

При этом способе подписки необходимо сообщить редакции сборника по почтовому адресу:

РИО (№ 83) ИМФ НАНУ,

бульв. Акад. Вернадского, 36,

03142 Киев, Украина

e-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4229551, +380 44 4249042

дату оплаты, название учреждения или имя подписчика, адрес для почтовой доставки, а при необходимости — свои реквизиты для налоговой накладной.

Периодичность — том из 4 выпусков в год.

С учётом почтовой пересылки

для подписчиков в Украину подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 312 грн., тома — 1248 грн.;

для подписчиков в страны СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 36 US\$, тома — 144 US\$;

для иностранных подписчиков ввне СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 40 US\$ (36 EUR), тома — 160 US\$ (144 EUR).

✂

Образец для оплаты годовой подписки

Счёт-фактура

«Поставщик»: Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

«Получатель»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Киеве
(Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11^б)

на расчётный счёт № UA603223130000025308000000067, МФО 322313

Назначение платежа: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для ИМФ НАНУ

«Плательщик»:

Основание: предоплата 100%

№	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена	Сумма
1	сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» (включая доставку почтой)	экз.	4	36 US\$	144 US\$
Сумма к оплате					144 US\$

INFORMATION FOR SUBSCRIBERS

**Editorial Board of Quarterly Collected Scientific Transactions
'NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII'**

(i.e. 'NANOSYSTEMS, NANOMATERIALS, NANOTECHNOLOGIES')

(CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794)

advertises the subscription on an annual basis for this year. Orders should be placed through one of the methods described below.

Besides the subscription *via* the centralized service by State Enterprise 'PRESA' (2a Georgiy Kyrpa Str., UA-03999 Kyiv, Ukraine; faxes: +380 44 2890774 / 2480377 / 2480384 / 2487802 / 2480406; e-mail: pod_ukr@presa.ua, rozn@presa.ua, info@presa.ua) or *via* Internet:

http://presa.ua/nanosistemi-nanomateriali-nanotehnologii.html?__SID=U

the Editorial Board will take orders sent directly to the Editorial Board. To obtain our edition, the persons and institutions, interested in this title, should made the definite payment sent, according to the order, to the account of the Publisher—Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine.

This edition frequency is 4 issues per year. The annual subscription rate for 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii' is 160 US\$ (or 144 EUR), including airmail postage, packing and handling charges. All other currency payments should be made using the current conversion rate set by the Publisher (subscribers should contact the Editorial Board).

Subscription is valid after obtaining by the Editorial Board of banker's order. Banker's order should be sent to the address:

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
currency account No. UA603223130000025308000000067, MFO 322313
in the Kyiv's Branch of JSC 'The State Export-Import Bank of Ukraine'
(Joint Stock Company 'Ukreximbank')
(11^b Bulvarno-Kudriavska Str., UA-04053 Kyiv, Ukraine)

simultaneously with written notice providing the Editorial Board with a copy of banker's order for subscription and detailed address for mailing.

Address of the Editorial Board Office:

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine.

E-mail: tatar@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'nano').

Fax: +380 44 4242561.

After receiving of banker's order, the Editorial Board will send the guarantee letter to the subscriber's address for mailing the collected scientific transactions for a corresponding term.

Editorial Board of this edition hopes for effective co-operation with its present and future readers and asks to promote the maximum information about its contents to persons, institutions and organizations concerned.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

Сборник научных трудов «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» (ННН) публикует ещё неопубликованные и не находящиеся на рассмотрении для опубликования в иных изданиях научные обзоры и оригинальные статьи, содержащие и характеризующие результаты экспериментальных и теоретических исследований в области физики, химии, техники, методов синтеза, обработки и диагностики наноразмерных систем и наномасштабных материалов: кластеров, наночастиц, нанотрубок, нанокристаллов и наноструктур (апатитоподобных и др. биосистем, аморфных и коллоидных наноразмерных систем, наноструктурных плёнок и покрытий, нанопорошков и т.д.).

Статьи публикуются на одном из двух языков: **английском или украинском.**

Статьи, в оформлении которых не соблюдены следующие правила для публикации в ННН, возвращаются авторам без рассмотрения по существу. (Датой поступления считается день повторного представления статьи после соблюдения указанных ниже правил.)

1. Статья должна быть подписана всеми авторами (с указанием их адресов электронной почты); следует указать фамилию, имя и отчество автора, с которым редакция будет вести переписку, его почтовый адрес, номер телефона (факса), адрес электронной почты.

2. Изложение должно быть ясным, структурированным (разделами «1. Введение», «2. Экспериментальная/Теоретическая методика», «3. Результаты и их обсуждение», «4. Выводы», «Цитированная литература»), сжатым, без длинных введений, отступлений и повторов, дублирования в тексте данных таблиц, рисунков и подписей к ним. Аннотация и раздел «Выводы» должны не дублировать друг друга. Числовые данные следует приводить в общепринятых единицах.

3. Объём статьи должен быть не более 5000 слов (с учётом основного текста, таблиц, подписей к рисункам, списка литературы) и 10 рисунков. Вопросы, связанные с публикацией научных обзоров (не более 22000 слов и 60 рисунков), решаются редколлегией ННН на основании предварительно предоставленной авторами расширенной аннотации работы.

4. В редакцию предоставляется 1 экземпляр рукописи с иллюстративным материалом, напечатанный на бумаге формата А4 через двойной интервал в один столбец с одной стороны листа.

5. В редакцию обязательно предоставляется (по e-mail или на компакт-диске) файл рукописи статьи, набранный в текстовом редакторе Microsoft Word 2003, 2007 или 2010 с названием, состоящим из фамилии первого автора (латиницей), например, Smirnov.doc.

6. Печатный вариант рукописи и её электронная версия должны быть идентичными и содержать 5–7 индексов PACS (в последней редакции ‘Physics and Astronomy Classification Scheme 2010’ — <http://publishing.aip.org/publishing/pacs/pacs-2010-regular-edition>) и **аннотацию** (200–250 слов) статьи (вместе с **5–6 ключевыми словами**). Тексты украиноязычных статей должны также содержать заглавие статьи (вместе со списком авторов и адресами соответствующих учреждений), расширенную аннотацию (300–350 слов), ключевые слова, заголовки таблиц и подписи к рисункам на **английском языке**. Кроме того, содержания аннотаций на украинском и английском языках должны быть идентичными по смыслу.

7. Рисунки (только черно-белые или полутоновые с градацией серого) предоставляются на отдельных листах с указанием номера рисунка и фамилии первого автора. Все рисунки должны быть дополнительно представлены в виде отдельных файлов (предпочтительно в **графических форматах TIFF, EPS или JPEG**) с названиями, состоящими из фамилии первого автора (латиницей) и номера рисунка, например, Smirnov_fig2a.tiff. Качество **иллюстраций** (в том числе полутоновых) должно обеспечивать их воспроизведение с разрешением 300–600 точек на дюйм. Дополнительно рисунки предоставляются в формате программы, в которой они создавались.

8. Надписи на рисунках (особенно на полутоновых) надо по возможности заменить буквенными обозначениями (набранными на контрастном фоне), а кривые обозначить цифрами или различного типа линиями/маркерами, разъясняемыми в подписях к рисункам или в тексте. На графиках все линии/маркеры должны быть чёрного цвета и достаточных толщин/размеров для качественного воспроизведения в уменьшенном в 2–3 раза виде (рекомендуемая ширина рисунка — 12,7 см). Снимки должны быть чёткими и контрастными, а надписи и обозначения должны не закрывать существенные детали (для чего можно использовать стрелки). Вместо указания в подтекстовке увеличения при съёмке желательно проставить масштаб (на контрастном фоне) на одном из идентичных снимков. На графиках подписи к осям, **выполненные на языке статьи**, должны содержать обозначения (или наименования) откладываемых величин и через запятую их единицы измерения.

9. Формулы в текст необходимо вставлять с помощью редактора формул MathType, полностью совместимого с MS Office 2003, 2007, 2010.

10. Рисунки, а также **таблицы** и **подстрочные примечания (сноски)** должны иметь сплошную нумерацию по всей статье.

11. Ссылки на литературные источники следует давать в виде порядкового номера, напечатанного в строку в квадратных скобках. Список литературы составляется в порядке первого упоминания источника. Примеры оформления ссылок приведены ниже; просим обратить внимание на порядок следования инициалов и фамилий авторов, библиографических сведений и на разделительные знаки, а также на необходимость указания **всех соавторов** цитированной работы и (в конце каждой ссылки) её **цифрового идентификатора DOI**, если таковой имеется у соответствующей пуб-

ликації (и указан на её интернет-странице издательства):

1. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Usp. Fiz. Met.*, **9**, No. 1: 1 (2008) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/ufm.09.01.001>
2. T. M. Radchenko, A. A. Shylau, and I. V. Zozoulenko, *Phys. Rev. B*, **86**: 035418 (2012); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035418>
3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).
4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tvyordogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).
5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.
6. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables* (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun, Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. 55 (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25–31, 1999)* (Kiev: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Russian).
8. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporiadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyivosti Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Dissert. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian).
9. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Published November 21, 1979) (in Russian).
10. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, **34**, No. 13: 11) (1991) (in Russian).
11. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashchenij* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Следует применять общепринятые сокращения названий журналов и сборников трудов:

- <http://www.cas.org/content/references/corejournals>; <http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf>;
http://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html;
<http://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf>

Обязательным требованием является предоставление дополнительного списка цитированной литературы (References) в латинской транслитерации (система BGN/PCGN; рекомендуемые транслитераторы: <http://www.slovnuk.ua/services/translit.php>; <http://ru.translit.net/?account=bgm>). После транслитерированных названий книг, диссертаций, патентов и пр. надо приводить в квадратных скобках их англоязычный перевод. При транслитерации статей из ННН надо использовать написание Ф.И.О. авторов, приведённое только в англоязычном оглавлении соответствующего выпуска, и официальное транслитерированное название сборника (см. также сайт).

12. Корректурa авторам может быть выслана электронной почтой в виде pdf-файла. На проверку корректуры авторам отводятся 5 рабочих дней, начиная со дня, следующего за датой отправки корректуры. По истечении указанного срока статья автоматически направляется в печать. Исправления следует отметить и прокомментировать в самом pdf-файле либо оформить в виде перечня исправлений и переслать (от имени уполномоченного представителя коллектива авторов) по электронной почте в адрес редакции.

Печатные версии рукописи направляются непосредственно в редакцию ННН по почтовому адресу: **бульвар Акад. Вернадского, 36, каб. 210; 03142 Киев, Украина** либо члену редакционной коллегии (состав редколлегии указан на 2-й странице обложки). Электронный вариант статьи направляется по e-mail: tatar@imp.kiev.ua (с темой, начинающейся словом 'nano').

В соответствии с договорённостью между редакцией ННН и учредителями сборника, редакция считает, что авторы, посылая ей рукопись статьи, передают учредителям и редколлегии право опубликовать эту рукопись на английском (украинском) языке, и просит авторов сразу прикладывать к рукописи

Соглашение о передаче авторского права

Мы, нижеподписавшиеся авторы рукописи «.....», передаём учредителям и редколлегии сборника научных трудов «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» право опубликовать эту рукопись на английском (украинском) языке. Мы подтверждаем, что эта публикация не нарушает авторского права других лиц, учреждений или организаций.

Подписи авторов: (Ф.И.О., дата, адрес, тел., e-mail)

При этом за авторами сохраняются все остальные права как собственников этой рукописи. Авторы могут получить опубликованный выпуск со своей статьёй в редакции сборника по вышеуказанному адресу (тел. №№: +380 44 4229551, +380 44 4249042), а также загрузить pdf-файл статьи с сайта сборника: <http://www.imp.kiev.ua/nanosys/ru/articles/index.html>.

INFORMATION FOR CONTRIBUTORS

Submission of Manuscripts: Papers should be sent to the Executive Managing Editor, Editorial Office, Institute for Metal Physics, N.A.S.U., 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyiv, Ukraine. Manuscripts may also be submitted to a member of the Editorial Advisory Board or to the appropriate Editorial Board Member who is familiar with the research presented.

Submission of a paper to '*Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*' (i.e., 'Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies') will be taken to imply that it represents **original** work not previously published, it is not being considered for publication elsewhere, and if accepted for publication, it will not be published in the same language without the consent of the Editors and Publisher. It is a condition of acceptance by the Editor of a typescript for publication that the Publishers acquire automatically the copyright in the typescript throughout the world.

Scope of the Collected Scientific Transactions: '*Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*' (i.e., 'Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies'—NNN) is the quarterly multidisciplinary peer-reviewed collected scientific transactions, which publish high-quality work on all aspects of nanoscience and nanotechnology. Currently, transactions stand alone in serving the 'nano' community in providing up-to-date information on all developments and progresses being made in nanoscience and nanotechnology and the future predictions for this extraordinary technology. The topics covered by the transactions relate to all 'nano' related areas of the latest research and recent development works including nanomaterials, characterization tools, fabrication methods, numerical simulation, and theory as well as discussions in the field of nanoscience and technology ranging from basic aspects of the science of nanoscale systems and materials to practical applications of such systems and materials ranging from civil engineering to advanced molecular electronics so promising to transform our everyday technology as well as basic economics. The subjects covered include the following: 1. physical sciences; 2. chemical sciences; 3. life sciences; 4. theoretical and computational science and engineering.

Language: The language of publication may be English or Ukrainian.

Abstract: Each paper requires an English abstract of 200–250 words summarizing the significant coverage and findings.

Keywords and PACS numbers: Up to six keywords and PACS numbers reflecting the content of the contribution should be supplied (see 'Physics and Astronomy Classification Scheme 2010' at <http://publishing.aip.org/publishing/pacs/pacs-2010-regular-edition>).

Manuscript Preparation: Papers should be typed (in duplicate) with double spacing and wide margins on good quality paper (A4 size). The length of original contributions should not in general exceed 5000 words and 10 figures, and subject review articles should not exceed 22000 words and 60 figures, including tables and diagrams. Authors are urged to arrange the subject matter clearly under headings such as: 1. Introduction, 2. Experimental/Theoretical Details, 3. Results, 4. Discussion, 5. Conclusion, References. Subsections should be identified with section and subsection numbers (such as 6.1. Second-Value Subheading).

References and Notes: Notes are indicated in the text by consecutive superior Arabic numbers (without parentheses). References should be numbered consecutively (in square brackets) throughout the text. The full list should be collected and typed at the end of the paper in numerical order. Listed references should be completed in all details including **DOI** (if available) but excluding article titles in journals. All authors' initials should precede their surnames. Examples of references preparation:

1. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Usp. Fiz. Met.*, **9**, No. 1: 1 (2008) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/ufm.09.01.001>
2. T. M. Radchenko, A. A. Shylau, and I. V. Zozoulenko, *Phys. Rev. B*, **86**: 035418 (2012); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035418>
3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).
4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tvyordogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).
5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.
6. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables* (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. **55** (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering'* (Dec. 25–31, 1999) (Kiev: RVV IMF: 2000), vol. **2**, p. 113 (in Russian).
8. T. M. Radchenko, *Vplyv Upryadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyvoli*

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ І АВТОРІВ

Zmishanykh Krystaliv [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Dissert. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian).

9. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Published November 21, 1979) (in Russian).

10. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskih Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, 34, No. 13: 11) (1991) (in Russian).

11. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, *O Prirode Martensitnykh Prevrashchenij* [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

<http://www.cas.org/content/references/corejournals>; <http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf>;

http://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html;

<http://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf>

Equations and Formulae: Formulas in the text should be inserted by MathType, which is fully compatible with MS Office 2003, 2007, 2010.

Tables: Number tables consecutively with arabic numerals and give a clear descriptive caption at the top.

Figures: All figures should be numbered with consecutive arabic numerals, have descriptive captions and be mentioned in the text. Keep figures separate at the end of the text and clearly label each figure with author's name and figure number. The labels at axis should contain the designation (or notation) of quantities and their units.

Preparation: Figures submitted (black-and-white or greyscale strongly recommended) must be of a high enough standard for reproduction with 300–600 dpi resolution (including half-tone illustrations). Redrawing or retouching of unusable figures will be charged to the authors.

Colour Plates: Whenever the use of colour is an integral part of the research, or where the work is generated in colour, the Transactions will publish the colour illustrations with charge to the author. Reprints in colour will carry a surcharge. Please write to the Publisher for details.

Submission of Electronic Text: Authors should also submit papers by e-mail or on a CD (in addition to hard copy with figures). The file should be saved in the native formats of the Microsoft Word 2003, 2007 or 2010 with a name consisting the name of the first author, for example, Smirnov.doc. The electronic form of figures (graphics files in **TIFF**, **EPS** or **JPEG** formats preferably and with name consisting the name of the first author also, for example, Smirnov_fig2a.tiff) should be planned so that they reduce to 12.7 cm column width (or less), and keep them separate from the text file. It is necessary to submit additionally all the figures within the format of the program, in which they were created.

Proofs: In a special emergency, contributors may receive page proofs for correction by e-mail as a PDF document. In that case, these must be returned to Kyiv office (tatar@imp.kiev.ua) with subject beginning by word 'nano' within 120 hours of receipt.

Page Charges: There are no page charges to individuals or institutions.

Reprints: Hard-copy reprints provided to the first-named author of each paper may be ordered by completing the appropriate form sent with proofs. Authors can de-archive a PDF version of their published article from Editorial Office site: <http://www.imp.kiev.ua/nanosys/ru/articles/index.html>.

Further Information: All questions arising after the acceptance of manuscripts, especially those relating to reprints, should be directed to Executive Managing Editor, Editorial Office, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U., 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine. Fax: +380 44 4242561, e-mail: tatar@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'nano').

We ask the authors to apply with their manuscript

Copyright Transfer Agreement

We, the undersigned authors of the manuscript '_____', transfer to the founders and the Editorial Board of the collected scientific transactions 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii' the right to publish this manuscript in English language (or in the Ukrainian translation). We confirm that publication of this manuscript will not infringe a copyright of other persons, institutions or organizations.

Author(s): _____

(Last Name, First Name, Affiliation)

Correspondence Address: _____

Phone and e-mail: _____

(Signature)

(Date)

ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ЭТИКА

И ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ НЕДОБРОСОВЕСТНОЙ ПРАКТИКИ ПУБЛИКАЦИЙ

Редакционная коллегия сборника научных трудов «*Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології*» следует этическим нормам, принятым международным научным сообществом, и делает всё для предотвращения любых нарушений их. В своей деятельности редакция опирается на рекомендации Комитета по этике научных публикаций (<http://publicationethics.org>).

Обязанности редакции

- Все представленные статьи рецензируются экспертами в данной области.
- При рассмотрении статьи учитываются её соответствие предметной области, обоснованность, значимость, оригинальность, читабельность и язык (правописание).
- По результатам рецензирования статья может быть принята к опубликованию без доработки, принята с доработкой или отклонена.
- Отклонённые статьи повторно не рецензируются.
- Статьи могут быть отклонены без рецензии, если они очевидным образом не подходят для публикации.
- Редакция принимает решение о публикации, руководствуясь политикой журнала, с учётом действующего законодательства в области авторского права.
- Не допускается к публикации информация, если имеется достаточно оснований полагать, что она является плагиатом.

При наличии каких-либо конфликтов интересов (финансовых, академических, личных) все участники процесса рецензирования должны сообщить об этом редколлегии. Все спорные вопросы рассматриваются на заседании редколлегии.

Принятые к опубликованию статьи размещаются в открытом доступе на сайте сборника; авторские права сохраняются за авторами.

Этические принципы в деятельности рецензентов

- Рецензенты оценивают статьи по их содержанию, безотносительно к национальности, полу, сексуальной ориентации, религиозным убеждениям, этнической принадлежности или политическим убеждениям авторов.
- Сотрудники редакции не должны сообщать какую-либо информацию о поступивших статьях лицам, не являющимся рецензентами, авторами, сотрудниками редакции и издательства.
- Рецензии должны быть проведены объективно. Персональная критика автора неприемлема. Рецензенты обязаны обосновывать свою точку зрения чётко и объективно.
- Рецензирование помогает издателю принимать решение и посредством сотрудничества с рецензентами и авторами улучшить статью.
- Материалы, полученные для рецензии, являются конфиденциальными документами и рецензируются анонимно.
- Рецензент также обязан обращать внимание редактора на существенное или частичное сходство представленной статьи с какой-либо иной работой, с которой рецензент непосредственно знаком.

Принципы, которыми должны руководствоваться авторы научных публикаций

- Авторы статей должны предоставлять точный отчёт о выполненной работе и объективное обсуждение её значимости.
- Авторы статьи должны предоставлять достоверные результаты проведённого обзора и анализа исследований. Заведомо ошибочные или сфальсифицированные утверждения неприемлемы.
- Статья должна содержать достаточное количество информации для проверки и повторения экспериментов или расчётов другими исследователями. Мошеннические или заведомо неправдивые заявления приравниваются к неэтичному поведению и являются неприемлемыми.
- Авторы могут предоставлять оригинальные регулярные и обзорные работы. При использовании текстовой или графической информации, полученной из работ других лиц, обязательно необходимы ссылки на соответствующие публикации или письменное разрешение их авторов.
- Подача статьи более чем в один журнал расценивается как неэтичное поведение и является неприемлемой.
- Авторство должно быть ограничено теми, кто внёс значительный вклад в концепцию, разработку, исполнение или интерпретацию заявленного исследования.
- Источники финансовой поддержки публикуемого исследования могут быть указаны.

PUBLICATION ETHICS

AND MALPRACTICE STATEMENT

The Editorial Board of the Collected Scientific Transactions '*Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*' (i.e., 'Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies') follows ethics norms accepted by international scientific community and makes every endeavour to prevent any infringements of the norms. The Editorial Board follows the guidelines of the Committee on Publication Ethics (<http://publicationethics.org>).

Duties of Editors

- All submitted papers are subject to strict peer-review process by reviewers that are experts in the area of the particular paper.
- The factors, which are taken into account in reviewing process, are relevance, soundness, significance, originality, readability, and quality of language.
- The possible decisions include acceptance, acceptance with revisions, or rejection.
- If authors are encouraged to revise and resubmit a submission, there is no guarantee that the revised submission will be accepted.
- Rejected articles will not be re-reviewed.
- Articles may be rejected without review, if they are obviously not suitable for publication.
- The paper acceptance is constrained by such legal requirements as shall then be in force regarding libel, copyright infringement, and plagiarism.

When a conflict of interests arising, all the participants of reviewing process should inform the Editorial Board. All the contentions questions are considered in the Board meeting.

The accepted papers are allocated in open access on the journal site; copyrights reserved.

Duties of Reviewers

- The reviewers evaluate manuscripts for their intellectual content without regard to race, gender, sexual orientation, religious belief, ethnic origin, citizenship, or political philosophy of the authors.
- The staff must not disclose any information about a submitted manuscript to anyone other than the corresponding author, reviewers, other editorial advisers, and the Publisher, as appropriate.
- Reviews should be conducted objectively. Personal criticism of the author is inappropriate. Referees should express their views clearly with supporting arguments.
- Peer review assists the Publisher in making editorial decisions and through the editorial communications with the experts from the scientific board and the author may assist the author in improving the paper.
- Manuscripts received for review are treated as confidential documents and are reviewed by anonymous staff.
- A reviewer should also call to the Publisher's attention any substantial similarity or overlap between the manuscript under consideration and any other published paper of which they have personal knowledge.

Duties of Authors

- Authors of contributions and studies research should present an accurate account of the work performed as well as an objective discussion of its significance.
- A paper should contain sufficient details and references to permit others to replicate the work. Fraudulent or knowingly inaccurate statements constitute unethical behaviour and are unacceptable.
- The authors should ensure that they have written original regular or entirely review works, if the authors have used the work and/or words of others that this has been obligatory and appropriately cited or quoted.
- Submitting the same manuscript to more than one publication concurrently constitutes unethical publishing behaviour and is unacceptable.
- Authorship should be limited to those who have made a significant contribution to the conception, design, execution, or interpretation of the reported study.
- Sources of financial support for the reported results can be specified.

PACS numbers: 75.30.Et, 75.47.-m, 75.50.-y, 75.70.Cn, 75.75.Cd, 76.50.+g, 78.20.Ls

Магнетні властивості інтерфейсів наноплівкових структур на основі 3d-металів

О. І. Дмитрієв, А. М. Касумов, В. М. Караваєва, К. О. Вишневська,
Л. І. Фіялка, К. А. Коротков, А. І. Євтушенко

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3,
03142 Київ, Україна*

Проаналізовано експериментальні та теоретичні аспекти збільшення ефективного магнетного моменту наноплівкових структур на основі 3d-металів (Fe, Co, Ni). Магнетні властивості наноплівкових структур типу 3d-метал (Fe, Co, Ni)/4f-метал залежать від d/f -взаємодії на їхній роздільчій межі. У випадку наноструктур 3d-метал/оксид РЗМ непряма обмінна d/f -взаємодія (суперобмін через Оксиген), ймовірно, буде грати роль в результаті гібридизації орбіталей 3d-металу з орбіталями 4f-металу за участю Оксигенових орбіталей в інтерфейсі. Однак вплив індукованих поверхневих магнетних вакансій не виключений. Питання про те, який з цих механізмів найбільш сильно змінює магнетні властивості, вимагає подальшого опрацювання. У наноструктурах з плівок Fe, Co, Ni та діямагнетних металів (Cu, Ag, Au), парамагнетного металу (Pd) чи то полімеру поліетилентерефталату (ПЕТ) також був експериментально виявлений ефект збільшення магнетних властивостей систем. Але d/f -взаємодія в цих системах не можлива. Ефект збільшення магнетних властивостей таких систем можна пояснити додатковою поверхневою індукцією магнетизму домішками та вакансіями. У всіх розглянутих випадках основна роль належить станам інтерфейсу структур.

The experimental and theoretical aspects of increasing the effective magnetic moment for nanofilm structures based on 3d-metals (Fe, Co, Ni) in the different combination are analysed. The magnetic properties of nanofilm structures of d -metal (Fe, Co, Ni)/ f -metal are affected by the d/f interaction in their interface. In the case of d -metal/REM-oxide nanostructures, an indirect exchange d/f interaction (superexchange through oxygen) is likely to play a role because of hybridization of the d -metal orbitals with the f -metal orbitals by means of the participation of oxygen orbitals in the interface. However, the concept of the theory of induced surface magnetic vacancies is not excluded. The question of which of these mechanisms most strongly affects the magnetic properties needs further elaboration. In nanostructured

films from Fe, Co, Ni and non-magnetic films such as diamagnetic metals (Cu, Ag, Au), paramagnetic metal (Pd) or polymer polyethylene terephthalate (PET), the effect of increasing the magnetic properties of the systems is also experimentally revealed. However, d/f interaction in these systems is not possible. The effect of increasing the magnetic properties of such systems can be explained by the additional surface induction of magnetism by impurities and vacancies. In all these cases, the main role belongs to the interface states of structures.

Ключові слова: d/f -взаємодія, наноплівкові структури, діаманетики, парамагнетики, магнетні вакансії, інтерфейс.

Key words: d/f interaction, nanofilm structures, diamagnetic, paramagnetic, magnetic vacancies, interface.

(Отримано 9 червня 2020 р.)

1. ВСТУП

Інтерфейс — межа поверхонь різнорідних матеріалів, що відіграє важливу роль у будь-якій сфері людської діяльності. Особливо це стосується актуальних напрямів сучасних нанотехнологій і наноматеріалів, пов'язаних з інтерфейсами, які мають виняткові магнетні властивості, наприклад, у магнетооптиці [1], спінтроніці [2], медицині та біології [3], доменній магнетній пам'яті [4] й інших областях. У багатьох випадках умови, що виникають на межі фаз, супроводжуються зростанням ефективного магнетного моменту атомів і намагнетованості шарів в області інтерфейсу. Це дає можливість досягти посилення властивостей (гальваномагнетних, магнетооптичних), які залежать від намагнетованості нанооб'єктів, без втрат енергії, що є важливою перевагою для нанотехнологій. Для використання таких переваг необхідне розуміння процесів, що приводять до зростання ефективного магнетного моменту.

В даній роботі ми розглянули ймовірні причини зміни магнетних властивостей у з'єднаннях наноплівок на основі $3d$ -металів (Fe, Co, Ni) у комбінаціях з: $4f$ -металами (рідкісноземельними металами (РЗМ)), оксидами РЗМ, полімером (поліетилентерефталатом (ПЕТ)), діаманетними та парамагнетними металами.

2. ЕКСПЕРИМЕНТ

2.1. Наноструктури $3d$ -метал/ $4f$ -метал

Матеріали з унікальними магнетними властивостями, які засновані на взаємодії електронів $3d$ -оболонки перехідних металів групи

заліза (Fe, Co, Ni) та $4f$ -оболонки рідкісноземельних металів (РЗМ), вже давно привертають увагу дослідників. Визначальну роль у магнетних властивостях $3d$ - та $4f$ -металів (далі — d -, f -; як зразок — d - й f -метали) відіграє обмінний зв'язок електронних магнетних моментів d - й f -електронів. Завдяки такій обмінній взаємодії в даних металах встановлюється магнетна впорядкованість.

Тонкі плівки, які складаються з контактувальних шарів, що містять d - й f -метали, вперше було систематично розглянуто у [5]. На прикладі їх було продемонстровано наявність обмінної d/f -взаємодії в інтерфейсі поверхонь різнорідних магнетиків і фактично вказано спосіб штучного формування складних магнетних структур.

На межі контакту d - й f -металів можуть утворюватися їхні сполуки та стопи. Вони можуть виникати за рахунок міжшарового перемішування при одержанні, наступному відпалюванні чи йонному опромінюванні плівок. У кристалічному стані d/f -стопи через відмінності йонних радіусів існують як стабільні інтерметалеві сполуки. Особливими властивостями таких сполук є високі магнетна анізотропія та магнетострикція. В реальності дуже тонкі шари d - та f -металів, а напевно, й їхні сполуки, в інтерфейсі мають схильність до аморфізації. До істотних властивостей аморфних d/f -плівок можна віднести високу структурну стійкість, наявність магнетного впорядкування у широкій області температур, монотонну зміну основних магнетних характеристик за варіації складу.

Поява нових метод нанесення структур тонких плівок (йонне розпорошення, молекулярно-променева епітаксія) та вивчення їхніх магнетних властивостей (нейтронографія, Мессбауєрова спектроскопія, синхротронне рентгенівське випромінювання), а також можливості практичного застосування багатошарових d/f -плівок у спінтроніці знову відродили інтерес до таких багатошарових структур [6], який зберігається і в наш час.

2.2. Магнетоопір наноструктур $3d$ -метал/оксид РЗМ

Окиснення f -металів і перехід їх до оксидів приводить до просторового розділення йонів цих металів атомами Оксигену. У результаті металічний зв'язок між f -атомами порушується, а концентрація вільних електронів, які зумовлюють магнетну взаємодію f -оболонки, різко зменшується. Тому більшість стехіометричних оксидів РЗМ є діелектриками, в яких за кімнатної температури виявляються в основному парамагнетні властивості [7].

Можливість здійснити d/f -взаємодію на межі між шарами d -металів та оксидів f -елементів було перевірено при порівнянні магнетоопору (МО) плівки Fe та структури Fe/Dy₂O₃, що утворилася після нанесення на цю плівку шару Fe/Dy₂O₃. Шари наносилися електронно-променевим випаровуванням за наступних умов: Fe

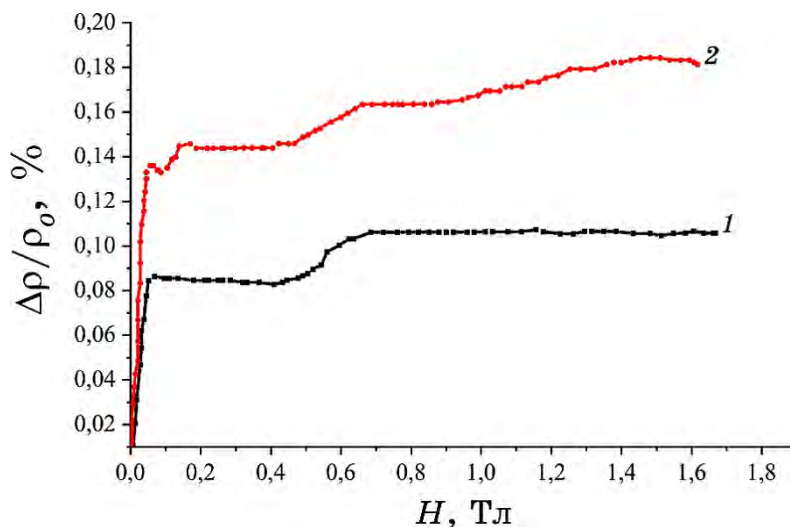


Рис. 1. Залежність магнетоопору $\Delta\rho/\rho_0$ плівки Fe (1) і двошарової структури Fe/Dy₂O₃ (2) від напруженості зовнішнього магнетного поля H , паралельного струму J , що протікає через зразок: $H\parallel J$.¹

($P = 5 \cdot 10^{-3}$ Па, $V = 30$ нм/хв, $t = 200^\circ\text{C}$), Dy₂O₃ ($P_{O_2} = 2 \cdot 10^{-2}$ Па, $V = 30$ нм/хв, $t = 25^\circ\text{C}$). Шари Fe мали полікристалічну, а Dy₂O₃ — аморфну структуру. Товщина шарів Fe та Dy₂O₃ дорівнювала 80 нм.

На рисунку 1 представлено залежність МО $\Delta\rho/\rho_0$ плівки Fe (1) та двошарової структури Fe/Dy₂O₃ (2) від напруженості зовнішнього магнетного поля H . З даного рисунка видно, що після осадження оксиду РЗМ магнетоопір $\Delta\rho/\rho_0$ плівки Fe зростає в середньому в 1,6 рази. Це може бути викликано наявністю магнетної взаємодії між Fe та Dy₂O₃. Оскільки електричний опір шару Dy₂O₃ ($1,67 \cdot 10^4$ Ом·см) на десять порядків вищий, аніж у Fe ($9,8 \cdot 10^{-6}$ Ом·см), то шар оксиду РЗМ не може вплинути на величину МО зразка. Крім того, плівка Fe є суцільною, і її провідність залишається металічною як без шару, так і з шаром Dy₂O₃; тому зміна характеру провідності після осадження оксиду РЗМ не може бути причиною зміни МО, що спостерігається на рис. 1. Вплив незбігу параметрів структури контактних шарів Fe та Dy₂O₃ на МО шару заліза також мало ймовірний, оскільки структура шару Dy₂O₃ є аморфною. Таким чином, рис. 1 є свідченням наявності магнетної взаємодії між Fe та Dy₂O₃. У цьому випадку, вірогідно, основну роль відіграє непряма обмінна взаємодія (суперобмін через Оксиген) в результаті гібридизації орбіталей d -металу з орбіталями f -металу за участю орбіталей Оксигену в інтерфейсі [8].

На підставі відомого виразу, що встановлює зв'язок між МО $\Delta\rho/\rho_0$ плівки феромагнетика Fe та її намагнетованістю I [9]:

$$\Delta\rho/\rho_0 \propto I^2, \quad (1)$$

можна зробити висновок про зміну намагнетованості металу, викликаной магнетною взаємодією між Fe та Dy_2O_3 в області їхнього контакту.

2.3. Магнетооптичні властивості наноплівкових структур Fe, Co, Ni/ПЕТ

Експериментальні дослідження показали збільшення ефективного магнетного моменту за умови використання в якості підкладинки матеріалів, що не містять *f*-метали, наприклад, полімеру ПЕТ [10]. Плівки *d*-металів — Fe, Co, Ni, осаджені на полімерну підкладинку ПЕТ, утворюють двошарову структуру Fe, Co, Ni/ПЕТ, яка здатна обертати площину поляризації світла, що проходить через неї (Фарадеїв ефект) під дією зовнішнього магнетного поля. У випадку нормального напрямку падіння світла, а також вектора зовнішнього магнетного поля до поверхні даної структури та намагнетованості *d*-металу кут повороту площини поляризації світла, що проходить, може бути описаний формулою [11], модифікованою для структури Fe, Co, Ni/ПЕТ:

$$\varphi_{Me} = -\operatorname{Re} \left\{ n^{-1} \alpha I \left[\lambda^{-1} \pi h - i (4n)^{-1} (r_{21} - r_{23}) \right] \right\}, \quad (2)$$

де λ — довжина хвилі світла, h — товщина плівки металу, n — коефіцієнт заломлення, $\alpha = \operatorname{const}$, I — намагнетованість; індекси 1, 2 та 3 відповідають середовищам: повітря, метал Fe, Co, Ni та ПЕТ відповідно; елементи матриці відбивання $\|r_{ik}\|$ знаходяться за допомогою Френелевих формул:

$$r_{ik} = (n_i + n_k)^{-1} (n_i - n_k); \quad (3)$$

n_i та n_k — показники заломлення середовищ i та k .

При виведенні формули (2) прийнято, що плівка та підкладинка є ізотропними середовищами; плівка при цьому достатньо сильно поглинає світло, а багаторазовим відбиванням світла в ній можна знехтувати. Як видно з формули (2), кут Фарадейового повороту двошарової системи прямо пропорційний товщині плівки металу h та її намагнетованості I .

На рисунку 2 представлено залежність кута Фарадейового повороту двошарових структур Fe, Co, Ni/скло та Fe, Co, Ni/ПЕТ від товщини шарів металу. Шари Fe, Co, Ni наносились електронно-променевим випаровуванням хемічно чистих металів за таких умов: $P = 5 \cdot 10^{-3}$ Па, $V = 10\text{--}20$ нм/хв, $t = 20^\circ\text{C}$.

Як видно з рис. 2, зберігається зменшення величини φ_{Me} при переході від Fe до Co та Ni, що відповідає зменшенню намагнетованос-

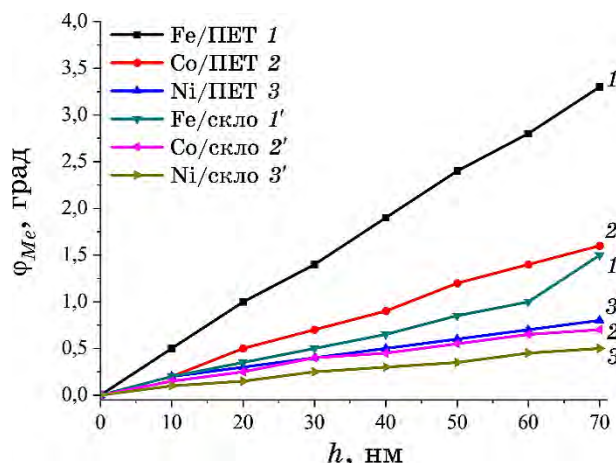


Рис. 2. Залежність Фарадейового кута від товщини плівок Fe, Co, Ni, осаджених на підкладках з ПЕТ і скла. Магнетне поле напруженістю у 0,2 Тл лежить у площині структури.²

ти цих металів. Однак на підкладці з ПЕТ кути φ_{Me} значно більші, ніж на магнетноінертному склі. В [10] вважають, що це може бути викликано взаємодією, що відбувається між ПЕТ і металом, та приводить до, наприклад, росту механічних напружень в острівцях плівки, які стимулюють підсилення Фарадейового ефекту. В такому випадку рис. 2 є очікуваним підтвердженням впливу полімерної підкладки ПЕТ на магнетооптичні властивості тонких плівок з Fe, Co, Ni, що на ній розташовані.

2.4. Феромагнетний резонанс наноструктур Fe/діамагнетик

В [12] описано методику, яка використовує феромагнетний резонанс (ФМР) для міряння намагнетованості насити I надтонких феромагнетних плівок. Він був використаний для визначення відношення намагнетованості насити наноплівок Fe, розташованих у структурах Ag/Fe/Ag, Au/Fe/Ag, Cu/Fe/Ag, Pd/Fe/Ag і Ni/Fe/Ag, відносно фонові плівки Au/5,7MLFe/Ag, де ML — одноатомовий шар. Значення намагнетованості насити, одержані з виразу

$$2\pi f/\gamma = H + I, \quad (4)$$

де f — мікрохвильова частота ФМР, γ — гіромагнетне відношення, H — резонансне магнетне поле, перпендикулярне до площини плівки, мали загальну похибку міряння, трохи більшу за 1%. Всі міряння ФМР проводили за температури у 77 К з метою вивчення тео-

ретичних прогноз того, що атоми Fe, розташовані на поверхнях і в інтерфейсах поблизу чи то біля них, повинні мати посилені магнетні моменти порівняно з атомами Fe в основному масиві. Усі плівки мали співвідношення моментів більше 1,0 ($1,06 \pm 0,01 - 1,12 \pm 0,01$). На думку авторів [12] це свідчить про те, що атоми Fe в інтерфейсі наноплівки мають посилені магнетні моменти.

3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Контакт наноплівки Fe, Co, Ni/РЗМ приводить до підвищення намагнетованості системи в порівнянні з наноплівками чистих металів, що пояснюється d/f -взаємодією. У разі покриття наноплівки Fe, Co, Ni немагнетними плівками, — оксидами РЗМ, діамagnetними металами (Cu, Ag, Au), парамагнетиком (Pd), полімером (ПЕТ), — експериментально також виявлено ефект підвищення магнетних властивостей систем. Ефект підвищення магнетних властивостей останніх систем можна пояснити не тільки наявністю d/f -взаємодії, але й іншими механізмами, наприклад, додатковим поверхневим індукуванням магнетизму домішками та вакансіями [13]. Істотним є те, що в [12] діамagnetні метали осаджувалися на недосконалу наноплівку. Шар Fe складав від 5,5 до 10,9 товщин його моношару. При цьому складаються умови для утворення вакансій в інтерфейсному шарі. В [13] теоретично показано, що парна взаємодія ідентичних поверхневих дефектів (двох двозарядних домішок або вакансій з двома електронами або дірками) поблизу плоскої поверхні діє як магнетні дефекти з максимальною обмінною енергією на віддалі між дефектами $y \cong 5-25$ нм. В структурах, що містять полімер, також можлива взаємодія між магнетними моментами d -металів і молекулярними групами полімеру.

4. ВИСНОВКИ

На магнетні властивості наноплівкових структур $3d$ -метал (Fe, Co, Ni)/ $4f$ -метал впливає d/f -взаємодія в їхньому інтерфейсі. У випадку наноструктур $3d$ -метал/оксид РЗМ, вірогідно, роль відіграє непряма обмінна d/f -взаємодія (суперобмін через Оксиген) в результаті гібридизації орбіталей $3d$ -металу з орбіталями $4f$ -металу за участю орбіталей Оксигену в інтерфейсі. Однак, не виключена концепція теорії індукованих поверхневих магнетних вакансій. Питання про те, який з цих механізмів найсильніше впливає на магнетні властивості, потребує подальшого опрацювання.

У наноструктурах $3d$ -метал/ПЕТ, діамagnetні та парамагнетні метали d/f -взаємодія вочевидь виключена. Тому зміну їхніх магнетних властивостей у порівнянні з властивостями використаних ме-

талів, вірогідно, зумовлено виникненням в інтерфейсі індукованих поверхневих магнетних вакансій або взаємодією магнетних моментів $3d$ -металів і молекулярних груп полімеру.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. D. Lobov, *Magnitooptika Mnogosloynnykh Obmenno-Svyazannykh Nanos-
struktur s Gigantskimi Anomaliyami Magnitotransportnykh Svoistv* [Magnetoop-
tics of Multilayer Exchange-Coupled Nanostructures with Giant Anomalies of
Magnetotransport Properties] (Abstract of a Thesis for the Degree of Doctor of
Phys.-Math. Sciences) (Yekaterinburg: Inst. of Metal Physics: 2018) (in Russian).
2. F. Hellman, A. Hoffmann, Y. Tserkovnyak et al., *Rev. Mod. Phys.*, **89**, No. 2:
025006 (2017); <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.89.025006>
3. S. P. Turanskaya, A. D. Chetyrkin, I. V. Dubrovin, V. V. Turov, and
P. P. Gorbik, *Poverkhnost'*, **3**, No. 18: 343 (2011) (in Russian).
4. D. Denny Tang and Yu.-T. Lee, *Magnetic Memory. Fundamentals and Tech-
nology* (Cambridge: Cambridge University Press: 2010).
5. A. Yelon, *Interactions in Multilayer Magnetic Films. Physics of Thin Films -
Advances in Research and Development. Vol. 6* (Eds. M. H. Francombe and
R. W. Hoffman) (New York: Academic Press, Inc.–Elsevier: 1971), p. 205;
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-533006-0.50011-6>
6. *Magnetizm Nanosistem na Osnove Redkozemelnykh i 3d-Perekhodnykh Metal-
lov* [Magnetism of Nanosystems Based on Rare Earth and $3d$ -Transition Metals]
(Ed. V. O. Vaskovskiy) (Yekaterinburg: Uralskiy Univ.: 2007) (in Russian).
7. *Fiziko-Khimicheskie Svoistva Okislov: Spravochnik* [Physicochemical Proper-
ties of Oxides: Handbook] (Ed. G. V. Samsonov) (Moscow: Metallurgiya:
1978) (in Russian).
8. A. M. Kasumov, V. M. Karavaeva, A. A. Mikitchenko, K. O. Shapoval,
M. A. Perepelitsia, and G. V. Lashkariev, *Powder Metallurgy and Metal Ce-
ramics*, **57**, Nos. 5–6: 325 (2018).
9. S. V. Vonsovsky, *Magnetizm* [Magnetism] (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
10. K. O. Shapoval, A. M. Kasumov, and G. V. Lashkarev, *Metallofiz. Noveishie
Tekhnol.*, **39**, No. 6: 815 (2017) (in Russian); <https://doi.org/10.15407/mfint.39.06>
11. A. K. Zvezdin and V. A. Kotov, *Magnitooptika Tonkikh Plyonok* [Magne-
tooptics of Thin Films] (Moscow: Nauka: 1988) (in Russian).
12. Z. Celinski, K. B. Urquhart, and B. Heinrich, *Journal of Magnetism and
Magnetic Materials*, **166**, Iss. 1–2: 6 (1997);
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(96\)00428-3](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(96)00428-3)
13. A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, M. D. Glinchuk, and R. Blinc, *Phys. B*,
406: 1673 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.01.039>

*I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3, Krzhyzhanovs'ky Str.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. Dependence of the magnetoresistance $\Delta\rho/\rho_0$ of the Fe film (1) and the two-layer Fe/Dy₂O₃ structure (2) on the external magnetic field strength H parallel to the current J flowing through the sample: $H\parallel J$.

² Fig. 2. Dependence of the Faraday angle on the thickness of Fe, Co, Ni films deposited on PET and glass substrates. A magnetic field of 0.2 Tl lies in the plane of the structure.

PACS numbers: 62.20.D-, 62.23.Kn, 68.35.Gy, 68.35.Np, 81.65.Kn, 83.10.Gr, 83.80.Ab

Thermodynamic Description of Interface Interaction in Nanolayers on the Metal Fe–Dielectric Al₂O₃ Boundary

S. V. Kniaz¹, O. J. Kotsiumbas¹, I. S. Kuz'², O. M. Bordun²,
O. I. Moroz¹, O. N. Kuz'¹, and D. S. Leonov³

¹*Lviv Polytechnic National University,
12, Bandery Str.,
UA-79013 Lviv, Ukraine*

²*Ivan Franko National University of Lviv,
1, Universytets'ka Str.,
UA-79000 Lviv, Ukraine*

³*Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13, Pokrovska Str.,
UA-04070 Kyiv, Ukraine*

Using basic equations of surface physics and thermodynamics of nonequilibrium processes, a mathematical model is developed to determine the interfacial energy, interfacial tension, energy of adhesive bonds, work of adhesion and others physical quantities characterizing nanolayer on the 'metal Fe–insulator Al₂O₃' boundary. The developed technique can be used for evaluation of interfacial parameters of interaction between another physical-nature composite pairs with taking the nature of the double electrical layer into account.

За допомогою основних рівнянь фізики поверхні та термодинаміки нерівноважних процесів розроблено математичний модель для визначення міжфазної енергії, міжфазного натягу, енергії адгезійних зв'язків, роботи адгезії й інших фізичних величин, що характеризують наночар на межі «метал Fe–діелектрик Al₂O₃». Розроблену методику можна використати для оцінки міжфазних параметрів взаємодії між композиційними парами іншої фізичної природи з урахуванням природи подвійного електричного шару.

Key words: metal, insulator, nanolayer, electric charges, interfacial energy, energy of adhesive bonds, aluminium oxide.

Ключові слова: метал, діелектрик, наночар, електричні заряди, міжфазна енергія, енергія адгезійних зв'язків, оксид алюмінію.

(Received 19 March, 2021)

1. INTRODUCTION

The systems of 'metal oxide' are widely used as active and passive elements of micro- and nanoelectronics, elements of power sources, batteries capillary energy, corrosion-resistant materials and others [1, 2]. Such systems have a unique physical and mechanical properties and a high chemical inertness.

Due to diffusion, a transition layer is formed at the boundaries of such systems. The transition layers can be external and internal. At the same time, in the macromodel description of contacting 'metal-insulator' surfaces, it is necessary to have reliable information about changes in the physical characteristics of the metal as well as the dielectric.

Their values should not only adequately correspond to the basic energy characteristics of the interphase layers such as interphase energy of tension, the energy of adhesive bonding and the work of adhesion, but they also cannot violate the criterion of the strength of the transition layer material. With the use of alloying impurities, one can change and optimize the electrical and mechanical properties of the transition layer.

2. MATERIALS AND METHODS

It is a well-known example that aluminium oxide Al_2O_3 is used for metals' corrosion protections and for increase of hardness characteristics of aerospace devices buildings [3]. To improve composite ceramics performance, the structures like 'Al₂O₃-powder' with a higher strength parameter had found a widespread use [4]. By varying the concentrations and types of powders, one can produce the composite materials with a wide range of physical, mechanical and electrical parameters.

To obtain a thermodynamically stable composite of the 'metal oxide' type with the assumed physical and mechanical properties, it is required a deep understanding of the physical phenomenon on the interface 'nanolayer-metal oxide-nanolayer'. However, due to the complexity of the processes on the interface of two environments, their quantitative description is difficult. An empirical approach is usually used to describe an interfacial interaction of two materials. Therefore, the real situation of determining an electric charge on the 'metal oxide' interface is absent [5]. Some parameters of the free surfaces can be estimated by density functional theory (DFT)

[6, 7]. DFT is rather complicated and cumbersome for practical use; it also uses the additional theoretical assumptions that simplify the calculation process but reduce the accuracy and reliability of experimental data. In addition, DFT is not effective for interface energy calculations. For a macromodel description of contacting surfaces like ‘metal–dielectric’ one, it is important to have reliable information about the variation of their physical characteristics, which is included in the equation of state and is linked together with the state parameters. Their values must properly meet the basic energy characteristics of the interface layer, namely, interfacial energy γ_m and bounds’ adhesion energy γ_{Ad} [6–9]. The positive results of such an approach for ‘metal–semiconductor’ were shown in Refs. [8, 10].

The aim of this paper is to introduce the evaluation methods of thermodynamic and adhesive parameters (interface energy γ_m , interface tension σ_m , interfacial electric charge Ω , and electrocapacity of double electrical layer C_m , electrical component γ_{mE} of interface energy of interface nanolayers in ‘metal–dielectric’) by using macroscopic surface physics and thermodynamics of nonequilibrium processes. The proposed methodology must be tested for calculating the typical parameters of interfacial interaction in (Ag, Au, Cu, Fe)– Al_2O_3 . It is necessary to find the variations of interfacial tension and energy, electric component of the surface energy, specific surface charge and contact potential difference (CPD) according to changes in the basic parameters of the dielectric layer. The main information parameters of the interface are the interface tension and energy (characteristics of the interfacial interaction).

3. RESULTS AND DISCUSSION

The proposed model for estimating the interface phenomenon between two materials is based on the assumption of connections between mechanical and electrical processes on the solid-state surface [1]. Let us consider the interface between two mediums: ‘metal–insulator’ or ‘metal–inert-gas environment’. Metal and dielectric are multielemental continuous medium. Inside the metal, we have the following components: ions of the basic substance (*e.g.*, copper Cu^{++}), conduction electrons, impurities, point defects. In dielectric, we have components such as atoms of the basic substance, which are considered as dipoles and which characterize a bound electric charge, impurities and point defects. In an inert gas environment, the composition components are not considered. In the vicinity of the medium boundaries, we can observe the separation of electric charges. The double electric layer (DEL) is formed (nanolayer, which corresponds to ‘surface condenser’), and an electric potential

difference $\Delta\Psi_m$ is appeared [2]. Let us consider the stationary position of the contact media in the form 'metal–inert gas environment' (such as air), 'dielectric–air' and 'metal–insulator'. The surface tension (ST) σ_h and surface energy (SE) γ , which are basic energy parameters of DEL, are proportional to each other and given by Herring–Shuttleworth relation [8]:

$$\begin{aligned} (\sigma_h)_{ij} &= K_R \left(\gamma \delta_{ij} + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial e_{ij}} \right)_T \right), \quad \sigma_h = K_R \left(\gamma + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial e} \right)_T \right), \\ \sigma_h &= K_R \left(\gamma + S_b \left(\frac{\partial \gamma}{\partial S_b} \right)_T \right), \end{aligned} \quad (1)$$

where S_b is the body surface area, $\partial\gamma/\partial S_b$ is the expression of the characteristic of change on the energy surface γ during a deformation (because the derivative in surface area S_b at the constant temperature T is a deformation), $K_R = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^2/(\text{m} \cdot \text{J})$ is the dimension-matching parameter, δ_{ij} is the Kronecker symbol, e_{ij} are components of the deformation tensor \hat{e} ($i, j = 1, 2$ for two-dimensional surface phases in Cartesian co-ordinates x, y).

The components of the deformation tensor \hat{e} with the components of the displacement vector \mathbf{u} in Cartesian coordinates (x, y, z) are related by the following equations [8, 10]:

$$\hat{e} = \text{Def}e, \quad \left(e_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial x}, e_{yy} = \frac{\partial u_y}{\partial y}, e_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z} \right), \quad \mathbf{u} \Rightarrow (u_x, u_y, u_z). \quad (2)$$

The deformation tensor \hat{e} is related with the components of stress tensor $\hat{\sigma}$ by the equation of state, which is the defining equation of the generalized Hooke's law [8, 10]:

$$\sigma_{ij} = \left(\left(K - \frac{2}{3}G \right) e - \alpha_t K \Delta T - K (\beta\phi + \beta_{ck} c_k) \right) \delta_{ij} + 2Ge_{ij}, \quad (3)$$

where K is a bulk modulus, G is a shear modulus, c_k is the variation of the concentration of impurity C_k ($k = 1, 2, \dots, n$, $c_k = C_k - C_{k0}$), $\Delta T = T - T_0$ is the temperature variation, $\phi = \Phi - \Phi_0$ is the deviation of the modified chemical potential of electron conductivity (MCPCE), Φ_0 is the value of MCPCE metal at a considerable distance from the surface, where the effect of DEL on the conduction electron is not manifested, β is the electrostrictive coefficient of thermal expansion, α_t is the temperature coefficient of thermal expansion, β_{ck} is the concentration coefficient of thermal expansion.

Then, the equation of state (constitutive relation) has the following form [8, 10]:

$$\sigma_{ij} = \left(\left(K - \frac{2}{3} G \right) e - K\beta\phi \right) \delta_{ij} + 2Ge_{ij}, \quad (4)$$

$$\omega_V = \rho\omega = \rho C_\phi \phi + \beta K e = k^2 \varepsilon_0 \phi + \beta K e, \quad k = \sqrt{\rho C_\phi / \varepsilon_0}. \quad (5)$$

In this case, the electrostrictive parameter of thermal expansion is written as $\beta = \frac{3(1+\nu)}{E} \frac{\partial \omega}{\partial e} \Big|_{\phi=\text{const}}$.

The redistribution of conduction electrons and the generation of mechanical stresses are described by the two balance ratios, namely, the equation of balance momentum (the equation of the equilibrium of deformable bodies) and the equation that links electric vector field \mathbf{E} with density of electric charges ω (state parameters) [8, 10, 11]:

$$\text{Div } \hat{\sigma} + \rho\omega\mathbf{E} = \mathbf{0}, \quad \varepsilon_0 \nabla \mathbf{E} = \rho\omega = \omega_V, \quad (6)$$

where ε_0 is the electric constant and $\rho\omega\mathbf{E}$ is the ponderomotive force in the balance equation of a local body element. The second Eq. (6) is one of the Maxwell's equations.

Let us consider the surface tension σ_h , surface energy (SE) γ , equilibrium condition of the surface layer and effective thickness h of the surface layer in the equation of state for determining the physical parameters β and k of the metal [8, 10, 11]:

$$\int_0^h \sigma_{yy} dx = \sigma_h, \quad \sigma_{yy} = \sigma_{zz}, \quad (7)$$

$$\gamma_e + \xi\gamma_p = \gamma, \quad (8)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial k} = \frac{\partial (\gamma_e + \xi\gamma_p)}{\partial k} = 0, \quad (9)$$

$$\sigma_{yy} + p = 0 \quad (x = h), \quad (10)$$

where $\gamma_e = \int_0^h w_e dx$ is the electric component of the surface energy

(SE), $\gamma_p = \int_0^h w_p dx$ is the mechanical (elastic) component of SE,

$w_e = \frac{\varepsilon_0}{2} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)^2$ and $w_p = \frac{\sigma_{xx} (\sigma_{xx} - 4\nu\sigma_{yy})}{2E} + \frac{(1-\nu)\sigma_{yy}^2}{E}$ are the densities of electrical and mechanical components of SE, respectively,

$p = 100$ kPa is the atmospheric pressure, h is the effective thickness of the surface layer, $E = G \frac{3K + 4G}{3K + G}$ is the longitudinal elastic modulus (Young's one), $\nu = \frac{3K - 2G}{2(3K + G)}$ is the Poisson's ratio, and k is the variational parameter. Expression (10) gives the value of the surface tension, and expression (8) gives the value of surface energy γ in the form of two components $\gamma = \gamma_e + \gamma_{dft}$. The first component γ_e describes electrostatic components, and the second one γ_{dft} describes kinetic, exchange, correlation components and energy of inhomogeneity of electron gas (based of density functional theory (DFT)).

The interfacial tension γ_{int} , interfacial energy σ_{int} , energy of adhesive bonds γ_{Ad} and work of adhesion A_{Ad} in the nanolayer at the 'metal-cover' interface are evaluated as follow [8, 10, 11]:

$$\gamma_{int} = \gamma_{me} + \xi_m \gamma_{mp}, \quad \gamma_{me} = \int_{-H_1}^{H_2} w_e dx, \quad \gamma_{mp} = \int_{-H_1}^{H_2} w_p dx, \quad \sigma_{int} = \int_{-H_1}^{H_2} \sigma_{yy} dx, \quad (11)$$

$$\gamma_{Ad} = \gamma + \gamma_P - \gamma_{int}, \quad A_{Ad} = \sigma_h + \sigma_P - \sigma_{int}, \quad (12)$$

where ξ_m is the ratio of the surface energy components on the 'metal-covering' interface; γ_{me} , $\gamma_{mech} = \xi_m \gamma_{mp}$ are electrical and mechanical (elastic) components of the interfacial energy, respectively; $H_1 + H_2$ is the effective thickness of the interfacial layer ($-H_1 < x < H_2$); σ_P and γ_P is the surface tension and the energy of the surface covering, respectively, of insulator or semiconductor on the interface of an inert gas environment (IGE) (or a physical vacuum).

For the 'metal-inert gas environment', we can write [11]

$$\gamma_e = (\Omega)^2 / (2C) = C(\Delta\Psi)^2 / 2, \quad C = \varepsilon_0 k / 2, \quad d_\xi = 2 / k. \quad (13)$$

For the 'metal-insulator', we can write [8, 11, 12]:

$$\gamma_{mp} = (\Omega_m)^2 / (2C_m) = C_m (\Delta\Psi_m)^2 / 2, \quad C_m = \varepsilon_0 k_m / 2, \quad d_{\xi_m} = 2 / k_m, \quad (14)$$

where C_m and Q_m is the electrocapacity and the interface charge of DEL, respectively; $\Delta\Psi_m$ is the contact potential difference of DEL; d_{ξ_m} is the effective thickness of DEL; k_m is the DEL variational parameters.

Our calculations show that the quantitative values of the energy parameters of interfacial interactions (γ_{int} , σ_{int} , γ_e , γ_{Ad}) in Fe-Al₂O₃ are slightly higher than the studied metals Ag, Cu, Au [8, 10-12]. In particular, values γ_{int} , σ_{int} , γ_e , γ_{Ad} determined by us for the system Fe-Al₂O₃ are the following:

$$\gamma_{\text{int}} = 1.51 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}, \sigma_{\text{int}} = 1.23 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}, \gamma_{\text{Ad}} = 3.02 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}, A_{\text{Ad}} = 2.45 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}.$$

The values obtained earlier in [10] for a number of metals (Cr, Cu, Au, Al) on Si, Ge, or Ni generally have slightly lower values than the values obtained by us. For example, for the Si–Cu system they are as follow:

$$\gamma_{\text{int}} = 0.27 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}, \sigma_{\text{int}} = 0.61 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}, \gamma_{\text{Ad}} = 2.90 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}, A_{\text{Ad}} = 2.88 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}.$$

For the Cu–Ge system, the same values are correspondingly:

$$\gamma_{\text{int}} = 0.20 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}, \sigma_{\text{int}} = 0.46 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}, \gamma_{\text{Ad}} = 2.71 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}, A_{\text{Ad}} = 2.73 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}.$$

In general, based on the results of [10], one can argue that the adhesion and higher levels of mechanical stresses at the Fe–Al₂O₃ boundary are better compared to a number of systems (Si, Ge, Ni)–(Cr, Cu, Au, Al). Based on this, there is a possibility of practical use of Al₂O₃ as a stable protective and anticorrosion coating for Fe.

The obtained theoretical results show the presence of a certain difference in the physical parameters of the studied electric double layer of a metal and semiconductor in the corrosion-resistant (Au, Ag, Cu) and both a metal and a dielectric in the non-corrosion-resistant (Fe) metals.

The quantitative values of the certain parameters can be used in the planning of the nanotechnological research and the quantitative description of the surface properties and interfacial interactions of metals and dielectrics.

4. CONCLUSIONS

Based on the results of this study, the following conclusions and recommendations have been formulated.

1. The quantitative values of the energy parameters of interfacial interactions (γ_{int} , σ_{int} , γ_e , γ_{Ad}) in Fe–Al₂O₃ are significantly higher than in the studied earlier systems (Si, Ge, Ni)–(Cr, Cu, Au, Al). This shows a greater adherence and higher levels of mechanical stress in the nanolayer on the boundary of Fe–Al₂O₃. Based on this, there are prospects of practical use of Al₂O₃ as a stable protective and anticorrosion coating for Fe.

2. The high value of electric component γ_e and the specific electrical charge Ω_m on the interface of DEL in Fe–Al₂O₃ nanolayer testify to dipole-electronic nature of the concentrated electric field. This also confirms the high value of the specific electrocapacity C_m , due to specific electronic configuration of Fe atoms compared to Ag, Cu, Au. Thus, the electronic configuration of the metal is im-

portant in the formation of interactions in the nanolayer on 'insulator-metal' interface.

3. The developed technique can be used to estimate the interfacial energy, interfacial tension, energy of adhesive bonds, work of adhesion and other parameters, which characterize the interaction between other pairs of different physical nature, taking into account the nature of the electric double electrical layer.

REFERENCES

1. D. Bedeaux, *Nonequilibrium Thermodynamics and Statistical Physics of Surfaces. Book Series: Advances in Chemical Physics* (Eds. I. Prigogine and S. A. Rice) (Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.: 2007), vol. LXIV.
2. N. E. Burello and A. P. Worth, *Nanotoxicology*, **5**, No. 2: 228 (2010).
3. D. W. Stollberg, J. M. Hampikian, L. Riester, and W. B. Carter, *Materials Science and Engineering A*, **359**, Nos. 1–2: 112 (2003).
4. S. S. Teske and C. S. Detweiler, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **12**: 1112 (2015).
5. B. Missol, *The Surface Energy of the Phase Separation in Metals* (Moscow: Metallurgy: 1978).
6. N. D. Lang and W. Kohn, *Physical Review B*, **1**, No. 12: 4555 (1970).
7. M. B. Partenskii, *Soviet Physics-Uspokhi*, **22**, No. 5: 330 (1979).
8. V. N. Juzevych and B. P. Coman, *Physics of the Solid State*, **56**, No. 3: 606 (2014); <https://doi.org/10.1134/S1063783414030366>
9. A. S. Peterson, *Condensed Matter Physics Commons. Retrospective Theses and Dissertations. Paper 6938* (Ames, Iowa, USA: 1981).
10. B. P. Coman and V. N. Juzevych, *Physics of the Solid State*, **54**, No. 7: 1417 (2012); <https://doi.org/10.1134/S1063783412070207>
11. V. N. Juzevych and B. P. Coman, *Physics of the Solid State*, **56**, No. 5: 929 (2014); <https://doi.org/10.1134/S1063783414050333>
12. A. Klyuvak, O. Kliuva, and R. Skrynkovskyy, *2018 IEEE Second International Conference on Data Stream Mining & Processing (DSMP) (August 21–25, 2018, Lviv, Ukraine)*, p. 483; DOI:10.1109/DSMP.2018.8478595

PACS numbers: 61.05.cp, 61.05.Qr, 68.43.Mn, 68.43.Nr, 82.33.Ln, 82.45.Yz, 82.60.Nh

Вплив рН на нуклеацію залізовмісних фаз: аналіза на основі теорії часткового заряду та Мессбауєрові дослідження

В. М. Бойчук, М. А. Годлевська, Л. В. Мохнацька,
В. О. Коцюбинський, А. І. Качмар

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57,
76018 Івано-Франківськ, Україна*

Із застосуванням теорії часткового заряду проаналізовано вплив рН реакційного середовища на перебіг структуроутворення оксигідроксидів та оксидів при осадженні їх з водного розчину солей Феруму. Експериментально показано, що при рН = 6,0–6,5 відбувається зародкоутворення фази β -FeOOH, тоді як при рН = 10,5–11,0 формуються зародки фази магнетиту. Методами рентгеноструктурної аналізи, адсорбційної порометрії та Мессбауєрової спектроскопії проаналізовано структурно-морфологічні властивості одержаних ультрадисперсних сполук Феруму.

The effect of the pH values on the nucleation of ferric oxyhydroxide and oxide phases in aqueous solutions of iron salts is analysed using partial charge theory. As experimentally shown, at pH in a range of 6.0–6.5, the nucleation of the β -FeOOH phase occurs, while at pH = 10.5–11.0, the magnetite phase is formed. The structural and morphological properties of the obtained ultrafine iron compounds are analysed by x-ray diffraction analysis, adsorption porosimetry, and Mössbauer spectroscopy.

Ключові слова: нанодисперсні оксиди Феруму, нуклеація, структуроутворення, Мессбауєрова спектроскопія.

Key words: nanodispersed iron oxides, nucleation, structure formation, Mössbauer spectroscopy.

(Отримано 3 серпня 2020 р.; остаточний варіант — 9 жовтня 2020 р.)

1. ВСТУП

Ультрадисперсні оксиди та гідроксиди Феруму знаходять сьогодні широке застосування в різноманітних галузях. Зокрема, маг-

нетит Fe_3O_4 використовується в системах магнетної пам'яті [1] та магнетного охолодження [2] як ефективний каталізатор при очищенні навколишнього середовища від органічних забруднювачів, зокрема фенолу та формальдегіду [3], основа газових сенсорів [4] і фотокаталітичних пристроїв генерації водню [5]. На основі наночастинок оксидів Феруму створюються магнетні рідини [6] та радіопоглинальні покриття [7]. Перспективними є біомедичні застосування таких матеріалів, зокрема в якості контрастних агентів для магнетно-резонансної томографії [8], агентів гіпертермічної терапії [9]. Значних успіхів досягнуто при створенні електрод для літійових джерел струму [10] та гібридних електрохімічних конденсаторів [11] на основі нанодисперсних сполук Феруму. Подібні сфери застосування мають також гідроксиди Феруму різного структурного впорядкування. Зокрема, $\gamma\text{-FeOOH}$ використовується при створенні біохімічних сенсорів [12], пристроїв фотокаталітичного розкладу води [12], органічних речовин [13] та електрод для суперконденсаторів [14].

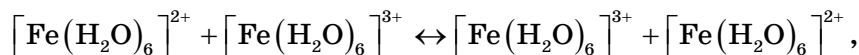
У більшості випадків ефективно застосування таких систем у певній галузі передбачає наперед задані їхні морфологічні та структурно-фазові особливості, що визначатимуть електричні, оптичні та фотокаталітичні властивості матеріалів. Застосування ультрадисперсних оксидів і гідроксидів Феруму дає змогу розширити сфери застосування їх та підвищити ефективність роботи функціональних матеріалів, зокрема внаслідок збільшення величини питомої площі поверхні. При цьому вибір методи синтезу та проблематика одержання матеріялу заданого фазового складу за умови варіації умов одержання виходить на передній план. Водночас підвищуються вимоги до метод діагностики матеріалів; зокрема, на застосування рентгеноструктурних метод для аналізу ультрадисперсних матеріалів накладається ряд обмежень, пов'язаних з розширенням дифракційних ліній внаслідок відносно малих (< 5–7 нм) розмірів областей когерентного розсіяння. В цьому випадку однією з метод одержання додаткової інформації про ультрадисперсні залізовмісні матеріяли є Мессбауєрова спектроскопія ізотопів ^{57}Fe . Намагнетованість і параметри магнетної анізотропії таких систем залежать від розміру частинок, особливостей взаємодії їх між собою, стану поверхні та типу ближнього кластерного оточення, що відкриває широкі можливості для діагностики та наступного цілеспрямованого модифікування їхніх фізичних властивостей.

2. ЗАСТОСУВАННЯ ТЕОРІЇ ЧАСТКОВОГО ЗАРЯДУ ДО АНАЛІЗИ ЗАРОДКОУТВОРЕННЯ ОКСИГІДРОКСИДІВ ФЕРУМУ

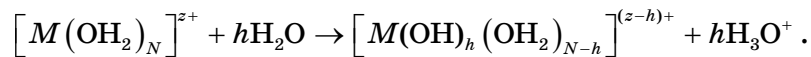
Простим і ефективним способом одержання залізовмісних нано-

матеріалів є осадження оксигідроксидних фаз з аквазолу, сформованого гідрокомплексами катіонів Феруму шляхом підвищення величини pH реакційного середовища. Водночас, принциповим залишається питання контролю фазового складу та відхід від емпіричних режимів одержання матеріалів. Одним з варіантів обґрунтування вибору експериментальних умов одержання оксидних матеріалів є застосування теорії часткового заряду (Partial Charge Model—PCM) [15], яка уможливорює встановити чисельні співвідношення між характеристиками гідролізованих йонів металів і виявити закономірності їхніх оляційно-оксоляційних взаємодій, характер яких і визначатиме тип структурного впорядкування зародка нової фази.

З точки зору хемічної кінетики нуклеація конденсованої фази з розчину солей металу M має в своїй основі реакції гідролізу та конденсації гідрокомплексів металів. Цей процес можна описати в термінах нуклеофільного заміщення як (R -радикал) $-M-OR + XOH \rightarrow -M-OX + ROH$, де $X = H$ у випадку гідролізації й $X = M$ у випадку конденсації. В основі теорії лежить Сандерсонів принцип про вирівнювання електронегативностей. Гідролізація йонів металів у водному середовищі передбачає формування комплексів $[M(OH_2)_N]^{z+}$, де N — координаційне число (для перехідних металів $N = 6$, тобто типовим є формування октакоординованих йонних комплексів); z — ступінь окиснення. При цьому перерозподіл зарядів між катіоном і лігандами відбувається через формування σ -зв'язків $M-OH_2$, що веде до перерозподілу електронної густини зі зв'язувальної молекулярної $3a_1$ -орбіталі координованих молекул води на незаповнені орбіталі катіона. Октаедрично координовані мономерні гідрокомплекси йонів $Fe^{(III)}$ та $Fe^{(II)}$ експериментально досліджувалися в роботі [16] методом EXAFS-спектроскопії; причому авторами було доведено можливість прямого електронного обміну за схемою:



що передбачає формування перехідного стану, в якому ліганди в першій координаційній сфері для гідрокомплексів обох типів матимуть ідентичну конфігурацію. В результаті цього зв'язок $O-H$ у координованих молекулах води ослаблюється та ймовірно стає реакція депротонізації комплексу за схемою:



Розрахунки, здійснені в [17] на основі теорії функціоналу електронної густини, показують, що для випадку гідролізу йонів

Феруму та формування гідрокомплексу $[\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ значення Гіббсової вільної енергії становить -1020 ккал/моль. Рушійною силою депротонізації є зменшення Гіббсової вільної енергії: для першого етапу з утворенням $[\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ енергетичний ви-
 граш становить $2-3$ ккал/моль, для другого з утворенням $[\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^+$ — $-2-3$ ккал/моль. Електронегативність χ_p утвореного при цьому гідрокомплексу $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$ ви-

значається типом і ступенем окиснення катіона ($+z$) та ступенем гідролізації (h). Теорія часткового заряду уможлиблює розрахувати електронегативність комплексу, що, в свою чергу, дає змогу визначити ступінь гідролізації, від величини якого залежатимуть стеричні умови нуклеації певної конденсованої фази [18]. Одним з факторів, що визначатиме ступінь гідролізації є величина рН реакційного середовища, яку легко можна контролювати в процесі синтезу. Як результат, відкриваються можливості науково обґрунтованого контрольованого одержання конденсованих фаз передбачуваного типу. Ступінь гідролізації гідрокомплексу $[\text{M}(\text{OH})_N]^+$ при певному рН можна визначити з умови рівності загального заряду $+(z-h)$ і суми зарядів усіх складових компонентів комплексу. При цьому він визначатиметься як

$$h = \frac{z - n\delta_{\text{O}} - 2N\delta_{\text{H}} - \delta_{\text{M}}}{1 - \delta_{\text{H}}}, \text{ де } z \text{ — ступінь окиснення катіона; } n \text{ —}$$

ступінь окиснення Оксигенового аніона, N — координаційне число ($N = 6$). Значення часткових зарядів δ_i ($i = \text{O}, \text{H}, \text{M}$) визнача-

ються виразом $\delta_i = \frac{\chi_w - \chi_i^0}{1,36\sqrt{\chi_i^0}}$; тут χ_w — електронегативність води,

яка за температури у 25°C є лінійною функцією величини рН: $\chi_w = 2,732 - 0,035\text{pH}$. Значення електронегативностей χ^0 в позначеннях Allred-Roschow для Оксигену, Гідрогену становлять $3,50$ і $2,10$ відповідно, для катіонів Fe^{3+} і Ni^{2+} — $1,72$ й $1,80$ відповідно [19]. Розрахункові залежності $h(\text{pH})$ для випадку гідролізації катіонів Fe^{3+} , Fe^{2+} за умови формування октакоординованих гідрокомплексів наведено на рис. 1.

Експериментальна перевірка одержаних залежностей у роботі [20] здійснювалася методами оптичної спектроскопії у видимому діапазоні (аналізувалися трансформації спектрів пропускання розчинів нітратів Феруму в залежності від величини їхніх рН у середовищі, яке задавалося розчином аміаку). Встановлено, що саме в областях значень рН близько $6,3$ та $10,1$ спостерігаються локальні мінімуми пропускання, що відповідає теоретично пе-

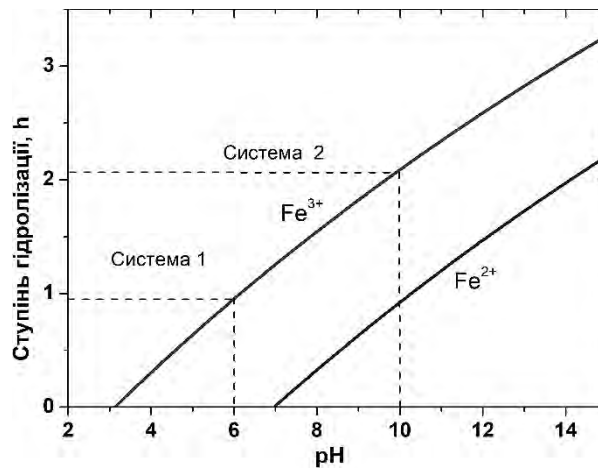
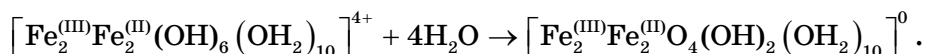


Рис. 1. Залежність ступеня гідролізації h мономерів $[M(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(4-h)+}$ ($M = \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$) від величини рН реакційного середовища.¹

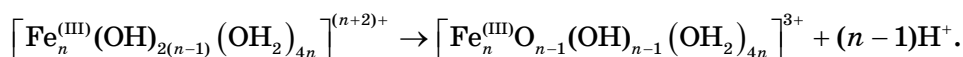
редбаченим умовам формування комплексів $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ і $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^+$ — 6,1 і 9,7 відповідно. Таким чином, ступінь гідролізації мономерів, центральним йоном в яких є Fe^{3+} , може набувати значень від 1 при рН = 5 до 3 при рН = 13,5–14,0. Водночас, для мономерів з центральним йоном Fe^{2+} ступінь гідролізації дорівнює 1 тільки при рН = 10,0–10,5 і не може перевищувати значення $h = 2$ при рН = 13–14. Таким чином, формування фази магнетиту зі структурою шпінелі, яка містить йони $\text{Fe}^{(\text{III})}$ та $\text{Fe}^{(\text{II})}$, можливе лише при значеннях рН > 10,0.

У мономерях $[\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$, які формуватимуться при значеннях рН в діапазоні 6,0–6,5, група OH^- має термодинамічну перевагу щодо локалізації в екваторіальній площині координаційного октаедра, а молекули води, в першу чергу, займатимуть аксіальні позиції [21]. При значеннях рН реакційного середовища близько 11 можна очікувати домінування в реакційному середовищі однозарядних мономерів $[\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^+$ і $[\text{Fe}^{(\text{II})}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^+$. В усіх випадках формуватимуться димери з зарядом +2 із кількісним домінуванням частинок першого та другого типів. Додаткова асиметрія комплексу другого типу, в якому присутні йони Феруму $\text{Fe}^{(\text{III})}$ та $\text{Fe}^{(\text{II})}$, ймовірно, може стимулювати процес оляційного об'єднання двох димерів

$[\text{Fe}^{(\text{III})}\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_7]^{2+}$ з термодинамічно стабільним формуванням щільнопакованого тетракомплексу, що є агрегативно стійким за кімнатної температури. Водночас, відбуватимуться реакції оляційного об'єднання окремих комплексів $[\text{Fe}_2^{(\text{III})}\text{Fe}_2^{(\text{III})}(\text{OH})_6(\text{OH}_2)_{10}]^{4+}$ з формуванням спочатку олових, а потім місткових Оксигенових зв'язків із нуклеацією зародка оксидної фази. Ймовірним варіантом енергетичної оптимізації комплексу $[\text{Fe}_2^{(\text{III})}\text{Fe}_2^{(\text{III})}(\text{OH})_6(\text{OH}_2)_{10}]^{4+}$ може стати оксоляційна перебудова центральної зони кластера з формуванням обмінних зв'язків $\text{Fe}^{(\text{III})}\text{--O--Fe}^{(\text{III})}$, що супроводжуватиметься депротонізацією:



Важливо, що утворений в результаті такого перетворення комплекс є електрично нейтральним, що передбачає втрату агрегативної стійкості золю та можливість швидкого перебігу коагуляційних процесів. Важливу роль в процесах організації таких кластерів ще на етапі нуклеації відіграє магнетне впорядкування. Такого типу структури були теоретично передбачені в [22]. Для випадку оляційної взаємодії комплексів $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ формуватимуться димери $[\text{Fe}_2^{(\text{III})}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_8]^{4+}$, для яких координаційні октаедри мають спільне ребро, яке не належатиме екваторіальній площині октаедрів. Особливістю таких димерів можна вважати відсутність ОН-груп, не задіяних у формуванні зв'язків. Подальша поліконденсація з утворення зигзагоподібних чи спіралевидних олігомерних ланцюгів передбачає депротонізацію комплексу. В межах окремого ланцюга можлива подальша депротонізація з формуванням олових зв'язків і часткової нейтралізації комплексів, причому заряд окремого ланцюга перестане бути функцією числа катіонів:



При цьому між атомами Оксигену та Гідрогену гідроксильних груп окремих олігомерів можуть формуватися водневі зв'язки, але структура залишається нещільною та насиченою молекулами води. За цих умов формуватиметься зародок фази гідроксиду Феруму. Структури фаз α -, β - і γ - FeOOH утворюються ланцюгами октаедрів зі спільними ребрами [23], причому мінімальну густину серед гідроксидів Феруму має β - FeOOH (акаганіт) [24].

3. СИНТЕЗА МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Одержані попередньо висновки експериментально перевірялися на основі аналізу структури та властивостей продуктів реакції сумісним осадженням розчинів солей Феруму при значеннях рН, рівних 6,0–6,5 і 10,5–11,0. Протоколи синтез були близькі до підходів, висвітлених у роботі [25]. Для синтезу S1 готувався водний розчин $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.3 M), в який при постійному перемішуванні за температури у 55–65°C по краплях вводився NH_4OH (25% водний розчин). Після досягання рН середовища в діапазоні 6,0–6,5 одержаний бурій розчин витримувався за температури у 65°C протягом 24 год, відділявся центрифугуванням, промивався багаторазово дистильованою водою та висушувався при 85–95°C до постійної маси. При реалізації синтезу S2 в якості прекурсорів застосовувалися розчини хлоридів Феруму (II) та (III) за умови співвідношення $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1/2$. Кінцевий рН реакційного середовища після покрпельного додавання NH_4OH знаходився в діапазоні 10,5–11,0. Подальші кроки були аналогічними як для випадку синтезу S1.

Дослідження фазового складу та кристалічної структури синтезованих матеріалів проводили методом дифракції X-променів у випромінненні мідної аноди з фокусуванням за Бреґгом–Брентано (дифрактометр ДРОН-3.0). Середній розмір областей когерентного розсіяння (ОКР) розраховувався із застосуванням Шеррерової формули.

Мессбауєрові дослідження було виконано за допомогою спектрометра MS-1104Em (ізоотоп ^{57}Co в матриці Cr, активність близько 25 мКі). Калібрування ізомерних зсувів відбувалося відносно α -Fe. Мессбауєрові спектри зразків одержувалися в діапазоні температур 80–293 К.

Величина питомої площі поверхні досліджувалася методом низькотемпературної адсорбції азоту (прилад Quantachrome Autosorb Nova 2200e); для розподілу пор за розмірами застосовувалася метода DFT [26].

4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відповідно до результатів рентгеноструктурної аналізу, матеріал S1 характеризується структурним упорядкуванням, характерним для β - FeOOH (JCPDS #34-1266) [27], причому спостерігається значне розширення рефлексу (310) у порівнянні з рефлексами (400) і (211), що свідчить про анізотропію форми областей когерентного розсіяння та ймовірність формування стрижнеподібних частинок зі структурою акагеніту [28]. Матеріал S2 характеризується станом, близьким до рентгеноаморфного за наявності мо-

тивів структури шпінелі — максимальний за інтенсивністю рефлекс (311) однозначно ідентифікується [29] (рис. 2).

Із застосуванням Шеррерового рівняння $D = 0,89\lambda/(\beta \cos \theta)$ було розраховано середні розміри областей когерентного розсіяння D для одержаних матеріалів (у сферичному наближенні з $K=0,89$), де λ — довжина хвилі CuK_α -випромінення, β — повна ширина рефлексу на половині висоти, θ — кутове положення дифракційного максимуму. Для визначення повної ширини реф-

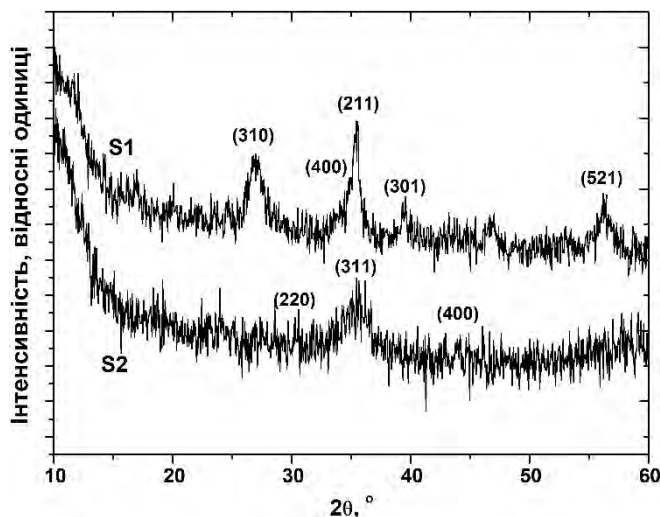


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми матеріалів систем S1 і S2 (ультрадисперсні $\beta\text{-FeOOH}$ і Fe_3O_4).²

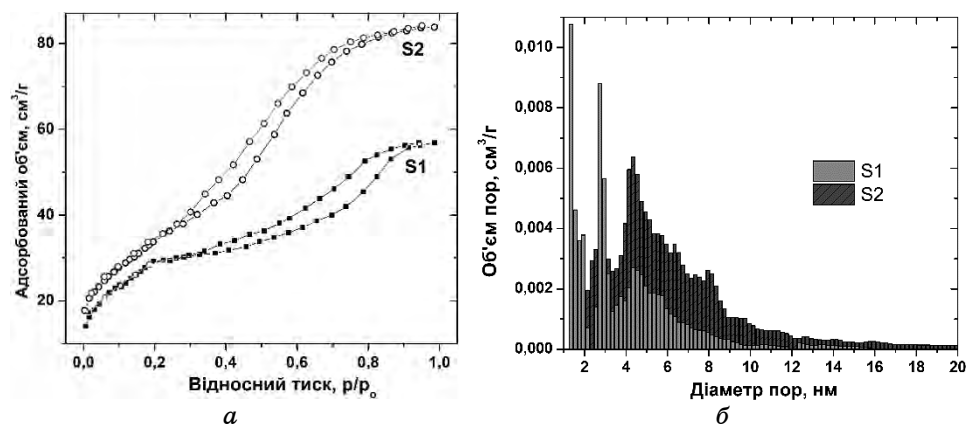


Рис. 3. Ізотерми адсорбції-десорбції та розраховані на основі їх розподіли пор за розмірами для матеріалів S1 і S2.³

лексів застосовувалася апроксимація Лорентцовими функціями.

Одержані при апроксимації значення для систем S1 і S2 становлять $1,92 \pm 0,29^\circ$ і $2,93 \pm 0,22^\circ$ відповідно, що передбачає значення середніх розмірів областей когерентного розсіяння близько $4,2 \pm 0,3$ та $3,0 \pm 0,2$ нм відповідно. Варто ще раз зауважити принципову відмінність розмірів ОКР і розмірів частинок матеріялу, за яких для даної температури спостерігається перехід у монодомений стан і блокування осциляцій магнетного моменту.

Ізотерми низькотемпературної адсорбції–десорбції азоту для обох зразків (рис. 3) характеризуються наявністю гістерези типу H4 за класифікацією IUPAC [30]. Можна зробити якісний висновок про те, що морфологія обох синтезованих матеріялів передбачає присутність мезопор, що узгоджується з результатами рентгеноструктурних досліджень.

Петля гістерези для випадку матеріялу S1 починається за де-що більшого відносного тиску P/P_0 , аніж для матеріялу S2, що свідчить про відносно більший ступінь агрегованості його частинок. Водночас площі петель гістерези для обох матеріялів є близькими, що свідчить про приблизно однаковий відносний внесок мезопор у величину питомої площі поверхні $S_{\text{пит}}$. Значення $S_{\text{пит}}$ розраховувалися в рамках теорії BET [31] через лінеаризацію залежності $(P_0/P; 1/[A((P_0/P) - 1)])$, де A — питомий об'єм адсорбованого за певного значення відносного тиску азоту.

Значення питомої площі поверхні для матеріялів S1 і S2 становлять 101 і 135 м²/г. Одержані значення можуть бути використані для оцінки середніх розмірів частинок d за рівнянням $d = 6/(S_{\text{спец}}\rho)$, якщо відома густина матеріялу. Значення густини для $\beta\text{-FeOOH}$ і Fe_3O_4 становлять 3,75 та 5,16 г/см³, що відповідає середнім розмірам частинок у 16 і 9 нм відповідно. Всі одержані оцінені дані, враховуючи ймовірність ефектів агломерації, узгоджуються з результатами рентгеноструктурних досліджень.

Для одержання додаткової інформації про структурно-фазовий склад одержаних матеріялів було застосовано низькотемпературну Мессбауерову спектроскопію (рис. 4). Спектри, одержані для матеріялу системи S1 за температур у 290, 240, 210 і 180 К, формуються дублетною компонентою з величинами ізомерного зсуву (δ) та квадрупольного розщеплення (Δ) 0,36–0,39 і 0,73–0,78 мм/с відповідно. Водночас, спостерігається чітка тенденція до зростання ширини резонансної лінії. Спектер, одержаний за 120 К, має чітко виражений перехідний характер — зберігається центральний дублет, але проявляються розширені релаксаційні компоненти, що відповідають резонансному поглинанню γ -квантів ядрами Fe в стані, близькому до магнетовпорядкованого.

Спектер, одержаний за 80 К, формується виключно секстетом при значенні ефективного магнетного поля на ядрах Fe^{3+} у 48,4

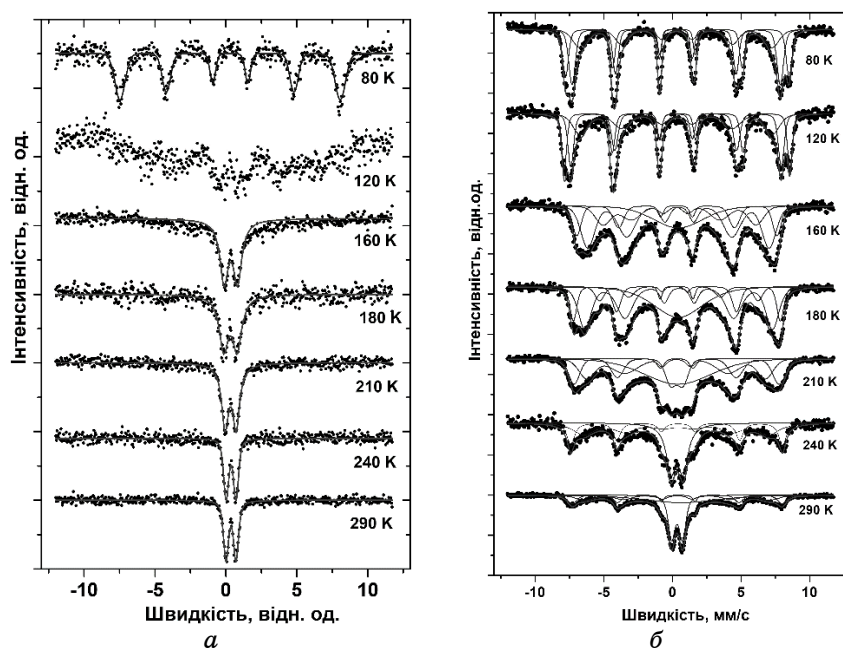


Рис. 4. Мессбауєрові спектри матеріалів систем S1 і S2, одержані в температурному діапазоні 80–290 К.⁴

Тл при величинах δ та Δ 0,30 і 0,10 мм/с відповідно. Цей набір відповідає параметрам спектру фази β -FeOOH за температур, нижчих за Неєлеву температуру [32], яка для акагеніту становить 290–300 К [33]. Основним чинником, що визначатиме пониження значень Неєлевої температури в даному випадку, можна вважати прояви явища суперпарамагнетизму. При зменшенні розмірів феромагнетних частинок енергія приповерхневого шару стає порівнянною з об'ємною енергією власного магнетного поля зразка без областей із замкненим магнетним потоком [34]. Як результат, енергетична оптимізація приводить до переходу частинки в монодомений стан з однорідною намагнетованістю за умови теплових флюктуацій магнетного моменту. Для повороту вектора магнетного моменту між осями легкого магнетування та реєстрації суперпарамагнетної релаксації енергія теплових коливань має перевищити енергію магнетної анізотропії частинки $k_B T \geq KV$.

В загальному випадку відсутності зовнішнього магнетного поля час суперпарамагнетної релаксації вектора магнетного моменту монодоменної частинки визначається виразом:

$$\tau_s = \tau_0 \exp(KV/(k_B T)),$$

де $\tau_0 \approx 10^{-9}$ с, V — об'єм частинки, T — абсолютна температура, K — ефективна константа анізотропії. Монодоменна частинка буде фіксуватися методом Мессбауерової спектроскопії як парамагнетна, якщо період осциляцій магнетного моменту τ_r буде меншим за час життя збудженого стану Мессбауерового ядра Fe^{57} ($1,4 \cdot 10^{-7}$ с). Загалом, умова переходу в суперпарамагнетний стан передбачає можливість варіації всіх трьох змінних: V , T , K . Для наночастинок $\beta\text{-FeOОН}$ ефективна константа анізотропії становить $2,1 \cdot 10^3$ Дж/м³ [35]. Вважаючи, що перехід із суперпарамагнетного в магнетовпорядкований стан для частинок матеріалу системи S1 відбувається у діапазоні температур 80–100 К, одержуємо нижню границю розміру частинок фази $\beta\text{-FeOОН}$ — 13–14 нм, що добре узгоджується з результатами оцінки на основі аналізу даних адсорбційної порометрії. Для випадку матеріалу системи S2 спектер, одержаний за кімнатної температури, формується суперпозицією дублетної та секстетної компонент, причому релаксаційна складова присутня в спектрах, одержаних за температур до 160 К включно, хоча розміри ОКР для матеріалу S2 є відносно меншими за більших значень $S_{\text{пит}}$. Одержаний результат можна пояснити впливом двох чинників. Перш за все, значення константи магнетної анізотропії для магнетиту є відносно вищими, порівняно з $\beta\text{-FeOОН}$, причому спостерігається тенденція до росту цього параметра зі зменшенням розмірів частинок. Іншим чинником можна вважати прояви міжчастинкової диполь-дипольної взаємодії [36].

Для об'ємного магнетиту значення K дорівнює $3 \cdot 10^4$ Дж/м³ [37] чи то $1,06 \cdot 10^4$ Дж/м³ [38]. Водночас, автори [39] одержали значення константи одновісної магнетної анізотропії для нанодисперсного магнетиту в діапазоні значень діаметрів частинок 10–30 нм, що є розміронечутливим і рівним близько $6 \cdot 10^5$ Дж/м³. Основним чинником, що визначає розмірний ефект можна вважати ріст внеску поверхневої анізотропії. Зокрема, авторами [40] пропонується вираз для ефективної константи анізотропії $K = K_V + K_S/a$, де K_V та K_S — константи об'ємної та поверхневої складових відповідно, a — розмір частинки. Цей висновок узгоджується з експериментальними результатами вивчення впливу розмірних ефектів на магнетні властивості наночастинок магнетиту, одержаними у [41]. Варто відзначити, що константа анізотропії за певного значення розміру частинки магнетиту є нелінійною функцією ступеня Оксигенової нестехіометрії [42, 43]:

$$K(a, x) = K_0 a (1 + 2,27x - 10,42x^2 + 6,54x^3),$$

де x — ступінь перетворення магнетиту в магеміт. Як результат, перехід у монодоменний стан для наночастинок магнетиту відбу-

вається за менших розмірів у порівнянні з магнітом, що визначатиме спостережуване блокування осциляцій магнетного моменту за відносно вищих температур [44]. Для характеристики процесу таких переходів вводиться поняття температури блокування T_B , яка визначається як температура, за якої для частинок з певними значеннями K та V при даній методі реєстрації відбувається перехід із суперпарамагнетного у магнетовпорядкований стан.

Авторами [45] відзначається різка залежність температури блокування для наночастинок магнетиту від стану їхньої поверхні та загалом від умов експерименту. Зокрема, для частинок Fe_3O_4 у полімерній матриці вона становить 177 К, тоді як для частинок з поверхнею, пасивованою полівінілсульфатом, вона зменшується до 90 К. Для систем взаємодійних магнетних кластерів можлива також ситуація переважання енергії магнетної взаємодії між двома сусідніми кристалітами, основний внесок в яку вносять обмінна $E_{обм}$ та дипольна $E_{м,д}$ енергії, над енергією анізотропії $E_{ан}$. Виявлено [46] значний вплив обмінних ефектів на макроскопічні магнетні характеристики матеріалів, який проявляється у появі властивостей магнетних наноматеріалів, аналогічних до характеристик спінового скла, появі зсувів температури блокування, розузгодженості даних структурних і магнетних досліджень. Додатковий внесок енергії магнетної міжчастинкової взаємодії приводить до того, що, хоча енергія теплових коливань перевищуватиме енергію анізотропії, проте, внаслідок взаємодії з близьким кластерним оточенням, перехід у суперпарамагнетний стан не відбувається (модель запропоновано в роботі [47]); подібні ефекти є проявом особливостей колективної поведінки кластерної системи взаємодійних феромагнетних наночастинок [48].

Варто ще раз наголосити, що магнетні властивості систем взаємодійних частинок різко залежать від їхньої форми, розподілу за розмірами, ступеня їхньої кристалічності, характеристик поверхні (присутність поверхневих груп, різний ступінь окиснення атомів Феруму), що передбачає визначальну роль умов синтезу у вигляді та відтворюваності експериментальних результатів.

Температурна залежність величини ефективного магнетного поля на ядрах Феруму в частинці об'ємом V за температури T описується як $H(V, T) = H_0(V, T) \left(1 - \frac{k_B T}{2KV} \right)$ [49], де $H_0(V, T)$ —

ефективне магнетне поле за відсутності флюктуацій магнетного моменту. Експериментальні залежності було перебудовано за умови нормування на величину поля для йонів Феруму, що належать до d -підґратниці, виміряного за температури у 80 К (рис. 5). Лінійна апроксимація цієї залежності уможливила оцінити для випадку ймовірної величини константи магнетної анізотропії

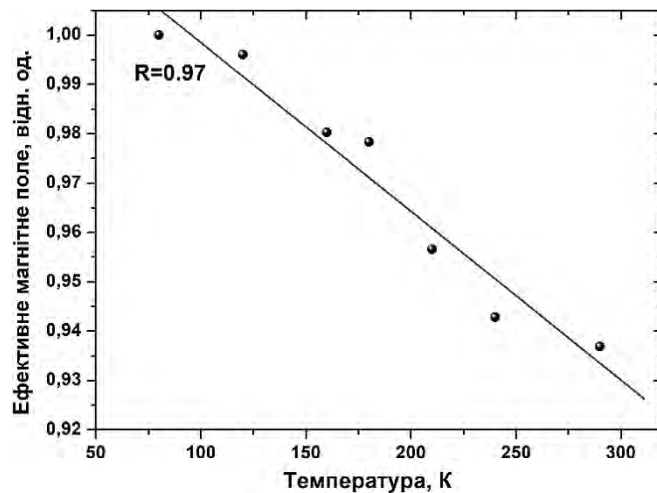


Рис. 5. Нормовані значення ефективних магнетних полів на ядрах ^{57}Fe в тетраедричних підґратницях структури ультрадисперсного Fe_3O_4 (матеріал S2) як функції температури знімання.⁵

у $6 \cdot 10^5$ Дж/м³ [50] середні значення розмірів частинок матеріалу — $9,5 \pm 0,3$ нм.

5. ВИСНОВКИ

На основі теорії часткового заряду побудовано й експериментально перевірено модель структуроутворення оксигідроксидів Феруму за осадження їх з водного розчину солей Феруму в залежності від величини pH реакційного середовища. Показано, що при гідролізі солей Феруму при значеннях pH у діапазоні 6,0–6,5 і 10,5–11,0 оляційно-оксоляційна взаємодія між гідрокомплексами яких приводить до нуклеації фаз гідроксиду Феруму $\beta\text{-FeOOH}$ та магнетиту відповідно. Встановлено, що, хоча середній розмір областей когерентного розсіяння для фази магнетиту є порівняно меншим (3,0 і 4,2 нм) за більших значень питомої площі поверхні (135 і 101 м²/г відповідно), перехід з суперпарамагнетного в магнетовпорядкований стан для частинок $\beta\text{-FeOOH}$ відбувається в температурному діапазоні 100–120 К, тоді як для випадку фази магнетиту частина матеріалу вже за кімнатної температури перебуває у магнетовпорядкованому стані, що пояснюється відмінностями у величинах магнетної анізотропії та, ймовірно, ефектами міжчастинкової диполь-дипольної взаємодії.

Роботу виконано за підтримки Національного фонду досліджень України коштами держбюджету (проект 2020.02/0043).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. J. Wang, *Current-Confin ed Effect of Magnetic Nano-Current-Channel (NCC) for Magnetic Random Access Memory (MRAM)* (U.S. Patent No. 7.732.881) (2010).
2. F. D. Stoian and S. Holotescu, *J. Phys.: Conf. S.*, **547**, No. 1: 012044 (2014); [doi:10.1088/1742-6596/547/1/012044](https://doi.org/10.1088/1742-6596/547/1/012044)
3. S. Zhang, X. Zhao, H. Niu, Y. Shi, Y. Cai, and G. Jiang, *J. Haz. Mat.*, **167**, Nos. 1–3: 560 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.024>
4. S. Capone, M. G. Manera, A. Taurino, P. Siciliano, R. Rella, S. Luby, and E. Majkova, *Langmuir*, **30**, No. 4: 1190 (2014); <https://doi.org/10.1021/la404542u>
5. K. Sivula, R. Zboril, F. Le Formal, R. Robert, A. Weidenkaff, J. Tucek, J. Frydrych, and M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**: 7436 (2010); <https://doi.org/10.1021/ja101564f>
6. T. K. Indira and P. K. Lakshmi, *Int. J. Pharm. Sci. Nanotechnol.*, **3**, No. 3: 1035 (2010); <https://doi.org/10.1590/S1984-82502015000200002>
7. O. Butenko, V. Boychuk, B. Savchenko, V. Kotsyubynsky, V. Khomenko, and V. Barsukov, *Mater. Today: Proceedings*, **6**: 270 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.104>
8. R. C. Semelka and T. K. Helmberger, *Radiology*, **218**, No. 1: 27 (2001); <https://doi.org/10.1148/radiology.218.1.r01ja2427>
9. J. Beik, Z. Abed, F. S. Ghoreishi, S. Hosseini-Nami, S. Mehrzadi, A. Shakeri Zadeh, and S. K. Kamrava, *J. Controlled Release*, **235**: 205 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.05.062>
10. P. Lian, X. Zhu, H. Xiang, Z. Li, W. Yang, and H. Wang, *Electrochimica Acta*, **56**, No. 2: 834 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.086>
11. T. Cottineau, M. Toupin, T. Delahaye, T. Brousse and D. Bélanger, *Appl. Phys. A*, **82**, No. 4: 599 (2006); <https://doi.org/10.1007/s00339-005-3401-3>
12. H. V. Tran, T. V. Nguyen, N. D. Nguyen, B. Piro, and C. D. Huynh, *Microchimica Acta*, **185**, No. 5: 270 (2018); <https://doi.org/10.1007/s00604-018-2804-8>
13. G. Rao, H. Zhao, J. Chen, W. Deng, B. Jung, A. Abdel-Wahab, and Y. Li, *Catalysis Communications*, **97**: 125 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.04.039>
14. R. Chen, I. K. Puri, and I. Zhitomirsky, *Ceramics International*, **44**, No. 15: 18007 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.002>
15. M. Henry, J. P. Jolivet, and J. Livage, *Struct. Bonding*, **77**: 153 (1992); <https://doi.org/10.1007/BFb0036968>
16. T. K. Sham, J. B. Hastings, and M. L. Perlman, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, No. 18: 5904 (1980); <https://doi.org/10.1021/ja00538a033>
17. R. L. Martin, P. J. Hay, and L. R. Pratt, *J. Phys. Chem. A*, **102**, No. 20: 3565 (1998); <https://doi.org/10.1021/jp980229p>
18. V. O. Kotsyubynsky, I. F. Myronyuk, L. I. Myronyuk, V. L. Chelyadyn, M. H. Mizilevska, A. B. Hrubiak, and F. M. Nizamutdinov, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, **47**, Nos. 2–3: 288 (2016); <https://doi.org/10.1002/mawe.201600491>
19. M. Henry, J. P. Jolivet and J. Livage, *Chem. Spectrosc. Appl. Sol–Gel Glasses*, **77**: 153 (1992); <https://doi.org/10.1007/BFb0036968>
20. V. Boychuk, V. Kotsyubynsky, K. Bandura, M. Hodlevska, B. Dzundza, and

- O. Khatsevych, *Phys. Chem. Solid State*, **20**, No. 2: 156 (2019); <https://doi.org/10.15330/pcss.20.2.156-164>
21. R. L. Martin, P. J. Hay, and L. R. Pratt, *J. Phys. Chem. A*, **102**, No. 20: 3565 (1998); <https://doi.org/10.1021/jp980229p>
 22. C. F. Baes and R. E. Mesmer, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **81**, Iss. 2: 245 (1976); <https://doi.org/10.1002/bbpc.19770810252>
 23. K. Zhu, W. Luo, G. Zhu, J. Wang, Y. Zhu, Z. Zou, and W. Huang, *Chem. An Asian J.*, **12**, No. 20: 2720 (2017); <https://doi.org/10.1002/asia.201700964>
 24. J. E. Post and V. F. Buchwald, *Am. Miner.*, **76**, Nos. 1–2: 272 (1991).
 25. W. S. Peternele, V. M. Fuentes, M. L. Fascineli, J. R. D. Silva, R. C. Silva, C. M. Lucci, and R. B. D. Azevedo, *J. Nanomaterials*, **94**: (2014); <https://doi.org/10.1155/2014/682985>
 26. J. Landers, G. Y. Gor, and A. V. Neimark, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **437**: 3 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.007>
 27. X. Rao, X. Su, C. Yang, J. Wang, X. Zhen, and D. Ling, *D. Cryst. Eng. Comm.*, **15**, No. 36: 7250 (2013); <https://doi.org/10.1039/C3CE40430G>
 28. D. N. Bakoyannakis, E. A. Deliyanni, A. I. Zouboulis, K. A. Matis, L. Nalbandian, and T. Kehagias, *Microporous and Mesoporous Materials*, **59**, No. 1: 35 (2003); [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00274-9](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00274-9)
 29. Y. X. Chen, L. H. He, P. J. Shang, Q. L. Tang, Z. Q. Liu, H. Liu, and L. P. Zhou, *J. Mater. Science and Techn.*, **27**, No. 1: 41 (2011); [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60023-6](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60023-6)
 30. K. A. Cychosz, R. Guillet-Nicolas, J. Garcia-Martinez, and M. Thommes, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, No. 2: 389 (2017); <https://doi.org/10.1039/C6CS00391E/>
 31. G. Fagerlund, *Matériaux et Construction*, **6**, No. 3: 239 (1973); <https://doi.org/10.1007/BF02479039>
 32. S. J. Oh, D. C. Cook, and H. E. Townsend, *Hyperfine Interact.*, **112**, Nos. 1–4: 59 (1998); <https://doi.org/10.1023/A:1011076308501>
 33. A. E. Tufo, K. E. García, C. A. Barrero, and E. E. Sileo, *Hyperfine Interact.*, **224**, Nos. 1–3: 239 (2014); <https://doi.org/10.1007/s10751-013-0830-9>
 34. S. V. Vonsovsky, *Magnetizm* [Magnetism] (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
 35. J. Takagi, M. Ozaki, K. Shigemasa, and T. Mizoguchi, *Mater. Trans.*, **51**, No. 7: 1330 (2010); <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2010086>
 36. M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, and J. C. Denardin, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **8**: 2836 (2008); <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.15348>
 37. A. G. Roca, M. P. Morales, K. O'Grady, and C. J. Serna, *Nanotechnology*, **17**, No. 11: 2783 (2006); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/11/010>
 38. S. Krupichka, *Fizika Ferritov i Rodstvennykh i Magnitnykh Okislov* [Physics of Ferrites and Related Magnetic Oxides] (Moscow: Mir: 1976) (in Russian).
 39. N. A. Usov, M. S. Nesmeyanov, and V. P. Tarasov, *Sci. Rep.*, **8**, No. 1: 1224 (2018); <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18162-8>
 40. S. P. Gubin, Yu. A. Koksharov, G. B. Khomutov, and G. Yu. Yurkov, *Russ. Chem. Rev.*, **74**, No. 6: 489 (2005); <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n06ABEH000897>

41. V. N. Nikiforov, B. L. Oksengendler, A. N. Ignatenko, and V. Y. Irkhin, *arXiv preprint arXiv:1206.6985* (2012).
42. *Recent Advances in Rock Magnetism, Environmental Magnetism and Paleomagnetism: International Conference on Geomagnetism, Paleomagnetism and Rock Magnetism (October 2017, Kazan, Russia)* (Eds. D. Nurgaliev, V. Shcherbakov, A. Kosterov, and S. Spassov) (Cham: Springer International Publishing: 2019); <https://doi.org/10.1007/978-3-319-90437-5>
43. D. Kechrakos, K. N. Trohidou, and M. Vasilakaki, *J. Magn. Magn. Mater.*, **316**, No. 2: 291 (2007): <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.02.122>
44. V. Kotsyubynsky, V. Moklyak, and A. Hrubciak, *Materials Science-Poland*, **32**, No. 3: 481 (2014); <https://doi.org/10.2478/s13536-014-0202-4>
45. V. N. Nikiforov, B. L. Oksengendler, A. N. Ignatenko, and V. Y. Irkhin, *arXiv preprint arXiv:1206.6985* (2012).
46. M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, and J. C. Denardin, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **8**: 2836 (2008); <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.15348>
47. J. L. Dormann, L. Bessais, and D. Fiorani, *J. Phys. C*, **21**: 2015 (2000); <https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/10/019>
48. S. Mørup and M. F. Hansen, *Superparamagnetic Particles. In: Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials. Novel Materials: Ferro-, Ferri-, and Antiferromagnetic Nanoparticles* (Eds. H. Kronmüller, S. Parkin, M. Coey, A. Inoue, and H. Kronmüller) (John Wiley & Sons, Ltd.: 2007); <https://doi.org/10.1002/9780470022184.hmm409>
49. D. Predoi, V. Kuncser, and G. Filoti, *Romanian Reports in Physics*, **56**, No. 3: 373 (2004).
50. N. A. Usov, M. S. Nesmeyanov, and V. P. Tarasov, *Sci. Rep.*, **8**, No. 1: 1224 (2018); <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18162-8>

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str.,
UA-76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

¹ Fig. 1. Dependence of the hydrolysis degree h of monomers $[M(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(4-h)+}$ ($M = \text{Fe}^{3+}$, Fe^{2+}) on the pH of the reaction medium.

² Fig. 2. XRD patterns for the S1 and S2 samples (ultrafine $\beta\text{-FeOOH}$ and Fe_3O_4).

³ Fig. 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms for the S1 and S2 samples (ultrafine $\beta\text{-FeOOH}$ and Fe_3O_4).

⁴ Fig. 4. Mössbauer spectra for the S1 and S2 samples obtained after annealing in the temperature range of 80–290 K (all the spectra are obtained at room temperature).

⁵ Fig. 5. Normalized values of effective magnetic fields on the ^{57}Fe nuclei in tetrahedral sublattices of the structure of ultrafine Fe_3O_4 (material S2) as a function of the measurement temperature.

PACS numbers: 65.40.gk, 75.50.Gg, 81.10.Dn, 81.15.Lm, 81.20.Fw, 82.45.Yz, 82.80.Fk

Дослідження процесу співосадження подвійних гідроксидів Fe–Co

Л. А. Фролова, Т. Є. Бутиріна

*Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний університет»,
просп. Гагаріна, 8,
49005 Дніпро, Україна*

Ферити Кобальту, що мають шпінельну кубічну структуру, широко досліджуються впродовж багатьох років. Це, перш за все, зумовлено надзвичайно широким спектром використання їх, що охоплює такі галузі застосування як магнетний запис високої щільності, медицина (комп'ютерна томографія, контрастні речовини магнетно-резонансної томографії, цільове введення ліків і гіпертермія), електроніка, телекомунікаційне та космічне обладнання, природоохоронні технології, газові сенсори, суперконденсатори та ін. Застосування рідкофазних технологій одержання феритів Кобальту дає змогу змінювати структуру, склад і, як наслідок, функціональні властивості кінцевого продукту. Поширеною є гідрофазна метода, що включає стадію співосадження три- та двовалентних гідроксидів з подальшим термообробленням за високих температур. Більш перспективною є технологія, що базується на співосадженні гідроксидів Феруму(II) та Кобальту(II). Однак цей процес вивчено недостатньо. В даній роботі за допомогою термодинамічних розрахунків, циклічної вольтамперометрії (ЦВА) досліджено системи $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Fe}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$. Встановлено послідовні стадії утворення гідроксокомплексів. Термодинамічні розрахунки показали, що рН осадження гідроксидів мають схожі значення. Одержані дані ЦВА при мольному співвідношенні $n = [\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 1$ у системі $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ показали, що хід катодних ділянок кривих послідовно змінюється для циклів 1–5, що свідчить про руйнування утворених проміжних сполук.

Cobalt ferrites, which have a spinel cubic structure, have been widely studied for many years. This is primarily due to the extremely wide range of their use, covering such areas of application as high-density magnetic recording, medicine (computed tomography, contrast agents of magnetic resonance imaging, targeted introduction of drugs and hyperthermia), electronic, telecommunication and space equipment, environmental tech-

nologies, gas sensors, supercapacitors, etc. The use of liquid-phase technologies for producing cobalt ferrites allows us to change the structure, composition and, as a result, the functional properties of a final product. The hydrophase method is widespread, including the step of coprecipitation of trivalent and divalent hydroxides with further heat treatment at high temperatures. Technologies that are more promising based on the coprecipitation of the iron(II) and cobalt(II) hydroxides. However, this process has not been sufficiently studied. In this work, using the thermodynamic calculations and cyclic voltammetry (CVA), we study the $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Fe}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ systems. Successive stages of the formation of hydroxocomplexes are established. Thermodynamic calculations show that the pH values for the deposition of hydroxides have similar values. The CVA data were obtained with a molar ratio $n = [\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 1$ in the $\text{Fe}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ system. The course of the cathode sections of the curves changes sequentially for cycles 1–5 that indicates the degradation of the formed intermediate compounds.

Ключові слова: гідроксид, ферит Кобальту, гідроксокомплекс, вольтамперометрія, співосадження.

Key words: hydroxide, cobalt ferrite, hydroxocomplex, voltammetry, coprecipitation.

(Отримано 6 липня 2020 р.; в остаточній формі — 17 серпня 2020 р.)

1. ВСТУП

Ферити Кобальту, що має шпінельну кубічну структуру, широко досліджуються впродовж багатьох років. Це, перш за все, зумовлено надзвичайно широким спектром його використання, що охоплює такі галузі застосування як магнетний запис високої щільності, медицина (комп'ютерна томографія, контрастні речовини магнетно-резонансної томографії, цільове введення ліків і гіпертермія), електроніка, телекомунікаційне та космічне обладнання, природоохоронні технології, газові сенсори, суперконденсатори та ін. [1–7]. Зростаючий інтерес до таких матеріалів зумовлено унікальним поєднанням цінних фізико-хімічних властивостей фериту Кобальту. Прогнозоване регулювання складу шпінелевих феритів розширює можливості ефективного використання таких матеріалів. Основними методами одержання CoFe_2O_4 є твердофазна синтеза з вихідних оксидів, золь-гель-методи та метода хімічного співосадження.

Для реалізації твердофазної синтези потрібні високі температури випалу, що приводить до спікання та агломерації кінцевого продукту [8]. Головним недоліком золь-гель-методи є тривалість проведення синтезу внаслідок того, що в основі процесу лежить перетворення колоїдного розчину у колоїдний осад. Даний пере-

хід здійснюється впродовж тривалого інтервалу часу [9]. Метода хемічного осадження є простою та не вимагає дорогої апаратури, а також дає змогу понизити температуру термооброблення [10–12]. Є варіанти синтезу феритів із застосуванням йонного обміну [13], плазмового розряду [14], ультразвуку [15].

Найпоширенішою є метода, що включає стадію співосадження три- та двовалентних гідрооксидів з подальшим термообробленням за високих температур [16, 17]. Процеси осадження Кобальт(II)-гідроксиду досліджувалися багатьма авторами [18–20]. Однак процес співосадження Ферум(II)- та Кобальт(II)-гідрооксидів було досліджено недостатньо.

Використання у якості осаджувальних агентів лугів дає змогу одержати кількісно однорідний продукт. Згідно з існуючим уявленням, осадження перебігає у декілька стадій; на першій йони металів утворюють комплекси з водним розчином, а потім утворюється гідроксид. Такі ступінчасті процеси сприяють спочатку утворенню зародків твердої фази з подальшим утворенням вторинних частинок шляхом агрегації наявних. При формуванні ланцюжкової структури подвійних шаруватих гідрооксидів (ПШГ) важлива участь аніонів утворених основних солей. Експерименти показали можливість утворення однорідних осадів гідрооксидів різноманітних складів: Mg–Al-ПШГ, Zn–Al-ПШГ, Ca–Al-ПШГ, Ni–Fe-ПШГ, Mg–Fe-ПШГ, Co–Fe-ПШГ [21–24]. Можливість утворення співосаджених сполук пояснювалася близькими значеннями рН осадження відповідних гідрооксидів. Утворення шпінельних фаз зі співосаджених гідрооксидів за значно нижчих температур спостерігали в системах NiAl₂O₄, CoAl₂O₄ [12, 16].

Метою даної статті є встановлення механізму співосадження Ферум(II)- та Кобальт(II)-гідрооксидів на основі використання термодинамічної аналізи та циклічної вольтамперометрії.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Дослідження процесу співосадження проводили в реакторі, забезпеченому мішалкою, ртутним термометром. Постійну температуру підтримували за допомогою термостата ІТЖ-0-03.

Термодинамічні розрахунки виконували згідно з методикою, наведеною в [25].

Співвідношення компонентів у розчині визначали за формулою $n = [\text{OH}^-]/[\text{Me}^{2+}]$.

Циклічні вольтамперограми (ЦВА) одержували за допомогою потенціостату Potentiostat/Galvanostat Reference 3000 (Gamry) у потенціодинамічному режимі за швидкості розгортання потенціалу у 100 мВ/с. Робочою електродою слугувала платина площею у 2,0 см². Допоміжна електрода була також платиновою. Елект-

рода порівняння — насичена хлоридсрібна електрода марки ЕВЛ-1М1, з'єднана з коміркою електролітичним містком.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для кількісного опису процесу осадження Кобальт(II)-гідроксиду та Ферум(II)-гідроксиду було розраховано та побудовано залежність логаритму концентрації компонентів від значення рН.

На рисунку 1 представлено розрахунки розподілу йонів Кобальту та Феруму, розчинність гідроксидів в залежності від значення рН. У розчині до рН = 8,9 Кобальт є у формі Co^{2+} та CoOH^+ ; за рН = 9 утворюється малорозчинний Кобальт(II)-гідроксид. Концентрація $\text{Co}(\text{OH})_2$ збільшується зі збільшенням рН. Крива, що представляє $\lg S_{\text{Co}}$, має гіперболічну форму, та за рН = 8,9 загальна розчинність $\text{Co}(\text{OH})_2$ виходить на плато.

Аналогічні розрахунки було проведено для визначення розподілу гідроксидних сполук Феруму. Одержані дані свідчать про те, що за рН = 8,2 осаджується Ферум(II)-гідроксид, і повне осадження досягається при рН = 10,5. Таким чином, підтверджено, що рН осадження гідроксидів Феруму та Кобальту мають близькі значення. Наявність такого плато є загальною рисою діаграми розчинності для Fe^{2+} і Co^{2+} і кількісно описує діапазон рН, де йони металів можуть ефективно співосаджуватися з розчину шляхом утворення гідроксидів.

Можливість утворення гетерогідроксокомплексів вивчали за допомогою циклічної вольтамперометрії.

Циклічні вольтамперограми для досліджуваних систем харак-

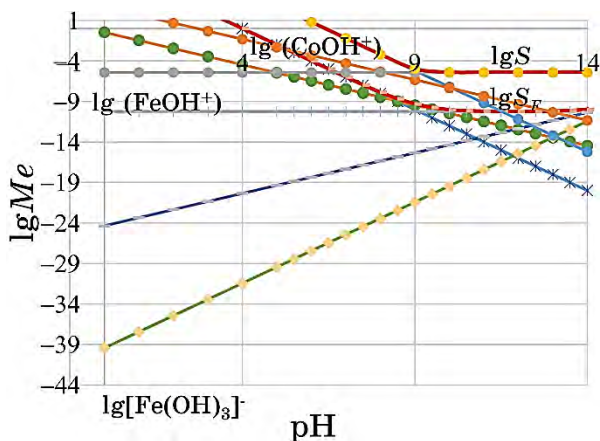


Рис. 1. Залежність логаритму концентрації йонів і гідроксокомплексів Кобальту(II) та Феруму(II) від рН.¹

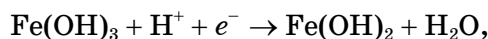
теризують стадії окиснення-відновлення в розчині. На рисунках 2-5 наведено ЦВА, одержані для розчинів з різним складом ($\text{Fe}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}^{2+}-\text{Fe}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) за $n = 1$. Обране співвідношення компонентів $n = 1$ відповідає присутності в розчині як катіонів металів, так і гідроксокомплексів. В залежності від складу вони характеризуються наявністю низки характерних ділянок.

На рисунку 2 показано послідовні ЦВА, одержані для системи $\text{Fe}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ за $n = 1$ і $n = 0$ для циклів 1-5.

За $n = 0$ спостерігається практично повний збіг кривих при циклуванні. Катодні ділянки відповідають процесам відновлення катіонів Феруму(II); анодні ділянки — окисненню до Феруму(II) та виділенню кисню.

За $n = 1$ при анодній поляризації спостерігається різке зростання струму, яке відповідає перебігу процесів виділення кисню та окисненню сполук Феруму(II) (рис. 2).

На катодній гілці ЦВА спостерігається декілька піків струму, зумовлених електрохімічним відновленням. Пік відновлення $+0,28$ В відповідає віднові Fe(III) до Fe(II) за реакцією:



а $E = -0,38$ В відповідає реакції:

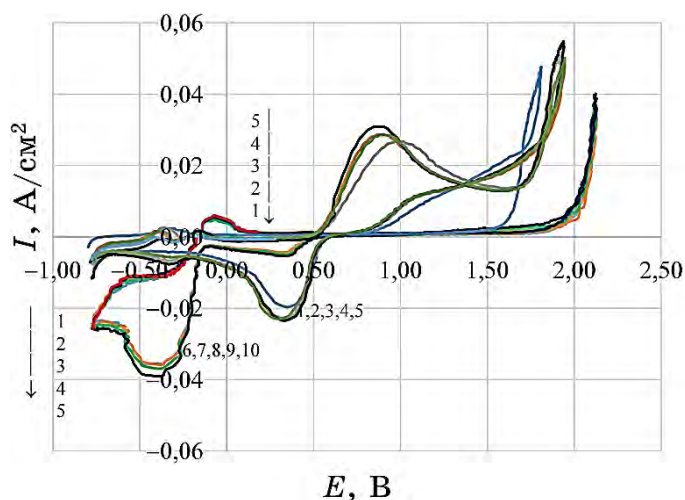
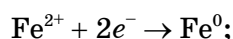


Рис. 2. ЦВА розчинів систем $\text{Fe}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ за мольного співвідношення $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 1$ (п'ять циклів — 1, 2, 3, 4, 5) та за мольного співвідношення $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 0$ (п'ять циклів — 6, 7, 8, 9, 10).²

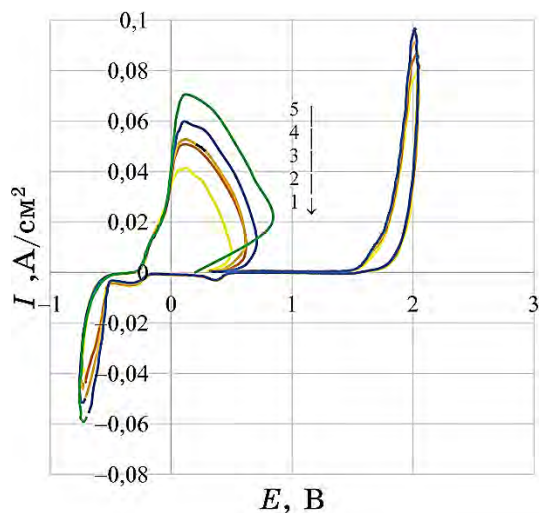


Рис. 3. ЦВА розчинів систем $\text{Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ за мольного співвідношення $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 1$ (п'ять циклів).³

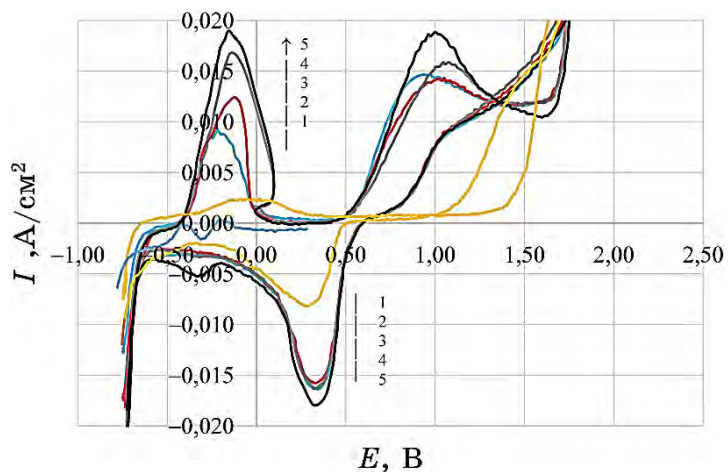


Рис. 4. ЦВА розчинів систем $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ за мольного співвідношення $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}] = 1$ (п'ять циклів).⁴

вони практично збігаються на прямій і зворотній розгортках. Хоча в даний час налічується велика кількість оксигідроксидних сполук Феруму, можна припустити саме такий набір анодних і катодних реакцій, який зумовлений також обраним діапазоном циклування.

При цьому площа піків може бути використаною як критерій,

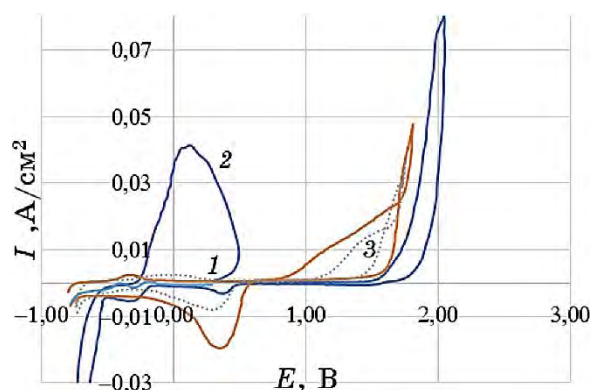


Рис. 5. ЦВА розчинів систем $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (1) (перший цикл) і $\text{Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (2), $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (3) за мольного співвідношення $[\text{OH}^-]/[M^{2+}] = 1.5$

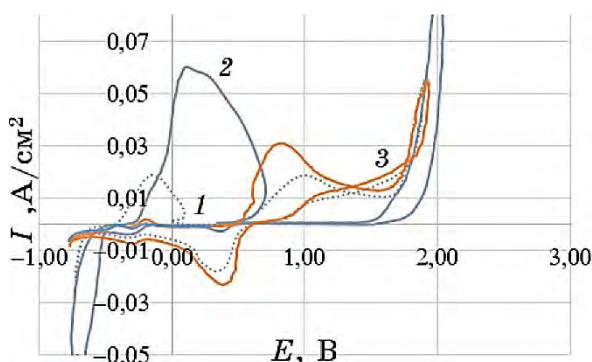


Рис. 6. ЦВА розчинів систем $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (1) (п'ятий цикл) і $\text{Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (2), $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (3) за мольного співвідношення $[\text{OH}^-]/[M^{2+}] = 1.6$

що характеризує інтегральну швидкість процесу розкладання гідроксокомплексів, тобто концентрацію відповідних йонів у розчині (рис. 3). У кожному з них піки окиснення $E_1 = -0,38$ В, $E_2 = -0,6$ В і $E_3 = +0,87$ В не збігаються між собою та збільшуються від 1-го до 5-го циклу.

ЦВА для п'ятох послідовних циклів для розчинів системи $\text{Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ за $n = 1$ показано на рис. 3. Очевидно, що при першому скануванні розчину відбувається двостадійне окиснення при $E_1 = -0,2$ В і $E_2 = 0,12$ В та відновлення при $-0,4$ В і $-0,27$ В. При подальшому циклуванні перший анодний пік не змінюється, а другий значно збільшується.

Як впливає з одержаних даних (рис. 4) за $n = 1$, за наявності

в розчині одночасно катіонів Феруму(II) та Кобальту(II) присутні піки, що не є адитивними до індивідуальних розчинів $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ та $\text{Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$.

Крім того, на спільному графіку за $n = 1$ на катодних та анодних кривих присутні піки, які відповідають окиснювально-відновним процесам руйнування Кобальт(II)- та Ферум(II)-гетерогідроксокомплексів. Поступове збільшення піків і деякий зсув катодного піку в бік позитивних значень можна пояснити утворенням більш стійких, порівняно з вихідними, проміжних комплексів (рис. 5, 6).

Необхідно також відзначити, що прямий і зворотній ходи катодних ділянок ЦВА не збігаються між собою, що вказує на значний вплив поступового вивільнення катіонів із утворених гідроксокомплексів. Тобто спостерігається поступове руйнування гетерогідроксокомплексів, що фіксується появою відповідних піків ЦВА.

Оскільки у атома Кобальту радіус менше, ніж у атома Феруму, енергія зв'язку Co-O більше; тому, відповідно до схеми Коссея, основні властивості зменшуються в ряді $\text{Fe(OH)}_2\text{...Co(OH)}_2$ та зростає стійкість комплексів, що пов'язане з заповненням електронами d -орбіталей з низькою енергією при октаедричному оточенні лігандами [26], тобто при додаванні луку утворюються сполуки $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe(OH)-O-(OH)Co(H}_2\text{O)}_5]_n$, які поступово руйнуються.

4. ВИСНОВКИ

В роботі запропоновано використання методи циклічної вольтамперометрії для вивчення процесу утворення Кобальт(II)- та Ферум(II)-гетерогідроксокомплексів.

З'ясовано, що реакція взаємодії між розчинами FeSO_4 , CoSO_4 та NaOH перебігає в декілька стадій. На початковій стадії утворюються акваіони. Потім відбувається формування осаду гетерогідроксокомплексів. За результатами ЦВА гідроксиди формуються у вигляді Кобальт(II)- та Ферум(II)-гетерогідроксокомплексів, які є нестійкими та поступово руйнуються.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. V. S. Kumbhar et al., *Applied Surface Science*, **259**: 39 (2012); <https://www.semanticscholar.org/paper/Chemical-synthesis-of-spinel-cobalt-ferrite-for-Kumbhar-Jagadale/e832ad35ce28ca0609e03354093ff904db9227a6>
2. F. R. Mariosi et al., *Ceramics International*, **46**, No. 3: 2772 (2020); <https://www.x-mol.com/paper/5871517>
3. K. L. Routray, S. Saha, and D. Behera, *Materials Science and Engineering*:

- B*, 257: 114548 (2020);
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921510720300556?via%3Dihub>
4. T. R. R. Naik et al., *J. of Materials NanoScience*, **6**, No. 2: 67 (2019);
<http://www.pubs.iscience.in/journal/index.php/jmns/article/view/856>
 5. N. Heydari, M. Kheirmand, and H. Heli, *Int. J. of Green Energy*, **16**, No. 6: 476 (2019); <https://doi.org/10.1080/15435075.2019.1580198>
 6. S. Pansambal et al., *J. of Water and Environmental Nanotechnology*, **4**, No. 3: 174 (2019); http://www.jwent.net/article_36844.html
 7. B. C. Keswani et al., *J. of Applied Physics*, **126**, No. 17: 174503 (2019);
<https://doi.org/10.1063/1.5114815>
 8. F. Sharifianjazi et al., *Ceramics International*, **46**, No. 11: 18391 (2020);
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.202>
 9. L. E. Caldeira et al., *Ceramics International*, **46**, No. 2: 2465 (2020);
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.240>
 10. A. M. Wahba and M. B. Mohamed, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, **378**: 246 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.164>
 11. J. Revathi et al., *Physica B: Condensed Matter*, **587**: 412136 (2020);
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412136>
 12. L. Frolova, A. Pivovarov, and T. Butyrina, *Pigment and Resin Technology*, **46**, No. 5: 356 (2017); <https://doi.org/10.1108/PRT-07-2016-0073>
 13. S. V. Saikova et al., *Russ. J. of Inorg. Chem.*, **65**: 291 (2020);
<https://doi.org/10.1134/S0036023620030110>
 14. L. Frolova, A. Pivovarov, and E. Tsepich, *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications* (Cham: Springer: 2016), p. 213;
<https://www.springer.com/gp/book/9783319307367#>
 15. L. Frolova, A. Pivovarov, and E. Tsepich, *J. Chem. Technol. Metallurgy*, **51**, No. 2: 163 (2016); <https://dl.uctm.edu/journal/node/j2016-2/5-Florova-163-167.pdf>
 16. L. Frolova, *Pigment & Resin Technology*, **48**, No. 6: 487 (2019);
<https://doi.org/10.1108/PRT-12-2018-0126>
 17. F. Sharifianjazi et al., *Ceramics International*, **46**, No. 11: 18391 (2020);
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.202>
 18. H. Tahara, S. Tajima, and T. Tani, *J. of the Ceramic Society of Japan*, **110**, No. 1288: 1048 (2002).
 19. T. N. Ramesh, M. Rajamathi, and P. V. Kamath, *Solid State Sciences*, **5**, No. 5: 751 (2003); [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(03\)00086-4](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(03)00086-4)
 20. J. Liu et al., *Particuology*, **10**, No. 1: 24 (2012).
 21. F. L. Theiss, G. A. Ayoko, and R. L. Frost, *Applied Surface Science*, **383**: 200 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.150>
 22. B. Grégoire, C. Ruby, and C. Carteret, *Dalton Transactions*, **42**, No. 44: 15687 (2013); <https://doi.org/10.1039/c3dt51521d>
 23. K. Y. Ma et al., *Electrochimica Acta*, **198**: 231 (2016);
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.082>
 24. X. Li et al., *J. of Materials Chem. A*, **5**, No. 30: 15460 (2017);
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ta/c7ta04001f#!divAbstract>
 25. V. A. Nazarenko, V. P. Antonovich, and E. M. Nevskaya, *Gidroliz Ionov Metallov v Razbavlennykh Rastvorakh* (Moscow: Atomizdat: 1979) (in Russian);

В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская, *Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах* (Москва: 1979).

26. S. Yu. Chundak and I. Ye. Barchiy, *Osnovy Khimii Kompleksnykh Spoluk: Navchal'nyu Posibnyk* (Uzhhorod: Vyd-vo UzhNU 'Goverla': 2019) (in Ukrainian); С. Ю. Чундак, І. Є. Барчій, *Основи хімії комплексних сполук: навчальний посібник* (Ужгород: Вид-во УжНУ «Говерла»: 2019).

*SHEI 'Ukrainian State University of Chemical Technology',
8, Gagarin Ave.,
UA-49005 Dnipro, Ukraine*

¹ Fig. 1. Dependence of the logarithm of concentration of ions and hydroxocomplexes of cobalt(I) and iron(I) on pH.

² Fig. 2. Cyclic voltamperegrams of $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ solutions at the molar ratio $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]=1$ (five cycles: 1, 2, 3, 4, 5) and at the molar ratio $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]=0$ (five cycles: 6, 7, 8, 9, 10).

³ Fig. 3. Cyclic voltamperegrams of $\text{Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ solutions at the molar ratio $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]=1$ (five cycles: 1, 2, 3, 4, 5).

⁴ Fig. 4. Cyclic voltamperegrams of $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ solutions at the molar ratio $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]=1$ (five cycles: 1, 2, 3, 4, 5).

⁵ Fig. 5. Cyclic voltamperegrams of $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (1) (first cycle) and $\text{Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (2), $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (3) solutions at the molar ratio $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]=1$.

⁶ Fig. 6. Cyclic voltamperegrams of $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (1) (fifth cycle) and $\text{Co}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (2), $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (3) solutions at the molar ratio $[\text{OH}^-]/[\text{M}^{2+}]=1$.

PACS numbers: 66.30.Pa, 68.43.Bc, 71.15.Dx, 71.15.Mb, 71.20.Tx, 73.20.At, 73.21.Ac

The Comparison of Intercalation of Na and Li Atoms in Nanostructured SnS₂ Anode of Battery: *ab initio* Calculation

Yu. Prikhozha and R. Balabai

*Kryvyi Rih State Pedagogical University,
54 Gagarin Ave.,
UA-50086 Kryvyi Rih, Ukraine*

Applying the methods of the electron-density functional and *ab initio* pseudopotential, the computational experiment is carried out, using the author's software complex on atomic models that correctly reproduced the 2D-layer structure of tin chalcogenides with intercalated Na and Li atoms. We obtain the spatial distributions of the valence electrons' density, the energy reliefs of migration of the Na and Li atoms in the nanostructured SnS₂ interlayer under various degrees of filling of the interlayers with metal atoms. As established, the motion of the Na and Li atoms is accompanied by the overcoming of energy barriers. Barriers depend on the degree of filling of the nanostructured SnS₂ interlayer with metal atoms. The optimum filling of the SnS₂ interlayer with the Na and Li atoms in percentage of 75% is determined, at which the motion of the Na and Li atoms is accompanied by the least energy losses. The processes occurring inside the SnS₂ layer during the migration of the Na and Li atoms are determined by the interaction of metal atoms with each other, which are filling the layer, as well as by the interactions of the Na and Li atoms with a surface SnS₂ layer consisting of sulphur atoms. The distributions of the valence electrons' density, the energy barriers for migration of the Na and Li atoms in the intermediate SnS₂ layer are compared.

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів, з використанням авторського програмного комплексу, що адекватно відтворює шарувату структуру халькогенідів Стануму з інтеркальваними атомами Na та Li, виконано обчислювальний експеримент. Одержано просторові розподіли електронної густини валентних електронів та перетини їх, енергетичні бар'єри міграції атомів Na та Li в міжшаровому прошарку аноди акумулятора, виконаної з нанорозмірного SnS₂ за різних ступенів наповненості її атомами металу. Проаналізовано рух атомів Na та Li, що супроводжувався доланням енергетичних бар'єрів, величини яких залежали від ступеня наповненості наноструктурного прошарку SnS₂ атомами металу. Зафіксовано оптима-

льну наповненість наноструктурного прошарку SnS_2 атомами Na та Li в 75%, за якої рух атомів Na та Li супроводжувався найменшими енергетичними затратами.

Key words: anode of battery, Na and Li atoms, nanostructured SnS_2 films, electron density functional, *ab initio* pseudopotential, energy reliefs of migration.

Ключові слова: анода акумулятора, атоми Na та Li, наноструктуровані плівки SnS_2 , функціонал електронної густини, псевдопотенціал із перших принципів, енергетичні рельєфи міграції.

(Received 2 June, 2020)

1. INTRODUCTION

Lithium-ion batteries (LIBs) are now the leading energy storage systems, but the insufficiency, fast consumption, and high cost of lithium resources concern on its sustainability [1, 2]. Sodium-ion batteries (SIBs) are appearing as alternative energy storage device for replacing lithium-ion batteries because of the Li-like electrochemical behaviour and the crystal abundance of sodium [3, 4]. Over the past decade, graphite has been considered as a state-of-the-art anode material for LIBs. Unfortunately, it is an ineffective host for Na ions, showing the low theoretical capacity because of larger Na-ion radius [5, 6]. It is pivotal problem to develop high-performance electrode materials and stimulate the commercial development of the high-efficiency and low-price devices based on SIBs and LIBs systems [7–10].

Two-dimensional (2D) layer-structured metal-sulphide materials have a great potential as anode materials for SIBs owing to their inherent structure-related properties in physical, chemical, electronic as well as optical aspects [11–19]. Among these materials, SnS_2 can have high theoretical capacity and good reversibility due to its overwhelming merits such as large interlayer spacing and high reversible-conversion efficiency [20–27].

2. METHODS AND MODELS OF CALCULATION

The results of the study of the properties of Na and Li atoms intercalated into the battery anode made on the SnS_2 base were obtained using the author's program code [28], which is based on the methods of the functional of electron density and *ab initio* pseudopotential [29–35].

To reproduce the material of the battery anode for the accumula-

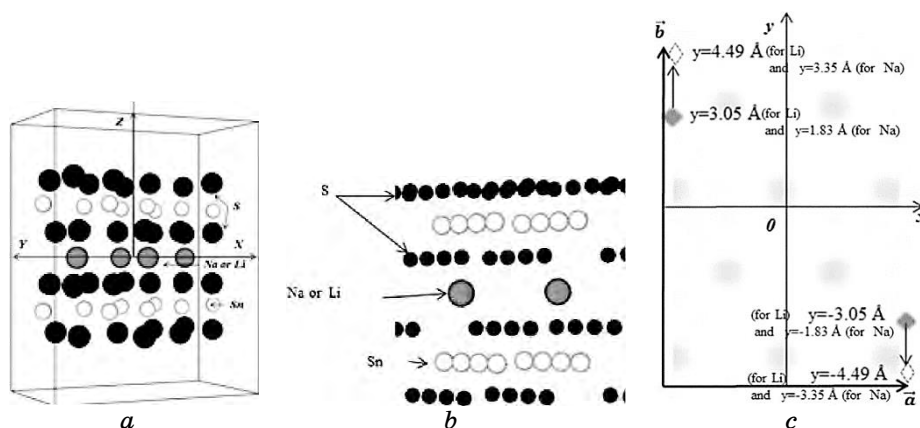


Fig. 1. The direction of migration of the Na or Li atoms from each other into the interlayer of SnS₂ layer within the cell (the view of a primitive cell with an atom basis) (*a*); the fragment of an infinite SnS₂ film with the Na or Li atoms intercalated in its interlayer space (*b*); the cross section of the cell at $c/2$ level with indication of the locus of migration of the Na or Li atoms in the SnS₂ interlayer (*c*).

tion of the Na and Li atoms in the form of two endless monolayers SnS₂ (Fig. 1, *a*), the artificial orthorhombic-type superlattice was created ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$); the object at issue is determined by means of parameters of the superlattice and the atom basis. For the simulation of film structure, the lattice cell parameters in the directions of the *a* and *b* crystallographic axes modelled the infinite nanostructured SnS₂ film (Fig. 1, *b*); in a plane perpendicular to the surface, the *c* crystallographic axis was chosen, so that the translationally located films would not influence one another. The atom basis of a primitive cell consisted of 8 S atoms and 16 Sn atoms. In the SnS₂ interlayer space, it could be arranged from 0 to 16 Li atoms per cell. Li atoms were placed according their location in a solid state at low temperatures.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The spatial distributions of the valence-electrons' density and their sections were obtained (Fig. 2); the total energy of the atom system is plotted in Fig. 3; the energy barriers for migration of the Na [32] and Li [33] atoms in the battery anode made of SnS₂ are presented in Fig. 4. The calculated results were obtained for the degrees of filling of the SnS₂ layer by metal atoms from 12.5% to 100%.

Algorithm for calculating the energy barriers for migration of the Na and Li atoms was such that, for each atomic configuration

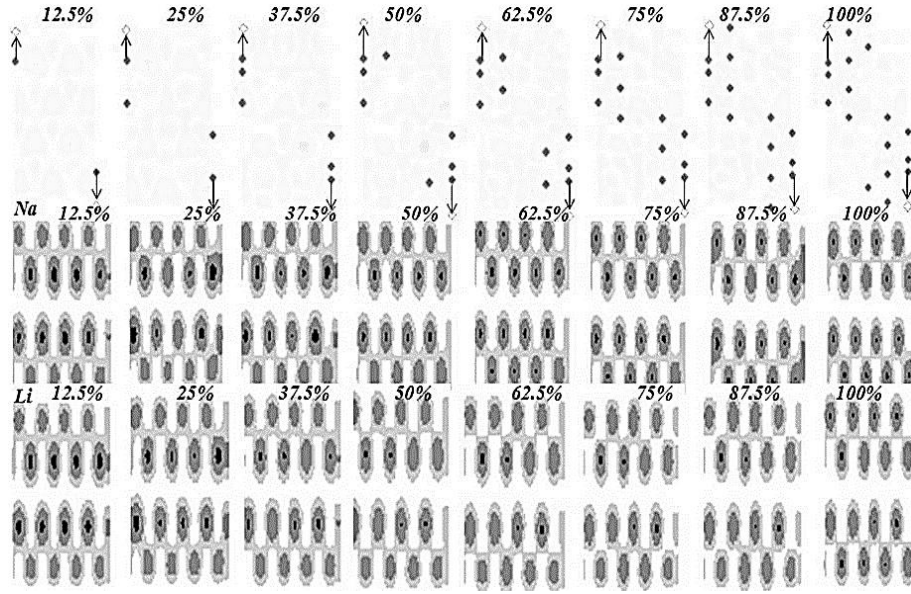


Fig. 2. The (110) cross sections of the spatial distributions of the valence-electrons' density for the filling of the nanostructured SnS_2 interlayers with the Na (top row) and Li (bottom row) atoms at the fullness degrees of 12.5%, 25%, 37.5%, 50%, 62.5%, 75%, 87.5%, 100% from left to right.

corresponding to the elementary step of spatial migration (Fig. 1, *c* (top row)), the total energy was calculated by means of formula:

$$\begin{aligned}
 \frac{E_{\text{total}}}{\Omega} = & \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}, i} |b_i(\mathbf{k} + \mathbf{G})|^2 \frac{\hbar^2 |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2m} + \frac{4\pi e^2}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{|\rho(\mathbf{G})|^2}{|\mathbf{G}|^2} + \sum_{\mathbf{G}} \varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{G}) \rho^*(\mathbf{G}) + \\
 & + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}, \mathbf{G}', i, l, s} S_s(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \Delta V_{l,s}^{NL}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') b_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) b_i^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}') + \quad (1) \\
 & + \sum_{\mathbf{G}, s} S_s(\mathbf{G}) V_s^L(\mathbf{G}) \rho^*(\mathbf{G}) + \left\{ \sum_s \alpha_s \right\} \left[\Omega^{-1} \sum_s Z_s \right] + \Omega^{-1} \gamma_{\text{Ewald}},
 \end{aligned}$$

thus, generating the energy relief along the migration trajectory of the Na and Li atoms. Here, \mathbf{k} is the vector within the first Brillouin zone, \mathbf{G} is the vector of the reciprocal lattice, $b_i(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ is the coefficient of the expansion of the wave function, i enumerates occupied states for a certain \mathbf{k} , $\rho(\mathbf{G})$ is the coefficient of decay of the valence-electrons' density, s enumerates atoms in an elementary unit cell, $S_s(\mathbf{G})$ is a structural factor, V_s^L is a local (l -independent) spherically symmetric pseudopotential, l denotes the quantum orbital number, $V_{l,s}^{NL}$ is a nonlocal (l -dependent) additive to V_s^L , Z_s is an ion charge, γ_{Ewald} is the Madelung energy of point ions.

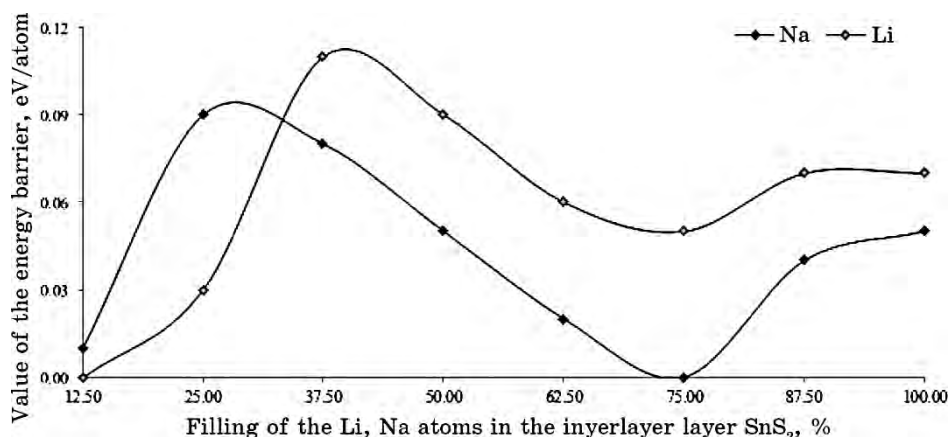


Fig. 3. Graph of dependence of the energy barrier on the filling of Na and Li atoms in the interlayer nanostructured SnS_2 layers.

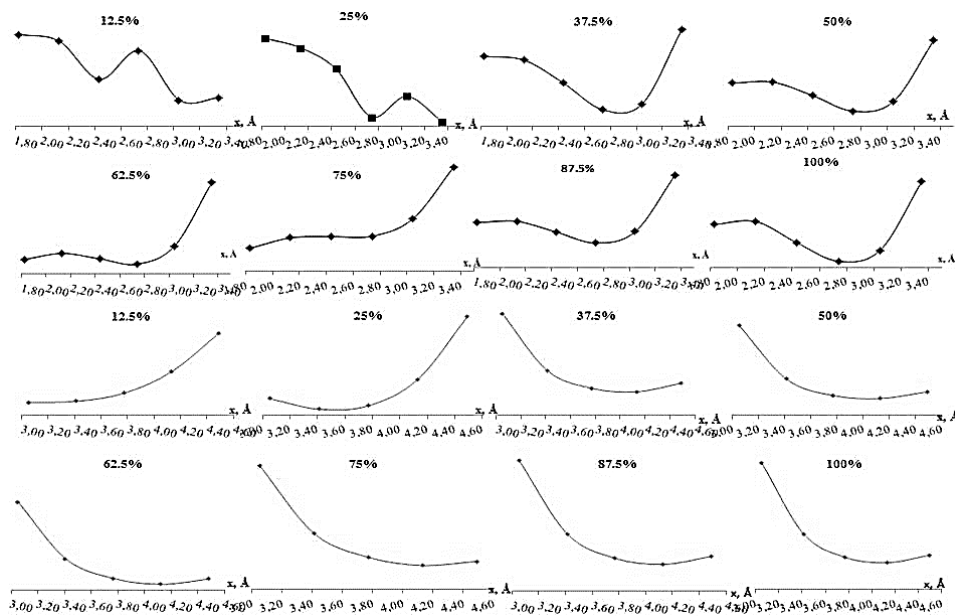


Fig. 4. Graph of the migration energy reliefs of Na (top row) and Li (bottom row) atoms at degrees of filling of the SnS_2 layer from 12.5 to 100%.

The length of migration trajectory was of 1.44 Å and 1.52 Å, and a displacement step was 0.36 Å and 0.30 Å for Na and Li, respectively. The reference level of energy on the energy relief graphs was taken to be equal to -391.02 eV/atom, *i.e.*, the value of the total energy of the system at zero filling of the SnS_2 layer. The total energy

of the system is increased with the number of the Na and Li atoms in the SnS_2 layer.

Figure 4 shows the energy curves during the migration of two Na atoms (two top graphs) and Li atoms (two bottom graphs) from each other at different filling of the interlayer with the Na and Li atoms, respectively. It can be seen that the movement of the intercalated Na and Li atoms into the SnS_2 interlayer space was accompanied by the overcoming of energy barriers, the magnitudes of which are dependent on the degree of filling of the SnS_2 layer with metal atoms. The barrier value was determined by the difference between the minimum and maximum values on the energy-relief curve. Thus, the migration energy reliefs for the Na and Li atoms have one appearance when the SnS_2 layer was filled up to 12.5% and 25%, and the other appearance is at a percentage of 37.5% or more (Fig. 4). However, when the SnS_2 layer was filled with 12.5–25% Na atoms, the energy reliefs have two highs and lows, while the same energy barrier was observed at the same filling with Li atoms. From these figures, it can be seen that, at the final step of the trajectory, the motion of Na atoms, when the interlayer SnS_2 is filled with 37.5% or more, the total energy of the system increases rapidly, and on the contrary, this energy for Li atoms decreases.

Figure 3 shows that, for the intercalated atoms of both Na and Li in the interlayer space of the battery anode made of SnS_2 , there is an optimal filling of the layer with atoms of 75%, when the atoms in motion practically did not spend energy.

The presence of significant energy barriers on the migration trajectory of the Na and Li atoms in the SnS_2 layer up to 37.5% can be explained by the interaction of the Na and Li atoms with the SnS_2 surface layer consisting of sulphur atoms. The presence of such interaction was confirmed by the appearance of cross sections of the spatial distributions of the valence electrons' density for the indicated degrees of filling (Fig. 2). The intense grey colour shows that, in the region of sulphur atoms close to the Na and Li atoms, there was a higher density of valence electrons. Starting from an interlayer fill of 62.5%, the density of valence electrons attached to SnS_2 layers no longer had such features.

4. CONCLUSION

By means of the methods of electron-density functional and pseudopotential of the first principles, using the author's program code, we calculated the spatial distributions of the valence electrons' density and their intersections, energy barriers for migration of the Na and Li atoms in the interlayer of the battery anode made of nanostructured SnS_2 films containing 12.5%–100% intercalated atoms.

It was found that, as the number of metal atoms is increased in the SnS₂ interlayer space, the total energy of the atom system is increased too. The movement of intercalated metal atoms was accompanied by the overcoming of energy barriers, the magnitude of which depends on the degree of filling of the nanostructured SnS₂ layer with metal atoms. It was found that there is an optimal situation characterized by the lowest energy losses, when the SnS₂ layer is filled with the Na and Li atoms in percentage of 75%.

The processes, which took place inside the SnS₂ layer during the migration of the intercalated Na and Li atoms, were determined by the interactions of the metal atoms with each other filling the layers, as well as by the interactions of the Na and Li atoms with the nanostructured SnS₂ surface sulphur layer.

From the analysis of energy barriers for the migration of Na and Li atoms, it can be concluded that the SnS₂-based anode is better to be filled with Na atoms. After all, the total energy of the system at the intercalation of Na atoms in the nanostructured SnS₂ layer is less than at the intercalation of Li atoms.

REFERENCES

1. R. Schmich, R. Wagner, G. Hörpel, T. Placke, and M. Winter, *Natl. Energy*, **3**, No. 4: 267 (2018); <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0107-2>
2. L. Liu, X. Yin, J. Li, S. Wang, Y. Guo, and L. Wan, *Adv. Mater.*, **30**, No. 10: 1706216 (2018); <https://doi.org/10.1002/adma.201706216>
3. H. Pan, Y. Hu, and L. Chen, *Energy & Environ. Sci.*, **6**: 2338 (2013); <https://doi.org/10.1039/C3EE40847G>
4. W. Tang, X. Wang, D. Xie, X. Xia, C. Gu, and J. Tu, *J. Mater. Chem. A*, **6**: 18318 (2018); <https://doi.org/10.1039/C8TA06905K>
5. F. Yang, Z. Zhang, Y. Han, K. Du, Y. Lai, and J. Li, *Electrochim. Acta*, **178**: 871 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.051>
6. A. Metrot, D. Guerard, D. Billaud, and A. Herold, *Synthetic Metals*, **1**: 363 (1980); [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(80\)90071-5](https://doi.org/10.1016/0379-6779(80)90071-5)
7. P. Lu, Y. Sun, H. Xiang, X. Liang, and Y. Yu, *Adv. Energy Mater.*, **8**: 1702434 (2018); <https://doi.org/10.1002/aenm.201702434>
8. H. Pan, Y. Hu, and L. Chen, *Energy Environ. Sci.*, **6**: 2338 (2013); <https://doi.org/10.1039/C3EE40847G>
9. Y. Sun, X. Liang, H. Xiang, and Y. Yu, *Chin. Chem. Lett.*, **28**: 2251 (2017).
10. L. Wang, L. Yu, X. Wang, M. Srinivasan, and Z. Xu, *Mater. Chem.*, **3**: 9353 (2015); <https://doi.org/10.1039/C4TA06467D>
11. F. Cheng, J. Chen, and X. Gou, *Adv. Mat.*, **18**: 2561 (2006); <https://doi.org/10.1002/adma.200600912>
12. E. Cho, K. Song, M. H. Park, K.-W. Nam, and Y.-M. Kang, *Small*, **12**, Iss. 18: 2510 (2016); <https://doi.org/10.1002/sml.201503168>
13. S. Fleischmann, T. S. Dörr, A. Frank, S. W. Hieke, D. Doblbas-Jimenez, C. Scheu, P. W. de Oliveira, T. Kraus, and V. Presser, *Batteries & Supercaps*, Iss. 2: 668 (2019); <https://doi.org/10.1002/batt.201900035>

14. H. Liu, H. Guo, B. Liu, M. Liang, K. Adair, and X. Sun, *Adv. Functional Mater.*, **28**: 1707480 (2018); <https://doi.org/10.1002/adfm.201707480>
15. H. Liu, D. Su, R. Zhou, B. Sun, G. Wang, and S. Qiao, *Adv. Energy Mater.*, **2**, No. 8: 970 (2012); <https://doi.org/10.1002/aenm.201200087>
16. L. Shi, D. Li, P. Yao, J. Yu, C. Li, B. Yang, C. Zhu, and J. Xu, *Small*, **14**, Iss. 41: 1870187 (2018); <https://doi.org/10.1002/sml.201870187>
17. D. Su, S. Dou, and G. Wang, *Chem. Commun.*, **50**, No. 32: 4192-5 (2014); <https://doi.org/10.1039/C4CC00840E>
18. G. Wang, J. Zhang, S. Yang, F. Wang, X. Zhuang, K. Müllen, and X. Feng, *Adv. Energy Mater.*, **8**, No. 8: 1702254 (2018); <https://doi.org/10.1002/aenm.201702254>
19. S. Wang, F. Gong, S. Yang, J. Liao, M. Wu, Z. Xu, C. Chen, X. Yang, F. Zhao, B. Wang, Y. Wang, and X. Sun, *Adv. Functional Mater.*, **28**, No. 34: 1801806 (2018); <https://doi.org/10.1002/adfm.201801806>
20. S. Chu, Y. Cui, and N. Liu, *Nat. Mater.*, **16**: 16 (2017); <https://doi.org/10.1038/nmat4834>
21. Z. Li, J. Ding, and D. Mitlin, *Acc. Chem. Res.*, **16**: 1657 (2015); <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b0014>
22. C. Grey and J. Tarascon, *Nat. Mater.*, **16**: 45 (2017); <https://doi.org/10.1038/nmat4777>
23. X. Ou, L. Cao, X. Liang, F. Zheng, H.-S. Zheng, X. Yang, J.-H. Wang, C. Yang, and M. Liu, *ACS Nano*, **13**, No. 3: 3666 (2019); <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b00375>
24. B. Qu, C. Ma, G. Ji, C. Xu, J. Xu, Y. Meng, T. Wang, and J. Lee, *Adv. Mater.*, **26**, No. 23: 3854 (2014); <https://doi.org/10.1002/adma.201306314>
25. C. Zhai, N. Du, and H. Yang, *Chem. Commun.*, **47**: 1270 (2011); <https://doi.org/10.1039/C0C03023F>
26. Y. Zhang, P. Zhu, L. Huang, J. Xie, S. Zhang, G. Cao, and X. Zhao, *Adv. Functional Mater.*, **25**: 481 (2015); <https://doi.org/10.1002/adfm.201402833>
27. Y. Zhao, B. Guo, Q. Yao, J. Li, J. Zhang, K. Hou, and L. Guan, *Nanoscale*, **10**, No. 17: 7999 (2018); <https://doi.org/10.1039/c8nr01783b>
28. *Ab initio Calculation [Electronic course]: Internet-portal Access mode:* <http://sites.google.com/a/kdpu.edu.ua/calculationphysics/> - Screen title
29. W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, No. 4A: A1133 (1965); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
30. G. Makov, R. Shah, and M. Payne, *Phys. Rev.*, **B53**: 15513 (1996); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.15513>
31. G. Bachelet, D. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev.*, **B26**: 4199 (1982); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.4199>
32. R. Balabai and Yu. Prikhozha, *J. Phys. Stud.*, **23**, No. 3: 3703-1 (2019) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.30970/jps.23.3703>
33. R. Balabai and Yu. Prikhozha, *Phys. Chem. Solid State*, **20**, No. 2: 120 (2019) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15330/pcss.20.2.120-126>
34. R. Balabai, D. Kravtsova, P. Merzlykin, and Yu. Prihozha, *J. Nanophotonics*, **12**, No. 3: 036003 (2018) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.1117/1.JNP.12.036003>
35. R. M. Balabai, Yu. Prikhozha, and O. H. Tadeusz, *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, **6**, No. 1: 50 (2019) (in Ukrainian); <http://dx.doi.org/10.18524/1815-7459.2019.1.159487>

PACS numbers: 61.05.cf, 64.70.Nd, 68.47.Gh, 81.05.Rm, 81.16.Pr, 81.20.Fw, 82.45.Yz

Template Synthesis, Structure, Morphology and Electrochemical Properties of Mesoporous Titania

I. F. Myronyuk¹, V. O. Kotsyubynsky¹, V. L. Chelyadyn²,
V. M. Boychuk¹, and M. A. Hodlevskiy¹

¹*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str.,
UA-76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

²*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Acad. Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Structure and pore characteristics of the ultrafine titania synthesized from $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ in acid medium with cetyltrimethylammonium (CTMA) as template are studied. As determined, the specific surface area and mesopores' volume depend on the pH of reaction medium at the stage of titanium butoxide hydrolysis. The regularities of Li^+ -ions' electrochemical intercalation in mesoporous titania with different morphologies are investigated.

Вивчаються характеристики структури та пор ультратонкої титанії, синтезованої з $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ у кислотному середовищі з цетилтриметиламмонієм (СТМА) в якості шаблону. Як визначено, питома площа поверхні й об'єм мезопор залежать від рН реакційного середовища на стадії гідролізу буюксиду титану. Досліджено закономірності електрохімічної інтеркаляції йонів Li^+ у мезопористій титанії з різними морфологіями.

Key words: mesoporous titania, sol-gel route, pore size distribution, anatase phase.

Ключові слова: мезопористий діоксид Титану, золь-гель-спосіб, розподіл розмірів пор, фаза анатазу.

(Received 7 July, 2020)

1. INTRODUCTION

Nanostructured titania (TiO_2) is one of the most wide used oxide nanomaterial due to its various applications in industry and medi-

cine as a microbiocide, active material for gas sensors and photocatalytic systems, electrode material of dye-sensitized solar cells and electrochemical power sources. Functional characteristics of the titania depend on its phase composition, structural and electronic properties. Particle size and morphology are also important factors, which determine the electric and catalytic parameters of nanodispersed titania. At the same time, synthesis of homogeneous porous materials is an actual. The properties of TiO_2 and its possibility of successful technological application crucially depend on the synthesis method. The sol-gel synthesis of titania involves the chemical conversion of titanium alkoxides, titanyle compounds or titanium tetrachloride into a colloidal product in the liquid-phase reaction medium. The nucleation of specific titanium-dioxide polymorph is caused mostly by the spatial arrangement of the primary monomers $[\text{Ti}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(4-h)+}$ formed at the hydrolysis and is determined by the pH of reaction medium [1].

2. EXPERIMENTAL DETAILS

Titanium butoxide $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ was used as a precursor for titania obtaining; sulphate acid (5M aqueous solution) was used as a hydrolysis agent, and cetyltrimethylammonium chloride (CTMA-Cl) was a template. The hydrolysis agent was dropwise added to $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ (Aldrich) and CTMA-Cl (Aldrich) mixture with precision control of reaction media pH value under vigorous stirring for 6 hours at 60–65°C with the next sol ageing for 4 days at room temperature. Five titania samples were obtained at pH values of 1.0, 1.2, 1.4, 1.6 and 1.8 and were marked as M1–M5, respectively. Obtained colloidal solution was separated by centrifugation, washed with distilled water and dried at 85°C; additional washing with absolute ethanol was used for template (surfactant) extraction.

The structure of materials was investigated by XRD (DRON-4-07 diffractometer, CuK_α radiation, Bragg–Brentano geometry, NiK_β -filter). Low-temperature nitrogen adsorption method was used for morphology analysis (Quantachrome Autosorb Nova 2200e porosimeter; adsorption–desorption isotherms were measured at 77 K). The samples surface area was calculated by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method.

3. RESULTS AND DISCUSSION

It is known that the degree of hydrolysis is a function of reaction media pH, and it determines the type of primary monomers formed during the hydrolysis of titanium salts [1]. The reaction

$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})_n(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-n} + n\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ occurs during the hydrolysis of titanium butoxide. $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{4+}$ monomers, where Ti^{4+} ions are octahedrally co-ordinated, are formed at the final stage of hydrolysis. The protolysis is happened as $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{4+} + h\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Ti}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(4-h)+} + y\text{H}_3\text{O}^+$ where h is a hydrolysis ratio. In $[\text{Ti}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(4-h)+}$, the OH groups are located in the equatorial planes of the octahedron, and the H₂O molecules primarily occupy the vertex position [2]. Applying the partial charge theory [3], the hydrolysis ratio h was calculated from the pH (Fig. 1). It was determined that, for investigated pH range, $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ species are the most probable hydrolysis products when the pH increasing leads to increasing the possibility of $[\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]^{+}$ -complexes' formation. The pH values less 2 are the preconditions of rutile phase nucleation because of primary monomers' condensation by joint edges in equatorial planes of octahedra [4]. The increasing of hydrolysis ratio leads to the anatase or brookite phases' formation because of the merger of co-ordination octahedra by lateral planes of faces. At the same time, both the chelating and bridging bidentate complexes' formation between sulphate anions and octahedrally co-ordinated $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ monomers stimulates screw polymer chains formation and the nucleation of TiO₂-anatase phase.

Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) molecules in aqueous solution lose Br⁻ and, when the surfactant concentration exceed threshold of $0.9 \cdot 10^{-3}$ mole·L⁻¹ form spherical micelles [5]. In our experiment, the concentration of CTAB was about $12 \cdot 10^{-3}$ mole·L⁻¹, so, at this condition, CTMA⁺ ions form a hexagonal array of cylindrical micellae with hydrophobic alkyl inside and charged hydrophilic groups on the outer side. The titania nucleation in this array of tubular channels with the further template extraction leads

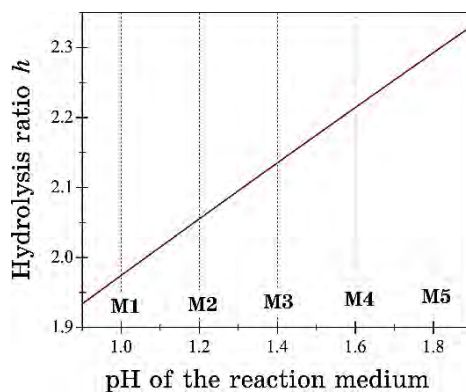


Fig. 1. Dependence of the hydrolysis ratio h of $[\text{Ti}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(4-h)+}$ monomers on the pH of the reaction medium.

to mesoporous materials obtaining.

All materials obtained by initial xerogels' drying at 80°C and ethanol extraction are amorphous (XRD data; see Fig. 2, *a*) states with anatase structural motives and crystallized to nanostructured anatase after annealing at 500°C. It was determined (low-angle x-ray scattering data) that the titania samples have mesoporous morphology (Fig. 2, *b*).

The Bragg spacing value for (100) reflex of ordered structure is of 2.5 nm, and hexagonal lattice constant is of 2.9 nm. Specific surface areas (low-temperature nitrogen adsorption data, BET model) non-linearly vary depending on the pH in a range of 88–348 m²/g with the maximum for M3 sample obtained at pH = 1.4 (Fig.

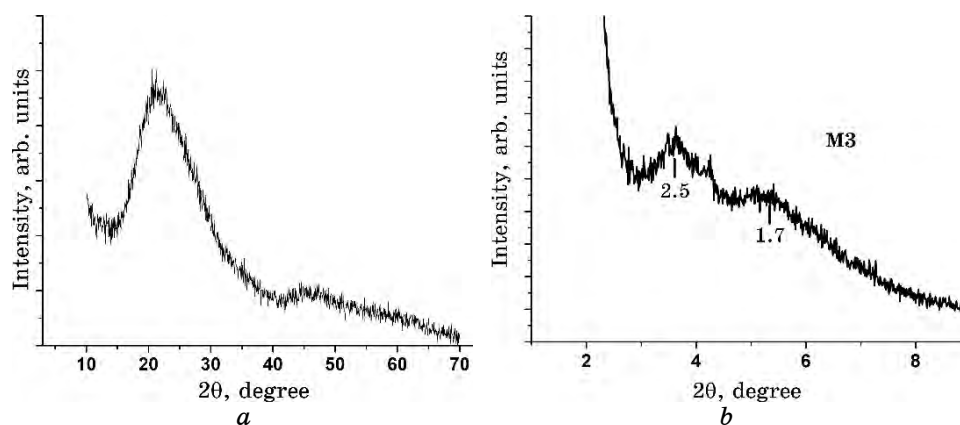


Fig. 2. Low-angle XRD pattern for M3 sample at annealing temperatures of 80°C (*a*) and 500°C (*b*).

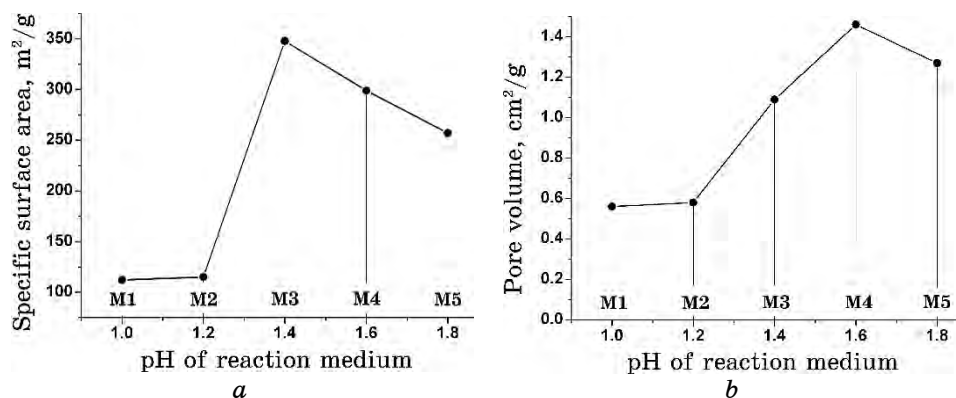


Fig. 3. The specific surface area (*a*) and total mesopore volume (*b*) of titania samples obtained at different pH of reaction medium.

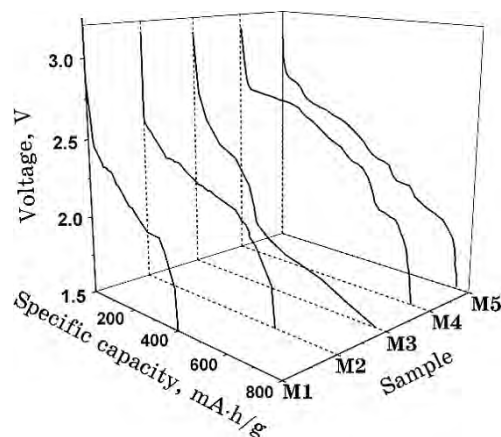


Fig. 4. The discharge curves of the model lithium power sources with the cathode on the base of mesoporous titania samples.

3, *a*). Total specific volume of mesopores (equivalent model of cylindrical pores) changes in the range of 0.56–1.68 cm³/g (Fig. 3, *b*).

The obtained titania samples were used as a base of the electrode materials for the model lithium power sources. Electrode composition consist of titania (90 mass.%), acetylene black (8 mass.%) and PVDF (2 mass.%). Polarizing and comparison electrodes were made from lithium foil; 1M LiBF₄ in γ -butyrolactone was used as the electrolyte. The discharges were carried out in galvanostatic conditions at current density of C/10. Character of the discharge curve is the result of the different processes domination at different stages of discharge: intercalation, formation of double electric surface layer, change of material phase composition (Fig. 4).

The obtained values of specific power density vary in a range of 870–1750 W/kg. Specific capacity and power density increase with the pore volume and specific surface area enlarging (Fig. 5, *a, b*). The kinetics of the discharge process was investigated by means of the impedance spectroscopy. The presence of the only one kinetic process during discharge was determined. Diffusion coefficients, calculated accordingly to [6], decline exponentially with the increasing of intercalation degree in a range of $1 \cdot 10^{-8}$ – $2 \cdot 10^{-11}$ cm²/s.

4. CONCLUSIONS

Mesoporous titania with ordered hexagonal structure has been prepared using CTMA-Cl-template-assisted sol-gel route. The specific surface areas of titania samples change in a range of 88–348 m²/g depending on the pH of reaction medium during hydrolysis. The

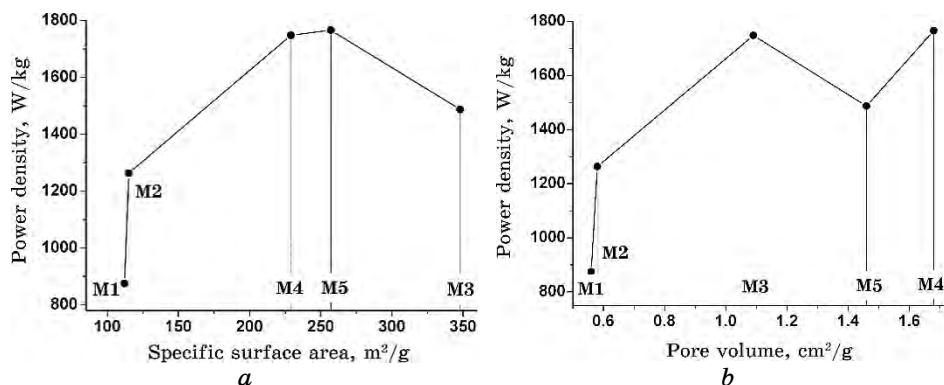


Fig. 5. Power density of the Li⁺-ions' electrochemical intercalation for electrode materials on the base of mesoporous titania as a function of specific surface area (a) and total mesopore volume (b).

specific power densities of Li⁺-ions' intercalation vary in a range of 870–1750 W/kg for titania samples with different total mesopore volumes and specific surface areas.

REFERENCES

1. V. O. Kotsyubynsky, I. F. Myronyuk, L. I. Myronyuk, V. L. Chelyadyn, M. H. Mizilevska, A. B. Hrubiak, O. K. Tadeush, and F. M. Nizamutdinov, *Mater. Sci. Forum*, **47**, Nos. 2–3: 288 (2016); <https://doi.org/10.1002/mawe.201600491>
2. S. G. Kumar and K. K. Rao, *Nanoscale*, **6**, No. 20: 11574 (2014); <https://doi.org/10.1039/C4NR01657B>
3. M. Henry, J. P. Jolivet, and J. Livage, *Structure and Bonding. Vol. 77. Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol–Gel Glasses* (Eds. R. Reisfeld and C. K. Jørgensen) (Berlin–Heidelberg: Springer: 1992); <https://doi.org/10.1007/BFb0036968>
4. V. Kotsyubynsky, I. Myronyuk, V. Chelyadyn, A. Hrubiak, V. Moklyak, and S. Fedorchenko, *J. Nano Research*, **50**: 32 (2017); DOI: [10.4028/www.scientific.net/JNanoR.50.32](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.50.32)
5. B. Naskar, A. Dan, S. Ghosh, V. K. Aswal, and S. P. Moulik, *J. Mol. Liq.*, **170**: 1 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.03.020>
6. S. Liu, J. Zhang, K. Huang, and J. Yu, *J. Braz. Chem. Soc.*, **19**: 1078 (2008); <https://doi.org/10.1590/S0103-50532008000600005>

PACS numbers: 61.50.Nw, 64.75.Jk, 64.75.Nx, 65.40.-b, 81.30.Dz, 82.33.Pt, 82.60.Lf

Predicting the Stability of the Solid-Solution $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ and $\text{Tb}_x\text{Ln}_{1-x}\text{AsO}_4$ Orthoarsenates

E. I. Get'man, Yu. A. Oleksii, and S. V. Radio

*Vasyl' Stus Donetsk National University,
21, 600-Richchia Str.,
UA-21021 Vinnytsia, Ukraine*

Urusov's crystal-energy theory of isomorphous substitutions is used to calculate mixing energies (interaction parameters) and critical decomposition temperatures (stability temperatures) of solid solutions in the $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Sm-Lu, Y}$) (I) and $\text{Tb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Y, Tm}$) (II) systems with zircon structure. Based on the obtained calculation results, for systems (I), a diagram is presented to estimate the stability regions of solid solutions and predict the substitution limits based on the temperature, or the decomposition temperature depending on the given substitution limits. They are characterized by the presence of regions of thermodynamical stability, instability, and metastability of solid solutions. In systems (II), solid solutions are thermodynamically stable above the critical temperatures and metastable below the critical temperatures. Within the limits of the method error, the calculation results for systems (II) do not contradict the experimental data described previously in the literature. The present results can be useful in choosing the ratio of components in 'mixed' matrices, the amount of activator in luminescent, laser and other practically important materials, as well as in matrices for immobilization of toxic and radioactive waste.

У рамках кристалоенергетичної теорії ізоморфних заміщень В. С. Урусова розраховано енергію змішування та критичні температури розпаду (стабільності) твердих розчинів у системах $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Sm-Lu, Y}$) (I) і $\text{Tb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Y, Tm}$) (II) зі структурою циркону. Для систем (I) представлено діаграму термодинамічної стабільності твердих розчинів, яка уможливіє прогнозувати границі заміщень залежно від температури або температуру розпаду за заданими границями заміщень. Для них є характерною наявність областей термодинамічної стабільності, нестабільності та метастабільності твердих розчинів. У системах (II) вище критичних температур тверді розчини є термодинамічно стабільними, а нижче — метастабільними. У межах похибки методи результати розрахунку для систем (II) не суперечать експерименталь-

ним даним, описаним раніше в літературі. Результати роботи можуть бути корисними під час вибору співвідношення компонентів у «змішаних» матрицях, кількості активатора в люмінесцентних, лазерних та інших практично важливих матеріалах, а також у матрицях для іммобілізації токсичних і радіоактивних відходів.

Key words: solid solution, energy of mixing, isomorphous substitutions, orthoarsenates of rare-earth elements, scandium, terbium.

Ключові слова: твердий розчин, енергія змішання, ізоморфні заміщення, ортоарсенати рідкісноземельних елементів, скандій, тербій.

(Received 16 April, 2020)

1. INTRODUCTION

Even though the rare-earth element (REE) orthoarsenates in composition and crystalline structure are analogues of the REE orthophosphates and orthovanadates, which are currently being intensively studied as phosphors, lasers, light emitters, catalysts, ionic conductors, matrices for radioactive waste [1], much less attention is paid to orthoarsenates, apparently, due to the toxicity of arsenic compounds. However, it is known that REE orthoarsenates possess ferroelectric [2] and electroluminescent [3] properties and can be used as matrices for immobilization of toxic wastes of arsenic and selenium [4, 5].

Recently, luminescent materials have been intensively studied, which contain not only isomorphically substituted activator ions, including REEs, but also two or more different REE ions in the lattice of the 'host' structure, the so-called 'mixed' phosphors, *e.g.*, $M_3\text{Sc}_{1-x}\text{AsO}_9:x\text{Sm}^{3+}$ [3] or $\text{Sc}_{0.93-x}\text{Ln}_x\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}_{0.07}$ [6] compositions. Besides, according to Refs. [4, 5], during the immobilization of arsenic or selenium, they are absorbed by compounds of one or more REEs, resulting in the formation of REEs' orthoarsenates' solid solutions. These solid solutions are slightly soluble in water and have relatively high incongruent melting temperatures (1830–2000°C) [7] that corresponds to the requirements for immobilization matrices, although there is information about the beginning of decomposition of solid solutions at lower temperatures of about 1550 K [8].

Since the waste of nuclear reactors contains up to 35 wt.% of the oxides of radioactive isotopes of various REEs, as well as uranium, plutonium, americium [9], they can also be immobilized in the composition of solid solutions based on REEs' orthoarsenates.

Thus, in the above cases, orthoarsenates can be used in the form of solid solutions that makes it possible to control purposefully their properties. However, in the literature, there is practically no infor-

mation on the state diagrams of $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{AsO}_4$ systems, where Ln, Ln' are REEs, which are the physicochemical basis for choosing the composition of solid solutions of orthoarsenates and the conditions for their solid-phase synthesis. As a rule, there is information about certain compounds, such as $\text{Pr}_{0.502}\text{Nd}_{0.478}\text{As}_{0.981}\text{O}_{4.039}$, $\text{La}_{0.427}\text{Pr}_{0.487}\text{As}_{0.948}\text{O}_{4.138}$, $\text{Er}_{0.493}\text{Yb}_{0.512}\text{As}_{0.989}\text{O}_{4.006}$ [8], $\text{Nd}_{0.65}\text{Sm}_{0.35}\text{AsO}_4$ [10, 11], $\text{Nd}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{AsO}_4$, $\text{Nd}_{0.35}\text{Sm}_{0.65}\text{AsO}_4$ [11], $\text{Ce}_{0.47}\text{La}_{0.20}\text{Nd}_{0.18}\text{AsO}_4$ [1]. At the same time, to study the dependence of practically important properties on the composition of a solid solution, knowledge of substitution limits is necessary, since a regular change in properties occurs in single-phase regions of systems. In addition, when using materials made from solid solutions, it is necessary to know the areas of their stability in order to avoid the possibility of decomposition during synthesis, utilization, and storage. However, due to the toxicity of arsenic compounds, experimental studies are difficult, and, therefore, it is rational their combination with calculating methods, as has long been carried out, for example, in studying the isomorphous substitution of radioactive substances for immobilization.

Therefore, the present research aimed to predict the limits of substitutions and stability regions of the systems of $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ (Ln = Sm–Lu, Y) and $\text{Tb}_x\text{Ln}_{1-x}\text{AsO}_4$ (Ln = Tm, Y) solid solutions with zircon-type structure.

The choice of these solid solutions is since Sc compounds are one of the most effective luminescent materials in related orthovanadate systems [12, 13], and the experimental results are available in the literature for $\text{Tb}_x\text{Ln}_{1-x}\text{AsO}_4$ (Ln = Tm, Y) systems, which will allow us to estimate the reliability of calculation results.

2. CALCULATING APPROACH AND RESULTS

2.1. Theoretical Analysis

The main task in calculating the substitution limits of solid solutions using the Urusov's crystal-energy method [14–16] is to determine the mixing energy Q (interaction parameter). In the general case, the mixing energy, according to V. S. Urusov, consists of three contributions due to the difference in the sizes of substituting structural units or interatomic distances in the components (Q_R), the difference in the degree of ionicity of the chemical bond (Q_ε), and the difference in their crystal structures ($\Delta H_{\text{II-I}}/x_1$), where $\Delta H_{\text{II-I}}$ enthalpy of the polymorphic transition from the structure of the substituting component to the structure of the substitutable one:

$$Q = Q_R + Q_\varepsilon + \Delta H_{\text{II-I}}/x_1.$$

In this paper, we study mutual substitution of REEs in the group of $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ systems, both components of which have the zircon structure. Therefore, the third summand in the above equation is equal to 0. The second summand of the equation, according to Ref. [16], must be taken into account in cases where the size factor is large enough and the difference in electronegativities of the ions substituting each other is greater than 0.4, or the difference in the degrees of ionicity of the chemical bond in the components of the systems is larger than 0.05. In this case, the above values are approximately by an order of magnitude smaller, and the dimensional parameter is of 0.0607 or less (Tables 1 and 2). Therefore, considering Q_ε is desirable.

Given the difference in the sizes of the substituted structural units and the differences in the degrees of ionicity of the chemical bond in the components, the mixing energy will be determined by the equation:

$$Q = Q_R + Q_\varepsilon = Cmnz_mz_x(\Delta R/R_1)^2 + 1390mz_mz_x\alpha(\Delta\varepsilon)^2/(2R_1) \text{ [kJ/mole]} [14-16];$$

here, $C = 112.6 \text{ kJ}$ is a constant calculated from the equation $C = 20(2\Delta\chi + 1)$ [16] based on the difference in electronegativities (χ) of cations and anion; the value $\chi(\text{AsO}_4^{4-}) = 3.758$ was accepted equal to $\chi(\text{O}^{2-})$ as recommended in Ref. [18]; $m = 2$ —the number of formula units in the pseudobinary approximation of components; $n = 5.3$ —effective co-ordination number according to S. Batsanov, since in the zircon-type structure the cation is surrounded by six

TABLE 1. Initial data and calculation results of mixing energies [J/mole] and critical decomposition temperatures [K] of $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ solid solutions (Ln = Sm–Lu, Y).

Ln	$R, \text{ \AA}$	$\Delta R/R_1$	$Q_R, \text{ J/mole}$	χ	ε_{Ln}	$\Delta\varepsilon$	$Q_\varepsilon, \text{ J/mole}$	$T_{\text{cr}}, \text{ K}$
Sm	3.688	0.0607	39579	1.410	0.720	0.002	14	2363
Eu	3.678	0.0578	35887	1.433	0.715	0.003	32	2142
Gd	3.662	0.0532	30402	1.386	0.724	0.006	130	1815
Tb	3.652	0.0503	27178	1.410	0.720	0.002	14	1622
Dy	3.634	0.0451	21849	1.426	0.716	0.002	14	1304
Ho	3.629	0.0437	20514	1.433	0.715	0.003	32	1224
Er	3.609	0.0379	15430	1.438	0.714	0.004	58	921
Tm	3.599	0.0351	13234	1.455	0.710	0.008	230	790
Yb	3.587	0.0316	10726	1.479	0.706	0.012	518	640
Lu	3.577	0.0287	8848	1.431	0.716	0.002	14	528
Sc	3.477	—	—	1.415	0.718	—	—	—
Y	3.618	0.0405	17619	1.340	0.722	0.004	58	1052

TABLE 2. Initial data and calculation results of critical decomposition temperatures of $\text{Tb}_x\text{Ln}_{1-x}\text{AsO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Y}$) solid solutions.

Ln	$R, \text{\AA}$	$\Delta R/R_1$	$Q_R, \text{J/mole}$	χ	T_{cr}, K
Tm	3.599	0.01472	2330	1.455	139
Y	3.618	0.00940	949	1.340	56
Tb	3.652	—	—	1.410	—

tetrahedral arsenate anions located at two significantly different distances; z_m, z_x —charge modules of structural units (Ln^{3+} and AsO_4^{3-}); R —interatomic distance ‘cation—the central atom of the oxoanion’; R_1 —the smaller interatomic distance; $\alpha = 1.73$ —the reduced Madelung constant calculated by means of the Hoppe’s formula; $\Delta\varepsilon$ —differences in the degrees of ionicity of the chemical bond in the components, calculated from the difference in χ of REE cations and anion taken from [17]. The choice of the scale [17], in contrast to the scales of other authors, was due to the fact that the values of χ change in it with regular periodicity, increasing in series Ce^{3+} – Eu^{3+} from 1.348 to 1.433 and Gd^{3+} – Yb^{3+} from 1.386 to 1.479 with a sharp drop during transitions Eu^{3+} – Gd^{3+} from 1.433 to 1.386 and Yb^{3+} – Lu^{3+} from 1.479 to 1.431, due to the structure of REE electron shells. In addition, on the scale of χ [17], there are shown the values for χ of scandium and oxygen. $\Delta R/R_1$ —a relative size difference of the substituted structural units (dimensionless parameter) calculated by the Ln^{3+} – AsO_4^{3-} distance values [20] or by cubic roots from the volumes of unit cells [1, 2].

The accuracy of calculating the critical temperature is of $\pm 100 \text{ K}$, according to [15].

Since the size parameter values in all cases are less than 0.1 (Tables 1 and 2), according to recommendation [14–16], the critical decomposition temperatures of solid solutions were calculated in the approximation of regular solutions using the equation: $T_{\text{cr}} = Q/(2kN)$, where k is the Boltzmann constant, N is the Avogadro number. Moreover, the decomposition temperature T_d at a given substitution limit x or the substitution limit x at the decomposition temperature are according to the Becker equation [21]: $-(1-2x)/\ln[x/(1-x)] = kNT_d/Q$.

2.2. Calculation Results

As can be seen from the data given in Table 1, the calculated values of mixing energies and critical decomposition (stability) temperatures of solid solutions of REE orthoarsenates of the composition $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ with a zircon-type structure naturally decrease along

the Sm–Lu series that is due to a decrease in the size of substituting structural units. The mixing energy and critical temperature for the $\text{Sc}_{1-x}\text{Y}_x\text{AsO}_4$ system are between the corresponding values for the $\text{Sc}_{1-x}\text{Ho}_x\text{AsO}_4$ and $\text{Sc}_{1-x}\text{Er}_x\text{AsO}_4$ systems, because the crystal-chemical ionic radius Y^{3+} has a value (of 1.040 Å) that is intermediate between close to each other radii of Ho^{3+} (1.041 Å) and Er^{3+} (1.030 Å) ions [22].

The effect of differences in the degrees of ionicity of the chemical bond in the components on the critical decomposition temperature of solid solutions is within the error of the calculation method (± 100 K) and can be neglected. Slight differences in the degrees of ionicity of the chemical bond in the components of the systems, namely, equal to 0.002–0.012 for $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ (Ln = Sm–Lu, Y) (Table 1), are since the $\chi(\text{Sc}^{3+}) = 1.415$, and it is very close to the χ of elements of the middle of the REE series: Sm^{3+} (1.410), Eu^{3+} (1.433), Tb^{3+} (1.410), Dy^{3+} (1.426). A similar situation exists for $\text{Tb}_x\text{Ln}_{1-x}\text{AsO}_4$ systems (Ln = Tm, Y), since electronegativity of the Tb^{3+} cation (1.410) has a slight distinct from χ of the Tm^{3+} (1.455) and Y^{3+} (1.340) cations (Table 2). Therefore, the critical temperature values shown in Tables 1 and 2 are given without considering the effect of differences in the degree of ionicity of the chemical bond.

According to the calculated values of T_d , their dependence on REE numbers for substitution limits $x = 0.01$, $x = 0.03$, $x = 0.05$, $x = 0.10$, $x = 0.20$ (Fig. 1) was constructed. The critical decomposition temperatures of the solid solutions were calculated in the regular solid-solution approximation for the composition with $x = 0.5$.

Using the graphical dependences, as in Ref. [23], it is possible to estimate the decomposition temperature of limited series of solid

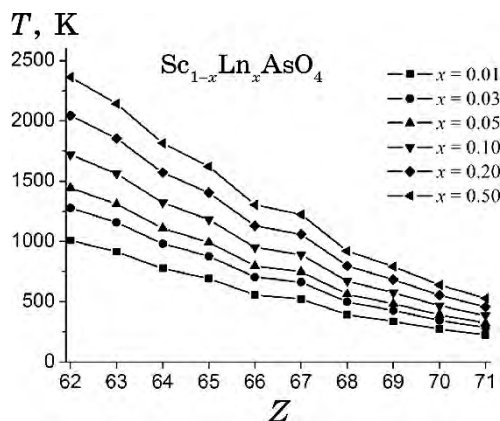


Fig. 1. Diagram of the thermodynamical stability of $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ solid solutions, Ln = Sm ($Z = 62$)–Lu ($Z = 71$) (Z —REE atomic number).

solutions by setting the substitution limit or to evaluate the substitution limit of Sc by REE by setting the decomposition temperature. In the second case, the isotherm intersection point, which is drawn from the given decomposition temperature with the vertical, that is drawn from the REE number, allows us to determine the composition interval, in which the substitution limit is located; thus, interpolation between the two nearest curves gives the substitution limit. It is possible to clarify the substitution limit by constructing, for a specific system, the dependence of decomposition temperatures calculated by means of the Becker equation on the composition, which will be almost symmetrical in the approximation of regular solid solutions.

Unfortunately, as far as we know, there is no data in the literature on the temperature, at which the decomposition of $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ solid solutions would cease upon cooling due to kinetic difficulties (spontaneous quenching of samples). However, it can be assumed that it is close to the temperature, at which the components interact during the solid-phase synthesis of orthoarsenates. According to the data from Ref. [8], the completion of ScAsO_4 synthesis occurred at a temperature of 1073 K, and of LnAsO_4 at 973 K during calcination for 24 hours. Consequently, it can be assumed that, in solid solutions of $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ systems, the transition of samples to a metastable state due to kinetic difficulties during cooling occurs approximately in the temperature range from 1073 K (near the ScAsO_4 composition) to 973 K (near the LnAsO_4 composition).

It follows from the calculation results that, in $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ systems with REEs from Sm to Ho, there are unlimited solid solutions in the region of systems adjacent to the thermodynamically stable ScAsO_4 composition at temperatures above critical (2363–1224 K; Table 1, Fig. 1). As the temperature decreases in the region between T_{cr} and about 1073 K, the solutions become thermodynamically unstable and can decompose, forming limited regions. This occurs, if the diffusion rate and time are large enough for stable nuclei of a new phase to arise and begin to grow. At temperatures lower than 1073 K, these solid solutions become metastable.

In systems with REEs from Er to Lu, the critical decomposition temperatures (790–528 K) are significantly lower than the temperature of 1073 K. Therefore, unlimited solid solutions synthesized at temperatures higher than 1073 K should not decompose upon cooling, and they will be stable at temperatures higher than critical one or metastable at lower temperatures. The difference of degree in the critical temperature for the $\text{Sc}_{1-x}\text{Y}_x\text{AsO}_4$ system (1052 K) from the temperature of spontaneous quenching (1073 K) does not exceed the calculation error; therefore, predicting the decomposition temperature of an unlimited series of solid solutions in this system is difficult.

To our knowledge, there is no information in the literature on mixing energies, substitution limits, and thermodynamical stability of solid solutions of the REE orthoarsenates $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ with zircon-type structure found experimentally. This does not allow comparing the calculation results with the experimental data for the systems under study. At the same time, polymorphic transitions in solid solutions of the $\text{Tb}_x\text{Y}_{1-x}\text{AsO}_4$ and $\text{Tb}_x\text{Tm}_{1-x}\text{AsO}_4$ systems at temperatures below 30 K were previously studied [24, 25]. It was found that, in the $\text{Tb}_x\text{Y}_{1-x}\text{AsO}_4$ system, the temperature of the phase transition from tetragonal symmetry to rhombic one increases regularly from 5.8 to 27.3 K when x varies from 0.32 to 1, and in the $\text{Tb}_x\text{Tm}_{1-x}\text{AsO}_4$ system, when x changes from 0 to 1, it increases from 6.1 to 25.5 K [24, 25]. This indicates in the first case a wide range of formation of solid solutions, and in the second case, the presence of unlimited miscibility of components at temperatures of about 30 K.

From these experimental results, it follows that, in the $\text{Tb}_x\text{Tm}_{1-x}\text{AsO}_4$ system, the critical decomposition temperature of solid solutions is less than 30 K. In the $\text{Tb}_x\text{Y}_{1-x}\text{AsO}_4$ system, it should be even lower, since the sizes of crystal-chemical ionic radii (for the co-ordination number of 8) of Tb (1.18 Å) and Y (1.159 Å) differ to a lesser extent than Tb (1.18 Å) and Tm (1.134 Å) [22].

Therefore, we have also carried out calculations for the $\text{Tb}_x\text{Y}_{1-x}\text{AsO}_4$ and $\text{Tb}_x\text{Tm}_{1-x}\text{AsO}_4$ systems. The results of critical decomposition temperatures for these systems (56 and 139 K, respectively; Table 2), considering the accuracy of the calculation method (close to 100 K), are consistent with the results of Refs. [24, 25].

3. CONCLUSIONS

The crystal-chemical approach in the approximation of regular solid solutions was used to calculate the mixing energies and critical decomposition (stability) temperatures for solid solutions of $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Sm-Lu, Y}$) and $\text{Tb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Y, Tm}$) systems with zircon-type structure. With increasing in REEs' charge nuclei, the calculated mixing energy and critical decomposition temperature for solid solutions naturally decrease that is caused by the decrease in ionic radii in the lanthanide series from Sm to Lu. The differences of the degrees of ionicity of the chemical bond in the components of the systems are small and do not affect practically the calculation results. The mixing energy and critical temperature for the $\text{Sc}_{1-x}\text{Y}_x\text{AsO}_4$ system are between the corresponding values for the $\text{Sc}_{1-x}\text{Ho}_x\text{AsO}_4$ and $\text{Sc}_{1-x}\text{Er}_x\text{AsO}_4$ systems due to insignificant differences in the radii of their cations.

The obtained diagram of thermodynamical stability allows one to

evaluate the stability of $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ solid solutions in a wide range of compositions and temperatures, as well as to predict the substitution limits for limited series of solid solutions at a given decomposition temperature, or their decomposition temperature at a given substitution limit.

In $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ systems with REEs from Sm to Ho, unlimited solid solutions are thermodynamically stable at temperatures above critical one (2363–1224 K). By lowering the temperature in the range between the T_{cr} and about 1073 K, these systems have become thermodynamically unstable and decompose, forming a limited range of solid solutions. At lower temperatures, these solid solutions become metastable. In systems with REEs from Er to Lu, unlimited solid solutions are thermodynamically stable at temperatures above critical one (790–528 K); at temperatures lower than critical one, they become metastable and will not decompose.

The obtained results for the critical decomposition temperatures (56 and 139 K) in $\text{Tb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tm}$) systems are consistent with the experimental results described previously within the accuracy of the calculation method.

ACKNOWLEDGEMENTS

The study was carried out within the Fundamental Research Programme funded by the Ministry of Education and Science of Ukraine (Grants ID 0119U100025 and 0120U102059).

REFERENCES

1. N. Clavier, P. Renaud, and D. Nicolas, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31**, No. 6: 941 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.019>
2. I. H. Ismailzade, A. I. Alekberov, R. M. Ismailov, R. K. Asadova, Ts. D. Gabisoniya, and Ye. M. Nanobashvili, *Ferroelectrics*, **23**, No. 1: 35 (1980); <https://doi.org/10.1080/00150198008224808>
3. *Samarium-Doped Scandium Arsenate Luminescent Film, Electroluminescent Device Containing Samarium-Doped Scandium Arsenate Luminescent Film and Their Preparation Methods* (China patent CN 104673306 A. Int. Cl. C09K 11/78 (2006.01), H01L 33/50 (2010.01). Priority date: November 27, 2013; publication: June 03, 2015) (in Chinese).
4. J. F. Harck, S. Wilkis, and I. Winters, *Composition and Process for Removing Arsenic and Selenium from Aqueous Solution* (U.S. patent US 6800204 B2. Int. Cl. C02F 1/28. Date of patent: October 5, 2004; prior publication: August 21, 2003).
5. J. Burba, C. Hassler, J. Pascoe, B. Wright, C. Whitehead, J. Lupo, C. B. O'Kelley, and R. Cable, *Target Material Removal Using Rare Earth Metals* (U.S. patent US 2010/0155330 A1. Int. Cl. C02F 1/42, C09K 3/00 (2006.01); publication: June 24, 2010).

6. X. Ye, D. Wu, M. Yang, Q. Li, X. Huang, Y. Yang, and H. Nie, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **3**, No. 6: R95 (2014);
<https://doi.org/10.1149/2.007406jss>
7. I. A. Bondar', N. V. Vinogradova, L. N. Dem'yanets et al., *Soyedineniya Redkozemel'nykh Ehlementov: Silikaty, Germanaty, Fosfaty, Arsenaty, Vanadaty* [Compounds of Rare Earths Elements: Silicates, Germanates, Phosphates, Arsenates, and Vanadates] (Moscow: Nauka: 1983) (in Russian).
8. M. Schmidt, U. Muller, R. C. Gil, E. Milke, and M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631**, Nos. 6–7: 1154 (2005);
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/zaac.200400544>
9. L. A. Boatner, *Rev. Mineral. Geochem.*, **48**, No. 1: 87 (2002);
<https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.4>
10. U. Kolitsch and D. Holtstam, *Eur. J. Mineral.*, **16**, No. 1: 117 (2004);
[doi:10.1127/0935-1221/2004/0016-0117](https://doi.org/10.1127/0935-1221/2004/0016-0117)
11. R. S. Feigelson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, No. 8: 433 (1967);
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1967.tb15150.x>
12. H. Cong, H. Zhang, B. Yao, W. Yu, X. Zhao, J. Wang, and G. Zhang, *Crystal Growth & Design*, **10**, No. 10: 4389 (2010);
<https://doi.org/10.1021/cg1004962>
13. L. G. Chumilina, *Termokhimicheskie Svoistva Oksidnykh Soyedineniy na Osnove Ehlementov III Gruppy Periodicheskoy Sistemy D. I. Mendeleyeva* [Thermochemical Properties of Oxide Compounds Based on III Group Elements of the D. I. Mendeleev's Periodic Table] (Candidate Dissertation in Chemistry) (Krasnoyarsk: 2016) (in Russian).
14. V. S. Urusov, *Fortschr. Mineral.*, **52**: 141 (1975).
15. V. S. Urusov, *Teoriya Izomorfnoi Smesimosti* [The Theory of Isomorphous Miscibility] (Moscow: Nauka: 1977) (in Russian).
16. V. S. Urusov, V. L. Tauson, and V. V. Akimov, *Geokhimiya Tverdogo Tela* [Geochemistry of Solid State] (Moscow: GEOS: 1997) (in Russian).
17. K. Li and D. Xue, *J. Phys. Chem. A*, **110**, No. 39: 11332 (2006);
<https://doi.org/10.1021/jp062886k>
18. S. S. Batsanov, *Russ. Chem. Rev.*, **37**, No. 5: 332 (1968);
<https://doi.org/10.1070/RC1968v037n05ABEH001639>
19. S. S. Batsanov, *Zhurn. Neorgan. Khimii*, **22**, No. 5: 1155 (1977) (in Russian).
20. E. I. Get'man, *Izomorfnyye Zameshcheniya v Volframatnykh i Molibdatnykh Sistemakh* [Isomorphous Substitutions in Tungstate and Molybdate Systems] (Novosibirsk: Nauka: 1985) (in Russian).
21. R. Becker, *Z. Metallkd.*, **29**: 245 (1937).
22. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **32**, No. 5: 751 (1976);
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
23. E. I. Get'man, S. V. Radio, and L. I. Ardanova, *Inorg. Mater.*, **54**, No. 6: 596 (2018); <https://doi.org/10.1134/S0020168518060031>
24. M. Schwab, *phys. stat. sol. (b)*, **86**, No. 1: 195 (1978);
<https://doi.org/10.1002/pssb.2220860122>
25. A. Kasten, H. G. Kahle, P. Klöfer, and D. Schäfer-Siebert, *phys. stat. sol. (b)*, **144**, No. 1: 423 (1987); <https://doi.org/10.1002/pssb.2221440137>

PACS numbers: 78.60.Kn, 87.50.cm, 87.50.sj, 87.50.up, 87.50.wj, 87.53.Bn, 87.57.uq

Pre- and Post-Irradiation Annealing for TLD 600 and 700 Dosimeters; Comparison of the Properties of TL Glow Peaks 5 and 5a

Mokhtar Halimi¹, Dahane Kadri², and Abdelmalek Mokeddem³

¹*Université Ahmed Ben Bella d'Oran 1,
Faculté de Médecine d'Oran, Département de Médecine,
BP 1524, El-M'Naouer, 31000, Oran, Algérie*

²*Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed-Boudiaf,
Faculté de Physique, Département de Technologie des Matériaux,
BP 1505, El-M'Naouer, Bir El Djir, 31000, Oran, Algérie*

³*Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed-Boudiaf,
Faculté de Physique, Département de Physique Energétique,
BP 1505, El-M'Naouer, Bir El Djir, 31000, Oran, Algérie*

LiF:Mg,Ti has found a wide spread application in artificial-phosphor dosimetric methods of thermoluminescence (TL). The pre- and post-irradiation annealing is an essential factor for materials response. The main outcome of this study is focused on studying the low-temperature pre- and post-irradiation annealings of the ⁶LiF (Harshaw TLD 600) and comparing them with those of the ⁷LiF (Harshaw TLD 700), as well as the corresponding consequences on the 5 and 5a peak trapping parameters. We selected TLD 600 and TLD 700 dosimeters to evaluate the effect of pre-irradiation and post-irradiation background measurements; readout values indicated variation of the results for these two cases of the lithium-fluoride family of materials.

LiF:Mg,Ti знайшов широке поширення застосування в штучно-фосфорних дозиметричних методах термолюмінесценції (TL). Відпал до та після опромінення є важливим чинником реакції матеріалів. Основний результат цього дослідження зосереджений на вивченні низькотемпературних відпалів до та після опромінення ⁶LiF (Harshaw TLD 600) і порівнянні їх з параметрами ⁷LiF (Harshaw TLD 700), а також відповідними наслідками для параметрів пікового захоплення 5 і 5a. Ми відібрали фтористо-літійові термолюмінесцентні дозиметри TLD 600 і TLD 700 для оцінки ефекту фонових мірянь попереднього опромінення та пост-опромінення; значення зчитування вказували на зміну результатів для цих двох випадків літій-фторидного сімейства матеріалів.

Key words: thermoluminescence, TLD 600, TLD 700, activation energy, peak 5a, peak 5.

Ключові слова: термолюмінесценція, фтористо-літійові термолюмінесцентні дозиметри TLD 600 і TLD 700, енергія активації, пік 5a, пік 5.

(Received 17 June, 2020)

1. INTRODUCTION

Lithium fluoride (LiF) material doped with Magnesium and Titanium (Mg, Ti) is set to be one of the most well established passive thermoluminescence dosimeter (TLD). LiF:Mg,Ti is largely employed to study the TL effects of parameters such as supralinearity, impurity concentration, radiation damage, *etc.* [1, 5, 22, 24].

TL glow curves of lithium fluoride yield a number of overlapping TL peaks, making thus deconvolution mandatory. Even though in other luminescent dosimetric materials, such as quartz, the TL peaks are named according to their peak maximum temperature (T_{\max}); for the case of lithium fluoride, TL peaks were given the names according to the sequential arithmetic corresponding to each one. According to this terminology, kinetic parameters, such as the activation energy E , frequency factor s , and kinetic order b , for the so-called glow peak 5 of LiF:Mg,Ti have been a major topic of TL research for many years. The interest on this topic is not only limited to the fact that LiF:Mg,Ti has been extensively used as a basic TL dosimeter, but rather enhanced due to specific peculiarities related with the reported values of E , s and b as well [6, 7, 24].

Fairchild *et al.* [1], consequently after a good fit of the experimental glow curve for the case of TLD 100, suggested the existence of a glow peak 5a between the main glow peak 5 and glow peak 6. This glow peak has shown its importance in the usual glow curve, resulting after normal annealing at 400°C for 1 h and at 100°C for 2 h. Its existence was also experimentally confirmed based on numerous techniques, including deconvolution.

The selection of both ^6LiF (Harshaw TLD 600) and ^7LiF (Harshaw TLD 700) dosimeters in order to study the effect of pre-irradiation and post-irradiation annealings on the final dosimeter readout values has been an attractive research topic of interest for more than 20 years. Kitis *et al.* have initially observed the presence of glow peak 5a in TLD 700 after a rather high temperature of 125°C and an irradiation by muons [4, 8]. At low-temperature post- or pre-irradiation annealings, the same authors reported the increase of T_{\max} of glow peak 5a [3, 8, 9]. Kitis *et al.* [9] estimated that the activation energy of glow peak 5a has to be within the range 3–3.8 eV

for DTG-4 material. High E values lead to high frequency factors (10^{30} – 10^{40} s⁻¹), values even higher, comparatively speaking, than those of glow peak 5 for LiF:Mg,Ti, knowing that activation energy and frequency factor for the latter material lie within the range 2.0–2.3 eV and 10^{19} – 10^{23} s⁻¹, respectively [2, 6]. LiF:Mg,Cu,P has even higher values of $E \cong 2.5$ eV and $s \cong 10^{25}$ s⁻¹, respectively [3]. These E and s values are considered as extremely high and were characterized previously as ‘non-physical values’ [4], and they require special interpretation, since they are lying well above the 10^7 – 10^{13} s⁻¹ region adopted by Mott and Gurney [10]; however, Bohm and Sharmann [11, 12] proposed an upper limit value of $3 \cdot 10^{15}$ s⁻¹ at 27°C for s .

Various models have been proposed in order to explain the high values of trapping parameters [1, 4, 13–17]. Fairchild *et al.* [1] were likely the first who proposed that the high values of E and s result from a complex mechanism, and the obvious first-order kinetics behaviour is a particular case or an approximation of more complicated kinetics. By using a one trap–three centre model, Chen *et al.* [16] correlated the rather high activation energy not only for peak 5 but also some other TL peaks with the narrowing of peak shape consequence of a competition in the excitation as well as the heating stage. Piters *et al.* [15] attempted to explain these high values obtained for the kinetic parameters based on Randall and Wilkins model. For alternative explanations regarding these high E and s values, the readers could refer to [2, 22].

The task of defining, under which conditions glow peak 5a appears visibly isolated from both glow peaks 5 and 6, has been difficult, and the study is focused on the TLD 700. Kitis and Otto [9] have performed pre-irradiation annealing between low temperatures of 140°C and 160°C for 1 h. After establishing the temperature of 152°C as the most appropriate one, both post- and pre-irradiation annealings were performed for various time durations up to 12 h. The present study follows on directly from this latter aforementioned citation, which ends by questioning whether the same experiment could be also performed for the TLD 600 dosimetric material. The aims of the present work include the following: (a) studying the low-temperature pre- and post-irradiation annealings of the TLD 600 and compare them with those of the TLD 700 and the corresponding consequences on the 5 and 5a peak trapping parameters; (b) investigating the TL response of peak 5a, appearing after pre- and post-irradiation annealings at 145°C for various durations, for both TLD 600 and TLD 700 dosimeters; (c) properly define conditions, under which glow peak 5a appears isolated for TLD 600 and TLD 700. This present study allows a one-to-one qualitative and quantitative comparison between the glow-curve modifications in-

duced by both pre- and post-irradiation annealing. This comparison, as will be shown below, gives novel information, which leads to a self-consistent explanation of the experimental results.

2. EXPERIMENTAL SET UP AND PROCEDURE

TL measurements were performed at the Nuclear Physics Laboratory of the Physics Department, Aristotle University of Thessaloniki, Greece, using a Littlemore type 711 setup, with a P/M tube: EMI 9635QA bialkali (Sb K–Cs) and a thermocouple type: 90/10 Ni/Cr and 97/03 Ni/Al and an optical filter transmitting in the 320–440 nm range. In all cases, a beta test dose was provided by a $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ beta source delivering 0.3 Gy/min. TL measurements were carried out in a nitrogen insulated environment with a constant heating rate of 2°C/s up to a maximum temperature of 350°C. The glow oven was first evacuated at 10^{-1} Torr, and N_2 of high purity was left to flow during each TL measurement. The samples used in these experiments were LiF:Mg,Ti chips purchased by Harshaw Bicon (TLD 600 and TLD 700) with dimensions of 8×4×3 mm; the mass of each LiF chip is equal to 3 mg. TL chips were thoroughly cleaned to avoid any solid or liquid contamination. Chips were annealed in a furnace at 400°C for 1 h and rapidly cooled to room temperature prior to their use. Pre- and post-irradiation annealings were performed at 145°C using an automatic furnace. Annealings were systematically followed by a rapid cool down to room temperature; a metallic cup of 2 cm in diameter and of 0.7 cm in depth was used for that purpose. Both pre- and post-irradiation annealings were performed to a range of durations between 0 and 15 hours ($t_i = 0, 2, 4, 6, 8, 10$ and 14 hours). Test dose was 500 mGy.

3. EXPERIMENTAL RESULTS

3.1. Computerized Curve Deconvolution (CGCD)

Analysis of obtained experimental glow curves in the present work was performed by a Computerized Glow Curve Deconvolution procedure (CGCD) [18]. The analytical expressions for general order kinetics (termed as GOK hereafter), which have been proposed by Kitis *et al.*, were used [19–20] as follows:

$$I(T) = I_m b^{b/(b-1)} \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \left(\frac{T - T_m}{T_m}\right) \times \left[(b-1)(1-\Delta) \left(\frac{T^2}{T_m^2}\right) \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \left(\frac{T - T_m}{T_m}\right) + Z_m \right]^{-b/(b-1)}, \quad (1)$$

where $\Delta = 2kT/E$, $\Delta_m = 2kT_m/E$, $Z_m = 1 + (b-1)\Delta_m$, T is the tempera-

ture, T_m is the temperature at maximum TL intensity, I_m is the maximum intensity, b is kinetics order, E trap energy depth, and k the Boltzmann constant. Curve fittings were performed by means of the Microsoft Excel software package with solver utility [18]. Figure of merit (FOM) [21] was employed for adjustment and goodness of fit defining; it is expressed by the following:

$$FOM(\%) = 100 \sum_p |TL_{\text{exp}} - TL_{\text{fit}}| / \sum_p TL_{\text{fit}} . \quad (2)$$

Low value of FOM index is synonymous of a good fit; a low value of FOM is targeted when fitting is achieved by changing every glow peak set of parameters.

Whether in pre- or post-irradiation annealings, the first-order kinetics algorithm failed to fit the glow peak 5 region. This is also the case for the glow peak 5a of the TLD 600 dosimeter, while, for the TLD 700, glow peak 5a is very well described by first order of kinetics. Thus, a general order of kinetics was adapted similarly to the case of Kitis and Otto [9]. Typical examples of deconvolved glow curves are presented in Fig. 1; plots *a* and *b* present the deconvolved glow curves corresponding to pre-irradiation and post-

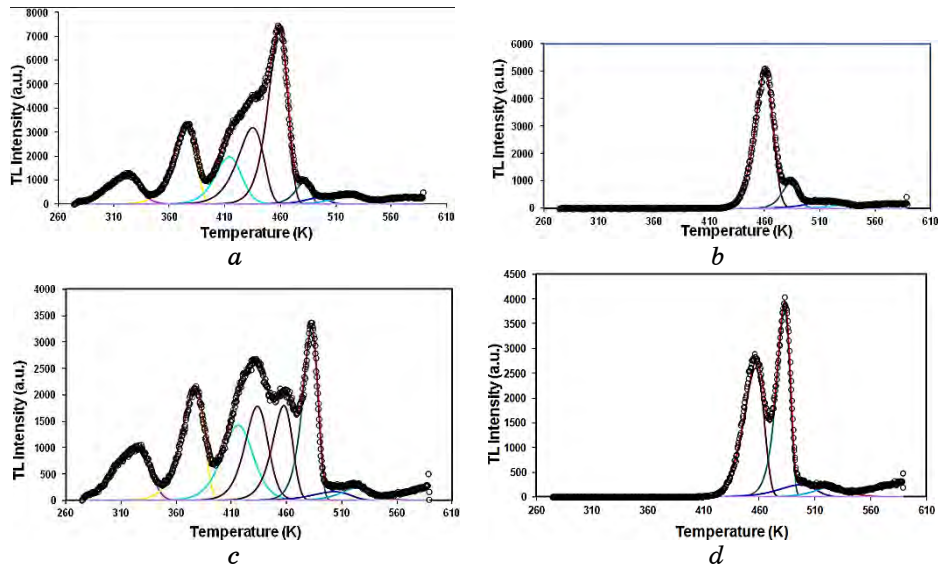


Fig. 1. Typical examples of deconvolved glow curves; plots (*a*) and (*b*) represent the deconvolved glow curves corresponding to pre-irradiation and post-irradiation annealings for 2 hours for TLD 600, respectively. Similarly, plots (*c*) and (*d*) represent the corresponding glow curves for the TLD 700.

irradiation annealings for 2 hours for TLD 600, respectively. Similarly, plots *c* and *d* present the corresponding glow curves for the TLD 700. An outline of the fitting parameters as yielded according to the deconvolution procedure is presented in tabulated form in Tables 1–4 with reference to glow peaks 5 and 5a.

TABLE 1. Fitting parameters of glow peak 5 in TLD 600 for various pre- and post-irradiation annealings' durations at 145°C.

Time	Peak 5 TLD 600					
	pre-			post-		
	E , eV	s , s ⁻¹	b	E , eV	s , s ⁻¹	b
2 h	2.21	$1.74 \cdot 10^{21}$	1.01	2.45	$1.76 \cdot 10^{25}$	1.01
4 h	1.85	$7.84 \cdot 10^{20}$	1.21	2.22	$3.08 \cdot 10^{23}$	1.10
6 h	1.78	$1.86 \cdot 10^{19}$	1.30	2.12	$1.69 \cdot 10^{22}$	1.35
8 h	1.75	$2.02 \cdot 10^{19}$	1.61	1.95	$1.73 \cdot 10^{20}$	1.52
14 h	1.74	$1.30 \cdot 10^{18}$	1.80	2.01	$4.16 \cdot 10^{19}$	1.71

TABLE 2. Fitting parameters of glow peak 5a in TLD 600 for various pre- and post-irradiation annealings' durations at 145°C.

Time	Peak 5a TLD 600					
	pre-			post-		
	E , eV	s , s ⁻¹	b	E , eV	s , s ⁻¹	b
2 h	3.11	$4.71 \cdot 10^{30}$	1.04	3.00	$6.47 \cdot 10^{29}$	1.01
4 h	3.22	$7.52 \cdot 10^{32}$	1.25	3.05	$5.85 \cdot 10^{30}$	1.14
6 h	3.28	$1.11 \cdot 10^{33}$	1.40	3.11	$1.42 \cdot 10^{31}$	1.42
8 h	3.35	$2.80 \cdot 10^{31}$	1.59	3.42	$4.61 \cdot 10^{31}$	1.55
14 h	3.43	$1.13 \cdot 10^{31}$	1.73	3.65	$5.31 \cdot 10^{30}$	1.77

TABLE 3. Fitting parameters of glow peak 5 in TLD 700 for various pre- and post-irradiation annealings' durations at 145°C.

Time	Peak 5 TLD 700					
	pre-			post-		
	E , eV	s , s ⁻¹	b	E , eV	s , s ⁻¹	b
2 h	2.15	$1.58 \cdot 10^{22}$	1.05	1.98	$1.06 \cdot 10^{21}$	1.02
4 h	1.97	$6.74 \cdot 10^{20}$	1.05	2.02	$6.18 \cdot 10^{20}$	1.11
6 h	1.90	$6.83 \cdot 10^{19}$	1.15	1.98	$7.78 \cdot 10^{20}$	1.35
8 h	1.78	$5.67 \cdot 10^{18}$	1.33	2.06	$4.19 \cdot 10^{20}$	1.44
14 h	1.85	$1.74 \cdot 10^{19}$	1.52	2.03	$1.36 \cdot 10^{21}$	1.65

TABLE 4. Fitting parameters of glow peak 5a in TLD 700 for various pre- and post-irradiation annealings' durations at 145°C.

Time	Peak 5a TLD 700					
	pre-			post-		
	E , eV	s , s ⁻¹	b	E , eV	s , s ⁻¹	b
2 h	3.03	$3.27 \cdot 10^{30}$	1.05	3.14	$1.28 \cdot 10^{34}$	1.01
4 h	3.15	$4.85 \cdot 10^{32}$	1.01	3.40	$1.47 \cdot 10^{34}$	1.01
6 h	3.15	$9.61 \cdot 10^{33}$	1.001	3.48	$1.85 \cdot 10^{33}$	1.01
8 h	3.38	$2.47 \cdot 10^{34}$	1.02	3.81	$1.87 \cdot 10^{38}$	1.01
14 h	3.63	$2.31 \cdot 10^{35}$	1.02	3.70	$3.76 \cdot 10^{38}$	1.01

3.2. Pre-Irradiation Annealing at Low Temperature

Firstly, the impact of the pre-irradiation annealing to the shape of the glow curves is presented in Figs. 2 and 3 for the case of TLD 600 and TLD 700, respectively. Figures 1, *a* and *c* show typical experimental glow curves of TLD 600 and TLD 700 both corresponding to the pre-irradiation annealing duration of 2 hours at 145°C, deconvolved into its individual TL peaks. Obtained pre-irradiation annealing glow curves made the 5a glow peak appear very distinct at 491 K; it is also interesting to note that glow peak 6 appears at the same temperature as glow peak 5a, whereas, glow peak 7 reappears at 570 K. In Figure 2, *a*, direct comparison between the TL glow-curve shapes corresponding to different annealing durations at the steady temperature of 145°C for TLD 600 is given.

According to the experimental results obtained in the present study, it was observed that the intensity of glow peak 5a decreases as annealing time increases in TLD 600. Moreover, the isolated 5a glow peak characteristics changed as pre-irradiation annealing duration changes at the temperature of 145°C. These present results confirm previous published reports detailed at Refs. [3, 8]. It is worth noticing that the intensity of the glow peak 5 decreases as a function of the annealing time. The glow peak 4 followed strongly the behaviour of glow peak 5, while a slight increase of intensity was monitored for glow peaks 1, 2 and 3.

In Figure 3, the evolution of the structure of the glow curve with respect to temperature at different durations for TLD 700 may be appreciated. Similarly to the case of TLD 600, the intensity of the glow peak 5 decreases as a function of annealing duration. The glow peak 5a appears in TLD 700 at higher annealing durations at 145°C, while the intensity of peak 5a of TLD 700 is not only very low but it is also completely distinct from glow peak 5. The intensity of the glow peak 5a decreases as a function of annealing time.

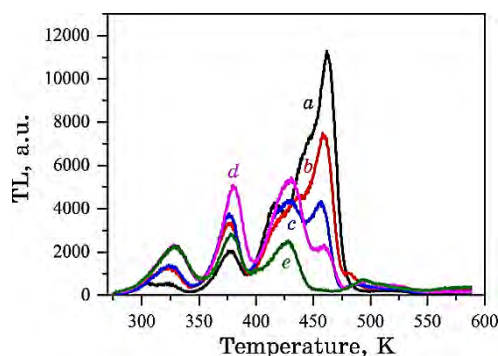


Fig. 2. Pre-irradiation annealing glow curve for TLD 600 for all temperatures: (a) 0 hour, (b) 2 hour, (c) 4 hour, (d) 8 hour, (e) 14 hour.

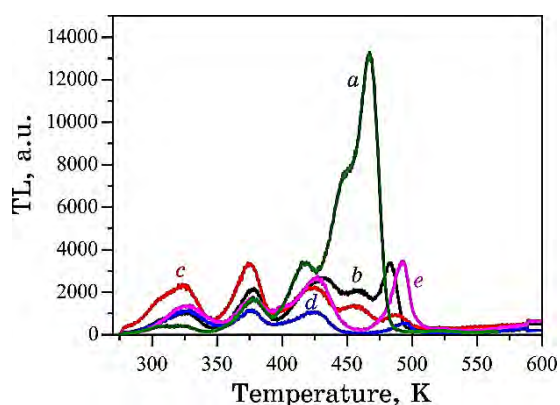


Fig. 3. Pre-irradiation annealing glow curve for TLD 700 for all temperatures: (a) 0 hour, (b) 2 hour, (c) 4 hour, (d) 8 hour, (e) 14 hour.

The intensity of the low-temperature glow peaks 1, 2 and 3 becomes more sensitive to annealing time. On the other hand, the intensity of glow peak 4 is decreased considerably for both TLD 600 and TLD 700. We can conclude that the peaks 5 and 5a yield similar behaviour for TLD 600 and TLD 700 in the pre-irradiation annealing. Nevertheless, the low-temperature pre-irradiation annealing induces a stronger variation of the glow-curve structure of the TLD 700. The peak 5a is very prominently recognized after pre-irradiation annealing for the case of the TLD 700 material, while for the TLD 600, it requires deconvolution procedure so that it could be either recognized or isolated. These figures are given in such a way that a direct comparison is possible between the pre-irradiation annealing results for both types of LiF TLDs.

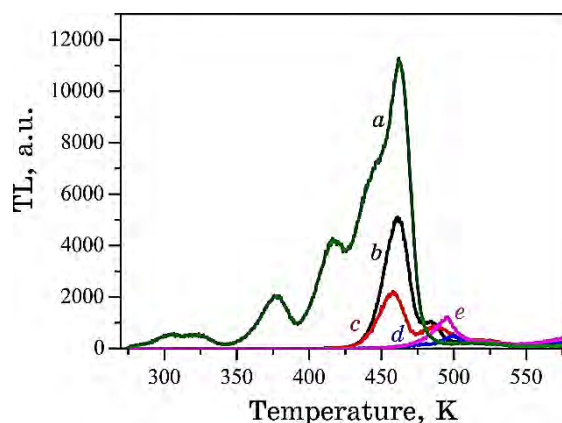


Fig. 4. Post-irradiation glow curve for TLD 600 for all temperatures: (a) 0 hour, (b) 2 hour, (c) 4 hour, (d) 8 hour, (e) 14 hour.

3.3. Low-Temperature Post-Irradiation

Figures 1, b, d, 3 and 5 present the glow curves after post-irradiation annealing at the temperature of 145°C for 2 hours. As it was stated above, in Fig. 1, b, the glow peak 5 was fitted using the GOK algorithm. Glow peak 5a arises as an ingredient of the high-temperature part of the main peak 5. The post-irradiation annealing at 145°C for different time durations are presented in Fig. 3, from which it can be noticed that the intensity of the glow peak 5a, isolated at this temperature, increases with annealing time. With respect to glow peak 5, its intensity decreases with post-irradiation annealing time. Glow peak 4 behaved during post-irradiation annealing in the same manner as glow peak 5, shifting to lower temperatures, while annealing time increased. In Figure 5 for TLD 700, we observe that the intensity of both glow peaks 5 and 5a decreases as a function of annealing time. The properties of peak 5a are conserved in pre- and post-irradiation annealings as in the case of TLD 700. Isolated glow peak 5a remarkably maintains its characteristics when thermally treated.

The TLD 600 glow peak 5a intensity behaviour for pre-annealing is completely different compared to its behaviour after post-irradiation, since an increase was observed in the intensity for the former case and a decrease for the latter. Once again, these observations lead us to conclude that the same mechanism is taking place during both pre- and post-irradiation annealing of TLD 700, even though [4, 17] stated that situation are not quite the same for pre- and post-irradiation annealing (empty traps for the first and captured one or more electron(s) for the second). Once again, similarly

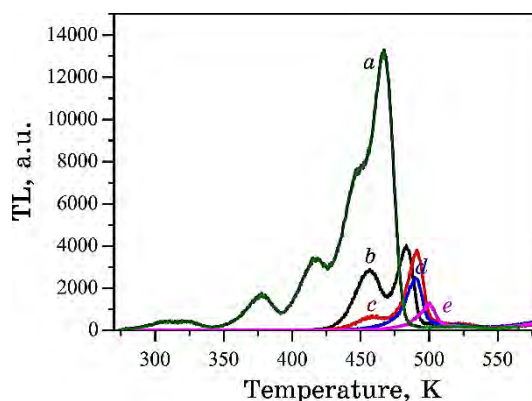


Fig. 5. Post-irradiation glow curve for TLD 700 for all temperatures: (a) 0 hour, (b) 2 hours, (c) 4 hours, (d) 8 hours, (e) 14 hours.

to the case of pre-irradiation annealing, the peak 5a is very prominently recognized after pre-irradiation annealing for the case of the TLD 700 material, while this is not the case for the TLD 600. Low-temperature pre-irradiation annealing and post-irradiation annealing similarly induce great alterations in the structure of glow peak of the TLD 700.

3.4. Pre- and Post-Irradiation Annealings' Properties at Low Temperature

In the framework of the present study, we stress our interest on glow peaks 5 and 5a, main due to the fact that T_{\max} of glow peaks 2, 3, 6 and 7 are not influenced that so ever by the conditions, under which this study was carried out. Activation energies of glow peak 5a for both TLD 600 and TLD 700 lie within the range from 3.0 to 3.7 eV for both pre- and post-irradiation annealings. Of course, these values are not high as those reported by Kitis and Otto [9] just for TLD 700. The frequency factors, being evaluated from the condition for the maximum, are extremely high in the range from 10^{29} to 10^{38} s⁻¹. The fitting parameters are presented in a tabular form in Tables 1 and 2, respectively. Similarly, for the case of the TL, glow peak 5 for both TLD 600 and TLD 700 lie within the range from 1.75 to 2.45 eV for both pre- and post-irradiation annealings, while the corresponding values of frequency factors are of the order of 10^{17} – 10^{21} s⁻¹.

The strong modification in the glow-curve structure by low-temperature pre- and post-irradiation annealings at 145°C directly affect the T_{\max} of glow peak 5a. Figures 6, a, b present T_{\max} of glow

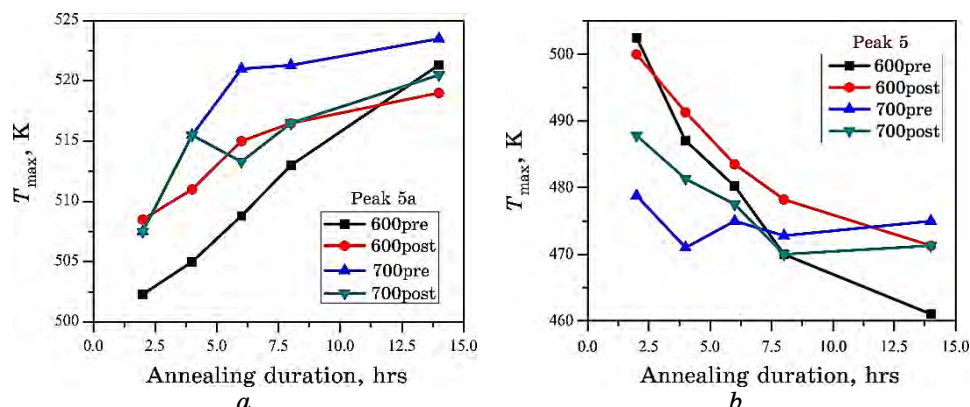


Fig. 6. Glow-peak maximum temperature T_{\max} as a function of duration of low-temperature pre/post-irradiation annealings at 145°C for ${}^6\text{LiF}$ and ${}^7\text{LiF}$: (a) glow peak 5, (b) glow peak 5a.

peaks 5a and 5 as functions of low-temperature pre- and post-irradiation annealing at 145°C for various durations, respectively. It is interesting to observe that T_{\max} of glow peak 5 is shifted towards lower temperatures. Kitis and Otto [9] reported analogous behaviour. On the other side, T_{\max} of glow peak 5a shifts towards higher temperatures. Nevertheless, in the present study, T_{\max} values are comparatively lower to those reported by Kitis and Otto for the case of TLD 600 [3, 9]. It is worth mentioning that a tendency is monitored for the case of the value obtained for the order of kinetics parameter b . In fact, as either the post- or the pre-irradiation annealing duration is increased, the kinetics parameter b obtains values, which tend to increase as well. This latter analysis feature becomes prominent according to the contents of Tables 1–4. As it was already previously mentioned, it can be easily resolved from Table 4 that glow peak 5a for the TLD 700 dosimeter is described by using first order of kinetics. We can conclude that T_{\max} of glow peak 5a of ${}^7\text{LiF}$ behave in exactly the same way for both post- and pre-irradiation annealings.

Finally, Figures 7, *a*, *b* present the dependence of the activation energy values of glow peaks 5 and 5a, respectively, as a function of the durations of low-temperature pre/post-irradiation annealings at 145°C . The behaviours versus annealing duration for TLD 600 and TLD 700 are similar, indicating a decreasing trend of both activation energy and T_{\max} versus annealing duration for the TL glow peak 5 and an inverse behaviour for both activation energy and T_{\max} versus annealing duration for the TL glow peak 5a. Finally, it should be pointed out that these behaviours for the case of TLD 700

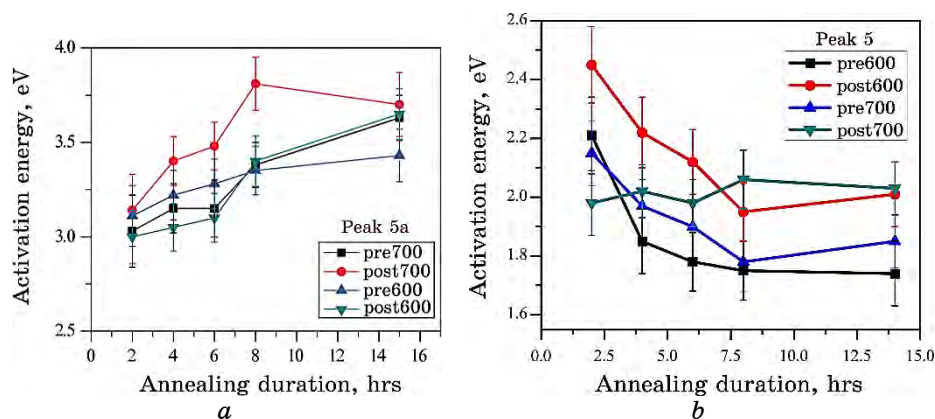


Fig. 7. The activation energy as a function of duration of low-temperature pre/post-irradiation annealings at 145°C for various durations for ${}^6\text{LiF}$ and ${}^7\text{LiF}$: (a) glow peak 5a, (b) glow peak 5.

are in accordance with results reported in Ref. [9].

4. DISCUSSION

The similarities, which have been outlined above, lead to the conclusion that the same mechanism is operative during both pre- and post-irradiation annealings for both materials. This is not so obvious when we keep in mind that traps are empty at pre-irradiation annealing, whereas traps had captured one (or more) electron(s) at post-irradiation annealing [9]. Therefore, the same mechanism could be responsible for the properties of both glow peaks 5 and 5a. Nevertheless, both pre- and post-irradiation annealings at 145°C resulted in a prominent 5a TL peak for the case of TLD 700 material, while for the case of TLD 600, the peak 5a requires deconvolution analysis.

The quality, nature and curve structure of glow peak 5a could be closely linked to thermal treatment; serious modification was noticed at 145°C. From an extensive literature review [20, 22–23], where clustering and precipitation effects of the $\text{Mg}^{2+}-V_c^-$ dipoles have been studied in detail, it becomes unanimously evident that impurity–cation vacancy $\text{Mg}^{2+}-V_c^-$ dipoles and their mobility are the main causes of peaks 2 and 3; consequently, dipoles associate in clusters of two or three (dimers) dipoles. Higher order clusters of Mg^{2+} , V_c^- dipoles might be associated to peaks 4 and 5.

Serial reactions, which occur during annealing and throughout the entire temperature region, might be expressed as follow [5]:

free $\text{Mg}^{2+}-V_c^-$ + cation vacancies \rightleftharpoons dipoles \rightleftharpoons trimers \rightleftharpoons precipitates. (3)

There are some distinct temperature regions in the above reaction sequence. Below 125–130°C, the precipitation formation in very low requiring very long annealing times in order to be observed. Above 130°C, the trimers start to dissolve, whereas the precipitation formation starts showing a maximum between 140–160°C. Above 160°C, the trimers dissolve, but the precipitation formation is continuously decreased as the temperature increases up to about 250°C. Above 250°C, the formed precipitates start to dissolve, so that, above 300°C, they are completely dissolved. Therefore, above 300°C, only a few trimers can exist and almost all the Mg is in dipole form.

At 400°C, *i.e.*, at the high-temperature annealing of LiF:Mg,Ti, all the Mg is in dipole form. During the cooling to room temperature, the reaction sequence of the afore-mentioned chemical reaction is forced towards the right-hand side. The final concentrations of dipoles, trimers and precipitates at room temperature depend strongly on the cooling rate. A high sensitivity for the glow peak 5 is achieved by maximising the number of trimers and minimising the number of precipitates; this was made achievable by very fast cooling rates.

According to the above considerations, the 140–160°C region is the most effective region for precipitation formation, justifying thereby the choice of the temperature of 145°C. Another phenomena taking place in the above-mentioned temperature region is the dissociation of the $\text{Mg}^{2+}-V_c^-$ trimers and a significant reduction of the TL intensity of glow peak 5.

Observation of glow peak 5a appearance shows that, assuming that the TL of peak 5a is due to dissolution of precipitates, precipitation formation occurs equally and efficiently in the case where $\text{Mg}^{2+}-V_c^-$ has not captured an electron, corresponding to the pre-irradiation annealing, but also where $\text{Mg}^{2+}-V$ has captured an electron, corresponding to post-irradiation annealing.

In Figures 2–5, results are shown, where the pre-irradiation annealing intensity is less than post-irradiation annealing represent as an exception, which has to be clarified though. As was stated earlier, precipitation mechanism takes place during post-irradiation annealing; however, in the case of pre-irradiation annealing, one must bear in mind that $\text{Mg}^{2+}-V_c^-$ dipoles are held by Coulomb's forces, which are fairly modified by the captured electron [2]. The captured electron might inhibit the trimer dissociation, which may explain why the post-irradiation intensity is higher than the pre-irradiation.

According to the above discussion, the following mechanisms are

acting during post-irradiation annealing. (I) The typical TL decay according to first-order kinetics; (II) the dissociation of trimers with two pathways, namely, (a) a recombination from some of the $\text{Mg}^{2+}\text{-V}_c^-$ dipoles, *i.e.*, to TL emission, and (b) a precipitation, *i.e.*, to TL emission loss; (III) precipitation of the trimers with other free $\text{Mg}^{2+}\text{-V}_c^-$ dipoles, *i.e.*, to TL emission loss again. It must be noticed that the cases I and IIa are considered here as different sources of TL light emission. However, only the case IIa might exist as it is discussed below about the origin of the glow peak 5. The precipitation pathway leads to TL light loss. Consequently, the TL light obtained during the readout after a post-irradiation annealing procedure is lower than that expected due to the test dose, but still higher than the pre-irradiation annealing.

High E and s values can be considered as characteristics of the main glow peak 5 of LiF:Mg,Ti . Details and models' explanations of high E and s values are extensively reviewed in Refs. [2, 4, 17]. We dealt throughout this work essentially with glow peak 5a, which has even higher E and s values than previously mentioned ones. Results acquired from the present work show that glow peak 5a and glow peak 5 are closely linked. We can then safely conclude that the mechanism, which takes place, when high E and s values are recorded, cannot be identical for both cases.

It was even assumed that high E values of both glow peaks 5 and 5a are not real values, but apparent ones (E_{app}) [16, 17]. Decreased glow peak $FWHM$ was related to an artificial narrowing [15]. Therefore and due to the inverse relation between E and $FWHM$, the E_{app} will be larger than the expected one. Furthermore, due to the high value of E_{app} , an irregular high value of the frequency factor is also derived. McKeever [22] fully adopted the concept of high E_{app} of both glow peaks; nonetheless, Kitis and Otto [9] brought minor modifications and elementary formulation to the concept. According to the afore-mentioned citations, the activation energy of peak 5 could be expressed as the sum of the trimer binding energy (0.89 eV) and a second term related to the release of charge from the dissociated dipoles.

These extremely high values of the fitting parameters for glow peak 5a require an explanation. According to McKeever [22], peak 5 appears exactly in the range where both trimer dissociation and precipitate dissolution are taking place. This stands as a very convenient concept; however, as low-temperature pre- and post-irradiation annealings' time increases, T_{max} of glow peak 5 diminishes, whereas T_{max} of glow peak 5a increases, as in Ref. [9]. In other words, T_{max} of glow peak 5 slips towards temperatures where the dissociation becomes weaker and T_{max} of glow peak 5a moves to temperatures where the dissociation or precipitation dissolution be-

comes faster. When the T_{\max} of glow peak 5 goes to lower temperature, the E_{app} of glow peak 5 is decreased because dissociation is weaker, thus, the artificial narrowing is weak too. When T_{\max} of glow peak 5a shifts to higher temperatures, where the dissociation and the precipitation dissolution becomes very fast, the artificial narrowing is substantially increased and the E_{app} of glow peak 5a takes exaggerated high values [3, 9].

It is interesting to note that the properties of glow peak 5a are the same for both pre- and post-irradiation annealings at 145°C. This also means that, since the TL of peak 5a is attributed to the dissolution of precipitates, the precipitation formation is expected to be equally efficient in both pre-irradiation annealing ($\text{Mg}^{2+}\text{-V}$ dipoles, which have not captured an electron) and post-irradiation annealing ($\text{Mg}^{2+}\text{-V}$ dipoles, which had captured an electron). Nevertheless, the appearance of the glow peak 5a is more prominent for the case of TLD 700, while its corresponding properties, namely, E and s values, are a bit higher for the TLD 700 when compared to the corresponding values of TLD 600. This difference could be attributed to the different temperature dependence of the equilibrium states of chemical reaction (3). As it was previously stated, above 130°C, the trimers start to dissolve, whereas the precipitation formation starts showing a maximum between 140 and 160°C. This latter statement is true for the case of TLD 700, while for the case of TLD 600 material, this maximum yielded on the precipitates' formation is some shifted towards higher temperatures with a threshold temperature higher than 145°C. This is the reason, why annealing at 145°C is not so efficient in isolating glow peak 5a for TLD 600.

5. CONCLUSIONS

The conclusions from the present work are summarized as follow.

- Peaks 5 and 5a yield similar behaviour for TLD 600 and TLD 700 in the pre-irradiation annealing.
- Glow peaks 5 and 5a react for TLD 700 in the same manner in both pre- and post-irradiation annealings.
- The behaviour of peak 5a for TLD 600 is completely different at post-irradiation annealing.
- Activation energy value of glow peaks 5a for both TLD 600 and TLD 700 is within the range of 3–3.7 eV for both pre- and post-irradiation annealings.
- The frequency factors of the peak 5a are extremely high in the range of $10^{29}\text{--}10^{38} \text{ s}^{-1}$.
- The TL glow peak 5 for both TLD 600 and TLD 700 lies within the range of 1.75–2.45 eV for both pre- and post-irradiation anneal-

ings, while the corresponding values of frequency factors are of the order of 10^{17} – 10^{21} s^{-1} .

— The low-temperature post- and pre-irradiation annealings at 145°C directly affect the T_{max} of glow peak 5a.

It is important to note that the glow peak 5a appeared after a special thermal treatment in both TLD 600 and TLD 700; its characteristics are quite different from those of its neighbouring peaks 5, 6 and 7. We were able throughout this work to isolate this peak in pre- and post-irradiation processes.

REFERENCES

1. R. G. Fairchild, P. L. Mattern, K. Longweiler, and P. W. Levy, *J. Appl. Phys.*, **49**: 4523 (1978); <https://doi.org/10.1063/1.325461>
2. S. W. S. McKeever, *Thermoluminescence in Solids* (Cambridge: Cambridge University Press: 1985).
3. G. Kitis, A. Tzima, G. G. Cai, and C. Furetta, *J. Phys. D*, **29**: 1601 (1996); <https://doi.org/10.1088/0022-3727/29/6/028>
4. R. Chen and S. W. S. McKeever, *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena* (Singapore: World Scientific: 1997); <https://doi.org/10.1142/2781>
5. A. J. L. Bos, R. N. M. Vijverberg, T. M. Piters, and S. W. S. McKeever, *J. Phys. D*, **25**: 1249 (1992); <https://doi.org/10.1088/0022-3727/25/8/016>
6. D. Yossian and Y. S. Horowitz, *J. Phys. D*, **28**: 1495 (1995); <https://doi.org/10.1088/0022-3727/28/7/031>
7. Y. S. Horowitz and D. Yossian, *Radiation Protection Dosimetry*, **60**, Iss. 1: 3 (1995); <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a082702>
8. G. Kitis and C. Furetta, *Nucl. Instrum. Methods. B*, **94**: 441 (1994); [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)95421-6](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)95421-6)
9. G. Kitis and T. Otto, *Nucl. Instrum. Methods. B*, **160**: 262 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00589-3](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00589-3)
10. N. F. Mott and R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals* (London: Oxford University Press: 1948).
11. M. Bohm, O. Erb, and A. Sharmann, *Appl. Phys. A*, **37**: 165 (1985); <https://doi.org/10.1007/BF00617501>
12. M. Bohm and A. Sharmann, *Appl. Phys. A*, **43**: 29 (1987); <https://doi.org/10.1007/BF00615202>
13. P. D. Townsend, G. C. Taylor, and M. C. Wintersgill, *Radiat. Effects*, **41**: (1979); <https://doi.org/10.1080/00337577908237933>
14. A. J. J. Bos, T. M. Piters, W. De. Vries, and J. E. Hoogenboom, *Radiation Protection Dosimetry*, **33**: 7 (1990); <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a080744>
15. T. M. Piters and A. J. J. Bos, *J. Phys. D*, **26**: 2255 (1993); <https://doi.org/10.1088/0022-3727/26/12/025>
16. R. Chen and A. Hag-Yahya, *Radiat. Meas.*, **29**: 205 (1997); [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(96\)00147-3](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(96)00147-3)
17. S. W. S. McKeever, M. Moscovitch, and P. D. Townsend, *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses* (Ashford, Kent, England:

- Nuclear Technology Publishing: 1995).
18. D. Afouxenidis, G. S. Polymeris, N. C. T. Sirliganis, and G. Kitis, *Radiation Protection Dosimetry*, **149**, No. 4: 363 (2012); <https://doi.org/10.1093/rpd/ncr315>
 19. G. Kitis, J. M. Gomes-Ros, and J. W. N. Tuyn, *J. Phys. D*, **31**: 2636 (1998); <https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/19/037>
 20. G. Kitis and J. M. Gomes-Ros, *Nucl. Instrum. Methods. A*, **440**: 224 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(99\)00876-1](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(99)00876-1)
 21. H. G. Balian and N. W. Eddy, *Nucl. Instrum. Methods.*, **145**: 389 (1977); [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(77\)90437-2](https://doi.org/10.1016/0029-554X(77)90437-2)
 22. S. W. S. McKeever, *Radiation Protection Dosimetry*, **6**: 49 (1984); <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a082863>
 23. G. C. Taylor and E. Lilley, *J. Phys. D*, **15**: 1243 (1982); <https://doi.org/10.1088/0022-3727/15/7/018>
 24. M. Halimi, D. Kadri, and A. Mokeddem, *Mod. Phys. Lett. B*, **29**: 1550226 (2015); <https://doi.org/10.1142/S0217984915502267>

PACS numbers: 62.20.de, 62.23.Pq, 62.25.Fg, 62.40.+i, 82.35.Np, 83.60.-a, 83.80.Ab

Математичне моделювання поведінки металонанодисперсних ПВХ-систем при високих частотах деформації

Б. Б. Колупаєв¹, Б. С. Колупаєв², В. В. Клепко³, В. В. Левчук²,
Ю. Р. Максимцев², В. О. Сідлецький²

¹Міжнародний економіко-гуманітарний університет ім. С. Дем'янчука,
вул. С. Дем'янчука, 4,
33028 Рівне, Україна

²Рівненський державний гуманітарний університет,
вул. С. Бандери, 12,
33028 Рівне, Україна

³Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
вул. Харківське шосе, 48,
02160 Київ, Україна

Методом математичного моделювання проаналізовано результати дослідження впливу оборотної та необоротної плинності на величину в'язкопружних модулів і дисипації енергії за об'ємної деформації зсуву в мегагерцовому діапазоні частот у температурній області $298 \leq T \leq 353$ К гетерогенних систем, одержаних на основі полівінілхлориду (ПВХ), який містить в якості наповнювача нанодисперсні порошки міді (Cu). Показано, що: між релаксаційним об'ємним модулем і модулями зсуву є кількісний взаємозв'язок, відбувається процес перетворення в'язкості у в'язкопружність і пружність композиту. Вказані межі застосування рівнянь Максвелла–Алфрея–Френкеля для опису в'язкопружних властивостей гнучколанцюгових полімерів, наповнених нанодисперсним порошком металу в межах $0 \leq \varphi \leq 5,0$ об.%. Встановлено, що час релаксації структурних підсистем взаємопов'язаний із в'язкістю, модулями зсуву систем і уможливорює визначити не лише дисипативні втрати, але і вказати умови експлуатації композиту в динамічних механічних і температурних полях.

Using mathematical modelling, we analysed the results of studying the effect of reversible and irreversible fluidity on the value of viscoelastic moduli and energy dissipation during bulk shear strain in the megahertz frequency range in the temperature range $298 \leq T \leq 353$ K of heterogeneous systems based on polyvinylchloride (PVC), which contains as a filler nanodispersed powders of copper (Cu). It is shown that, between the relaxation bulk and shear moduli, there is a quantitative relationship; the process of converting the viscosity to both the viscoelasticity and the elas-

ticity of the composite occurs. The limits of the application of the Maxwell–Alfrey–Frenkel equations to describe the viscoelastic properties of flexible chain polymers filled with nanodispersed metal powder in the range $0 \leq \varphi \leq 5.0$ vol.% are established. As revealed, the relaxation time of structural subsystems is related to the viscosity and shear moduli of the systems and allows one to determine not only dissipative losses, but also indicate the operating conditions of the composite in dynamic mechanical and temperature fields.

Ключові слова: в'язкопружні модулі, пружність, релаксація, композит.

Key words: viscoelastic modules, elasticity, relaxation, composite.

(Отримано 30 червня 2020 р.)

1. ВСТУП

У фізиці полімерів встановлено [1], що в результаті деформації відбувається зміна структури та форми елемента об'єму матеріалу. За допомогою дев'ятого напруження показано [2], що комбінація локальних розтягів або стисків вздовж трьох взаємно перпендикулярних осей не супроводжується загальною зміною об'єму тіла. При цьому напружений стан являє собою локальну суперпозицію всебічного стиску (розтягу) і двох зсувів [3]. Відповідно, це знаходить свій прояв в ускладненнях, які виникають при описі поведінки структурних елементів полімерних систем у зовнішніх силових і температурних полях.

Слід зауважити, що перші дослідження впливу структурних чинників на даний процес було проведено для одноатомових рідин [4]. Вони показали, що при стиску має місце зміна ступеня близького порядку в розміщенні частинок у бік компактного пакування. У випадку рідин зі складнішими структурними елементами необхідно врахувати зміну в їхній взаємній орієнтації. В бінарних стопах при таких процесах зміна в розміщенні й/або орієнтації елементів структури вимагає відповідної величини енергії активації (W) і тому може реалізовуватися лише з обмеженою швидкістю. При цьому необхідно враховувати час релаксації (τ_r) процесу як характеристику змін орієнтації елементів структури, і порівняти з часом їхнього «осілого життя» (τ_0). Особливу увагу науковців при проведенні даних досліджень викликають гетерогенні полімерні системи (ГПС), одержані на основі гнучколанцюгових полімерів. Відомо, що їх розглядають як конденсовані системи зі значною в'язкістю зсуву та достатньо широким розподілом часів релаксації τ_r , які перевищують час релаксації звичайних рідин [1]. Крім того, шляхом змін температури (T), тиску (p), введення різноманітних інгредієнтів можна на-

прявлено регулювати зміщення релаксаційного спектру ГПС в бік вищих значень τ_i . В даному випадку є тісний взаємозв'язок між властивостями тіла при деформації зсуву та розтягу [1].

Однак, немає достатньої кількості експериментальних результатів, які б допомогли встановити специфіку поведінки певної системи при одночасному прояві різних видів деформації. Слід зауважити, що досліджено лише ряд типів внутрішнього тертя в полімерних композитах для різних частот коливань. Зокрема, в звуковому діапазоні частот було встановлено максимуми резонансного характеру [2]. В кілогерцовому діапазоні спостерігалася залежність величини внутрішнього тертя від амплітуди деформації [1]. В мегагерцовому діапазоні різницю величини ультразвукового поглинання в широкому температурному діапазоні було вперше зареєстровано для олива [5]. Однак подібного типу дослідження в металонанокомпозитних системах, одержаних на основі гнучколанцюгових полімерів, не проводилися.

При цьому слід зауважити, що результати досліджень для області переходу з кіло- в мегагерцовий діапазон важливі з ряду причин. По-перше, міряння в цьому діапазоні частот уможливають використовувати на одному й тому ж зразку дію декількох типів хвиль і цим забезпечити можливість перевірки результатів теорії в'язкопружності аморфних тіл з урахуванням ефекту в'язкості (плинності). Другим важливим моментом є спостереження за релаксаційними в'язкопружними процесами та залежністю їх від структурних змін у широкому діапазоні температур і вмісту нанодисперсного металу в гнучколанцюговому полімері. Характерно, що ці зміни не можуть бути описані в рамках простих релаксаційних процесів (з τ_1) [1]. У кожному випадку є значна кількість часів релаксації τ_i [6]. Не зупиняючись на оцінці їх, розглянемо вплив структурного чинника на зміну в'язкопружних модулів і внутрішнього тертя полімерного композиту. При цьому слід зауважити, що основою для розв'язання даного завдання, пов'язаного з молекулярно-кінетичним механізмом в'язкопружності, використаємо підхід, запроваджений Максвеллом [4], який вказує на взаємозв'язок в'язкої течії з пружною деформацією зсуву рідини, зумовленою однаковою складовою прикладеної напруги.

Проведені дослідження величини стиску (розтягу) тіла методом пружних коливань при $T \geq T_c$ (де T_c — температура склування) показали, що є статичний модуль (оскільки не вдається прослідкувати за розвитком релаксаційної деформації), а у випадку $T \leq T_c$ — миттєвий модуль (оскільки залишкова деформація не спостерігається). В той же час припускають, що в температурному інтервалі ΔT області склування, яка містить T_c , загальна деформація складається з миттєвої та релаксаційної складових [4].

Відповідно, таку структурну стисливість зумовлено об'ємною в'язкістю аморфного тіла [7]. Аналогічна в'язкопружність структурного походження має спостерігатися при деформації аморфних тіл на зсув у випадку, коли їхня в'язкість є значною, тобто вони нездатні до зворотнього квазірівноважного стану.

Мета дослідження — на основі запропонованого модельного підходу акустичною динамічною методою в ультразвуковому діапазоні частот дослідити вплив оборотньої та необоротньої плинності (в'язкості) полівінілхлориду (ПВХ), наповненого нанодисперсним порошком міді (Cu), на величину релаксаційних модулів і внутрішнього тертя системи в залежності від вмісту (ϕ) наповнювача при $0 \leq \phi \leq 5,0$ об. % Cu в ПВХ-композиті, який зазнає поздовжньої, поперечної й об'ємної деформацій у температурному діапазоні $298 \leq T \leq 353$ К на частоті $\omega = 0,4$ МГц.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В якості матриці обрано ПВХ марки Л5 (рецептура УНДПП, м. Київ) з ММ $1,4 \cdot 10^5$ — типового представника гнучколанцюгових полімерів, який посідає друге місце у світовому виробництві пластмас [7]. Діапазон використання ПВХ-систем значний і має тенденцію до постійного розширення [8]. Як наповнювач ПВХ використовували нанодисперсний порошок міді (Cu), одержаний шляхом електричного вибуху провідника (ЕВП). Середній розмір частинок Cu, визначений методами рентгеноструктурної аналізи (РСА) та Дебая–Шеррера–Селякова [3], складав 45 ± 2 нм. Наночастинки, згідно з порошковими стандартами JCPDS PDF-2, відповідають кристалітам Cu. Об'ємний вміст наповнювача в ПВХ варіювали в діапазоні $0 < \phi \leq 5,0$ об. %. T - p -режим здійснювали при $T = 403$ К і $p = 10,0$ МПа.

Дослідження швидкостей поширення поздовжньої (v_l) і поперечної (v_t) УЗ-хвиль, а також відповідних їм коефіцієнтів затухання (α_l, α_t) проводили на частоті $\omega = 0,4$ МГц за допомогою експериментальної ультразвукової (УЗ) установки [6]. З використанням диференційної кювети імпульсною методою за одне мірвання визначали величини $v_l, v_t, \alpha_l, \alpha_t$ в області $293 \leq T \leq T_c + 10$ К. Контактним середовищем слугувало силіконове масло марки ПФМС-4. При цьому величини $v_l, v_t, \alpha_l, \alpha_t$ в ГПС розраховували за формулами

$$v_l = \frac{v_p d}{d \pm \Delta\tau_l v_p}, \quad (1)$$

$$v_t = v_p d / \sqrt{d^2 + (\Delta\tau_t v_p)^2 - 2d\Delta\tau_t v_p \cos \alpha}, \quad (2)$$

$$\alpha_{l,t} = \frac{1}{d} \ln \frac{A_0}{A_{l,t}}, \quad (3)$$

де d — товщина зразка, v_p — швидкість поширення ультразвукової хвилі в імерсійній рідині при температурі дослідження, $\Delta\tau_{l,t}$ — час проходження ультразвукового сигналу через досліджуваний зразок, вимірний вимірником часових інтервалів, α — кут повороту зразка, A_0 — амплітуда ультразвукової хвилі в імерсійній рідині, A_l (A_t) — амплітуда поздовжньої (поперечної) УЗ-хвилі після проходження через зразок. За відомими значеннями v_l , v_t , α_l , α_t дійсні й уявні частини модулів Юнга (E' , E''), зсуву (G' , G'') та об'ємної деформації (K' , K'') ГПС визначали як

$$E' = K' + \frac{4}{3}G' = \rho v_l^2 \left[1 - \left(\frac{\alpha_l v_l}{\omega} \right)^2 \right] \left[1 + \left(\frac{\alpha_l v_l}{\omega} \right)^2 \right]^{-2}, \quad (4)$$

$$E'' = K'' + \frac{4}{3}G'' = 2\rho v_l^2 \frac{\alpha_l v_l}{\omega} \left[1 + \left(\frac{\alpha_l v_l}{\omega} \right)^2 \right]^{-2}, \quad (5)$$

$$G' = \rho v_t^2 \left(1 - \frac{\alpha_t^2 v_t^2}{\omega^2} \right) \left(1 + \frac{\alpha_t^2 v_t^2}{\omega^2} \right)^{-2}, \quad (6)$$

$$G'' = \frac{2\alpha_t v_t}{\omega} \rho v_t^2 \left(1 + \frac{\alpha_t^2 v_t^2}{\omega^2} \right)^{-2}, \quad (7)$$

$$K(G, E) = \left[K'^2 (G'^2) + K''^2 (G''^2) \right]^{1/2}. \quad (8)$$

Похибка міряння швидкостей відповідно складала 0,5–1,0%, а коефіцієнтів поглинання — 8,0%. Густина зразків (ρ) визначали методом гідростатичного зважування [6] з точністю у 0,2%.

3. МОДЕЛЬ. АСПЕКТИ ТЕОРІЇ В'ЯЗКОПРУЖНОСТІ ТА ВНУТРІШНЬОГО ТЕРТЯ ПВХ-СИСТЕМ

Більшість полімерів і композитів на їхній основі використовують у техніці в інтервалі напружень (p) і деформацій (ϵ), за яких спостерігається лінійна в'язкопружність [1]. Одним із способів опису механічних властивостей в'язкопружних тіл є введення поняття коефіцієнта в'язкості (R_i) та модуля зсуву (G_i). В залежності від запропонованих моделей є різні способи з'єднання в'язких і пружних елементів (зокрема, моделі Максвелла, Фойхта–Кельвіна, Зінера та інші), які уможливають ввести відповідний час релаксації (τ_1) структуроутворень тіла [1].

В загальному випадку процес релаксації напруги не описується одним часом релаксації, а дискретним (τ_i) або неперервним спектром часів релаксації. У випадку періодичної деформації з симетричним циклом, якщо заданий закон для об'ємної деформації стиску (розтягу) та зсуву, слід враховувати дисипативні складові процесу у вигляді внутрішнього тертя. Припустимо, що у випадку дії на композит ультразвукової хвилі відхилення структурного елементу від стану квазірівноваги характеризується дев'яцятим модулем стисливості та дев'яцятим коефіцієнтом об'ємної в'язкості тіла, які виступають поправками до статичних значень відповідних величин. Оскільки система перебуває під дією механічної динамічної напруги, зростання величини ε (де $\varepsilon = \Delta V/V$ визначає відносну зміну об'єму), зумовлене відносною зміною рівноважної складової Δp . Згідно з твердженням про те, що співвідношення між повною зміною тиску Δp й об'ємною деформацією ε у випадку лінійних збурень аналогічне співвідношенню між напругою (U) електричного поля та кількістю електрики (q) [4], використаємо дану аналогію для опису ПВХ-системи у випадку дії на неї ультразвукового поля. Це дає можливість встановити наявність «оборотньої плинності» композиту в температурній області, близькій до T_c , тобто $T_1 \leq T_c \leq T_2$. Запропонована метода механічних коливань в області ультразвукових частот ($\omega = 0,4$ МГц) уможливило на одному й тому ж зразку визначити величину структурного (або релаксаційного) об'ємного модуля зсуву та стиску (розтягу). При цьому поряд з оборотною плинністю, зумовленою змінами структури системи, оцінимо величину «необоротньої плинності» при $T \ll T_c$. Для цього використаємо методу електричної аналогії [4] до модельного підходу Максвелла-

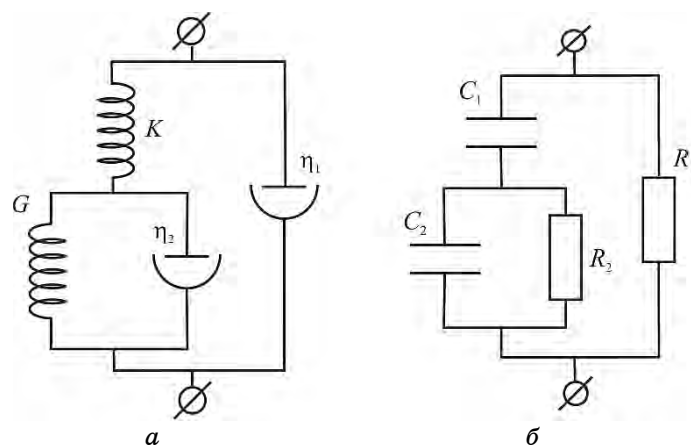


Рис. 1. Модельний розподіл часів релаксації.¹

Алфрея [1] з урахуванням «звичайної в'язкості» системи шляхом відповідного з'єднання пружних (пружини) і в'язких (поршні) елементів згідно із запропонованою схемою (рис. 1). Таким чином, модель включає в себе комбінацію пружних і в'язких елементів в'язкопружного тіла й уможливорює встановити аналітичну залежність, яка ілюструє взаємозв'язок різного виду деформації з необоротною плинністю ГПС. Зв'язок між кількістю електрики q (ε), яка пройшла в колі (рис. 1), і прикладеною напругою U (p) визначається як

$$q = q_1 + q_2, \quad U = R_1 \frac{dq_2}{dt}, \quad (9)$$

де q , q_1 , q_2 — загальна кількість електрики та її частин, які проходять через елементи кола C_1 , C_2 , R_2 й R_1 відповідно. Величини q_1 і U взаємопов'язані між собою співвідношеннями:

$$q_1 = C_1 U_1, \quad \frac{dq_1}{dt} = C_2 \frac{dU_2}{dt} + \frac{U_2}{R_2}, \quad U_1 + U_2 = U \quad (10)$$

та

$$\left(1 + \frac{C_2}{C_1}\right) \frac{d^2 q}{dt^2} + \frac{1}{R_2 C_1} \frac{dq}{dt} = C_2 \frac{d^2 U}{dt^2} + \left[\frac{1}{R_1} \left(1 + \frac{C_2}{C_1}\right) + \frac{1}{R_2} \right] \frac{dU}{dt} + \frac{U}{C_1 R_1 R_2}. \quad (11)$$

Отже, рівняння (11) визначає рух структурних елементів в'язкопружного тіла за наявності необоротної й оборотної плинностей, якщо вважати, що q виражає деформацію зсуву, а U — прикладену дотичне напруження, розуміючи під $1/C_1$ і $1/C_2$ модулі зсуву, а під R_1 і R_2 — коефіцієнти в'язкості тіла [4]. Використаємо цю електричну аналогію для аналізу дії на гетерогенну полімерну систему ультразвукових коливань, які змінюються по закону $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t = \gamma_0 e^{j\omega t}$, де ω — циклічна частота, $\omega = 2\pi T_0^{-1}$, T_0 — період коливань, $j = \sqrt{-1}$.

Враховуючи, що q й U пропорційні $e^{j\omega t}$, згідно з (11) знаходимо

$$\dot{p} = \varepsilon(\dot{K} + \dot{G}), \quad (12)$$

де

$$\dot{K} = \frac{1}{C_1}, \quad \dot{G} = \frac{\omega^2 \tau_2^2}{C_2(1 + \omega^2 \tau_2^2)} + j \frac{\omega \tau_2}{C_2(1 + \omega^2 \tau_2^2)}, \quad (13)$$

K та G — модулі об'ємного стиску (розтягу) та зсуву відповідно. Величина

$$\operatorname{Re} \dot{G} = \frac{\omega^2 \tau_2^2}{C_2 (1 + \omega^2 \tau_2^2)} = \frac{G \omega^2 \tau_2^2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} = G(\omega) \quad (14)$$

є динамічним модулем пружності тіла при частоті ω . Відповідно,

$$\operatorname{Im} \dot{G} = \frac{G \omega \tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2}$$

визначає динамічну в'язкість ГПС [2]. Таким чином, згідно зі співвідношеннями (12), (14) можна прослідкувати процес перетворення в'язкості у в'язкопружність і пружність середовища (так звану релаксаційну в'язкість [4]) і з'ясувати межі застосування Максвеллових рівнянь [1] для опису в'язкопружних властивостей тіла. Важливою характеристикою величини дисипації енергії деформованого тіла виступає кут зсуву фаз (кут втрат) δ між ε і p , який при врахуванні дотичної складової напруження деформації за наявності модуля зсуву G визначаємо згідно з умовою

$$\operatorname{tg} \delta(\dot{G}) = \frac{\operatorname{Im} \dot{G}}{\operatorname{Re} \dot{G}} = \frac{1}{\omega \tau_2}, \quad (15)$$

де $\tau_2 = R_2(K^{-1} + G^{-1})$ — час релаксації. Таким чином, час релаксації τ_2 виражається через в'язкість (як результат «оборотної плинності») і модулі зсуву (статичний і девіаційний). Це уможливило використати Максвеллів модель [1] для опису дії на композит напруження зсуву, яке з однаковою інтенсивністю діє як на в'язку G'' (K''), так і пружню G' (K') частини, а деформація тіла складається з двох частин (див. (12)).

У загальному випадку, коли деформація відбувається в результаті об'ємного стиску (розтягу) та зсуву структуроутворень тіла, маємо

$$\varepsilon \left[-\omega^2 \left(1 + \frac{K}{G} \right) + j\omega \frac{K}{R_2} \right] = \left\{ \frac{K}{R_1 R_2} - \frac{\omega^2}{G} + j\omega \left[\frac{1}{R_1} \left(1 + \frac{K}{G} \right) + \frac{1}{R_2} \right] \right\} p, \quad (16)$$

тобто

$$\varepsilon = p/K_0, \quad (17)$$

де

$$\frac{1}{K_0} = \left\{ \left(\frac{K}{R_1 R_2} - \frac{\omega^2}{G} \right) + j\omega \left[\frac{1}{R_1} \left(1 + \frac{K}{G} \right) + \frac{1}{R_2} \right] \right\} / \left[-\omega^2 \left(1 + \frac{K}{G} \right) + \frac{j\omega K}{R_2} \right]. \quad (18)$$

Після відповідних математичних перетворень знаходимо, що

$$\frac{1}{K_0} = \frac{K(G + 2K) - j(K + G)(G + 2K)}{K[(G + K)^2 + K^2]}. \quad (19)$$

Таким чином,

$$\operatorname{Re}\left(\frac{1}{\dot{K}_0}\right) = \frac{G + 2K}{(G + K)^2 + K^2}, \quad (20)$$

$$\operatorname{Im}\left(\frac{1}{\dot{K}_0}\right) = \frac{(G + K)(G + 2K)}{K[(G + K)^2 + K^2]}, \quad (21)$$

а величину механічних втрат енергії визначимо як

$$\operatorname{tg}\delta(\dot{K}_0) = \frac{\operatorname{Im} \dot{K}_0}{\operatorname{Re} \dot{K}_0} = \frac{K}{K + G}. \quad (22)$$

4. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати дослідження в'язкопружних властивостей ПВХ-систем показали, що величини модулів K та G , а також відповідні їм коефіцієнти в'язкості R_1 , R_2 та дисипативні втрати енергії $\operatorname{tg}\delta(\dot{G})$, $\operatorname{tg}\delta(\dot{K})$ залежать від вмісту нанодисперсної міді в ПВХ та температури композиту (рис. 2, 3). Так, при $\varphi = \text{const}$, у міру зростання температури в діапазоні $298 \leq T \leq 353$ К величина $|\dot{G}|$ нелінійно зменшується, а $\operatorname{tg}\delta(\dot{G})$ зростає. У випадку $T = \text{const}$ збільшення вмісту наповнювача в ПВХ в області $0 \leq \varphi \leq 5,0$ об. % Cu приводить до нелінійного зростання величини $|\dot{G}|$ і зменшення $\operatorname{tg}\delta(\dot{G})$. Це зумовлено структурними змінами ПВХ-систем, які проявляються у збільшенні величини часу релаксації τ_2 при зростанні вмісту нанодисперсної міді в композиті ($T = \text{const}$); зокрема, при $T = 353$ К і $\varphi = 5,0$ об. % Cu та $0,10$ об. % Cu величина τ_2 дорівнює $1,0 \cdot 10^{-5}$ с і $6,2 \cdot 10^{-6}$ с, а при $T = 333$ К ці значення становлять $1,2 \cdot 10^{-5}$ с і $8,0 \cdot 10^{-6}$ с відповідно. Для вихідного ПВХ вони дорівнюють $5,0 \cdot 10^{-6}$ с і $7,0 \cdot 10^{-6}$ с відповідно. Розраховані значення величини $|\dot{G}|$ ПВХ-систем добре узгоджуються з результатами експерименту, зокрема, при $T = 333$ К для вихідного ПВХ $|\dot{G}| = 1,2 \cdot 10^9$ Н·м⁻², ПВХ + 0,10 об. % Cu — $2,3 \cdot 10^9$ Н·м⁻², ПВХ + 5,0 об. % — $3,6 \cdot 10^9$ Н·м⁻², а дані експерименту — $1,4 \cdot 10^9$ Н·м⁻², $2,5 \cdot 10^9$ Н·м⁻² та $3,8 \cdot 10^9$ Н·м⁻² відповідно.

Оскільки гнучколанцюгові полімери трактують [1] як рідини в переохолодженому стані; наявність аморфної структури виступає однією з причин різниці у відповідних величинах в'язкопружних модулів. Підтвердженням цьому слугує також залежність вели-

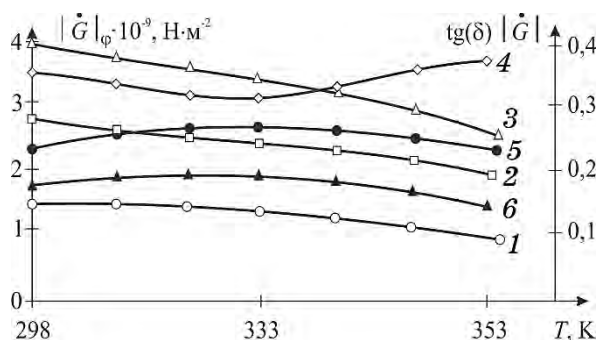


Рис. 2. Температурні залежності величин $|\dot{G}|_{\varphi}$ та $\text{tg}(\delta)(\dot{G})$ ПВХ-систем. $|\dot{G}|_{\varphi}$: 1 — ПВХ, 2 — ПВХ + 0,10 об.% Cu, 3 — ПВХ + 5,0 об.% Cu; $\text{tg}(\delta)(\dot{G})$: 4 — ПВХ, 5 — ПВХ + 0,10 об.% Cu, 6 — ПВХ + 5,0 об.% Cu.²

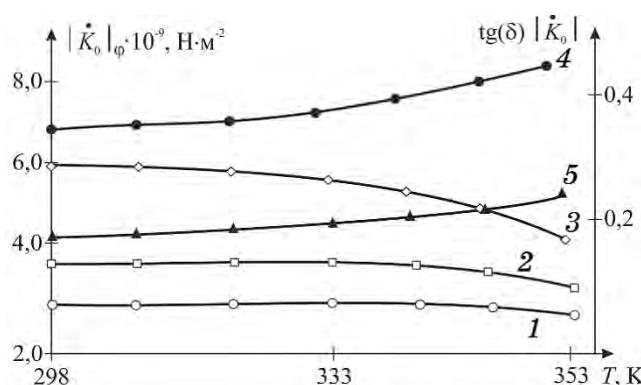


Рис. 3. Температурні залежності величин $|\dot{K}_0|_{\varphi}$ та $\text{tg}(\delta)(\dot{K}_0)$ ПВХ-систем. $|\dot{K}_0|_{\varphi}$: 1 — ПВХ, 2 — ПВХ + 0,10 об.% Cu, 3 — ПВХ + 5,0 об.% Cu; $\text{tg}(\delta)(\dot{K}_0)$: 4 — ПВХ, 5 — ПВХ + 5,0 об.% Cu.³

чини $\text{tg}(\delta)(\dot{G}) = f(\varphi, T)_{T, \varphi}$ (рис. 2).

На рисунку 3 представлено результати розрахунку згідно зі співвідношеннями (19), (22) величин $|\dot{K}_0|$ і $\text{tg}(\delta)(\dot{K}_0)$ в залежності від температури $298 \leq T \leq 353$ К і вмісту нанодисперсної міді $0 \leq \varphi \leq 5,0$ об.%. Характер змін даних в'язкопружних характеристик ПВХ-систем уможливорює розглядати композит таким, що має два квазірівноважні стани: склоподібний, де стається лінійна залежність $|\dot{K}_0|$ і/або $\text{tg}(\delta)(\dot{K}_0)$ від змін T і φ , та високоеластичний — з перехідною областю між ними, яка лежить у діапазоні 348–353 К.

Для розглянутих систем $|\dot{K}_0|$ є складовою об'ємного K та модуля зсуву G , що дає змогу розподілити ефекти й аналізувати їх з точки зору релаксаційного стану, а також релаксаційних пере-

ходів в аморфних полімерах [1]. В ПВХ як матриці композиту немає значних за об'ємом і масою бокових груп, які давали б істотний внесок у величину деформації в даній області температур; тому залежності $\dot{K}_0 = f(T)_\varphi$, $\text{tg}\delta(\dot{K}_0) = f(T)_\varphi$ близькі до лінійної та носять, відповідно, спадний/зростаючий характер. Оскільки в ПВХ боковими групами є атоми Гідрогену та Хлору, які не проявляються у вигляді відповідних положень максимуму втрат $\text{tg}\delta(\dot{K}_0)$ (рис. 3), за характером залежності $\dot{K}_0 = f(T)_\varphi$ можна стверджувати про близьку природу молекулярних рухів структурних елементів, які пов'язані з об'ємною деформацією та деформацією зсуву. Введення нанодисперсного наповнювача приводить до нелінійного зростання величини $|\dot{K}_0|_T$, зсуваючи область температурного переходу зі склоподібного у високоеластичний стан в область вищих температур (рис. 3). При цьому величина $|\dot{K}_0|$ у випадку вихідного ПВХ при зміні T у діапазоні $298 \leq T \leq 353$ К зменшується в межах $(2,5-1,1) \cdot 10^9$ Н·м⁻² відповідно, а зростання вмісту наповнювача до $\varphi = 5,0$ об.% змінює величину $|\dot{K}_0|_T$ в діапазоні $(6,0-3,0) \cdot 10^9$ Н·м⁻² при 298 К і 353 К, а значення $\text{tg}\delta(\dot{K}_0)$ — 0,20–0,28 (за результатів експерименту 0,15–0,27) [8].

5. ВИСНОВКИ

На основі запропонованого модельного підходу при описі в'язкопружних властивостей ПВХ, наповненого нанодисперсним порошком міді, враховано наявність оборотної та необоротної плинності композиту в температурній області $298 \leq T \leq 353$ К і за вмісту інгредієнту $0 \leq \varphi \leq 5,0$ об.% Cu. Між модулями пружності при об'ємній деформації та деформації зсуву є кількісний взаємозв'язок, який ілюструє спільний механізм руху структурних елементів ПВХ при деформації композиту з необоротною плинністю. У випадку об'ємної деформації та деформації зсуву релаксаційні модулі зсуву та коефіцієнт в'язкості задовільно описуються теорією Максвелла–Алфрея–Френкеля, що уможливило розрахувати відповідні часи релаксації. Напрявлене регулювання часу релаксації структуроутворень композиту в діапазоні $1,1 \cdot 10^{-6}$ – $1,0 \cdot 10^{-5}$ с, змін величини модулів зсуву — $1,6 \cdot 10^9$ – $6,0 \cdot 10^9$ Н·м⁻² та інших в'язкопружних характеристик матеріалу при $298 \leq T \leq 353$ К і $0 \leq \varphi \leq 5,0$ об.% Cu відкриває можливість використовувати системи ПВХ + Cu як акустичні лінії затримки, демпфувачі й узгоджувальні пристрої.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

1. G. M. Bartenev and S. Ya. Frenkel', *Fizika Polimerov* [Physics of Polymers]

- (Leningrad: Khimiya: 1990) (in Russian).
2. M. Doi and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Oxford: Clarendon Press: 1988).
 3. B. B. Kolupayev, B. S. Kolupayev, V. V. Levchuk, Yu. R. Maksimtsev, and V. A. Sidletskiy, *J. Nano- Electron. Phys.*, **8**, No. 4(2): 04072-1 (2016) (in Ukrainian); DOI: [10.21272/jnep.8\(4\(2\)\).04072](https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(2)).04072)
 4. Ya. I. Frenkel', *Kineticheskaya Teoriya Zhidkostey* [Kinetic Theory of Liquids] (Leningrad: Nauka: 1975) (in Russian).
 5. V. S. Postnikov, *Vnutrennee Trenie v Metallakh* [Internal Friction in Metals] (Moscow: Metallurgiya: 1974) (in Russian).
 6. B. S. Kolupaev, *Relaksatsionnyye i Termicheskie Svoistva Napolnennykh Polimerov* [Relaxation and Thermal Properties of Filled Polymers] (L'viv: Vyshcha Shkola: 1980) (in Russian).
 7. B. B. Kolupaev, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, **84**, Iss. 6: 1421 (2011); <https://doi.org/10.1007/s10891-011-0613-6>
 8. B. B. Kolupaev, B. S. Kolupaev, V. V. Levchuk, T. G. Lyashuk, Yu. R. Maksimtsev, and V. O. Sidletskyy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 1: 121 (2019) (in Ukrainian); <http://mfint.imp.kiev.ua/en/abstract/v41/i01/0121.html>

¹*Institute of Cybernetics of the International University of Economics and Humanities Named After S. Demyanchuk, 4, S. Demyanchuk Str., UA-33028 Rivne, Ukraine*

²*Rivne State University of Humanities, 12, S. Bandera Str., UA-33028 Rivne, Ukraine*

³*Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine, Kharkiv Highway, 48, UA-02160 Kyiv, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** Model distribution of relaxation times.

² **Fig. 2.** Temperature dependences of the $|\dot{G}|_0$ and $\text{tg}\delta(|\dot{G}|)$ values for the PVC systems. $|\dot{G}|_0$: 1—PVC, 2—PVC + 0.10 vol.% Cu, 3—PVC + 5.0 vol.% Cu; $\text{tg}\delta(|\dot{G}|)$: 4—PVC, 5—PVC + 0.10 vol.% Cu, 6—PVC + 5.0 vol.% Cu.

³ **Fig. 3.** Temperature dependences of the $|\dot{K}_0|_0$ and $\text{tg}\delta(|\dot{K}_0|)$ values for the PVC systems. $|\dot{K}_0|_0$: 1—PVC, 2—PVC + 0.10 vol.% Cu, 3—PVC + 5.0 vol.% Cu; $\text{tg}\delta(|\dot{K}_0|)$: 4—PVC, 5—PVC + 0.10 vol.% Cu, 6—PVC + 5.0 vol.% Cu.

PACS numbers: 72.80.Tm, 78.20.Ci, 78.40.Me, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Np, 85.60.-q

Determination of Optical Parameters of Polymer Blend/Nanoceramics for Electronics Applications

Ahmed Hashim¹, Alaa J. Kadham², Aseel Hadi³,
and Majeed Ali Habeeb¹

¹University of Babylon,
College of Education for Pure Science,
Department of Physics,
Babylon, Iraq

²Al-Qasim Green University,
College of Agriculture,
Department of Soil and Water,
Al-Qasim, Iraq

³University of Babylon,
College of Materials,
Department of Ceramic and Building Materials,
Babylon, Iraq

Preparations of PVA/PEG/zirconium oxide films for biomedical application as antibacterial are investigated for electronics applications. Structural and optical characterizations of PVA/PEG/ZrO₂ nanocomposites are examined. The results indicate that the absorbance and optical parameters of polymer blend are raised, while transmittance and energy-band gap are reduced as ZrO₂ content increases. The results of structural and optical properties show that the PVA/PEG/ZrO₂ nanocomposites may be used for various electronics fields.

Для застосування в електроніці досліджуються препарати оксидних плівок полівініловий спирт/поліетиленгліколь/оксид Цирконію для біомедичних вживань як антибактеріальних. Розглянуто структурні й оптичні характеристики нанокompозитів ПВС/ПЕГ/ZrO₂. Результати показують, що абсорбція й оптичні параметри полімерної суміші є підвищеними, в той час як коефіцієнт пропускання та ширина забороненої енергетичної зони зменшуються в міру збільшення вмісту ZrO₂. Результати структурних і оптичних властивостей показують, що нанокompозити ПВС/ПЕГ/ZrO₂ можуть використовуватися для різних галузей електроніки.

Key words: zirconium oxide, nanocomposites, polymer blend, optoelectronics.

Ключові слова: оксид Цирконію, нанокompозити,, полімерна суміш, оптоелектроніка.

(Received 8 May, 2020)

1. INTRODUCTION

The nanocomposites materials are promising in the fields of sensors, radiation shielding, antibacterial, thermal energy storage and release, piezoelectric, solar cells, diodes and other fields with low cost and lightweight. The important type of nanocomposites is polymer nanocomposites. The polymer nanocomposites have unique properties, which combine between polymer properties (low cost, dielectric material, good optical properties, low thermal conductivity, and poor mechanical properties in comparison with other materials) and additive properties, that determine the properties of the resulting substance and depends on the concentration of the additive. The nanocomposites are characterized as antibacterial materials. Due to the urgent need to find materials having good antibacterial properties, it is important to determine the resistance of bacterial to the antibiotics by novel antibiotics. The applications of nanotechnology in medicine may be used for fight against many types of diseases [1]. The materials of nanoparticles have promised applications in the different fields of biomedical sciences, which are attributed to their special properties [2].

The synthesis of new polymer nanocomposites has been studied by the modern applications on inorganic nanoparticles as fillers in the several applications [3]. Organic and inorganic nanocomposites have been studied as unique type of hybrid nanomaterials attributed to their structural, electrical, optical, and thermal properties [4]. The optical characterization of nanocomposites is influenced by different factors including filler size, distribution of sizes, dispersion degree, and concentration of filler [5]. Zirconium oxide nanoparticles have a special consideration due to the unique properties for biomedical application as antibacterial material [6]. The improvements in D.C. electrical, dielectric, optical, and thermal properties of composites and nanocomposites are increasing to great potential for highly functional materials having good electrical, dielectric, optical, and thermal characterizations with low weight and low cost [7–23]. This paper deals with preparation and properties of PVA/PEG/ZrO₂ nanocomposites for biomedical applications.

2. MATERIALS AND METHODS

Nanocomposites were prepared from polyvinyl alcohol/polyethylene

glycol, and zirconium oxide by means of using casting method. The PVA/PEG/ZrO₂ nanocomposite was prepared with ratios of ZrO₂ nanoparticles and blend: 1 gm of PVA/PEG with ratio 78 wt.%/22 wt.% was dissolved in 20 ml of distilled water. The ZrO₂ was added with ratios 2, 4 and 6 wt.%. Optical properties were measured by the spectrophotometer Shimadzu, UV at 1800 Å.

The absorption coefficient α was calculated using the equation [24–26]

$$\alpha = 2.303A/t, \quad (1)$$

where A is absorbance, t is thickness of sample. The energy-band gap was determined [27, 28] with

$$\alpha h\nu = Y(h\nu - E_g)^d; \quad (2)$$

Y is constant, $h\nu$ is energy of photon, E_g is energy gap, $d = 2$ and 3 for indirect allowed and forbidden transitions.

The extinction coefficient (k) of nanocomposites is determined by using [29, 30]

$$K = \alpha\lambda/(4\pi). \quad (3)$$

The refractive index (n) was calculated by using [31]

$$n = (1 + x^{1/2}) / (1 - x^{1/2}). \quad (4)$$

The real (ϵ_1) and imaginary (ϵ_2) parts of complex dielectric constant are given by using [32]

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (5)$$

$$\epsilon_2 = 2nk. \quad (6)$$

The conductivity is determined by using [33]:

$$\sigma = \frac{\alpha nc}{4\pi}. \quad (7)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 indicates to the absorbance variation with wavelength. The absorbance reduces with increase in wavelength. Figure also shows that the absorbance of PVA/PEG blend rises with raise in ZrO₂ ratios that is related to raise the charge carries [34, 35], as shown in

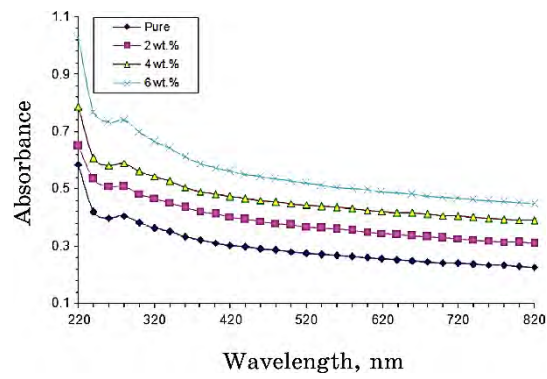


Fig. 1. Absorbance with photon wavelength.

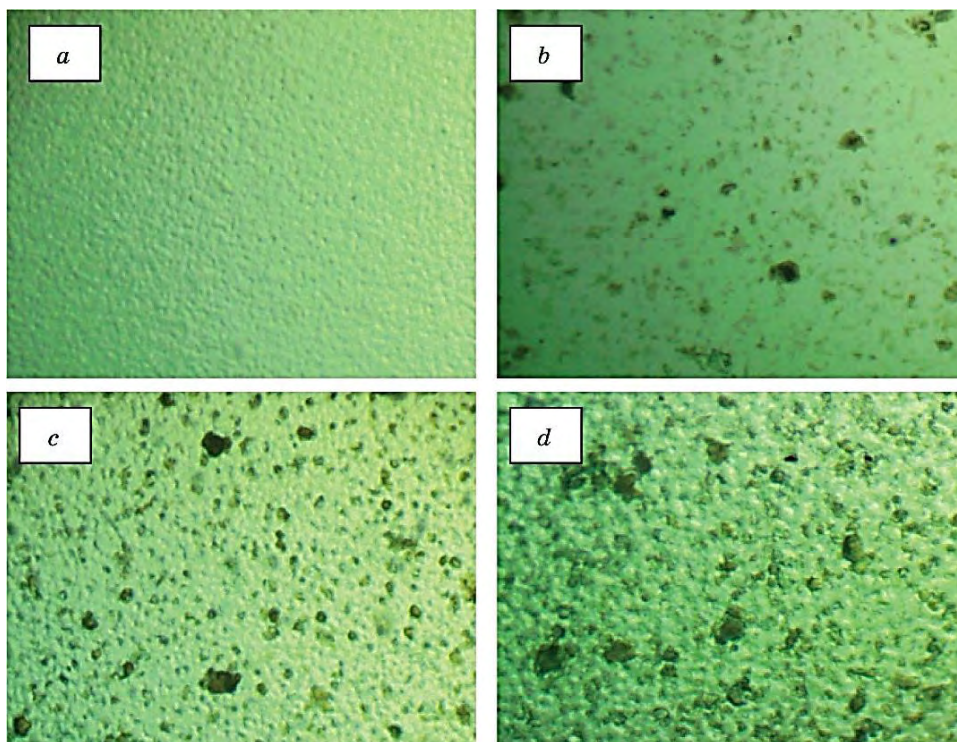


Fig. 2. Microscope images ($\times 10$): (a) for pure blend, (b) for 2 wt.% ZrO_2 , (c) for 4 wt.% ZrO_2 , (d) for 6 wt.% ZrO_2 .

Fig. 2. These are consistent with the results of Refs. [36–40].

The absorption coefficient of nanocomposites is shown in Fig. 3. It increases with an increase in ZrO_2 nanoparticles. The energy gap

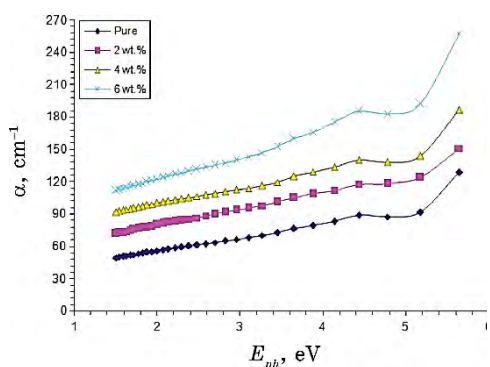


Fig. 3. Absorption coefficient for PVA/PEG/ZrO₂ nanocomposites.

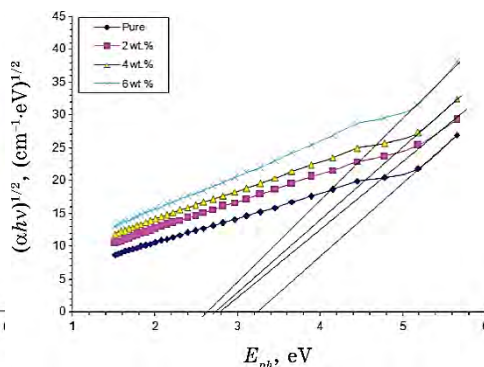


Fig. 4. Energy gap for allowed transition.

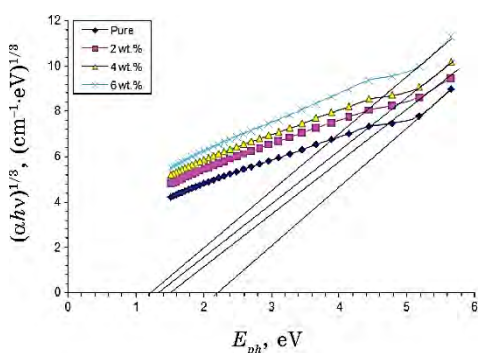


Fig. 5. Energy gap for forbidden transition.

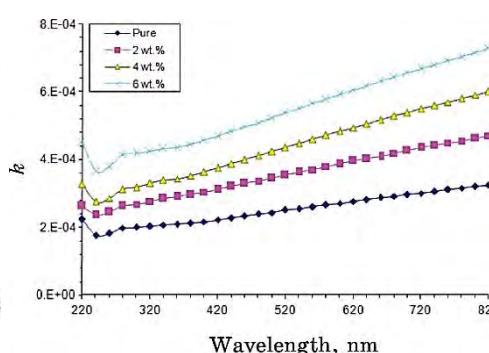


Fig. 6. Extinction coefficient for PVA/PEG/ZrO₂ nanocomposites.

may be calculated by the values of absorption coefficient; they show that the PVA/PEG/ZrO₂ nanocomposites have indirect band gap for allowed indirect (Fig. 4) and for forbidden indirect (Fig. 5) transitions. The energy-band gaps of polymers decrease with increase in ZrO₂ concentrations; this behaviour may be attributed to raise the localized level [41–46].

Figure 6 represents the extinction coefficient for PVA/PEG/ZrO₂ nanocomposites. There is increased extinction coefficient with increasing of the zirconium oxide concentrations that is due to increase of the absorbance [47, 48].

Figure 7 shows refractive index of PVA/PEG/ZrO₂ nanocomposites. Refractive index of blend rises with raise in ZrO₂ ratio because of raising the light scattering [49–51].

The real and imaginary parts of complex dielectric constant with wavelength are represented in Figs. 8 and 9. These parts increase

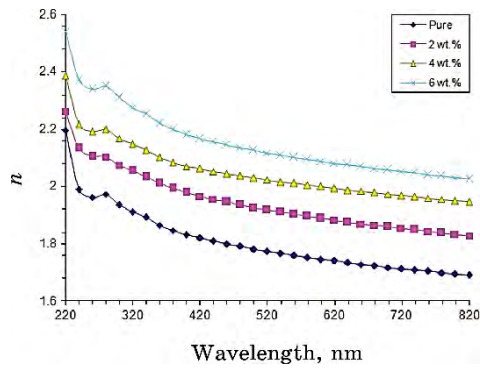


Fig. 7. Refractive index of PVA/PEG/ZrO₂ nanocomposites.

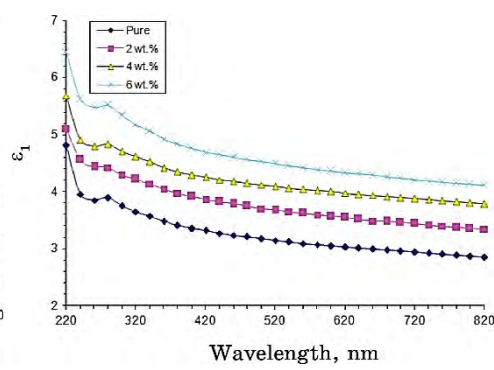


Fig. 8. Relationship between the real part and photon wavelength.

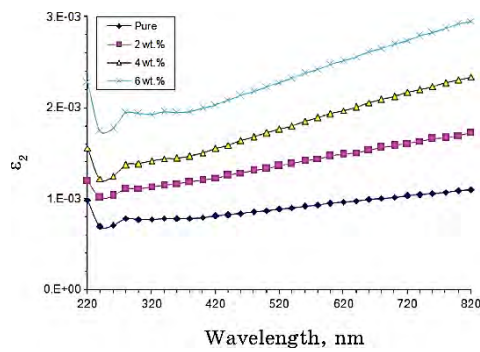


Fig. 9. Relationship between the imaginary part and photon wavelength.

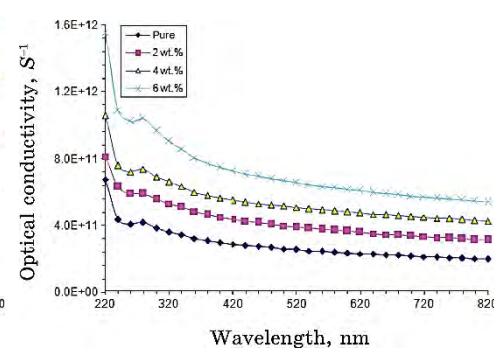


Fig. 10. Conductivity with wavelength of photon.

with the increase in ZrO₂ ratios that is due to the increase in refractive index and extinction coefficient [52, 53].

Figure 10 indicates to the conductivity variation with energy of photon. The conductivity of polymer blend increases as ZrO₂ concentration increases that is attributed to increase of refractive index and absorption coefficient [54].

4. CONCLUSION

Absorbance of PVA/PEG blend rises as ZrO₂ content increase.

The energy gap of PVA/PEG blend reduces with raise in ZrO₂ ratio.

The optical parameters are changed with raise in ZrO₂ nanoparticles ratio.

The structural and optical properties indicated that the PVA/PEG/ZrO₂ nanocomposites might be used for different electrical and electronic applications.

REFERENCES

1. Shweta Ranghar, Parul Sirohi, Pritam Verma, and Vishnu Agarwal, *Brazilian Archives of Biology and Technology*, **57**, No. 2: 209 (2014).
2. Sant Lal Jangra, K. Stalin, Neeraj Dilbaghi, Sandeep Kumar, Jai Tawale, Surinder P. Singh, and Renu Pasricha, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **12**: 7105 (2012).
3. Flávio James Tommasini, Leonardo da Cunha Ferreira, Lucas Galhardo Pimenta Tienne, Vinicius de Oliveira Aguiar, Marcelo Henrique Prado da Silva, Luiz Felipe da Mota Rocha, and Maria de Fátima Vieira Marques, *Materials Research*, **21**, No. 6: e20180086 (2018); <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0086>
4. Debashish Nayak and Ram Bilash Choudhary, *Optical Materials*, **91**: 470 (2019).
5. Haider Mohammed Shanshool, Muhammad Yahaya, Wan Mahmood Mat Yunus, and Ibtisam Yahya Abdullah, *J. Mater. Sci: Mater. Electron*, **27**, No. 9: 9804 (2016); <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5046-8>
6. Mohammed M. Gad, Ahmad M. Al-Thobity, Suliman Y. Shahin, Badar T. Alsaqer, and Aiman A. Ali, *International Journal of Nanomedicine*, **12**: 5409 (2017).
7. Majeed Ali Habbeb, Ahmed Hashim, and Abdul-Raheem K. AbidAli, *European Journal of Scientific Research*, **61**, No. 3: 367 (2011).
8. Hayder Abduljalil, Ahmed Hashim, and Alaa Jewad, *European Journal of Scientific Research*, **63**, No. 2: 231 (2011).
9. Z. Al-Ramadhan, Ahmed Hashim, and Alaa J. Kadham Algidsawi, *AIP Conference Proceedings*, **1400**, No. 1: (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3663109>
10. Ahmed Hashim and Aseel Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 12: 1019 (2017); <https://doi.org/10.1166/sl.2017.3910>
11. Ahmed Hashim and Qassim Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 11: 951 (2017); <https://doi.org/10.1166/sl.2017.3892>
12. A. Hadi, F. L. Rashid, H. Q. Hussein, and A. Hashim, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **518**, Iss. 3: 5 (2019); <https://doi.org/10.1088/1757-899X/518/3/032059>
13. A. Hashim and A. Hadi, *Ukrainian Journal of Physics*, **63**, No. 8: 754 (2018); <https://doi.org/10.15407/ujpe63.8.754>
14. Ahmed Hashim, Majeed Ali Habeeb, Aseel Hadi, Qayssar M. Jebur, and Waled Hadi, *Sensor Letters*, **15**, Iss. 12: 998 (2017); <https://doi.org/10.1166/sl.2017.3935>
15. Farhan L. Rashid, Shahid M. Talib, Aseel Hadi, and Ahmed Hashim, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **454**: 012113 (2018); [doi:10.1088/1757-899X/454/1/012113](https://doi.org/10.1088/1757-899X/454/1/012113)
16. Hind Ahmed, Ahmed Hashim, and Hayder M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **62**, No. 4: 1167 (2019); [doi:10.21608/EJCHEM.2019.6241.1522](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2019.6241.1522)

17. Ahmed Hashim and Zinah Sattar Hamad, *J. Nanostruct.*, **9**, No. 2: 340 (2019); doi:10.22052/JNS.2019.02.016
18. D. Hassan and A. Hashim Ah-yasari, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **8**, No. 1: 52 (2019); DOI: 10.11591/eei.v8i1.1019
19. Aseel Hadi, Ahmed Hashim, and Dalal Hassan, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **9**, No. 1: 83 (2020); doi:10.11591/eei.v9i1.1323
20. Abbas Sahi Shareef, Farhan Lafta Rashid, Aseel Hadi, and Ahmed Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1041 (2019); [Water-polyethylene-Glycol-sic-wc-And-ceo2-wcnanofluids-For-Saving-Solar-Energy-.pdf \(ijstr.org\)](#)
21. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1014 (2019); [Fabrication-Of-Novel-pvaniosic-Nanocomposites-Structural-Electronic-And-Optical-Properties-For-Humidity-Sensors.pdf \(ijstr.org\)](#)
22. Ahmed Hashim, Majeed Ali Habeeb, and Aseel Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 9: 758 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3876
23. Farhan Lafta Rashid, Ahmed Hashim, Majeed Ali Habeeb, Saba R. Salman, and Hind Ahmed, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **8**, No. 5: 137 (2013).
24. M. Y. Nadeem, *Turk J. Phys.*, **24**: 651 (2000).
25. Alaa J. Kadham, Dalal Hassan, Najlaa Mohammad, and Ahmed Hashim, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, No. 1: 28 (2018); doi:10.11591/eei.v7i1.839
26. Ahmed Hashim and Majeed Ali Habeeb, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **20**, No. 2: 107 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-018-0081-1>
27. Matthew David Femi, Adrian Ohwofosirai, Aboritoli Sunday, Ogah Sunday B. A. Ezekoye F. I. Ezema, and R. U. Osuji, *International Journal of Advances in Electrical and Electronics Engineering*, **2**, No. 2: 331 (2013).
28. Ahmed Hashim and Noor Hamid, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 6: 788 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1591
29. Shaymaa Hadi, Ahmed Hashim, and Alaa Jewad, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **5**, No. 9: 2192 (2011).
30. Bahaa H. Rabee, and Ahmed Hashim, *European Journal of Scientific Research*, **60**, No. 2: 247 (2011).
31. Ibrahim R. Agoool, Firas S. Mohammed, and Ahmed Hashim, *Advances in Environmental Biology*, **9**, No. 11: 1 (2015).
32. Sagadevan Suresh, *American Chemical Science Journal*, **3**, No. 3: 325 (2013); DOI: 10.9734/ACSJ/2013/3503
33. M. H. Hassouni, K. A. Mishjil, S. Chiad, and N. F. Habubi, *Physics and Astronomy*, **11**: 26 (2013).
34. D. Hassan and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, Iss. 3: 346 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1537>
35. A. Hashim and Q. Hadi, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **28**, Iss. 4: 1394 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10904-018-0837-4>
36. Falah Ali Jasim, Ahmed Hashim, Angham G. Hadi, Farhan Lafta, Saba R. Salman, and Hind Ahmed, *Research Journal of Applied Sciences*, **8**, Iss. 9: 439 (2013).

37. Falah Ali Jasim, Farhan Lafta, Ahmed Hashim, Majeed Ali, and Angham G. Hadi, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **8**, No. 5: 140 (2013).
38. Ahmed Hashim and Aseel Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 10: 858 (2017); <https://doi.org/10.1166/sl.2017.3900>
39. A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Khalaf, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 7: 589 (2017); <https://doi.org/10.1166/sl.2017.3856>
40. Naheda Humood Al-Garah, Farhan Lafta Rashid, Aseel Hadi, and Ahmed Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 336 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1538>
41. A. M. Abdelghany, E. M. Abdelrazek, and D. Rashad, *Journal of Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **130**: 302 (2014).
42. D. Hegazy, M. Eid, and M. Madani, *Arab Journal of Nuclear Science and Applications*, **47**, No. 1: 41 (2014).
43. Hind Ahmed, Hayder M. Abduljalil, Ahmed Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **20**: 218 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00111-z>
44. Hind Ahmed, Hayder M. Abduljalil, Ahmed Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **20**: 206 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00100-2>
45. A. Hashim, K. H. H. Al-Attiyah, and S. F. Obaid, *Ukr. J. Phys.*, **64**, No. 2: 157 (2019); <https://doi.org/10.15407/ujpe64.2.157>
46. Ahmed Hashim and Majeed Ali Habeeb, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 660 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1578](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1578)
47. A. Hashim and A. Jassim, *Journal of Bionanoscience*, **12**: 170 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1518](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1518)
48. Ahmed Hashim and Zinah Sattar Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 488 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1551](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1551)
49. G. Attia and M. F. H. Abd El-kader, *International Journal of Electrochemical Science*, **8**: 5672 (2013).
50. A. M. El Sayed and W. M. Morsi, *Journal of Materials Science*, **49**: 4378 (2014).
51. Khalid H. H. Al-Attiyah, Ahmed Hashim, and Sroor Fadhil Obaid, *International Journal of Plastics Technology*, **23**, No. 1: 39 (2019); <https://doi.org/10.1007/s12588-019-09228-5>
52. Ahmed Hashim and Ali Jassim, *Sensor Letters*, **15**, No. 12: 1003 (2017); <https://doi.org/10.1166/sl.2017.3915>
53. A. Hashim and Q. Hadi, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**: 11598 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9257-z>
54. Ahmed Hashim and Zinah Sattar Hamad, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 488 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1551>
55. D. Hassan and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, Iss. 3: 341 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1533>
56. M. Venkatarayappa, S. Kilarkaje, A. Prasad, and D. Hundekal, *Journal of Materials Science and Engineering A*, **1**: 964 (2011).
57. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**, Iss. 12: 10369 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9095-z>
58. Qayssar M. Jebur, Ahmed Hashim, and Majeed A. Habeeb, *Transactions on*

Electrical and Electronic Materials, **20**: 334 (2019);

<https://doi.org/10.1007/s42341-019-00121-x>

59. Ahmed Hashim, Yahya Al-Khafaji, and Aseel Hadi, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **20**: 530 (2019);

<https://doi.org/10.1007/s42341-019-00145-3>

PACS numbers: 61.05.cp, 68.37.Hk, 68.37.Og, 78.40.-q, 78.67.Hc, 81.07.Ta, 81.16.Be

Comparative Analysis of ZnO Quantum Dots Synthesized on PVA and PVP Capping Matrix

Abhigyan Ganguly¹, Siddhartha S. Nath², and Viranjay M. Srivastava¹

¹*Howard College,
University of Kwa-Zulu Natal,
4041 Durban, South Africa*

²*Cachar College,
788001 Silchar, India*

Polymer capping matrix plays an important role in the synthesis of quantum dots via chemical methods. In this article, polyvinyl alcohol (PVA) and polyvinyl pyrrolidone (PVP) polymers are used as capping matrix for the synthesis of quantum dots. Quantum dots of zinc oxide are directly synthesized from ZnO powder by thermal quenching methods on PVA and PVP capping matrix, and standard characterization techniques are utilized to characterize the samples. Thereafter, comparative analysis for the properties of ZnO quantum dots for PVA and PVP is presented.

Полімерна покривна матриця відіграє важливу роль у синтезі квантових точок хемічними методами. У даній статті полімери полівінілового спирту та полівінілпіролідону використовуються як покривна матриця для синтезу квантових точок. Квантові точки ZnO безпосередньо синтезуються з порошку оксиду Цинку методами термічного гартування на покривній матриці з полівінілового спирту та полівінілпіролідону, а стандартні методи характеристики використовуються для характеристики зразків. Після цього представлено порівняльний аналіз властивостей квантових точок ZnO на матриці з полівінілового спирту та полівінілпіролідону.

Key words: quantum dots, quenching, polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone, nanotechnology.

Ключові слова: квантові точки, гартування, полівінілалкоголь, полівінілпіролідон, нанотехнологія.

(Received 18 September, 2020; in revised form, 21 September, 2020)

1. INTRODUCTION

In recent times, quantum dots (QDs) find their use in a wide variety of applications in photonics, sensors, photovoltaics, and biomedical applications [1–3].

Various methods are available to synthesize quantum dots such as molecular beam epitaxy (MBE), electron beam lithography, RF sputtering, *etc.* [4, 5]. Most of these methods require sophisticated instruments [6]. On the other hand, the chemical synthesis method is considered a more economical and straightforward method of quantum dot synthesis [7, 17]. One of the vital requirements for the chemical synthesis of quantum dots is the proper capping matrix or capping solution [8]. The quantum dots are produced in the interstitial gaps of the capping matrix in a controlled manner. The capping matrix function is to restrict the size of QDs, but itself does not take part in the reaction [9]. Two of the most commonly used capping layer materials are polyvinyl alcohol (PVA) and polyvinyl pyrrolidone (PVP). Table 1 indicates the physical properties, and Fig. 1 shows the polymer structures of both the PVA and PVP capping materials, respectively [10].

Both PVA and PVP are noncorrosive and easily soluble in water at room temperature. In addition, the size of the particle can be modulated by regulating the reaction time, polymer concentration

TABLE 1. Physical properties of PVA and PVP.

Physical properties	PVA	PVP
Melting point, °C	200	180
Specific gravity	1.30	2.3
Thermal conductivity, W/(m·K)	2.0	1
Specific heat, J/(gm·K)	1.66	0.7
Resistivity, Ohm·cm	$(3.1-3.38) \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^7$
pH	Neutral or slightly acidic	3–8
Dielectric constant	2.0	7

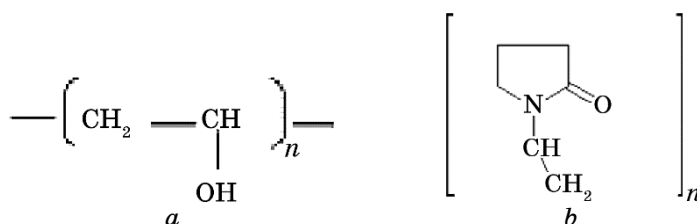


Fig. 1. Structures of polymers: (a) PVA and (b) PVP.

or temperature. This article aims to analyse the physical, crystallographic, and optical properties of common quantum dots synthesized on both polymer matrices.

For this purpose, ZnO quantum dots have been synthesized using the quenching method (Fig. 2) [11]. Quenching is a chemical method for synthesizing quantum dots directly from the bulk powder of the material. The bulk material in powdered form is sintered, for a long time, in a thermal furnace at an extreme temperature as high as 1000°C. After heating, the sample is immediately dropped into the polymer-capping matrix in an ice-cold condition. As a result of a sudden cooling of the material immediately after being treated at a very high temperature, it causes fragmentation in the material. Due to this fragmentation of bulk material, quantum dot nanoparticles of the material are produced. These particles having their size reduced to nanodimension enter into the interstitial gaps of the polymer matrix during the reaction and, as a result, produce stable and well-shaped quantum dots of the material.

Thus, one can easily conclude that the polymer-capping matrix plays a vital role in the quantum-dots' chemical synthesis process. The quenching-method main advantage is that the size of the quantum dot can be controlled by varying the sintering temperature, heating period, and temperature of the polymer matrix during quenching [12]. It is a straightforward method and, as the nanoparticles are obtained due to the fragmentation of pure bulk powder, hence, high-purity quantum dots can be obtained. This is not possible in the case of normal chemical route synthesis techniques. In addition, the quenching method, like the usual chemical method, has an additional advantage that it is suitable for large-scale production of samples.

The reason for choosing ZnO for the synthesis is that ZnO is

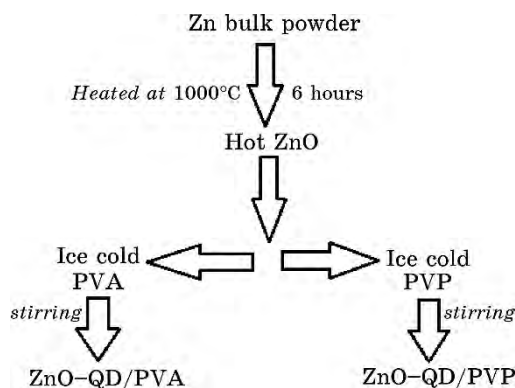


Fig. 2. Flow diagram of quenching process.

readily available in the powdered form [13].

This paper has been organized as follows. In Section 2, the synthesis of quantum dots used for this research work is described. Section 3 has the analysis and discussion of the model. Finally, Section 4 concludes the work and recommends the future aspects of the work.

2. EXPERIMENTAL

To prepare the PVA capping matrix solution, PVA (4% by weight) powder (99.9% pure, by E Merck) is taken and added into double distilled water with mild stirring and heating to form a viscous and transparent solution of PVA. Similarly, in another beaker, the PVP solution is prepared by adding PVP powder (99.9% pure, by E Merck) into double distilled water to form 4% aqueous solution by weight. The solutions are then kept in a freezer for six hours to make them ice cold.

Thereafter, to prepare the ZnO quantum dots by the chemical-synthesis quenching method, 2 gms of bulk ZnO powder are heated in a crucible inside the thermal furnace at 1000°C for about 6 hours. The white-hot powder ZnO is taken out, separated into two equal portions and immediately put into the ice-cold solution of PVA and PVP. The solution is then stirred continuously at about 170 rpm, for half about an hour, at normal room temperature. Both the solutions are then left undisturbed in a dark chamber for 6 hours for stabilization. After 6 hours, the solutions are cast into thin films on glass slides and dried by mild heating the glass slides at 40°C.

The synthesized samples have been tested by UV/Vis spectrophotometer (PerkinElmer Lambda 35 ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrophotometer), x-ray diffraction spectrometer study (Bruker AXS, x-ray source: CuK_α), scanning electron microscopy (SEM), and high-resolution transmission microscopy.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The UV-Visible absorption spectra for ZnO QDs in PVA and PVP polymer matrix are shown in Fig. 3. It is noted from the absorption plot that the absorption edge in the quantum dots are at 215 nm and 210 nm for ZnO:PVA and ZnO:PVP, respectively. The band edges in the UV-Vis absorption plot is determined by drawing tangent on the curve, which meets the x -axis at the corresponding value of absorption edge. From the absorption edge, the value of nanoband-gap, *i.e.*, E_{gn} is determined by the energy-wavelength relation

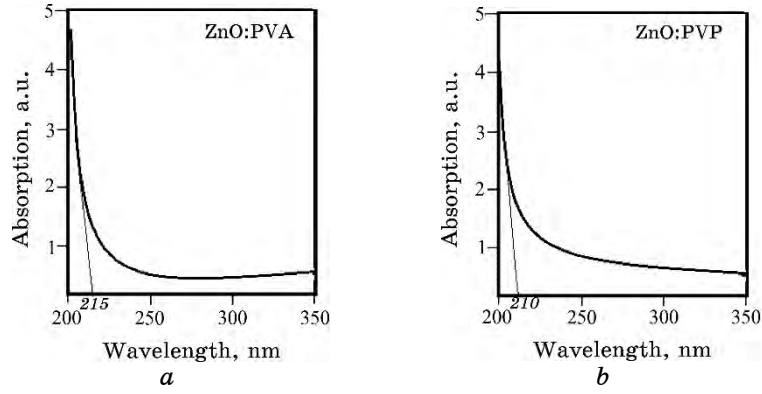


Fig. 3. Absorption spectroscopy of ZnO quantum dots in: (a) PVA capping layer, and (b) PVP capping layer.

($E = hc/\lambda$). Here, wavelength value is the corresponding absorption edge value of the sample as obtained from the UV–Vis absorption spectroscopy. For estimating particle size from absorption edge value in UV–Vis spectroscopy, we have utilized the theoretical hyperbolic band model (HBM), which is written as [16]:

$$R = \sqrt{\frac{2\pi^2 h^2 E_{gb}}{m^* (E_{gn}^2 - E_{gb}^2)}}, \quad (1)$$

where R is the quantum-dot radius, E_{gb} (of 3.20 eV) is the bulk band-gap of ZnO, E_{gn} is the quantum dot band-gap, h is Planck's constant, m^* (of $2.45 \cdot 10^{-31}$ kg) is the effective mass of electron for ZnO [15]. The data obtained from the absorption-spectroscopy study for ZnO quantum dots are shown in Table 2.

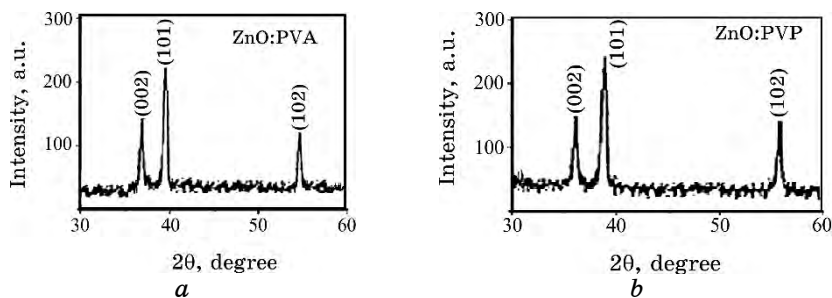
Figure 4 shows the XRD pattern for ZnO quantum dots in PVA and PVP. From x-ray diffraction of the synthesized samples, average diameter of particle is obtained by using the Debye–Scherrer formula [17, 18]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{W \cos\theta}. \quad (2)$$

Here, D is the diameter or the size of the quantum dots to be estimated, λ is the wave-length of x-ray, which has a constant value of 0.1541 nm, θ (theta) is the glancing angle as seen in XRD in the x -axis, and W is known as the full width at half maxima, which is abbreviated as FWHM [19, 20]. Considering all the peaks in the XRD patterns in Fig. 4, a , b and calculating their glancing angle from the x -axis (2θ in degree), the average size of quantum dots is

TABLE 2. Data from UV–Vis absorption spectroscopy.

Sample	Absorption edge in quantum dot	Energy gap in quantum dot	Enhancement in band-gap in QD	Quantum dot size, D
(a) ZnO:PVA	215 nm	5.77 eV	2.63 eV	11 nm
(b) ZnO:PVP	210 nm	5.86 eV	2.69	10.2 nm

**Fig. 4.** XRD of ZnO quantum dots in: (a) PVA capping layer, and (b) PVP capping layer.

calculated. In both cases (ZnO:PVA and ZnO:PVP), the average crystallite size is of around 11 nm. Along with an estimation of size of the prepared quantum dots, the XRD pattern also gives an idea about the crystallographic structure of the sample. Further, analysing the XRD pattern by comparing it with the standard International Center Diffraction Data (ICCD) database, it has been found that ZnO quantum dots are having a wurtzite-type crystalline structure. The data for XRD study is shown in details in Table 3.

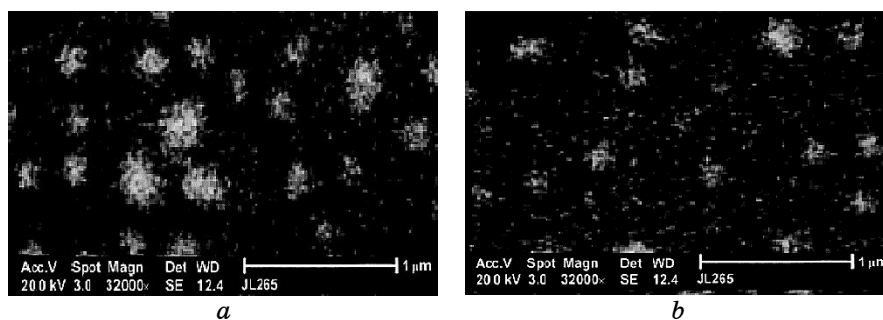
The scanning electron microscopy (SEM) images for the prepared ZnO quantum dots are shown in Fig. 5. The SEM provides an idea about the overall distribution and uniformity of the quantum dots formed in the polymer-matrix gaps [21, 22]. From the SEM in Fig. 5, it has been observed that, in case of ZnO:PVA (Fig. 4, a), the PVA polymer matrix has provided uniform gaps among the formed quantum dots. The quantum dots on PVA are very closely arranged to each other and uniformly distributed in an array on the capping layer.

Therefore, it can be stated that the quantum dots formed on PVA capping layer are of uniform size and orderly arranged close to one another.

From an analytical point of view, it can be stated that, as the quantum dots synthesized on PVA capping matrix are very closely distributed, hence, it is challenging to study the property of individual quantum dots in this case. Whereas in the PVP case, the

TABLE 3. Data from x-ray diffraction study.

Sample	XRD peaks (2θ)	Quantum dot size (diameter)
(a) ZnO:PVA	(002), (101), (102)	10.1 nm
(b) ZnO:PVP	(002), (101), (102)	9.4 nm

**Fig. 5.** SEM images of ZnO quantum dots in: (a) PVA capping layer, and (b) PVP capping layer.

gapes in the PVP capping layer are well arranged and round. As a result, quantum dots synthesized on polymeric PVP are round in shape and adequately distributed on the matrix. In addition, for individual study of quantum dots, PVP is a better option as a capping polymer. In addition, the time taken in the synthesis of same quantum dots using PVA takes longer duration than that of PVP. Moreover, after weekly analysis of the samples under SEM, it is observed that the ZnO quantum dots on PVP are more stable compared to that of ZnO quantum dots on PVA capping layer.

The high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images of the synthesized ZnO quantum dots in samples on PVA and PVP are shown in Fig. 6, *a*, *b*, respectively. The size of all quantum dots is of around 10–11 nm in both the cases. This is in close agreement with the size of ZnO quantum dots estimated from the absorption spectra from the XRD pattern. The HRTEM images also confirm the successful formation of quantum dots by quenching method.

4. CONCLUSIONS

The ZnO quantum dots have been successfully synthesized on PVA and PVP using the quenching method. The absorption characteristics of the prepared samples are studied using UV–Vis spectropho-

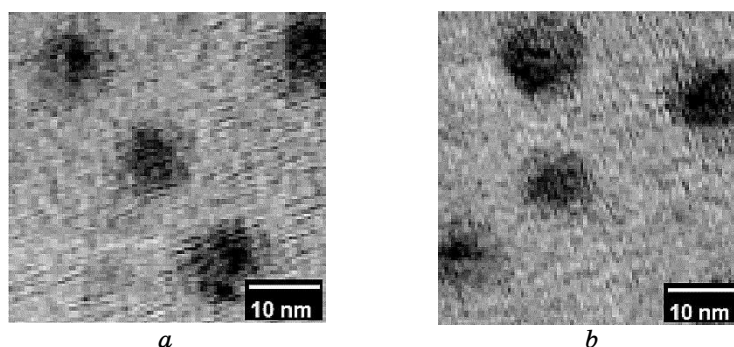


Fig. 6. HRTEM images of ZnO quantum dots in: (a) PVA capping layer, and (b) PVP capping layer.

tometry, and the crystalline structure is studied by x-ray diffraction spectrometry. The overall distribution and uniformity of the ZnO quantum dots embedded in polymer capping layers of PVA and PVP are analysed by scanning electron microscopy.

The size and the successful formation of ZnO quantum dots are confirmed by high-resolution transmission microscopy. It has been observed that both PVA and PVP can be used for the preparation of quantum dots. However, the preparation of quantum dots on the PVA matrix takes longer time than that of PVP. The quantum dots embedded in polymeric capping layers of PVA and PVP matrix are uniformly arranged in the orderly manner of array. Quantum dots are observed to be very closely distributed in the PVA matrix, making it challenging to study the properties of individual quantum dots on the PVA capping layer compared to that of PVP. In addition, PVP polymer matrix is more stable than that of PVA.

These conclusions come in handy while using PVA or PVP polymers in the nanoparticles' synthesis [17, 23]. Although, in this case, the quantum dots prepared are of ZnO, and the synthesis technique utilized is quenching, the results can help material researchers in case they go for other chemical-synthesis methods. Polymer capping layers like PVA and PVP are common in most chemical synthesis methods [24]. Thus, depending on their requirement, one can choose the ideal capping solution between PVA and PVP.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank Central Instrument Lab (CIL), Assam University, Assam, India, for providing the instrumental set up for the experiment.

REFERENCES

1. J. G. Lu, Z. Z. Ye, Y. Z. Zhang, Q. L. Liang, Sz. Fulita, and Z. L. Wang, *Applied Physics Letters*, **89**: 023122 (2006).
2. P. A. Rodnyi and I. V. Khodyuk, *Optics and Spectroscopy*, **111**, No. 5: 776 (2011).
3. D. Cui, J. Xu, S.-Y. Xu, Ge. Paradee, B. A. Lewis, and M. D. Gerhold, *IEEE Transactions on Nanotechnology*, **5**, Iss. 4: 362 (2006); DOI: [10.1109/TNANO.2006.877432](https://doi.org/10.1109/TNANO.2006.877432)
4. Z. Fan, P. Chang, and J. G. Lu, *Applied Physics Letters*, **85**, No. 25: 6128 (2004).
5. H. J. Lee, D. Y. Kim, J. S. Yoo, J. Bang, S. Kim, and S. M. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **28**: 953 (2007).
6. L. S. Devi, K. N. Devi, B. I. Sharma, and H. N. Sarma, *Indian J. Phys.*, **88**, No. 5: 477 (2014).
7. O. F. Suyer, S. F. Wuister, J. J. Kelly, and A. Meijerink, *Nano Letters*, **1**, No. 8: 429 (2001).
8. A. Ganguly and S. S. Nath, *Material Science and Engineering: B*, **225**: 114532 (2020).
9. S. S. Nath, D. Chakdar, G. Gope, and D. K. Avasthi, *Journal of Applied Physics*, **105**, No. 8: 094305 (2009).
10. A. Zaban, O. L. Micic, B. A. Gregg, and A. J. Nozik, *Langmuir*, **14**: 3153 (1998).
11. B. Debnath, G. Halder, and S. Bhattacharya, *Science of Advanced Materials*, **6**, No. 6: 1160 (2014).
12. A. Ganguly, S. S. Nath, and M. Choudhury, *IEEE Journal of Photovoltaics*, **8**, No. 6: 1656 (2018); DOI: [10.1109/JPHOTOV.2018.2861748](https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2018.2861748)
13. A. Ganguly, S. S. Nath, and M. Choudhury, *J. Nanoelectron. Optoelectron.*, **13**, No. 6: 906 (2018); DOI: <https://doi.org/10.1166/jno.2018.2318>
14. A. K. Alim et al., *Phys. Rev. B*, **73**, Iss. 16: 165317 (2006).
15. P. K. Santra and P. V. Kamat *J. Am. Chem. Soc.*, **134**: 2508 (2012).
16. A. Ganguly et al., *Technology Lett. Oct.*, **30**, Iss. 19: 1735 (2018).
17. A. Ganguly and V. M. Srivastava, *2nd International Conference on VLSI Device, Circuit and System (VLSI DCS) (18–19 July 2020, India)*, p. 5.
18. A. Ganguly et al., *Chalcogenide Letters*, **17**, No. 9: (2020).
19. P. S. Ramkumar et al., *phys. stat. sol. (a)*, **202**, No. 3: 425 (2005).
20. Z. Huang et al., *Materials Letters*, **95**: 139 (2013).
21. A. Dandia et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **394**, No. 11: 244 (2014).
22. M. Raja et al., *Superlattices and Microstructures*, **80**: 53 (2015).
23. K. Poornima et al., *Superlattices and Microstructures*, **83**: 147 (2015).
24. T. Zhao, E. D. Goodwin, J. Guo, H. Wang, B. T. Diroll, C. B. Murray, and C. R. Kagan, *ACS Nano*, **10**, No. 10: 9267 (2016); <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03175>

PACS numbers: 07.60.Pb, 42.79.Ek, 47.61.Ne, 78.20.Ci, 78.67.Bf, 81.07.Pr, 82.35.Np

Structural and Optical Properties of PVP/PAA/MnO₂ Nanofluid for Solar Collectors' Systems

Maithem Hussein Rasheed¹, Ahmed Hashim², and Farhan Lafta Rashid³

¹University of Babylon, College of Engineering - Al-Musayab,
Babylon, Iraq

²University of Babylon, College of Education for Pure Sciences,
Department of Physics,
Babylon, Iraq

³University of Kerbala, College of Engineering,
Department of Petroleum Engineering,
Babylon, Iraq

In this paper, preparation of PVP/PAA/MnO₂ nanofluid and studying its structural and optical properties for solar collectors' systems are investigated. Optical characteristics of PVP/PAA/MnO₂ nanofluid are measured at wavelength of 220–820 nm. Results indicate that the absorption of H₂O/PVP/PAA fluid enhances, while the transmission reduces as the MnO₂ ratio increases. The optical microscope images show homogeneous distribution of MnO₂ nanoparticles in H₂O/PVP/PAA medium. The thermal-energy storage application of H₂O/PVP/PAA/MnO₂ nanofluid is tested. The results of application indicate that the time of heating decreases with the increase in MnO₂ nanoparticles' concentration.

У даній роботі досліджено підготовку нанофлюїду ПВП/ПАК/MnO₂ та вивчення його структурних і оптичних властивостей для систем сонячних колекторів. Оптичні характеристики нанофлюїду ПВП/ПАК/MnO₂ вимірюються на довжині хвилі 220–820 нм. Результати показують, що поглинання рідини H₂O/ПВП/ПАК підвищується, в той час як пропускання зменшується в міру збільшення співвідношення MnO₂. Зображення оптичного мікроскопа показують однорідний розподіл наночастинок MnO₂ в середовищі H₂O/ПВП/ПАК. Тестується застосування нанофлюїду ПВП/ПАК/MnO₂ щодо акумулювання теплової енергії. Результати застосування свідчать про те, що час нагрівання зменшується зі збільшенням концентрації наночастинок MnO₂.

Key words: nanofluid, PAA, PVP, nanoparticles, optical properties, solar energy, energy storage.

Ключові слова: нанофлюїд, поліакрилова кислота, полівінілпіролідон, наночастинки, оптичні властивості, сонячна енергія, акумулювання енергії.

(Received 28 June, 2020)

1. INTRODUCTION

Energy is a significant entity for the improvement of economics of any country. Today, solar energy systems function is a significant part in the energy creation from the renewable sources by means of converting the solar radiation into electricity or useful heat [1]. Solar energy is a better renewable source related to its natural distribution, availability and absence of requirement for transportation [2]. It has huge advantages more than other kinds of renewable energy. Solar energy may be divided to two main kinds: solar photovoltaic one, which is converted from the light of Sun to electricity directly, and solar thermal collectors, which concentrate the light of Sun to produce heat and, hence, use the heat to run the heat engines [3]. The storage of thermal energy may be given as the provisional storage of thermal energy at low or high temperatures. Storage of energy may decrease the rate or time mismatch between supply of energy and demand of energy, and it plays a significant function in conservation of energy [4]. Polymers are generally used relating to their cost, high manufacturability, lightweight and chemical resistance [5]. Polyacrylic acid (PAA) is a water-soluble thermoplastic polymer with high water sorption; it has carefully been used in the numerous clinical fields [6, 7]. The MnO_2 is a significant efficient metal oxide, which is scientifically attractive for fields in

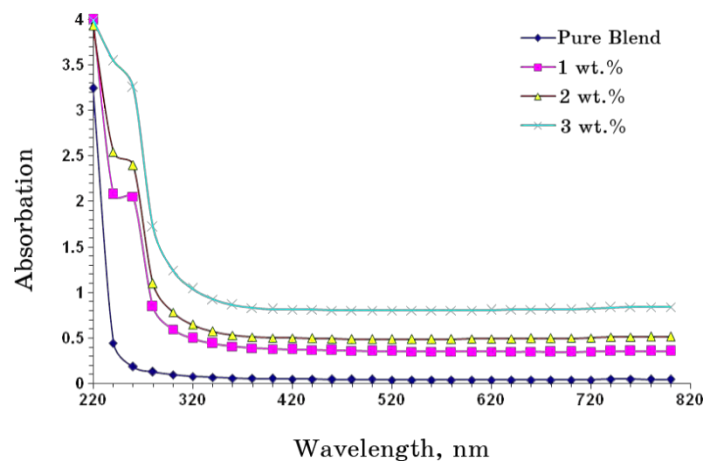


Fig. 1. Variation of absorbance of $\text{H}_2\text{O}/\text{PVP}/\text{PAA}/\text{MnO}_2$ nanofluid with photon wavelength.

various applications like catalysts, ion-sieves, artificial oxidase, molecular sieves, absorbent of toxic metals, component of the dry cell, electrochemical batteries' electrodes, inorganic pigment in ceramics, and supercapacitors' electrodes [8]. This paper deals with preparation and characterization of PVP/PAA/MnO₂ nanofluid for storage of thermal energy.

2. MATERIALS AND METHODS

The nanofluid of H₂O/PVP/PAA/MnO₂ by dissolving of PVP/PAA in H₂O with concentration of 40 g/L with weight percentage 67 wt.% PVP/33 wt.% PAA. The MnO₂ nanoparticles were added to the H₂O/PVP/PAA with concentrations of 1%, 2% and 3%. The optical properties of H₂O/PVP/PAA/MnO₂ nanofluid are measured using the spectrophotometer (UV/1800/Shimadzu) at wavelength of 220–820 nm. The microscope images of samples are obtained by optical microscope. The storage of thermal energy includes the melting characteristics of H₂O/PVP/PAA/MnO₂ nanofluid during heating processes. The H₂O/PVP/PAA/MnO₂ nanofluid is tested as the heat transfer, at which the temperature is varied (from 30°C to 90°C) with measuring the temperature by digital device of H₂O/PAA/MnO₂ nanofluid with stirrer.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1 and 2 show the variation of absorbance and transmittance of H₂O/PVP/PAA/MnO₂ nanofluid with photon wavelength, respec-

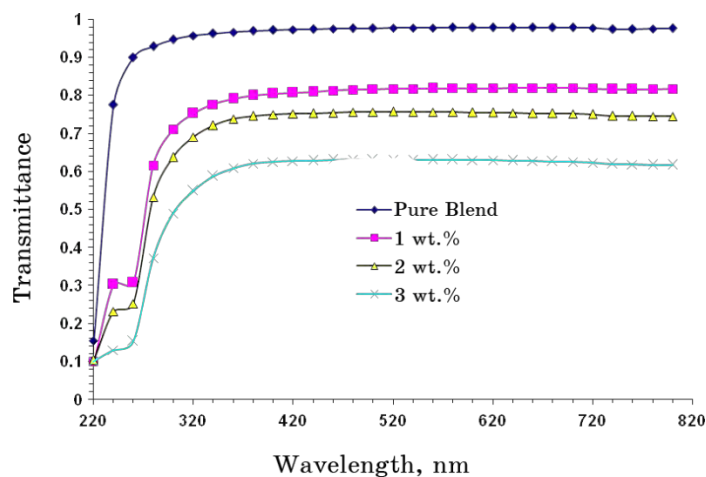


Fig. 2. Variation of transmittance of H₂O/PVP/PAA/MnO₂ nanofluid with photon wavelength.

tively. From these figures, the $\text{H}_2\text{O}/\text{PVP}/\text{PAA}/\text{MnO}_2$ nanofluid demonstrates high absorption in UV range.

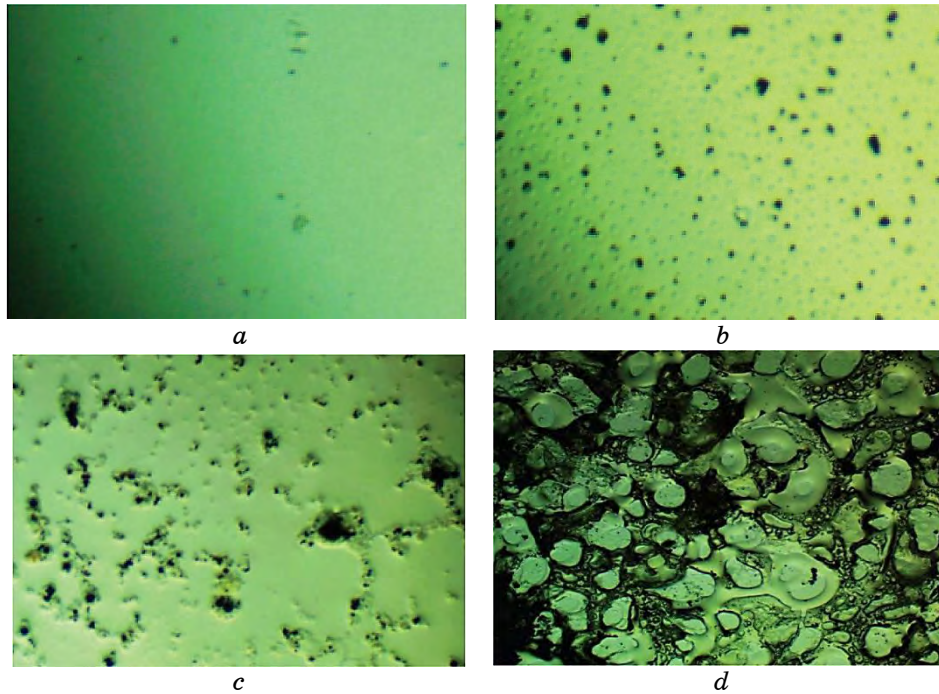


Fig. 3. Microscopy images of nanofluid: *a*—blend; *b*—1% MnO_2 ; *c*—2% MnO_2 ; *d*—3% MnO_2 .

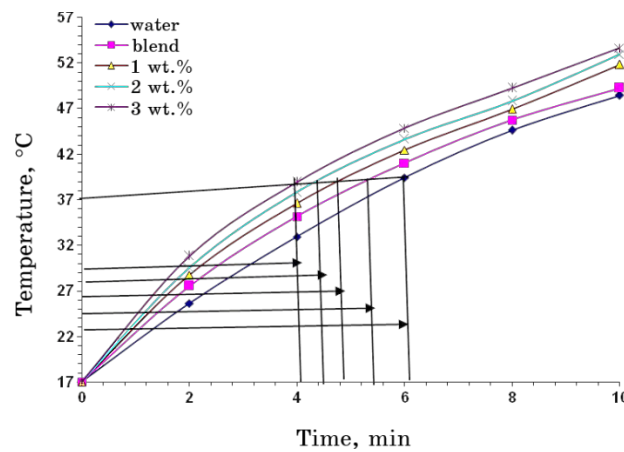


Fig. 4. Heating curve for $\text{H}_2\text{O}/\text{PVP}/\text{PAA}/\text{MnO}_2$ nanofluid.

The absorbance of H₂O/PVP/PAA fluid increases, while the transmittance decreases with the increase of the MnO₂ ratio that is related to the raise of the charge carriers' numbers [9–13]. As shown in Fig. 3, there is the distribution of MnO₂ nanoparticles, which absorb the photons of incident light.

Figure 4 represents the heating curve for H₂O/PVP/PAA/MnO₂ nanofluid. The time of heating reduces with the raise in MnO₂ nanoparticles' ratio that is related to high thermal conductivity of the MnO₂ nanoparticles in comparison with the thermal conductivity of H₂O/PVP/PAA fluid [14–24].

4. CONCLUSIONS

The absorbance of H₂O/PVP/PAA fluid rises, while the transmission reduces with the raise of the MnO₂ concentration.

The H₂O/PVP/PAA/MnO₂ nanofluid has high absorbance in the UV region that makes it possible be used for solar collectors.

The heating time decreases with the increase in MnO₂ nanoparticles' concentrations.

REFERENCES

1. Navid Bozorgan and Maryam Shafahi, *Micro and Nano Systems Letters*, **3**: 5 (2015); <https://doi.org/10.1186/s40486-015-0014-2>
2. Mohammed Hamdan and Maysa Sarsour, *Journal of Ecological Engineering*, **19**, Iss. 2: 1 (2018); doi.org/10.12911/22998993/81163
3. Hamed Olia, Mohammadamin Torabi, Mehdi Bahiraei, Mohammad Hossein Ahmadi, Marjan Goodarzi, and Mohammad Reza Safaei, *Appl. Sci.*, **9**: 463 (2019); [doi:10.3390/app9030463](https://doi.org/10.3390/app9030463)
4. A. A. Adeyanju, *Journal of Scientific Issues, Research and Essays*, **3**, No. 5: 726 (2015).
5. Yeongcheol Park, Suyeong Lee, Sung Soo Ha, Bernard Alunda, Do Young Noh, Yong Joong Lee, Sangwon Kim, and Jae Hun Seol, *Polymers*, **11**, No. 5: 858 (2019); [doi:10.3390/polym11050858](https://doi.org/10.3390/polym11050858)
6. P. T. Beyli, M. Doğan, Z. Gündüz, M. Alkan, and Y. Turhan, *Advances in Materials Science*, **18**, No.1 (55): 28; [doi:10.1515/adms-2017-0025](https://doi.org/10.1515/adms-2017-0025)
7. H. Kaczmarek, M. Metzler, and K. Węgrzynowska-Drzymalska, *Polym. Bull.*, **73**: 2927 (2016); <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1617-3>
8. M. Christian, *Nanomaterials (Basel)*, **7**, No. 11: 396 (2017); [doi:10.3390/nano7110396](https://doi.org/10.3390/nano7110396)
9. Alaa J. Kadham, Dalal Hassan, Najlaa Mohammad, and Ahmed Hashim, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, No. 1: 28 (2018); [doi:10.11591/eei.v7i1.839](https://doi.org/10.11591/eei.v7i1.839)
10. Ahmed Hashim and Aseel Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 12: 1019 (2017); <https://doi.org/10.1166/sl.2017.3910>
11. Ahmed Hashim and Ali Jassim, *Sensor Letters*, **15**, No. 12: 1003 (2017);

- <https://doi.org/10.1166/sl.2017.3915>
12. B. H. Rabee and A. Hashim, *European Journal of Scientific Research*, **60**, No. 2: 247 (2011).
 13. A. Hashim and A. Jassim, *Journal of Bionanoscience*, **12**: 170 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1518](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1518)
 14. Naheda Humood Al-Garah, Farhan Lafta Rashid, Aseel Hadi, and Ahmed Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 336 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1538>
 15. Farhan L. Rashid, Shahid M. Talib, Aseel Hadi, and Ahmed Hashim, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **454**: 012113 (2018); [doi:10.1088/1757-899X/454/1/012113](https://doi.org/10.1088/1757-899X/454/1/012113)
 16. A. Hadi, F. L. Rashid, H. Q. Hussein, and A. Hashim, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **518**, Iss. 3: 032059 (2019); [doi:10.1088/1757-899X/518/3/032059](https://doi.org/10.1088/1757-899X/518/3/032059)
 17. Abbas Sahi Shareef, Farhan Lafta Rashid, and Hasan Fathi Alwan, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **671**, Iss. 1: 012150 (2020); [doi:10.1088/1757-899X/671/1/012150](https://doi.org/10.1088/1757-899X/671/1/012150)
 18. Abbas Sahi Shareef, Farhan Lafta Rashid, Aseel Hadi, and Ahmed Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1041 (2019); [Water-polyethylene-Glycol-sic-wc-And-ceo2-wcnanofluids-For-Saving-Solar-Energy-.pdf \(ijstr.org\)](https://www.ijstr.org/papers/Water-polyethylene-Glycol-sic-wc-And-ceo2-wcnanofluids-For-Saving-Solar-Energy-.pdf)
 19. Farhan Lafta Rashid, Abbas Sahi Shareef, and Hasan Fathi Alwan, *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, **61**, Iss. 1: 63 (2019).
 20. Abbas Sahi Shareef, Farhan Lafta Rashid, and Hasan Fathi Alwan, *International Journal of Mechanical Engineering and Technology*, **9**, Iss. 13: 1465 (2018).
 21. Farhan Lafta Rashid, Aseel Hadi, Naheda Humood Al-Garah, and Ahmed Hashim, *International Journal of Pharmaceutical and Phytopharmacological Research*, **8**, Iss. 1: 46 (2018).
 22. Farhan Lafta Rashid, Khudhair Abass Dawood, and Ahmed Hashim, *International Journal of Research in Engineering & Technology*, **2**, Iss. 1: 87 (2014).
 23. H. N. Obaid, M. A. Habeeb, F. L. Rashid, and A. Hashim, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **8**, Iss. 5: 143 (2014).
 24. Adil Mohammed Hashim, Farhan Lafta Rashid, and Ibrahim Kaittan Fayyadh, *Journal of Applied Chemistry*, **5**, Iss. 3: 48 (2013).

PACS numbers: 07.07.Df, 07.60.Pb, 78.20.Ci, 78.30.Jw, 78.40.Me, 78.67.Sc, 82.35.Np

Synthesis of PVA/PVP/SnO₂ Nanocomposites: Structural, Optical, and Dielectric Characteristics for Pressure Sensors

Ahmed Hashim¹, Alaa J. Kadham Algidsawi², Hind Ahmed¹,
Aseel Hadi³, and Majeed Ali Habeeb¹

¹*Department of Physics, College of Education of Pure Sciences,
University of Babylon,
Babylon, Iraq*

²*Department of Soil and Water, College of Agriculture,
AL-Qasim Green University,
Babylon, Iraq*

³*University of Babylon, College of Materials Engineering,
Department of Ceramic and Building Materials,
Babylon, Iraq*

Nanocomposites' films are prepared from PVA/PVP blend with various ratios of SnO₂ by using the casting method. The structural, optical, and dielectric characteristics of nanocomposites are studied for pressure sensors' applications. The results indicate to the optical characteristics of PVA/PVP/SnO₂ nanocomposites improved with the rise in SnO₂-nanoparticles' ratios. The dielectric characteristics show that the dielectric parameters of PVA/PVP blend enhance with rise in SnO₂-nanoparticles' ratios. The pressure-sensor results for nanocomposites show that the capacitance increases with an increase in pressure.

Плівки нанокompозитів готуються з суміші ПВА/ПВП з різними співвідношеннями SnO₂ за допомогою методи лиття. Структурні, оптичні та діелектричні характеристики нанокompозитів вивчаються задля застосування давачів тиску. Результати вказують на те, що оптичні характеристики нанокompозитів ПВА/ПВП/SnO₂ поліпшилися зі зростанням співвідношення наночастинок SnO₂. Діелектричні характеристики показують, що діелектричні параметри суміші ПВА/ПВП поліпшуються зі зростанням співвідношення наночастинок SnO₂. Результати давача тиску для нанокompозитів показують, що ємність збільшується зі збільшенням тиску.

Key words: pressure sensors, tin oxide, energy gap, conductivity, dielectric properties.

Ключові слова: сенсори тиску, оксид Стануму, енергетична щільність, провідність, діелектричні властивості.

(Received 30 May, 2020; in revised form, 19 June, 2020)

1. INTRODUCTION

In recent years, the electrical and optical characteristics' studies of polymers include attracted greatly attention in their approaches' view in devices (optical, electronic ones). The electrical characteristics are aimed to know the charge transport prevalent nature in these substances, while the optical characteristics are aimed to anti-reflection, achieving better reflection and polarization characters. Optical and electrical characteristics of the polymers may be suitably customized by the dopant addition, depending on their reactivity with the polymer matrix. Moreover, the polymer materials advantages such as good mould ability, high strength and flexibility might be combined with the great characteristics of inorganic substances like heat stability, heat strength, high strength, and chemical resistance during producing composite substances. The large-range fields of nanofillers like filters, tissue engineering, catalysis, scaffold, sensors and wound dressing might be extended with improving their electrical, mechanical, magnetic, optical, and thermal characteristics by incorporating organic and inorganic constituents in their structures [1].

The creation of polymer composites by means of polymer matrix, which can offer high tensile strength and non-toxicity, will be appropriate for food packaging and biomedical applications. Polyvinyl alcohol (PVA) offers the property of biocompatibility, non-toxicity, water solubility, superior tensile strength and is gradually replacing other non-biocompatible plastics like polyethylene, polypropylene, HDPE, *etc.* in many fields [2].

Polyvinyl alcohol is semi-crystalline, with low electrical conductivity. PVA has certain physical characteristics resultant from crystal/amorphous interfacial effects. Its electrical characteristics may be modified to an exact requirement by the suitable doping substance addition [3]. Poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) attracts particular attention between the polymers that is related to its excellent stability of environmental, appropriate electrical conductivity and easy processability. The reactive pyrrolidone group of PVP easily forms complexes with many inorganic salts, synthetic or natural functional polymers, biomolecules and biomacromolecules [4].

Improved characteristics of semiconducting metal oxides create them to find approaches in several applications. Between the semiconducting metal oxides, tin oxide (SnO_2) has been generally inves-

tigated due to its large band gap of 3.6 eV and its potential fields in different approaches like liquid-crystal displays, gas sensors, photovoltaic cells, and solar cells [5]. SnO₂-nanostructures' multifunctionality arises relating to their large band gap, high surface to volume ratio, high exciton binding energy of 130 meV at room temperature (300 K), variation of remarkable resistivity in gaseous environment, chemical, mechanical and thermal stabilities, *etc.* Optoelectronic characteristics of SnO₂ depend on the impurities' presence and its stoichiometry with respects to oxygen [6].

2. MATERIALS AND METHODS

PVA-PVP-SnO₂ nanocomposites were prepared by casting technique. The solution of polymers was prepared by dissolving of 0.5 gm of PVP + PVA in distilled water (20 ml) with ratio 77 wt.% PVA:23 wt.% PVP. The SnO₂ nanoparticles were added to blend solution with ratios 1.5, 3 and 4.5 wt.%. The optical characteristics were tested in wavelength range 220–820 nm by using spectrophotometer (UV/1800/Shimadzu). The dielectric characteristics were measured in frequency range 100 Hz–5 MHz by LCR meter type (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER). The pressure-sensor application was tested by measuring the parallel capacitance (C_p) between two electrodes on the top and bottom of film with different pressures' range 80–200 bar. Absorption coefficient, α , is given by [7, 8]:

$$\alpha = 2.303A/t; \quad (1)$$

A is absorbance, and t is sample thickness. The energy gap is determined by the equation [9, 10]

$$Ah\nu = B(h\nu - E_g)^r, \quad (2)$$

where B is constant, $h\nu$ is photon energy, E_g is energy gap, $r = 3$ for forbidden indirect transition, and $r = 2$ is allowed indirect transition. Refractive index, n , is given by the equation [11]

$$n = (1 + \sqrt{R}) / (1 - \sqrt{R}); \quad (3)$$

here, R is reflectance. The extinction coefficient, k , is defined by

$$k = \alpha\lambda / (4\pi), \quad (4)$$

where λ is wavelength [12]. The parts of dielectric constant, real, ϵ_1 , and imaginary, ϵ_2 , ones are calculated by [13]:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (5)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk. \quad (6)$$

The optical conductivity, σ_{op} , may be calculated by the equation [14, 15]

$$\sigma_{op} = \alpha nc / (4\pi). \quad (7)$$

The dielectric constant, ε' , is given by [16]:

$$\varepsilon' = C_p / C_o \quad (8)$$

where C_p is capacitance and C_o is capacitance of vacuum. The dielectric loss, ε'' , can be calculated by using [17]:

$$\varepsilon'' = \varepsilon' D, \quad (9)$$

where D is dispersion factor. The A.C. conductivity can be determined by using [18]:

$$\sigma_{ac} = \omega \varepsilon'' \varepsilon_o, \quad (10)$$

where ω is angular frequency.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 explains the FTIR test of nanocomposites. The FTIR tests of PVA/PVP/SnO₂ nanocomposites show the nanocomposites' interactions. From Figure 1, it is seen bands at around 3256 cm⁻¹, which are related to OH groups. The peaks at around 1652 cm⁻¹ are due to C=O groups. The bands at around 1290 cm⁻¹ are due to the other bonds (C-O-C) [19, 20].

Figure 2 represents the absorbance variation of blend with wavelength. The absorbance of blend rises with rising of the SnO₂-nanoparticles' ratios that is due to the rise in number of charge carries in nanocomposites [21–26], as exposed in Fig. 3, which shows the SnO₂-nanoparticles' distribution in PVA/PVP blend. The absorption-coefficient variation with energy of photon is shown in Fig. 4. Absorption coefficient of PVA/PVP blend rise with rising of the SnO₂ nanoparticles' ratios that is related to rise of the absorbance [27]. The absorption coefficient shows the nature of energy gap. From the α values, the energy gap is indirectly corresponding, as shown in Figs. 5 and 6, to allowed and forbidden transitions, respectively. The energy gap for transitions (allowed and forbidden ones) is reduced with rise in SnO₂-nanoparticles' ratios that is related to creating the localized levels in the optical band gap [28, 29].

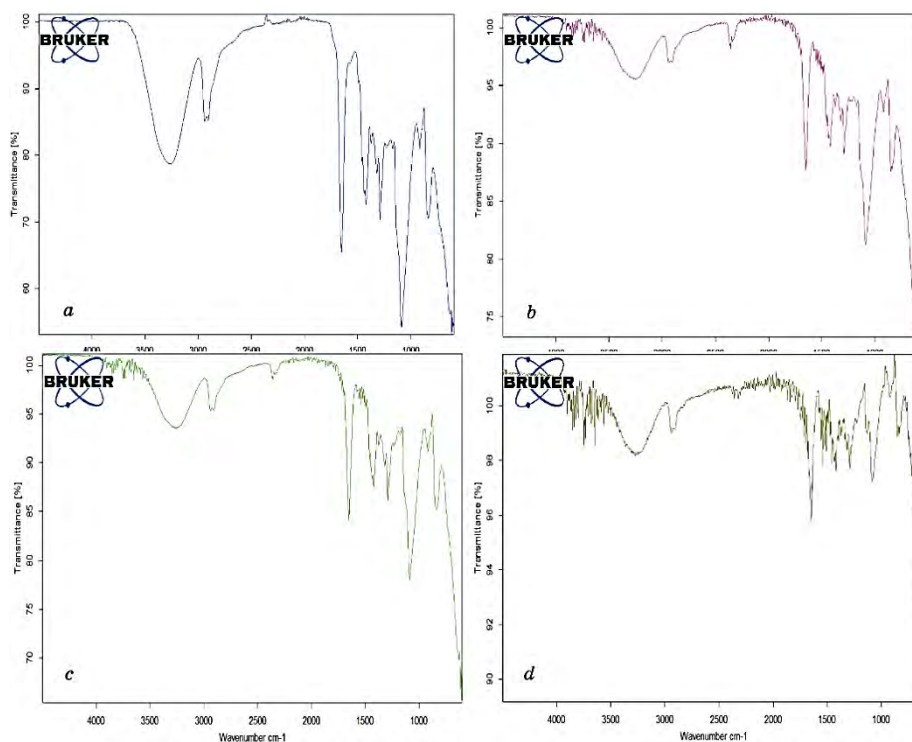


Fig. 1. FTIR test of PVA/PVP/SnO₂ nanocomposites: *a*—blend; *b*—1.5 wt.% SnO₂; *c*—3 wt.% SnO₂; *d*—4.5 wt.% SnO₂.

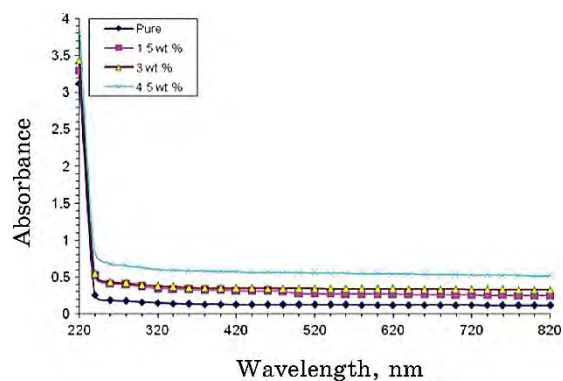


Fig. 2. Relationship between the absorbance of PVA–PVP blend and wavelength.

The variations of n and k with wavelength are shown in Figs. 7 and 8, respectively. The refractive index and extinction coefficient are increased with rise in SnO₂ content that is due to rise in absorp-

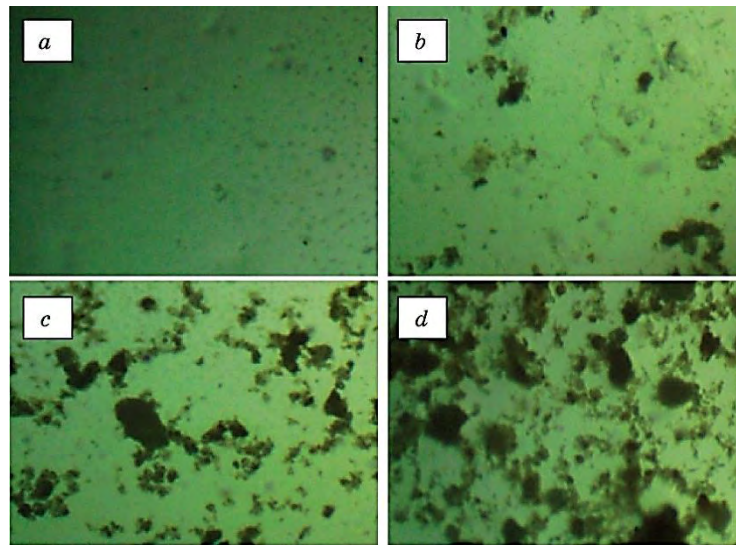


Fig. 3. Microscope images of PVA/PVP/SnO₂ nanocomposites: *a*—blend; *b*—1.5 wt.% SnO₂; *c*—3 wt.% SnO₂; *d*—4.5 wt.% SnO₂.

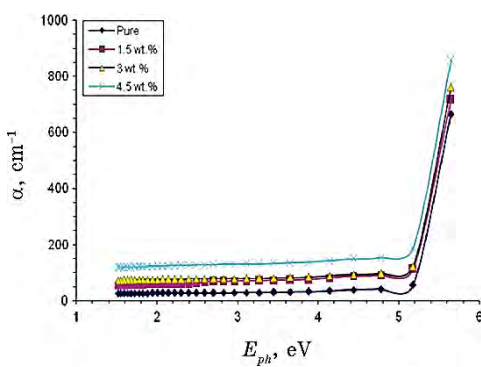


Fig. 4. Absorption-coefficient variation with energy of photon.

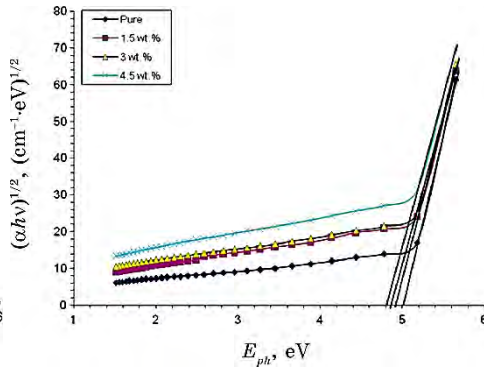


Fig. 5. Energy gap for allowed indirect transitions.

tion and density of nanocomposite [30].

Figures 9 and 10 show the variations of ϵ_1 and ϵ_2 of PVA/PVP/SnO₂ with wavelength, respectively. ϵ_1 and ϵ_2 rise with rise in SnO₂ that is related to the real part dependent on n^2 because the values of k^2 are small as compared to values of n^2 , while imaginary part mainly depends on the values of extinction coefficient [31].

Figure 11 explains the optical conductivity variation for PVA/PVP/SnO₂ films with wavelength.

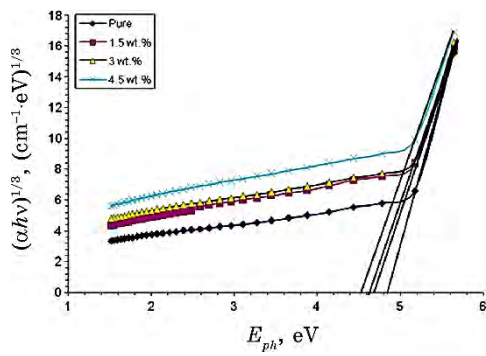


Fig. 6. Energy gap for forbidden indirect transitions.

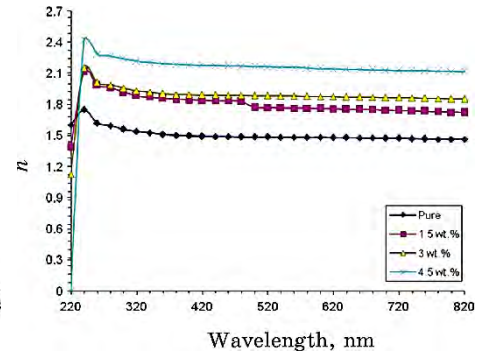


Fig. 7. Variation of refractive index with wavelength.

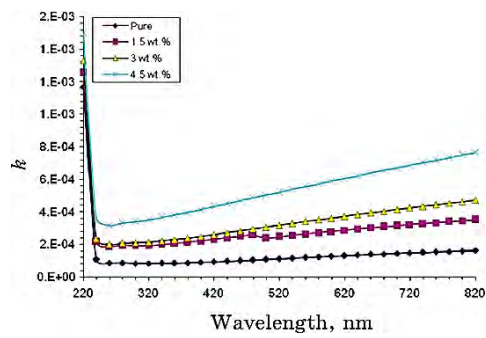


Fig. 8. Variation of extinction coefficient with wavelength.

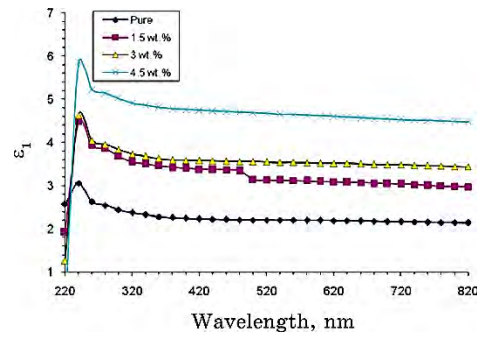


Fig. 9. Variation of ε₁ for PVA/PVP/SnO₂ with wavelength.

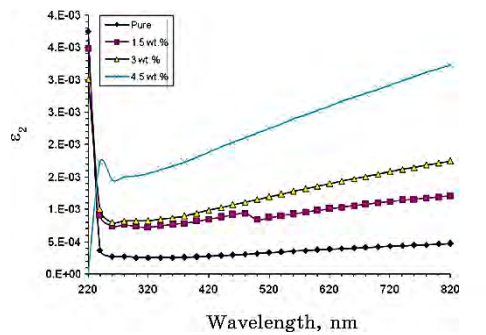


Fig. 10. Variation of ε₂ for PVA/PVP/SnO₂ with wavelength.

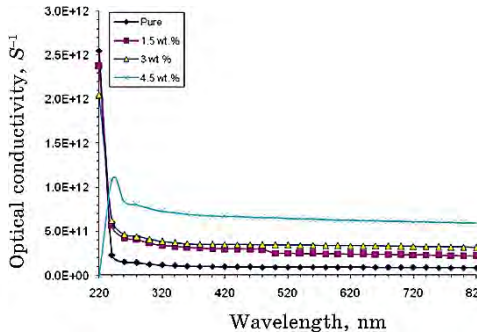


Fig. 11. Optical conductivity variation for PVA/PVP/SnO₂ nanocomposites with wavelength.

The optical conductivity of PVA/PVP blend increases with rise in

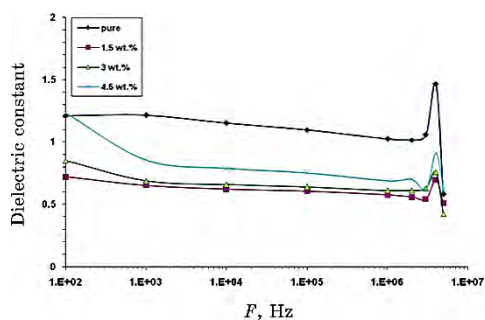


Fig. 12. Relationship between dielectric constant and frequency.

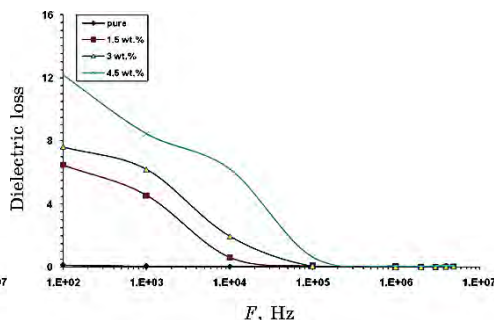


Fig. 13. Relationship between dielectric loss and frequency.

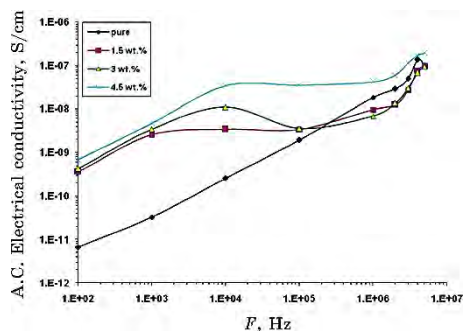


Fig. 14. Relationship between A.C. electrical conductivity and frequency.

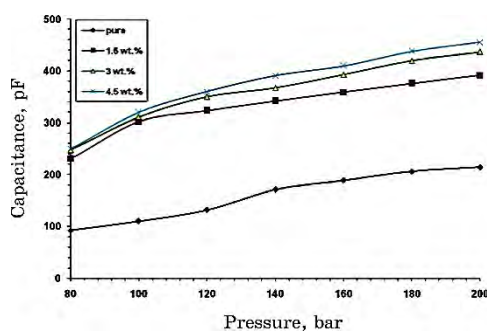


Fig. 15. Variation of capacitance for nanocomposites with pressure.

SnO₂-nanoparticles' ratios that is attributed to decrease in energy band gap and rise in the α and n values [32–35].

Figures 12–14 show the relationship between ϵ' , ϵ'' , $\sigma_{A.C.}$ and frequency, respectively. The dielectric parameters of PVA/PVP blend rise with rising of SnO₂ ratios that is due to increase of the charge-carriers' density in blend [36]. The dielectric constant and loss also increase, while the conductivity decreases with rise in frequency; this behaviour is related to polarization effects [37, 38].

Figure 15 shows the capacitance variation for nanocomposites' samples with pressure (compression stress). As from Figure 15, the capacitance increases with increase in pressure. This behaviour may be due to the crystal consisting of many interlocking domains, which contain negative and positive charges. These domains are symmetrical inside the crystal with the result that the crystal has a net charge of zero. When a pressure is applied to the crystal, this symmetry is broken, and in order to restore the symmetry, these domains realign themselves, and through the realignment, generate

a current that causes the increase in capacitance [39].

4. CONCLUSIONS

The results indicate to the optical characteristics of PVA/PVP blend, which are improved with a rise in tin oxide content.

The dielectric properties show that the dielectric parameters enhance with rising of the SnO₂-nanoparticles' ratios.

The results of pressure sensors indicate that the PVA/PVP/SnO₂ nanocomposites have excellent sensitivity for pressure.

REFERENCES

1. G. M. Nasr, A. S. Abd El-Haleem, A. Klingner, A. M. Alnozahy, and M. H. Mourad, *J. of Multidisciplinary Eng. Sci. and Technology*, **2**, Iss. 5: 884 (2015).
2. K. Gulati, S. Lal, P. K. Diwan, and S. Arora, *Int. J. of Appl. Eng. Res.*, **14**, No. 1: 170 (2019).
3. G. V. Kumar, *Int. J. of Res. - Granthaalayah*, **5**, Iss. 4 (RAST): 87 (2017); DOI: [10.5281/zenodo.803434](https://doi.org/10.5281/zenodo.803434)
4. U. Bunyatova, Z. M. O. Rzayev, and M. Şimşek, *eXPRESS Polymer Letters*, **10**, No. 7: 598 (2016).
5. S. M. Priya, A. Geetha, and K. Ramamurthi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **78**, Iss. 2: 365 (2016); doi:[10.1007/s10971-016-3966-7](https://doi.org/10.1007/s10971-016-3966-7)
6. S. Sarmah and A. Kumar, *Indian J. Phys.*, **84**, No. 9: 1211 (2010).
7. A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Khalaf, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**: 589 (2017); <https://doi.org/10.1166/sl.2017.3856>
8. A. Hashim and M. A. Habeeb, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **20**: 107 (2019); doi:[10.1007/s42341-018-0081-1](https://doi.org/10.1007/s42341-018-0081-1)
9. A. Hashim and M. A. Habeeb, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 660 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1578>
10. Q. M. Jebur, A. Hashim, M. A. Habeeb, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **20**: 334 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00121-x>
11. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egypt. J. Chem.*, **63**, Iss. 3: 611 (2020); doi:[10.21608/EJCHEM.2019.10197.1669](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2019.10197.1669)
12. F. L. Rashid, A. Hashim, M. A. Habeeb, S. R. Salman, and H. Ahmed, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **8**, No. 5: 137 (2013).
13. N. Hayder, M. A. Habeeb, and A. Hashim, *Egypt. J. Chem.*, **63**, Special Issue (Part 2) Innovation in Chemistry: 1 (2020); doi:[10.21608/ejchem.2019.14646.1887](https://doi.org/10.21608/ejchem.2019.14646.1887)
14. H. Ahmed, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **20**: 218 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00111-z>
15. H. Ahmed, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **20**: 206 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00100-2>
16. A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Hadi, Q. M. Jebur, and W. Hadi, *Sensor Let-*

- ters, **15**: 998 (2017); doi:10.1166/sl.2018.3935
17. M. A. Habbeb, A. Hashim, Abdul-Raheem K. AbidAli, *European Journal of Scientific Research*, **61**, No. 3: 367 (2011).
 18. B. Hussien, A. K. Algidsawi, and A. Hashim, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **5**, No. 7: 933 (2011).
 19. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**, Iss. 12: 10369 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9095-z>
 20. I. R. Agool, K. J. Kadhim, and A. Hashim, *International Journal of Plastics Technology*, **21**, Iss. 2: 444 (2017); <https://doi.org/10.1007/s12588-017-9196-1>
 21. M. A. Habeeb, A. Hashim, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 9: 785 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3877
 22. F. A. Jasim, F. Lafta, A. Hashim, M. Ali, and A. G. Hadi, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **8**, No. 5: 140 (2013); DOI: 10.36478/jeasci.2013.140.142
 23. N. H. Al-Garah, F. L. Rashid, A. Hadi, and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**: 336 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1538
 24. F. A. Jasim, A. Hashim, A. G. Hadi, F. Lafta, S. R. Salman, and H. Ahmed, *Research Journal of Applied Sciences*, **8**, Iss. 9: 439 (2013).
 25. A. Hashim and Z. S. Hamad, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 504 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1561
 26. A. Hashim and N. Hamid, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 6: 788 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1591
 27. A. Hashim and A. Jassim, *Sensor Letters*, **15**, No. 12: 1003 (2017); doi:10.1166/sl.2018.3915
 28. A. Hashim, M. A. Habeeb, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 9: 758 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3876
 29. A. Hashim and A. Jassim, *Journal of Bionanoscience*, **12**: 170 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1518
 30. I. R. Agool, F. S. Mohammed, and A. Hashim, *Advances in Environmental Biology*, **9**, No. 11: 1 (2015).
 31. A. Hashim and Q. Hadi, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**: 11598 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9257-z>
 32. A. Hashim, Y. Al-Khafaji, and A. Hadi, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **20**: 530 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00145-3>
 33. D. Hassan and A. Hashim, *J. of Bionanoscience*, **12**, Iss. 3: (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1533
 34. D. Hassan and A. Hashim, *J. of Bionanoscience*, **12**, Iss. 3: 346 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1537
 35. A. Hashim and Z. S. Hamad, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 488 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1551
 36. A. Hashim and Q. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 11: 951 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3892
 37. D. Hassan and A. H. Ah-Yasari, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **8**, Iss. 1: 52 (2019); doi:10.11591/eei.v8i1.1019
 38. A. Hashim and A. Hadi, *Ukrainian Journal of Physics*, **63**, No. 8: 754 (2018); <https://doi.org/10.15407/ujpe63.8.754>
 39. A. Hashim and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 12: 1019 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3910

PACS numbers: 61.05.jm, 68.37.Hk, 68.37.Lp, 78.40.-q, 78.55.Mb, 78.67.Sc, 81.70.Jb

Optoelectronic Properties of Alumina–Tin Oxide Nanocomposites Deposited on 1D Carbon Backbone

Deepti R. Kulkarni¹, Narasimha H. Ayachit^{1,2}, Raviraj M. Kulkarni³,
and Suresh D. Kulkarni⁴

¹*Department of Physics,
Rani Channamma University,
591156 Belagavi, Karnataka, India*

²*KLE Technological University, Vidya Nagar,
580031 Hubballi, Karnataka, India*

³*Centre for Nanoscience and Nanotechnology and Department of Chemistry,
KLS Gogte Institute of Technology (Autonomous),
590008 Udyambag, Belagavi, Karnataka, India*

⁴*Department of Atomic and Molecular Physics, MIT,
Manipal Academy of Higher Education,
576104 Manipal, India*

Alumina–tin oxide nanocomposites deposited on 1D carbon backbone for solar cell and optoelectronic applications are synthesized by simple coprecipitation method. The nanocomposites are characterized by different techniques. The TEM image indicates that the prepared Al₂O₃–SnO₂ nanocomposites are deposited on 1D carbon backbone. The length of the nanowire is in a few micrometers, and radius is of around 10 nm. The elemental analysis shows the presence of peaks due to Al, Sn, C and O. The average crystallite size of SnO₂ is found to be 5.185 nm from XRD analysis. Further, no peaks related Al₂O₃ are detected indicating amorphous phase of Al₂O₃ nanoparticles. Room-temperature photoluminescence spectroscopy of Sn–Al₂O₃ nanowires reveals emission ranging from 410 nm to 540 nm comprising of multiple emission bands centred at 433 and 504 nm and additionally shoulder peaks at 445, 455, 478 and 488 nm. None of these bands corresponds to the band-gap of the material and, hence, should be due to different defect states within the band-gap. UV–Visible diffused reflectance studies reveal that the band-gap of the nanocomposites is of 4.23 eV. BET investigation shows that the specific surface area of the nanocomposites is of 130 m²·g^{−1} and pore volume is of 0.268 cm³·g^{−1}. The estimated high exciton-binding energy of alumina–tin oxide nanocomposites deposited on 1D carbon backbone is crucial in optoelectronic applications.

Наноконпозити з глинозему й оксиду Стануму, яких осаджено на одновимірній вуглецевій опорі, для сонячних елементів і оптоелектронних застосувань синтезуються простою методою сумісного осадження. Наноконпозити характеризуються різними методами. Зображення просвітлювальної електронної мікроскопії вказує на те, що підготовлені наноконпозити $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ осідають на одновимірній вуглецевій опорі. Довжина нанодроту становить кілька мікротрив, а радіус становить близько 10 нм. Елементна аналіза показує наявність піків за рахунок Al, Sn, C і O. Середній розмір кристалітів SnO_2 становить 5,185 нм за даними рентгенівської дифрактометричної аналізи. Крім того, не виявлено піків, пов'язаних з Al_2O_3 , що вказує на аморфну фазу наночастинок Al_2O_3 . За кімнатної температури спектроскопія фотолюмінесценції нанодротів $\text{Sn-Al}_2\text{O}_3$ виявляє емісію від 410 нм до 540 нм, що складається з декількох емісійних смуг, зосереджених на 433 і 504 нм, а також уступчасті піки при 445, 455, 478 і 488 нм. Жодна з цих смуг не відповідає забороненій (енергетичній) зоні матеріялу і, отже, має бути пов'язана з різними дефектними станами всередині забороненої (енергетичної) зони. Дослідження розсіяного відбивного відображення у видимій і ультрафіолетовій областях виявляють, що заборонена (енергетична) щілина наноконпозитів становить 4,23 еВ. Дослідження за Брунауером, Емметом і Теллером показує, що питома площа поверхні наноконпозитів становить $130 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, а об'єм пор — $0,268 \text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$. За оцінками висока енергія екситонного зв'язування для наноконпозитів з глинозему й оксиду Стануму, що осаджені на одновимірній вуглецевій опорі, має вирішальне значення в оптоелектронних застосуваннях.

Key words: alumina, tin oxide, 1D carbon backbone, band-gap, solar cells, optoelectronics.

Ключові слова: глинозем, оксид Стануму, одновимірна вуглецева опора, заборонена (енергетична) щілина, сонячні батареї, оптоелектроніка.

(Received 23 July, 2020; in revised form, 12 September, 2020)

1. INTRODUCTION

Semiconducting metal oxides have been comprehensively studied due to their extraordinary optoelectronic and structural properties, which are of technological significance [1, 2, 3, 4]. They demonstrate good electrical conductance and better transmittance in UV–Visible range. Hence, they find applications in the construction of solar cells and nanosheet transistors [5, 6]. The efficiency of solar cells and nanosheet transistors depends on the optoelectronic properties of the electrodes [7].

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) and quantum dot-sensitized solar cells (QDSSCs) based on semiconductor electrodes are highly regarded as substitutes for conventionally used silicon-based photo-

voltaic cells, given the ease of fabrication, low-cost and eco-friendliness [8, 9].

A perfect photoanode for DSSCs/QDSSCs must possess characteristics such as large surface area, rapid electron transportation and low electron recombination [10, 11]. Many attempts have been made in the literature to develop SnO₂ photoanodes [12, 13]. Nanostructured tin oxide (SnO₂ NP) is *n*-type semiconductor having good structural and optoelectronic properties [14, 15]. SnO₂ NP and its composites find applications in photovoltaic cells, catalysis, gas sensors, antistatic coatings, transparent electrodes, *etc.* [16, 17, 18]. The transparent and conductive nature of SnO₂ NP is possibly due to deviations from stoichiometry, impurities and by the microstructures [19].

Aluminium oxide nanoparticles (Al₂O₃ NP) exhibit remarkable properties like large dielectric constant, wide band-gap, good corrosion resistance and good adherent to materials [20]. Al₂O₃ NP have recently emerged as an alternative passivation material [21, 22]. Al₂O₃ NP are utilized in variety of industries in the manufacture of catalysts, sensors, antireflection coatings, abrasive materials and nanolaminates.

Nanowires exhibit rapid electron transport in DSSCs compared to nanoparticles. This rapid electron transport in nanowires is due to the presence lesser number of grain boundaries, good contact and surface area [23, 24]. The nanowires offer direct electric route for swift collection of charges in DSSCs/QDSCs [20, 21].

In the present work, we have reported a simple single step coprecipitation technique to synthesize Al₂O₃-SnO₂ nanocomposites and deposited on 1D carbon backbone.

The main objective of this work is to study the optical, electronic, and structural properties of these nanocomposites for solar cells and other optoelectronic devices.

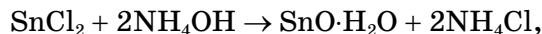
2. EXPERIMENTAL

The precursors used for the preparation of Al₂O₃-SnO₂ nanocomposite were Al₂(SO₄)₃, SnCl₂, polyethylene glycol (PEG 200) and ammonia (NH₃). All chemicals used were of analytical grade.

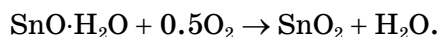
16.65 g of aluminium sulphate (Al₂(SO₄)₃) with 2.37 g of stannous chloride (SnCl₂) were dissolved in 100 ml distilled water. 3 g of polyethylene glycol (PEG 200) was added to the solution in order to prevent agglomeration of particles and precursor for carbon wire. Above-mentioned solution was titrated with drop wise addition of ammonia solution (30% conc.) and simultaneously stirred at 800 rpm using magnetic stirrer till the pH meter reads 9. The product formed is heated to 400°C for 3 hours and then washed

with ethanol and distilled water. Finally, the nanocomposites were calcined at 550°C.

Be means of reactions



during calcination, SnO_2 is formed:



Transmission electron microscopy, energy-dispersive x-ray, scanning electron microscopy, x-ray diffraction, BET surface area and UV-Vis diffused reflectance techniques were used to characterize Al_2O_3 - SnO_2 nanocomposite on 1D carbon backbone.

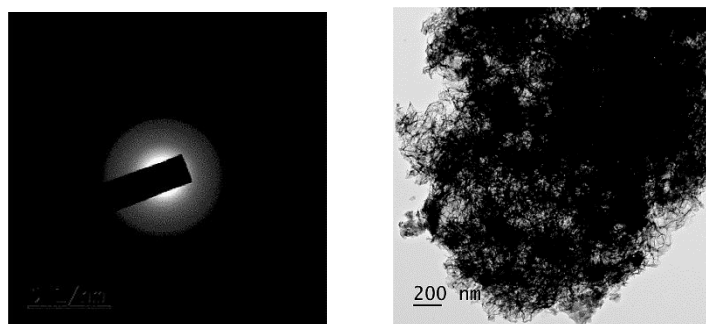


Fig. 1. SAED and TEM image of Al_2O_3 - SnO_2 nanocomposites on carbon nanowire.

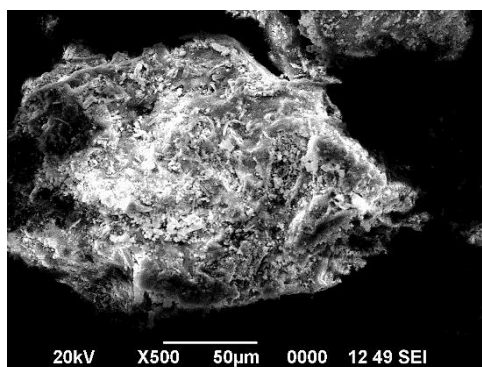


Fig. 2. SEM image of Al_2O_3 - SnO_2 nanocomposites on carbon nanowire.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The transmission electron microscopy image indicates that the prepared Al_2O_3 – SnO_2 nanocomposites were deposited on 1D carbon backbone. The length of the nanowire was in a few micrometers, and radius was of around 10 nm. After observing SAED image (Fig. 1), it was clear that bright spots are not visible because particle sizes were very small, and it was in the form of continuum addition to that, amorphous Al_2O_3 covered the crystalline SnO_2 particles.

Figure 2 shows the SEM image of Al_2O_3 – SnO_2 nanocomposites on 1D carbon backbone taken with JEOL JSM-6360 model. The SEM reveals the spongy and porous structure of agglomerated Al_2O_3 – SnO_2 nanocomposites on 1D carbon backbone. These nanostructures have diverse shapes and sizes, which lead to a better surface area. The SEM image reveals that the agglomerated particles were closely packed having irregular shape. This indicates that the nanowires were entangled.

The XRD analysis (Fig. 3) of Sn-doped Al_2O_3 nanoparticle shows the characteristic diffraction peaks of SnO_2 , but no peaks of Al_2O_3 . This is because Al_2O_3 formed is amorphous in nature, whereas SnO_2 is in crystalline form. The positions of peaks (planes) at 26.576 (100), 33.379 (101), 37.501 (200), 51.502 (211), 65.398 (301) confirm the rutile-type tetragonal phase of SnO_2 . The XRD peaks are of relatively lower intensity as compared to standard SnO_2 . This is because crystalline SnO_2 particles are trapped inside the amorphous Al_2O_3 .

The average crystallite size of 5.185 nm for SnO_2 was obtained from Debye–Scherrer equation. The small size of SnO_2 is because of addition of excess PEG as a precursor for 1D carbon backbone is also acting as a capping agent during preparation [25].

The EDX analysis of Al_2O_3 – SnO_2 composite on 1D carbon back-

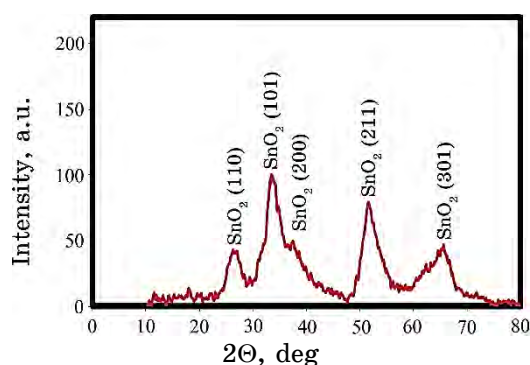


Fig. 3. XRD of Al_2O_3 – SnO_2 nanocomposites on carbon nanowire.

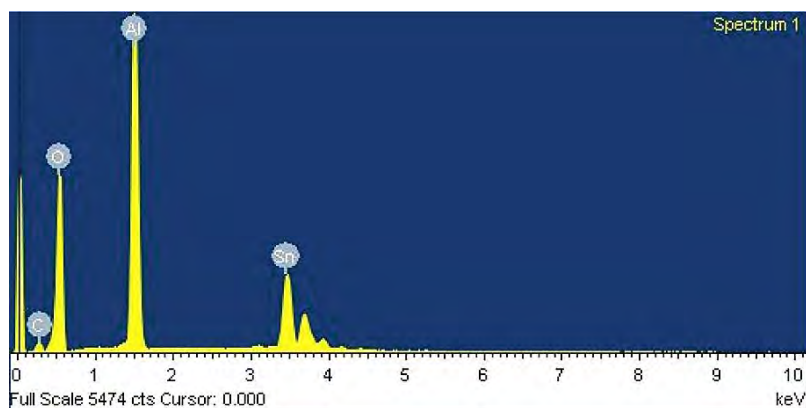


Fig. 4. EDX of Al_2O_3 - SnO_2 nanocomposites on carbon nanowire.

TABLE. Specific surface area and pore volume of Al_2O_3 - SnO_2 nanocomposites on carbon.

Sample	Specific surface area, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Pore volume, $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
Al_2O_3 - SnO_2 nanocomposite on 1D carbon backbone	130.4	0.268

bone (Fig. 4) was achieved with the JEOL JED-2300 instrument. It confirms the occurrence of four separate x-ray peaks belonging to C, O, Al and Sn. The energy-dispersive x-ray analysis indicates the existence of peaks related to Al, Sn, C and O.

BET nitrogen gas adsorption method (SmartSorb 92/93) was used to measure the specific surface area of nanocomposites. The specific surface area and pore volume of nanocomposites are given in Table.

UV-Visible diffused reflectance spectroscopy is a standard method in the evaluation of the absorption characteristics of nanostructures. Energy band-gap and absorption coefficient are the essential properties of nanostructures for optoelectronic applications and are estimated by means of the diffused reflectance spectroscopy.

The diffuse reflectance spectra of nanocomposites (Fig. 5) were collected using a UV/Vis/NIR spectrophotometer equipped with a 150 mm integrating sphere using BaSO_4 as a reflectance standard. The Kubelka-Munk theory was used to transform diffused reflectance measurements (R_∞) to absorption coefficient α :

$$\alpha \approx \frac{k}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv f_{\text{KM}}(R_\infty).$$

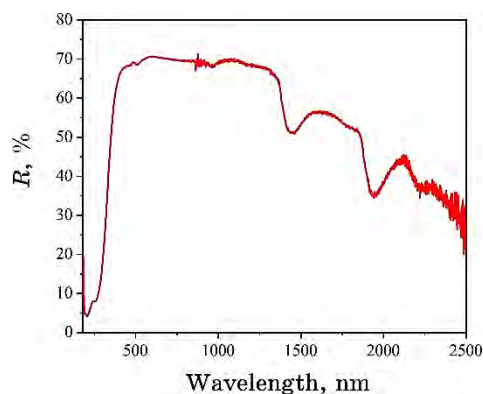


Fig. 5. The diffused reflectance spectra of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ nanocomposites deposited on 1D carbon backbone.

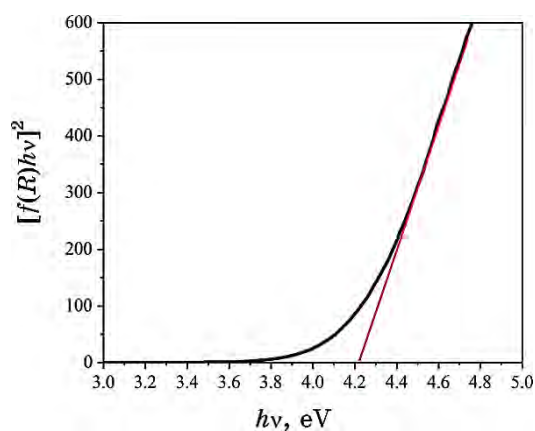


Fig. 6. The Tauc plot for determining the band-gap of alumina-tin oxide composite deposited on 1D carbon backbone.

Here, $f_{\text{KM}}(R_\infty)$ is the Kubelka–Munk (KM) function, whereas k and S are absorption and scattering coefficients, respectively. For the direct transition, band-gap E_g of nanocomposites was evaluated by the Tauc method that is expressed as

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2},$$

where A is a constant, which depends on the wavelength, h and ν are Planck's constant and frequency, respectively [26].

Tauc plot of KM function was used to assess optical band-gap of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ nanocomposites deposited on 1D carbon backbone (Fig. 6). E_g was obtained by extending the linear portion of $[f_{\text{KM}}(R_\infty)h\nu]^{1/2}$

vs the photon energy ($h\nu$) curve on the zero ordinate. The band-gap of the alumina–tin oxide nanocomposites on 1D carbon backbone is of 4.23 eV.

Filatova *et al.* reported [27] the band-gap of 7.0 eV for amorphous Al_2O_3 and 7.6 eV for $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Toyoda *et al.* reported [28] the band-gap of 5.1–7.1 eV for Al_2O_3 nanofilms. The variation in the band-gap is primarily attributed to shift in the location of lower edge of conduction band. The movement of electrons from aluminium to oxygen atom controls the location of conduction band. Al atom coordination symmetry governs the charge transfer process.

The room-temperature photoluminescence excitation and emission spectra were collected by means of Jasco FP8300 photoluminescence spectrometer. The instrument is attached with xenon light source and a high-speed chopper.

Room-temperature photoluminescence spectroscopy of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ on 1D carbon backbone (Fig. 7) revealed emission ranging from 410 nm to 540 nm comprising of multiple emission bands centred at 433 and 504 nm and additionally shoulder peaks at 445, 455, 478 and 488 nm. None of these bands corresponds to the band-gap of Al_2O_3 or SnO_2 and, hence, should be due to various defect states within the band-gap.

The observed emission bands may be due to SnO_2 formed at the annealing temperature of 550–600°C. Similar emissions were observed with the SnO_2 nanoribbons [29].

Generally, oxygen vacancies in oxides serve as luminescence centres apart from other possible defects. Tin vacancies or tin interstitials may also form trapped states within the band-gap [30, 31, 32, 33, 34].

Wide band-gap and high exciton-binding energy make any semi-

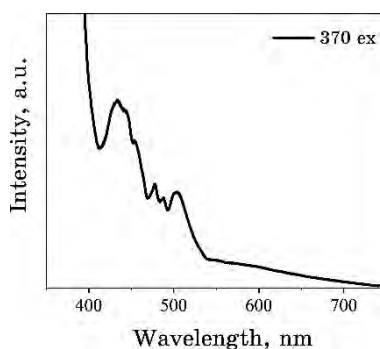


Fig. 7. Room-temperature photoluminescence spectroscopy of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ on 1D carbon backbone.

conductor suitable for optoelectronic-device applications such as window layer for solar cells. Excitons are electron–hole pairs, which are generated when photon strikes semiconductor nanostructures. The thermal and electron transport properties are important to photovoltaic systems. The parting of exciton into a free electron and free hole is the source of electrical energy in a dye-sensitized solar cell. The diffusion of excitons to an interface that can then divide them into electrons and holes remains a central challenge in many photovoltaics. An attempt has been made to estimate the exciton-binding energy for alumina–tin oxide nanocomposite on 1D carbon backbone. Photoluminescence is fundamentally the recombination of exciton, during which excited electron go back to the valence band. Photoluminescence line is the difference between the band-gap and exciton-binding energy ($E_g - E_{ex}$) [35]. The band-gap of 4.23 eV for alumina–tin oxide nanocomposite was determined by UV–Visible diffused reflectance spectroscopy. Exciton-binding energy $\approx 4.2 - 3.0 = 1.2$ eV. These extremely high exciton-binding energies mean that excitonic behaviour dominates at room temperature and above, and we are indeed able to follow the evolution of these characteristics to 300 K [36]. Due to the large exciton-binding energy, the true band-gap is substantially higher than the dominant spectral characteristic normally observed with photoluminescence [37, 38]. This information is crucial for developing future technological applications and enables further progress in both experimental and theoretical efforts to understand better alumina–tin oxide nanocomposite on 1D carbon backbone.

4. CONCLUSIONS

Alumina–tin oxide nanocomposites deposited on 1D carbon backbone were synthesized by simple precipitation technique. The nanocomposites were characterized by electron microscopy and x-ray diffraction techniques. The crystalline phase of tin oxide is rutile-type tetragonal, and alumina is amorphous. The optical band-gap of the composite is of 4.23 eV. The photoluminescence property of the nanocomposites may be due to tin or oxygen vacancies. The estimated high exciton-binding energy of alumina–tin oxide nanocomposites deposited on 1D carbon backbone is crucial in optoelectronic applications.

REFERENCES

1. R. Kumaravel, V. Krishnakumar, V. Gokulakrishnan, K. Ramamurthi, and K. Jeganathan, *Thin Solid Films*, **518**, Iss. 8: 2271 (2010);

-
2. D. Liu, S. Ren, X. Ma, C. Liu, L. Wu, W. Li, J. Zhang, and L. Feng, *RSC Adv.*, **7**, Iss. 14: 8295 (2017); <https://doi.org/10.1039/C6RA27146D>
 3. C. Messaadi, M. Ghrib, H. Chenaina, M. Manso-Silvan and H. Ezzaouia, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **29**, Iss. 4: 3095 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8241-3>
 4. S. Dinesh, M. Anandan, V.K. Premkumar, S. Barathan, G. Sivakumar, and N. Anandhan, *Mater. Sci. Eng. B*, **214**: 37 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.08.006>
 5. K. Han, M. Xie, L. Zhang, L. Yan, J. Wei, G. Ji, Q. Luo, J. Lin, Y. Hao, and C.-Q. Ma, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **185**: 399 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.05.048>
 6. F. F. Vidor, T. Meyers, G. I. Wirth, and U. Hilleringmann, *Microelectron. Eng.*, **159**: 155 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.02.059>
 7. N. K. Mishra, C. Kumar, A. Kumar, M. Kumar, P. Chaudhary, and R. Singh, *Mater. Sci.–Poland*, **33**, Iss. 4: 714 (2015); <https://doi.org/10.1515/msp-2015-0101>
 8. D. Wang, S. Liu, M. Shao, Q. Li, Y. Gu, J. Zhao, X. Zhang, J. Zhao, and Y. Fang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**, Iss. 21: 7136 (2018); <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00039>
 9. Z. Pan, H. Rao, I. Mora-Sery, J. Bisquert, and X. Zhong, *Chem. Soc. Rev.* **47**, Iss. 20: 7659 (2018); <https://doi.org/10.1039/C8CS00431E>
 10. X. Mao, R. Zhou, S. Zhang, L. Ding, L. Wan, S. Qin, Z. Chen, J. Xu, and S. Miao, *Sci. Rep.*, **6**: 19390 (2016); <https://doi.org/10.1038/srep19390>
 11. C. Gao, X. Li, B. Lu, L. Chen, Y. Wang, F. Teng, J. Wang, Z. Zhang, X. Pan, and E. Xie, *Nanoscale*, **4**, Iss. 11: 3475 (2012); <https://doi.org/10.1039/C2NR30349C>
 12. B. Liu, L. Wang, Y. Zhu, Y. Xia, W. Huang, and Z. Li, *Electrochim. Acta*, **295**: 130 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.129>
 13. H. M. A. Javed, W. Que, X. Yin, L. B. Kong, J. Iqbal, and M. S. Mustafa, *Mater. Res. Bull.*, **109**: 21 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.09.016>
 14. Y. Zhou, W. Xu, S. Lv, C. Yin, J. Li, B. Zhu, Y. Liu, and C. He, *J. Alloys Compd.*, **732**: 555 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.234>
 15. S. Dabbabi, T. B. Nasr, S. Ammar, and N. Kamoun, *Superlattices and Microstruct.*, **123**: 129 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.05.058>
 16. T. Toupance, O. Babot, B. Jousseau, and G. Vilaca, *Chem. Mater.*, **15**, Iss. 24: 4691 (2003); <https://doi.org/10.1021/cm0344459>
 17. S. Das and V. Jayaraman, *Prog. Mater. Sci.*, **66**: 112 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.06.003>
 18. K. Gotlib-Vainstein, I. Gouzman, O. Girshevitz, A. Bolker, N. Atar, E. Grossman, and C. N. Sukenik, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, Iss. 6: 3539 (2015); <https://doi.org/10.1021/am5072817>
 19. Y. S. Jung and S. S. Lee, *J. Cryst. Growth*, **259**, Iss. 4: 343 (2003); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.07.006>
 20. M. H. Boratto, L. V. de Andrade Scalvi, J. L. B. Maciel Jr., M. J. Saeki, and E. A. Floriano, *Materials Research*, **17**, Iss. 6: 1420 (2014); <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.285114>

21. G. He, J. Gao, H. Chen, J. Cui, Z. Sun, and X. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, Iss. 24: 22013 (2014); <https://doi.org/10.1021/am506351u>
22. Y. J. Kim, S. M. Kim, S. Heo, H. Lee, H. I. Lee, K. E. Chang, and B. H. Lee, *Nanotechnology*, **29**, Iss. 5: 055202 (2018); <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaa0e2>
23. X. Cao, Q. He, W. Shi, B. Li, Z. Zeng, Y. Shi, Q. Yan, and H. Zhang, *Small*, **7**, Iss. 9: 1199 (2011); <https://doi.org/10.1002/sml.201100071>
24. Z. Salam, E. Vijayakumar, and A. Subramania, *RSC Adv.*, **4**, Iss. 95: 52871 (2014); <https://doi.org/10.1039/C4RA09151E>
25. S. Cholan, N. Shanmugam, N. Kannadasan, K. Sathishkumar, and K. Deivam, *J. Mater. Res. Technol.*, **3**, Iss. 3: 222 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.04.001>
26. M. Karmaoui, A. B. Jorge, P. F. McMillan, A. E. Aliev, R. C. Pullar, J. A. Labrincha, and D. M. Tobaldi, *ACS Omega*, **3**, Iss. 10: 13227 (2018); <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02122>
27. E. O. Filatova and A. S. Konashuk, *J. Phys. Chem. C*, **119**, Iss. 35: 20755 (2015); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06843>
28. S. Toyoda, T. Shinohara, H. Kumigashira, M. Oshima, and Y. Kato, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, Iss. 23: 231607 (2012); <https://doi.org/10.1063/1.4769818>
29. J. Q. Hu, X. L. Ma, N. G. Shang, Z. Y. Xie, N. B. Wong, C. S. Lee, and S. T. Lee, *J. Phys. Chem. B*, **106**, Iss. 15: 3823 (2002); <https://doi.org/10.1021/jp0125552>
30. D. Calestani, L. Lazzarini, G. Salvati, and M. Zha, *Cryst. Res. Technol.*, **40**: 937 (2005); <https://doi.org/10.1002/crat.200410463>
31. J. H. He, T. H. Wu, C. L. Hsin, K. M. Li, L. J. Chen, Y. L. Chueh, L. J. Chou, and Z. L. Wang, *Small*, **2**, Iss. 1: 116 (2006); <https://doi.org/10.1002/sml.200500210>
32. S. Brovelli, N. Chiodini, F. Meinardi, A. Lauria, and A. Paleari, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, Iss. 15: 153126 (2006); <https://doi.org/10.1063/1.2362583>
33. F. Gu, S. F. Wang, C. F. Song, M. K. Lu, Y. X. Qi, G. J. Zhou, D. Xu, and D. R. Yuan, *Chem. Phys. Lett.*, **372**, Iss. 3: 451 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00440-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00440-8)
34. F. Gu, S. F. Wang, M. K. Lü, G. J. Zhou, D. Xu, and D. R. Yuan, *J. Phys. Chem. B*, **108**, Iss. 24: 8119 (2004); <https://doi.org/10.1021/jp036741e>
35. Z. Jiang, Z. Liu, Y. Li, and W. Duan, *Phys. Rev. Lett.*, **118**, Iss. 26: 266401 (2017); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.266401>
36. A. T. Hanbicki, M. Currie, G. Kioseoglou, A. L. Friedman, and B. T. Jonker, *Solid State Commun.*, **203**: 16 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2014.11.005>
37. T. Cheiwchanchamnangij and W. R. L. Lambrecht, *Phys. Rev. B*, **85**, Iss. 20: 205302 (2012); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.205302>
38. A. Ramasubramaniam, *Phys. Rev. B*, **86**, Iss. 11: 115409 (2012); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.115409>

PACS numbers: 52.77.Dq, 61.05.cp, 68.37.Hk, 68.55.J-, 81.05.U-, 81.15.Cd, 81.70.Jb

Фізико-технологічні передумови формування та структурно-морфологічні характеристики композитів C/Zn і C/Ni з вуглецевою турбостратною складовою

Г. С. Корнющенко, С. Т. Шевченко, В. В. Наталіч, В. І. Перекрестов

*Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2,
40007 Суми, Україна*

У роботі проведено аналізу фізичних передумов формування конденсатів у вигляді пористих наносистем. На основі технологічного підходу, основаного на самоорганізації малих відносних пересичень осаджуваної пари, одержано пористі наносистеми Zn і Ni, яких у подальшому використано в якості прекурсорів для нанесення пористого турбостратного графіту. На першому етапі на лабораторному склі формувалися прекурсори у вигляді пористих наносистем Ni або Zn. На другому етапі наносилися конденсати вуглецю шляхом розпорошення графіту. Усі вуглецеві конденсати було сформовано на базових пористих структурах Zn і Ni за однакових технологічних параметрів ($p_{Ar} = 7$ Па і $P_w = 80$ Вт). Це дало змогу визначити вплив матеріалу та структурно-морфологічних характеристик прекурсорів на структуроутворення вуглецевих шарів. Ефективна товщина вуглецевих шарів складала приблизно 12–15 мкм. Показано, що різна морфологія пористих прекурсорів цинку майже не впливає на подальше структуроутворення пористих наносистем вуглецю. Разом з тим, при переході до прекурсорів у вигляді пористих систем Ni структура конденсатів вуглецю має більш розвинену на нанорівні пористість. За допомогою растрової електронної мікроскопії, методи енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії та рентгенофазової аналізи проведено комплексні дослідження одержаних пористих композитів C/Zn і C/Ni. Показано, що на локальних ділянках нарощуваного турбостратного графіту створюються передумови для зародження та росту вуглецевих наностінок, волокон або діамантових включень. Зроблено висновок про можливість використання викладеного в роботі технологічного підходу для створення електрод літій-йонних акумуляторів.

In this paper, the physical preconditions for the condensate formation in the form of porous nanosystems are analysed. Porous Zn and Ni nanosystems are obtained using a technological approach based on self-organization of low relative supersaturations of deposited vapours. Then, these layers

are further used as precursors for the deposition of porous turbostratic graphite. At the first stage, precursors in the form of porous Ni or Zn nanosystems are formed on laboratory glass. At the second stage, carbon condensate is deposited by graphite sputtering. All carbon condensates are formed on the base porous Zn and Ni structures at the same technological parameters ($p_{Ar} = 7$ Pa and $P_w = 80$ W) that allows determining the effect of the material and structural–morphological characteristics of precursors on the structure formation of the carbon layers. The effective thickness of the carbon layers is of approximately 12–15 μm . As shown, the different morphology of porous zinc precursors has almost no effect on the further structure formation of the porous carbon nanosystems. At the same time, at the transition to precursors in the form of porous Ni systems, the structure of carbon condensates has a more developed porosity at the nanoscale. Comprehensive investigation of the obtained porous C/Zn and C/Ni composites is carried out using scanning electron microscopy, energy-dispersive x-ray spectroscopy, and x-ray phase analysis. As shown, in the local areas of accumulated turbostratic graphite, the preconditions for the nucleation and growth of carbon nanowalls, fibres, or diamond inclusions are formed. It is concluded that the technological approach discussed in the paper can be used to create electrodes of lithium-ion batteries.

Ключові слова: пористі наноструктури, магнетронне розпорошення, вуглецеві наносистеми, самоорганізація, турбостратний графіт.

Key words: porous nanostructures, magnetron sputtering, carbon nanosystems, self-organization, turbostratic graphite.

(Отримано 25 червня 2020 р.)

1. ВСТУП

Розвиток портативної цифрової електроніки, електромобільного транспорту та відновлювальної енергетики приведе в ряд глобальних проблему підвищення ефективності роботи літій-йонних акумуляторів (ЛІА). На сьогодні в комерційно доступних ЛІА найбільш часто використовують в якості анод графіт, який визначає їхню питому ємність на рівні 372 мА·год/г [1]. До одних із недоліків ЛІА слід віднести руйнування вуглецевих електрод внаслідок циклічного процесу зарядження/розрядження. Зазначена деструкція електрод визначається інтеркаляцією йонів Літїю у гексагональний графіт, що призводить до розбухання та руйнування останнього [2, 3]. Один із варіантів вирішення проблеми деградації графітових електрод ґрунтується на залученні інженерії нановуглецевих матеріалів [4–6] з використанням плазмохімічних метод [4–10]. Можна стверджувати, що в цьому випадку на поверхню нарощування конденсату діють хемічно та фізично активні середовища і, як наслідок, конденсація відбува-

ється за умов наближення до термодинамічної рівноваги [11].

До одних із перспективних наносистем вуглецю, що можуть бути використані в ЛІА, слід віднести турбостратний графіт (ТГ) [12]. Найчастіше ТГ складається з окремих кластерів, що мають 3–5 графенових шарів. При цьому структура кластерів ТГ відрізняється від кристалічних зерен звичайного графіту тим, що паралельні графенові прошарки зміщені один відносно одного не регулярно, як у графіті, а хаотично, або розвернуті на деякий кут навколо перпендикулярної до графенових шарів осі. При цьому паралельність графенових шарів у кластерах зберігається. Таке розміщення атомів Карбону в кластерах є двовимірним упорядкованим або турбостратним. Важливо зазначити, що середня віддаль між графенами в ТГ більша на 0,06 Å, аніж у звичайному графіті [12]. З цих причин інтеркаляція йонів Літію в ТГ буде приводити до меншого розбухання та подальшого руйнування анод ЛІА. При цьому в кластерах ТГ атоми Карбону на краях графенів реалізують міцні хемічні зв'язки з сусідніми графеновими площинами, що є передумовою механічної стійкості ТГ.

На даний час також набуває розвитку синтез нановуглецевих матеріалів для ЛІА з використанням прекурсорів або створення композитів з кількома складовими. В цьому випадку в якості додаткового параметра, що впливає на структуроутворення нановуглецевих шарів, виступає попередньо нанесений на підкладку прекурсор з певними структурно-морфологічними характеристиками [13, 14]. Вибір матеріалу для прекурсорів не в останню чергу пов'язаний з існуванням на сьогодні технологій з одержання шарів із розвиненою поверхнею, що є передумовою для подальшого формування пористих наносистем вуглецю. Таким чином, один з можливих напрямів підвищення функціональних можливостей ЛІА пов'язаний з використанням анод на основі ТГ. При цьому для розширення спектру структурно-морфологічних форм нановуглецевих анод в окремих випадках використовують попередньо нанесені на підкладки пористі прекурсори. Виходячи з зазначеного вище, основна мета роботи полягає у вивченні процесів структуроутворення композитів С/Zn і С/Ni з вуглецевою складовою на основі ТГ.

2. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ФОРМУВАННЯ ПОРИСТИХ СТРУКТУР У НАБЛИЖЕНИХ ДО ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ РІВНОВАГИ СИСТЕМАХ «ПЛАЗМА–КОНДЕНСАТ»

Добре відомо, що при мінусових температурах і високих відносних пересиченнях водяної пари у повітрі на поверхнях навколишнього середовища може утворитися суцільна льодяна плівка. В той же час, за умов критично малих відносних пересичень, на

поверхнях предметів формується пориста паморозь із широким спектром структурно-морфологічних характеристик. Оскільки рівноважний тиск пари води за однакових температурних умов на десятки порядків перевищує рівноважний тиск металів і, тим більше, графіту, одержати пористі структури або «паморозь» останніх достатньо складно. Очевидно, що в цьому випадку необхідно в стаціонарних умовах конденсувати пари металів із наднизькими відносними пересиченнями ξ , що визначаються виразом

$$\xi = (p_a - p_e) / p_e, \quad (1)$$

де p_a — поточний тиск пари, що конденсується, а рівноважний тиск p_e визначається співвідношенням

$$p_e = \Theta \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T_c}\right), \quad (2)$$

де E_d — середня енергія десорбції адатомів, Θ — коефіцієнт, що визначається температурою ростової поверхні та параметрами, які залежать від фізичних особливостей конденсовуваної речовини [15].

В якості критерія наближення системи «пара–конденсат» до термодинамічної рівноваги також може виступати малість величини зміни хемічного потенціалу атомів $\Delta\mu$ при їхньому переході у конденсований стан. При цьому відносно пересичення ξ і $\Delta\mu$ пов'язані між собою виразом [15]

$$\Delta\mu \cong k_B T_c \xi. \quad (3)$$

Разом з тим, за умов незначних відхилів від рівноваги для системи «плазма–конденсат»

$$\Delta\mu = (\Omega_v - \Omega_c)(p_a - p_e) - (S_v - S_c)(T_p - T_c), \quad (4)$$

де Ω_v і Ω_c — питомі об'єми, що припадають на один атом у несконденсованому та сконденсованому станах відповідно, S_v і S_c — ентропії атомів у плазмі та конденсаті відповідно, $\Delta p = p_a - p_e$ — відхили тиску осаджуваного потоку атомів p_a від рівноважного значення p_e ; $\Delta T = T_p - T_c$ — відхил температури плазми T_p від рівноважного значення або температури ростової поверхні T_c [16].

Проаналізуємо вплив плазми безпосередньо над поверхнею нарощування конденсату на відносно пересичення або $\Delta\mu$. Перш за все, зі співвідношення (4) можна зробити висновок про пониження $\Delta\mu$ за рахунок підвищеного значення температури плазми T_p

або енергії складових плазми. В роботі нами використано магнетронне розпорошення речовин за умови підвищеного тиску робочого газу (Ar) $\cong 5-8$ Па. Такі умови визначають термалізацію та відповідне усереднення енергії розпорошених атомів на рівні декількох одиниць еВ [17, 18]. Оскільки енергія термічно випарованих атомів складає лише десяті долі еВ, можна говорити про пониження ймовірності термічної акомодатії адатомів при переході до системи «плазма-конденсат». Слід також зауважити, що в системі «плазма-конденсат» можлива безпосередня передача енергії від частинок плазми до адатомів, а також відбувається додатковий розігрів ростової поверхні. Зазначені фізичні процеси стимулюють ревіпарування адатомів і, як наслідок, E_d у співвідношенні (2) понижують до ефективного значення E_{def} [19, 20]. Іншими словами,

$$E_{def} = E_d - \delta E, \quad (5)$$

де δE — стохастична величина пониження енергії десорбції, яка характеризується дисперсією $\sigma_E^2 \equiv \overline{(\delta E - \langle \Delta E \rangle)^2}$ і має середнє значення, що визначається співвідношенням для $\langle \Delta E \rangle$ [11]:

$$\langle \Delta E \rangle = k_B T_c \ln \left(1 + \frac{(S_v - S_c)(T_p - T_c)}{\Theta(\Omega_v - \Omega_c)} \exp\left(\frac{E_d}{k_B T_c}\right) \right). \quad (6)$$

Таким чином, пониження енергії десорбції до ефективного значення, згідно зі співвідношенням (2), підвищує p_e і, відповідно, наближає систему «плазма-конденсат» до термодинамічної рівноваги. Крім того, зазначене вище усереднення енергії розпорошених атомів за підвищених тисків робочого газу спричиняє пониження дисперсії σ_E^2 і, як наслідок, підвищення стаціонарності процесу конденсації.

Раніше нами встановлено [11, 21–22], що за умов Вольмера-Вебера перехід від конденсації суцільних плівок до прояву просторово-розподіленої селективності зародження та росту конденсату відбувається при $\xi < 0,1-0,5$. Разом з тим, згідно з (1), при достатньо низьких і незмінних у часі відносних пересиченнях тиск осаджуваної пари p_a пропорційний рівноважному тиску p_e , що пояснює високу швидкість формування водяної паморозі. Виходячи з цього, можна стверджувати, що швидкість нарощування пористих систем за малих значень ξ буде вища в системі «плазма-конденсат», аніж у системі «пара-конденсат».

Коротко розглянемо причини формування пористих систем поблизу термодинамічної рівноваги. Спочатку зазначимо, що мала

поверхнева густина адатомів при наближенні до термодинамічної рівноваги виключає флюктуаційне об'єднання їх у закритичні зародки. Виходячи з цього, конденсація можлива тільки при закріпленні окремих адатомів на ростовій поверхні. Разом з тим, за умови відсутності конденсації ($\xi = 0$) і при підстановці (2) в (1) можна одержати вираз для критичної енергії десорбції E_c в наступному вигляді:

$$E_c = k_B T_c \ln \frac{P_a}{\Theta}. \quad (7)$$

Фізичний зміст енергії E_c полягає в тому, що вона розділяє весь спектр можливих енергій десорбції, які притаманні різним активним центрам ростової поверхні, на дві частини. Так, за умови $E_{def} > E_c$ відбувається закріплення адатомів на відповідних активних центрах і, навпаки, при $E_{def} < E_c$ на активних центрах адатоми не закріплюються. Згідно з виразом (7), при підвищенні температури ростової поверхні T_c або при відповідному зменшенню ξ відбувається підвищення E_c . Це, в свою чергу, зменшує поверхневу густина активних центрів ростової поверхні, на яких можливе закріплення адатомів. Таким чином, формування конденсатів відбувається виключно за рахунок закріплення окремих адатомів на активних центрах з підвищеною енергією десорбції ($E_{def} > E_c$). В цьому випадку процеси нуклеації за умов Вольмера–Вебера та подальший ріст конденсату характеризуються добре вираженим проявом просторово-розподіленої селективності, тобто формуванням пористих структур.

3. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОРИСТИХ КОМПОЗИТИВ C/Ni І C/Zn

Для одержання пористих наносистем нами було розроблено технологічний підхід [19], що пов'язаний з конденсацією зворотніх дифузійних потоків розпорошеної магнетроном речовини. Схематичне зображення перетину магнетронного розпорошувача, в заглибленні середньої частини якого знаходиться підкладинка, наведено на рис. 1.

Особливості формування конденсатів на підкладинках, що розміщені в заглибленні магнетронного розпорошувача, задовольняють усі викладені вище фізичні передумови формування пористих наносистем. Так, в цьому випадку конденсат на підкладинці Z перебуває під негативним потенціалом магнетрона, що визначає дію плазми на ростову поверхню і, як наслідок, понижує енергію десорбції та ξ . При цьому стаціонарність процесу конденсації та відтворюваність структурно-морфологічних характеристик забезпечуються нелінійно пов'язаними між собою T_c , ξ та по-

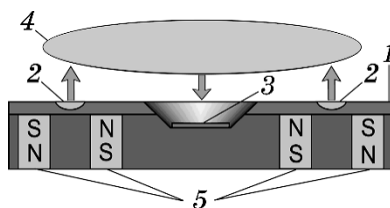


Рис. 1. Схематичне зображення перетину магнетронного розпорошувача з розміщеною в ньому підкладинкою 3 (1 — мішень речовини, що розпорошується, 2 — зона ерозії, 4 — зона повної термалізації розпорошених атомів, 5 — магнетна система).¹

током осаджуваної речовини. Важливе значення в таких зв'язках відіграє підвищений тиск робочого газу, в якості якого нами було використано Ar. Так, при $p_{Ar} = 5-8$ Па розпорошені атоми, маючи малу довжину вільного пробігу [18], повністю термалізуються в зоні 4, а потім частина з них в йонізованому стані під дією електричного поля дрейфує в область розташування підкладинки 3 (див. рис. 1). Таким чином, з підвищенням підведеної до магнетронного розпорошувача потужності збільшується потік осаджуваної речовини і водночас дія підвищеного потоку йонів плазми на ростову поверхню підвищує її температуру T_c . Накопичення розпорошеної речовини біля підкладинки та нелінійний зв'язок між осаджуваним потоком речовини і T_c визначають самоорганізацію низьких стаціонарних пересичень. В свою чергу, самоорганізація є передумовою відтворюваності структурно-морфологічних характеристик одержаних пористих наносистем навіть при зміні p_{Ar} та потужності магнетронного розпорошувача P_w у певних зонах [23]. Більш детально фізичні процеси самоорганізації за малих ξ та відповідний математичний модель викладено нами в [19].

Як показали попередні дослідження, за наявності в робочому газі деякої критичної концентрації хемічно активних домішок (водню, кисню або азоту) формуються суцільні плівки гідридів, оксидів або нітридів металів. Маючи це на увазі, в якості робочого газу ми використовували Ar, глибоко очищений за методикою [24].

За викладеною вище методикою одержання композитів відбувалося в два етапи. На першому з них на лабораторному склі формувалися прекуртори у вигляді пористих наносистем Ni або Zn, а потім шляхом розпорошення графіту наносилися конденсати вуглецю.

Структурно-морфологічні характеристики досліджувалися за допомогою растрової електронної мікроскопії (РЕМ) на приладі Inspect S50-B з використанням EDX-аналізи, а дослідження фа-

зового стану конденсатів проводилося за допомогою приладу ДРОН-4.

4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОРИСТИХ НАНОСИСТЕМ Zn I Ni, А ТАКОЖ КОМПЗИТИВ C/Zn I C/Ni

На рисунку 2 представлено РЕМ-зображення структури пористих систем Zn (*a*, *б*) та Ni (*в*). Різні за морфологічними характеристиками конденсати Zn були одержані при $p_{Ar} = 6$ Па і $P_w = 50$ Вт (*a*) та $p_{Ar} = 8$ Па і $P_w = 20$ Вт (*б*), а пористі шари Ni формувалися при $p_{Ar} = 5$ Па і $P_w = 60$ Вт (*в*).

Ефективна товщина шарів складала величину $\cong 50$ мкм для Zn і $\cong 10$ мкм для Ni. Зміна технологічних умов формування конденсатів цинку приведе до переходу від структур на основі нанониток до формування пористості на основі об'ємних кристалів (див. рис. 2, *a*, *б*). Аналіза наведених на рис. 2 структур при різ-

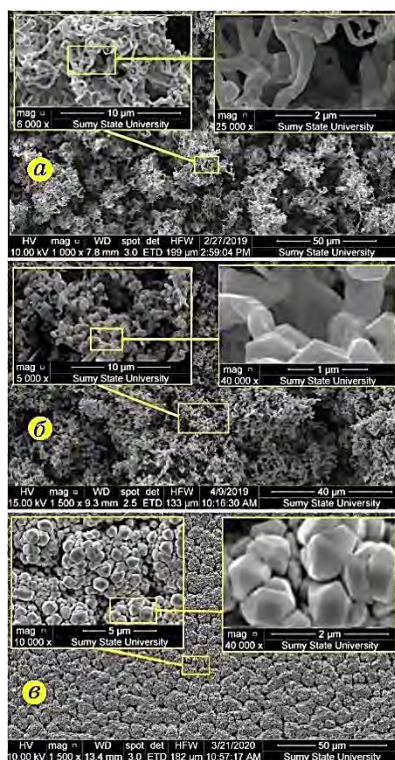


Рис. 2. Структурно-морфологічні характеристики пористих конденсатів Zn, одержаних при: $P_w = 50$ Вт і $p_{Ar} = 6$ Па (*a*), $P_w = 20$ Вт і $p_{Ar} = 8$ Па (*б*), а також конденсатів Ni, одержаних при $p_{Ar} = 5$ Па і $P_w = 60$ Вт (*в*).²

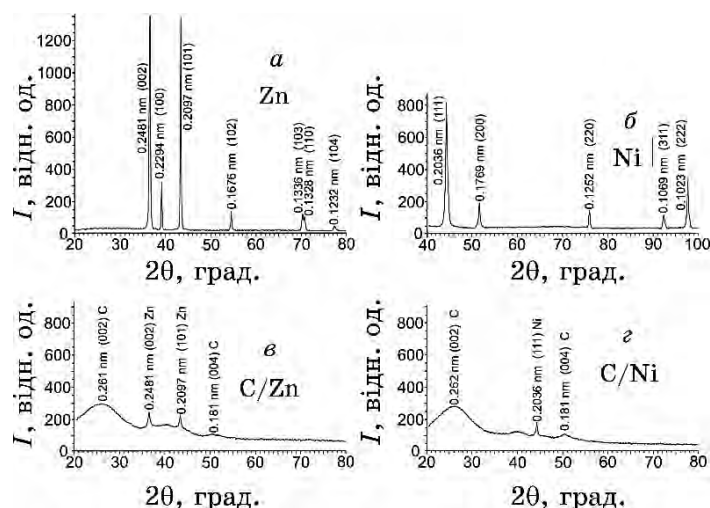


Рис. 3. Результати рентгенофазової аналізи пористих систем Zn (а) і Ni (б), а також композитів C/Zn (в) і C/Ni (г).³

них збільшеннях вказує на добре виражену їхню пористість як на мікро-, так і на нанорівні. При цьому наявність огранювання структурних фрагментів свідчить про їхню монокристалічну будову.

Рентгенофазова аналіза пористих систем, зображення яких представлено на рис. 2, вказує на формування кристалічних фаз на основі ГЦП- і ГЦК-фаз з параметрами, що відповідають Zn та Ni (рис. 3, а, б). При цьому зміна форми та розмірів структурних фрагментів пористих систем Zn (див. рис. 2, а, б) не впливає на результати рентгенофазових досліджень. Також звертає на себе увагу добре виражена текстура росту конденсатів Ni (див. рис. 3, б), за якої (111)Ni \parallel площині підкладки.

При конденсації в умовах, наближених до термодинамічної рівноваги, така текстура пояснюється найбільш щільним пакуванням (111)Ni, що визначає підвищену енергію десорбції адатомів з цієї кристалографічної площини. За цих умов габітуси ГЦК-кристалів також переважно формуються на основі (111) і споріднених до неї інших площин [19]. При цьому (111)Ni можуть виступати в якості каталізаторів для формування графіту або графенових шарів [25, 26], що, певною мірою, визначав вибір пористих структур Ni в якості прекурсора для подальшого нарощування вуглецю.

Усі вуглецеві конденсати були сформовані на базових пористих структурах Zn та Ni за однакових технологічних параметрів ($p_{Ar} = 7$ Па і $P_w = 80$ Вт). Це уможливило визначити вплив матері-

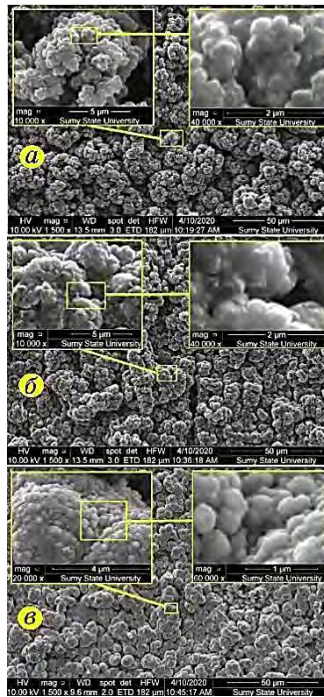


Рис. 4. РЕМ-зображення поверхні вуглецевих конденсатів, що одержані на цинкових пористих системах (*a* — в якості прекурсора використано пористу систему Zn, яку представлено на рис. 2, *a*; *b* — в якості прекурсора використано пористу систему Zn, яку представлено на рис. 2, *b*) та на пористому Ni (*c*).⁴

ялу та структурно-морфологічних характеристик прекурсорів на структуроутворення вуглецевих шарів. Ефективна товщина вуглецевих шарів складала приблизно 12–15 мкм. За представленими на рис. 4, *a*, *b* РЕМ-зображеннями можна зробити висновок про майже відсутній вплив на структуроутворення вуглецевих конденсатів структури цинкових прекурсорів. Разом з тим, як показують РЕМ-дослідження із великими збільшеннями, структура конденсатів С, вирощених на Ni, на нанорівні має більш розвинену поверхню (див. рис. 4, *c*). Слід зауважити, що співставлення морфології пористих систем С із різними збільшеннями уможлиблює говорити про самоподібність структурних форм. У свою чергу це свідчить про фрактальну будову пористих систем С.

Детальні РЕМ-дослідження поверхні композитів С/Zn дали змогу виявити більш яскраві на загальному фоні включення (див. рис. 5). Формування такого контрасту є наслідком понижених значень роботи виходу вторинних електронів. При цьому до-



Рис. 5. РЕМ-дослідження структури включень в композитах С/Зn.⁵

слідження включень із великими збільшеннями показали, що вони в окремих випадках є неоднорідними за структурою, тобто мають у своєму складі наностінки (C_H) або нановолокна вуглецю (див. рис. 5, а). Із літературних джерел відомо [27–29], що C_H здебільшого мають товщину у 3–10 нм і представляють собою рентгеноаморфний або кристалічний матеріал з високим потенціалом використання в якості автокатод. Найімовірніше, у нашому випадку нановолокна представляють собою скручені в трубки наностінки.

Слід зауважити, що такі включення за дії на них електронів РЕМ не накопичують негативний заряд і, відповідно, не створюють навколо себе темний фон. Разом з тим, є більш яскраві включення, які за дії на них пучка електронів поступово накопичують на собі їхній заряд. Наявність таких включень легко виявити за їхнього яскравого свічення на добре вираженому темному фоні (див. рис. 5, б). В цьому випадку включення поєднують в собі високі діелектричні й емісійні характеристики, що уможлиблює зробити припущення про їхнє діамантове походження. Вуглецеве походження включень і відповідне локальне формування алотропних модифікацій вуглецю підтверджується їхнім елементним складом. Так, EDX-дослідження елементних складів включень свідчать про те, що їхню основу складає вуг-

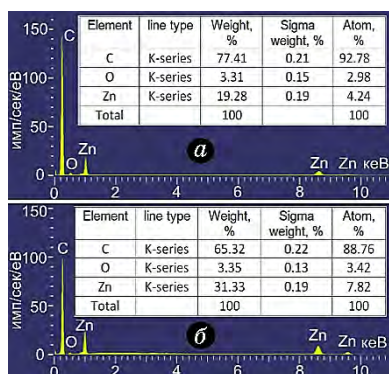


Рис. 6. EDX-дослідження елементного складу локальних ділянок композитів C/Zn, що мають включення у вигляді наностінок (а) і діаманто-ву фазу (б).⁶

лець (див. рис. 6), а присутність у спектрах піків Оксигену та Цинку пояснюється адсорбцією води на розвиненій поверхні пористого вуглецю та наявністю прекурсора із Zn.

Разом з тим рентгенофазові дослідження композитів C/Zn і C/Ni показують, що поряд з окремими дифракційними максимумами Zn і Ni на рентгенограмах присутні характерні для турбостратного графіту достатньо розмиті максимуми (002) і (004) (див. рис. 3, в, з).

Присутність в одержаних наносистемах різних алотропних модифікацій вуглецю можна пояснити наближенням умов конденсації до термодинамічної рівноваги, що є передумовою для формування значної шерсткості ростової поверхні. За цих умов в системі «плазма–конденсат» дія плазмових потоків на локальні ділянки ростової поверхні з часом буде змінюватися по-різному.

Наприклад, навколо виступаючих частин ростової поверхні напруженість електричного поля буде мати більш високі значення і, як наслідок, дія йонних потоків плазми також буде підвищеною. З цих причин у різних місцях ростової поверхні буде підвищуватися локальна температура та відповідним чином змінюватися положення критичної енергії E_c в спектрі можливих енергій десорбції. Зазначені особливості зміни умов конденсації на локальному рівні й приводять до зародження та росту того чи іншого алотропу.

4. ВИСНОВКИ

В роботі розглянуто передумови переходу від формування суцільних плівок за високих пересичень пари, що конденсується,

до структуроутворення пористих систем при відповідних наднизьких відносних пересиченнях. Використання технологічних умов, що базуються на самоорганізації низьких пересичень, дає змогу відтворювано формувати пористі системи Zn і Ni та композитів C/Zn і C/Ni з різними структурно-морфологічними характеристиками. Показано, що різна морфологія пористих прекурсорів Zn не впливає на подальше структуроутворення пористих наносистем вуглецю у вигляді ТГ. При цьому встановлено, що на деякому етапі формування пористого ТГ на локальних ділянках ростової поверхні створюються передумови для зародження та росту вуглецевих наностінок, нановолокон або діамантових включень. При переході до прекурсорів у вигляді пористих систем Ni відбувається формування пористих наносистем ТГ з більш розвиненою на нанорівні пористістю. Узагальнення викладених у роботі результатів формування пористих систем металів і вуглецю уможливорює передбачати перспективу використаного технологічного підходу для створення електродів для ЛІА.

ПОДЯКА

Роботу виконано за підтримкою Міністерства освіти і науки України (проект 0119U100763 «Закономірності формування нанопористих ZnO, C, C/ZnO і ZnO/NiO для потенційного застосування у якості електродів літій-іонних акумуляторів»).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. Eftekhari, *Energy Storage Mater.*, **7**: 157 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.01.009>
2. E. A. Chudinov, S. A. Tkachuk, and V. S. Shishko, *Fundamental Research*, **12**: 385 (2011) (in Russian); E. A. Чудинов, С. А. Ткачук, В. С. Шишко, *Технические науки*, **12**: 385 (2011).
3. E. V. Kuzmina, L. R. Dmitrieva, A. F. Gabdullin, E. V. Karaseva, T. R. Prosochkina, and V. S. Kolosnytsin, *Bashkir Chemistry Journal*, **25**: 86 (2018) (in Russian); E. В. Кузьмина, Л. Р. Дмитриева, А. Ф. Габдуллин, Е. В. Карасева, Т. Р. Просочкина, В. С. Колосницын, *Баш. хим. ж.*, **25**: 86 (2018); <https://doi.org/10.17122/bcj-2018-2-86-93>
4. S. Xin, Y. G. Guo, and L. J. Wan, *Acc. Chem. Res.*, **45**: 1759 (2012); <https://doi.org/10.1021/ar300094m>
5. S. L. Candelaria, Y. Shao, W. Zhou, X. Li, J. Xiao, J. G. Zhang, Y. Wang, J. Liu, J. Li, and G. Cao, *Nano Energy*, **1**: 195 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.11.006>
6. *Nanotechnology for Lithium-Ion Batteries* (Eds. Y. Abu-Lebdeh and I. Davidson) (Boston, MA: Springer: 2013); <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-4605-7>
7. V. A. Krivchenko, D. M. Itkis, S. A. Evlashin, D. A. Semenenko,

- E. A. Goodilin, A. T. Rakhimov, A. S. Stepanov, N. V. Suetin, A. A. Pilelsky, and P. V. Voronin, *Carbon*, **50**: 1438 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.10.042>
8. M. Hiramatsu, K. Shiji, H. Amano, and M. Hori, *Appl. Phys. Lett.*, **84**: 4708 (2004); <https://doi.org/10.1063/1.1762702>
 9. D. S. Su, *ChemSusChem.*, **2**: 1009 (2009); <https://doi.org/10.1002/cssc.200900046>
 10. D. S. Su and R. Schlögl, *ChemSusChem.*, **3**: 136 (2010); <https://doi.org/10.1002/cssc.200900182>
 11. Yu. O. Kosminska and V. I. Perekrestov, *Diam. Relat. Mater.*, **85**: 37 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.03.032>
 12. G. A. Glushchenko, N. V. Bulina, P. V. Novikov, G. N. Bondarenko, and G. N. Churilov, *Tech. Phys. Lett.*, **29**: 933 (2003); <https://doi.org/10.1134/1.1631368>
 13. J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, and R. Fasel, *Nature*, **466**: 470 (2010); <https://doi.org/10.1038/nature09211>
 14. L. Zhi, Y. S. Hu, B. E. Hamaoui, X. Wang, I. Lieberwirth, U. Kolb, J. Maier, and K. Müllen, *Adv. Mater.*, **20**: 1727 (2008); <https://doi.org/10.1002/adma.200702654>
 15. *Handbook of Thin Film Technology* (Eds. L. I. Maissel and R. Glang) (New York: McGraw-Hill Book Company: 1970); *Технология тонких пленок* (Ред. Л. Майселл, Р. Гленг) (Москва: Советское радио:1977), т. **1** (пер. з англ.); [Handbook Of Thin Film Technology \(Maissel & Glang\) : Maissel, Gland : Free Download, Borrow, and Streaming : Internet Archive](#)
 16. A. A. Chernov, E. Givargizov, Kh. S. Bagdasarov, V. A. Kuznetsov, and L. M. Demianets, *Sovremennaya Kristallografiya. Obrazovanie Kristallov* [Modern Crystallography. Crystal Formation] (Moscow: Nauka: 1980) (in Russian); A. A. Чернов, Е. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров, В. А. Кузнецов, Л. М. Демьянец, *Современная кристаллография. Образование кристаллов* (Наука: Москва: 1980).
 17. *Reactive Sputter Deposition* (Eds. D. Depla and S. Mahieu) (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 2008); <https://doi.org/10.1007/978-3-540-76664-3>
 18. A. A. Mokrenko, Yu. O. Kosminska, and V. I. Perekrestov, *J. Nano- Electron. Phys.*, **2**: 40 (2010) (in Russian); A. A. Мокренко, Ю. А. Косминская, В. И. Перекрестов, *Журнал нано- электрон. физ.*, **2**: 40 (2010).
 19. V. I. Perekrestov, A. I. Olemskoi, Y. O. Kosminska, and A. A. Mokrenko, *Phys. Lett. A*, **373**: 3386 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2009.07.032>
 20. V. I. Perekrestov, Y. O. Kosminska, A. A. Mokrenko, I. N. Kononenko, and A. S. Korniyushchenko, *Vacuum*, **86**: 111 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.05.003>
 21. V. I. Perekrestov, A. V. Koropov, and S. N. Kravchenko, *Phys. Solid State*, **44**: 1131 (2002) (in Russian); В. И. Перекрестов, А. В. Коропов, С. Н. Кравченко, *Физика твердого тела*, **44**: 1131 (2002).
 22. V. I. Perekrestov, A. S. Korniyushchenko, and Y. O. Kosminska, *Phys. Solid State*, **50**: 1304 (2008) (in Russian); В. И. Перекрестов, А. С. Корнющенко, Ю. А. Косминская, *Физика твердого тела*, **50**: 1304 (2008).

23. A. S. Korniyushchenko, A. H. Jayatissa, V. V. Natalich, and V. I. Perekrestov, *Thin Solid Films*, **604**: 48 (2016); <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.tsf.2016.03.017>
24. V. I. Perekrestov and S. N. Kravchenko, *Instrum. Exp. Tech.*, **45**: 404 (2002); <https://doi.org/10.1023/A:1016083909330>
25. G. Odahara, S. Otani, C. Oshima, M. Suzuki, T. Yasue, and T. Koshikawa, *Surf. Sci.*, **605**: 1095 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.03.011.0>
26. J. Lahiri, T. Miller, L. Adamska, I. I. Oleynik, and M. Batzill, *Nano Lett.*, **11**: 518 (2011); <https://doi.org/10.1021/nl103383b>
27. A. F. Belyanin, V. V. Borisov, S. A. Daghetsyan, S. A. Evlashin, A. A. Pilevsky, and V. A. Samorodov, *Materials of Electronics*, **6**: 34 (2017); <https://doi.org/10.15222/TKEA2017.6.34>
28. Y. Tzeng, C.-L. Chen, Y.-Y. Chen, and C.-Y. Liu, *Diam. Relat. Mater.*, **19**: 201 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2009.08.005>
29. H.-X. Wang, N. Jiang, H. Zhang, and A. Hiraki, *Carbon*, **48**: 4483 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.008>

*Sumy State University,
2, Rymky-Korsakov Str.,
UA-40007 Sumy, Ukraine*

¹ Fig. 1. Schematic representation of the cross section of the magnetron sputterer with a substrate 3 placed in it (1—sputtering target, 2—erosion zone, 4—zone of complete thermalization of sputtered atoms, 5—magnetic system).

² Fig. 2. Structural and morphological characteristics of porous Zn condensates obtained at: $P_w = 50$ W and $p_{Ar} = 6$ Pa (a), $P_w = 20$ W and $p_{Ar} = 8$ Pa (b), and Ni condensates obtained at $p_{Ar} = 5$ Pa and $P_w = 60$ W (c).

³ Fig. 3. The results of x-ray phase analysis of porous Zn (a) and Ni (b) systems, and C/Zn (c) and C/Ni (d) composites.

⁴ Fig. 4. SEM images of the surface of the carbon condensates obtained on zinc porous systems used as a precursor porous Zn system shown in Fig. 2, a (a) or used as a precursor porous Zn system shown in Fig. 2, b (b) and on porous Ni (c).

⁵ Fig. 5. SEM investigations of the inclusions' structure in C/Zn composites.

⁶ Fig. 6. EDX analysis of the elemental composition of the local areas of C/Zn composites having inclusions in the form of nanowalls (a) and diamond phase (b).

PACS numbers: 78.55.Hx, 78.70.En, 81.07.Pr, 81.70.Jb, 82.33.-z, 82.80.-d, 91.65.Ti

New Organic-Mineral Fertilizer Based on Low-Grade Phosphorites and Microflora of Activated Sludge

N. A. Doniyarov¹, I. A. Tagaev¹, M. N. Muratova¹, and L. S. Andriyko²

¹*Navoi State Mining Institute,
27a Galaba Ave.,
210100 Navoiy, Uzbekistan*

²*Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17, General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine*

The possibility of transforming a phosphorite rock containing less than 10% P_2O_5 into a full-fledged organic-mineral nitrogen–phosphorus multielement fertilizer with subsequent disinfection of the obtained product is determined. X-ray fluorescent analysis of phosphorites shows that its microelement composition in quantitative terms coincides with the plant one, and therefore, applying this fertilizer, the plant can get all the necessary minor nutrient elements. As revealed, for the samples with the liquid phase, microorganisms have the high activity in comparison with the control variants that is associated with the impact of a biogenic factor only. The ability of microorganisms of activated sludge to degrade insoluble compounds of phosphorite ore and slime and to transform their insoluble form into soluble one is shown. The process flow diagram and points of the addition of low-grade phosphorites and phosphorite slime to the primary and secondary sedimentation tanks tested at the operating biochemical treatment station are given. Thus, the obtained solid condensed deposits from low-grade phosphorites and sludge will contain up to 18–22% P_2O_5 , 12–14% nitrates and nitrites, 4–5% K_2O , and CaO and MgO , which are digestible together with the accompanying set of all trace elements by plants.

Визначено можливість перетворення фосфоритової породи, що містить менше 10% P_2O_5 , у повноцінне органо-мінеральне азотно-фосфорне багатоеlementне добриво з подальшою дезінфекцією одержаного продукту. Рентгенофлюоресцентна аналіза фосфоритів показала, що його мікроелементний склад в кількісному вираженні подібний до рослинного, а отже, застосовуючи це добриво, рослина може отримувати всі необхідні поживні мікроелементи. Виявлено, що для зразків із рідкою фазою мікроорганізми мають високу активність порівняно з контрольними варіантами, що пов'язане лише з впливом біогенного чинника. По-

казано здатність мікроорганізмів активного мулу піддавати деградації нерозчинні сполуки руди і шламу та трансформувати їх з нерозчинної форми в розчинну. Наведено технологічну схему та точки внесення низькосортних фосфоритів і шламу в первинні та вторинні відстійники, апробовані на діючій станції біохемічної очистки. Таким чином, одержані тверді конденсовані відкладення з низькосортних фосфоритів і шламу матимуть до 18–22% P_2O_5 , 12–14% нітратів і нітритів, 4–5% K_2O , а також CaO та MgO , що засвоюються рослинами разом із супутнім набором всіх мікроелементів.

Key words: activated sludge, low-grade phosphorite, slime, fertilizer, microflora.

Ключові слова: активний мул, низькосортні фосфорити, шлам, добриво, мікрофлора.

(Received 22 June, 2020)

1. INTRODUCTION

The Republic of Uzbekistan is a country of intensive consumption of phosphorus fertilizers. The problem of creating the new types of complex organic fertilizer with increased agro-ecological value and efficiency is currently relevant. The use of complex fertilizers containing a complete set of both macro- and micronutrients will significantly improve the productivity of agricultural production and product quality. On the other hand, this will significantly reduce the dose of fertilizer, balance the ratio of nutrients, and reduce the technological costs of their application and storage.

Many naturally occurring wastes can be used as secondary raw materials for the production of fertilizers, as well as means to increase of land productivity and crop yields. Among such types of organic waste, livestock waste (cattle manure, bird droppings), crop production, as well as industrial production (low-grade phosphorite of Central Kyzyl-Kum) can be highlighted. It should be noted that, at the Kyzyl-Kum Phosphoritic Plant (KPP) of Navoi Mining and metallurgical Combine (NMMC), during the enrichment of highly carbonated phosphorites of the Central Kyzyl-Kum, waste is formed in the form of off-balance ore with a content of 13–15% P_2O_5 and sludge phosphorites with a content of 8–12% P_2O_5 [1–7]. The total volume of accumulated waste phosphorites has already reached about 13 million tons.

At present, there is an acute question of finding new rational ways of processing low-grade phosphorites of the Central Kyzyl-Kum region into high-quality phosphorus-containing fertilizers.

The aim of this work is the usage of microflora of activated

sludge from biochemical treatment plants for municipal waste as an alternative for the recycling of low-grade phosphorite ores. For this, low-grade phosphorites and waste from the Kyzyl-Kum Phosphoritic Plant (KPP) of NMMC were taken as initial materials for obtaining a new type of organic-mineral fertilizer enriched with phosphorus and activated sludge. This makes it possible to transform phosphorite rock containing less than 10% P_2O_5 into a full-fledged organic-mineral nitrogen-phosphorus multielement fertilizer with subsequent disinfection of the obtained product.

An achievement of such a result is possible by transforming the indigestible P_2O_5 form to a form that is digestible for plants using the microflora of sewage treatment plants [8–12].

Thus, the objective of the present study was to study the chemical composition and microflora of activated sludge from the biochemical cleaning plant of JSC Navoiyazot and low-grade phosphorite rock from KPP NMMC, resulting from the addition of both low-grade ore and phosphorite wastes into the aerotanks of the station.

2. MATERIALS AND METHODS

Laboratory studies on the destruction of various types of minerals from low-grade phosphate of KPP NMMC using aerobic types of neutrophilic microorganisms of AS of the biochemical cleaning plant of JSC Navoiyazot were carried out at the Navoi State Mining Institute.

The object of the study was low-grade phosphorite ore and sludge from KPP NMMC with the following chemical composition (Tables 1, 2) similar to [13].

Analyses of the chemical composition of activated sludge and variants with a mineralized mass and phosphorite slime were performed at the Research Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Uzbekistan Republic.

For the cultivation of aerobic microorganisms of activated sludge

TABLE 1. The chemical composition of phosphorites of the Central Kyzyl-Kum.

No.	Compound name	Elements content, %	No.	Compound name	Elements content, %
1	P_2O_5	8–12.2	7	CO_2	8–15
2	Al_2O_3	1.5–3.0	8	Fluorine	1.8–3.2
3	SiO_2	6.0–8.0	9	SO_3	2.5–3.5
4	CaO	42–48.1	10	H_2O	10.0
5	MgO	2.5–3.5	11	Organic substance	2.8–3.0
6	Fe_2O_3	0.6–0.8	12	Insoluble residue	8.0–8.2

TABLE 2. Chemical composition of activated sludge from the shop of biochemical cleaning of JSC Navoiazot.

Composition of activated sludge, %								
Moisture	Organic substances	Nitrogen	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	Ash	Dry weight
95.38	2.99	0.12	0.14	0.01	0.17	0.02	1.41	4.67
In conversion to oven-dry basis, %								
10.05	28.54	11.44	13.35	0.95	16.21	1.90	13.44	44.26

involved in the processing ore and slime of phosphorites, reactors were created, resembling in their design aerotanks. 500 grams of phosphorite ore or slime per 2 litres of the liquid phase or solid precipitate of activated sludge were loaded into these reactors with the same ratio. In other words, the ratio of solid (*S*) to liquid (*L*) *S:L* = 1:4 was completed.

The following variants for ore and sludge are drawn up (Table 3).

The reactor, created in the laboratory, simulated the processes occurring in the aeration tanks. Variants for the interaction of activated sludge with phosphorites were kept for 14 days.

In variants of the samples, the total content of P₂O₅, digestible by Trilon B and in 2% citric acid solution was determined according to a known method described in detail [14]. Studies were carried out according to GOSTs: ash content in line with GOST 26714-85, humidity in line with GOST 26712-94, organic substance content in line with GOST 27980-80 [15–17]. The solid phase (after the separation of alkaline-soluble organic substances from it) is the final decomposition product of organic substances. It was thoroughly washed with distilled water and then dried to a constant weight, and the yield of organic compound was determined.

After bacterial leaching out for 14 days, samples of the liquid and solid phases were sent to the State Unitary Enterprise ‘Uzbek Research and Development and Survey Institute of Geology and Nonferrous Metallurgy’ (‘UzGEORANGMETLITI’) for study-

TABLE 3. Variants of experiments on phosphorite ore and slime.

Variants title	Ratio <i>S:L</i>	Variant 1	Variant 2	Variant 3	Variant 4	Variant 5
Phosphorite ore (PhO)	1:4	Water + PhO	AS + PhO _(l.ph.)	AS _(s.res.) + PhO	AS _(l.ph.) + PhO + O ₂	AS _(s.res.) + PhO + O ₂
		Variant 6	Variant 7	Variant 8	Variant 9	Variant 10
Phosphorite slime (Sl)	1:4	Water + Sl	AS + Sl _(l.ph.)	AS _(s.res.) + Sl	AS _(l.ph.) + Sl + O ₂	AS _(s.res.) + Sl + O ₂

Note: l.ph.—liquid phase, s.res.—solid residue.

ing by an universal x-ray fluorescent energy-dispersive spectrometer BRA-135F, which allows us to determine simultaneously more than two dozen chemical elements during a time not exceeding 300 seconds in a wide range of concentrations ranging from hundreds to ppb. BRA-135F analyses samples in the solid, powdery, and liquid states, as well as deposited on the surface or the filters.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Kyzyl-Kum phosphorites consist mainly of phosphoritized faunal residues bonded with fine-grained calcite cement [18, 19]. Foraminifera with shell sizes from 0.04 to 0.5 mm predominate among these remains of fauna. Isotropic and slightly crystallized phosphorite with point inclusions of calcite fills the internal cavities of their shells. Relic calcite preserved from phosphorite substitution sometimes forms the shell and internal partitions of sinks as well. In the scientific and technical literature, such a kind of calcite, which is located inside phosphate formations, is called 'endo calcite' and composing the cement of the rock 'exo calcite' [20, 21]. The third form of calcium carbonate is found in the form of a phosphate mineral isomorphically entering the crystal lattice. Phosphatized residues of other organisms play the subordinate role; they are the sections and nuclei of pelecites, gastropod shells up to 5 mm in size constituting up to 5–10% of the breed, elongated conical Pteropods up to 4–5 mm, sea urchin needles, fish scales, *etc.* Cementation is often fragile; therefore, many phosphorites easily disintegrate under mechanical action, especially after soaking in water. Among organic residues, primary phosphate materials, namely, shark teeth, vertebrae and small (of a few millimetres) fragments of the marine animals' bones, are present in a small amount. Cement for phosphate is fine-grained calcite mixed with clay and phosphate-clay material. In the bottom part of the second stratum, the cement is strong crystalline; it is represented by calcite and gypsum, sometimes with a siliceous component. The results of the mineralogical study of granular phosphorite ores indicate the monotony of their composition [22–24].

The main phosphate minerals are francolite (fluorocarbonate) and calcite included in the ore by 80–90%. Francolite contains on average of about 42.1% P_2O_5 , 55.4% CaO, 1.2% F, 2.3% Cl, 0.6% H_2O ; the sum of rare elements (TR) reaches 0.03%. Such ores have the following average mineral composition (weight, %): francolite—56.0; calcite—26.5; quartz—7.5; hydromica minerals and feldspars—4.0–4.5; gypsum—3.5; goethite—1.0; zeolite < 1.0; organic matter—about 0.5 [13, 22, 24].

The characteristics of the material composition of options with phosphate ores and slime with activated sludge are given in Table 4.

TABLE 4. The element composition of phosphorite ore and slime after treatment with microflora of activated sludge, mg/L.

Samples No.	Elements										
	P	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	Phosphorite Ore Results										
Control Water + PhO	> 0.1	18.8715	0.0395	0.0040	0.0026	0.1270	0.3398	0.0004	0.0075	0.0036	0.0054
4. AS (l.ph.) + PhO + O ₂	> 0.1	19.5085	0.0390	0.0040	0.0026	0.1280	0.4442	0.0004	0.0051	0.0043	0.0072
5. AS (s.res.) + PhO + O ₂	> 0.1	18.3950	0.0410	0.0045	0.0025	0.1440	1.9540	0.0004	0.0096	0.0060	0.0089
Slime results											
Control Water + Sl	> 0.1	17.8548	0.0415	0.0045	0.0026	0.1370	1.4643	0.0004	0.0092	0.0065	0.0094
9. AS (s.res.) + Sl + O ₂	> 0.1	17.5569	0.0430	0.0045	0.0020	0.1300	0.8802	0.0004	0.0067	0.0063	0.0104
10. AS (s.res.) + Sl + O ₂	> 0.1	16.3235	0.0420	0.0040	0.0028	0.1500	2.5010	0.0004	0.0088	0.0094	0.0122

Samples No.	Elements										
	Nb	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	W	Pb	Ga	
	Phosphorite Ore Results										
Control Water + PhO	0.0004	0.0022	0.0003	—	0.0003	0.0020	0.1120	0.0007	0.0220	0.0002	
4. AS (l.ph.) + PhO + O ₂	0.0004	0.0011	0.0003	—	0.0003	0.0021	0.1140	0.0008	0.0222	0.0002	
5. AS (s.res.) + PhO + O ₂	0.0004	0.0011	0.0002	—	0.0003	0.0022	0.1140	0.0008	0.0230	0.0002	
Slime results											
Control Water + Sl	0.0003	0.0025	0.0002	—	0.0003	0.0021	0.1150	0.0008	0.0220	0.0002	
9. AS (l.ph.) + Sl + O ₂	0.0003	0.0016	0.0002	—	0.0003	0.0023	0.1190	0.0009	0.0200	0.0002	
10. AS (s.res.) + Sl + O ₂	0.0003	0.0032	0.0004	—	0.0003	0.0025	0.1185	0.0009	0.0210	0.0002	

X-ray fluorescent spectral analysis of samples treated with activated sludge showed the presence in the solid phase of 25 elements, including those related to rare and scattered metals. For all samples, phosphorus is converted to a water-soluble form. The amount of calcium compounds in the solid phase ranged from 19.5085 to 16.32335 mg/l that indicates a partial transition of calcium compounds to the soluble form. In addition, the calcium content in the ore was higher (18.8715 mg/l) than in the sludge (17.8540 mg/l). With this fact, a partial dissolution of calcium compounds by water is evident. The amount of Fe compounds in the ore composition is minimal of 0.3398 mg/l, and in the slime composition, it increases to 1.4644 mg/l.

Adding a solid residue of activated sludge, the amount of Fe in variants 5 and 10 increases and is of 1.9544 and 2.5010 mg/l, respectively, *i.e.*, Fe is extracted from active sludge. For the remaining trace elements involved in the physiological reactions of living organisms, the contents of Ti, Mn, Cu, Zn and partially Mo elements increase. Some decrease in the number of elements in the solid phase is noted in the variants with vanadium. Here, it is observed an ambiguous picture. If the amount of vanadium in phosphate ore increased from 0.0040 to 0.0045 mg/l, for the variants with phosphate slime, its amount decreased from 0.0045 to 0.0040 mg/l, *i.e.*, under the influence of microflora of activated sludge, partial dissolution of vanadium occurs in the slimes, but in the composition of the ore vanadium, perhaps, it is in insoluble form. Similar results are noted for Ni, Ag, Sb, Ba, and Pb. For the others elements (Cr, Co, Ga, Ge, Ni and W) significant changes were not noted.

X-ray fluorescent analysis of phosphorites showed that its microelement composition in quantitative terms coincides with the plant one, which contains of about 75 elements of the D. I. Mendeleev periodic system, and therefore, applying this fertilizer, the plant can get all the necessary minor nutrient elements. Among the chemical elements necessary for plants, 16 ones are following as major *organogenesis* highlighted: carbon, oxygen, hydrogen, and nitrogen; ash elements: phosphorus, potassium, calcium, magnesium, and sulphur; trace elements: boron, molybdenum, copper, zinc, cobalt, manganese, and iron. The place of one element cannot be filled by another one, because each of them performs its own specific physiological function.

Trace elements are not random ingredients of tissues and fluids of living organisms, but components of a naturally existing ancient and very complicated physiological system that is involved in regulation of the vital functions of organisms at all development stages. Among the vital elements, there are cations: calcium (Ca^{2+}), sodium (Na^+), potassium (K^+), magnesium (Mg^{2+}), manganese (Mn^{2+}), zinc (Zn^{2+}), iron (Fe^{2+}), copper (Cu^{2+}), and cobalt (Co^{2+}).

TABLE 5. Chemical composition and characteristics of promising options for the production offering.

Chemical composition of samples	Chemical composition of phosphorite ore at interaction with liquid phase and solid residue (%)			Chemical composition of slime at interaction liquid phase and solid residue (%)		
	PhO + H ₂ O	PhO + AS _(l,ph.) + H ₂ O + O ₂	PhO + AS _(s,res) + H ₂ O + O ₂	Sl + H ₂ O	Sl + AS _(l,ph.) + H ₂ O + O ₂	Sl + AS _(s,res.) + H ₂ O + O ₂
		75.68	70.73	71.94	75.56	74.71
Moisture	0.12	4.31	5.18	0.08	2.24	5.05
Organic substance	23.5	23.96	22.88	24.08	23.05	23.27
Ash	0.03	0.12	0.14	0.02	0.13	0.15
Nitrogen total	3.54	3.58	3.76	2.16	2.46	2.62
P ₂ O ₅ total	1.53	1.79	2.06	0.25	1.19	1.16
P ₂ O ₅ dig. by trilon B	36.26	50.12	56.38	26.25	48.31	44.35
P ₂ O ₅ dig./P ₂ O ₅ total	10.65	10.66	10.89	10.01	10.36	10.83
CaOtotal	8.14	8.33	9.33	1.47	6.43	8.51
CaO _{dir.} per 2% citric acid	76.52	78.22	85.66	74.35	81.32	78.62
CaO _{dir.} /CaOtotal	0.31	0.33	0.36	0.31	0.34	0.38
MgO	24.03	26.27	25.06	26.33	25.29	28.32
Dry weight						

Note: *l.ph.—liquid phase; dig.—digestible; s.res.—solid residue.

Microorganism excretions contain of a whole complex of organic compounds consisting of vitamin-like substances, humid, abscisic, gibberellic and other acids, which can be as the growth and development stimulants of plant [25, 26].

Thus, along with the enrichment of low-grade phosphorites with microorganisms of activated sludge and their secretions, they will be enriched with additional organic compounds and trace elements, which stimulate growth and development of plants. The results of chemical analysis of phosphorite and slime samples treated with activated sludge are presented in Table 5. Samples were taken directly from the reactors. Therefore, they have a high humidity in the range of 70–75%. As we can see from Table 5, the most optimal are 4th and 5th variants. The amount of organic substance, nitrogen, phosphorus, calcium and magnesium in the variants with the use of a solid residue significantly exceeds the amount of these compounds in a liquid phase. However, the most interesting fact is following: in the samples with the liquid phase, there is the high activity of microorganisms in comparison with the control variants that is associated with the impact of a biogenic factor only. As a result, there was a transformation of mineral compounds of ore and slime, and these compounds turned from the insoluble form to the soluble one.

Table 6 shows the results of measuring the density of phosphorite ore and slime after treatment with activated sludge and pH value at the ratio of solid (*S*) to liquid (*L*) 1:4. The decrease in density of the medium from 1184.62 g/l to 1092.2 g/l is apparently due to a decrease in carbonates amount in the calcite mineral composition, in which microorganisms for their growth and development use the carbonium. Particularly intense decrease in density was noted in 4th and 5th variants. This circumstance allows under production conditions to use low-grade phosphorites by direct addition into aerotanks. Due to their low density, they are capable to be carried by a water stream into thickeners to separate the liquid and solid phases. The pH of the medium in all the studied variants was mostly neutral and changed insignificantly within 6.60–7.14. This fact confirms that the neutral and alkaline phosphorites, calcium phosphate are present in the predominant amount. Therefore, in the biochemical processing of the household and industrial effluents in the amount of 55–60 thousand m³/day (Fig. 1), phosphorite slimes can be loaded into primary clarifiers, because, due to their low density and fine dispersion, they can freely transfer to sludge accumulators.

Thus, we carried out the pilot test of phosphorite slime at the treatment plant in Zarafshan city, where 4 tons of phosphorite slime were loaded into the primary clarifiers.

TABLE 6. The change in the density of phosphorite ore and slime after treatment with activated sludge.

Variants	Density g/l	pH	Variants	Density, g/l	pH
Control			Control		
Phosphorite ore + Water	1184.62	6.83	Phosphorite slime + Water	1170.58	7.00
Phosphorite ore + activated sludge (l.ph.)	1132.82	6.82	Phosphorite slime + activated sludge (l.ph.)	1164.7	6.88
Phosphorite ore + activated sludge (s.res.)	1131.37	6.60	Phosphorite slime + activated sludge (s.res.)	1150.61	6.69
Phosphorite ore + activated sludge (l.ph.) + O ₂	1105.54	7.05	Phosphorite slime + activated sludge (l.ph.) + O ₂	1091.9	7.14
Phosphorite ore + activated sludge (s.res.) + O ₂	1099.01	6.86	Phosphorite slime + activated sludge (s.res.) + O ₂	1092.2	6.86

Note: l.ph.—liquid phase; dig.—digestible; s.res.—solid residue.

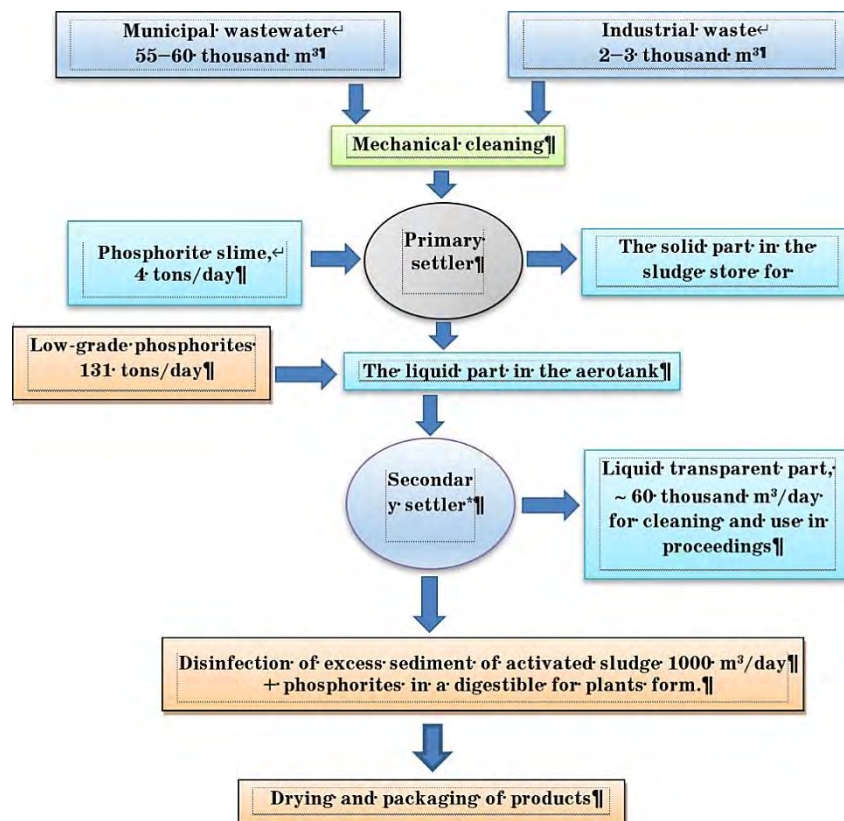


Fig. 1. The basic process flow diagram of obtaining an organic fertilizer (*coagulants can be added).

After 24 hours, they were pumped out to the silt reservoirs. Then, they were irrigated with excess activated sludge from aerotanks. Considering the daily volume of the biochemical treatment plants, it is possible to adjust the supply of phosphorite slime. In this case, daily up to 12 tons of phosphorite slime can be loaded into the primary clarifiers of the Zarafshan treatment plant.

Low-grade phosphorites are recommended to be loaded into aerotanks, since they have a higher density (Table 7). By a flow of supplied air, phosphorites with a higher density will be easily leached from the aerotanks and get into the secondary clarifiers. Then, the extraction of condensed sediments will be made from secondary clarifiers. Every twenty-four hours, about 275 tons of low-grade phosphorites can be loaded into aerotanks. Thus, up to 90 thousand tons of phosphorites with a content of 8–10% P_2O_5 (Fig. 1) can be recycled per year, followed by the finished-product output.

TABLE 7. Daily load of phosphorites into aerotanks in the Navoi and Zarafshan cities.

Name	Daily waste volume, m ³	PhO and SI for aerotanks, t/day	Received fertilizer, t/year	Discharge of excess AS, t/day	PhO and SI for excess AS, kg	Received fertilizer, t/year
Biochemical treatment plant of JSC Navoiazot	52 500	131.25	47 906	6	1500	5 475
Biochemical treatment plant of Zarafshan city	49 400	123.50	45 077	5	1250	4 562
Sewage treatment on KPP	150	37.50	13 687	0.02	250	91.3
	102 050	292.25	106 670		3 000	10 128

Obtained after primary and secondary clarifiers, solid condensed sediments with low-grade phosphorites and slime added to them will have up to 18–22% P_2O_5 , 12–14% nitrates and nitrites, 4–5% K_2O , and CaO and MgO are digestible by plants, together with the accompanying set of all trace elements.

In this way, it is possible to obtain the high-quality new fertilizer, referred to as organic-mineral nitrogen–phosphorus polymicroelement fertilizer [26].

In all major cities of the Uzbekistan Republic, there are the biochemical treatment plants of municipal waste. It is not known how excess activated sludge is recycled at these plants. Therefore, application of low-grade phosphorites at these plants will allow us to obtain the organic fertilizer. There would be a real opportunity to provide phosphorus fertilizers in all Republic regions, without spending additional funds on the import of mineral phosphorus-containing fertilizers.

For the daily load of aerotanks of municipal waste-treatment plants in the Navoi region, calculations were made (Table 7). It was shown that, for the daily load, with a ratio of phases $S:L = 1:4$, up to 92 thousand tons of phosphorus-containing organic-mineral fertilizers per year can be obtained. At KPP NMMC, slimes are released as waste with a content of up to 10.5% P_2O_5 . Such slime wastes were accumulated in the first slime storage facility (dried out) with 16730 m^3 , in the second one, with 3000 m^3 , in the third one, with about 7000 m^3 . Considering the size of the slime particles and their ability to be in the peptized state for a long period of time, it is proposed to add these slimes into aerotanks to activate by the microflora of biochemical treatment plant, since they will not linger in them.

Thus, the Navoi region with the effective use of low-grade phosphorite ores and slimes at KPP NMMC can satisfy its regional needs for high-quality organic-mineral fertilizers, but also sell the finished product to third-party organizations as well.

4. CONCLUSION

Based on the provision of agricultural production of the Uzbekistan Republic with own phosphate fertilizers by 30–32%, a radically new solution was found for obtaining a new type of phosphorus-containing fertilizer, where the microflora of activated sludge from biochemical treatment plants is used for transforming the insoluble low-grade phosphorite in organic-mineral nitrogen–phosphorus polymicroelement fertilizer. As a result of studying the degree of production load at the biochemical treatment plants of Navoi and Zarafshan cities, it is proposed addition of the low-grade phospho-

rites at the ratio of the solid-to-liquid phases $S:L = 1:4$ and, in this way, to get the new type of fertilizer without prejudice to the sewage treatment plant.

For all agro-industrial regions of the Uzbekistan Republic, it is recommended to use this technology to ensure their own needs in phosphorus-containing organic fertilizers.

REFERENCES

1. Sh. S. Namazov, U. Sh. Temirov, and N. H. Usanbayev, *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*, **8**, No. 2: 2278 (2019); doi:10.35940/ijitee.L2529.1081219
2. D. Sh. Sherkuziev, *Uzb. Chem. J.*, **3**: 63 (2008) (in Russian).
3. A. Zh. Allamuratova, A. U. Erkaev, Z. K. Toirov, and A. M. Reimov, *Chemical Industry*, **88**, No. 3: 109 (2011) (in Russian).
4. N. M. Golub, *Bulletin of the University of Brest*, **1**: 14 (2011) (in Russian).
5. N. A. Doniyarov and I. A. Tagaev, *Mining Bulletin of Uzbekistan*, **4**, No. 75: 912018 (2018) (in Russian).
6. L. F. Melnikov, *Organomineral Fertilizers: Theory and Practice of Their Production and Use* (St. Petersburg: Publishing House Polytechnic University: 2007) (in Russian).
7. D. Sh. Sherkuziev, Kh. M. Kanoatov, M. Kh. Dadamirzaev, D. A. Saribaeva, and Y. G. Yokubzhanova, *Technique. Technology. Engineering*, **2**: 101 (2017) (in Russian).
8. U. Sh. Temirov, A. M. Reymov, Sh. S. Namazov, and N. X. Usanbaev, *Universum: Technical Sciences*, **8**, No. 29: 43 (2016) (in Russian).
9. N. A. Doniyarov, I. A. Tagaev, I. N. Murodov, and Sh. A. Muratov, *Mining Bulletin of Uzbekistan*, **1**, No. 72: 52 (2018) (in Russian).
10. N. M. Shchegolkova, G. S. Krasnov, A. A. Belova et al., *Front Microbiol.*, **18**, No. 7: 90 (2016); <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.00090>
11. R. Teodosieva and D. Bojinova, *Braz. J. Chem. Eng.*, **33**, No. 1: 1 (2016); <http://dx.doi.org/10.1590/0104-6632.20160331s00003267>
12. D. Bojinova, R. Teodosieva, and K. Nedialkova, *J. Univ. Chem. Technol. Metall.*, **43**: 383 (2008).
13. A. I. Smirnov, *The Material Composition and Conditions of Formation of the Main Types of Phosphorites* (Moscow: Nedra: 1972) (in Russian).
14. M. M. Vinnik, L. M. Erbanova, P. M. Zaitsev et al., *Methods of Analysis of Phosphate Raw Materials, Phosphate and Complex Fertilizers, Feed Phosphates* (Moscow: Khimiya: 1975) (in Russian).
15. *GOST 26714-85. Organic Fertilizers. Method for Determination of Ash Content* (Moscow: 1985) (in Russian).
16. *GOST 26712-94. Organic Fertilizers. General Requirements for Methods of Analysis* (Minsk: 1995) (in Russian).
17. *GOST 27980-88. Organic Fertilizers. Organic Determination Method* (Moscow: 1989) (in Russian).
18. A. V. Skalny, *Chemical Elements in Human Physiology and Ecology* (Moscow: ONIKS-21 Century–Mir: 2004) (in Russian).
19. B. E. Sultanov, Z. M. Tursunova, Sh. S. Namazov, A. U. Erkaev, and

- B. M. Beglov, *Uzb. Chem. J.*, **4**: 10 (2002) (in Russian).
20. T. Sh. Shayakubov, V. Y. Ilyashenko, B. S. Boyko, N. S. Kudryashov, and U. T. Turanov, *Soviet Geology*, **7**: 3 (1982) (in Russian).
21. T. Sh. Shayakubov, G. I. Malmatin, A. Z. Yuldashev et al., *Phosphorite Deposits of the Mesozoic and Cenozoic of Uzbekistan. Geological Problems of Phosphorite Accumulation* (Moscow: Nauka: 1987) (in Russian).
22. B. M. Beglov and Sh. R. Namazov, *Phosphorites of the Central Kyzyl Kum and Their Processing* (Tashkent: 2013) (in Russian).
23. A. L. Olifson and S. V. Makhov, *Research in the Field of Complex Processing of Phosphate Raw Materials. A Comparative Analysis of the Work of Researchers for 1970–2012* (Moscow: 2015) (in Russian).
24. Kh. Ch. Mirzakulov, N. V. Volinskova, G. Eh. Melikulova, and I. I. Usmanov, *Universum: Technical Sciences*, Iss. 2 (59): 89 (2019) (in Russian); <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/6952>
25. A. I. Netrouzov, E. A. Bonch-Osmolovskaya, and V. M. Gorlenko, *Ecology of Microorganisms* (Moscow: Akademiya: 2004) (in Russian).
26. E. P. Pakhnenko, *Sewage Sludge and Other Unconventional Organic Fertilizers* (Moscow: BINOM–MSU: 2015) (in Russian).

PACS numbers: 81.07.Pr, 87.19.xb, 87.19.xg, 87.85.Rs

Fabrication and Characterization of Novel Cement Mortar/(PVP–CMC–Y₂O₃) Nanocomposites for Antifungal and Antibacterial Agents

Naheda Humood¹, Ahmed Hashim², Auda J. Braihi³, Farhan Lafta Rashid⁴,
and Mahmmud Shakir Hashim³

¹*University of Babylon, College of Dentistry,
Department of Physics,
Babylon, Iraq*

²*University of Babylon, College of Education for Pure Sciences,
Department of Physics,
Babylon, Iraq*

³*University of Babylon, College of Materials Engineering,
Babylon, Iraq*

⁴*University of Kerbala, College of Engineering,
Department of Petroleum, Iraq
Kerbala, Iraq*

Synthesis of novel cement mortar/polymer nanocomposites for antifungal and antibacterial applications is investigated. The blend solution of polyvinyl pyrrolidone (PVP) and carboxymethyl cellulose (CMC) with various ratios of yttrium oxide (Y₂O₃) nanoparticles is prepared with content of 1 wt.% by weight of cement. The (PVP–CMC–Y₂O₃) nanocomposites are used with cement to fabricate the mortar/(PVP–CMC–Y₂O₃) nanocomposites for biomedical applications. The cement mortar/(PVP–CMC–Y₂O₃) is tested against *Aspergillus*, *Lactose* organisms and *Proteus* organisms. Results show that the inhibition zones increase as Y₂O₃ nanoparticles' ratios increase.

Досліджено синтезу нових цементних розчин/полімер-нанокompatитів для протигрибкових та антибактерійних застосувань. Суміш розчину полівінілпіролідону (PVP) і карбоксиметилцелюлози (CMC) з різними співвідношеннями наночастинок оксиду Ітрію (Y₂O₃) готується з вмістом 1 ваг.% за вагою цементу. Нанокompatити (PVP–CMC–Y₂O₃) використовуються з цементом для виготовлення нанокompatитів розчин/(PVP–CMC–Y₂O₃) для біомедичних застосувань. Цементний розчин/(PVP–CMC–Y₂O₃) тестується проти аспергілуса, лактозних організмів і організмів протея. Результати показують, що зони гальмування

збільшуються в міру збільшення співвідношення наночастинок Y_2O_3 .

Key words: antifungal agent, antibacterial agent, yttrium oxide, cement mortar, nanocomposites.

Ключові слова: протигрибковий засіб, антибактеріальний засіб, оксид ітрію, цементний розчин, нанокompозити.

(Received 30 May, 2020; in revised form, 5 January, 2021)

1. INTRODUCTION

The introduction of nanoparticles or lamellar solids materials in mortars and concrete to enhance its mechanical characterization has been generally tested in present concrete technology. The modern studies on nanoparticles and nanotechnology explain using these nanomaterials in different fields such as automobile industry, medicine, energy, construction, *etc.* This is related to the particular appearances of matter at the nanosize. Building materials can be considered as beneficiaries of the investigations and their applications that will enhance the properties of concrete and insulating materials [1].

Nanoparticles, including metals and metal oxides, can be used and applied in cosmetics, electronics, agriculture, food industry, and building materials. The manufacture of cement mortars and concretes are mainly important branches in building materials [2].

In the present time of multidrug resistance, in which viruses, fungi, parasites and bacteria are gaining resistance to various antimicrobial agents, it is becoming especially complex for health care staff to treat patients [3]. Antimicrobial agents are of high importance in several commercial fields such as environmental one, textiles packaging industries and medical products, *etc.* However, random use of antibiotics leads to resistance of bacteria to the antimicrobial drugs. Nanomaterials with their huge surface area-to-volume ratio have been studied to be expected candidates used for antimicrobial agents.

Metal oxide nanoparticles have huge applications in many fields ranging from water treatment, medicine, engineering, cosmetics, *etc.* [4]. Yttrium oxide (Y_2O_3) is one of the mainly promising substances for the synthesis of chemical catalysis and optoelectronic applications. Y_2O_3 is a distinguished material due to its properties of good thermal stability of high dielectric constant in a powder state. Y_2O_3 may be used as high-activity additive and useful composite similar to yttria-stabilized zirconia films. In addition, Y_2O_3 is generally used as a host substance for different rare earth dopants and is of attention for potential area in biological imaging [5].

2. MATERIALS AND METHODS

Nanocomposites/mortar is prepared according to the ASTM C373 with ratio 1:3 for cement/sand. The solutions of nanocomposites are fabricated with content 1 wt.% from weight of cement. The solution of polymers is prepared with content (50 wt.% PVP with 50 wt.% CMC).

The yttrium oxide (Y_2O_3) nanoparticles were added to solution of polymers with ratios 1, 2 and 3 wt.%. The solutions of PVP-CMC-

TABLE 1. The chemical analysis of the used cement (according to IQS No. 472/1984).

Oxide	Value	Limits according to IQS
CaO	61.00	—
SiO ₂ , %	19.50	—
Al ₂ O ₃ , %	3.80	—
Fe ₂ O ₃ , %	5.60	—
MgO, %	3.00	≤ 5%
SO ₃ , %	2.00	≤ 2.5% if C ₃ A < 5%
Loss on ignition, %	3.65	< 4%
Total, %	98.55	—
Free lime, %	1.32	—
Insoluble residue, %	1.40	≤ 1.5%
L.S.F.	0.93	0.66–1.02
M.S.	2.07	—
M.A.	0.68	—
C ₃ S, %	55.52	—
C ₂ S, %	14.02	—
C ₃ A, %	0.59	≤ 3.5%
C ₄ AF, %	17.04	—

TABLE 2. The physical properties of the used cement (according to IQS No.5/1984).

Property	Value	Limits according to IQS
Initial setting time, hour:min	02:27	≥ 00:45
Final setting time, hour:min	03:30	≤ 10:00
Fineness (Blaine) in m ² /kg	307	≥ 250
Compressive strength, MPa at	3 day	≥ 15.00
	7 day	≥ 23.00

Y_2O_3 nanomaterials were added to cement to prepare the cement mortar nanocomposites for antifungal and antibacterial agents. Then, these ingredients were mixed for 4 minutes using a spark mixer, and a vibrating machine further mixed the resultant mixtures with a frequency of 200 Hz for another 4 minutes. Finally, the samples were subjected to humid environment for 24 hours and immersed in distilled water for another seven days before testing.

The used cement was analysed according to the Iraqi standard No. 472/1984 as shown in Table 1, and its physical properties according to the Iraqi standard No. 5/1984 is shown in Table 2.

The antifungal and antibacterial agents were tested against fungal (*Aspergillus*), positive bacteria (*Lactose*) and negative bacteria (*Proteus*) by disc diffusion method.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The antifungal and antibacterial tests of the mortar samples (cement/PVP-CMC- Y_2O_3 nanocomposites) were tested against fungal (*Aspergillus*), positive bacteria (*Lactose*) and negative bacteria (*Proteus*) as shown in Figures 1–4. The inhibition-zones' areas increase as Y_2O_3 nanoparticles ratios increase. Antifungal effect of cement mortar/nanocomposites is explained by its high surface area. The Y_2O_3 nanoparticles can energetically inhibit the development of fungal strains by interfering cell and effecting deformation in fungal hyphae [6].

The explanation for the antibacterial effect of cement nanocomposites can be related to occurrence of reactive oxygen species produced by Y_2O_3 nanoparticles. The (cement-nanocomposites) mortar goes on to contact with the dead bacteria; in one time, the hydrogen peroxide was produced and, hence, prevents further the action of bacteria and carry on to create and release the hydrogen peroxide to medium. The mechanism, which is possible for action, is as follows: Y_2O_3 nanoparticles in mortar have positive charges, and the mi-

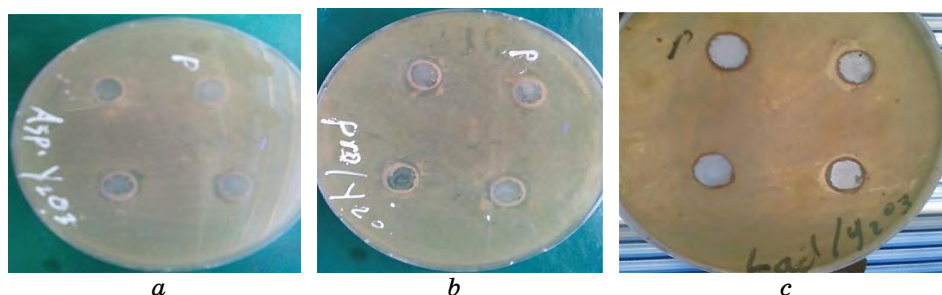


Fig. 1. Images of cement-nanocomposites mortar against: (a) *Aspergillus*; (b) *Lactose*; (c) *Proteus*.

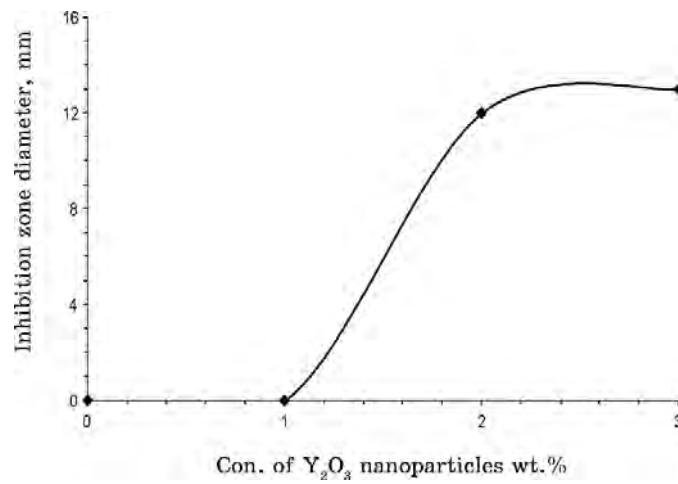


Fig. 2. Antifungal agent of (cement-nanocomposites) mortar against Aspergillus.

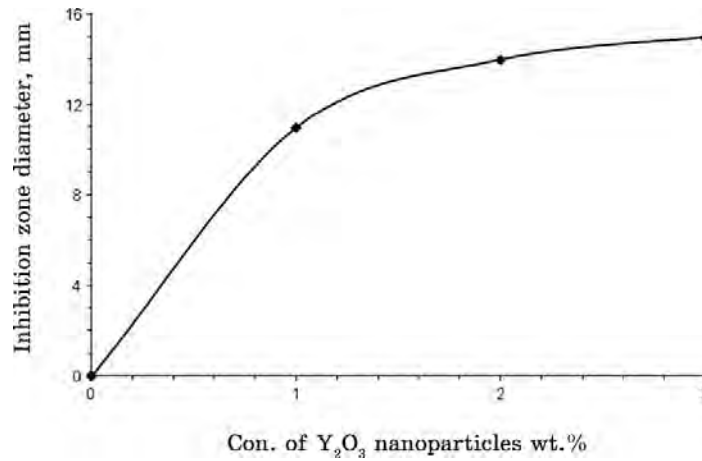


Fig. 3. Antibacterial agent of (cement-nanocomposites) mortar against Lactose.

crobes have negative charges and, hence, produce the contact between the Y_2O_3 and the bacteria. When the contact was created, the bacteria become oxidized that leads it to the die [7–10].

4. CONCLUSIONS

The cement-nanocomposites mortar samples are fabricated against Aspergillus organisms, Lactose organisms and Proteus organisms.

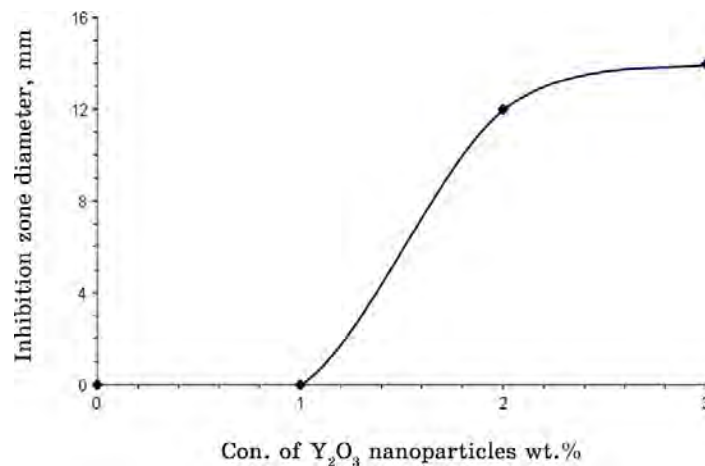


Fig. 4. Antibacterial agent of (cement–nanocomposites) mortar against *Proteus*.

The areas of inhibition zones of antifungal and antibacterial tests rise as the Y_2O_3 nanoparticles ratios raise.

The prepared samples of cement–nanocomposites mortar have good antifungal and antibacterial effects.

REFERENCES

1. D. Nivethitha and S. Dharmar, *Int. J. of Earth Sci. and Eng.*, **9**, No. 3: 175 (2016).
2. P. Sikora, A. Augustyniak, K. Cendrowski, P. Nawrotek, and E. Mijowska, *Nanomaterials*, **8**: 1 (2018).
3. V. Kandi and S. Kandi, *Epidemiology and Health*, **37**: 5 (2015).
4. A. Mukherjee, M. I. Sadiq, T. C. Prathna, and N. Chandrasekzaran, *Science Against Microbial Pathogens: Communicating Current Research and Technological Advances* (Ed. Antonio Méndez-Vilas) (2011), p. 245.
5. S. K. Kannan and M. Sundrarajan, *Bull. Mater. Sci.*, **38**, No. 4: 945 (2015).
6. S. Gowri, R. R. Gandhi, and M. Sundrarajan, *J. Mater. Sci. Technol.*, **30**: No. 8: 782 (2015).
7. M. Soleimani, M. Ghorbani, and S. Salahi, *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, No. 3: 191 (2016).
8. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *J. of Materials Sci.: Materials in Electronics*, **29**, Iss. 12: 10369 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9095-z>.
9. N. Humood, A. Hashim, A. J. Braihi, F. L. Rashid, and M. S. Hashim, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 6: 814 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1596>.
10. H. Ahmed, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **20**: 206 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00100-2>.

PACS numbers: 81.20.Ym, 87.50.-a, 87.85.Rs, 89.60.Ec, 92.20.jb, 92.40.kc

Ключові аспекти нанотехнологічного підходу в конструкторсько-технічному рішенні системи управління баластною водою на базі ДІ НУ «ОМА»

Н. Тірон-Воробйова¹, О. Іванов¹, А. Данилян¹, А. Жмудь²

¹ДІ НУ «ОМА»,
вул. Фанагорійська, 9,
68607 Ізмаїл, Україна

²Одеська національна академія харчових технологій,
вул. Канатна, 112,
65039 Одеса, Україна

Велику зацікавленість у наш час привертають системи очищення баластної води (БВ). Адже в процесі дебаластування судна вода з танків протікає крізь фільтри та піддається обробленню тільки ультрафіолетом (УФ-установкою), що не відповідає прийнятому в 2017 р. розділу D-2 (стандарт, що визначає якість морської БВ — максимальну кількість життєздатних організмів, які можуть міститися в БВ) згідно з Конвенцією Міжнародної морської організації (ІМО). Підвищені вимоги до очищення БВ призводять до подорожчання морських і річкових перевезень, різко збільшують ставку фрахту перевезеної тони вантажу. У зв'язку з цим сьогодні гостро стоїть завдання з підвищення якості очищення та пониження його вартості. В даній статті запропоновано розгляд ключових аспектів нанотехнологічного підходу конструкторсько-технічного рішення системи управління БВ на базі ДІ НУ «ОМА». Умови здійснення способу знезараження й очищення БВ знайдено експериментально. Поставлену задачу вирішено двома винаходами, поєднаними винахідницьким задумом. У першому винаході поставлене завдання вирішено методом знезараження й очищення БВ, що передбачає введення у неї окиснювача та подальше оброблення ультрафіолетовим випроміненням. У другому винаході поставлену задачу вирішено установкою для знезараження й очищення БВ, що містить поєднані між собою технологічними трубопроводами баластовий танк-резервуар для змішування БВ з окиснювачем, пристрій для оброблення БВ ультрафіолетовим світлом і фільтр тонкого очищення, а саме, тим, що, на відміну від прототипу, вона додатково містить дозатор реагентів, фільтр грубого очищення, баластний насос і блок високочастотного електрогідрравлічного удару. Електрогідрравлічний удар приводить до знищення інвазій і хвороботворних штамів. Саморозвантажувальний

фільтер з нановуглецевими вставками уможливило робити відсів твердих елементів і мікроорганізмів в ізольованій БВ. Перевага саморозвантажувального фільтра полягає в забезпеченні установці по знезараженню й очищенню БВ високий рівень знищення інвазій. Чому конструкція саморозвантажувального фільтра для очищення БВ є оптимальною? Відповідь достатньо проста: збільшивши розміри фільтрувальних елементів, ми збільшуємо пропускну здатність обробленої БВ. А також, згідно з дослідженнями та розробками нанотехнологій, вони знаходяться в стані підйому в гонитві за оригінальними та корисними речами, і в той час, коли відбувається зліт фабричного виробництва, зовсім мало робиться для того, щоб гарантувати безпеку суспільству та навколишньому середовищу.

Great interest in our time is paid to the ballast water (BW) treatment system. Indeed, in the process of decalibrating the vessel, the water from the tanks flows through the filters and is subjected to UV (ultraviolet) treatment only that does not comply with the BW under section D-2 (the Standard determining the quality of sea BW, i.e., the maximum number of viable organisms, which can be contained in BW) adopted in 2017 according to the IMO (International Maritime Organization) Convention. It must be admitted that the increased requirements for the cleaning of spent products lead to a rise in the cost of sea and river waterages, and the freight rate of a tonne of cargo is sharply increased. In this regard, today, the challenge is to improve the quality of treatment and reduce its cost. This article proposes the consideration of key aspects of the nanotechnological approach to the design and technical solution of the BW management system, based on the DI NU 'OMA'. The conditions for the implementation of the method of disinfection and purification of BW were found experimentally. The problem is solved by two inventions connected by an inventive concept. In the first invention, the task is solved by a method of disinfecting and cleaning BW, providing for the introduction of an oxidizing agent into it and subsequent treatment with ultraviolet radiation. In the second invention, the task is solved by the installation for disinfection and purification of BW, containing a ballast tank-tank connected to each other by technological pipelines for mixing the spent substance with an oxidizing agent, a device for processing the spent substance with ultraviolet light, and a fine filter, in which, unlike the prototype, it additionally contains a reagent dispenser, a coarse filter, a ballast pump, and a high-frequency electrohydraulic-shock block. Electrohydraulic shock leads to the destruction of invasions and pathogenic strains. A self-discharging filter with nanocarbon inserts allows screening of solid elements and microorganisms in isolated BW. The advantage of a self-discharging filter is that it provides a high level of destruction of invasions to the BW cleaning plant. Why is the design of a self-discharging filter for cleaning the BW optimal? The answer is quite simple: increasing the size of filtering elements, we increase the throughput of the processed BW. Moreover, according to the research and development of nanotechnology, they are on the rise in pursuit of the original and useful things, and at the time when the take-off of factory production takes place, very little is being done to guarantee the safety to the society and the envi-

ronment.

Ключові слова: баластна вода (БВ), Конвенція ІМО, стандарт D-2, морська індустрія, нанотехнології, саморозвантажувальний фільтер.

Key words: ballast water (BW), IMO Convention, D-2 standard, marine industry, nanotechnologies, self-discharging filter.

(Отримано 11 липня 2020 р.)

1. ВСТУП

Всі морські держави світового співтовариства з контролю над операціями з баластною водою (БВ) протягом останніх трьох десятиліть постійно вдосконалюють законодавчу базу щодо захисту своєї морської економічної зони від інвазійних живих істот у БВ суден.

Прийнятий на початку 2017 р. норматив оброблення БВ згідно з Конвенцією Міжнародної морської організації (International Maritime Organization—ІМО) по розділу D-2 (стандарт, який визначає якість морської БВ — максимальну кількість життєздатних організмів, що можуть міститися в БВ) посилив вимоги до очищення БВ.

Набір сили документом є важливим кроком у боротьбі за збереження навколишнього середовища. Живі істоти діаметром у 50 мкм і більше мають не перевищувати 10 одиниць на 1 м³ води; більш дрібних істот (10–50 мкм) на 1 м³ має бути менше 10 у БВ, яка скидається. Також лімітовано кількість бактерій у воді. Поряд з цими новими вимогами, посилюється контроль скидання БВ у прибережній зоні портів. Адміністрація портів для суден, які заходять, пропонує скидання БВ, що не відповідає нормативу стандарту D-2, в берегові ємності для подальшого очищення їх за певну плату. Відповідно до міжнародних норм щодо забезпечення контролю за скиданням БВ в прибережних водах (економічної зони), державні органи мають право здійснювати контроль за баластними операціями суден [1].

На сьогоднішній день офіційно до використання допущено понад 60 типів систем очищення БВ.

Установки каскадного типу компаній Wartsila (Фінляндія), Alfa Laval (Швеція), Siemens та ін. оснащено елементами багаторівневого очищення БВ. У цих установках широко використовуються механічні засоби очищення з численними пристроями хемічної, бактеріологічної та променевої енергій.

Велику зацікавленість у даний час звернено до системи очищення БВ Хайд Гардіан [2], по-перше, її простотою та, що дуже

важливо, економічністю. По-друге, система Хайд Гардіан цілком інтегрується в наявні суднові системи автоматичного управління та контролю. В ході баластування вода пропускається від кінгстона до баластних танків крізь обидва ступені оброблення із застосуванням установки з ультрафіолетовим (УФ) світлом і фільтром. Всі біологічні осади та включення, залучені в систему в ході баластування, промиваються та скидаються знову в море в цьому регіоні.

В процесі дебаластування судна вода з танків протікає скрізь фільтри та піддається обробленню тільки УФ-установкою. Прилади Хайд Гардіан автоматично фіксують усі характеристики баластних операцій; до того ж систему обладнано пробовідбірниками відповідно до Правила G-2 ІМО.

Щоб уникнути штрафних санкцій, спірних ситуацій, що виникають при скиданні БВ, весь процес очищення та видалення очищеної води за допомогою спеціальних давачів реєструється на опломбованому жорсткому диску судна. Треба визнати, що підвищені вимоги до очищення БВ призводять до подорожчання морських і річкових перевезень, різкого збільшення ставки фрахту перевезеної тони вантажу. У зв'язку з цим нині гостро стоїть завдання з підвищення якості очищення та пониження його вартості.

Відомий спосіб очищення баластних вод, відповідно до якого вихідна вода попередньо звільняється від великих фракцій у самоочисних короткоциклових фільтрах, змішується з пероксидом водню в струменевому апараті, обробляється ультразвуковою кавітацією, перекачується в баластні танки або накопичувальні ємності, де зберігається необхідний час, перед скиданням в навколишнє середовище повторно доочищається шляхом змішування з випускними газами двигунів внутрішнього згоряння або котлоагрегатів у струменевому апараті та знову обробляється ультразвуковою кавітацією (патент РФ № 2591965) [3].

Зазначений спосіб має наступні недоліки:

- тривалість процесу переробки, зумовлена багатостадійністю;
- наявність реакційних ємностей великого об'єму;
- незадовільні масогабаритні показники установок і комплексів;
- високе енергоспоживання;
- складність конструкції;
- складність управління й автоматизації.

Відомий також спосіб знезараження БВ, який передбачає забір БВ та подальше оброблення її озоном і УФ-опроміненням. Озон вводять з озоновмісної газової суміші або з суміші озону з прісною водою в морську БВ, яку знезаражують, безпосередньо перед подачею морської БВ у блок УФ-світлового опромінення. Озоновмісну газову суміш подають через барботажную пластину, розта-

шовану перпендикулярно до напрямку руху потоку морської БВ, яку знезаражують. Час від введення озону в потік морської БВ до виходу морської БВ з блоку УФ-світлового опромінення не перевищує 10 с. Озон вводять у кількості, що забезпечує концентрацію не більше 2 мг озону на 1 дм³ оброблюваної морської води. Доза УФ-світлового опромінення озонованої морської БВ у блоці УФ-світлового опромінення знаходиться в діапазоні 100–200 мДж/см².

Крім того, озонвмісну газову суміш або суміш озону з прісною водою подають у потік морської БВ, яку знезаражують, під кутом до напрямку його руху через форсунки, розташовані в потоці морської БВ на вході в блок УФ-світлового опромінення (патент РФ на винахід № 2500624) [4].

Даному способу притаманні такі недоліки:

— використання прісної води для змішування озону з морською БВ веде до подорожчання конструкції та високої витрати прісної води;

— відсів фільтра тонкого очищення не забезпечує локалізацію дрібних інвазій і спор шкідливих водоростей, оскільки він пропускає мікроорганізми у понад 50 мікрон.

Цей спосіб не може забезпечити вимоги стандарту D-2.

Крім того, відомий спосіб знезараження води шляхом знищення водних організмів, викладено в заявці на винахід РФ № 2008121929 [5]. Спосіб передбачає пропускання води з відкритого водного об'єкту через протяжну систему трубопроводів при однаковій витраті води у всіх точках системи та подальше направлення води в баластну цистерну судна. Воду проводять через систему трубопроводів різного діаметра; при цьому у воді створюється кавітація. Додатково воду пропускають через електроди, на які подається електричний струм, а також вводять в неї гази, зокрема озон.

Спосіб за заявкою РФ на винахід № 2008121929 має наступні недоліки.

1. Установа, яка використовується для здійснення даного способу, є дуже громіздкою за своєю конструкцією за рахунок великої довжини трубопроводу, де методом зміни прохідного перетину в різних точках трубопроводу створюється кавітаційне середовище. При «схлопуванні» кавітаційних бульбашок вивільняється теплова енергія й енергія гідродару, що вимагає захисту стінок трубопроводів і вбудованих агрегатів установки від кавітаційного руйнування.

2. В установці відсутній високий рівень відсіву мікроорганізмів у фільтрі тонкого очищення, що робить можливим викид живих мікроорганізмів за борт, які наявними (впровадженими) методами оброблення БВ не гарантують виконання вимог стандарта

рту D-2.

2. МАТЕРІЯЛИ ТА МЕТОДИ

2.1. Найпоширеніші способи оброблення водяного баласту до заявленого винаходу авторами статті

Найближчим до розробленого авторами статті винаходу є спосіб оброблення водяного баласту, викладений в описі міжнародної заявки WO 2010/149638 [6].

Спосіб передбачає кілька варіантів оброблення БВ. Відповідно до четвертого варіанту здійснення способу, БВ спочатку піддають фільтрації через фільтер тонкого очищення (мікрофільтер). Відфільтровану воду потім обробляють озоном. Після цього суміш (морська вода + озон) повертається в основний потік морської води та надходить у резервуар (закритий реактор), в якому витримується (знаходиться із витримкою) від 2 секунд до 8 хвилин. Після цього суміш морської води й озону подається в комбіновану установку, де обробляється ультрафіолетовим світлом для стерилізації та видалення озону.

Даний спосіб було обрано в якості прототипу.

Прототип і спосіб мають наступні спільні операції:

- фільтрація через фільтер тонкого очищення;
- оброблення БВ окиснювачем (у прототипі це — озон);
- оброблення суміші (БВ + окиснювач) УФ-світлом.

Прототипу притаманний істотний недолік — недостатня ефективність знезараження й очищення БВ. Це пояснюється наступними аргументами.

По-перше, не враховується швидкість реакцій озону з солями Брому, які містяться в морській воді, в результаті яких, з урахуванням часу приготування суміші озону з морською водою, концентрація озону в морській воді значно зменшиться перед введенням суміші в блок УФ-опромінення. Крім того, ні в описі, ні у формулі винаходу немає пояснення, якою методикою автори припускають утримувати озон у суміші з морською водою в умовах зазначеного вище механізму його швидкого розкладання.

По-друге, озон має сильне поглинання бактерицидного УФ-світла.

По-третє, додатковий характер блоку (УФ-світло + озон) вказує на його відносно низьку ефективність при самостійному використанні.

По-четверте, висока концентрація розчиненого у воді озону.

Відомі установки, системи, пристрої для знезараження БВ [7], наприклад, CN 101602562, RU 93057611, RU 2193015, RU 2468858, RU 85143, RU 2008121929 та ін.

Найбільш близьким до запропонованої авторами статті установки (системи управління водним баластом) є пристрій оброблення водяного баласту, що містить з'єднані між собою фільтрувальний блок тонкого очищення (мікрофільтер), генератор озону, реакційний резервуар для суміші: баластна вода + озон, комбіновану установку для оброблення УФ-світлом (див. опис міжнародної заявки WO 2010/149638 — четвертий варіант виконання).

Дане технічне рішення вибрано як прототип. Прототип і установка мають наступні спільні ознаки:

- баластний танк — резервуар (закрита ємність), в якій змішують і витримують БВ з окиснювачем (в прототипі це — озон);
- пристрій для оброблення БВ ультрафіолетовим світлом;
- фільтер тонкого очищення (в прототипі це мікрофільтер).

Пристрою за прототипом притаманні ті ж недоліки, що має спосіб-прототип, а саме, низька ефективність знезараження й очищення БВ, яка пояснюється зазначеними вище аргументами.

По-перше, не враховується швидкість реакцій озону з солями Брому, які містяться в морській воді, в результаті яких, з урахуванням часу приготування суміші озону з морською водою, концентрація озону в морській воді значно зменшиться перед введенням суміші в блок УФ-опромінення. Крім того, ні в описі, ні у формулі винаходу немає пояснення, якою методом автори припускають утримувати озон у суміші з морською водою в умовах зазначеного вище механізму його швидкого розкладання.

По-друге, озон сильно поглинає бактерицидне УФ-світло.

По-третє, додатковий характер блоку (УФ-світло + озон) вказує на його відносно низьку ефективність при самостійному використанні.

По-четверте, висока концентрація розчиненого у воді озону.

В основу винаходу поставлено задачу створити спосіб знезараження й очищення БВ, а також установку для його здійснення, в яких шляхом оброблення БВ двома хемічними реагентами, здійснення двох етапів фільтрування та додаткового електрогідралічного удару в способі, а також з'єднання елементів установки за схемою забезпечується підвищення ефективності знезараження й очищення БВ.

2.2. Винахідницький задум. Спосіб знезараження й очищення БВ на базі Дунайського інституту Національного університету «Одеська морська академія»

Поставлену задачу вирішено двома винаходами, поєднаними винахідницьким задумом.

У першому винаході поставлену задачу вирішено способом знезараження й очищення БВ [8], що передбачає введення в неї оки-

снювача та подальше оброблення ультрафіолетовим випроміненням, тим, що, на відміну від прототипу, БВ обробляють гіпохлоритом Натрію, який вводять у кількості 0,2–0,4 г/дм³, і хелатом Феруму, який вводять у кількості 8–9 г/дм³, після чого оброблену у такий спосіб БВ фільтрують через фільтр грубого очищення, піддають ультрафіолетовому опроміненню, високочастотному електрогідралічному удару імпульсами, що чергуються, тривалістю у 10⁻⁶ сек при миттєвій потужності імпульсу у 50–1000 МВт і подальшій фільтрації з використанням саморозвантажувального фільтра тонкого очищення.

Дослідження БВ проводилися за допомогою сучасного мікробіологічного аналізатора «БакТрак 4300» виробництва фірми SY-LAB Geräte GmbH (Австрія), який є автоматизованою експрес-системою для швидкої кількісної й якісної оцінки ступеня мікробної контамінації, зокрема, об'єктів навколишнього середовища.

У другому винаході поставлену задачу вирішено установкою для знезараження й очищення БВ, що містить з'єднані між собою технологічними трубопроводами баластний танк-резервуар для змішування БВ з окиснювачем, пристрій для оброблення БВ ультрафіолетовим світлом і фільтр тонкого очищення, тим, що, на відміну від прототипу, вона додатково містить дозатор реагентів, фільтр грубого очищення, баластний насос і блок високочастотного електрогідралічного удару; при цьому баластний танк з'єднано із дозатором реагентів і фільтром грубого очищення, який через баластний насос з'єднано з пристроєм для оброблення БВ УФ-світлом, який пов'язано зі входом блоку високочастотного електрогідралічного удару, вихід якого з'єднано із саморозвантажувальним фільтром тонкого очищення.

3. ОБГОВОРЕННЯ (ВИКЛАД ОСНОВНОГО ЗМІСТУ)

Умови здійснення способу знезараження й очищення БВ знайдено експериментально. Встановлено наступне.

1. Гіпохлорит натрію ГХNa слід вводити в кількості від 0,2 до 0,4 г/дм³. При введенні цього реагенту менше 0,2 г/дм³ «змінюються» окисні та бактерицидні властивості в порівнянні з діоксидом хлору, озоном і УФ-випроміненням, а введення його більше 0,4 г/дм³ призводить до збільшення експлуатаційних витрат, які часто стають вище, ніж при використанні хлордіоксидної або озонової технологій; при знезараженні води з високою часткою карбонатної жорсткості товарним ГХNa утворюється нерозчинний карбонат Кальцію, який відкладається у вигляді накипу на внутрішній поверхні трубопроводів і посудин (кальцинація).

2. Хелат Феруму вводять у кількості від 8 до 9 г/дм³. Вихід за

мінімальне значення не є дійовим, оскільки при меншій кількості — менша швидкість впливу, а також зростає стійкість молюсків до хемреагентів, а застосування хелату Феруму більше, ніж заявляється в робочих розчинах, на дуже жорстких природніх водах є неприпустимим. Висока доза може виявитися ще більш токсичною не тільки для окремих інвазійних видів, але й бути залишковою у вже очищеній (також незараженій) воді, що може привнести негативні властивості живим організмам, які «не завдають шкоди». Окрім того, можлива підвищена корозія стінок баластних танків.

3. Час тривалості імпульсів, що чергуються, дорівнює 10^{-6} сек і вибрано, виходячи з того, що імпульси, які чергуються, з більшою частотою мають більш стабільну й якісну дугу, але достатньою буде й частота в діапазоні 10^{-3} – 10^{-6} .

4. Потужність імпульсу обрано в межах 50–1000 МВт, виходячи з продуктивності установки. Авторами схематично показано запропоновану систему управління водним баластом, де:

установка знезараження й очищення морської БВ (рис. 1) містить баластний танк 1, з'єднаний трубопроводом із дозатором реагентів 2 та фільтром грубого очищення 3; фільтр грубого очищення 3 з'єднано з пристроєм для оброблення БВ ультрафіолето-

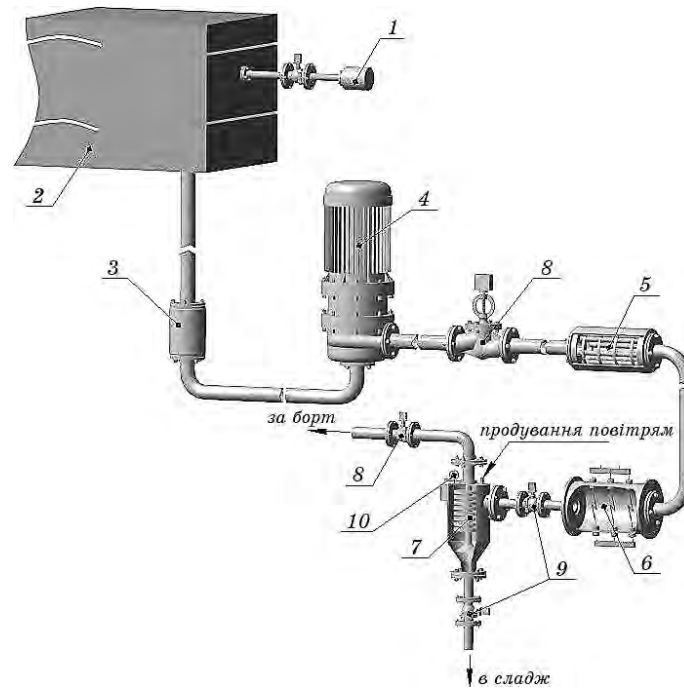


Рис. 1. Установка знезараження й очищення морської БВ.¹

вим світлом 5 через баластний насос 4; пристрій для оброблення БВ ультрафіолетовим світлом 5 пов'язано з блоком високочастотного електрогідралічного удару 6, який, в свою чергу, з'єднано із саморозвантажувальним фільтром тонкого очищення 7.

Саморозвантажувальний фільтр тонкого очищення 7 має два відвідних виходи: один — для видалення осаду (шламу), а другий — для видалення за борт очищеної та незараженої БВ. На трубопроводі, що з'єднує баластний насос 4 з пристроєм для оброблення ультрафіолетовим світлом 5, і на трубопроводі відведення обробленої БВ за борт, встановлено запірну арматуру 8.

На трубопроводі, що з'єднує вихід блоку високочастотного електрогідралічного удару 6 із входом саморозвантажувального фільтра 7, а також на відповідному трубопроводі для видалення шламу встановлено клапани типу «батерфляй» 9 (засувки з електроприводом ЕА 220 з неіржавійними дисками). На верхній частині саморозвантажувального фільтра тонкого очищення 7 встановлено давач тиску 10.

Саморозвантажувальний фільтр тонкого очищення 7 (рис. 2) виконано у вигляді порожнистого корпусу 11, у середині якого встановлено пустотілий вал 12, на якому розташовані фільтрувальні диски 13. Фільтрувальні диски 13 виконано з вуглецевого наноматеріалу, який має мікроскопічні канали (трубочки). Пустотілий вал 12 через редуктор 14 з'єднано з електроприводом 15. У верхній частині порожнистого корпусу 11 саморозвантажуваль-

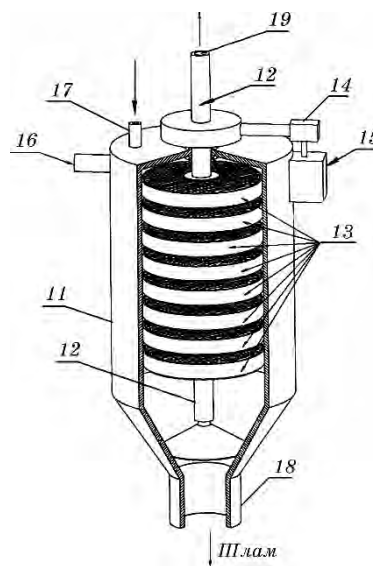


Рис. 2. Вигляд саморозвантажувального фільтра тонкого очищення.²

льного фільтра тонкого очищення 7 розташовано патрубок для введення оброблюваної БВ 16 і патрубок 17 для подачі повітря (для продувки) саморозвантажувального фільтра тонкої очистки 7. У нижній частині саморозвантажувального фільтра тонкого очищення 7 виконано відвід 18 для видалення осаду (шламу). Відфільтрована й очищена БВ виводиться із саморозвантажувального фільтра 7 через вихідний отвір 19 пустотілого валу 12 [9].

Спосіб знезараження й очищення БВ здійснюється у наступному порядку. У баластний танк 1 із дозатора реагентів 2 подаються хемічні реагенти. Дозатор реагентів 2 забезпечує введення у БВ хелату Феруму в кількості 8–9 г/дм³ оброблюваної води та гіпохлориту Натрію марки А в кількості 0,2–0,4 г/дм³. Після хемічного оброблення БВ в танкові 1 БВ надходить у фільтер грубого очищення 3, а далі за допомогою баластного насоса 4 первинно очищена БВ подається у камеру пристрою для оброблення її ультрафіолетовим світлом 5. У пристрої для оброблення ультрафіолетовим світлом 5 БВ піддається третьому обробленню — знезараженню шляхом опромінення.

Далі БВ, тричі оброблена (хемічними реагентами, фільтруванням і ультрафіолетовим опроміненням), надходить у блок високочастотного електрогідрравлічного удару 6, в якому за рахунок електрогідрравлічного розряду імпульсами, що чергуються, тривалістю у 10⁻⁶ сек при миттєвій потужності імпульсу у 50–1000 МВт створюється електрогідрравлічний удар з високим ступенем йонізації ультразвукового ефекту, що приводить до знищення інвазійних включень і бактеріяльних штамів. Після блоку високочастотного електрогідрравлічного удару 6 чотиріразово оброблена БВ подається в саморозвантажувальний фільтер тонкого очищення 7. Потік БВ надходить усередину порожнистого корпусу 11 через патрубок 16. Усередині порожнистого корпусу 11 потік БВ проходить у напрямку від нижньої його частини до верхньої частини; тим самим відбувається «розпорошення» води на фільтрувальні диски 13, які обертаються за допомогою електроприводу 15. БВ, проходячи фільтрувальні диски 13 один за другим (одним), поступово очищується з підвищенням ступеня очищення. При цьому потік БВ постійно закручується внаслідок обертання фільтрувальних дисків 13 на пустотілому валові 12. Внаслідок відцентрової сили БВ потрапляє на стінки порожнистого корпусу 11 (в так званому пристінному просторі), «виштовхується» угору та через отвір 19 виводиться з саморозвантажувального фільтра тонкого очищення 7.

Саморозвантажувальний фільтер тонкого очищення 7 розвантажуються циклічно протягом 5–8 сек. За сигналом давача 10, який спрацьовує при забрудненні фільтра 7, підвищується тиск на вході у фільтер 7, і тоді спрацьовують клапани «батерфляй»

9. На вході один закривається, а другий унизу відкривається для скидання сладжу (осаду). Електропривод 15 включається тільки на період очищення, отримуючи сигнал від давача 10. Після скидання осаду через відвід 18 через патрубок 17 подається стиснене повітря та відбувається продування саморозвантажувального фільтра тонкого очищення 7.

4. РЕЗУЛЬТАТИ

Випробування установки для знезараження й очищення БВ було проведено на базі Дунайського інституту Національного університету «Одеська морська академія».

У вихідній БВ містилося:

- 40 життєздатних організмів від 10 до 50 мкм у найменшому вимірі на 1 см³;
- індикаторні мікроби, які використовуються для цілей стандартів охорони здоров'я людини, в наступних концентраціях:
 - 1) токсикогенний холерний вібріон (сіркогрупи O1 і O139) — 4 колонієутворювальних одиниць (КУО) на 100 см³ або 4 КУО на 1 г (сирої ваги) зразків зоопланктону;
 - 2) кишкова паличка — 400 КУО на 100 см³;
 - 3) кишкові ентерококи — 400 КУО на 100 см³.

Після оброблення БВ відповідно до способу на запропонованій установці одержано такі результати:

- 10 життєздатних організмів від 10 до 50 мкм у найменшому вимірі на один см³;
- індикаторні мікроби, які використовуються для цілей стандартів охорони здоров'я людини, в наступних концентраціях:
 - 1) токсикогенний холерний вібріон (сіркогрупи O1 і O139) — менше 1 КУО на 100 см³ або менше 1 КУО на 1 г (сирої ваги) зразків зоопланктону;
 - 2) кишкова паличка — менш 250 КУО на 100 см³;
 - 3) кишкові ентерококи — менше 100 КУО на 100 см³ (вміст всіх кишкових ентерококів менше на 30% із застосуванням електрогідравлічного удару, а із застосуванням електрогідравлічного удару та тонкої фільтрації через саморозвантажувальний фільтр з нановуглецевими трубками відбувається 100% знезараження).

Застосування фільтра з нановуглецевими трубками може без додаткових опцій забезпечити 100% знезараження (див. вище величину відсіву таким фільтром). За бажанням судновласника, фільтрувальні нанотехнологічні диски можуть бути замінені на дешевші диски з фібри, целюлози та ін. матеріалів. Але при такій заміні необхідно буде підключити високочастотний електрогідравлічний удар. Установка є універсальною та здатна працювати також по знезараженню й очищенню стічних вод міських

каналізацій і підприємств.

Спосіб знезараження й очищення БВ та установка для його здійснення мають істотні переваги, як в порівнянні з відповідним прототипом, так і в порівнянні з іншими відомими способами й установками для знезараження й очищення БВ.

Електрогідролітичний удар приводить до знищення інвазій і хвороботворних штамів; саморозвантажувальний фільтер з нановуглецевими вставками уможливує робити відсів твердих елементів і мікроорганізмів в ізольованій БВ до 0,0024 мм з низьким опором води, що проходить.

Вуглецеві нанотрубки мають багато переваг, зокрема більш швидкий рух носіїв заряду, ніж у кремнії; вони можуть мати розмір у 5 разів менший, аніж мінімальний розмір кремнієвих елементів електросхем [10]. Але створення електричних ланцюгів на їхній основі дуже ускладнене внаслідок розподілу одержаних нанотрубок у хаотичному порядку. Вчені з Університету Південної Каліфорнії підібрали підкладку для нанотрубок, на якій вони могли самостійно упорядковуватися (до 40 нанотрубок на мікрон). Ця технологія дає змогу створювати сучасну електроніку, чутливі сенсори тощо.

По-друге, застосування реагенту, — хелату Феруму, — для знезараження й очищення живих організмів у БВ пройшло успішні випробування зі знищення шкідливих молюсків і дає повну впевненість у можливості його використання в ізольованому судовому баласті. Енерговитрати установки складають 0,3–0,4 кВт на 1 м³, що цілком прийнятно для використання навіть на найбільших океанських судах, де продуктивність відкачування баласту доходить до $Q = 6$ тис. м³/год.

5. ДИСКУСІЯ

Перевага саморозвантажувального фільтра полягає в забезпеченні установці з очищення БВ високий рівень знищення інвазій. Дисковий фільтер застосовується для фільтрування дрібнодисперсних суспензій; складається з корпусу, в якому на підшипниках закріплено порожнистий вал із перфорованими дисками, з'єднаними з порожниною валу (рис. 3).

На поверхні дисків закріплено за допомогою хомутів фільтрувальну тканину. Під час фільтрування вал з дисками є нерухомим, фільтрат проходить через фільтрувальну перегородку всередину дисків, далі в порожній вал і виводиться зверху. Шар осаду утворюється на верхній і нижній поверхнях дисків.

Після закінчення фільтрування суспензія зливається, всередину валу та дисків подається промивальна рідина, а вал з дисками приводиться в обертання електроприводом.

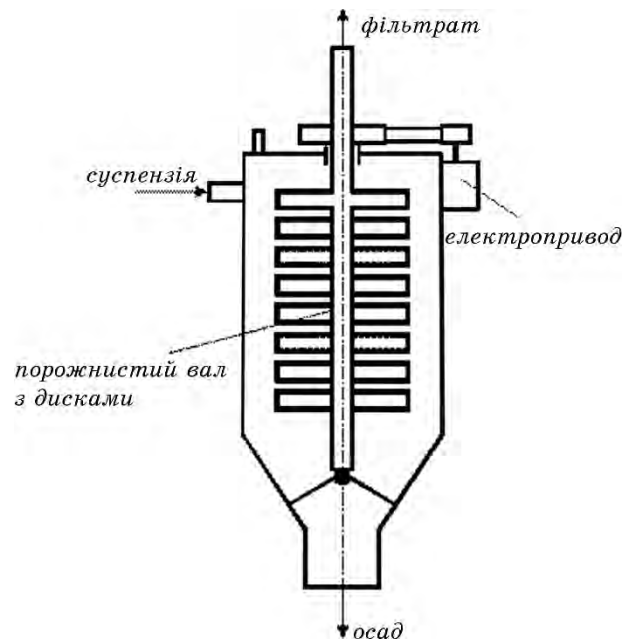


Рис. 3. Дисківий саморозвантажувальний фільтер.³

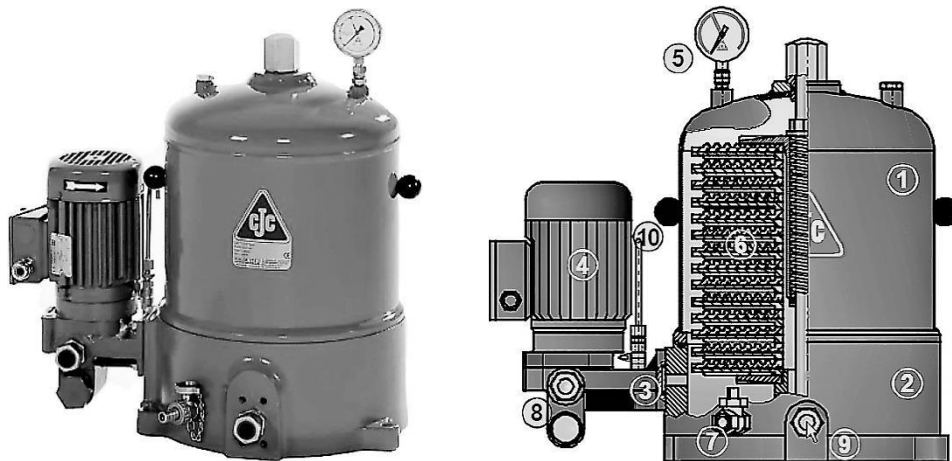


Рис. 4. Саморозвантажувальний фільтер тонкого очищення HDU SJS™: 1 — корпус фільтра; 2 — основа фільтра; 3 — насос; 4 — електричний мотор; 5 — манометер; 6 — фільтрувальний елемент; 7 — випускний клапан; 8 — мастилоприймач; 9 — мастилопуск; 10 — точка відбору проб.⁴

За рахунок відцентрових сил осад скидається з дисків і виван-

тажується з нижньої частини фільтра.

Потім цикли фільтрування та промивання повторюються. Позитивна якість фільтра — автоматичне вивантаження осаду.

Застосування наявних технологій такої компанії, як СJS™, для очищення циркуляційних мастил і важкого палива суднових дизелів дає авторам практичні напрацювання та набутий досвід.

Стосовно очищення БВ запропоновані фільтри тонкого очищення можуть бути з успіхом застосовані, оскільки густина оливи значно вище густини БВ, що збільшує пропускну здатність рідини.

Відсів мікроорганізмів може бути доведений до 0,005 мм (5 мікрон) при запропонованих стандартах ІМО до 2020 року у 10 мікрон (рис. 4). Такі стандарти використовуються для гідравлічних, мастильних і трансмісійних олив, мінеральних олив (група I, II та III), синтетичних олив (група IV та V), рідин на гліколевій основі, рідин на ефірній основі (рідини групи HFD), рідин на водній основі, промивних олив, олив для прокатки, для різальних інструментів, гартівних олив.

Принцип роботи фільтра-сепаратора, що зображено на рис. 5, уможлиблює видаляти всі відфільтровані суспензії в окрему цистерну, де залишилися після оброблення життєздатні інвазії, які гинуть протягом декількох діб, що дає нам повну впевненість припускати «повне» знищення їх на 98%.

Цілком очевидно, що зі збільшенням якості відсіву фільтрувальних частинок знижується продуктивність установки. Філь-

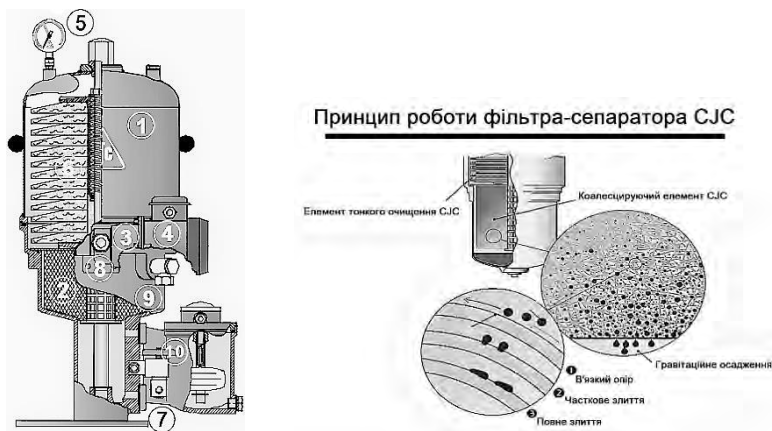


Рис. 5. Принцип роботи фільтра-сепаратора СJS™ (фільтр серії РТУ2 27/27): 1 — корпус фільтра; 2 — коалесцентний елемент; 3 — насос; 4 — електричний мотор; 5 — манометер; 6 — фільтрувальний елемент; 7 — клапан спуску води; 8 — оливоприймач; 9 — оливоспуск; 10 — водоскидання.⁵



Рис. 6. Фільтрувальні диски саморозвантажувального фільтра.⁶

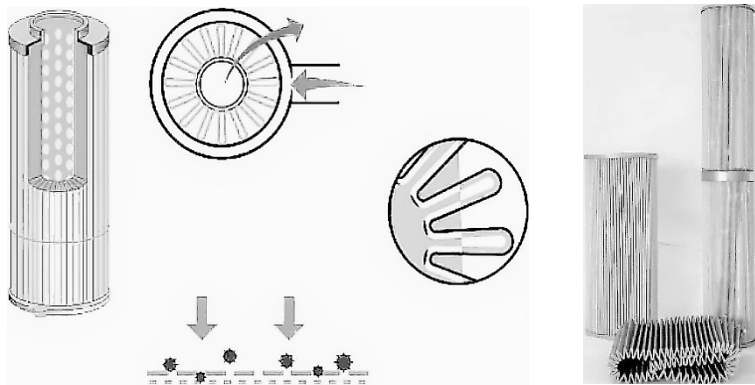


Рис. 7. Напірний фільтрувальний елемент високої продуктивності.⁷

трувальні диски (рис. 6) з використанням тканинних елементів, фібри не дають змогу для великотоннажних суден забезпечити своєчасне скидання БВ.

Цю проблему легко усунуто з використанням напірного фільтрувального елемента: тиск у машині — 10–350 бар, типова швидкість потоку — 4–300 дм³/хв., тонкість фільтрації — 3–30 мкм (максимум), утримувальна здатність — 20–100 г; він не абсорбує воду, не захищає від розкладу оливи; є стандартом для всіх оливосистем (рис. 7), але автори пропонованої конструкції та технології вбачають, в першу чергу, надійність, якість і дешевизну оброблення БВ, а це можливо тільки з використанням самих сучасних фільтрувальних матеріалів. Може використовуватися автономно разом із насосом, але не порівняти з глибинним автономним фільтром [11].

Нанотехнології використовуються для опріснення морської води; застосовують фільтри з вирощених вуглецевих трубок, які

забезпечують наднизький коефіцієнт тертя, що дає пониження робочого тиску від 60 бар до 3 бар в опріснювачі. Фільтрувальні диски (рис. 6) можуть бути з успіхом виконані з вирощених вуглецевих наноматеріалів. Запропонована технологія — під силу компанії SJS™ та ін. для виготовлення саморозвантажувального фільтра.

Чому конструкція саморозвантажувального фільтра для очищення БВ є найоптимальнішою? Відповідь достатньо проста: збільшивши розміри фільтрувальних елементів, ми збільшуємо пропускну здатність обробленої БВ, довівши рівень фільтрації до 20–10 мікрон. При цьому, використовуючи фільтрувальні елементи з вирощених нановуглецевих трубок, ми одержимо запас підвищення тиску на стороні прокачування фільтра, тобто, підвищуючи незначно тиск понад 3 бар, ми будемо збільшувати пропускну здатність і тим самим збільшимо продуктивність установки.

Постійний викид із саморозвантажувального фільтра відфільтрованих інвазій у закрити суднову ємність з підвищеним вмістом окису Феруму позитивно позначиться на подальшому знищенні тих інвазій, що вижили.

Збільшення в 2 рази напруженості УФ-світлового потоку і при цьому використання нового виду хемічного реагенту дає змогу нам досягти максимального знищення інвазій.

6. ВИСНОВКИ-ТЛУМАЧЕННЯ

На думку експертів, нанотехнології стануть рушійною силою промислової революції та змінюватимуть наш спосіб життя. Дослідження та розробки нанотехнологій знаходяться у стані підйому у гонитві за оригінальними та корисними речами, і в той час, коли відбувається зліт фабричного виробництва, зовсім мало робиться для того, щоб гарантувати безпеку суспільству та навколишньому середовищу.

За очікуваннями Національного наукового фонду США, за наступне десятиліття нанотехнології «захоплять» 1 трильйон дол. світового ринку.

Нанотехнології обіцяють величезні потенційні вигоди у поліпшенні майже всіх видів промислової продукції. Але, з іншого боку, постає питання: чи є вони безпечними?

Зростаюча кількість наукових досліджень і звітів урядів застерігає, що створені наночастинки можуть становити небезпеку для здоров'я людей і навколишнього середовища, хоча було проведено ще небагато досліджень щодо їхньої токсичності.

Отже, нанотехнології включають у себе широкий спектр технологій для контролю над структурою матерії на рівні атомів і

молекул. Нанометер — це одна мільярдна метра, довжина ланцюга з 10 розміщених поруч атомів Гідрогену; товщина людської волосини дорівнює приблизно 80 тисячам нанометрів. Важко навіть уявити собі щось настільки мале, ще важче повірити, що це може використовуватися у виробничих процесах [12].

На такому мікроскопічному рівні матерія поводить себе не так, як у нашому повсякденному житті у цьому світі, де панує класична Ньютоніана фізика. У наносвіті «властивості матерії обумовлюються складним і багатим поєднанням класичної фізики та квантової механіки» — мовилося в ексклюзивному онлайн-випуску журналу *Scientific American* за січень 2006 р. Також у більших кількостях мініатюрні наноречовини можуть мати величезну потужність через їхнє значно більше відношення площі поверхні до об'єму.

Зі зменшенням величини частинок і ростом їхньої реакційної здатності, речовина, котра може бути інертною у мікро- чи макромасштабі, здатна набувати небезпечних властивостей у наномасштабі [13].

Щодо соціальних та етичних проблем, то, згідно з *Vital Signs 2006–2007*, серйозні побоювання не обмежуються питаннями безпеки та впливу на здоров'я; мають бути вивчені більш широкі соціальні й етичні наслідки. «Нанотехнічною революцією рухає погоня за прибутком — не потреба у розвитку людства; доки докорінними проблемами є убогість і соціальна несправедливість, нові технології ніколи не будуть універсальним вирішенням їх», — стверджується у звіті *Vital Signs*.

ПОДЯКИ

Висловлюємо подяку за сприяння та професійну допомогу у конструюванні експериментальної системи управління баластною водою на базі Дунайського інституту Національного університету «Одеська морська академія» в.о. директора ПрАТ «Дунайсудноремонт» (м. Ізмаїл, Одеська обл., Україна) В. М. Купрієнка; директору Дунайського інституту Національного університету «Одеська морська академія» (м. Ізмаїл, Одеська обл., Україна) д.т.н., проф. В. І. Чимширу — за сприяння у закупівлі чинних вузлів системи; О. Ю. Звягінцеву (Інститут біології моря ім. А. В. Жирмунського ДВО РАН, Владивосток, Росія) — за сприяння й надання глобального інформаційно-аналітичного опису щодо глибоких досліджень суднового водяного баласту, особливо стосовно складу флори та фауни, їхньої життєздатності та виникнення видів (ним надано широку інформацію щодо розробки методології, методів і законів для запобігання занесення патогенних і потенційно небезпечних організмів водним транспор-

том).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. *Міжнародна Конвенція щодо контролю суднових баластних вод й осадів та управління ними* (Санкт-Петербург: Вид. ЦНІМФ: 2005) (рос.).
2. *Korabel* (рос.); https://www.korabel.ru/equipment/item_view/469201.html
3. А. С. Курников, Д. С. Мизгирев, Т. В. Молочная, С. Н. Валиулин, *Спосіб очищення баластових вод* (Патент РФ 2591965, C02F1/00, C02F1/36, 2016) (рос.).
4. В. П. Фоқанов, Л. В. Зябрикова, Н. П. Погодін, В. Г. Хорошев, А. В. Шалларь, *Спосіб знешкодження морської баластної води* (Патент РФ 2500624, C02F1/32, C02F1/78, C02F103/08, 2013) (рос.).
5. *Rizos Ballast Teknolojiz (Prepraitri) Limited. Спосіб знезараження води шляхом знищення водних організмів і пристрій для його здійснення* (Патент РФ на винахід RU 2433087 C2, 2008121929/05, 2011) (рос.).
6. *Desmi Ocean Guard A/S [DK]/[DK]. Обробка баластної води* (Патент на винахід WO/2010/149638 2010) (in Italian).
7. *Freepatent* (in English); <http://www.freepatent.ru/images/patents/498/2500624/patent-2500624.pdf>
8. А. Г. Данилян, Н. Б. Тірон-Воробйова, О. Р. Романовська, *Вчені записки Таверійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки*, **30** (69), № 3: 143 (2019).
9. А. Г. Данилян, Н. Б. Тірон-Воробйова, Н. П. Биковець, О. Р. Романовська, М. М. Чумаченко, *Матеріали 3-ї Міжнародної науково-практичної конференції «Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг»* (Львів: Видавництво Львівської політехніки: 2019), с. 246.
10. В. Балабанов, І. Балабанов, *Нанотехнології: правда і вигадка* (Москва: Ексмо: 2010) (рос.).
11. *Tisys* (рос.); <http://www.tisys.ru>
12. Ф. Рахман, *Від мікроструктур до наноструктур. Наноструктури в електроніці та фотоніці* (Москва: Техносфера: 2010) (рос.).
13. Ю. І. Головін, *Нанотехнологічна революція стартувала!*; http://www.abitura.com/modern_physics/nano/nano2.html

REFERENCES

1. *Mezhdunarodnaya Konventsiya o Kontrole Sudovykh Ballastnykh Vod i Osadkov i Upravleniya Imi* [International Convention for the Control and Management of Ship's Ballast Water and Sediments] (Sankt-Peterburg: Publ. TsNIMF: 2005) (in Russian).
2. *Korabel* (in Russian); https://www.korabel.ru/equipment/item_view/469201.html
3. A. S. Kurnikov, D. S. Mizgirev, T. V. Molochnaya, and S. N. Valiulin, *Sposob Ochishcheniya Ballastovykh Vod* [Ballast Water Purification Method] (RF Patent C02F1/00, C02F1/36, 2016) (in Russian).
4. V. P. Fokanov, L. V. Zyabrikova, N. P. Pogodin, V. G. Khoroshev, and

- A. V. Shallar, *Sposob Obvezvrezhivaniya Morskoy Ballastnoy Vody* [Method for the Neutralization of Sea Ballast Water] (RF Patent 2500624, C02F1/32, C02F1/78, C02F103/08, 2013) (in Russian).
5. *Rizos Ballast Technologies (Preprietry) Limited. Sposob Obvezvrezhivaniya Vody Putyom Unichtozheniya Vodnykh Organizmov i Ustroystvo dlya Ego Osushchestvleniya* [A Method of Disinfecting Water by Destroying Aquatic Organisms and a Device for Its Implementation] (RF Patent for the Invention RU 2433087 C2, 2008121929/05, 2011) (in Russian).
 6. *Desmi Ocean Guard A/S [DK]/[DK]. Ballast Water Treatment* (Patent for Invention WO/2010/149638 (2010) (in Italian).
 7. *Freepatent*; <http://www.freepatent.ru/images/patents/498/2500624/patent-2500624.pdf>
 8. A. G. Danylyan, N. B. Tiron-Vorobiova, and O. R. Romanovska, *Scientific Notes of TNU Named After V. I. Vernadsky. Series: Engineering*, **30** (69), No. 3: 143 (2019) (in Ukrainian).
 9. A. G. Danylyan, N. B. Tiron-Vorobiova, N. P. Bykovets, O. R. Romanovska, and M. N. Chumachenko, *Proceedings of the 3rd International Scientific and Practical Conference 'Water Supply and Sewerage: Design, Construction, Operation, Monitoring'* (Lviv: Lviv Politehnika Publishing House: 2019), p. 246 (in Ukrainian).
 10. V. Balabanov and I. Balabanov, *Nanotekhnologii: Pravda i Vymysel* [Nanotechnology: Truth and Fiction] (Moscow: Eksmo: 2010) (in Russian).
 11. *Tisys* (in Russian); <http://www.tisys.ru>
 12. F. Rahman, *Nanostructures in Electronics and Photonics* (Moscow: Technosphere: 2010) (in Russian).
 13. Yu. I. Golovin, *Nanotekhnologicheskaya Revolyutsiya Startovala!* [Nanotechnology Revolution Has Started!] (in Russian); http://www.abitura.com/modern_physics/nano/nano2.html

¹*Danube Institute of the National University 'Odesa Maritime Academy',
9, Fanahoriiska Str.,
UA-68607 Izmail, Ukraine*

²*Odesa National Academy of Food Technologies,
112, Kanatna Str.,
UA-65039 Odesa, Ukraine*

¹ Fig. 1. Installation for disinfection and cleaning of marine BW.

² Fig. 2. Appearance of self-discharge fine filter.

³ Fig. 3. Disc self-discharge filter.

⁴ Fig. 4. Self-unloading filter of fine cleaning HDU CJCtm: 1—the filter case; 2—the base of the filter; 3—the pump; 4—the electric motor; 5—the manometer; 6—the filtering element; 7—the final valve; 8—oil receivers; 9—the oil drain; 10—a sampling point.

⁵ Fig. 5. The principle of operation of the filter-separator CJCTM (filter series PTU2 27/27): 1—filter housing; 2—coalescing element; 3—pump; 4—electric motor; 5—pressure gauge; 6—filter element; 7—release valve water; 8—oil receivers, 9—oil drain; 10—spillway.

⁶ Fig. 6. Self-disassembling filter disks.

⁷ Fig. 7. High-productivity pressure-filter element.

PACS numbers: 81.16.Fg, 83.80.Lz, 87.18.Hf, 87.19.xb, 87.85.Rs

Комплексне визначення токсичности дезінфектанту, розробленого на основі композиції нанорозчину срібла та молочної кислоти

М. Д. Кучерук, Д. А. Засєкін, Р. О. Димко

*Національний університет біоресурсів і природокористування України,
вул. Героїв Оборони, 15,
03041 Київ, Україна*

У статті наведено результати вивчення гострої токсичности, кумулятивної, подразної, сенсibiliзувальної, шкірно-резорбтивної дій дезінфекційного засобу, — композиції наночастинок срібла та молочної кислоти, — на організм лабораторних тварин і його впливу на органи та тканини білих мишей. Визначення середньосмертельної дози досліджуваного дезінфекційного засобу проводили за адаптованою та рекомендованою для хемічних засобів методом Г. Кербера за спеціальною формулою. Під час дослідження кумулятивної дії проводили спостереження за дослідними та контрольними тваринами. Жодна тварина не загинула. Після закінчення дослідження, евтаназії та розтину забитих мишей макроскопічних змін у внутрішніх органах не встановлено. При вивченні подразної дії засобу встановлено, що протягом дослідного періоду (30 діб) нанесення 0,5, 1,0 і 2,5% розчинів не спричинило будь-яких видимих змін на поверхні шкіри та змін фізіологічних функцій дослідних тварин. За дослідження сенсibiliзувальної дії встановлено, що в разі нанесення на шкіру тварин засобу у всіх досліджуваних концентраціях (100, 75 і 50%) подразна дія не спостерігалася. Дослідження наявности сенсibiliзувальних властивостей показало, що після внутрішньошкірного введення у вуха мурчаків у місці введення зміни шкіри не виявляються. Аплікації засобу у сенсibiliзувальній концентрації протягом 7 діб не чинили подразної дії на шкіру мурчаків. Упродовж усього дослідження шкіра була чистою, звичайного кольору. За час проведення досліджень із визначення шкірно-резорбтивної дії засобу нами не було виявлено ознак токсичної дії 2,5% і 5,0% розчинів на білих мишах. Експериментально доведено, що досліджуваний дезінфекційний засіб при застосуванні його перорально в об'ємі 1 см³ у 0,5%-концентрації не спричиняє видимих патологоанатомічних змін. Встановлено, що у дослідних тварин за перорального введення 0,5%-концентрації дезінфекційного засобу не виникали гістологічні порушення в органах і тканинах. Отже, встановлено, що досліджуваний засіб на основі композиції

наночастинок срібла та молочної кислоти, згідно з класифікацією речовин за токсичністю (ГОСТ 12.1.007-76), відноситься до 4 класу токсичності та не має виражених кумулятивної, подразної, сенсibiliзуювальної та шкірно-резорбтивної дій.

The article presents the results of the study of acute toxicity, cumulative, irritating, sensitizing, skin-resorptive actions of disinfectant—a composition of nanoparticles of silver and lactic acid on the body of laboratory animals and its effects on organs and tissues of white mice. Determination of the average lethal dose of the investigated disinfectant is performed according to the method of G. Kerber adapted and recommended for chemicals according to a special formula. Experimental and control animals are observed during the cumulative study. No animals died. At the end of experiment, euthanasia and dissection of killed mice, macroscopic changes in the internal organs are not found. When studying the irritating effect of the tool, it is found that, during the experimental period (30 days), application of the 0.5, 1.0 and 2.5% solutions do not cause any visible changes on the skin surface and changes in the physiological functions of the experimental animals. During the study of sensitizing effect, it is found that, in the case of application of all tested concentrations (100, 75 and 50%) to the skin of animals, irritant effect is not observed. A study of the presence of sensitizing properties shows that, after intradermal injection into the ear of ants, at the injection site, no skin changes are detected. Applications of the drug in a sensitizing concentration for 7 days have not an irritating effect on the skin of ants. Throughout the experiment, the skin is clean, normal colour. During studies, to determine the skin-resorptive effect of the drug, we found no signs of toxic effects of the 2.5% and 5.0% solutions in white mice. It is also experimentally proven that the studied disinfectant, when applied orally in a volume of 1 cm³ in 0.5% concentration, does not cause the visible pathological and anatomical changes. As found, in experimental animals, with oral administration of the 0.5% concentration of disinfectant, there are no histological disorders in organs and tissues. Thus, as established, the studied agent based on the composition of the silver nanoparticles and lactic acid, according to the classification of substances for toxicity (GOST 12.1.007-76), belongs to the 4th class of toxicity and has no pronounced cumulative, irritating, sensitizing and skin-resorptive actions.

Ключові слова: дезінфекційний засіб, наночастинки срібла, молочна кислота, токсичність, лабораторні тварини.

Key words: disinfectant, silver nanoparticles, lactic acid, toxicity, laboratory animals.

(Отримано 24 червня 2020 р.)

1. ВСТУП

Нами попередньо було вивчено бактерицидну активність компо-

зиції нанорозчину срібла та молочної кислоти як засобу для ветеринарної дезінфекції [1]. Проте при виборі засобу для проведення дезінфекції слід звертати увагу не лише на його ефективну антимікробну та інші дії, а також і на можливу токсичність для тварин і людини [2].

Слід зазначити, що контроль стану організму на клітинному рівні є одним з найінформативніших показників щодо вивчення впливу досліджуваних речовин безпосередньо на організм [3]. Поряд з іншими дослідженнями, вплив засобу на клітини чи тканини здебільшого вивчають шляхом проведення гістологічного дослідження [4].

Саме тому наступним етапом було провести доклінічні дослідження дезінфекційного засобу з визначення гострої токсичності та встановлення можливої шкідливої дії засобу на організм лабораторних тварин.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Проводили дослідження дезінфектанту, що являє собою суміш молочної кислоти (15%), колоїдного нанорозчину срібла (0,2%) та води (84,8%).

Дослідження токсичної дії засобу проводили шляхом визначення гострої токсичності (LD_{50}), кумулятивної, подразної, сенсibiliзуювальної та шкірно-резорбтивної дій [5].

Усі втручання й евтаназію тварин проводили із дотриманням вимог Положення «Про захист тварин від жорстокого поводження» та Положення «Європейської конвенції про захист хребетних тварин, які використовуються для експериментальних та інших наукових цілей» (Страсбург, 1985 р.) [6].

Для визначення гострої токсичності препарату підбрали 7 дослідних та одну контрольну групи білих мишей 3–4-тижневого віку по 10 голів у кожній групі. Дози засобу для визначення гострої токсичності брали так, щоб нижча доза не викликала загибелі мишей, вища — викликала б 100% загибель. Між цими дозами брали не менше 4 проміжних доз, які викликали загибель більше або менше 50% мишей. Розчин дезінфектанту вводили шприцом із голкою, на кінці якої було булавовидне потовщення, безпосередньо в шлунок з такого розрахунку, щоб об'єм розчину, введений у шлунок *per os*, не перевищував 0,5 см³. Мишам першої дослідної групи вводили препарат у шлунок із розрахунку 2000 мг/кг маси, другої — 3000, третьої — 4000, четвертої — 5000, п'ятої — 6000, шостої — 7000, сьомої — 8000 мг/кг маси тіла тварини. Мишам контрольної групи вводили по 0,5 см³ води. Дослід з визначення гострої токсичності тривав 15 діб [7].

Визначення середньосмертельної дози досліджуваного дезінфе-

кційного засобу проводили за адаптованою і рекомендованою для хемічних засобів методою Г. Кербера за наступною формулою:

$$LD_{50} = LD_{100} - \frac{\sum(zd)}{n},$$

де LD_{50} — середньосмертельна доза, за якої гинуть 50% тварин; LD_{100} — доза, за якої гинуть 100% тварин; z — половина суми кількості тварин, які загинули в дослідах з дослідженням двох останніх доз; d — різниця числових значень двох доз, що стоять поряд; n — кількість тварин у кожній групі [7].

Для вивчення кумулятивної дії сформували дослідну та контрольну групи білих мишей по 10 голів у кожній групі; тварини були масою тіла у 18–20 г. Тваринам дослідної групи один раз на добу задавали з водою досліджуваний засіб у дозах із розрахунку 1/5 від LD_{50} ; контрольній — випоювали воду без засобу. Дослід тривав протягом 60 діб [7].

Подрозну дію препарату вивчали на шкірі мурчаків. Засіб досліджували в концентраціях: 0,5, 1,0 і 2,5%. За добу до дослідів у мурчаків на ділянці спини з обох боків вистригали шерсть (2 см²). Для експерименту було сформовано три дослідних і одну контрольну групи мурчаків по 5 голів у кожній. Двічі на добу (вранці та ввечері) на вистрижену поверхню ділянки шкіри рівномірно наносили розчини дезінфектанту у зазначених концентраціях. Тваринам контрольної групи на вистрижену поверхню наносили воду. Дослідження продовжувалися протягом 30 діб [7].

З метою вивчення сенсibiliзувальної дії дослідження проводили на мурчачах масою тіла у 340–380 г. У кожній дослідній і контрольній групах було по 8 тварин. Попередньо проводили підбір сенсibiliзувальної та тестувальної концентрацій на 4 мурчачах. Випробовували вплив засобу в нативному вигляді та у 75% і 50% концентрації, наносячи його на шкіру тварин по 0,2 см³ упродовж 10 діб. Для сенсibiliзації організму дезінфектант мурчачакам вводили внутрішньошкірно, одноразово, в зовнішню поверхню вуха по 200 мкг у 0,02 см³; контрольним тваринам — 0,02 см³ дистильованої води. Починаючи з дванадцятої доби експерименту, дослідним тваринам упродовж сімох днів на вистрижені ділянки шкіри наносили речовину по 0,02 см³ у вигляді 75% водного розчину; контрольним тваринам — таку ж кількість дистильованої води. Тестування тварин проводили на 10-ту та 20-ту добу експерименту при нанесенні 0,2 см³ речовини у нативному вигляді на інтактні ділянки шкіри дослідних і контрольних тварин. Після нанесення тестувальної концентрації на шкіру огляд тварин проводили через 24 та 48 годин. Реакцію шкіри оцінювали візуально за п'ятибальною уніфікованою шкалою [7].

Шкірно-резорбтивну дію препарату вивчали на білих мишах

масою тіла у 18–20 г, шкіра яких не мала видимих ознак патології. Протягом 15 діб по дві години на добу хвосты дослідних мишей (по п'ять голів) занурювали в пробірки з 2,5% та 5,0% розчинами засобу на 2 год. Хвосты контрольних тварин занурювали в пробірки з водою [7].

Для проведення експерименту з патоморфологічних досліджень було сформовано контрольну та 2 дослідні групи білих мишей по 10 голів у кожній. Тваринам першої дослідної групи вводили за-сіб перорально у 0,5% концентрації в кількості 0,5 см³ один раз на добу впродовж 30 діб, другої — летальну концентрацію дезінфектанту в дозі 8000 мг/кг маси тіла також у кількості 0,5 см³. Для досліду відбирали клінічно здорових білих мишей з масою тіла у 18–20 г [8].

Для вивчення впливу дезінфекційного засобу за різних концен-трацій і доз на організм лабораторних тварин проводили евтана-зію білих мишей, застосовуючи ефірний наркоз, що узгоджується з Положенням «Про захист тварин від жорстокого поводження» та Положенням «Європейської конвенції про захист хребетних тварин, які використовуються для експериментальних та інших наукових цілей» (Страсбург, 1985 р.) [9].

Трупи евтаназованих тварин розтинали, проводили макроско-пічне дослідження їх, відбирали органи для гістологічного дослі-дження, а саме: серце, легені, нирки, печінку, селезінку. Відіб-рані зразки фіксували у 10% водному розчині формаліну, зали-вали в целоїдин, виготовляли зрізи товщиною у 15 мкм, фарбу-вали гематоксиліном Караці й еозинном, вивчали під світловим мікроскопом, виготовляли мікрофотографії [10, 11].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Під час визначення гострої токсичності препарату в першій гру-пі всі тварини залишилися живими; в другій — загинула 1 ми-ша, в третій — 3, в четвертій — 4, в п'ятій — 7, в шостій — 8 і в сьомій — загинули всі тварини. У контрольній групі всі миші залишилися живими. Загибель тварин, в основному, спостеріга-лася з першої по десятю добу експерименту. Узагальнені резуль-тати досліджень із встановлення LD₅₀ за формулою Кербера наве-дено в табл.

Таким чином, провівши підрахунок, встановили, що середньо-смертельна доза LD₅₀ становить 5200 мг/кг маси тіла лаборатор-них тварин.

Під час дослідження кумулятивної дії засобу проводили спо-стереження за дослідними та контрольними тваринами; не вияв-лено відхилень у поведінці та фізіологічних функціях мишей. Жодна тварина не загинула. Після закінчення досліду, евтаназії

ТАБЛИЦЯ. LD₅₀ дезінфекційного засобу на основі нанорозчину срібла та молочної кислоти для лабораторних мишей (за Кербером), мг/кг.¹

№ п/п	Доза засобу, мг/кг	Кількість тварин в групі	Загинуло, голів	Вижило, голів	<i>z</i>	<i>d</i>	<i>zd</i>
1	2000	10	0	10	0,5	1000	500
2	3000	10	1	9	2	1000	2000
3	4000	10	3	7	3,5	1000	3500
4	5000	10	4	6	5,5	1000	5500
5	6000	10	7	3	7,5	1000	7500
6	7000	10	8	2	9	1000	9000
7	8000	10	10	0			
LD ₅₀						5200	

та розтину трупів мишей макроскопічних змін у внутрішніх органах не встановлено. Це дало змогу зробити висновок, що вираженої кумулятивної дії дезінфекційний засіб не має.

При вивченні подразної дії препарату встановлено, що протягом дослідного періоду (30 діб) нанесення 0,5, 1,0 і 2,5% розчинів дезінфектанту не спричинило будь-яких видимих змін як на поверхні шкіри, так і змін фізіологічних функцій дослідних тварин. Враховуючи одержані дані можна стверджувати, що препарат не має подразної дії.

За дослідження сенсibiliзувальної дії встановлено, що в разі нанесення на шкіру тварин засобу у досліджуваних концентраціях (100, 75 і 50%), подразної дії не спостерігалось. Дослідження наявності сенсibiliзувальних властивостей показало, що після внутрішньошкірного введення у вухо мурчаків у місці введення змін шкіри не виявили. Аплікації засобу у сенсibiliзувальній концентрації протягом 7 діб не чинили подразної дії на шкіру мурчаків. Упродовж усього досліду шкіра була чистою, звичайного кольору. Через 24–48 год після першого та другого тестувань у дослідних і контрольних тварин реакція шкіри на дію засобу становила 0 балів. Протягом дослідження (10 діб) за нанесення на шкіру засобу у концентраціях 50, 75 і 100% такі реакції як гіперемія та набряк були відсутні у всіх дослідних тварин, а тому дію препарату, як антигену, було оцінено як 0. Тобто реакція на аплікації засобу на шкіру морських свинок, що проявляється у вигляді гіперемії та набряку, у всіх дослідних тварин була відсутньою як за нанесення 75%, так і 50% водного розчину протягом усього терміну дослідження (10 діб). За проведення шкірних тестів на сенсibiliзованих морських свинках реакція шкіри на дію антигену була відсутньою у всіх тварин та оцінювалася у 0 балів. Одержані результати свідчать про те, що в умо-

вах досліджуваного дезінфекційного засіб на основі наночастинок срібла та молочної кислоти не спричиняє сенсипілізувальної дії на організм мурчаків.

Під час проведення досліджень із визначення шкірно-резорбтивної дії засобу нами не було виявлено ознак токсичної дії 2,5% та 5,0% розчинів на білих мишах.

Упродовж проведення патоморфологічних досліджень органів і тканин мишей за впливу дезінфекційного засобу на основі наночастинок срібла та молочної кислоти були виявлені наступні макро- та мікроскопічні зміни.

Макроскопічні зміни. Під час розтину трупів мишей як контрольної, так і першої дослідної груп макроскопічних змін у внутрішніх органах не виявили. Це свідчить про низьку токсичність і нешкідливість дезінфекційного засобу за потрапляння його в зазначених концентраціях в організм.

Під час розтину трупів мишей другої дослідної групи спостерігали набряк і застійну гіперемію легень, дилатацію правого передсердя та шлуночка серця, переповнення кров'ю селезінки, крововиливи та гіперемію судин у печінці.

Мікроскопічні зміни. Під час мікроскопічного дослідження нами встановлено, що в досліджуваних тканинах зразків, узятих від тварин першої дослідної групи, патологічних змін не виявили, їхня мікроскопічна будова була ідентичною такій у тварин контрольної групи.

Показано, що на гістозрізах структура міокарду мишей як першої дослідної, так і контрольної груп є подібною. Кардіоміоцити мають однорідну й однотонну забарвленість цитоплазми. Ядра клітин — витягнутої форми. Зрідка трапляються поодинокі кардіоміоцити із збільшеними просвітленими ядрами видовжено-овальної форми. Цитоплазма в таких клітинах — злегка просвітлена (рис. 1).

Під час проведення гістологічних досліджень легень нами не виявлено жодних змін у мишей, яким задавали 0,5% розчин засобу (рис. 2).

У ниркових судинних клубочках мишей також змін не виявлено. Епітелій ниркових каналців — кубічної форми, з чіткими контурами. Інтерстиція нирок — без видимих змін, з помірно наповненими судинами. Істотної різниці у гістоструктурі нирок мишей контрольної та першої дослідної груп не виявлено.

Структура печінкової тканини тварин є повністю збереженою, гепатоцити мають неправильну полігональну форму з яскраво вираженою еозинофільною зернистістю, без ознак дистрофії чи некрозу. Жовчні капіляри не розширені (рис. 3). Встановлено, що за гістологічною будовою печінка тварин першої дослідної групи не відрізняється від такої у мишей з контролю.

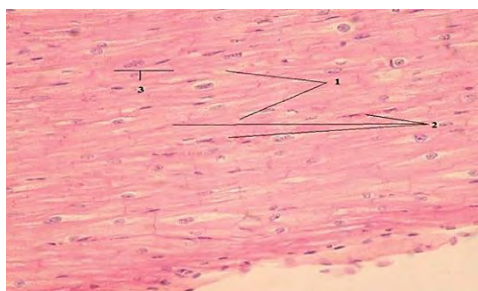


Рис. 1. Міокард тварин першої дослідної групи: 1 — кардіоміоцити; 2 — анастомози кардіоміоцитів; 3 — ядра кардіоміоцитів. Фарбування гематоксилином Караці й еозином. $\times 400^2$.

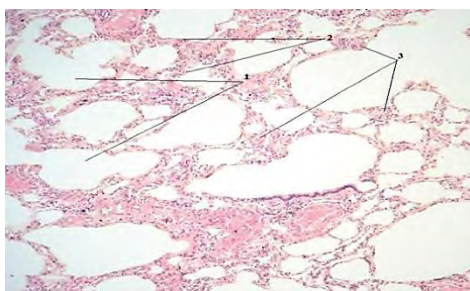


Рис. 2. Легені тварин першої дослідної групи: 1 — просвіти альвеол; 2 — міжальвеолярна сполучна тканина; 3 — секреторні епітеліальні поверхні клітини. Фарбування гематоксилином Караці й еозином. $\times 400^3$.

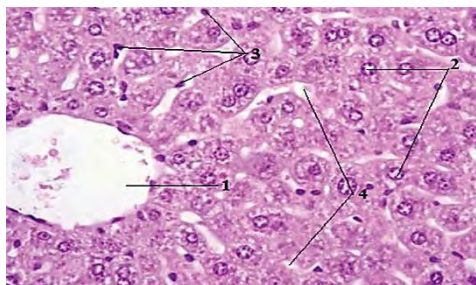


Рис. 3. Печінка тварин першої дослідної групи: 1 — центральна вена часточки; 2 — гепатоцити; 3 — синусоїдні капіляри; 4 — печінкові балки. Фарбування гематоксилином Караці й еозином. $\times 400^4$.

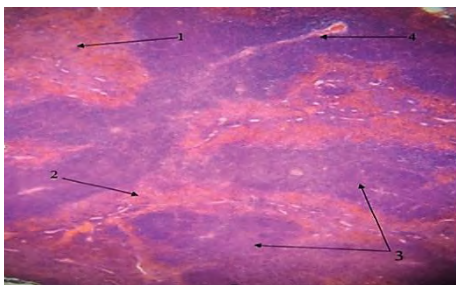


Рис. 4. Селезінка тварин першої дослідної групи: 1 — лімфоїдні вузлики; 2 — трабекула; 3 — червона пульпа; 4 — венозні синуси. Фарбування гематоксилином Караці й еозином. $\times 400^5$.

На гістозрізах показано, що селезінка тварин з першої дослідної групи відповідає нормальному співвідношенню червоної та білої пульпи. Синусоїдні судини червоної пульпи помірно кровонаповнені. Серед клітин червоної пульпи виявляються поодинокі макрофаги, цитоплазма яких заповнена бурим пігментом гемосидерином. Білу пульпу селезінки мишей представлено лімфоїдними вузликами, в яких виявляються світлі центри невеликих розмірів. Усю паренхіму селезінки пронизано трабекулами, розташованими у різних напрямках (рис. 4).

Гістоструктура селезінки тварин першої дослідної групи подібна до такої у тварин контрольної групи мишей.

Дослідження впливу летальної дози дезінфекційного засобу су-

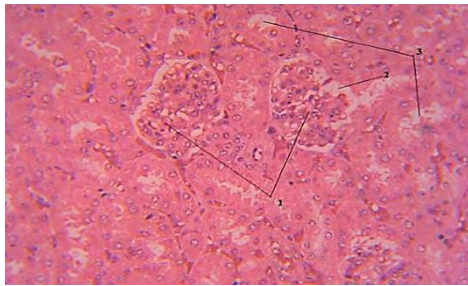


Рис. 5. Нирки тварин другої дослідної групи: 1 — руйнування мезангіоцитів; 2 — інфільтрат у просторі між судинами та капсулою; 3 — зерниста дистрофія епітелію каналців. Фарбування гематоксиліном Караці й еозином. $\times 400$.⁶

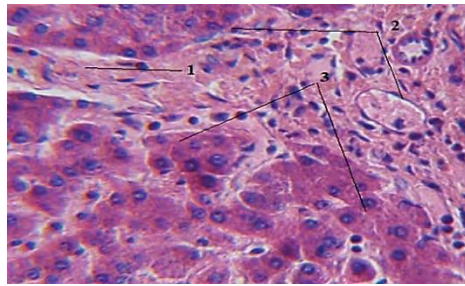


Рис. 6. Печінка тварин другої дослідної групи: 1 — міжчасточкова сполучна тканина; 2 — гіперемія міжчасточкових судин; 3 — гепатоцити в стані зернистої дистрофії. Фарбування гематоксиліном Караці й еозином. $\times 400$.⁷

проводжувалось 100% загибеллю білих мишей.

Під час мікроскопічного дослідження зразків тканин, відібраних від тварин другої дослідної групи, виявлено наступні патологічні зміни: в легенях альвеоли заповнені однорідним слабкоеозинофільним вмістом, судини розширені, переповнені кров'ю. Аналогічний вміст виявляли і в бронхіолах. У міокарді мишей окремі клітини, — кардіоміоцити, — були зруйновані. В нирках, а саме, у судинних клубочках, спостерігали руйнування мезангіоцитів, збільшення клубочків у розмірах, накопичення інфільтрату в просторі між судинами клубочка та капсулою (рис. 5). Судини селезінки на гістозрізах були розширені та переповнені кров'ю. В печінці отруєних мишей цитоплазма гепатоцитів має неоднорідний, пінистий вигляд, ядра погано профарбовані, судини (як внутрішньочасточкові, так і міжчасточкові) розширені та переповнені кров'ю (рис. 6).

4. ВИСНОВКИ

Дезінфекційний засіб, розроблений на основі нанорозчину срібла та молочної кислоти, згідно з класифікацією речовин за токсичністю (ГОСТ 12.1.007-76) відноситься до 4-го класу токсичності та не має вираженої кумулятивної, подразної, сенсibiliзуючої та шкірно-резорбтивної дії. Середньосмертельна доза LD_{50} досліджуваного засобу (доза, за якої гинуть 50% тварин) становить 5200 мг/кг маси тіла.

Проведені дослідження впливу дезінфекційного засобу на організм білих мишей за його перорального застосування в об'ємі 1

см³ у 0,5% концентрації показали, що будь-яких макро- та мікроскопічних змін у органах і тканинах тварин першої дослідної групи виявлено не було.

У летальних дозах засіб спричиняє патоморфологічні зміни в органах і тканинах, що характерні для інтоксикації організму зовнішнього походження. Виявлені зміни свідчать про розвиток таких патологічних процесів як гостра венозна гіперемія внутрішніх органів, зерниста дистрофія гепатоцитів та епітелію ниркових каналців, некроз кардіоміоцитів, крововиливи в стромі внутрішніх органів, гіперемія та набряк легень, який є безпосередньою причиною загибелі тварин другої дослідної групи.

Все вищенаведене дає підстави стверджувати, що розроблений на основі нанорозчину срібла та молочної кислоти дезінфектант є безпечним і може застосовуватися для проведення дезінфекції тваринницьких приміщень, підприємств переробної промисловости, місць реалізації тваринницької продукції тощо.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. М. Д. Кучерук, Д. А. Засекін, Р. О. Димко, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 17, № 4: 609 (2019); <https://doi.org/10.15407/nnn.17.04.609>
2. А. І. Бондарчук, В. Л. Коваленко, А. І. Чехун та ін., *Ветеринарна біотехнологія*, 24: 41 (2014).
3. М. К. Потоцький, *Морфофункціональні дослідження в нормі й патології: методичні вказівки* (Київ: Видавництво НАУ: 2007).
4. А. В. Гнатенко, *Ветеринарна біотехнологія*, 22: 74 (2013).
5. В. Л. Коваленко, *Методи контролю дезінфікуючих засобів: Довідник* (Київ: ВСП «ІПО КНУБА»: 2014).
6. А. І. Завгородній, Б. Т. Стегній, А. П. Палій та ін., *Наукові та практичні аспекти дезінфекції у ветеринарній медицині* (Харків: ФОП «Бровін О.В.»: 2013).
7. І. Я. Коцюмбас, О. Г. Малик, І. П. Патерега та ін., *Доклінічні дослідження ветеринарних лікарських засобів* (Львів: Тріада плюс: 2006).
8. О. М. Якубчак, С. В. Мідик, Я. К. Сердюков та ін., *Ветеринарна медицина України*, 1: 28 (2006).
9. В. Л. Коваленко, В. В. Недосєков, *Методичні підходи контролю дезінфікуючих засобів для ветеринарної медицини* (Київ: 2011).
10. Ю. И. Афанасьев, Н. А. Юрина, Е. Ф. Котовский и др., *Гистология, цитология и эмбриология* (Москва: Медицина: 2002).
11. М. Е. Держинський, Г. В. Островська, Н. В. Скрипник, С. М. Гарматіна, *Гістологія. Практикум: навчальний посібник* (Київ: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет»: 2012).

REFERENCES

1. M. D. Kucheruk, D. A. Zasiakin, and R. O. Dymko, *Nanosistemi, Nano-*

- materiali, Nanotehnologii*, **17**, No. 4: 609 (2019) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/nnn.17.04.609>
2. A. I. Bondarchuk, V. L. Kovalenko, A. I. Chekhun et al., *Veterynarna Biotekhnologiya*, **24**: 41 (2014) (in Ukrainian).
 3. M. K. Pototskyi, *Morfofunktsionalni Doslidzhennya v Normi i Patologii: Metodychni Vkazivky* (Kyiv: Vydavnytstvo NAU: 2007) (in Ukrainian).
 4. A. V. Hnatenko, *Veterynarna Biotekhnologiya*, **22**: 74 (2013) (in Ukrainian).
 5. V. L. Kovalenko, *Metody Kontrolyu Dezinfikuyuchykh Zasobiv: Dovidnyk* (Kyiv: VSP 'IPO KNUBA': 2014) (in Ukrainian).
 6. A. I. Zavhorodniy, B. T. Stehniy, A. P. Paliy et al., *Naukovi ta Praktychni Aspekty Dezinfektsii u Veterynarniy Medytsyni* (Kharkiv: FOP 'Brovin O.V.': 2013) (in Ukrainian).
 7. I. Ya. Kotsiumbas, O. H. Malyk, I. P. Patereha et al., *Doklinichni Doslidzhennya Veterynarnykh Likars'kykh Zasobiv* (Lviv: Triada Plyus: 2006) (in Ukrainian).
 8. O. M. Yakubchak, S. V. Midyk, Ya. K. Serdyukov et al., *Veterynarna Medytsyna Ukrainy*, **1**: 28 (2006) (in Ukrainian).
 9. V. L. Kovalenko and V. V. Nedosiakov, *Metodychni Pidkhody Kontrolyu Dezinfikuyuchykh Zasobiv dlya Veterynarnoyi Medytsyny* (Kyiv: 2011) (in Ukrainian).
 10. Yu. I. Afanasiev, N. A. Yurina, E. F. Kotovskiy et al., *Gistologiya, Tsitologiya i Ehmbrilogiya* (Moscow: Meditsina: 2002) (in Russian).
 11. M. E. Dzerzhynskiy, H. V. Ostrovska, N. V. Skrypnyk, S. M. Harmatina, *Histolohiia. Praktykum: Navchalnyy Posibnyk* (Kyiv: Vydavnycho-Poligrafichnyy Tsentr 'Kyivskyy Universytet': 2012) (in Ukrainian).

*National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine,
15, Heroes of the Defence Str.,
UA-03041 Kyiv, Ukraine*

¹ **TABLE.** LD₅₀ of disinfectant based on silver nanoparticles and lactic acid for laboratory mice (according to Kerber).

² **Fig. 1.** Myocardium of animals of the 1st experimental group: 1—cardiomyocytes; 2—anastomoses of cardiomyocytes; 3—nuclei of cardiomyocytes. Staining with Karatsi's haematoxylin and eosin. ×400.

³ **Fig. 2.** Lungs of animals of the 1st experimental group: 1—lumens of alveoli; 2—interalveolar connective tissue; 3—secretory epithelial surfaces of the cell. Staining with Karatsi's haematoxylin and eosin. ×400.

⁴ **Fig. 3.** Liver of animals of the 1st experimental group: 1—the central vein of a lobe; 2—hepatocytes; 3—sinusoidal capillaries; 4—hepatic beams. Staining with Karatsi's haematoxylin and eosin. ×400.

⁵ **Fig. 4.** Spleen of animals of the 1st experimental group: 1—lymphoid nodules; 2—trabecula; 3—red pulp; 4—venous sinuses. Staining with Karatsi's haematoxylin and eosin. ×400.

⁶ **Fig. 5.** Kidneys of animals of the 2nd experimental group: 1—destruction of mesangiocytes; 2—infiltrate in the space between the vessels and the capsule; 3—granular dystrophy of the tubular epithelium. Staining with Karatsi's haematoxylin and eosin. ×400.

⁷ **Fig. 6.** Liver of animals of the 2nd experimental group: 1—interparticle connective tissue; 2—hyperaemia of interparticle vessels; 3—hepatocytes in a state of granular dystrophy. Staining with Karatsi's haematoxylin and eosin. ×400.

PACS numbers: 01.30.Rr, 81.07.-b, 87.10.Vg, 87.18.Nq, 87.85.Rs

Застосування нанобіоматеріалів у ветеринарній репродуктології

П. М. Скляров¹, С. Я. Федоренко², С. В. Науменко², О. В. Онищенко²,
М. М. Іванченко², В. К. Клочков³, С. Л. Єфімова³, В. Г. Прудніков²,
Ю. В. Малюкін³

¹Дніпровський державний аграрно-економічний університет,
вул. Сергія Єфремова, 25,
49600 Дніпро, Україна

²Харківська державна зооветеринарна академія,
вул. Академічна, 1,
62341 смт Мала Данилівка, Харківська область, Україна

³Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України,
просп. Науки, 60,
61072 Харків, Україна

В останні роки застосування нанотехнологій у гуманній і ветеринарній медицині показало великий прогрес, який міг би стати серйозним проривом у вирішенні певних проблем, у тому числі й у галузі репродукції тварин. Приклади потенційних застосувань дають можливість більш широкого впровадження нанотехнологічних метод регуляції репродуктивної функції в практику для пришвидшення темпів розвитку тваринництва. Вивчення дії наночастинок високодисперсного діоксиду Силіцію уможливило оптимізувати методи кріоконсервації сперми, сприяє розумінню механізмів функціонування статевих клітин, оваріальних фолікулів та ембріонів. Розроблено перспективні біоцидні нанопрепарати, використання яких забезпечує підвищення заплідненості тварин, імунобіологічної резистентності, попередження неплідності й отримання здорового приплоду. Наноаквахелати мають модифікувальний вплив на фізіологічні процеси в організмі тварин, що знаходить відображення в активації біосинтетичних і енергетичних процесів в організмі, стимуляції клітинної ланки імунітету. Запропоновано використання їх для лікування тварин, хворих на мастит, стимуляції їхньої відтворювальної функції. З метою підвищення терапевтичної ефективності вітамінно-гормональних препаратів використано додавання наночастинок діоксиду Церію й ортованадату рідкісноземельних елементів. Застосування їх дає змогу оптимізувати окремі показники гомеостазу та прооксидантно-антиоксидантної системи, нормалізувати структуру та функцію фетоплацентарного комплексу вагітних тварин і підвищити

потенціал розвитку новонароджених, ефективність терапії самок з мастодистрофією та гонадопатіями, самців з андрологічними захворюваннями. Однак достеменно механізми впливу наночастинок на організм поки не відомі; більш того, постійно дискутуються питання щодо потенційної токсичності наночастинок, що зумовлює необхідність конкретних гіпотез і розуміння певних аспектів досліджень. Отже, оскільки нанотехнології знаходяться на ранніх стадіях розвитку, для одержання значущих результатів може знадобитися певний час, щоб провести необхідні дослідження та клінічні випробування. Цей інструмент, який буде розвиватися протягом наступних декількох десятиліть, матиме серйозні наслідки у ветеринарній науці та репродуктології включно.

In recent years, the use of nanotechnology in human and veterinary medicine has made great progress, which could be a major breakthrough in addressing certain problems, including in the field of animal reproduction. Examples of potential applications make it possible to introduce nanotechnological methods of regulating reproductive function into practice more widely to promote livestock development. Studying the action of nanoparticles of dioxide silicon allows to optimize the methods of cryopreservation of sperm, promotes understanding of the mechanisms of functioning of germ cells, ovarian follicles and embryos. Prospective biocidal nanopreparations have been developed, the use of which provides for the increases of animal fertilization, immunobiological resistance, prevention of infertility and obtaining a healthy offspring. Nanoacquelates have a modifying effect on physiological processes in animals, which is reflected in the activation of biosynthetic and energy processes in the body, stimulation of the cellular level of immunity. Use of them for both the treatment of animals suffering from mastitis and the stimulation of their reproductive function is suggested. In order to increase the therapeutic efficacy of the vitamin and hormone preparations, the addition of cerium-dioxide nanoparticles and rare-earth elements is used. Their application allows optimizing individual indicators of homeostasis and prooxidant-antioxidant system, to normalize the structure and function of the fetoplacental complex of pregnant animals and to increase the potential of newborn development, the effectiveness of therapy of females with mastodystrophy and gonadopathies, and males with andrological pathology. However, the precise mechanisms of the influence of nanoparticles on the body is still unknown; moreover, there are publications on the potential toxicity of nanoparticles that necessitates specific hypotheses and understanding of certain aspects of research. Thus, as nanotechnologies are in the early stages of development, it may take some time to produce meaningful results to perform the necessary research and clinical trials. This tool, which will evolve over the next few decades, will have major implications in veterinary science and reproduction inclusive.

Ключові слова: ветеринарна репродуктологія, нанотехнології, нанобіоматеріали, наночастинки.

Key words: veterinary reproductology, nanotechnology, nanobiomaterials, nanoparticles.

(Отримано 1 липня 2020 р.; після доопрацювання — 26 червня 2021 р.)

1. ВСТУП

Нанотехнологію важко визначити точно; її виникнення відбувалося поступово протягом десятиліть, і її можна назвати результатом розвитку та злиття ряду наукових напрямів у фізиці та хемії в ХХ столітті. Бурхливий розвиток нанотехнологій привів до створення нових матеріалів з унікальними властивостями [1–9].

Нанотехнології (грецьке слово «nanos» означає «карлик») — міждисциплінарна область фундаментальної та прикладної науки і техніки, що має справу з сукупністю теоретичного обґрунтування, практичних метод дослідження, аналізу та синтезу, а також метод виробництва та застосування продуктів із заданою атомарною структурою шляхом контрольованого маніпулювання окремими атомами та молекулами.

На сьогодні основними галузями нанотехнологій є: наноматеріали, наноінструменти, наноелектроніка, мікроелектромеханічні системи та нанобіотехнології [10–14].

Завдання нанотехнологій — одержання наноматеріалів із заданою структурою та властивостями, застосування наноматеріалів за певним призначенням із урахуванням їхніх структури та властивостей, контроль (дослідження) структури та властивостей наноматеріалів як в ході одержання їх, так і застосування [15–18].

Крім інших галузей науки, пов'язаних з нанотехнологіями (наноелектроніка, спінтроніка, молекулярна електроніка, наносенсорика, нанооптика, наномеханіка), слід виокремити нанобіологію, що вивчає структурні, біологічні, біофізичні процеси в природних біологічних структурах чи їхніх нанобіологічних аналогах. Її основу складають пізнання законів, яким підпорядковано біологічні системи, створення на цій основі діючих наномоделів біологічних структур, а досягнення — основу розвитку інших напрямів [19–26].

Наноматеріали — це дисперсні та масивні матеріали, що містять структурні елементи (зерна, кристаліти, блоки, кластери), геометричні розміри яких хоч би в одному вимірі не перевищують 100 нм, і що мають якісно нові властивості, функціональні та експлуатаційні характеристики.

Нанобіоматеріали, біофункціоналізовані наноматеріали, біонаноматеріали (англ. biofunctionalized nanomaterials) — нанорозмірні штучно синтезовані матеріали, модифіковані для надання їм біосумісності з живими середовищами, або наномодифіковані матеріали біологічного походження [27–38].

Дослідження фізичних, хемічних, фізико-хемічних, фармако-

логічних, біохемічних, біофізичних механізмів взаємодії наночастинок з біологічними об'єктами (клітинами макро- та мікроорганізмів) не тільки допомагає з'ясувати їхній позитивний або негативний вплив на біоструктури та навколишній світ, а й сприяє пошуку з поміж них ефективних і безпечних протекторів функціональної активності клітин і органів, широкому застосуванню їх як високоефективних препаратів, а також носіїв цільової доставки лікарських засобів і фізіологічно активних речовин до осередку патологічного процесу [14, 40–57].

2. НАНОТЕХНОЛОГІЇ У ВЕТЕРИНАРНІЙ МЕДИЦИНІ

В останні роки застосування нанотехнологій у гуманній і ветеринарній медицині показало великий прогрес. Вчені передбачають, що цей прогрес у галузі нанотехнологій міг би стати серйозним проривом у вирішенні деяких технічних проблем, з якими стикається людина та ветеринарія. Хоча великі сподівання наномедицини полягають у виявленні захворювань і нових фармацевтичних препаратів для людини, ветеринарне застосування нанотехнологій може стати доказом для неперевірених і суперечливих метод від нанокапсульних вакцин до селекції. Нанотехнології можуть впливати не тільки на те, як ми живемо, але й на те, як ми практикуємо ветеринарну медицину. Приклади потенційних застосувань у ветеринарній медицині включають системи діагностики захворювань і системи лікування, нові інструменти для молекулярної та клітинної селекції, безпеки продуктів харчування тварин, модифікування тваринних відходів, виявлення патогенів і багато іншого.

Виконані дослідження продемонстрували доцільність введення тваринам нанокульок і нанотрубок для пошуку та знищення цільових клітин. Очікується, що ці будівельні блоки нанотехнологій будуть інтегровані в системи протягом наступних двох десятиліть на комерційній основі. Також важливо згадати, що, оскільки нанотехнологія знаходиться на дуже ранній стадії розвитку, для провадження значущих результатів може знадобитися кілька років, щоб провести необхідні дослідження та клінічні випробування. Цей інструмент, який буде розвиватися протягом наступних декількох десятиліть, матиме серйозні наслідки у ветеринарній і тваринницькій науці [58].

У ветеринарній медицині нанотехнології застосовуються для вирішення ряду завдань, головними з яких є:

- розробка високоефективних і експрес-метод діагностики інфекційних та інвазійних хвороб тварин;
- індикація й ідентифікація збудників;
- створення засобів захисту (вакцин), що мають високу імуно-

генність і низьку реактогенність;

- розробка та застосування ДНК-технологій у селекції тварин;
- конструювання нових лікарських засобів і доставка їх до мішеней в організмі хворої тварини;
- створення засобів, що підвищують резистентність тварин: пробіотиків, інтерферонів, інтерлейкінів, імуномодуляторів і т. д.);
- виробництво біологічно активних речовин (амінокислот, антибіотиків, ферментів, вітамінів, гормонів та ін.) для стимуляції зростання та підвищення продуктивності тварин;
- збільшення кормових ресурсів шляхом виробництва кормового білка, білково-вітамінних концентратів, незамінних амінокислот з використанням відходів сільськогосподарського виробництва;
- створення біологічних засобів захисту тварин і рослин;
- доповнення новими джерелами дефіциту кормового білка продовольчих ресурсів;
- поліпшення охорони навколишнього середовища з використанням мікроорганізмів;
- рішення енергетичних проблем шляхом конверсії біомаси рослин і відходів тваринництва в біогаз і біопаливо;
- захист навколишнього середовища.

Технології наночастинок можуть змінити ландшафт фармацевтичної індустрії та революціонізувати процес розробки лікарських засобів у найближчі десятиліття. Завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям наночастинок є перспективними для цільової доставки широкого спектру молекул у потрібні тканини організму. Технології наночастинок можуть підвищувати терапевтичний індекс ліків шляхом підвищення їхньої ефективності та/або поліпшення їхньої переносимості організмом. Наночастинок також можуть підвищувати біодоступність водонерозчинних ліків, захищати діючі речовини від фізіологічних чинників, а також дають змогу розробляти нові класи біологічно активних макромолекул (наприклад, ДНК).

Велику частину нанотехнологічних продуктів 1-го покоління, що пройшли клінічні випробування, представлено ліпосомальними препаратами та кон'югатами «полімер-ліки», які порівняно прості в приготуванні, та в більшості випадків не здатні до цільової доставки лікарських засобів або контрольованого вивільнення активних компонентів.

За останні десятиліття для терапевтичних цілей було розроблено кілька різних нанотехнологічних платформ. Ці платформи було розроблено для поліпшення фармакологічних властивостей і терапевтичного індексу великої кількості речовин [59–104] у кон'югатах [105], свинарстві [106–107] і птахівництві [86, 108–115], зокрема в діагностиці патологій [116, 117], для лікування респі-

раторних [118–120] захворювань і захворювань шлунково-кишкового тракту [121–124], хірургічних патологій (ран [125–130] і виразок [131–134]), паразитарних хвороб (мікроспорій) [135], онкопатології [136, 137], підвищення резистентності [79] та боротьби з мікотоксикозами [138–140].

В Україні в прикладному ветеринарно-медичному аспекті нанотехнології почали розвиватися офіційно переважно з 2007 року. В останні десятиліття значна увага приділяється вивченню наночастинок металів, що свідчить про перспективність використання їх у технологіях конструювання високоефективних засобів діагностики та цільової терапії [141–144]. Так, колоїдне золото відоме ще з давніх-давен і використовувалося з лікувальною метою. Є дані про значне підсилення властивостей антибіотиків і протипухлинних засобів за кон'югації їх із нанозолотом і позитивну дію наночастинок золота на функціональну активність макрофагів [145–147].

Значний науково-практичний інтерес мають дослідження препаратів з наносрібла [141, 144, 148–150]. Наночастинки срібла надзвичайно активні та викликають загибель бактерій, вірусів і грибків, істотно перевершуючи дію йонів Аргентуму в тих же концентраціях [23, 89, 141, 142, 145, 148, 150].

Одні з найбільш ґрунтовних досліджень у напрямі використання нанобіоматеріалів у ветеринарній медицині проведено В. Б. Борисевичем із співавторами [78, 79, 89, 90, 101, 105, 106, 118–120, 127–129, 132–134, 152, 155]. В проведених ними дослідженнях не тільки встановлено чіткі переваги застосування срібла, міді, цинку, маґнію, кобальту, заліза та ін. металів у вигляді наноаквахелатів замість їхніх неорганічних солей і колоїдних розчинів вільних (незв'язаних) наночастинок, а й частково обґрунтовано механізм і значне посилення метаболічної активності та корисності наноаквахелатної форми металів. Такий акцент на застосуванні наноаквахелатів біогенних металів є особливо актуальним у зв'язку з проблемою токсичності та непередбачуваності дії останніх, на що вказує інтенсивно зростаюча кількість відповідних публікацій. Автори вважають, що виявлення згаданих особливостей відноситься не тільки до срібла, міді, цинку, маґнію, кобальту та заліза; ця закономірність поширюється на всі інші мікроелементи (в першу чергу, есенціальні), що відкриває нові можливості застосування наноаквахелатів металів у тваринництві та ветеринарії.

Важливо відзначити, що в дослідженнях ряду вчених стосовно корисної дії мікроелементів у біогеохемічних провінціях України не звернено достатню увагу на розкриття участі в мікроелементному обміні таких ліґандів, як трансферин, металотіонеїни та ін., а також імунологічних процесів, які виразно впливають на

лігандний гомеостаз. А саме ці механізми зумовлюють виразний ефект мікроелементів у разі певної недостатності останніх у раціонах тварин, а також за застосування мікроелементної підгодівлі. Навіть за наявності достатньої кількості мікроелементів у раціонах, але за порушення лігандного гомеостазу, нерідко спостерігаються ті ж самі клінічні ознаки, які вважаються характерними і для мікроелементозів.

Застосування мікроелементів у формі наноаквахелатів зумовлює більш інтенсивний вплив їх на обмін речовин (ефект Борисевича–Каплуненко–Косінова) і на перебіг ряду хвороб тварин за рахунок особливих біофізичних властивостей наноаквахелатів і, як наслідок, більш виразних біохемічних характеристик профілактико-лікувальної ефективності нанометалів. Все це робить більш ефективним застосування наноаквахелатів металів у порівнянні з використанням неорганічних солей мікроелементів.

У лікуванні та профілактиці хвороб птиці та тварин застосування наноаквахелатів металів можна вважати новим етапом розвитку ветеринарної медицини як своєрідної нановетеринарії. Це уможливило підняти на більш високий ступінь всю ветеринарну справу, що відповідає велінням нового часу і є подальшим розвитком ветеринарної медицини у XXI столітті.

До реальних здобутків української нановетеринарії слід також віднести розробку антимікробних комплексів зовнішнього та внутрішнього використання на основі нанокарбоксилатів металів з біоцидними властивостями. Як показали дослідження на різних видах сільськогосподарських і домашніх тварин, а також корисних комах, ці антимікробні комплекси мають сукупність унікальних для ветеринарної практики властивостей (нетоксичні щодо людей, тварин, корисних комах і мікроорганізмів), мають широкий спектр пролонгованої антимікробної дії (активні проти всіх типів патогенних мікроорганізмів, вірусів, грибів, спор, мікобактерій туберкульозу тощо), мають виражену дезінвазійну ефективність, при застосуванні їх не формуються резистентні штами. Розробки української нановетеринарії вже вийшли за межі лабораторій, активно досліджуються і впроваджуються на тваринницьких фермах, у ветеринарних клініках. За результатами досліджень у цій сфері отримано десятки патентів, опубліковано десятки статей і змістовні монографії, в яких представлено нанотехнологічні напрацювання щодо основних проблем у ветеринарії [151, 152].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ВИКОРИСТАННЯ НАНОПРЕПАРАТІВ ЗА РЕПРОДУКТИВНИХ ПАТОЛОГІЙ ТВАРИН

Позитивні результати застосування нанотехнологій спонукають

до подальших досліджень й у галузі репродукції тварин [69, 99, 153, 154].

Використання сучасних ветеринарних гомеопатичних препаратів для лікування та профілактики захворювань тварин дає можливість широкого впровадження нанотехнологічних метод регуляції репродуктивної функції у практику ветеринарії для пришвидшення темпів розвитку агропромислового комплексу. Так, застосування препаратів «Ліарсин» і «Мастометрин» забезпечило позитивну ефективну дію на відтворну здатність тварин, сприяло підвищенню продуктивності, збереженню молодняку та пониженню його захворюваності [155].

Вивчено вплив наночастинок високодисперсного діоксиду Силіцію на апоптоз сперміїв, кріорезистентність девітрифікованих ооцит-кумулясних комплексів і розвиток доімплантаційних ембріонів *Bos taurus*, зокрема, охарактеризовано ефекти діоксиду Силіцію на рівень апоптозу сперміїв бугаїв. Процентний вміст живих і некротичних клітин у присутності високодисперсного кремнезему змінювався незначно. При використанні для оцінки рівня апоптозу йодиду 3,3'-дігексілоксакарбоціяніна в парі з бромистим етидієм було одержано суперечливі результати — у всіх зразках, інкубованих з діоксидом Силіцію, мало місце пониження мембранного потенціалу мітохондрій у сперматозоїдах. Відсоток вмісту некротичних клітин коливався незначно; відсоток інтактних клітин знижувався пропорційно збільшенню відсотка сперміїв з пониженим мітохондріальним потенціалом. Одержані дані розширюють уявлення про механізми впливу кремнійвмісних наноматеріалів на життєздатність чоловічих гамет і деструктивні процеси в хроматині спермія. Результати дослідження слід взяти до уваги для подальшої оптимізації метод кріоконсервації сперми [156].

Ідентифіковано характер впливу наночастинок діоксиду Силіцію на показники кріорезистентності соматичних (кумуляс), статевих (ооцити) клітин оваріальних фолікулів корів і заплідненість яйцеклітин. Виявлено позитивну дію наночастинок високодисперсного кремнезему на збереження та функціональний стан клітин кумулюса після девітрифікації та культивування ооцит-кумулясних комплексів. Крім виявлених позитивних ефектів дії нВДК на морфологію кумулюса та дозрівання девітрифікованих ооцитів *Bos taurus*, одержані дані сприяють кращому розумінню механізмів функціонування соматичних і статевих клітин оваріальних фолікулів в умовах наднизьких температур [157].

Встановлено, що введення до середовища культивування гамет наночастинок діоксиду Силіцію забезпечило значне зростання рівня заплідненості ооцитів і частки ембріонів, які досягли заключної стадії доімплантаційного розвитку — бластоцисти. В ці-

лому, одержані дані свідчать про доцільність використання наночастинок діоксиду Силіцію для модернізації системи дозрівання донорських ооцитів корів шляхом введення його в середовища для культивування. Відсутність цитоксичного ефекту диметилгліцеролату Силіцію передбачає можливість використання його в якості компонента структурування 3D-систем для культивування жіночих гамет [158].

Розроблено перспективні біоцидні нанопрепарати, які забезпечують захист від патогенної мікрофлори без порушення геному спадковості шляхом цілеспрямованого регулювання процесів метаболізму поживних речовин і підвищення продуктивності тварин за рахунок підвищення засвоюваності рослинних кормів. Наночастинки препаратів, виготовлених з ембріонально-плацентарної рідини та тканини, мають лікувальні імунологічні, генетичні, діагностичні властивості. Їхні складові, — імунореактивні пептиди, — позитивно впливають на клітинний і гуморальний імунітет, обмінні процеси, виконують відновлювальну роль при запальних процесах. Зокрема, за використання їх заплідненість корів підвищується на 8–10%. Комплексний лікарський засіб «Содекін К-75», діючими речовинами якого є гліциризинова й оксикорична кислоти та йони Аргентуму, застосовується для підвищення імунобіологічної резистентності, попередження неплідності й отримання здорового приплоду.

На основі комплексних досліджень науково обґрунтовано й експериментально доведено доцільність застосування в технології відтворення стада комплексних біопрепаратів 'PS-2' та 'Prevention-N-A' для попередження гінекологічних захворювань і підвищення відтворної функції. Під впливом препарату у корів скорочувалися терміни відділення плодових оболонок, відповідно, на 6,0 і 6,4 год., попереджались затримання посліду, післяродові ускладнення та захворювання молочної залози. Ризик виникнення субінволюції матки й ендометриту зменшувався в 3,0 і 2,0 рази відповідно. На тлі імунокорекції у корів скорочувалися: терміни настання статевої охоти — на 11,6 і 14,2 діб, індекс осіменіння — в 1,6 і 1,8 рази, сервіс-період — на 22,4 і 28,4 доби та підвищувалася заплідненість у першу охоту в 2,5 і 3,0 рази [159].

Автори [160] запропонували сапропелепрофілактику, сапропелестимуляцію та сапропелетерапію і Тюменську мінеральну воду для ветеринарної та гінекологічної практики як складові терапевтичних і превентивних заходів за репродуктивних розладів і неплідності корів.

До перспективних напрямів можна віднести застосування наночастинок металів. Дія мікроелементів, як у йонній, так і, особливо, в наноформі, не має прямого односпрямованого впливу (на

відміну від антибіотиків і гормонів). Це — безперечна перевага, оскільки тварина отримує комплексну вигоду — оздоровлення всього організму за допомогою активації власних сил, підвищення адаптивності, посилення імунітету, стимуляції всіх життєвих функцій, включаючи відтворення.

Для інтенсифікації репродуктивної функції корів у післяродовий період застосовано металополімерну композицію МПК-ЗК наночастинок Cu — 40%, Fe — 40%, Zn — 20%, одержаних методом випаровування-конденсації із середнім розміром частинок у 80 нм, питомою поверхнею — близько 8,0–10,0 м² на грам порошку. Встановлено, що така металополімерна композиція має модифікувальний вплив на фізіологічні процеси в організмі корів. Це знаходить відображення в активації біосинтетичних і енергетичних процесів в організмі, стимуляції клітинної ланки імунітету [161].

Запропоновано використання наноаквахелатами колоїдів металів для лікування корів, хворих на мастит [162], стимуляції відтворної функції корів [163], бугаїв [164], свиней [165], овець і кіз [166].

У вагітних кролематок і свиноматок за впливу хром цитрату здійснюється корекція різних ланок метаболізму, зокрема стабілізується вміст глюкози в крові, підвищується кількість глікогену в печінці та скелетних м'язах, збільшується гексокіназна та лактатдегідрогеназна активності еритроцитів, зростає вміст загального білка та знижується вміст триацилгліцеролів і холестеролу в крові тварин, нормалізуються антиоксидантна система та показники пероксидного окиснення ліпідів, а також поліпшується стан імунного захисту організму. Метаболічно ефективні кількості хром цитрату, які додатково вводилися до раціонів кроликів і свиней, можуть використовуватись як рекомендовані дози для регуляції процесів обміну речовин і профілактики недостатності Хрому(III) в організмі [167, 168].

Наноаквахелати таких металів, як Аргентум, Купрум і Ферум мають значний вплив на посилення специфічної та неспецифічної резистентності тваринного організму. Наночастинки цих металів мають біоцидні властивості, а також є потужними мікроелементними наноаквахелатами, які набагато ефективніші, ніж мікроелементи в класичному йонізованому вигляді [78, 152]. Поєднання дії нанодезінфектантів з власними мікробо-, вірусо- та фунгіцидною активностями тваринного організму, а також зі стимулювальним ефектом посилення резистентності тварин здатне створити необхідні умови надання тваринам високоефективної профілактично-лікувальної допомоги. У ветеринарній медицині препарати, яких розроблено на основі наночастинок, успішно використовують для діагностики, лікування та профілактики за-

хворювань різної етіології [169]. Задавання макро- та мікроелементів тваринам у формі наночастинок має ряд переваг — наноаквахелати біометалів чинять високу біологічну дію, завдяки своїм нанорозмірам вони більш повно засвоюються організмом і активно використовуються у процесах обміну речовин. Проте механізм дії наноматеріалів на організм тварин недостатньо вивчено і потребує більш глибокого дослідження. Високу ефективність застосування наночастинок металів зумовлено участю їх як кофакторів у біохемічних реакціях і як активаторів регенеративних процесів у тваринному організмі [162]. Однією з головних причин зміни фізико-хімічних властивостей малих частинок у міру зменшення їхніх розмірів є зростання відносної кількості «поверхневих» атомів. Зменшення розмірів частинок веде до збільшення площі вільної поверхні речовини, а з енергетичної точки зору — до збільшення поверхневої енергії. Завдяки даному ефекту нанометали мають унікальні властивості. Нанопорошки металів знаходять застосування у якості високочутливих каталізаторів, сенсорних систем, лікарських засобів для медицини та ветеринарії [170]. Доведено високу економічну ефективність застосування наноаквахелатів Аргентуму, Купруму, Феруму в лікуванні маститів та ендометритів [162, 171, 172].

Ферум — один із найбільш важливих хімічних елементів, які забезпечують основу життєдіяльності тваринних організмів. Цей елемент відіграє важливу роль у відновних процесах організму, імунологічних реакціях, процесах кровотворення, перебігу майже всіх обмінних реакцій, у рості та розвитку організму. Застосування в раціон тваринам нанозаліза та введення стерильних розчинів показало, що такі форми нанопорошку сприяють активації чинників неспецифічного імунітету (фагоцитарної реакції, бактерицидної та лізоцимної активностей сироватки крові) і специфічній активності імунітету (активує клітини червоного кісткового мозку, тимусу, селезінки, лімфовузлів). Культивування деяких патогенних бактерій з додаванням у рідке середовище нанодисперсного заліза сприяло пониженню їхніх вірулентних і патогенних властивостей [173].

Купрум — необхідний метал для нормальної життєдіяльності організму, який бере участь у перебігу багатьох важливих метаболічних процесів і проявляє значну бактериостатичну та бактерицидну активність завдяки ушкодженню плазматичних мембран. Механізм антибактеріальної дії міді заснований переважно на порушенні структури ДНК. Наночастинки міді, введені в організм тварин, характеризуються пролонгованою дією та меншою токсичністю у порівнянні із солями Купруму. Дослідження механізму дії на бактерії свідчать про порушення бар'єрних властивостей мембран бактерій при взаємодії з частинками міді, але не

можна стверджувати, що виявлення механізму є завершеним і не потребує подальшого експерименту [174]. Дослідження показали, що наночастинки міді, на відміну від антибіотиків, не викликають селекцію резистентних штамів мікроорганізмів, що уможливорює в подальшому рекомендувати наномідь при лікуванні гнійно-септичних захворювань, викликаних поліантибіотикорезистентними штамми золотистого стафілококу [175]. Таким чином, нанометали — перспективні претенденти на створення нового класу антибактеріальних препаратів. Купрум бере участь у важливих біохімічних процесах організму; як кофактор, входить до складу багатьох життєво важливих ферментів, серед яких: тирозиназа, що каталізує біосинтезу меланіну, цитохромоксидаза, що є IV комплексом електрон-транспортного ланцюга, лізилоксидаза, що бере участь у біосинтезі колагену й еластину — основних структурних складових кісткової та хрящової тканин, шкіри, стінок судин, тканини легенів, Cu/Zn-супероксиддисмутаза, що є ендогенним антиоксидантом — нейтралізує вільні радикали, дофаміну *P*-гідроксилаза, що каталізує перетворення дофаміну в норадреналін, церулоплазмін, що є основним сироватковим транспортером міді та регулює транспорт заліза, амінооксидази, що каталізують перетворення первинних амінів у альдегіди (беруть участь у метаболізмі амінокислот) [170, 176, 177].

Наночастинки срібла надзвичайно активні та викликають загибель бактерій, вірусів, грибків, завдяки великій питомій поверхні, що збільшує область контакту срібла зі збудниками інфекційних захворювань, значно підвищуючи його бактерицидні властивості [170]. При розгляді еволюції срібла від йонів до наночастинок і дослідження дії різних препаратів срібла на віруси, бактерії та клітини встановлено, що біоцидний ефект наночастинок срібла істотно перевищує дію йонів Аргентуму в цих же концентраціях [170, 178]. Наночастинки срібла активні проти мікроорганізмів, стійких до антибіотиків, що зумовлює можливість застосування їх проти багатьох інфекційних хвороб [178, 179, 180]. Висока біологічна активність мікроелементів-металів у організмі пов'язана, перед усім, з участю їх у синтезі деяких ферментів, вітамінів і гормонів. Залежно від концентрації, катіони Аргентуму можуть як стимулювати, так і пригнічувати активність деяких ферментів. Під впливом Аргентуму в два рази посилюється інтенсивність окиснювального фосфорилування у мітохондріях головного мозку, а також збільшується вміст нуклеїнових кислот, що поліпшує функцію центральної нервової системи. Підвищення концентрації йонів Аргентуму до 0,01 мкг знижує ступінь поглинання кисню клітинами цих органів, що свідчить про участь катіонів Аргентуму в регуляції енергетичного обміну [181]. У нанорозмірному діапазоні практично будь-який матеріал

проявляє своєрідні властивості, особливо, такий метал як срібло. Йони Аргентуму мають антисептичну активність. Наночастинки срібла розміром у 10–30 нм спричиняють виражений антибактеріальний ефект і застосовуються для місцевого лікування інфікованих ран шкіри. Встановлено, що розчини наносрібла є найефективнішим засобом при безпосередньому контакті з поверхнями, запаленими внаслідок бактерійного зараження [182]. Наночастинки срібла, завдяки малому розміру й іншим фізико-хімічним властивостям, надзвичайно активні та викликають загибель різних мікроорганізмів: бактерій, вірусів, патогенних грибків [179]. Застосування срібла у вигляді наночастинок уможлиблює значно понизити концентрацію Аргентуму зі збереженням протимікробних властивостей, у тому числі до мікроорганізмів, стійких до антибіотиків. Іншими важливими ефектами, які проявляє наносрібло, є протизапальний та імуномодулювальний. Ці ефекти дослідники пов'язують з інгібуванням синтезу цитокінів, таких як TNF- α , IL-12, IL-18, а також металопротеїназ матриксу, зокрема MMP-9 [183].

У профілактиці та лікуванні акушерської патології корів достатньо гостро стоїть проблема захворювань, викликаних умовно-патогенною мікрофлорою. У зв'язку з цим у профілактиці та лікуванні даної патології широко застосовують антибактеріальні препарати. Однак застосування антибіотиків не завжди ефективне і маємо ризик щодо акумулювання їх у м'язах і переходу в молоко, що заставляє ветеринарну медицину шукати більш дієві засоби боротьби з умовно-патогенними мікроорганізмами. Враховуючи ці чинники доцільно вивчати використання наноаквахелатів металів, які мають не тільки антисептичні властивості, але й різноманітну стимулювальну активність — гематогенну, імуногенну, регенераційну тощо [78, 89, 152]. Наноаквахелати металів мають комплексну дію за відсутності токсичної та побічної дій, не викликають звикання мікрофлори, не знижують якість одержуваного продукту, характеризуються відносно невеликою вартістю [152].

Наноаквахелатна форма значно посилює всі без винятку антисептичні та біогенні властивості металів, що надає застосуванню їх особливу етіотропну та патогенетичну корисність [78, 89, 152]. Акушерські патології стають причиною тривалої неплідності корів, передчасного вибракування їх, народження мертвих і нежиттєздатних плодів, нерентабельного використання кормів, чим завдають значних економічних збитків господарствам. Так у корів, які перехворіли післяродовим ендометритом, збільшується індекс заплідненості на 0,64–1,53, тривалість неплідності — на 29–42 дні, знижується заплідненість на 17,7–23,3%, вихід приплоду — на 7–11%, молочна продуктивність — на 24% [184]. Встанов-

лено, що післяродовий ендометрит у 87,5% випадків виникає в результаті порушення родової діяльності, яка, в свою чергу, залежить від пониження природної резистентності, особливо, в зимово-осінній період [152]. Порівнянням терапевтичного ефекту наноаквахелатів металів із іхтіофурановими паличками та лево-тетрасульфінном, ліпший терапевтичний ефект було одержано за лікування корів розчином наноаквахелатів металів. У цій групі видужання було вищим на 30 і 20% відповідно, тривалість лікування скоротилася на 11,8 та 2,5 дні відповідно [152]. З цього можна зробити висновок, що лікування наноаквахелатами металів є достатньо ефективним для лікування післяродових патологій. Заслужовує уваги можливість профілактики післяродових ускладнень препаратами з наноаквахелатами металів. Профілактичну ефективність препаратів з наноматеріями оцінювали в порівнянні з фуразолідоновими паличками у випадках нормального отелення та після оперативних втручань [152]. Результати профілактики оцінювали за кількістю тварин, що не захворіли післяродовим ендометритом, терміном субінволюції матки, запліднювальним осіменінням. Ефективність профілактики із застосуванням наноаквахелатів металів у корів з нормальним перебігом родів була вищою на 10%, субінволюція матки — коротшою на 2,7 днів, період від отелення до запліднення скоротився на 3,3 дні, запліднення після осіменіння — вищим на 3,3%. Застосування наноаквахелатів металів після оперативних втручань понижує захворюваність корів ендометритом на 30% порівняно з фуразолідоновими паличками, субінволюція матки скорочується на 4,6 днів, період від отелення до запліднення скоротився на 15,2 дні, запліднення після осіменіння стало вищим на 40% [152].

Таким чином, комплексне застосування наноаквахелатів металів із профілактичною та лікувальною метою при післяродових патологіях виявилось більш ефективним у порівнянні зі звичайними лікувальними та профілактичними засобами [185].

Авторами [186] дано оцінку перспективного використання наночастинок срібла та бісмуту у ветеринарній медицині за лікування захворювань, викликаних умовно-патогенною мікрофлорою, зокрема за маститів і гінекологічних хвороб. При цьому термін лікування тварин скоротився у понад 1,5–2,0 раз порівняно з контрольними групами, де застосовували антибіотики.

Застосування класу комплексних сполук-наноаквахелатів у лікувальній практиці є альтернативою використання антибіотиків у терапії продуктивних тварин, що попереджує ризик виникнення антибіотикозумовлених патологій у споживачів тваринної продукції. На відміну від антибіотиків і фторхінолонів у 91% випадків збудники маститу корів були чутливими до комплексу наноаквахелатів металів. При лікуванні корів, хворих на мастит,

наноаквахелатами металів перехід запалення у приховану форму відмічали тільки у 14,8% випадків, а застосування їх з профілактичною метою попереджувало виникнення маститу в 93–95% випадків, в умовах затримання посліду понижувало захворюваність корів ендометритом на 30%, тривалість інволюції матки скорочувалася на 4,6 доби, а сервіс-період — на 15,2 доби [78, 187–189].

Встановлено позитивний вплив супозиторіїв із вмістом наночастинок міді на активізацію гуморальної ланки імунної системи їхнього організму, що створює передумови до відновлення відтворної функції після родів. Так, після застосування коровам супозиторіїв з наночастинками міді в їхньому організмі підвищується вміст імуноглобулінів класу А в 5,4 раз, вміст імуноглобулінів класу G в 2,1 раз і відбувається пониження вмісту імуноглобулінів класу М в 2 рази, а тривалість сервіс-періоду скоротилася в 1,9 раз при індексі осіменіння 1,5 у порівнянні з коровами контрольної групи [190].

Авторами [191] розроблено препарат антибактеріальної дії на основі нанотехнологій «Йодпротектин» з терапевтичною ефективністю за ендометритів (96%) і маститів різних (субклінічних і клінічних) форм (98%), що перевищувало аналоги на 24–31%.

Співробітниками кафедри ветеринарної репродуктології Харківської державної зооветеринарної академії та відділу нанокристалічних матеріалів Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України удосконалено ряд вітамінно-гормональних препаратів, що використовуються у схемах лікувально-профілактичних заходів за акушерських, гінекологічних, андрологічних і мамологічних патологій тварин. Зокрема, з метою підвищення терапевтичної ефективності препаратів із вмістом каротиноїдів, естрогенів та андрогенів використано додавання речовин, що впливають на прооксидантно-антиоксидантну систему та кисневий метаболізм, — наночастинок діоксиду Церію (DC) й ортованадату (OV) рідкісноземельних елементів, які до того ж можуть проникати у клітини й акумулюватися в ядрах [192, 193].

Зокрема, застосування цих препаратів дає змогу оптимізувати окремі показники гомеостазу та прооксидантно-антиоксидантної системи (вміст у сироватці крові каротину, вітаміну А, цинку, загального білка, альбумінів, сумарних глобулінів і фракцій α_1 , α_2 , β та γ , малонового діальдегіду, каталази, супероксиддисмутази, вміст в еритроцитах малонового діальдегіду, каталази та відновленого глутатіону, а також показники прооксидантно-антиоксидантного співвідношення та кисневого метаболізму — кількість еритроцитів, вміст гемоглобіну та концентрацію 2,3-дифосфогліцерату).

Так, препарати «Каплаестрол + DC», «Каплаестрол + OV», «Ка-

гадін + OV», «Карафест + OV» та «Карафанд + OV» уможливають нормалізувати структуру та функцію фетоплацентарного комплексу корів, свиноматок, кроликів, овець і кіз, підвищити потенціал розвитку новонароджених телят, поросят, кроленят, ягнят і козенят [194, 195].

Препарат «Каплаестрол + OV», крім цього, виявився ефективним за терапії корів з мастодистрофією сухостійного та лактаційного періодів, забезпечуючи нормалізацію цитограми секрету молочної залози, типів термо- та сонограми, а також пониження кількості мікробів і соматичних клітин (лейко- й епітеліоцитів).

Застосування препаратів «Каплаестрол + OV» та «Каплаестрол + DC» уможливило підвищити ефективність терапії корів і кіз за гонадопатій. Так, за використання препаратів «Каплаестрол + OV» за гонадодистрофії та «Каплаестрол + DC» за гіпогонадизму забезпечило скорочення періодів від початку оброблянь до репарації яєчників і прояву еструму, а також підвищення заплідненості та скорочення тривалості діб неплідності [196].

За діорганної патології (гіполютеоліз ↔ субклінічний метрит) використання препарату «Каплаестрол + OV» уможливило скоротити терміни клінічного одужання корів і кіз та періоду після лікування до прояву еструму з підвищенням заплідненості після першого осіменіння [197].

Препарат «Карафанд + OV» сприяє поліпшенню показників вмісту у сироватці крові каротину, вітаміну А та цинку, нормалізації балансу прооксидантно-антиоксидантної системи, нормалізації динаміки кисневого метаболізму, підвищенню рівня тестостерону у сироватці крові, відновленню статевих рефлексів, нормалізації посто-, термо- та сонограм і в сукупності позитивному впливу на характеристики сперми — збільшенню об'єму еякуляту, підвищенню концентрації сперміїв та їхньої рухливості, зменшенню вмісту сперміїв із морфологічними аномаліями у кнурів і бугаїв [192].

Поряд з цим, широке застосування наноматеріалів викликало занепокоєння стосовно потенційної токсичності наночастинок. Різні типи наночастинок негативно впливають на статеві клітини самців, репродуктивну систему самок і розвиток плода, особливо, зважаючи на невеликий розмір наночастинок, їхню простоту проникнення та біосумісність, їхню потенційну здатність порушувати плацентарний бар'єр. Ці впливи пов'язані з модифікацією наночастинок, складом, концентрацією, способом введення та видом тварини [198–206].

Ранні дослідження демонструють, що завдяки щоденному впливу наночастинок накопичуються та зв'язуються з клітинами організму, порушуючи нормальні фізіологічні системи. Крім того, наночастинок асоціюються з різними розладами, включаючи

легеневі ушкодження, гепато-, нейро-, імуно- і ниркову токсичності та необоротне ураження сім'яників [207–213].

Однак в інших дослідженнях такий вплив заперечується чи не підтверджується, що залежить від ряду умов, таких як, наприклад, характер, тип і розмір наночастинок, а також дози й, можливо, шлях введення [214–220]. А наноаквахелати металів чинять комплексну дію за відсутності токсичної та побічної дії, не викликають звикання мікрофлори, не понижують якості одержуваного продукту, характеризуються відносно невеликою вартістю [152].

До того ж, проблема пов'язана ще й з тим, що дослідження були проведені непослідовно і, отже, на превелику силу підлягають порівнянню. Щоб заповнити цю прогалину, потрібна більш тісна співпраця нанотоксикологів і вчених-репродуктологів над розробкою й інтерпретацією результатів, а також конкретних гіпотез і розумінь певних аспектів досліджень.

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, нанотехнології набувають все більшого поширення у превентивних і терапевтичних заходах за акушерських, гінекологічних, мамологічних і андрологічних захворювань тварин.

У той же час з'являються повідомлення щодо можливого негативного впливу наночастинок на функцію відтворення, які переважно є дискусійними і потребують подальших досліджень.

Тож, використання наночастинок з вивченим впливом у складі препаратів за лікування та профілактики репродуктивних патологій тварин дає можливість більш широкого впровадження нанотехнологічних метод у практику ветеринарної медицини з прогнозованими наслідками та високою ефективністю.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. R. Feynman, *Miniaturization* (Ed. H. D. Gilbert) (New York: Reinhold: 1961), p. 282.
2. G. K. Binnig and H. Rohrer, *Rev. Mod. Phys.*, **59**: 615 (1987); <https://doi.org/10.1103/revmodphys.59.615>
3. M. C. Roco, *J. Nanopart. Res.*, **3**, Nos. 5–6: 353 (2001).
4. V. M. Buren' and O. V. Buren', *Biologiya i Nanotekhnologiya: Materialy dlya Sovremennoy i Budushchey Bioniki* (Rostov-na-Donu: Feniks: 2006) (in Russian).
5. V. Kireev, *Nanoindustriya*, **2**: 2 (2008) (in Russian).
6. V. I. Balabanov, *Nanotekhnologii. Nauka Budushchego* (Moscow: Eksmo: 2009) (in Russian).
7. M. C. Roco, *J. Nanopart. Res.*, **13**: 427 (2011);

- <https://doi.org/10.1007/s11051-010-0192-z>
8. Ye. M. Murtazina and O. I. Lefterova, *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta*, **15**, No. 10: 45 (2012) (in Russian).
 9. T. M. Popova, O. S. Prudkyy, and O. I. Ukolov, *Visnyk Chernigivs'kogo Natsional'nogo Pedagogichnogo Universytetu*, **127**: 171 (2015) (in Ukrainian).
 10. Ch. P. Pool, Jr. and F. J. Owens, *Nanotekhnologii* [Introduction to Nanotechnology] (Moscow: Tekhnosfera: 2005) (Russian translation).
 11. F. Salamanca-Buentello, D. L. Persad, E. B. Court, D. K. Martin, A. S. Daar, and P. A. Singer, *PLoS Med.*, **2**, No. 5: e97 (2005); <https://doi.org/10.1371/journal.pmed.0020097>
 12. L. B. Piotrovskiy and E. A. Кас, *Ehkologiya i Zhizn'*, **8**: 7 (2010) (in Russian).
 13. I. S. Chekman, *Suchasni Problemy Toksykologii'*, **1/2**: 16 (2011) (in Ukrainian).
 14. V. V. Vlizlo, R. Ya. Iskra, and R. S. Fedoruk, *Biologiya Tvaryn*, **17**, No. 4: 18 (2015) (in Ukrainian).
 15. A. M. Alimov, *Vestnik Bryanskoj Gosudarstvennoy Sel'skokhozyaystvennoy Akademii*, **2**: 42 (2010) (in Russian).
 16. N. Taniguchi, *Proceedings of the International Conference on Production Engineering (26–29 August 1974, Tokyo)* (Tokyo: Japan Society of Precision Engineering: 1974), p. 18.
 17. K. E. Drexler, *Engines of Creation. The Coming Era of Nanotechnology* (New York: Anchor Books Double-day: 1986).
 18. V. K. Smirnov, D. S. Kibalov, O. M. Orlov, and V. V. Graboshnikov, *Nanotechnology*, **14**, No. 7: 709 (2003); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/14/7/304>
 19. O. Renn and M. Roco, *J. Nanopart. Res.*, **8**, No. 2: 1 (2006).
 20. V. I. Kuz'min, *Ehnergoberezhenie*, **8**: 70 (2007) (in Russian).
 21. N. Kobayasi, *Vvedenie v Nanotekhnologiyu* [Introduction to Nanotechnology] (Moscow: BINOM: 2005) (Russian translation).
 22. V. F. Fedorenko, *Nanotekhnologii i Nanomaterialy v Agropromyshlennom Komplekse* (Moscow: Rosinformagrotekh: 2008) (in Russian).
 23. B. Paton, V. Moskalenko, I. Chekman, and B. Movchan, *Visnyk NAN Ukrainy*, **6**: 18 (2009) (in Ukrainian).
 24. O. V. Sytar, N. V. Novyts'ka, N. Yu. Taran, S. M. Kalens'ka, and V. V. Hanchurin, *Physics Living*, **18**: 113 (2010).
 25. V. I. Glazko, *Agro XXI*, **4–6**: 45 (2010) (in Russian).
 26. B. Bhushan, *Springer Handbook of Nanotechnology* (Berlin–Heidelberg: Springer: 2017).
 27. *Biofunctionalization of Nanomaterials* (Ed. S. S. R. Kumar Challa) (Weinheim: Wiley–VCH Verlag: 2005); [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(05\)71289-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(05)71289-X)
 28. J. C. Shen, *Acta Academiae Medicinae Sinicae*, **28**, No. 4: 472 (2006).
 29. A. I. Gusev, *Nanomaterialy, Nanostruktury, Nanotekhnologii* (Moscow: Fizmatlit: 2007) (in Russian).
 30. D. W. Grainger and D. G. Castner, *Advanced Materials*, **20**, No. 5: 867 (2008); <https://doi.org/10.1002/adma.200701760>
 31. *ISO/TS 11360:2010 Nanotechnologies—Methodology for the Classification*

- and Categorization of Nanomaterials (Ed. 2010–07–15) (ISO: 2010);*
<https://doi.org/10.3403/30216094>
32. L. Yang, L. Zhang, and T. J. Webster, *Advanced Engineering Materials*, **13**, No. 6: 197 (2011); <https://doi.org/10.1002/adem.201080140>
 33. P. K. Avti, S. C. Patel, and B. Sitharaman, *Nanobiomaterials Handbook* (Ed. B. Sitharaman) (CRC Publication: 2011).
 34. M. O. Azarenkov, I. M. Neklyudov, V. M. Beresnev, V. M. Voyevodin, and O. D. Pogrebnyak, *Nanomaterialy i Nanotekhnologii* [Nanomaterials and Nanotechnologies] (Kharkiv: KhNU im. V. N. Karazina: 2014) (in Ukrainian).
 35. B. Sitharaman, *Nanobiomaterials Handbook* (CRC Press: 2016).
 36. H. A. Khan, M. K. Sakharkar, A. Nayak, U. Kishore, and A. Khan, *Nanobiomaterials* (2018), p. 357; <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100716-7.00014-3>
 37. B. Singh, *NanoBioMaterials: Nanobiomaterials* (CRC Press: 2018).
 38. M. Razavi, *Nanobiomaterials* (Woodhead Publishing: 2018);
<https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100716-7.00002-7>
 39. D. Yi and G. C. Papaefthymiou, *Nanobiomaterials: Development and Applications* (CRC Press: 2013).
 40. I. Roy, T. Y. Ohulchaskiy, H. E. Pudavar, E. Y. Bergey, A. R. Oseroff, J. Morgan, T. J. Dougherty, and P. N. Prasad, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**: 7860 (2003); <https://doi.org/10.1021/ja0343095>
 41. A. Ito, M. Shinkai, H. Honda, and T. Kobayashi, *J. Biosci. Bioeng.*, **100**: 1 (2005); <https://doi.org/10.1263/jbb.100.1>
 42. A. I. Archakov and Yu. D. Ivanov, *Aktual'nyye Voprosy Diagnostiki i Lecheniya v Klinike Vnutrennikh Bolezney* (Moscow: Obshcherossiyskiy Obshchestvennyy Fond 'Zdorovie Cheloveka': 2007) (in Russian).
 43. M. Golovenko and V. Larionov, *Visnyk Farmakologii ta Farmatsii*, **4**: 8 (2008) (in Ukrainian).
 44. V. F. Moskalenko, L. G. Rozenfel'd, B. O. Movchan, and I. S. Chekman, *1 Natsional'nyy Kongres 'Chelovek i Lekarstvo — Ukraina' (26–28 March, 2008, Kyiv)*, p. 167 (in Ukrainian).
 45. P. Yuan, Q. Ma, R. Meng, C. Wang, W. Dou, G. Wang, and X. Su, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **9**, No. 5: 3092 (2009);
<https://doi.org/10.1166/jnn.2009.009>
 46. V. Kumanan, S. R. Nugen, A. J. Baeumner, and Y.-F. Chang, *Journal of Veterinary Science*, **10**, No. 2: 35 (2009);
<https://doi.org/10.4142/jvs.2009.10.1.35>
 47. Z. Ul'berg, T. Gruzina, and O. Karpov, *Visnyk Natsional'noi Akademii Nauk Ukrainy*, **8**: 28 (2008) (in Ukrainian).
 48. I. M. Pertsev, D. I. Dmytrievs'kyi, V. D. Rybachuk, V. M. Khomenko, O. P. Gudzenko, O. M. Kotenko, and Yu. S. Masliy, *Dopomizhni Rechovyny v Tekhnologii Likiv: Vplyv na Tekhnologichni, Spozhyvchi, Ekonomichni Kharakterystyky i Terapevtychnu Efektyvnist'* (Kharkiv: Zoloti Storinky: 2010) (in Ukrainian).
 49. A. B. Shcherbakov, N. M. Zholobak, V. K. Ivanov, Yu. D. Tret'yakov, and N. Ya. Spivak, *Biotekhnologiya*, **4**, No. 1: 9 (2011) (in Ukrainian).
 50. *Nanobiomaterialy dlya Zastosuvannya v Sil's'komu Gospodarstvi ta Kharchovo-Pererobniy Promyslovosti* (Eds. L. P. Polozenko and L. Yu. Kucheruk)

- (Kyiv: NUBiP Ukrainy: 2011) (in Ukrainian).
51. A. K. Mittal and U. C. Banerjee, *Nanobiomaterials in Drug Delivery* (William Andrew Publishing: 2016), p. 147; <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-42866-8.00005-8>
 52. M. Rajabi, M. Srinivasan, and S. A. Mousa, *Nanobiomaterials in Drug Delivery* (William Andrew Publishing: 2016), p. 1; <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-42866-8.00001-0>
 53. A. Garg, *Biomedical Engineering: Concepts, Methodologies, Tools, and Applications* (IGI Global: 2018), p. 1205; <https://doi.org/10.4018/978-1-5225-3158-6.ch051>
 54. A. Orza and C. Clark, *Nanobiomaterials* (Apple Academic Press: 2018), p. 395; <https://doi.org/10.1201/9781315204918-11>
 55. B. A. Aderibigbe, *Nanoconjugate Nanocarriers for Drug Delivery* (Apple Academic Press: 2018), p. 29.
 56. H.-P. Lin and B.-R. Li, *Nanobiomaterials* (Woodhead Publishing: 2018), p. 319; <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100716-7.00013-1>
 57. R. K. Keservani, A. K. Sharma, and R. K. Kesharwani, *Nanobiomaterials* (Apple Academic Press: 2018), p. 3; <https://doi.org/10.1201/9781315204918-1>
 58. P. V. Chakravarthi and S. N. Balaji, *Veterinary World*, **3**, No. 10: 477 (2010); <https://doi.org/10.5455/vetworld.2010.477-480>
 59. K.-H. Song, S.-J. Chung, and C.-K. Shim, *J. Cont. Rel.*, **84**: 27 (2002); [https://doi.org/10.1016/s0168-3659\(02\)00238-9](https://doi.org/10.1016/s0168-3659(02)00238-9).
 60. M. A. Schubert and C. C. Muller-Goymann, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **55**: 125 (2003); [https://doi.org/10.1016/s0939-6411\(02\)00130-3](https://doi.org/10.1016/s0939-6411(02)00130-3)
 61. A. D. Devrishov, *Veterinarnaya Meditsina*, **4**: 3 (2007) (in Russian).
 62. A. A. Komissarenko and T. V. Novosadyuk, *Veterinariya*, **7**: 50 (2008) (in Russian).
 63. A. Komissarenko and T. Novosadyuk, *Tvarynnytstvo Ukrainy*, **8**: 31 (2008) (in Russian).
 64. E. B. Ivanova, T. N. Gryazneva, and V. A. Vodolazhskiy, *Veterinariya i Kormlenie*, **5**: 19 (2008) (in Russian).
 65. E. Ivanova, T. Gryazneva, and V. Vololazhskiy, *Veterinariya Sel'skokhozyaystvennykh Zhivotnykh*, **10**: 55 (2008) (in Russian).
 66. M. D. Kucheruk, D. A. Zasiakin, V. V. Postoy, V. V. Solomon, K. G. Lopat'ko, and Ye. G. Aftandilyants, *Materialy Internet-Konferentsii 'Nauchnyye Issledovaniya i Ikh Prakticheskoye Primenenie. Sovremennoye Sostoyanie i Puti Razvitiya' (1-15 October 2008, Odesa)*, vol. **17**, p. 3 (in Ukrainian).
 67. M. Mozafari, C. Johnson, S. Hatziantoniou, and C. Demetzos, *Journal of Liposome Research*, **18**: 309 (2008); <https://doi.org/10.1080/08982100802465941>
 68. N. O. Voloshyna, *Naukovyy Visnyk Natsional'nogo Agrarnogo Universytetu*, **127**: 72 (2008) (in Ukrainian).
 69. N. Voloshyna, O. Petrenko, V. Kaplunenko, and M. Kosinov, *Veterynarna Medytsyna Ukrainy*, **9**: 32 (2008) (in Ukrainian).
 70. A. A. Ivanov and E. Yu. Tarasova, *Veterinarnyy Vrach*, **3**: 36 (2009) (in Russian).
 71. D. A. Zasiakin, M. D. Kucheruk, and V. V. Solomon, *Naukovo-Praktychni*

- Rekomendatii po Sumisnomu Zastosuvannyu 1% Rozchynu Nanorozmirnogo Sribla ta Prebiotyku «Bio-Mos»* [Scientific and Practical Recommendations for the Joint Application of 1% Nanoscale Silver Solution and Prebiotic 'Bio-Moss'] (Kyiv: Anva-print: 2009) (in Ukrainian).
72. D. A. Zasiiekin, V. V. Solomon, M. D. Kucheruk, K. G. Lopat'ko, and E. G. Aftandilyants, *Zdorov'ya Tvaryn i Liky*, **1**: 15 (2009) (in Ukrainian).
 73. L. R. Zakirova, I. N. Yakovleva, and N. A. Musienko, *Veterinariya i Kormlenie*, **1**: 12 (2009) (in Russian).
 74. M. V. Supotnits'kiy, S. A. Panygina, D. L. Poklonskiy, and M. Yu. Volkov, *Veterinarnaya Meditsina*, **3**: 12 (2009) (in Russian).
 75. M. S. Frolova, G. M. Spirov, and E. A. Zuymach, *Vysokointensivnyye Fizicheskie Faktory v Biologii, Meditsine, Sel'skom Khozyaystve i Ekhkologii* (2009), p. 162 (in Russian).
 76. S. Ye. Gel'pirina and V. I. Shvets, *Biotekhnologiya*, **3**: 8 (2009) (in Russian).
 77. S. S. Patil, K. B. Kore, and P. Kumar, *Veterinary World*, **2**, No. 12: 475 (2009); <https://doi.org/10.5455/vetworld.2009.475-477>
 78. *Nanotekhnologiya u Veterynarniy Medytsyni* (Eds. V. B. Borysevych and V. G. Kaplunenko) (Kyiv: Nanomaterialy i Nanotekhnologii: 2009) (in Ukrainian).
 79. V. B. Borysevych, B. V. Borysevych, and V. G. Kaplunenko, *Suchasne Pta-khivnytstvo*, **1**: 4 (2009) (in Ukrainian).
 80. A. M. Alimov, *Sbornik Materialov Mezhdunarodnoy Nauchno-Prakticheskoy Konferentsii (16-18 November 2010, Kazan')*, p. 304 (in Russian).
 81. A. P. Kaplun, D. A. Bezrukov, and V. I. Shvets, *Biotekhnologiya*, **6**: 9 (2010) (in Russian).
 82. A. P. Ponomarev, E. V. Belik, R. R. Shilyaev, and E. V. Garas'ko, *Trudy Federal'nogo Tsentra Okhrany Zdorov'ya Zhivotnykh* (Vladimir: 2010), vol. **8**, p. 214 (in Russian).
 83. E. A. Sopova, V. I. Baranov, O. A. Gankovskaya, V. F. Lavrov, and V. V. Zverev, *Gigiena i Sanitariya*, **4**: 89 (2010) (in Russian).
 84. M. D. Kucheruk, D. A. Zasiiekin, and V. V. Solomon, *Sbornik Nauchnykh Trudov po Materialam Mezhdunarodnoy Nauchno-Prakticheskoy Konferentsii 'Sovremenyye Napravleniya Teoreticheskikh i Prikladnykh Issledovaniy' 2010' (15-26 March 2010, Odesa)*, vol. **32**, p. 52 (in Ukrainian).
 85. M. E. Roman'ko, S. N. Dybkova, T. G. Gruzina, L. S. Reznichenko, Z. R. Ul'berg, V. A. Ushkalov, and A. N. Golovko, *Agrarnaya Nauka*, **1**: 28 (2010) (in Russian).
 86. M. Shustrova, *Zhivotnovodstvo Rossii*, **9**: 23 (2010) (in Russian).
 87. N. Zenova, A. Nazarova, and S. Polishchuk, *Molochnoye i Myasnoye Skotovodstvo*, **1**: 30 (2010) (in Russian).
 88. O. O. Kudina, O. G. Budishevs'ka, and A. S. Voronov, *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*, **7**: 119 (2010) (in Ukrainian).
 89. V. B. Borysevych and V. G. Kaplunenko, *Osnovy Nanoveterynarii* (Kyiv: Avicena: 2010) (in Ukrainian).
 90. V. B. Borysevych, B. V. Borysevych, M. A. Kulida, and V. B. Borysevych, *Veterynarna Medytsyna Ukrainy*, **7**: 42 (2010) (in Ukrainian).
 91. V. O. Ushkalov, M. Ye. Roman'ko, T. G. Gruzina, S. M. Dybkova, and L. S. Ryznichenko, *Veterynarna Medytsyna Ukrainy*, **6**: 30 (2010) (in Ukrainian).

92. V. V. Turov, V. M. Gun'ko, and V. N. Barvinchenko, *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*, **7**: 180 (2010) (in Russian).
93. A. M. Golovko, V. O. Ushkalov, L. S. Ryznichenko, M. Ye. Roman'ko, T. G. Gruzina, S. M. Dybkova, and Z. R. Ul'berg, *Visnyk Agrarnoyi Nauky*, **5**: 24 (2011) (in Ukrainian).
94. A. M. Smirnov, V. V. Svetlichkin, A. B. Kononenko, S. V. Britova, A. V. Artemov, and V. N. Golubev, *Veterinariya i Kormlenie*, **3**: 18 (2011) (in Russian).
95. B. T. Velichkovskiy, *Gigiena i Sanitariya*, **2**: 75 (2011) (in Russian).
96. J. M. Irache, I. Esparza, C. Gamazo, M. Agüeros, and S. Espuelas, *Veterinary Parasitology*, **180**: 47 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.vetpar.2011.05.028>
97. Yu. V. Kalashnikova and I. V. Kononenko, *Veterynarna Medytsyna Ukrainy*, **11**: 17 (2011) (in Ukrainian).
98. R. Rajera, N. Kalpana, K. S. Shailendra, and N. M. Dina, *Biol. Pharm. Bull.*, **34**, No. 7: 945 (2011).
99. S. Ganguly and S. K. Mukhopadhyay, *International Journal of NanoScience and Nanotechnology*, **2**, No. 1: 79 (2011).
100. V. A. Nazarov, *Kharakteristika Deystviya Khimicheskikh Ehlementov v Ionnoy i Nanoforme na Prokarioticheskie i Ehukarioticheskie Organizmy* (Saratov: FGOU VPO 'Saratovskiy GAU': 2011) (in Russian).
101. V. B. Borysevych, V. G. Kaplunenko, and M. V. Kosinov, *Veterynarna Praktyka*, **10**: 30 (2011) (in Ukrainian).
102. V. I. Fisinin, I. A. Egorov, E. N. Andrianova, E. A. Morina, N. B. Fel'dman, E. V. Lutsenko, and S. V. Lutsenko, *Sel'skokhozyaystvennaya Biologiya*, **4**: 30 (2011) (in Russian).
103. V. P. Martsenyuk and I. B. Melenchuk, *Medychna Informatyka ta Inzheneriya*, **3**: 43 (2012) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.11603/mie.1996-1960.2012.3.196>
104. S. Ya. Fedorenko, P. M. Skljarov, and O. V. Hirna, *Naukovo-Tekhnichnyy Byuletyn' NDC Biobezpeky ta Ehkologichnogo Kontrolyu Resursiv APK*, **5**, No. 2: 27 (2017) (in Ukrainian).
105. V. Borysevych, B. Borysevych, and V. Kaplunenko, *Tvarynnytstvo Ukrainy*, **6**: 31 (2009) (in Ukrainian).
106. V. B. Borysevych, B. V. Borysevych, V. G. Kaplunenko, M. V. Kosinov, and N. M. Homyn, *Veterynarna Medytsyna Ukrainy*, **10**: 38 (2009) (in Ukrainian).
107. E. E. Vasil'eva, *Svinovodstvo*, **2**: 38 (2010) (in Russian).
108. D. A. Zasiakin, M. D. Kucheruk, V. V. Solomon, K. G. Lopat'ko, and Ye. G. Aftandilyants, *Suchasne Ptakhivnytstvo*, **11/12**, No. 72: 7 (2008) (in Ukrainian).
109. D. A. Zasiakin, V. V. Solomon, M. D. Kucheruk, K. G. Lopat'ko, and Ye. G. Aftandilyants, *Zdorov'ya Tvaryn i Liky*, **12**: 22 (2008) (in Ukrainian).
110. A. K. Zielinska, E. Sawosz, M. Grodzik, A. Chwalibog, and M. Kamaszewski, *Annals of Warsaw Agr. Univ. Animal Science*, **46**: 249 (2009).
111. A. Studnicka, E. Sawosz, M. Grodzik, A. Chwalibog, and M. Balcerak, *Annals of Warsaw Agr. Univ. Animal Science*, **46**: 237 (2009).
112. D. A. Zasiakin, M. D. Kucheruk, K. G. Lopat'ko, and V. V. Solomon, *Nau-*

- kovo-Praktychni Rekomendatsii' po Koryuvannnyu Mikrobiotsenozu Travnogo Kanalu Kurchat-Broyleriv Koloyidnym Rozchynom Sribla* (Kyiv: Anva-print: 2009) (in Ukrainian).
113. N. V. Mukhin, *Veterinariya i Kormlenie*, **5**: 14 (2009) (in Russian).
 114. V. I. Fisinin, I. A. Egorov, and E. N. Andrianova, *Sel'skokhozyaystvennaya Biologiya*, **4**: 26 (2009) (in Russian).
 115. R. Gupta and V. Sharma, *Journal of Immunology and Immunopathology*, **18**, No. 1: 13 (2016); <https://doi.org/10.5958/0973-9149.2016.00002.2>
 116. I. A. Rogov, T. N. Danil'chuk, V. A. Shepelev, and G. G. Abdrashitova, *Syrodelie i Maslodelie*, **5**: 46 (2010) (in Russian).
 117. Yu. A. Sytnik and M. F. Starodub, *Naukovyy Visnyk Natsional'nogo Universytetu Bioresursiv i Pryrodokorystuvannya Ukrainy*, **160**, No. 1: 277 (2011) (in Ukrainian).
 118. V. B. Borysevych, B. V. Borysevych, V. G. Kaplunenko, M. V. Kosinov, and V. B. Borysevych, *Suchasne Ptakhivnytstvo*, **6/7**: 40 (2009) (in Ukrainian).
 119. V. B. Borisevich, B. V. Borisevich, V. G. Kaplunenko, N. V. Kosinov, and V. B. Borisevich, *Veterinariya*, **9**: 13 (2010) (in Russian).
 120. V. B. Borysevych, B. V. Borysevych, and V. G. Kaplunenko, *Veterynarna Medytsyna Ukrainy*, **2**: 12 (2010) (in Ukrainian).
 121. M. D. Kucheruk, D. A. Zasiakin, Ye. G. Aftandilyants, and V. V. Solomon, *Materialy Internet-Konferentsii 'Nauchnyye Issledovaniya i Ikh Prakticheskoe Primenenie. Sovremennoye Sostoyanie i Puti Razvitiya' (4-15 October 2008, Odesa)*, vol. **16**, p. 32 (in Ukrainian).
 122. M. D. Kucheruk, V. V. Solomon, K. G. Lopat'ko, and D. A. Zasiakin, *Naukovyy Visnyk Natsional'nogo Agrarnogo Universytetu*, **127**: 152 (2008) (in Ukrainian).
 123. A. G. Grushkin, A. A. Brylev, and N. S. Shevelev, *Materialy Regional'noy Nauchno-Prakticheskoy Konferentsii 'Nauchnoye Obespechenie Ispol'zovaniya Sovremennykh Tekhnologiy v Sel'skokhozyaystvennom Proizvodstve Regiona'* [Materials of the Regional Scientific-Practical Conference 'Scientific Support for the Use of Modern Technologies in the Agricultural Production of the Region'] (Kaluga: 2009), p. 79 (in Russian).
 124. M. D. Kucheruk, *Sbornik Materialov Respublikanskoj Nauchno-Prakticheskoy Molodezhnoy Konferentsii 'Nauchnyye Stremeniya-2010' (1-3 November 2010, Minsk)* [The Collection of Materials of the Republican Scientific and Practical Youth Conference 'Scientific Aspirations-2010'], p. 420 (in Russian).
 125. N. N. Glushchenko, T. A. Baytukalov, O. A. Bogoslovskaya, and I. P. Ol'khovskaya, *Nanotekhnologii i Nanomaterialy dlya Biologii i Meditsyny*, **2**: 76 (2007) (in Russian).
 126. S. P. Gynku, *Lechenie Ran u Zhivotnykh s Primeneniem Rastvorov, Obrabotannykh Ehnergiy Ehlektromagnitnykh Poley Millimetrovogo Diapazona Nanourovnevoy Intensivnosti (Ehksperimental'no-Klinicheskie Issledovaniya)* (Thesis of Dissert. for Cand. Vet. Sci.) (Kazan': Kazan State Academy of Veterinary Medicine Named After N. E. Bauman: 2007) (in Russian).
 127. V. B. Borysevych, B. V. Borysevych, O. F. Petrenko, K. G. Lopatko, N. O. Symonenko, and A. O. Zhuk, *Veterynarna Medytsyna*, **91**: 62 (2008) (in Ukrainian).
 128. V. B. Borysevych, B. V. Borysevych, and O. F. Petrenko, *Zdorov'ya Ttvaryn*

- i Liky*, **3**: 64 (2008) (in Ukrainian).
129. V. B. Borysevych, O. F. Petrenko, B. V. Borysevych, and A. O. Zhuk, *Visnyk Derzhavnogo Agroekologichnogo Universytetu*, **1**: 186 (2008) (in Ukrainian).
 130. N. M. Homyn, V. B. Borysevych, O. F. Petrenko, V. G. Kaplunenko, and M. V. Kosinov, *Sil's'kyi Gospodar*, **9/10**: 10 (2009) (in Ukrainian).
 131. B. V. Borysevych and S. M. Kulnych, *Veterynarna Praktyka*, **2**: 26 (2009) (in Ukrainian).
 132. V. B. Borisevich, B. V. Borisevich, V. G. Kaplunenko, and P. K. Solonin, *Veterinarnaya Meditsina*, **3**: 41 (2009) (in Russian).
 133. V. B. Borisevich, B. V. Borisevich, V. G. Kaplunenko, and N. V. Kosinov, *Veterinariya*, **8**: 60 (2010) (in Russian).
 134. V. Borysevych, B. Borysevych, and V. Kaplunenko, *Tvarynnytstvo Ukrainy*, **2**: 30 (2010) (in Ukrainian).
 135. N. I. Kolesnyk, V. G. Skrypnyk, and N. A. Parkhomenko, *Veterynarna Medytsyna Ukrainy*, **2**: 30 (2010) (in Ukrainian).
 136. V. F. Chekhun, *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*, **2**: 170 (2010) (in Ukrainian).
 137. G. S. Terentyuk, *Immunologicheskaya Reaktivnost' pri Ekhksperimental'nom Vozdeystvii Lazernoy Gipertermii s Nanochastitsami na Opukholevyye Tkani* (Thesis of Dissert. for Dr. Biol. Sci.) (Ul'yanovsk: Ulyanovsk State University: 2009) (in Russian).
 138. N. Mukhina and Z. Cherkay, *Molochnoye i Myasnoye Skotovodstvo*, **5**: 29 (2011) (in Russian).
 139. V. Fisinin, I. Egorov, N. Mukhina, and Z. Cherkay, *Ptitsevodstvo*, **8**: 11 (2011) (in Russian).
 140. R. M. Urdzik, *Ehfektivne Tvarynnytstvo*, **3**: 33 (2008) (in Russian).
 141. S. G. Mukherjee, N. O'Clonadh, A. Casey, and G. Chambers, *Toxicology in Vitro*, **26**, No. 2: 238 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2011.12.004>
 142. M. Bellantone, H. D. Williams, and L. L. Hench, *J. Antimicrobial Agent and Chemotherapy*, **46**, No. 6: 1940 (2002); <https://doi.org/10.1128/aac.46.6.1940-1945.2002>
 143. V. F. Shatorna, V. I. Garets', V. V. Krutenko, I. I. Kolosova, and Yu. O. Byel's'ka, *Visnyk Problem Biologii i Medytsyny*, **3**, No. 95: 29 (2012) (in Ukrainian).
 144. O. F. Petrenko, V. B. Borysevych, and O. O. Petrenko, *Rekomendatsii Shchodo Zastosuvannya Nanochastok Ag, Cu, Zn dlya Likuvannya Ran u Sobak ta dlya Profilaktyky Gel'mintoziv Tvaryn* (Kyiv: NUBiP Ukrainy: 2009) (in Ukrainian).
 145. I. S. Chekman, *Visnyk Natsional'noi Akademii Nauk Ukrainy*, **7**: 21 (2012) (in Ukrainian).
 146. A. Hoshino, K. Fujioka, T. Oku, M. Suga, Y. F. Sasaki, T. Ohta, M. Yasuhara, K. Suzuki, and K. Yamamoto, *Nanoletters*, **4**, No. 11: 2163 (2004); <https://doi.org/10.1021/nl048715d>
 147. H. F. Liu, Z. L. Liu, C. S. Xie, J. Yu, and C. H. Zhu, *Contraception*, **75**: 157 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.contraception.2006.09.012>
 148. M. V. Artsyuk, *Ukrains'kyi Naukovo-Medychnyy Molodizhnyy Zhurnal*, Special Issue: 20 (2010) (in Ukrainian).
 149. L. S. Ryeznicenko, T. G. Gruzina, V. V. Vember, and Z. R. Ul'berg, *Ukrains'kyi Biokhimichnyy Zhurnal*, **80**, No. 1: 96 (2008) (in Ukrainian).

150. A. M. Serdyuk, *Zhurnal Akademii Medychnykh nauk Ukrainy*, **16**, No. 3: 467 (2010) (in Ukrainian).
151. V. G. Kaplunenko, I. K. Avdos'eva, and A. G. Pashchenko, *Naukovo-Tekhnichnyy Byuleten' Instytutu Biologii Tvaryn i Derzhavnogo Naukovo-Doslidnogo Kontrol'nogo Instytutu Vetpreparativ ta Kormovykh Dobavok*, **15**, No. 4: 252 (2014) (in Ukrainian).
152. *Nanomaterialy i Nanotekhnologii v Veterinarney Praktike* (Ed. V. B. Borisevich) [Nanomaterials and Nanotechnologies in Veterinary Practice] (Kyiv: Dia: 2009) (in Ukrainian).
153. M. Ya. Golovenko, *Zhurnal AMN Ukrainy*, **13**, No. 4: 1 (2007) (in Ukrainian).
154. L. V. Nagornaya, *Materialy Mezhdunarodnoy Nauchno-Prakticheskoy Konferentsii 'Nauchnoye Obespechenie Agropromyshlennogo Proizvodstva'* [Materials of the International Scientific-Practical Conference 'Scientific Support of Agricultural Production'] (29–31 January 2014, Kursk), p. 294 (in Russian).
155. N. A. Kochueva, E. N. Olenchuk, and A. S. Stepanova, *Vestnik Veterinarii*, **4**: 133 (2011) (in Russian).
156. E. N. Boytseva, N. V. Bychkova, and T. I. Kuz'mina, *Tsitologiya*, **5**: 375 (2017) (in Russian).
157. T. I. Kuz'mina, T. I. Stanislavovich, and A. V. Molchanov, *Agrarnyy Nauchnyy Zhurnal*, **3**: 29 (2019) (in Russian).
158. I. V. Chistyakova, T. I. Kuz'mina, T. I. Stanislavovich, and T. G. Khonina, *Voprosy Normativno-Pravovogo Regulirovaniya v Veterinarii*, **3**: 105 (2018) (in Russian).
159. V. G. Semenov, D. A. Nikitin, N. I. Gerasimova, and V. A. Vasil'ev, *Vestnik Chuvashskoy Gosudarstvennoy Sel'skokhozyaystvennoy Akademii*, **1**: 37 (2017) (in Russian).
160. M. A. Beloborodenko, T. A. Beloborodenko, A. M. Beloborodenko, A. V. Demkina, and O. Yu. Pilyavskikh, *Sbornik Materialov Regional'noy Nauchno-Prakticheskoy Konferentsii Molodykh Uchyonykh 'Perspektivy Razvitiya APK v Rabotakh Molodykh Uchyonykh'* [Collection of Materials of the Regional Scientific-Practical Conference of Young Scientists 'Prospects for the Development of the Agricultural Sector in the Works of Young Scientists'] (5 February 2014, Tyumen'), p. 15 (in Russian).
161. A. V. Zagumennov and A. K. Sibgatullova, *Materialy IV Vserossiyskoy Studencheskoy Nauchnoy Konferentsii 'V Mire Nauchnykh Otkrytiy' (20–21 May 2015, Ul'yanovsk)* [Materials of the IV All-Russian Student Scientific Conference 'In the World of Scientific Discoveries'], vol. **4**, No. 1, p. 112 (in Russian).
162. V. B. Borysevych, B. V. Borysevych, V. G. Kaplunenko, M. V. Kosinov, S. M. Tkachenko, V. O. Doroshhuk, P. K. Solonin, and D. Yu. Lytvynenko, *Veterynarna Medytsyna Ukrainy*, **7**: 20 (2009) (in Ukrainian).
163. O. V. Bakovetskaya, A. A. Eryomin, and R. M. Pilipenko, *Veterinariya i Kormlenie*, **6**: 14 (2009) (in Russian).
164. O. V. Shcherbak and L. M. Goncharenko, *Materialy VII Vseukr. Nauk.-Prakt. Konf. Molodykh Vchenykh i Spetsialistiv 'Agropromyslove Vyrobnystvo Ukrainy — Stan ta Perspektivy Rozvytku' (24 March 2011, Kirovohrad)*, p. 145 (in Ukrainian).

165. S. Kovtun, Yu. Kunovs'kyu, and N. Galagan, *Tvarynnytstvo Ukrainy*, **2**: 72 (2007) (in Ukrainian).
166. S. Ya. Fedorenko, P. M. Skljarov, and V. P. Koshevoy, *Materialy Vseukrayins'koyi' Naukovo-Praktychnoyi' Internet-Konferentsii' 'Suchasni Aspekty Likuvannya i Profilaktyky Khvorob Tvaryn'* [Proceedings of the All-Ukrainian Scientific-Practical Internet Conference 'Modern Aspects of Treatment and Prevention of Animal Diseases'] (24–25 November 2016, Poltava) (Poltava: OP "ShvydkoDRUK": 2016), p. 69 (in Ukrainian).
167. R. Ya. Iskra, V. V. Vlizlo, R. S. Fedoruk, and H. L. Antonyak, *Hrom v Ratsioni Tvaryn* (Kyiv: Agrarna Nauka: 2014) (in Ukrainian).
168. N. L. Yemchenko, O. O. Kharchenko, O. V. Yashchenko, V. P. Yermolenko, M. P. Hulich, A. M. Serdyuk, V. F. Babiy, L. A. Tomashevskaya, and I. Ye. Moiseyenko, *Sposib Otsinki Bezpeky Produktiv Nanotekhnologii* [Way Evaluation of the Safety of Nanotechnology Products] (Patent 67535 UA MPK (2012.01) G01N 33/02 (2006.01) G01N 33/48 (2006.01) G01N 21/00 G01N 31/16 (2006.01) (u201109379, Bul. 4, 27.02.2012) (in Ukrainian).
169. V. I. Karpovs'kyu, R. V. Postoy, D. I. Kryvoruchko, and V. M. Shaposhnik, *Naukovi Pratsi Poltavs'koyi Derzhavnoyi Agrarnoyi Akademii*, **5**: 27 (in Ukrainian).
170. I. S. Chekman, Z. R. Ul'berg, V. O. Malanchuk, N. O. Gorchakova, and I. A. Zupanets', *Nanonauka, Nanobiologiya, Nanofarmatsiya* (Kyiv: Poligraf Plyus: 2012) (in Ukrainian).
171. J. B. Adekalu and F. W. Featon, *Proc. Nutr. Soc.*, **51**: 61 (1992).
172. K. D. Fine, C. A. Santa Ana, and J. I. Porter, *J. Cli. Invest.*, **88**: 396 (1991); <https://doi.org/10.1172/jci115317>
173. G. V. Pavlov, *Veterinarnaya Meditsina*, **2–3**: 6 (in Russian).
174. O. A. Bogoslovskaya, E. A. Sizova, V. S. Polyakova, S. A. Miroshnikov, I. O. Leypunskiy, I. P. Ol'khovskaya, and N. N. Glushchenko, *Vestnik Orenburgskogo Gosudarstvennogo Universiteta*, **2**: 124 (2009) (in Russian).
175. G. Borkow and J. Gabbay, *Curr. Med. Chem.*, **12**, No. 18: 2163 (2005); <https://doi.org/10.2174/0929867054637617>
176. B. R. Stern, M. Solioz, D. Krewski, P. Aggett, T.-C. Aw, S. Baker, K. Crump, M. Dourson, L. Haber, R. Hertzberg, C. Keen, B. Meek, L. Rudenko, R. Schoeny, W. Slob, and T. Starr, *J. Toxicol. Environ. Health B. Crit. Rev.*, **10**, No. 3: 157 (2007); <https://doi.org/10.1080/10937400600755911>
177. S. Krupanidhi, A. Sreekumar, and C. B. Sanjeevi, *Indian J. Med. Res.*, **128**, No. 4: 448 (2008).
178. Ye. Sh. Savadyan, V. M. Mel'nikova, and G. P. Belikova, *Antibiotiki i Khimioterapiya*, **11**: 874 (1989) (in Russian).
179. V. Alt, T. Bechert, P. Steinrücke, M. Wagener, P. Seidel, E. Dingeldein, E. Domann, and R. Schnettler, *Biomaterials*, **25**, No. 18: 4383 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.10.078>
180. K. Woraz, *Toxicol.*, **12**: 89 (2001).
181. J. W. Alexander, *Surgical Infections*, **10**, No. 3: 289 (2009); <https://doi.org/10.1089/sur.2008.9941>
182. S. V. Volkov, S. P. Koval'chuk, V. M. Ogenko, and O. V. Reshetnyak, *Nanokhimiya. Nanosystemy. Nanomaterialy* [Nanochemistry. Nanosystems. Nanomaterials] (Kyiv: Naukova Dumka: 2008) (in Ukrainian).

183. X. Chen and H.J. Schluesener, *Toxicol. Lett.*, **176**: 1 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2007.10.004>
184. A. Akimochkin and L. Demidchik, *Veterinariya Sel'skokhozyaystvennykh Zhivotnykh*, **8**: 42 (2008) (in Russian).
185. T. A. Kyrychuk, *Naukovo-Tekhnichnyy Byuleten' Derzhavnogo Naukovo-Doslidnogo Kontrol'nogo Instytutu Veterynarykh Preparativ ta Kormovykh Dobavok i Instytutu Biologii Tvaryn*, **16**, No. 2: 439 (2015) (in Ukrainian).
186. A. S. Donchenko, N. N. Shkil', and V. A. Burmistrov, *Sibirskiy Vestnik Sel'skokhozyaystvennoy Nauki*, **49**, No. 1: 59 (2019) (in Russian).
187. R. G. Kuz'mich, E. S. Makarova, G. N. Borisenko, N. D. Kolomiets, and O. V. Tonko, *Uchenyye Zapiski Uchrezhdeniya Obrazovaniya «Vitebskaya Ordena «Znak Pochyota» Gosudarstvennaya Akademiya Veterinarnoy Meditsiny»*, **53**, No. 1: 81 (2017) (in Russian).
188. *Nanomaterialy i Nanotekhnologii v Veterinarnoy Praktike* (Eds. V. B. Borisevich and V. G. Kaplunenko) (Kyiv: Avicena: 2012) (in Russian).
189. I. V. Zhikharev and V. I. Lyashenko, *Ehkonomichnyy Visnyk Donbasu*, **1**: 117 (2007) (in Russian).
190. Ya. S. Stravs'kyk, V. Yu. Stefanyk, O. V. Nyzhnyk, L. S. Reznichenko, and M. N. Dzhulanov, *Naukovyy Visnyk L'viv'skogo Natsional'nogo Universytetu Veterynarnoi Medytsyny ta Biotekhnologiy imeni S. Z. Gzhyts'kogo*, **18**, No. 1: 230 (2016) (in Ukrainian).
191. A. M. Kovalenko, D. A. Evglevskiy, and An. A. Evglevskiy, *Vestnik Kurskoy Gosudarstvennoy Sel'skokhozyaystvennoy Akademii*, **5**, No. 5: 75 (2010) (in Russian).
192. V. P. Koshevoy, S. Ya. Fedorenko, S. V. Naumenko, M. M. Ivanchenko, O. V. Onyshchenko, K. S. Besedov's'ka, A. M. Pasternak, I. O. Gladtsinova, V. I. Koshevoy, P. M. Skljarov, Yu. V. Malyukin, S. L. Yefimova, and V. K. Klochkov, *Kompleksni Preparaty, Stvoreni na Osnovi Nano-Biomaterialiv ta Yikh Vykorystannya u Veterynarniy Reproduktsiyi* (Kharkiv–Dnipropetrovs'k: 2015) (in Ukrainian).
193. P. M. Skljarov and V. P. Koshevoy, *Naukovyy Visnyk L'viv'skogo Natsional'nogo Universytetu Veterynarnoi Medytsyny ta Biotekhnologiy imeni S. Z. Gzhyts'kogo*, **18**, No. 66: 162 (2016) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15421/nlvvet6633>
194. S. Ya. Fedorenko, V. P. Koshevoy, and P. N. Skljarov, *Materialy XIX Mezhdunarodnoy Nauchno-Prakticheskoy Konferentsii 'Aktual'nyye Problemy Intensivnogo Razvitiya Zhivotnovodstva'* [Materials of the XIX International Scientific–Practical Conference 'Actual Problems of the Intensive Development Of Animal Husbandry'] (2–3 June 2016, Gorki), vol. **19**, p. 7 (in Russian).
195. P. M. Skljarov and V. P. Koshevoy, *Naukovyy Visnyk Natsional'nogo Universytetu Bioresursiv i Pryrodokorystuvannya Ukrainy*, **237**: 292 (2016) (in Ukrainian).
196. S. Ya. Fedorenko, P. M. Skljarov, and V. P. Koshevoy, *Naukovyy Visnyk L'viv'skogo Natsional'nogo Universytetu Veterynarnoi Medytsyny ta Biotekhnologiy imeni S. Z. Gzhyts'kogo*, **19**, No. 82: 192 (2017) (in Ukrainian).
197. S. Ya. Fedorenko, V. P. Koshevoy, and P. N. Skljarov, *Zhivotnovodstvo i Veterinarnaya Meditsina*, **4**, No. 19: 56 (2016) (in Russian).
198. M. Ema, N. Kobayashi, M. Naya, S. Hanai, and J. Nakanishi, *Reprod. Toxi-*

- col., **30**: 343 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2010.06.002>
199. G. Oberdörster, E. Oberdörster, and J. Oberdörster, *Environ. Health Perspect.*, **113**: 823 (2005); <https://doi.org/10.1289/ehp.118-2944104>
200. C. S. Yah, G. S. Simate, and S. E. Iyuke, *Pak. J. Pharm. Sci.*, **25**: 477 (2012).
201. A. Aydın, H. Sipahi, and M. Charehsaz, *Recent Advances in Novel Drug Carrier Systems* (Ali Demir Sezer: Imtech Open: 2012); <https://doi.org/10.5772/51230>
202. M. P. Warren and N. E. Perlroth, *J. Endocrinol.*, **170**: 3 (2001); <https://doi.org/10.1677/joe.0.1700003>
203. A. E. Armenti, A. M. Zama, L. Passantino, and M. Uzumcu, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **233**: 286 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.taap.2008.09.010>
204. M. D. Anway, A. S. Cupp, M. Uzumcu, and M. K. Skinner, *Science*, **308**: 1466 (2005); [https://doi.org/10.1016/s0084-4071\(08\)70385-3](https://doi.org/10.1016/s0084-4071(08)70385-3)
205. T. Tsuchiya, I. Oguri, Y. N. Yamakoshi, and N. Miyata, *FEBS Lett.*, **393**: 139 (1996); [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(96\)00812-5](https://doi.org/10.1016/0014-5793(96)00812-5)
206. J. Wang, X. Zhu, X. Zhang, Z. Zhao, H. Liu, R. George, J. Wilson-Rawls, Y. Chang, and Y. Chen, *Chemosphere*, **83**: 461 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.12.069>
207. A. M. Derfus, W. C. Chan, and S. N. Bhatia, *Nano Lett.*, **4**: 11 (2004); <https://doi.org/10.1021/nl0347334>
208. C. C. Chou, H. Y. Hsiao, Q. S. Hong, C. H. Chen, Y. W. Peng, H. W. Chen, and P. C. Yang, *Nano Lett.*, **8**: 437 (2008); <https://doi.org/10.1021/nl0723634>
209. P. Lin, J. W. Chen, L. W. Chang, J. P. Wu, L. Redding, H. Chang, and T. K. Yeh, *Environ. Sci. Technol.*, **42**: 6264 (2008); <https://doi.org/10.1021/es800254a>
210. M. L. Schipper, N. Nakayama-Ratchford, C. R. Davis, N. W. S. Kam, P. Chu, Z. Liu, X. Sun, H. Dai, and S. S. Gambhir, *Nat. Nanotechnol.*, **3**: 216 (2008); <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.68>
211. J. Wu, C. Wang, J. Sun, and Y. Xue, *ACS Nano*, **5**: 4476 (2011); <https://doi.org/10.1021/nn103530b>
212. M. Bartneck, T. Ritz, H. A. Keul, M. Wambach, J. Bornemann, U. Gbureck, J. Ehling, T. Lammers, F. Heymann, N. Gassler, T. Lüdde, C. Trautwein, J. Groll, and F. Tacke, *ACS Nano*, **6**: 8767 (2012); <https://doi.org/10.1021/nn302502u>
213. M. E. Vance, T. Kuiken, E. P. Vejerano, S. P. McGinnis, M. F. Hochella Jr., and D. Rejeski, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **6**: 1769 (2015); <https://doi.org/10.1515/nano.bjneah.6.181>
214. J. Chen, H. Wang, W. Long, X. Shen, D. Wu, S. S. Song, Y. Sun, P. Liu, S. Fan, F. Fan, and X. Zhang, *Int. J. Nanomedicine*, **8**: 2409 (2013); <https://doi.org/10.2147/ijn.s46376>
215. R. Tassinari, F. Cubadda, G. Moracci, F. Aureli, M. D'Amato, M. Valeri, B. De Berardis, A. Raggi, A. Mantovani, D. Passeri, M. Rossi, and F. Maranghi, *Nanotoxicology*, **8**: 654 (2014); <https://doi.org/10.3109/17435390.2013.822114>
216. J. Wang, G. Zhou, C. Chen, H. Yu, T. Wang, Y. Ma, G. Jia, Y. Gao, B. Li, J. Sun, Y. Li, F. Jiao, Y. Zhao, and Z. Chai, *Toxicol. Lett.*, **168**: 176 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2006.12.001>

217. L. I. Chun-Mei, L. I. Xuezheng, A. K. Suzuki, Y. Zhang, Y. Fujitani, K. Nagaoka, G. Watanabe, and K. Taya, *J. Reprod. Dev.*, **59**: 145 (2013); <https://doi.org/10.1262/jrd.2012-145>
218. M. Semmler-Behnke, J. Lipka, A. Wenk, S. Hirn, M. Schäffler, F. Tian, G. Schmid, G. Oberdörster, and W. G. Kreyling, *Part. Fibre Toxicol.*, **11**: 33 (2014); <https://doi.org/10.1186/s12989-014-0033-9>
219. K. Rattanapinyopituk, A. Shimada, T. Morita, M. Sakurai, A. Asano, T. Hasegawa, K. Inoue, and H. Takano, *J. Vet. Med. Sci.*, **76**: 377 (2014); <https://doi.org/10.1292/jvms.13-0512>
220. G. Gao, Y. Ze, X. Zhao, X. Sang, L. Zheng, X. Ze, S. Gui, L. Sheng, Q. Sun, J. Hong, X. Yu, L. Wang, F. Hong, and X. Zhang, *J. Hazard. Mater.*, **258**: 133 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.046>

¹*Dnipro State Agrarian and Economic University,
25 Serhii Efremov Str.,
UA-49600 Dnipro, Ukraine*

²*Kharkiv State Zooveterinary Academy,
1, Akademichna Str.,
UA-62341 Mala Danylivka Vil., Derhachi Distr., Kharkiv Reg., Ukraine*

³*Institute for Scintillation Materials, N.A.S. of Ukraine,
60, Nauky Ave.,
UA-61072 Kharkiv, Ukraine*

PACS numbers: 81.16.Fg, 87.16.dp, 87.16.dr, 87.16.Tb, 87.19.Ff, 87.85.Rs

Аналіза скорочення скелетних м'язів хронічно-алкоголізованих щурів за дії водорозчинного C₆₀-фуллерену

Д. М. Ноздренко¹, Ванг Нан², О. П. Мотузюк², О. В. Виговська³,
К. І. Богуцька¹, Н. Є. Нурищенко¹, Ю. І. Прилуцький¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64,
01601 Київ, Україна

²Волинський національний університет імені Лесі Українки,
просп. Волі, 13,
43025 Луцьк, Україна

³Національний медичний університет імені О. О. Богомольця,
бульв. Тараса Шевченка, 13,
01601 Київ, Україна

Досліджено дію водорозчинних C₆₀-фуллеренів на скорочення скелетних м'язів хронічно-алкоголізованих щурів. Одержані дані свідчать про зменшення флюктуаційних коливань м'язової сили на фазах утримання максимальних силових відповідей і рівнів ферментів (креатиніну, креатинфосфокінази, лактату та лактатдегідрогенази) у крові експериментальних тварин за введення водного розчину C₆₀-фуллерену. Це вказує на те, що водорозчинні C₆₀-фуллерени можна розглядати як перспективні лікарські засоби для профілактики та корекції функціональної активності пошкодженого м'яза за розвитку алкогольної міопатії.

The effect of water-soluble C₆₀ fullerenes on skeletal muscle contraction in chronic alcoholic rats is studied. The obtained data indicate a decrease in fluctuations in muscle strength during the phases of maximum force responses and levels of enzymes (creatinine, creatine phosphokinase, lactate, and lactate dehydrogenase) in the blood of experimental animals with the introduction of an aqueous solution of C₆₀ fullerene. This indicates that water-soluble C₆₀ fullerenes can be considered as promising drugs for the prevention and correction of functional activity of damaged muscle in the development of alcoholic myopathy.

Ключові слова: скелетний м'яз, сила скорочення, рівень ферментів у крові, водорозчинні C₆₀-фуллерени, хронічно-алкоголізовані щури.

Key words: skeletal muscle, force of contraction, level of enzymes in the

blood, water-soluble C₆₀ fullerenes, chronic alcoholic rats.

(Отримано 28 січня 2021 р.)

1. ВСТУП

Відомо, що м'язова дисфункція розвивається незалежно від віку особи та терміну зловживання алкоголем [1]. Наслідком алкогольної міопатії є погіршення функціональної активності м'язів [2] і зменшення сили скорочення [3, 4]. Причиною цього є як безпосередня ультраструктурна дезінтеграція міоцитів і їхня атрофія, так і зміни електролітичного гомеостазу та біоелектричної активності [2].

За розвитку алкогольної міопатії, насамперед, має місце гіперутворення вільних радикалів [5] у дисфункціональних мітохондріях [6], що призводить до руйнування мембранних структур міоцитів і функціональних порушень їхніх ферментних систем: пониження активності Na⁺, K⁺-АТФ-ази та підвищення активності Ca²⁺-АТФ-ази [7]. Пригніченню активності Na⁺, K⁺-АТФ-ази сприяє специфічне збільшення Na⁺-провідності, що відбувається у відповідь на адекватний подразник і, таким чином, перешкоджає розвитку збудження у міоцитах [6]. Втім, за фізіологічно низьких концентрацій алкоголю зміни мембранного потенціалу спокою незначні, а вихідна фаза розвитку потенціалу дії не знає змін взагалі. Проте C₂H₆O здатний фізично взаємодіяти з мембранами міоцитів, порушуючи їхню функцію [8]. Прикладом безпосереднього впливу алкоголю на компоненти мембрани міоцитів є порушення електромеханічного спряження збудження–скорочення. З'ясовано, що алкоголь інгібує звільнення йонів Ca²⁺ із саркоплазматичного ретикулуму (СР) у міофібрилах посмугованих скелетних м'язів миші, яких було піддано експозиції алкоголем, і, таким чином, перешкоджає розвитку збудження [9]. Цей ефект викликаний, головним чином, пригніченням виходу сарколемального Ca²⁺ через потенціалзалежні Ca²⁺-канали та розглядається як можлива причина м'язової слабкості під час алкогольної міопатії [9]. Отже, погіршення скоротливої активності міоцитів одночасно з ультраструктурною дезорганізацією міофіламентів і структурною дезінтеграцією самих клітин є причинами слабкості м'язів і виникнення істотних треморних флюктуацій м'язової сили за розвитку алкогольної міопатії різного ступеня тяжкості.

Результати попередніх досліджень [10–12] свідчать про виражений захисний ефект C₆₀-фуллерену на розвиток патологічного процесу в ішемізованому *muscle soleus* щурів. Цей вплив, на нашу думку, пов'язаний з інактивацією частини вільних радикалів

C₆₀-фуллеренами на різних етапах розвитку ішемічного каскаду. Отже, використання біосумісних і водорозчинних C₆₀-фуллеренів [13] як потужних антиоксидантів [14, 15] відкриває нові потенційні можливості для профілактики та корекції патологічних процесів у м'язовій тканині за алкогольної міопатії.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Досліди на тваринах було проведено відповідно до правил поводження з піддослідними тваринами, затверджених вченою радою Київського національного університету імені Тараса Шевченка згідно з правилами «Європейської конвенції про захист хребетних тварин, що використовуються в експериментальних та інших наукових цілях» і нормами біомедичної етики, відповідно до Закону України №3446-IV від 21.02.2006 р. (м. Київ) «Про захист тварин від жорстокого поводження».

Досліди проводили на білих нелінійних щурах масою у 135–140 г. Тварин, відібраних для експерименту, було розділено на три експериментальні групи: інтактні тварини, алкоголізовані тварини, алкоголізовані тварини за внутрішньочеревного введення водного розчину C₆₀-фуллерену упродовж останніх 5 днів алкоголізації.

Для дослідження був обраний *muscle soleus* — повільний м'яз з аеробним метаболізмом. Повільні м'язові волокна сильніше залежать від окисного фосфорилування, а отже, є чутливішими до руйнівної дії вільних радикалів, появу яких ініціює алкогольна міопатія.

Упродовж 60 днів щури один раз на добу отримували 40% етиловий спирт (одержаний шляхом розведення 96% етилового спирту «Біо-Фарма ЛТД» (Україна) дистильованою водою) з розрахунку 2 мл/100 г маси тварини. Для введення 40% етилового спирту використовували металевий катетер. Тварини з контрольної інтактної групи аналогічним чином отримували еквівалентний об'єм дистильованої води.

Для одержання водного розчину C₆₀-фуллерену було застосовано методу, яка ґрунтується на переведенні молекул C₆₀ з толуолу у воду за використання ультразвукової технології [16, 17]. За допомогою мікроскопічних і спектроскопічних метод було показано, що такі водні розчини C₆₀-фуллеренів є полідисперсними системами, які містять як поодинокі молекули діаметром у 0,7 нм, так і об'ємні агрегати — у 2–100 нм [18]. Крім того, водний розчин C₆₀-фуллерену виявився стабільним упродовж 18 місяців за температури у +4°C.

Водний розчин C₆₀-фуллерену (вихідна концентрація 0,15 мг/мл) у дозі 1 мг/кг вводили тваринам внутрішньочеревно

упродовж останніх 5 днів алкоголізації. Така технологія його введення базується на тому, що молекули C_{60} , яких вводили внутрішньочеревно щурам (доза — 500 мг/кг), виводилися з організму із сечею упродовж 2–4 діб [19]. Вибрана доза введення ґрунтується на експериментально встановлених даних, які свідчать про високу протекторну дію C_{60} -фуллерену на моделі ішемії–реперфузії [20, 21]. Варто зазначити, що використана доза водного розчину C_{60} -фуллерену в експериментах була значно нижчою за значення LD_{50} , яке за перорального введення щурам становило 600 мг/кг маси тварини [19], а за внутрішньочеревного введення мишам — 721 мг/кг [22].

Анестезію тварин здійснювали шляхом внутрішньочеревного введення нембуталу (40 мг/кг). Стандартна підготовка до експерименту також включала канюлювання (*a. carotis communis sinistra*), трахеотомію та ламінектомію на рівні поперекового відділу спинного мозку. Камбалоподібний м'яз щура (*muscle soleus*) звільняли від оточуючих тканин, у дистальній частині перерізували його сухожильну частину у поперек. Для підготовки до модульованої стимуляції еферентів перерізували вентральні корінці безпосередньо в місцях їхнього виходу зі спинного мозку. Силу скорочення м'яза вимірювали за допомогою оригінальних тензодатчиків, розташованих у задній частині мікропіпетки, до передньої частини якої приєднували сухожилок досліджуваного м'яза [23]. Для формування стимулювальних сигналів використовували програмовані генератори сигналів спеціальної форми [24].

Дослідження динамічних властивостей м'язового скорочення проводили за умов активації м'яза з використанням методи стимуляції еферентів. П'ять філаментів перерізаних вентральних корінців закріплювали на стимулювальних електродах, і за допомогою спеціального пристрою здійснювався циклічний розподіл послідовності стимулів по філаментах. Розподілена стимуляція уможливлювала одержання монотонного й однорідного скорочення м'яза за низьких частот стимуляції окремих філаментів. Стимуляцію еферентів здійснювали електричними імпульсами тривалістю у 2 мс, сформованими за допомогою генератора імпульсів, керованого АЦП, через платинові електроди. Характеристики стимулювального сигналу задавали програмно та передавали з комплексу АЦП–ЦАП на генератор [24]. Контроль зовнішнього навантаження на м'яз проводили за допомогою системи механостимуляторів. Збурення навантаження здійснювали лінійним електромагнетним двигуном.

Рівень вмісту ферментів (креатиніну, креатинфосфокінази, лактату та лактатдегідрогенази) у крові експериментальних тварин як маркерів ураження м'язових клітин вимірювали за допомогою клінічно-діагностичного обладнання — гемоаналізатора [25].

Обробку результатів дослідження проводили методами варіаційної статистики за допомогою програмного забезпечення Origin 8.0. Біохімічні дані було виражено як середнє значення ± стандартна помилка середнього для кожної групи. Відмінності між експериментальними групами було виявлено за допомогою однофакторної дисперсійної аналізи з подальшим тестом множинного порівняння Бонферроні. Значення $p < 0,05$ вважалися значущими.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1 представлено механограми скорочення *muscle soleus* алкоголізованого щура. На фазі утримання максимальної силової відповіді упродовж усього часу стимуляції спостерігались яскраво виражені флюктуаційні коливання. Величина цих коливань різко збільшувалася з кожним наступним скорочувальним процесом (рис. 1, *в*) і складала $0,68 \pm 2\%$ та $0,73 \pm 2\%$ Н на першому та п'ятому пробігу безрелаксаційного скорочення відповідно. Аналіза механограм алкоголізованих щурів після

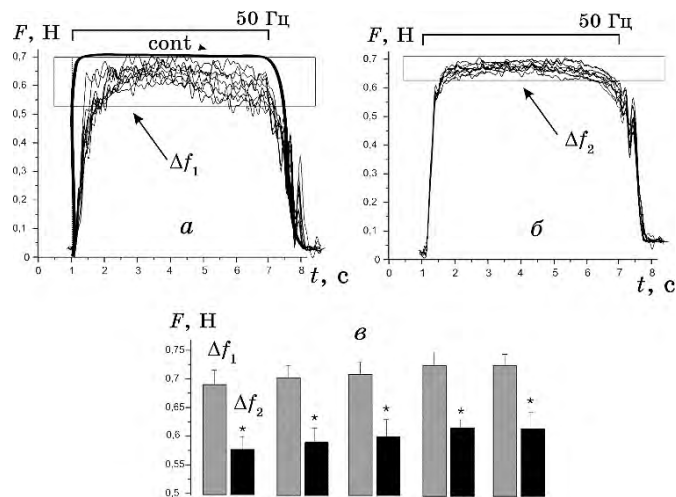


Рис. 1. Механограми *muscle soleus* алкоголізованого щура за внутрішньочеревного введення водного розчину C₆₀-фуллерену в дозі 1 мг/кг: *а*, *б* — механограми алкоголізованих тварин без та за введення водного розчину C₆₀-фуллерену відповідно; *в* — величина флюктуаційних коливань упродовж 5 послідовних безрелаксаційних подразнень. Δf₁ і Δf₂ — амплітуди флюктуаційних коливань на фазі утримання максимальної силової відповіді в алкоголізованих тварин без та за введення водного розчину C₆₀-фуллерену відповідно. * $p < 0,05$ відносно групи алкоголізованих щурів без введення водного розчину C₆₀-фуллерену.¹

п'ятиденного введення водного розчину C_{60} -фуллерену показала значну фіксацію силової відповіді на фазі утримання максимальних силових значень скорочення (рис. 1, б). Величина флюктуаційних коливань на фазі досягнення максимальних силових значень значно понижувалася та складала $0,51 \pm 2\%$ і $0,53 \pm 2\%$ Н на першому та п'ятому пробігу безрелаксаційного скорочення відповідно. Слід зауважити, що зі збільшенням кількості безрелаксаційних скорочень рівень флюктуацій силових відповідей практично не змінювався (рис. 1, в).

Патологічне збільшення величини флюктуацій у тетанічних скороченнях алкоголізованих щурів можна пояснити порушеннями рівноваги фізіологічних йонів, передусім, Ca^{2+} , та дисфункцією транспортних систем мембрани міоцитів. Як відомо, для скорочення–розслаблення м'яза необхідна певна зміна кількості йонів Ca^{2+} у міоплазмі, яка в нормі відбувається із затратами АТФ, енергія гідролізу якої використовується для функціонування Ca^{2+} -АТФ-ази, що транспортує Ca^{2+} у цистерни СР. Якщо врахувати те, що під час хронічної алкоголізації у міоплазмі м'язових волокон концентрація йонів Ca^{2+} збільшується [9], а під час втоми зменшується рівень АТФ, тоді цілком можливо, що її нестача перешкоджає розщепленню поздовжніх містків і, загалом, повному розслабленню м'яза, оскільки для забезпечення розслаблення саркомерів і наступного актин-сполучного запуску механізму скорочення потрібне повернення рівня йонів Ca^{2+} до початкового стану. Це повертає молекулу тропоніну у вихідне положення, внаслідок чого блокується можливість молекулярної взаємодії міозину й актину. У зв'язку з цим зменшення рівня флюктуаційних коливань при введенні C_{60} -фуллеренів можна пояснити саме пониженням кількості пошкоджувальних мембрану вільних радикалів. Для підтвердження цього нами було проаналізовано формування гладкого тетанічного скорочення м'яза з фази зубчастого тетанусу (рис. 2).

Упродовж формування гладкого тетанусу в хронічно-алкоголізованих щурів спостерігався тремор максимальних силових відповідей. Час встановлення гладкого тетанусу істотно збільшився та склав 3864 мс (у контролі — 3545 мс). Після введення водного розчину C_{60} -фуллерену цей час склав 3611 мс, що майже відповідало контрольному значенню.

Таким чином, має місце значний терапевтичний ефект дії C_{60} -фуллерену на формування гладкого тетанічного скорочення, що, у свою чергу, впливає на зменшення рівня флюктуаційних коливань при скороченнях алкоголізованого м'яза. На нашу думку, це пов'язано саме зі зменшенням кількості вільних радикалів у процесі п'ятиденного терапевтичного введення водного розчину C_{60} -фуллерену. Механізм цього явища може бути наступним. За-

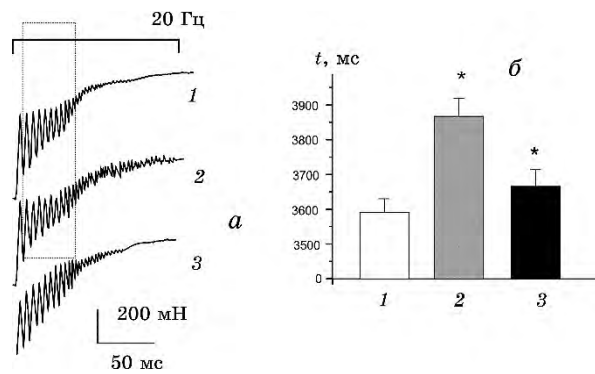


Рис. 2. Біомеханічні параметри переходу *muscle soleus* із зубчастого у гладкий тетанус при застосуванні стимуляційного подразнення частотою у 20 Гц; *a* — механограми алкоголізованих щурів за введення водного розчину C₆₀-фуллерену; *б* — час встановлення гладкого тетанусу. 1, 2, 3 — механограма контрольної групи, механограми алкоголізованих щурів без та за введення водного розчину C₆₀-фуллерену відповідно. **p* < 0,05 відносно контрольної групи.²

значається, що фізичні навантаження у стані алкогольного сп'яніння сприяють вивільненню йонів Ca²⁺. Втім, безпосередньо C₂H₆O не здатний спричинити вивільнення Ca²⁺. Загалом, вивільнений Ca²⁺ створює надлишок йонів у саркоплазмі та приводить до утворення вільних радикалів, зокрема H₂O₂, який за низьких концентрацій (10–100 мМ) активує потенціалзалежні Ca²⁺-вивільняючі канали і є агоністом C₂H₆O. Відтак, H₂O₂ може патологічно індукувати вивільнення йонів Ca²⁺. Але і сам гідроксильний радикал здатний спричинити короточасне потенціювання сили довільних м'язових скорочень, що збільшує кількість та амплітуду флюктуацій сили. Таке його збільшення у міоцитах призводить до порушення механізмів Ca²⁺-опосередкованої сигналізації [26]; також пригнічується здатність йонів Ca²⁺ зв'язуватися з тропоніном С і Ca²⁺-залежне спряження збудження–скорочення [9]. Внаслідок цього міоцити не здатні адекватно реалізовувати стимуляційні команди, що веде до затримки встановлення гладких тетанічних скорочень і, відповідно, треморним флюктуаційним коливанням м'язової сили. Інактивація C₆₀-фуллеренами значної кількості вільних радикалів зменшує наростання цих каскадних патологічних процесів.

Для з'ясування змін у функціонуванні м'яза за дії водного розчину C₆₀-фуллерену було проаналізовано деякі біохімічні показники крові тварин, які вважаються маркерами фізіологічних порушень у м'язовій тканині внаслідок розвитку втоми. Саме втома відіграє одну з ключових ролей у формуванні треморних реакцій

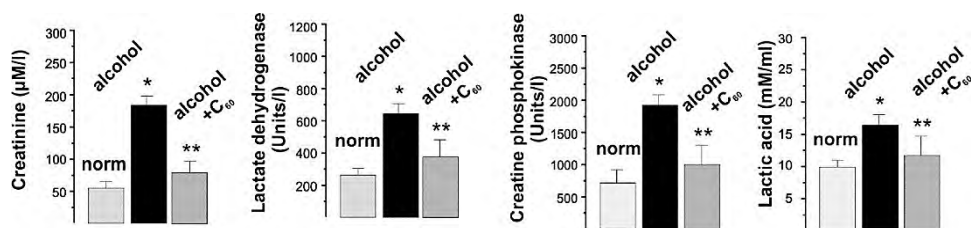


Рис. 3. Біохемічні показники крові піддослідних щурів. * $p < 0,05$ щодо контрольної групи; ** $p < 0,05$ щодо групи алкоголізованих щурів без введення водного розчину C₆₀-фуллерену.³

м'язової системи [27] (рис. 3).

Зміна рівня креатиніну (продукту, що утворюється у м'язах за руйнування внутрішньом'язових структур) дала змогу оцінити рівень пошкодження міоцитів за розвитку алкогольної міопатії. Цей показник збільшився з 52 ± 2 µM/л у контролі до 123 ± 5 µM/л після алкоголізації щурів. П'ятиденне введення водного розчину C₆₀-фуллерену понизило цей показник до величини 64 ± 2 µM/л. На нашу думку, зменшення фракції креатиніну зумовлено тим, що молекули C₆₀ захищають мембрани клітин скелетних м'язів від неспецифічного вільнорадикального руйнування, ефективно поглинаючи активні форми кисню.

В активному м'язі більшість метаболічних і біохемічних процесів відбуваються за анаеробних умов, м'яз використовує значну кількість мітохондріальних ферментів, внаслідок чого в ньому накопичується велика кількість лактату, який не встигає окиснюватися. У контрольних значеннях рівень лактату складав 12 ± 1 mM/мл. Після алкоголізації тварин його значення зростало до 17 ± 1 mM/мл. Ін'єкції водного розчину C₆₀-фуллерену понизили рівень лактату до величини 13 ± 1 mM/мл. Таким чином, C₆₀-фуллеренова терапія приводила до збільшення окиснення лактату майже на 40%.

Збільшення фракції лактатдегідрогенази у крові до 622 ± 11 од/л є результатом як фізіологічного руйнування стінок міоцитів, так і збільшення вмісту лактату за активації м'яза. Введення водного розчину C₆₀-фуллерену зменшило рівень лактатдегідрогенази до величини 311 ± 11 од/л, що може свідчити про зменшення як механічного пошкодження м'язових волокон, так і концентрації лактату у м'язовій системі загалом.

Креатинфосфокіназа — фермент, який у високій концентрації присутній у скелетних м'язах. За пошкодження м'язів спостерігається вивільнення цього ферменту з клітин і, відповідно, підвищення його активності у крові. Збільшення фракції креатинфосфокінази у крові за розвитку алкогольної міопатії з 560 ± 13

од/л у контролі до 1680 ± 22 од/л є результатом швидкого фізіологічного руйнування стінок міоцитів, що посилюється за тривалого безрелаксаційного скорочення м'яза. За введення водного розчину C₆₀-фуллерену рівень креатинфосфокінази істотно понизився (у понад три рази) і склав 871 ± 23 од/л.

З функціональної точки зору ці дані вказують на те, що значна кількість високоенергетичних фосфатних сполук витрачається пошкодженою м'язовою клітиною на підтримання гомеостазу [28] і, як наслідок, має місце порушення обміну речовин, що призводить до втоми м'яза. Водночас, ін'єкції водного розчину C₆₀-фуллерену істотно підвищують енергетичні можливості м'язової системи.

4. ВИСНОВКИ

Отже, одержані механограми алкоголізованих щурів після п'ятиденного внутрішньочеревного введення водного розчину C₆₀-фуллерену (доза — 1 мг/кг) демонструють фіксацію силової відповіді м'яза на фазі утримання максимальних силових значень скорочення. Крім того, має місце значний терапевтичний ефект дії C₆₀-фуллерену на формування гладкого тетанічного скорочення, що також впливає на зменшення рівня флюктуаційних коливань при скороченнях алкоголізованого м'яза. Нарешті, виявлено зменшення рівнів ферментів (креатиніну, креатинфосфокінази, лактату та лактатдегідрогенази) у крові експериментальних тварин за введення водного розчину C₆₀-фуллерену. На нашу думку, спостережувані ефекти зумовлені тим, що молекули C₆₀ як потужні антиоксиданти захищають мембрани клітин скелетних м'язів від неспецифічного вільнорадикального руйнування, ефективно поглинаючи активні форми кисню, а отже, вони проявляють виражений захисний ефект на динаміку скорочення *muscle soleus* за розвитку алкогольної міопатії та можуть розглядатися як перспективні наноагенти для профілактики і корекції пошкоджень міоцитів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. D. R. Pendergast, J. L. York, and N. M. Fisher, *Alcohol*, **7**, No. 4: 361 (1990).
2. R. Estruch, J. M. Nicolas, E. Villegas, A. Junqué, and A. Urbano-Márquez, *Alcohol Alcohol.*, **28**, No. 5: 543 (1993).
3. J. Adachi, T. Fujita, R. Kudo, M. Asano, Y. Nurhantari, and Y. Ueno, *Leg. Med. (Tokyo)*, **5**, No. 1: 105 (2003); doi:10.1016/s1344-6223(02)00077-9
4. O. P. Motuziuk, D. M. Nozdrenko, K. I. Bogutska, O. V. Remeniak, and Yu. I. Prylutskyy, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **17**, No. 1:

- 207 (2019); <https://doi.org/10.15407/nnn.17.01.207>
5. J. Adachi, M. Asano, Y. Ueno, O. Niemelä, K. Ohlendieck, T. J. Peters, and V. R. Preedy, *J. Nutr. Biochem.*, **14**, No. 11: 616 (2003); doi:10.1016/s0955-2863(03)00114-1
 6. A. M. Pruznak, J. Nystrom, and C. H. Lang, *Alcohol Alcohol.*, **48**, No. 2: 138 (2013); doi:10.1093/alcalc/ags113
 7. L. Q. Hong-Brown, R. A. Frost, and C. H. Lang, *Alcohol. Clin. Exp. Res.*, **25**: 1373 (2001).
 8. A. Bianco, E. Thomas, F. Pomara, G. Tabacchi, B. Karsten, A. Paoli, and A. Palma, *Nutr. Metab. (Lond.)*, **11**: 26 (2014); doi:10.1186/1743-7075-11-26
 9. M. Cofan, J. M. Nicolas, J. Fernandez-Sola, J. Robert, E. Tobias, E. Sacanella, R. Estruch, and A. Urbano-Márquez, *Alcohol Alcohol.*, **35**, No. 2: 134 (2000); doi:10.1093/alcalc/35.2.134
 10. O. M. Khoma, D. A. Zavodovs'kyi, D. N. Nozdrenko, O. V. Dolhopolov, M. S. Miroshnychenko, and O. P. Motuziuk, *Fiziol. Zh.*, **60**, No. 1: 34 (2014).
 11. D. M. Nozdrenko, T. Yu. Matvienko, K. I. Bogutska, O. Yu. Artemenko, O. V. Ilchenko, and Yu. I. Prylutskyi, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **17**, No. 3: 409 (2019); <https://doi.org/10.15407/nnn.17.03.409>
 12. D. M. Nozdrenko, D. O. Zavodovsky, T. Yu. Matvienko, S. Yu. Zay, K. I. Bogutska, Yu. I. Prylutskyi, U. Ritter, and P. Scharff, *Nanoscale Res. Lett.*, **12**, No. 1: 115 (2017); doi:10.1186/s11671-017-1876-4
 13. T. Halenova, N. Raksha, O. Savchuk, L. Ostapchenko, Yu. Prylutskyi, U. Ritter, and P. Scharff, *BioNanoSci.*, **10**, No. 3: 721 (2020).
 14. I. V. Vereshchaka, N. V. Bulgakova, A. V. Maznychenko, O. O. Gonchar, Yu. I. Prylutskyi, U. Ritter, W. Moska, T. Tomiak, D. M. Nozdrenko, I. V. Mishchenko, and A. I. Kostyukov, *Front. Physiol.*, **9**: 517 (2018); doi:10.3389/fphys.2018.00517
 15. O. O. Gonchar, A. V. Maznychenko, N. V. Bulgakova, I. V. Vereshchaka, T. Tomiak, U. Ritter, Yu. I. Prylutskyi, I. M. Mankovska, and A. I. Kostyukov, *Oxid. Med. Cell. Longev.*, **2018**: 2518676 (2018); doi:10.1155/2018/2518676
 16. V. V. Turov, V. F. Chahun, T. V. Krupskaya, V. N. Barvinchenko, S. V. Chahun, A. P. Ugnichenko, Yu. I. Prylutskyi, P. Scharff, and U. Ritter, *Chem. Phys. Lett.*, **496**, Nos. 1–3: 152 (2010); doi:10.1016/j.cplett.2010.07.001
 17. C. Schuetze, U. Ritter, P. Scharff, A. Bychko, S. Prylutska, V. Rybalchenko, and Yu. Prylutskyi, *Mater. Sci. Engineer. C*, **31**, No. 5: 1148 (2011).
 18. Yu. Prilutski, S. Durov, L. Bulavin, V. Pogorelov, Yu. Astashkin, V. Yashchuk, T. Ogul'chansky, E. Buzaneva, and G. Andrievsky, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **324**, No. 1: 65 (1998); <https://doi.org/10.1080/10587259808047135>
 19. N. Gharbi, M. Pressac, M. Hadchouel, H. Szwarc, S. R. Wilson, and F. Moussa, *Nano Lett.*, **5**, No. 12: 2578 (2005); doi:10.1021/nl051866b
 20. D. M. Nozdrenko, K. I. Bogutska, Yu. I. Prylutskyi, V. F. Korolovych, M. P. Evstigneev, U. Ritter, and P. Scharff, *Fiziol. Zh.*, **61**, No. 2: 48 (2015); doi:10.15407/fz61.02.048
 21. S. Y. Zay, D. O. Zavodovskiy, K. I. Bogutska, D. N. Nozdrenko, and Yu. I. Prylutskyi, *Fiziol. Zh.*, **62**, No. 3: 66 (2016);

- <https://doi.org/10.15407/fz62.03.066>
22. S. V. Prylutska, A. G. Grebinyk, O. V. Lynchak, I. V. Byelinska, V. V. Cherepanov, E. Tauscher, O. P. Matyshevska, Yu. I. Prylutskiy, V. K. Rybalchenko, U. Ritter, and M. Frohme, *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **27**, No. 9: 715 (2019); <https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1634055>
 23. D. N. Nozdrenko, S. M. Berehovyi, N. S. Nikitina, L. I. Stepanova, T. V. Beregova, and L. I. Ostapchenko, *Biomed. Res.*, **29**, No. 19: 3629 (2018); [doi:10.4066/biomedicalresearch.29-18-1055](https://doi.org/10.4066/biomedicalresearch.29-18-1055)
 24. D. M. Nozdrenko, O. M. Abramchuk, V. M. Soroca, and N. S. Miroshnichenko, *Ukr. Biochem. J.*, **87**, No. 5: 38 (2015); [doi:10.15407/ubj87.05.038](https://doi.org/10.15407/ubj87.05.038)
 25. D. N. Nozdrenko, T. Yu. Matvienko, O. V. Vygovska, V. M. Soroca, K. I. Bogutska, N. E. Nuryshchenko, Yu. I. Prylutskiy, and A. V. Zholos, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, No. 1: 205 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.01.205>
 26. D. R. Green and J. C. Reed, *Science*, **281**, No. 5381: 1309 (1998); [doi:10.1126/science.281.5381.1309](https://doi.org/10.1126/science.281.5381.1309)
 27. D. M. Nozdrenko, T. Yu. Matvienko, O. V. Vygovska, K. I. Bogutska, P. Yu. Drozd, and Yu. I. Prylutskiy, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, No. 3: 449 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.03.449>
 28. D. M. Nozdrenko, L. V. Korchinska, and V. M. Soroca, *Ukr. Biochem. J.*, **87**, No. 4: 63 (2015).

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64, Volodymyrska Str.,
UA-01601 Kyiv, Ukraine

²Lesya Ukrainka Volyn National University,
13, Vohi Ave.,
UA-43025 Lutsk, Ukraine

³Bogomolets National Medical University of Kyiv,
13, Taras Shevchenko Blvd.,
UA-01601 Kyiv, Ukraine

¹ **Fig. 1.** Mechanograms of the *muscle soleus* of alcoholic rats for intraperitoneal administration of an aqueous solution of C₆₀ fullerene at a dose of 1 mg/kg: *a*, *б*—mechanograms of alcoholic animals without and with the introduction of an aqueous solution of C₆₀ fullerene, respectively; *ε*—the value of fluctuation oscillations during 5 consecutive non-relaxation stimuli. Δf_1 and Δf_2 are the amplitude of fluctuation oscillations in the phase of maintaining the maximum force response in alcoholic animals without and with the introduction of an aqueous solution of C₆₀ fullerene, respectively. * $p < 0.05$ relative to the group of alcoholic rats without the introduction of an aqueous solution of C₆₀ fullerene.

² **Fig. 2.** Biomechanical parameters of the transition of *muscle soleus* from dentate to smooth tetanus when using stimulation with a frequency of 20 Hz: *a*—mechanograms of alcoholic rats with the introduction of an aqueous solution of C₆₀ fullerene; *б*—the time of installation of smooth tetanus. 1, 2, 3—mechanogram of the control group, mechanograms of alcoholic rats without and with the introduction of an aqueous solution of C₆₀ fullerene, respectively. * $p < 0.05$ relative to the control group.

³ **Fig. 3.** Biochemical parameters of blood of experimental rats. * $p < 0.05$ relative to the control group; ** $p < 0.05$ relative to the group of alcoholic rats without the introduction of an aqueous solution of C₆₀ fullerene.

Наукове видання

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

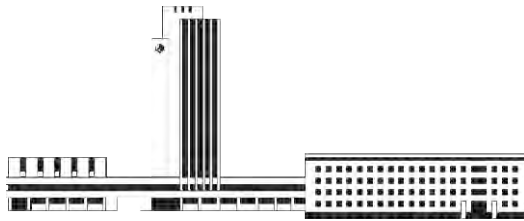
ТОМ 19

випуск 2

(2021)

Підписано до друку **30.06.2021**. Формат 70×100/16.
Папір офсетний. Друк різнографічний.
Ум. друк. арк. **22,26**. Обл.-вид. арк. **20,48**.
Наклад **80** прим. Зам. № 2

Поліграфічно-розмножувальна дільниця РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України
бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



НАНОСИСТЕМИ
НАНОМАТЕРІАЛИ
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

NANOSYSTEMS
NANOMATERIALS
NANOTECHNOLOGIES

Засновник: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ
Видавець: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ

Подписной индекс 94919

ISSN 1816-5230

Информация о подписке на сборник научных трудов
«НАНОСИСТЕМЫ, НАНОМАТЕРИАЛЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ»

**Редакция ежеквартального сборника научных трудов
«НАНОСИСТЕМЫ, НАНОМАТЕРИАЛЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ»**
(CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794;
в «Каталоге изданий Украины» подписной индекс: **94919**)
извещает о подписке (начиная с текущего квартала выпуска).

Рекомендуем оформить подписку непосредственным перечислением оплаты

в гривнах:

«ПОЛУЧАТЕЛЮ»: Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины
на расчётный счёт № UA058201720313291001201001901 в банке ГУТКСУ в г. Киеве
код банка 820172
код ЗКПО: 05417331

для «ПОСТАВЩИКА» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины
Свидетельство плательщика налога № 36283185
ИНН 054173326066

Код НАЗНАЧЕНИЯ ПЛАТЕЖА: 25010100

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для РИО

ИМФ НАНУ

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

в иностранной валюте (долларах США, евро) через соответствующие банки-корреспонденты АО
«Государственный экспортно-импортный банк Украины»:

«ПОЛУЧАТЕЛЮ»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины»
в г. Киеве (Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11^б)
на расчётный счёт № UA603223130000025308000000067
МФО 322313

для «ПОСТАВЩИКА» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для РИО

ИМФ НАНУ

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

При этом способе подписки необходимо сообщить редакции сборника по почтовому адресу:

РИО (№ 83) ИМФ НАНУ,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03142 Киев, Украина

e-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4229551, +380 44 4249042

дату оплаты, название учреждения или имя подписчика, адрес для почтовой доставки, а при
необходимости — свои реквизиты для налоговой накладной.

Периодичность — том из 4 выпусков в год.

С учётом почтовой пересылки

для подписчиков в Украину подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 312 грн., тома
— 1248 грн.;

для подписчиков в страны СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 36 US\$, тома
— 144 US\$;

для иностранных подписчиков ввонне СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 40
US\$ (36 EUR), тома — 160 US\$ (144 EUR).

✂

Образец для оплаты годовой подписки

Счёт-фактура

«ПОСТАВЩИК»: Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

«ПОЛУЧАТЕЛЬ»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Киеве
(Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11^б)

на расчётный счёт № UA603223130000025308000000067, МФО 322313

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» для ИМФ НАНУ

«ПЛАТЕЛЬЩИК»:

ОСНОВАНИЕ: предоплата 100%

№	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена	Сумма
1	сборник «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» (включая доставку почтой)	экз.	4	36 US\$	144 US\$
Сумма к оплате					144 US\$

