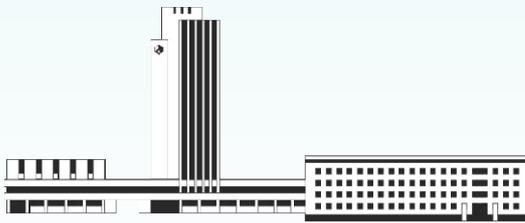


# НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

**Nanosistemi,  
Nanomateriali,  
Nanotehnologii**

**ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ**

**ТОМ 20, ВИПУСК 2, 2022**



**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ**



**НАНОСИСТЕМИ  
НАНОМАТЕРІАЛИ  
НАНОТЕХНОЛОГІЇ**

**NANOSYSTEMS  
NANOMATERIALS  
NANOTECHNOLOGIES**

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

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

EDITORIAL BOARD

<b>V. A. Tatarenko</b>	<b>Editor-in-Chief</b> , 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>B. M. Mordyuk</b>	<b>Associate Editor</b> , Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<b>V. V. Lizunov</b>	<b>Executive Managing Editor</b> , Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<b>M. Ya. Valakh</b>	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
<b>P. P. Gorbyk</b>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., O.O. Chuiko Inst. of Surface Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
<b>V. O. Zazhigalov</b>	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
<b>Beddiaf Zaidi</b>	Docteur en Physique, Faculté des sciences de la matiere, Universite Batna 1 Hadj Lakhdar, Batna, Algérie
<b>V. L. Karbivskyi</b>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<b>O. A. Kordyuk</b>	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.- Math.), Prof., Kyiv Academic Univ.
<b>S. O. Kotrechko</b>	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. P. Kulish</b>	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>B. I. Lev</b>	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
<b>E. G. Len</b>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<b>Yu. A. Maletin</b>	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
<b>V. B. Molodkin</b>	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>V. Ye. Panarin</b>	Dr. Sci. (Tech.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<b>R. R. Panchuk</b>	Dr. Sci. (Biol.), Inst. of Cell Biology of the N.A.S. of Ukraine
<b>V. I. Pekhnyo</b>	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
<b>O. D. Pogrebnyak</b>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
<b>Yu. I. Prylutskyi</b>	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
<b>V. A. Prokopenko</b>	Dr. Sci. (Tech.), Senior Researcher, F.D. Ovcharenko Inst. of Biocolloidal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
<b>O. A. Pud</b>	Dr. Sci. (Chem.), Prof., V.P. Kukhar Inst. of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the N.A.S. of Ukraine
<b>T. M. Radchenko</b>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
<b>P. E. Strizhak</b>	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., L.V. Pizarzhevsky Inst. of Physical Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
<b>V. J. Sugakov</b>	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
<b>L. F. Sukhodub</b>	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
<b>V. M. Uvarov</b>	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>O. M. Fainleib</b>	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
<b>D. O. Kharchenko</b>	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Inst. of Applied Physics of the N.A.S. of Ukraine
<b>O. V. Khomenko</b>	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 20, ВИПУСК 2**



**РВВ ІМФ**  
**КИЇВ — 2022**

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 хемічних властивостей, поверхневих явищ і самоорганізації. Представлено результати фабрикації, оброблення, тестування й аналізування нанорозмірних частинок, наномасштабних структур і багатофункціональних наноматеріалів технічного та біомедичного призначення в умовах впливу зовнішніх чинників. Розглянуто особливості технологій одержання, діагностики та характеризації наносистем.

Статті друкуються мовами оригіналів.

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

#### **РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:**

*М. Я. Валах, П. П. Горбик, В. О. Зажигалов, Б. Зайді, В. Л. Карбівський,  
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 20, вип. 2; 2022 р.

## ЗМІСТ

Редакційні об'яви	Інформація для передплатників	IX
	Інформація для авторів	XI
	Видавнича етика	XV
	Applications of Nanoporous and Metamaterials: An Unornamented Review <i>N. V. KRISHNA PRASAD, T. ANIL BABU, N. MADHAVI, and S. RAMESH</i>	289
	XPS Investigation of Indium-Saving Indium–Tin Oxide (ITO) Thin Films <i>S. PETROVSKA, B. ILKIV, O. KHYZHUN, M. OHTSUKA, R. SERGIENKO, L. VOISIN, and T. NAKAMURA</i>	305
	Electrical Conductivity of Pure and Cr <sup>3+</sup> -Doped β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Thin Films <i>O. M. BORDUN, I. Yo. KUKHARSKYY, I. I. MEDVID, D. M. MAKSYMCHUK, F. O. IVASHCHYSHYN, D. CALUS, and D. S. LEONOV</i>	321
	Investigation of the Optical and Structural Properties of Cr <sup>3+</sup> -Doped Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Nanoparticles Synthesized by Sol–Gel Method <i>Ahmed KADARI, Salah Eddine REZAK, Kheira KASSI, and Mostapha CHEHAIRI</i>	331
	Оптичні властивості наночастинок моносольфиду Купруму у близькій інфрачервоній області спектра <i>I. ЯРЕМЧУК, Т. БУЛАВІНЕЦЬ, О. ВЕРНИГОР, Я. ГНІЛІЦЬКИЙ, Р. ЛЕСЮК</i>	345
	Mechanochemical Synthesis of Nanodispersed Compositions on the Base of Zn, Ce and Mo Oxides <i>O. SACHUK, V. ZAZHIGALOV, S. SHCHERBAKOV, K. WIECZOREK-CIUROWA, and I. BACHERIKOV</i>	359
	Процеси теплоперенесення в багатошарових нанокompозитних системах під час різання <i>О. А. ГОНЧАРОВ, Д. О. БІЛОУС, А. М. ЮНДА,</i>	

<i>О. В. ХОМЕНКО, Є. В. МИРОШЕНКО, Л. В. ВАСИЛЬЄВА, С. А. ГОНЧАРОВА</i>	385
Software for Experiment Planning and Modelling in Research of Nanofilled Three-Component Systems <i>V. G. REZANOVA, N. M. REZANOVA, and O. O. VILTSANYUK</i>	423
Одержання та властивості нанокомпозитів мідь–ВНТ <i>I. Г. РОСЛИК, Г. П. СТОВПЧЕНКО, А. В. НІКОЛЕНКО</i>	437
Humidity Sensor Element Based on Porous Silicon– Graphene Nanosystem <i>I. B. OLENYCH, Yu. Yu. HORBENKO, L. S. MONASTYRSKII, O. I. AKSIMENTYEVA, and B. R. TSIZH</i>	449
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Nanocomposite <i>via</i> Combustion Synthesis for Sustainable Environmental Remediation <i>Babu NANDANA, Devadathan DEDHILA, V. BAIJU, and G. SAJEEVKUMAR</i>	459
Nature of Lowest Electron Transitions in Anionic Polymethine Dyes with Keto-Containing Terminal Groups <i>O. D. KACHKOVSKY, A. P. NAUMENKO, V. I. BORISYUK, N. V. OBERNIKHINA, and Yu. L. SLOMINSKIY</i>	473
Configuration Transformations in Polyvinyl Chloride– Methylene Blue Composites <i>T. M. PINCHUK-RUGAL, O. P. DMYTRENKO, M. P. KULISH, M. A. ALIEKSANDROV, O. L. PAVLENKO, T. O. BUSKO, A. P. ONANKO, O. M. ALEKSEEV, A. I. MISIURA, V. V. STRELCHUK, and O. F. KOLOMYS</i>	487
Influence of MnO <sub>2</sub> Nanoparticles' Addition on Optical Properties of PVA/PEG Blend <i>Yousif Y. MIJBIL and Ahmed HASHIM</i>	497
Novel (Organic Phase-Change Materials–Ceramics) Nanocomposites for Solar Energy Storage and Release <i>Ahmed HASHIM and Zinah Sattar HAMAD</i>	507
Improving the Structural and Optical Properties of PVP Doped with TiN Nanoparticles for Industrial and Bioenvironmental Applications <i>Ahmed HASHIM, Bahaa H. RABEE, Aseel HADI, and Majeed Ali HABEEB</i>	517
Модифікування керамічних мембран піровуглецем з поліізоціанату та молока <i>В. В. ГОНЧАРУК, В. М. ОГЕНКО, Л. В. ДУБРОВІНА, О. А. ВИШНЕВСЬКИЙ, І. В. ДУБРОВІН, І. М. КРУЧКО</i>	525
Studies on Characteristics of Polymer/Ceramics Nanocomposites for Biomedical and Industrial Applications <i>Abeer Ghalib HADI, Zainab AL-RAMADHAN, and Ahmed HASHIM</i>	535

Therapeutic Approach of Watermelon ( <i>Citrullus lanatus</i> ) Rind: Biosynthesis and Characterization of Selenium Nanoparticles <i>Namrata JHA, Sonia JOHRI, Sadhana SHRIVASTAVA, Poonam GUPTA, and Kamini YADAV</i>	549
Ferromagnetic Nanopowder Iron-Based Materials Synthesized from Iron Citrates for Medical Purposes <i>N. V. BOSHICKAYA, A. V. MINITSKYI, N. V. MINITSKA, M. Yu. BARABASH, and N. F. KUSHEVSKAYA</i>	569
Magnetic-Liquid Nanosystems Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PLA-PEG: Potential Applications in Cancer Thermo-therapy <i>Quoc Thong PHAN, Chi Thang NGUYEN, and Huu Nguyen LUU</i>	577
Порівняльна аналіза застосування з профілактичною метою антибіотика та колоїдного розчину наночастинок срібла курчатам-бройлерам <i>М. Д. КУЧЕРУК, Д. А. ЗАСЕКІН, Р. О. ДИМКО</i>	591
Порівняльна аналіза впливу антиоксидантів C <sub>60</sub> - фуллерену та N-ацетилцистеїну на корекцію часу утримання максимального рівня скорочення скелетних м'язів щурів за розвитку м'язової втоми <i>Д. М. НОЗДРЕНКО, К. І. БОГУЦЬКА, М. М. ОХРАМОВИЧ, І. В. ПАМПУХА, Н. Є. НУРИЩЕНКО, О. В. ВИГОВСЬКА, Ю. І. ПРИЛУЦЬКИЙ</i>	607

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 08.09.2022 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 20, Issue 2 (2022)

## CONTENTS

<b>Editorial Announcements</b>	Information for Subscribers	X
	Information for Contributors	XIII
	Publication Ethics	XVI
	Applications of Nanoporous and Metamaterials: An Unornamented Review <i>N. V. KRISHNA PRASAD, T. ANIL BABU, N. MADHAVI, and S. RAMESH</i>	289
	XPS Investigation of Indium-Saving Indium–Tin Oxide (ITO) Thin Films <i>S. PETROVSKA, B. ILKIV, O. KHYZHUN, M. OHTSUKA, R. SERGIENKO, L. VOISIN, and T. NAKAMURA</i>	305
	Electrical Conductivity of Pure and Cr <sup>3+</sup> -Doped β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Thin Films <i>O. M. BORDUN, I. Yo. KUKHARSKYY, I. I. MEDVID, D. M. MAKSYMCHUK, F. O. IVASHCHYSHYN, D. CALUS, and D. S. LEONOV</i>	321
	Investigation of the Optical and Structural Properties of Cr <sup>3+</sup> -Doped Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Nanoparticles Synthesized by Sol–Gel Method <i>Ahmed KADARI, Salah Eddine REZAK, Kheira KASSI, and Mostapha CHEHAIRI</i>	331
	Optical Properties of Copper Monosulphide Nanoparticles in Near-Infrared Spectrum Region <i>I. YAREMCHUK, T. BULAVINETS, O. VERNYHOR, I. GNILITSKYI, and R. LESYUK</i>	345
	Mechanochemical Synthesis of Nanodispersed Compositions on the Base of Zn, Ce and Mo Oxides <i>O. SACHUK V. ZAZHIGALOV, S. SHCHERBAKOV, K. WIECZOREK-CIUROWA, and I. BACHERIKOV</i>	359
	Heat-Transfer Processes in Multilayer Nanocomposite Systems During Cutting <i>O. A. GONCHAROV, D. A. BELOUS, A. N. YUNDA,</i>	

A. V. KHOMENKO, E. V. MIRONENKO, L. V. VASILYEVA and C. A. GONCHAROVA	385
Software for Experiment Planning and Modelling in Research of Nanofilled Three-Component Systems V. G. REZANOVA, N. M. REZANOVA, and O. O. VILTSANYUK	423
Development and Properties of Cu–CNTs’ Nanocomposites I. G. ROSLYK, G. P. STOVPCHENKO, and A. V. NIKOLENKO	437
Humidity Sensor Element Based on Porous Silicon– Graphene Nanosystem I. B. OLENYCH, Yu. Yu. HORBENKO, L. S. MONASTYRSKII, O. I. AKSIMENTYEVA, and B. R. TSIZH	449
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Nanocomposite <i>via</i> Combustion Synthesis for Sustainable Environmental Remediation Babu NANDANA, Devadathan DEDHILA, V. BAIJU, and G. SAJEEVKUMAR	459
Nature of Lowest Electron Transitions in Anionic Polymethine Dyes with Keto-Containing Terminal Groups O. D. KACHKOVSKY, A. P. NAUMENKO, V. I. BORISYUK, N. V. OBERNIKHINA, and Yu. L. SLOMINSKIY	473
Configuration Transformations in Polyvinyl Chloride– Methylene Blue Composites T. M. PINCHUK-RUGAL, O. P. DMYTRENKO, M. P. KULISH, M. A. ALIEKSANDROV, O. L. PAVLENKO, T. O. BUSKO, A. P. ONANKO, O. M. ALEKSEEV, A. I. MISIURA, V. V. STRELCHUK, and O. F. KOLOMYS	487
Influence of MnO <sub>2</sub> Nanoparticles’ Addition on Optical Properties of PVA/PEG Blend Yousif Y. MIJBIL and Ahmed HASHIM	497
Novel (Organic Phase-Change Materials–Ceramics) Nanocomposites for Solar Energy Storage and Release Ahmed HASHIM and Zinah Sattar HAMAD	507
Improving the Structural and Optical Properties of PVP Doped with TiN Nanoparticles for Industrial and Bioenvironmental Applications Ahmed HASHIM, Bahaa H. RABEE, Aseel HADI, and Majeed Ali HABEEB	517
Modification of Ceramic Membranes with Pyrocarbon from Polyisocyanate and Milk V. V. GONCHARUK, V. M. OGENKO, L. V. DUBROVINA, O. A. VYSHNEVSKYI, I. V. DUBROVIN, and I. M. KRUCHKO	525
Studies on Characteristics of Polymer/Ceramics Nanocomposites for Biomedical and Industrial Applications Abeer Ghalib HADI, Zainab AL-RAMADHAN, and	

<i>Ahmed HASHIM</i>	535
Therapeutic Approach of Watermelon ( <i>Citrullus lanatus</i> ) Rind: Biosynthesis and Characterization of Selenium Nanoparticles	
<i>Namrata JHA, Sonia JOHRI, Sadhana SHRIVASTAVA, Poonam GUPTA, and Kamini YADAV</i>	549
Ferromagnetic Nanopowder Iron-Based Materials Synthesized from Iron Citrates for Medical Purposes	
<i>N. V. BOSHICKAYA, A. V. MINITSKYI, N. V. MINITSKA, M. Yu. BARABASH, and N. F. KUSHEVSKAYA</i>	569
Magnetic-Liquid Nanosystems Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PLA-PEG: Potential Applications in Cancer Thermotherapy	
<i>Quoc Thong PHAN, Chi Thang NGUYEN, and Huu Nguyen LUU</i>	577
Comparative Analysis of the Use for Prophylactic Purposes of an Antibiotic and Colloidal Solution of Silver Nanoparticles to Broiler Chickens	
<i>M. D. KUCHERUK, D. A. ZASIEKIN, and R. O. DYMKO</i>	591
Comparative Analysis of the Effect of Antioxidants C <sub>60</sub> -Fullerene and N-Acetylcysteine on the Correction of the Retention Time of the Maximum Level of Contraction of Skeletal Muscles of Rats During the Development of Muscle Fatigue	
<i>D. M. NOZDRENKO, K. I. BOHUTSKA, M. M. OKHRAMOVYCH, I. V. PAMPUKHA, N. Ye. NURYSHCHENKO, O. V. VYHOVSKA, and Yu. I. PRYLUTSKYI</i>	607

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 ПЕРЕДПЛАТНИКІВ

Редакція щоквартального збірника наукових праць  
**«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ»**  
 (CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794;  
 у «Каталозі видань України» передплатний індекс: **94919**)  
 повідомляє про передплату (починаючи з поточного кварталу випуску).  
 Рекомендуємо оформити передплату безпосередньо перерахуванням оплати

## у гривнях:

«ОТРИМУВАЧУ»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України  
 на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві  
 код банку 820172  
 код ЗКПО: 05417331

для «ПОСТАЧАЛЬНИКА» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України  
 Свідоцтво платника податку № 36283185  
 ПІН 054173326066

Код призначення платежу: 25010100

Призначення платежу: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ  
 ІМФ НАНУ

Підстава: передоплата 100%

в іноземній валюті (доларах США, євро) через відповідні банки-кореспонденти АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України»:

«ОТРИМУВАЧУ»: Філія АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України» в м. Києві (Україна,  
 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11<sup>б</sup>)

на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067  
 МФО 322313

для «ПОСТАЧАЛЬНИКА» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Призначення платежу: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ  
 ІМФ НАНУ

Підстава: передоплата 100%

За цього способу передплати необхідно сповістити редакцію збірника за поштовою адресою:

РВВ (№ 83) ІМФ НАНУ,

бульв. Акад. Вернадського, 36,

03142 Київ, Україна

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

дату сплати, назву установи або найменування передплатника, адресу для поштової доставки, а  
 за потреби — свої реквізити для податкової накладної.

Періодичність — том з 4 випусків у рік.

Із врахуванням поштової пересилки

для передплатників в Україні передплатна ціна: одного примірника випуску — 312 грн., тому  
 — 1248 грн.;

для передплатників у країні СНД передплатна ціна: одного примірника випуску — 36 US\$, тому  
 — 144 US\$;

для іноземних передплатників назовні СНД передплатна ціна: одного примірника випуску — 40  
 US\$ (36 EUR), тому — 160 US\$ (144 EUR).

✂

*Зразок для оплати річної передплати*

## Рахунок-фактура

«ПОСТАЧАЛЬНИК»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

«ОТРИМУВАЧУ»: Філія АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України» в м. Києві

(Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11<sup>б</sup>)

на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067, МФО 322313

Призначення платежу: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для ІМФ НАНУ

«ПЛАТНИК»: .....

Підстава: передоплата 100%

№	Назва	Од. вим.	Кількість	Ціна	Сума
1	збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» (включаючи доставку поштою)	прим.	4	36 US\$	144 US\$
Сума до сплати					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](mailto:pod_ukr@presa.ua), [rozn@presa.ua](mailto:rozn@presa.ua), [info@presa.ua](mailto:info@presa.ua)) or *via* Internet:

[http://presa.ua/nanosistemi-nanomateriali-nanotehnologii.html?\\_\\_SID=U](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<sup>b</sup> 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](mailto: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 АВТОРОВ

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, биологии, 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. Вступ», «2. Экспериментальна/Теоретична методика», «3. Результати та їх обговорення», «4. Висновки», «Цитована література»), сжатым, без длинных введений, отступлений и повторов, дублирования в тексте данных таблиц, рисунков и подписей к ним. Аннотация и раздел «Висновки» 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 публикации (и указан на её интернет-странице издательства):

## ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ І АВТОРІВ

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 Vlastyvoli 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://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=bgn>). 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](mailto: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

### Угода про передачу авторського права

Ми, що нижче підписалися, автори рукопису «», передаємо засновникам і редколегії збірника наукових праць «*Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*» право опублікувати цей рукопис англійською (українською) мовою. Ми підтверджуємо, що ця публікація не порушує авторського права інших осіб, установ або організацій. Підписи авторів: ..... (ПРИЗВИЩЕ Ім'я, дата, адреса, № телефону, 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://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](mailto: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](mailto: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)

## ВИДАВНИЧА ЕТИКА

### ТА ЗАПОБІГАННЯ НЕСУМЛІННІЙ ПРАКТИЦІ ПУБЛІКАЦІЙ

Редакційна колегія збірника наукових праць «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» дотримується етичних норм, прийнятих міжнародним науковим співтовариством, і робить усе для запобігання будь-яким порушенням їх. У своїй діяльності редакція спирається на рекомендації Комітету з етики наукових публікацій (<http://publicationethics.org>).

#### Обов'язки редакції

- Всі представлені статті рецензуються експертами в даній області.
- Під час розгляду статті враховуються її відповідність предметній області, обґрунтованість, значимість, оригінальність, читабельність і мова (правопис).
- За результатами рецензування стаття може бути прийнята до опублікування без доробки, прийнята з доробкою або відхилена.
- Відхилені статті повторно не рецензуються.
- Статті можуть бути відхилені без рецензії, якщо вони очевидним чином не підходять для публікації.
- Редакція ухвалює рішення щодо публікації, керуючись політикою збірника, з урахуванням діючого законодавства в області авторського права.
- Не допускається до публікації інформація, якщо є достатньо підстав уважати, що вона є плагіатом.

За наявності яких-небудь конфліктів інтересів (фінансових, академічних, особистих) всі учасники процесу рецензування повинні сповістити про це редколегію. Всі спірні питання розглядаються на засіданні редколегії.

Прийняті до опублікування статті розміщуються у відкритому доступі на сайті збірника; авторські права зберігаються за авторами.

#### Етичні принципи в діяльності рецензентів

- Рецензенти оцінюють статті за їхнім вмістом, безвідносно до національності, статі, сексуальної орієнтації, релігійних переконань, етнічної приналежності або політичних переконань авторів.
- Співробітники редакції не повинні повідомляти яку-небудь інформацію про статті, що надійшли, особам, які не є рецензентами, авторами, співробітниками редакції та видавництва.
- Рецензування повинне бути проведено об'єктивно. Персональна критика автора неприпустима. Рецензенти зобов'язані обґрунтувати свою точку зору чітко й об'єктивно.
- Рецензування допомагає видавцеві приймати рішення та за допомогою співробітництва з рецензентами й авторами поліпшити статтю.
- Матеріали, отримані для рецензії, є конфіденційними документами та рецензуються анонімно.
- Рецензент також зобов'язаний звертати увагу редактора на істотну або часткову подібність представленої статті з якою-небудь іншою роботою, з якою рецензент безпосередньо знайомий.

#### Принципи, якими повинні керуватися автори наукових публікацій

- Автори статей повинні надавати точний звіт про виконану роботу й об'єктивне обговорення її значимости.
- Автори статті повинні надавати достовірні результати проведеного огляду й аналізу досліджень. Свідомо помилкові або сфальсифіковані твердження неприйнятні.
- Стаття повинна містити достатню кількість інформації для перевірки та повторення експериментів або розрахунків іншими дослідниками. Шахрайські або свідомо неправдиві заяви порівнюються до неетичного поводження і є неприйнятними.
- Автори можуть надавати оригінальні регулярні й оглядові роботи. За використання текстової або графічної інформації, отриманої з робіт інших осіб, обов'язково необхідні посилання на відповідні публікації або письмовий дозвіл їхніх авторів.
- Подача статті більш ніж в один журнал розцінюється як неетичне поводження і є неприйнятною.
- Авторство повинне бути обмежене тими, хто вніс значний внесок у концепцію, розробку, виконання або інтерпретацію заявленого дослідження.
- Джерела фінансової підтримки дослідження, що публікується, можуть бути зазначені.

**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: 07.07.Df, 78.67.Pt, 78.67.Rb, 81.07.Pr, 84.40.Ba, 87.85.Rs, 88.30.R-

## **Applications of Nanoporous and Metamaterials: An Unornamented Review**

N. V. Krishna Prasad<sup>1</sup>, T. Anil Babu<sup>1</sup>, N. Madhavi<sup>2</sup>, and S. Ramesh<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*HOD&Chief Warden,  
Department of Electronics and Physics, G.S.S,  
School of Science, GITAM (Deemed to be University),  
NH 207, Nagadenehalli  
Doddaballapur taluk  
Bengaluru Campus, 561203 Karnataka, India*

<sup>2</sup>*Department of Statistics,  
Government College Autonomous,  
Rajahmendravaram, 533103 Andhra Pradesh, India*

Materials with pore sizes less than hundred nanometres are considered nanoporous. Their organic/inorganic framework supports their porous nature, and the pores are filled with fluid. The pores of consistent shape and fixed diameter are essential for these materials in specific applications. They own certain magnetic, electrical, and optical properties, which signify them in various applications such as signal transmission, energy, medicine, *etc.* Apart from natural nanoporous materials in existence, fabrication of materials with required melting point through combining polymers is possible. Materials, which are tailored to achieve unnatural electromagnetic properties like negative dielectric constant, negative refractive index, electromagnetic index, *etc.*, are known as metamaterials. They are microscopically built from conventional materials such as metals and dielectrics like plastics. Some of the metamaterials may be nanoporous but not all. Metamaterials find significant applications in designing of antennas, cloaking devices, sensing devices, *etc.* In view of the importance related to nanoporous and metamaterials, some of their applications are reviewed to the possible extent.

Матеріали з розміром пор менше ста нанометрів вважаються нанопористими. Їхній органічно-неорганічний каркас підтримує їхню пористу природу, а пори заповнені рідиною. Пори узгодженої форми та фіксованого діаметра є важливими для цих матеріалів у конкретних застосуваннях. Вони мають певні магнетні, електричні й оптичні властивості, які проорокують їх у різноманітних застосуваннях, таких як передача сигналу, енергетика, медицина тощо. Окрім наявних природніх на-

нопористих матеріалів, можливе виготовлення матеріалів із необхідною температурою топлення за допомогою комбінування полімерів. Матеріали, створені для досягнення таких неприродних електромагнетних властивостей, як негативна діелектрична проникність, негативний показник заломлення, електромагнетний показник тощо, відомі як метаматеріали. Вони побудовані мікроскопічно зі звичайних матеріалів, таких як метали та діелектрики, такі як пластик. Деякі метаматеріали можуть бути нанопористими, але не всі. Метаматеріали знаходять значне застосування у розробці антен, маскувальних пристроїв, сенсорних пристроїв тощо. З огляду на важливість, пов'язану з нанопористими та метаматеріалами, деякі з їхніх застосувань розглядаються, наскільки це можливо.

**Key words:** nanoporous materials (NPM's), metamaterials (MM's), membranes, drug delivery, antenna design, gas storage, cloaking.

**Ключові слова:** нанопористі матеріали, метаматеріали, мембрани, доставка ліків, дизайн антени, зберігання газу, маскування.

*(Received 2 September, 2021; in revised form, 8 September, 2021)*

## 1. NANOPOROUS MATERIALS (NPM's)

A porous nanomaterial is signified by the existence of empty spaces with dimensions being controllable at nano-, atomic, and molecular scales. It can have micropores of diameter  $< 2$  nm, mesopores of diameter between 2–50 nm and macropores of diameter  $>$  than 50 nm. NPM's potential in areas related to Li-ion batteries, drug delivery, water purification, *etc.* gained much significance. Some examples of natural NPM's include zeolites, ceramic materials, and activated carbon. Application of NPM's depends on their porosity and surface area. Since NPM's are fabricated in laboratories from organic/inorganic templates, their porosity depends on structure of organic template or pore size of inorganic template. Greater number of NPM's are divided into membranes or bulk materials. It is reported that NPM with pore of standard dimension passes particular matter while hindering others [1]. Based on the relation between property and structure, designing of NPM's with required hindrances was taken up for particular applications. More emphasis was laid towards emerging applications such as photonics, energy storage, drug delivery, *etc.* by using NPM's. One of the useful applications was water treatment, in which water purification with nanoporous crystals adjoining graphene membranes was reported. Minimised 2D graphene oxide nanosheets were used to construct two-dimensional channels for filtering. 3D nanoporous crystals were converted to 2D graphene laminates for enhanced performance in

water purification with higher permeability [2]. Exploration of NPM's leads to identification of new materials and applications. Recent developments in fabrication of nanoporous materials along with their applications were reported [3–9]. However, societal applications of NPM's in water purification, medicine and electronics are of more significance.

## 2. NPM's IN WATER PURIFICATION

Water is one of the prime sources of human existence. It is evidenced that humankind, out of available water on the Earth, can use only 0.03% of fresh water. Anthropogenic activity leads to water pollution and reduced water resources [10]. This pollution affects human health, and purification of water through efficient methods is of prime concern. Apart from existing technologies for purifying wastewater, membrane filtration gains more attention due to its high efficiency, simple operation and low cost. In this context, nanoporous membranes, which filter pollutants ranging between 1–10 nm with high performance, are of importance in water purification [11, 12]. High-performance nanoporous membranes designed from materials of organic–inorganic hybrid materials [13, 14] were reported. Water purification with single-layer graphene nanoporous membrane with diameter less than 10 nm was reported [1, 15]. Late review on design and role of nanoporous membranes in water purification was reported, which might be useful in developing novel NPM's useful for efficient water purification [16–21]. In general, water purification includes techniques like Reverse Osmosis (RO), Nano Filtration (NF) or Ultra Filtration (UF). Nanoporous membranes used in these techniques use various processes like phase inversion (conversion of pure solution to solid) [22], interfacial polymerization [23], monomer action [24], track etching [25, 26], and electrospinning [27, 28].

## 3. NPM's IN ORGANIC ELECTRONICS

Materials used in electronic devices are evaluated in terms of size, cost and effectiveness. In this regard, electronic devices developed with organic materials gain significance due to their low cost as they replace regular devices of inorganic nature with solution. This technique makes them highly potential in integrated circuits, energy storage devices, biomedical electronics, *etc.* [29–33]. Latest review was reported regarding performance enhancement in these devices inserted with nanoporous configuration [34]. Nanofabricated components used in organic electronic devices are being reported to

perform better [35]. At present, basic units, which include nanotubes and nanowires, are of significance in the growth of optoelectronic devices. Reports indicated that usage of metallic nanodots in organic photovoltaic device increases its photocurrent, and organic nanopillars enhanced their performance [36–39]. Modulation of performance and charge trapping was reported in organic memory devices [40].

The role of nanoporous structures in organic electronic devices was continuously increasing due to their specific advantages [34].

#### 4. NPM's IN NANOMEDICINE

An important NPM in nanomedicine is nanoporous silicon (Psi), which is a silicon element of exceptional design obtained from silicon substrate by electrochemical etching [41, 42]. These elements are mainly used in health care, biosensors and drug delivery [43]. As these elements are highly biocompatible with body during interaction [44, 45], they find significant applications related to drug delivery and drug loading [46]. Nanosize Psi materials are reported to overcome the problems faced by traditional therapeutic administration [47]. Variation in adsorption capacity of Psi, its pore size, uniformity in porous structure and flexible functionalization of surface make it significant in drug movement [48]. These particles allow wide range of drugs to be loaded and protected from degradation [49, 50].

The shape and size of pore can be tuned by changing the current density, electrolyte concentration through etching [51]. Large surface enhances adsorption capacity and favour loading of biomolecules with higher molecular weights [52, 53]. Increase in current density and decrease in HF electrolyte concentration increase pore size [54, 48]. Pores are created in Si particles and powders through stain etching [55–59]. They should be inert and nontoxic in biological environment for them to be used in drug delivery. Since silicon is nontoxic, variation in physical properties at nanoscale may lead to negative response [60]. Usage of Psi nanoparticles in testing of therapeutic, antitumour and gene deliveries is of significance [61–68]. Combination of molecular units into switches makes these particles improve drug delivery regulation for better effectiveness in cancer treatment [69].

#### 5. NPM's IN ENERGY AND GAS STORAGE

Energy production from non-renewable resources raises concerns on environmental issues. To address this concern, it is required to use

renewable energy sources. In this condition, heterogeneous catalysts play an important role, which converts renewable sources into fuels and chemicals. It is a known fact that surface area influences efficiency of heterogeneous catalysts, and hence, nanoporous heterogeneous catalysts play a vital role [70]. Review on the uses of three-dimensional nanoporous metals and their composites in converting renewable sources into chemicals and fuels mainly focussed on material fabrication based on metals as they are used as efficient electrocatalysts. Dealloying in aqueous media is an important process of manufacturing nanoporous metal catalysts, in which highly active element is being separated from parent alloy. Sometimes, an external voltage is used to accelerate dealloying process subjected to non-spontaneous reactions [71]. Electrocatalytic process that includes water oxidation, methanol and  $\text{CO}_2$  [72–74] reductions can produce fuel. However, nanoporous electrocatalysts are disadvantageous in terms of cost and stability. Nanoporous structures obtained through leaching serve to be high-performance electrocatalysts. Conventional 2D thin-film water-oxidation electrocatalysts perform well with limited use. Hence, bulk nanoporous materials are an alternative as it is possible to combine materials' quality with nanostructures' electrocatalytic properties. It is reported that 3D nanoporous graphene can be synthesized from nanoporous nickel template along with adjusting pore size using solid-state growth approach at low temperatures [75, 76]. Alteration of nanoporous Ni templates alters pore size on nanoscale leading to manufacture of nanoporous graphene for designing of electrochemical-energy storage devices.

Utilization of fossil fuels and associated harmful gases leads to environmental pollution forcing us to use technology of renewable energy. This includes hydrogen gas as an alternative energy for vehicles in terms of safe and commercial aspect [77]. Porous carbon is one of the materials being tested for hydrogen adsorption [78–81]. CNG is one of the alternatives containing compressed methane at normal temperature that emits low pollution [82]. Some of the drawbacks suggest ANG with porous materials in place of CNG [83]. At the same time, huge utilization of fossil fuels emitting dangerous gases ( $\text{CO}_2$ ) forced developing adsorbents, which can arrest and stock carbon [84]. Activated carbons and zeolites are sorbents, which store  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  with high porosity and of low cost [85–88]. Reports indicated carbon powder, which may be used to synthesize activated carbon for membranes and thin films [89]. In this context, carbon cloth was reported to be an efficient gas adsorbent [89–91]. Materials of required adsorption capacity were designed using different approaches and reported [92, 93].

Machine learning and data science technology were used for hydrogen storage in materials [94].

## 6. METAMATERIALS (MM's)

Metamaterials are materials whose natural electromagnetic properties can be altered. If natural materials like glass or diamond, which exhibit positive refractive index, permittivity and permeability, are tailored for negative values, they are called negative index materials and exhibit reverse Doppler effect. Four and half decades earlier from now, it has been realized that materials tailored in a suitable extent exhibit the property of negative refraction, and materials with negative permittivity and permeability values exhibit properties of lenses [95]. Prior to this report, such material was prepared after thirty years [96]. Tailoring of materials to exhibit negative permittivity and/or permeability continued with fast rate in spite of their novel applications. These applications include cloaking, antenna design, electronics, *etc.* The metamaterials with negative permittivity and permeability will be having negative refractive index and be called as Left Handed Material.

It is not possible to have both values negative simultaneously. Hence, these materials are to be modified for abnormal properties required as mentioned above.

## 7. ANTENNA DESIGNING

High gain, efficiency, large bandwidth, small size, large power and lightweight are some of the important characteristics in antenna design. These characteristics can be obtained from antennas designed with MM's [97].

Hence, metamaterials' usage in antenna design makes the antenna exhibit specific characteristics different from routine. Metamaterial antenna consists of one or more layers of metamaterial substrates. Depending on the design and application, selection of metamaterial is done.

To start with metamaterials to be used in, antenna consists of one or more unit cells whose permittivity, permeability and resonance frequency ( $\epsilon$ ,  $\mu$ ,  $f_r$ ) depend on size and structure of each unit cell [98, 99].

Less cell size when compared with wavelength makes a metamaterial satisfy homogeneity condition. As per the previous reports, simulation of unit cell numerically could not obtain required results. Therefore, continuous modification in cell size was taken up until required structure as per simulation was attained. Optimization techniques yield good results in determining the size of unit cells. It is reported that usage of AMC's (artificial magnetic conductors as a class of applied metamaterials) improves antennas' radiation properties in microwave applications. Improvement in radia-

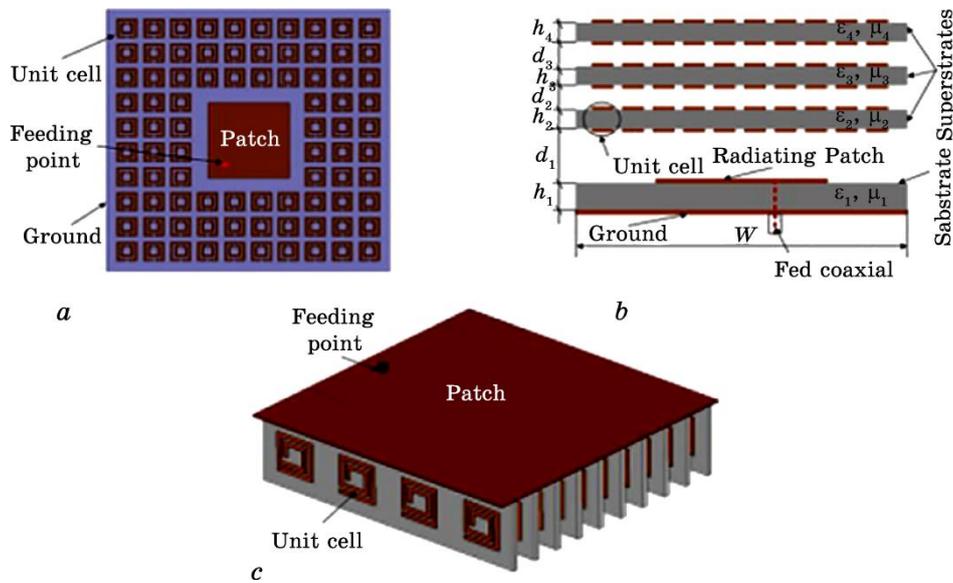


Fig. 1. Usage of metamaterials to improve power gain: (a) radiated patch surrounded by unit cells; (b) metamaterials as superstrate; (c) antenna load [3].

tion properties of metamaterial antennas was achieved through placement of antenna above reflector such that radiation is along only single direction that reduces reverse radiation [100]. AMC's are widely used metamaterials, which simulate perfect magnetic conductors (PMC's) in antenna design [101]. Metamaterials of high permeability can be used to design a patch antenna without reducing the efficiency (Fig. 1) [102, 103].

**8. GAIN AND BANDWIDTH IN METAMATERIAL ANTENNAS (MMA's)**

Metamaterials in antenna design improve gain. Low gain is the main drawback of small planar antenna, which may be addressed through usage of metamaterials. Improvement in power gain is a function of superstrate number, unit cell and the distance between radiation element and superstrate. Placing of unit cells round the radiation elements loads the substrate. Hence, unit cell size must be estimated so that MM's exhibit particular characteristics, which match resonant frequency of the antenna. Therefore, the antenna gain depends on number of unit cells and resonant frequency [104]. Antennas, if designed with metamaterial superstrates, increase gain, size and antenna thickness. Figure 2 shows plane fractal an-

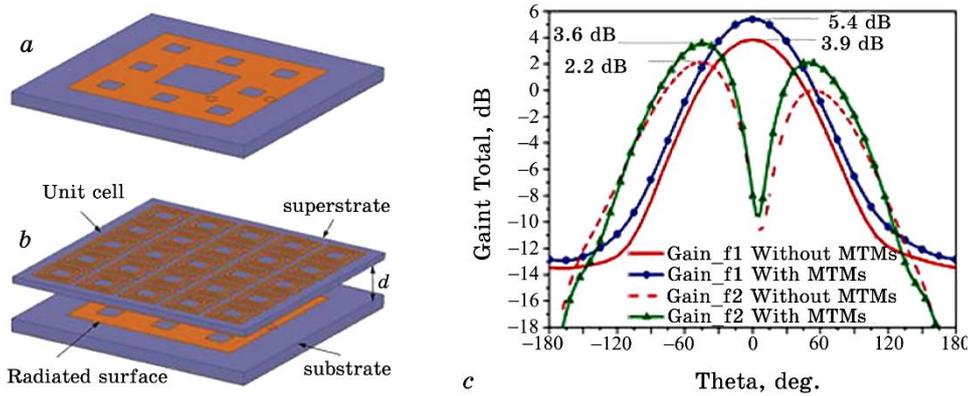


Fig. 2. (a) Plane fractal antenna, (b) antenna covered with AMC metamaterial, (c) power gain for two resonant frequencies [3].

tenna along with power gain.

Compact antennas designed with dielectric substrates can be replaced with less size MMA having defected ground structures (DGS) exhibiting unusual properties at resonant frequency [105]. In addition, usage of metamaterials increases antenna bandwidth.

Figure 3 displays the antennas' *S*-parameters with and without metamaterials. Unit cells situated at superstrate influence bandwidth based on cell number and closeness between superstrate and radiation surface.

Metamaterials can also be used to integrate multiple systems on a single device [106], and the designed antennas exhibit multiband behaviour with highly correlated results [107].

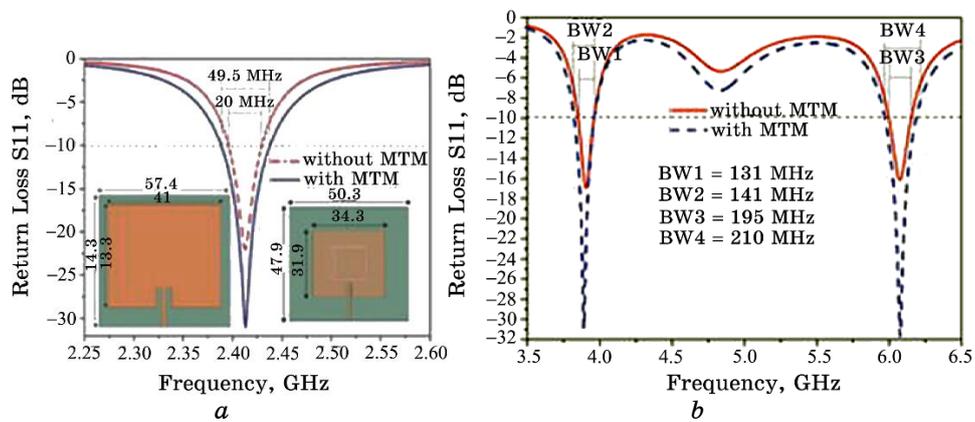


Fig. 3. (a) *S*-parameters of an antenna without and (b) with metamaterial [3].

## 9. CLOAKING

Cloaking is a technique of masking objects with the help of metamaterials. An object really doesn't vanish but appears as though vanished through illusion. This can be achieved by metamaterials by diverting specific frequencies [108]. Either light reflection or refraction regulates the process of illusion. The concept of cloaking gained importance with production of novel metamaterials. Electromagnetic cloak and Stealth cloak are two important cloaking devices.

## 10. ELECTROMAGNETIC AND STEALTH CLOAKS

A device that masks an object for electromagnetic radiation of specified frequency range is an electromagnetic cloak. For an object to be masked, waves should not be reflected back to the source [109]. This can be achieved by reduction of scattering cross section, which can be obtained with materials of relative permittivity less than unity [110]. It is reported that cloaking through scattering cancellation technique limits bandwidth even though simple [111, 112]. Cloaking devices with anisotropic metamaterials create zero electromagnetic field in the device. It is also reported that limited values of permittivity and permeability lead to narrow bandwidth at desired cloaking effect [113] and reduce cloaking performance [114]. Stealth is technique of designing an aircraft not to be detected by radar/sonar. This technique can only minimise radars' reflecting power. This can be achieved if and only if the aircraft is covered with an absorbing layer so that the scattering field in the direction of illumination will be minimized. This technique hides the aircraft from front view, and it can be seen from side or back.

## 11. SENSORS AND SOLAR CELLS

Sensors are important in our daily life. Sensors developed with various materials play vital role in all sectors; however, metamaterial sensors have various advantages. Sensors designed with metamaterial capable of detecting liquid chemicals were reported [115]. Similarly, metamaterial-based optical sensor with *E*-beam lithography technique for detection of sucrose was reported; its sensitivity was higher than an ordinary sensor. This sensor has a central wavelength of 967 nm as compared to gold sensor of 933 nm ensuring more bandwidth and better sensitivity [116]. In continuation, semiconductor metamaterial sensors in THz range [117], sensors, which sense alcohols' permittivity [118], and high-*Q* gas sensors for envi-

ronmental monitoring [119] were reported.

Metamaterials can be used in solar cells to enhance the absorption capacity. They can be fabricated with wide band angle matching solar spectrum to receive light in different angles increasing incident and reducing reflected lights. This has certain disadvantage—narrow band only supports perfect absorption. Hence, absorbers, which utilize solar energy in perfect way, need to be designed. In this context, solar cells with metamaterials are reported with 77% and 84% absorptions of solar and visible regions [120]. Solar cells made with Si having back reflectors made with metamaterial exhibiting maximum reflection are reported. If ordinary metallic mirrors are used, reflected light has phase reversal, which leads to reduced intensity. This can be overcome by using metamaterial mirrors leading to increased absorption in solar cells [121].

### 13. CONCLUSIONS

This paper mainly reviewed some of the important applications reported over last five years related to nanoporous and metamaterials. The role of nanoporous materials in water purification (membranes), storage of energy, organic electronics (sensors, semiconductor films) and nanomedicine (cancer, therapy) was mainly reviewed. The role of porous silicon in drug delivery and its regulation was of importance. Apart from nanoporous materials, review of metamaterials was also done. Even though both are connected directly or indirectly through some common applications, review of metamaterials in the area of antenna design is note worthy. The role of metamaterials in antenna design, cloaking, sensors and solar cells was reviewed in brief. Tailoring of metamaterials for novel characteristics is an unending process. However, research in the direction of investigating novel nanoporous metamaterials may lead to new application in the field of photonics and optics in addition to the existing applications in the fields of electronics and medicine.

### REFERENCES

1. S. P. Surwade, S. N. Smirnov, I. V. Vlassiuk, R. R. Unocic, G. M. Veith, S. Dai, and S. M. Mahurin, *Nat. Nanotechnol.*, **10**: 459 (2015); <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.37>
2. K. Guan, Z. Di, M. Zhang, J. Shen, G. Zhou, G. Liu, and W. Jin, *J. Membr. Sci.*, **542**: No. 15: 41 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.055>
3. B. C. S. Pergher and E. Rodriguez-Castellyn, *Appl. Sci.*, **9**: 1314 (2019); <https://doi.org/10.3390/app9071314>
4. A. Schwanke and S. Pergher, *Appl. Sci.*, **8**, No. 9: 1636 (2018); <https://doi.org/10.3390/app8091636>

5. J. F. Silva, E. D. Ferracine, and D. Cardoso, *Appl. Sci.*, **8**, No. 8: 1299 (2018); <https://doi.org/10.3390/app8081299>
6. P. Vinaches, A. Rojas, A. E. V. De Alencar, E. Rodríguez-Castellón, T. P. Braga, and S. B. C. Pergher, *Appl. Sci.*, **8**, No. 9: 1634 (2018); <https://doi.org/10.3390/app8091634>
7. P. M. Pereira, B. F. Ferreira, N. P. Oliveira, E. J. Nassar, K. J. Ciuffi, M. A. Vicente, R. Trujillano, V. Rives, A. Gil, S. Korili, and E. H. De Faria, *Appl. Sci.*, **8**, No. 4: 608 (2018); <https://doi.org/10.3390/app8040608>
8. Y. Zhang, R. Luo, Q. Zhou, X. Chen, and Y. Dou, *Appl. Sci.*, **8**, No. 7: 1065 (2018); <https://doi.org/10.3390/app8071065>
9. M. E. R. Jalil, F. Toschi, M. Baschini, and K. Sapag, *Appl. Sci.*, **8**, No. 8: 1403 (2018); <https://doi.org/10.3390/app8081403>
10. L. A. Schaidler, R. A. Rudel, J. M. Ackerman, S. C. Dunagan, and J. G. Brody, *Sci. Total Environ.*, **468**: 384 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.067>
11. X. Gao, L.-P. Xu, Z. Xue, L. Feng, J. Peng, Y. Wen, S. Wang, and X. Zhang, *Adv. Mater.*, **26**, No. 11: 1771 (2013); <https://doi.org/10.1002/adma.201304487>
12. Z. Karim, A. P. Mathew, M. Grahn, J. Mouzon, and K. Oksman, *Carbohydr. Polym.*, **112**: 668 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.048>
13. J. R. Werber, C. O. Osuji, and M. Elimelech, *Nat. Rev. Mater.*, **1**: 16018 (2016); <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.18>
14. A. Lee, J. W. Elam, and S. B. Darling, *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, **2**, No. 1: 17 (2016); <https://doi.org/10.1039/C5EW00159E>
15. Q. G. Zhang, C. Deng, F. Soyekwo, Q. L. Liu, and A. M. Zhu, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, No. 5: 792 (2016); <https://doi.org/10.1002/adfm.201503858>
16. Z. Wang, A. Wu, L. C. Ciacchi, and G. Wei, *Nanomaterials*, **8**, No. 2: 65 (2018); <https://doi.org/10.3390/nano8020065>
17. G. Wei, Z. Su, N. P. Reynolds, P. Arosio, I. W. Hamley, E. Gazit, and R. Mezzenga, *Chem. Soc. Rev.*, **46**: 4661 (2017); <https://doi.org/10.1039/C6CS00542J>
18. D. Kanakaraju, B. D. Glass, and M. Oelgemoller, *Environ. Chem. Lett.*, **12**: 27 (2014); <https://doi.org/10.1007/s10311-013-0428-0>
19. P. Zhang, H. Wang, X. Zhang, W. Xu, Y. Li, Q. Li, G. Wei, and Z. Su, *Biomater. Sci.*, **3**: 852 (2015); <https://doi.org/10.1039/C5BM00058K>
20. M. S. Rahaman, C. D. Vecitis, and M. Elimelech, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, No. 3: 1556 (2012); <https://doi.org/10.1021/es203607d>
21. J. Yin and B. Deng, *J. Membr. Sci.*, **479**: 256 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.019>
22. Y. Wang, J. Zhu, G. Dong, Y. Zhang, N. Guo, and J. Liu, *Sep. Purif. Technol.*, **150**: 243 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.005>
23. J.-J. Wang, H.-C. Yang, M.-B. Wu, X. Zhang, and Z.-K. Xu, *J. Mater. Chem. A*, **5**: 16289 (2017); <https://doi.org/10.1039/C7TA00501F>
24. B. Khorshidi, T. Thundat, B. A. Fleck, and M. Sadrzadeh, *Sci. Rep.*, **6**: 22069 (2016); <https://doi.org/10.1038/srep22069>
25. P. R. Kidambi, D. Jang, J.-C. Idrobo, M. S. H. Boutilier, L. Wang, J. Kong, and R. Karnik, *Adv. Mater.*, **29**, No. 33: 1700277 (2017); <https://doi.org/10.1002/adma.201700277>
26. F. E. Ahmed, B. S. Lalia, and R. Hashaikeh, *Desalination*, **356**: 15 (2015);

- <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.09.033>
27. M. Zhang, X. Zhao, G. Zhang, G. Wei, and Z. Su, *J. Mater. Chem. B*, **5**: 1699 (2017); <https://doi.org/10.1039/C6TB03121H>
  28. T. C. Mokhena and A. S. Luyt, *J. Clean. Prod.*, **156**: 470 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.073>
  29. L. Wang, D. Chen, K. Jiang, and G. Shen, *Chem. Soc. Rev.*, **46**: 6764 (2017); <https://doi.org/10.1039/C7CS00278E>
  30. Y. Liu, K. He, G. Chen, W. R. Leow, and X. Chen, *Chem. Rev.*, **117**, No. 20: 12893 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00291>
  31. C. Wang, H. Dong, L. Jiang, and W. Hu, *Chem. Soc. Rev.*, **47**: 422 (2018); <https://doi.org/10.1039/C7CS00490G>; B. Wang, W. Huang, L. Chi, M. Al-Hashimi, T. J. Marks, and A. Facchetti, *Chem. Rev.*, **118**, No. 11: 5690 (2018); <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00045>
  32. D. Ji, T. Li, W. Hu, and H. Fuchs, *Adv. Mater.*, **31**, No. 15: 1806070 (2019); <https://doi.org/10.1002/adma.201806070>
  33. R. Ma, S.-Y. Chou, Y. Xie, and Q. Pei, *Chem. Soc. Rev.*, **48**: 1741 (2019); <https://doi.org/10.1039/C8CS00834E>
  34. D. Ji, T. Li, and H. Fuchs, *Nano Today*, **31**: 100843 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2020.100843>
  35. C. Escobedo, *Lab. Chip*, **13**: 2445 (2013); <https://doi.org/10.1039/C3LC50107H>
  36. S. Nam, J. Seo, S. Woo, W. H. Kim, H. Kim, D. D. C. Bradley, and Y. Kim, *Nat. Commun.*, **6**: 8929 (2015); [https://doi.org/10.1038/ncomms9929\(2015\)](https://doi.org/10.1038/ncomms9929(2015))
  37. W. Chen, Y. Zhu, Y. Yu, L. Xu, G. Zhang, and Z. He, *Chem. Mater.*, **28**, No. 14: 4879 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00964>
  38. Y. Oh, J.W. Lim, J. G. Kim, H. Wang, B.-H. Kang, Y. W. Park, H. Kim, Y. J. Jang, J. Kim, D. H. Kim, and B.-K. Ju, *ACS Nano*, **10**, No. 11: 10143 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b05313>
  39. J. He, Z. Yang, P. Liu, S. Wu, P. Gao, M. Wang, S. Zhou, X. Li, H. Cao, and J. Ye, *Adv. Energy Mater.*, **6**, No. 8: 1501793 (2016); <https://doi.org/10.1002/aenm.201501793>
  40. X.-Z. Chen, Q. Li, X. Chen, X. Guo, H.-X. Ge, Y. Liu, and Q.-D. Shen, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, No. 24: 3124 (2013); <https://doi.org/10.1002/adfm.201203042>
  41. L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**: 1046 (1990); <https://doi.org/10.1063/1.103561>
  42. L. T. Canham, *Adv. Mater.*, **7**, No. 12: 1033 (1995); <https://doi.org/10.1002/adma.19950071215>
  43. T. Kumeria, S. J. P. Mcinnes, S. Maher, and A. Santos, *Expert Opin. Drug Deliv.*, **14**, No. 12: 1407 (2017); <https://doi.org/10.1080/17425247.2017.1317245>
  44. X. Xia, J. Mai, R. Xu, J. E. T. Perez, M. L. Guevara, Q. Shen, C. Mu, H.-Y. Tung, D. B. Corry, S. E. Evans, X. Liu, M. Ferrari, Z. Zhang, X. C. Li, R.-F. Wang, and H. Shen, *Cell Reports*, **11**, No. 6: 957 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.celrep.2015.04.009>
  45. H. A. Santos, E. Mäkilä, A. J. Airaksinen, L. M. Bimbo, and J. Hirvonen, *Nanomedicine*, **9**, No. 4: 535 (2014); <https://doi.org/10.2217/nnm.13.223>
  46. A. Malysheva, E. Lombi, and N. Voelcker, *Nat. Nanotechnol.*, **10**: 835 (2015); <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.224>

47. X. Xu, W. Ho, X. Zhang, N. Bertrand, and O. Farokhzad, *Trends Mol. Med.* **21**, No. 4: 223 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.molmed.2015.01.001>
48. E. J. Anglin, L. Cheng, W. R. Freeman, and M. J. Sailor, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **60**, No. 11: 1266 (2008); <https://dx.doi.org/10.1016%2Fj.addr.2008.03.017>
49. E. J. Kwon, M. Skalak, A. Bertucci, G. Braun, F. Ricci, E. Ruoslahti, M. J. Sailor, and S. N. Bhatia, *Adv. Mater.*, **29**, No. 35: 01527 (2017); <https://doi.org/10.1002/adma.201701527>
50. S. McInnes, C. T. Turner, A. J. Cowin, and N. H. Voelcker, *Front. Bioeng. Biotechnol. Conference Abstracts of the 10<sup>th</sup> World Biomaterials Congress* (2016); <https://doi.org/10.3389/conf.FBIOE.2016.01.01514>
51. J. Hernández-Montelongo, A. Mucoz-Noval, J. P. García-Ruiz, V. Torres-Costa, R. J. Martín-Palma, and M. Manso-Silvan, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, **3**: 60 (2015); <https://dx.doi.org/10.3389%2Ffbioe.2015.00060>.
52. F. Kong, X. Zhang, H. Zhang, X. Qu, D. Chen, M. Servos, E. Makila, J. Salonen, H. A. Santos, M. Hai, and D. A. Weitz, *Adv. Funct. Mater.*, **25**, No. 22: 3330 (2015); <https://doi.org/10.1002/adfm.201500594>
53. Y. Wang, Q. Zhao, Y. Hu, L. Sun, L. Bai, T. Jiang, and S. Wang, *Int. J. Nanomedicine*, **8**: 4015 (2013); <https://doi.org/10.2147/ijn.s52605>
54. M. J. Sailor, *Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications* (Wiley–VCH Verlag GmbH&Co. KGaA: 2011).
55. S. J. P. McInnes and R. D. Lowe, *Biomedical Uses of Porous Silicon* (Eds. D. Losic and A. Santos) (Cham: Springer International Publishing: 2015).
56. K. W. Kolasinski, *Handbook of Porous Silicon* (Ed. L. Canham) (Cham: Springer International Publishing: 2017).
57. W. Nancy, S. Kyle, G. R. Akkaraju, L. Armando, L. T. Canham, R. Gonzalez-Rodriguez, and J. L. Coffey, *Small*, **13**, No. 3: 02739 (2017); <https://doi.org/10.1002/sml.201602739>
58. M. Wang, P. S. Hartman, A. Loni, L. T. Canham, and J. L. Coffey, *Silicon*, **8**: 525 (2016); <https://doi.org/10.1007/s12633-015-9397-1>
59. M. H. Kafshgari, N. H. Voelcker, and F. J. Harding, *Nanomedicine*, **10**, No. 16: 2553 (2015); <https://doi.org/10.2217/nnm.15.91>
60. A. L. van de Ven, P. Kim, O. H. Haley, J. R. Fakhoury, G. Adriani, J. Schmulen, P. Moloney, F. Hussain, M. Ferrari, X. Liu, S.-H. Yun, and P. Decuzzi, *J. Control. Release*, **158**, No. 1: 148 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2011.10.021>
61. M. Masserini, *International Scholarly Research Notices*, **18**: (2013); <https://doi.org/10.1155/2013/238428>
62. N. Shrestha, M.-A. Shahbazi, F. Araújo, H. Zhang, E. M. Makila, J. Kauppila, B. Sarmiento, J. J. Salonen, J. T. Hirvonen, and H. A. Santos, *Biomaterials*, **35**, No. 25: 7172 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.04.104>
63. J. Kang, J. Joo, E. J. Kwon, M. Skalak, S. Hussain, Z.-G. She, E. Ruoslahti, S. N. Bhatia, and M. J. Sailor, *Adv. Mater.*, **28**, No. 36: 7962 (2016); <https://doi.org/10.1002/adma.201600634>
64. H. Yin, R. L. Kanasty, A. A. Eltoukhy, A. J. Vegas, J. R. Dorkin, and D. G. Anderson, *Nat. Rev. Genet.*, **15**: 541 (2014); <https://doi.org/10.1038/nrg3763>
65. K. A. Jinturkar and A. Misra, *Challenges in Delivery of Therapeutic Ge-*

- nomics and Proteomics* (London: Elsevier: 2011); S. L. Ginn, A. K. Amaya, I. E. Alexander, M. Edelstein, and M. R. Abedi, *J. Gene Med.*, **20**, No. 5: e3015 (2018); <https://doi.org/10.1002/jgm.3015>
66. Y.-L. Hu, Y.-H. Fu, Y. Tabata, and J.-Q. Gao, *J. Control. Release*, **147**, No. 2: 154 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2010.05.015>
  67. T.-L. Wu and D. Zhou, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **63**, No. 8: 671 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.addr.2011.05.005>
  68. L. K. Medina-Kauwe, J. Xie, and S. Hamm-Alvarez, *Gene Ther.*, **12**, No. 24: 1734 (2005); <https://doi.org/10.1038/sj.gt.3302592>
  69. R. Zhang, M. Hua, H. Liu, and J. Li, *Mater. Sci. Eng. B*, **263**: 114835 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114835>
  70. J. Fu, E. Detsi, and J. Th. M. De Hosson, *Surf. Coat. Technol.*, **347**: 320 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.05.001>
  71. T. L. Maxwell and T. J. Balk, *Adv. Eng. Mater.*, **20**, No. 2: 1700519 (2017); <http://dx.doi.org/10.1002/adem.201700519>
  72. J. K. Hurst, *Science*, **328**, No. 5976: 315 (2010); <http://dx.doi.org/10.1126/science.1187721>
  73. Q. Cheng, Y. Wang, J. Jiang, Z. Zou, Y. Zhou, J. Fang, and H. Yang, *J. Mater. Chem. A*, **3**: 15177 (2015); <http://dx.doi.org/10.1039/C5TA02627J>
  74. J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, and J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **43**: 631 (2014); <http://dx.doi.org/10.1039/C3CS60323G>
  75. L. Liqiang, P. Andela, J. Th. M. De Hosson, and Y. Pei, *ACS Appl. Nano Mater.*, **1**, No. 5: 2206 (2018); <http://dx.doi.org/10.1021/acsanm.8b00284>
  76. J. Luo, J. Liu, Z. Zeng, C. Ng, L. Ma, H. Zhang, J. Lin, Z. Shen, and H. J. Fan, *Nano Lett.*, **13**, No. 12: 6136 (2013); <https://doi.org/10.1021/nl403461n>
  77. L. Schlapbach and A. Züttel, *Nature*, **414**: 353 (2001); <https://doi.org/10.1038/35104634>
  78. M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, and D.-W. Lim, *Chem. Rev.*, **112**, No. 2: 782 (2012); <https://doi.org/10.1021/cr200274s>
  79. Y. Xia, Z. Yang, and Y. Zhu, *J. Mater. Chem. A*, **1**, No. 33: 9365 (2013); <https://doi.org/10.1039/C3TA10583K>; H. Wang, Q. Gao, and J. Hu, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, No. 20: 7016 (2009); <https://doi.org/10.1021/ja8083225>
  80. G. E. Froudakis, *Mater. Today*, **14**, No. 7: 324 (2011); [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70162-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70162-6)
  81. J. Germain, J. M. Fréchet, and F. Svec, *Small*, **5**, No. 10: 1098 (2009); <https://doi.org/10.1002/sml.200801762>
  82. Y. He, W. Zhou, G. Qian, and B. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **43**: 5657 (2014); <https://doi.org/10.1039/C4CS00032C>
  83. M. G. Waller, E. D. Williams, S. W. Matteson, and T. A. Trabold, *Appl. Energy*, **127**: 55 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.03.088>; J. A. Mason, M. Veenstra, and J. R. Long, *Chem. Sci.*, **5**, No. 1: 32 (2014); <https://doi.org/10.1039/C3SC52633J>
  84. D. M. D'Alessandro, B. Smit, and J. R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, No. 35: 6058 (2010); <https://doi.org/10.1002/anie.201000431>
  85. A. S. Mestre, C. Freire, J. Pires, A. P. Carvalho, and M. L. Pinto, *J. Mater. Chem. A*, **2**, No. 37: 15337 (2014); <https://doi.org/10.1039/C4TA03242J>
  86. M. Sevilla, and R. Mokaya, *Energy Environ. Sci.*, **7**, No. 4: 1250 (2014);

- <https://doi.org/10.1039/C3EE43525C>
87. J. A. Mason, J. Oktawiec, M. K. Taylor, M. R. Hudson, J. Rodriguez, J. E. Bachman, M. L. Gonzalez, A. Cervellino, A. Guagliardi, C. M. Brown, P. L. Llewellyn, M. Norberto, and J. R. Long, *Nature*, **527**: 357 (2015); <https://doi.org/10.1038/nature15732>
  88. W. Tong, Y. Lv, and F. Svec, *Appl. Energy*, **183**: 1520 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.066>
  89. N. Kostoglou, C. Koczwara, C. Prehal, V. Terziyska, B. Babic, B. Matovic, G. Constantinides, C. Tampaxis, G. Charalambopoulou, T. Steriotis, S. Hinder, M. Baker, K. Polychronopoulou, C. Doumanidis, O. Paris, C. Mitterer, and C. Rebholz, *Nano Energy*, **40**: 49 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.07.056>
  90. D. Lozano-Castelly, J. Alcaciz-Monge, M. A. de la Casa-Lillo, D. Cazorla-Amorys, and A. Linares-Solano, *Fuel*, **81**: 1777 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00124-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00124-2)
  91. *US Department of Energy. Hydrogen Storage*, <http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage> (accessed May 2021).
  92. R. E. Morris and P. S. Wheatley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, No. 27: 4966 (2008); <https://doi.org/10.1002/anie.200703934>
  93. N. F. Attia, M. Jung, J. Park, H. Jang, K. Lee, and H. Oh, *Chem. Eng. J.*, **379**: 122367 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122367>
  94. D. P. Broom, C. J. Webb, G.S. Fanourgakis, G. E. Froudakis, P. N. Trikalitis, and M. Hirscher, *Int. J. Hydrog. Energy*, **44**, No. 15: 7768 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.224>
  95. V. G. Veselago, *Sov. Phys. Usp.*, **10**, No. 4: 509 (1968); <https://doi.org/10.1070/PU1968v010n04ABEH003699>
  96. R. A. Shelby, D. R. Smith, and S. Schultz, *Science*, **292**, No. 5514: 77 (2001); <https://doi.org/10.1126/science.1058847>
  97. W. J. Krzysztofik and T. N. Cao (Intech Open: 2018); <https://doi.org/10.5772/intechopen.80636>
  98. <https://www.intechopen.com/books/metamaterials-and-metasurfaces/metamaterials-in-application-to-improve-antenna-parameters/>; doi:10.5772/intechopen.80636
  99. Y. Dong, W. Li, X. Yang, C. Yao, and H. Tang, *IEEE PELS. Workshop on Emerging Technologies: Wireless Power Transfer* (2017); <https://doi.org/10.1109/WoW.2017.7959382>
  100. P. D. Tung, P. H. Lam, and N. T. Q. Hoa, *Vietnam J. Sci. Technol.*, **54**, No. 6: 689 (2016); <https://doi.org/10.15625/0866-708X/54/6/8375>
  101. P. K. Singh, J. Hopwood, and S. Sonkusale, *Sci. Rep.*, **4**: 5964 (2014); <https://doi.org/10.1038/srep05964>
  102. R. Dewan and M. K. A. Rahim, *IEEE Conference on Antenna Measurements & Applications (CAMA)*, p. 1 (2015); <https://doi.org/10.1109/CAMA.2015.7428141>
  103. M. Karkkainen and P. Ikonen, *Microw. Opt. Technol. Lett.*, **46**, No. 6: 554 (2005); <https://doi.org/10.1002/mop.21048>
  104. X.-J. Gao, T. Cai, and L. Zhu, *AEU — Int. J. Electron. Commun.*, **70**, No. 7: 880 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.aeue.2016.03.019>
  105. T. N. Cao and W. J. Krzysztofik, *IEEE Conference Proceedings: 21<sup>st</sup> International Conference on Microwave, Radar and Wireless Communications*, p.

- 1 (2016); <https://doi.org/10.1109/MIKON.2016.7491946>
106. F. Raval, Y. P. Kosta, and H. Joshi, *AEU — Int. J. Electron. Commun.*, **69**, No. 8: 1126 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.aeue.2015.04.013>
107. R. Rajkumar and K. U. Kiran, *AEU — Int. J. Electron. Commun.*, **70**, No. 5: 599 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.aeue.2016.01.025>
108. S. Dakhli, H. Rmili, J.-M. Floc'h, M. Sheikh, A. Dobaie, K. Mahdjoubi, F. Choubani, and R. W. Ziolkowski, *Microw. Opt. Technol. Lett.*, **58**, No. 6: 1281 (2016); <https://doi.org/10.1002/mop.29792>
109. R. L. Hotz, *The Wall Street Journal*, (2009); <https://www.wsj.com/articles/SB123689025626111191>
110. P. Alitalo and S. Tretyakov, *Mater. Today*, **12**, No. 3: 22 (2009); [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(09\)70072-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(09)70072-0)
111. M. G. Silveirinha, A. Alù, and N. Engheta, *Phys. Rev. E*, **75**, No. 3: 036603 (2007); <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.75.036603>
112. U. Leonhardt, *Science*, **312**, No. 5781: 1777 (2006); <https://doi.org/10.1126/science.1126493>
113. J. B. Pendry, D. Schurig, and R. Smith, *Science*, **312**, No. 5781: 1780 (2006); <https://doi.org/10.1126/science.1125907>
114. B. Zhang, B.-I. Wu, H. Chen, and J. A. Kong, *Phys. Rev. Lett.*, **101**: 063902 (2008); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.063902>
115. M. Yan, Z. Ruan, and M. Qiu, *Phys. Rev. Lett.*, **99**: 233901 (2007); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.233901>
116. Y. I. Abdulkarim, L. Deng, H. Luo, S. Huang, M. Karaaslan, O. Altıntas, M. Bakir, F. F. Muhammadsharif, H. N. Awl, C. Sabah, and K. S. L. Albadri, *J. Mater. Res. Technol.*, **9**, No. 5: 10291 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.034>
117. S. Agarwal and Y. K. Prajapati, *Optik*, **205**: 164276 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164276>
118. M. Aslinezhad, *Optics Commun.*, **463**: 125411 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2020.125411>
119. M. S. Gulsu, F. Bagci, S. Can, A. E. Yilmaz, and B. Akaoglu, *Sens. Actuator. A Phys.*, **312**: 112139 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112139>
120. Y. Liu, Y. Chen, J. Li, T.-C. Hung, and J. Li, *Sol. Energy*, **86**, No. 5: 1586 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.02.021>
121. A. Dhar, M. Choudhuri, A. Bardhan Roy, P. Banerjee, and A. Kundu, *Mater. Today: Proc.*, **5**, No. 11: 23203 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.11.051>

PACS numbers: 32.30.Rj, 68.55.jd, 73.20.At, 73.61.Le, 78.70.En, 81.15.Cd, 82.80.Pv

## XPS Investigation of Indium-Saving Indium–Tin Oxide (ITO) Thin Films

S. Petrovska<sup>1</sup>, B. Ilkiv<sup>1</sup>, O. Khyzhun<sup>1</sup>, M. Ohtsuka<sup>2</sup>, R. Sergiienko<sup>3</sup>,  
L. Voisin<sup>4</sup>, and T. Nakamura<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine,  
3, Krzhizhanovsky Str.,  
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM),  
Tohoku University,  
980-8577 Sendai, Japan*

<sup>3</sup>*Physico-Technological Institute of Metals and Alloys, N.A.S. of Ukraine,  
34/1, Academician Vernadsky Blvd.,  
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

<sup>4</sup>*Advanced Mining Technology Center (AMTC) and DIMin,  
Mining Engineering Department,  
University of Chile, Chile*

Indium–tin oxide (ITO) thin films with reduced to 50 mass.% indium oxide content are grown by direct current (DC) sputtering of ITO target in mixed argon–oxygen atmosphere onto glass substrates preheated at 523 K. The films showing the best electrical properties are subsequently heat-treated in air at temperatures of 523 and 623 K for 60 min. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and x-ray emission spectroscopy (XES) are used for samples' characterization. Effects of oxygen-flow rate, Sn content, and heat-treatment temperature on electronic properties are studied and discussed. XPS measurements show that indium is in In<sup>3+</sup> charge state, and tin is only in Sn<sup>4+</sup> state in indium-saving ITO thin films sputtered at different conditions and heat-treated at different temperatures. As-deposited indium-saving ITO thin film sputtered at 0.5 cm<sup>3</sup><sub>STP</sub>/min oxygen-flow rate, which demonstrates the highest conductivity among the as-deposited thin films, shows the highest relative intensity of O<sub>II</sub> peak. The electron density of states increases when going from indium-saving thin film to typical ITO one.

Тонкі плівки оксиду Індію–Стануму (ІТО) з пониженим до 50% мас. вмістом оксиду Індію вирощували шляхом розпорошення мішені ІТО постійним струмом (DC) у змішаній атмосфері аргону та кисню на скляні підкладки, попередньо нагріті до 523 К. Плівки, що демон-

стрували найкращі електричні характеристики згодом термічно обробляли на повітрі за температур у 523 та 623 К протягом 60 хв. Для характеристики зразків використовували рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (РФС) і рентгенівську емісійну спектроскопію (РЕС). Вивчено й обговорено вплив витрати кисню, вмісту Sn та температури термооброблення на електронні властивості. Мірювання за допомогою РФС показали, що Індій знаходиться в зарядовому стані  $\text{In}^{3+}$ , а Станум — лише в стані  $\text{Sn}^{4+}$  в тонких плівках ІТО, розпорошених за різних умов і термічно оброблених за різних температур. Тонка плівка ІТО з пониженим вмістом Індію, що розпорошувалася за швидкості потоку кисню у  $0,5 \text{ см}^3/\text{хв.}$  і продемонструвала найвищу провідність серед свіжонанесених тонких плівок, показала найвищу відносну інтенсивність піку  $\text{O}_{2p}$ . Густина електронних станів зростала, коли переходили від плівки з пониженим вмістом Індію до типової тонкої плівки ІТО.

**Key words:** indium–tin oxide, x-ray photoelectron spectroscopy, x-ray emission spectroscopy, thin films.

**Ключові слова:** оксид Індію–Стануму, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, рентгенівська емісійна спектроскопія, тонкі плівки.

(Received 5 July, 2021)

## 1. INTRODUCTION

Indium–tin oxide (ITO) thin films are still have been extensively investigated, since they can be used as semi-conducting window electrodes for solar cells, transparent conducting electrodes for liquid crystal displays (LCD), for optical solar reflectors [1–4]. However, increasing demand for ITO thin films for industry provoked high price of indium. Therefore, indium-saving films, which consist of a smaller quantity of  $\text{In}_2\text{O}_3$  in its composition, were developed, and their properties were investigated [5–12]. It is well known that properties of materials are determined mainly by their electronic structure. Therefore, it is very important to study the electronic structure of the indium-saving ITO thin films. The electronic structure of conventional ITO thin films (90 mass.%  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) was studied in a great number of works [13–17], whereas it is known just several papers devoted to investigation of the electronic structure of indium-saving ITO thin films [18–20]. O’Neil *et al.* [18] found that the valence-band spectrum of  $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$  can be resolved into three features, which are assigned to  $\text{O}2p$  states hybridized with In/Sn  $d$ ,  $p$  and  $s$  states in order of increasing binding energy. According to calculations by projector-augmented-wave method [19], the valence bands just below the Fermi level are due  $\text{O}2p$  states with some  $\text{In}5d$  admixture.

A novelty of our work is to investigate the effect of heat-

treatment temperature together with effects of Sn content and oxygen flow rate in a wide range of values on the electronic structure of indium-saving ITO thin films.

In this investigation, ITO50 thin films with reduced to 50 mass.% amount of indium oxide sputtered onto glass substrates preheated at 523 K (PHS) were studied by x-ray photoelectron and x-ray emission spectra.

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

### 2.1. Sample Preparation

ITO50 (PHS) thin films were deposited onto glass substrates (Corning EAGLE 2000, surface of 50 mm×50 mm, thickness of 0.7 mm) preheated at 523 K by DC sputtering method using a ceramic ITO50 target (Mitsui Mining & Smelting, 50 mass.%  $\text{In}_2\text{O}_3$ –50 mass.%  $\text{SnO}_2$ ). A schematic diagram of the sputtering apparatus (ULVAC, CS-200) used in the present study is shown in previously published article [5].

DC power source was used to sputter the ITO50 target. Process chamber was vacuumed at  $10^{-5}$  Pa for its base pressure. Total experimental pressures were between 0.67 and 0.69 Pa. DC plasma power was kept at 100 W. Rotation speed for the substrate holder was set to 40 rpm. The argon flow rate  $Q(\text{Ar})$  was of 50 sccm, while oxygen flow rate  $Q(\text{O}_2)$  was changed in a wide range 0.2–0.8 sccm.

The deposited thin films were heat-treated in air at 523 and 623 K for 60 min and cooled to room temperature.

### 2.2. Characterization

XPS valence-band and core-level spectra were measured using the UHV-Analysis-System (SPECS, Germany) equipped with a PHOIBOS 150 hemispherical energy analyzer. A base pressure was less than  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar. The XPS spectra were excited by  $\text{MgK}_\alpha$  source of x-ray radiation ( $E = 1253.6$  eV) and were recorded at constant pass energy of 25 eV. The charging effects were taken into account in reference to the C1s line (284.6 eV) of adventitious carbon as it is recommended for such kind of materials [21].

The  $\text{OK}_\alpha$ -emission bands associated with  $\text{O}2p$ – $\text{O}1s$  transitions and representing the energy distributions of the occupied valence oxygen  $p$ -states in the samples were measured by ultra-soft x-ray emission spectroscopy (USXES) using an RSM-500 x-ray monochromator-spectrometer ('Burevestnik', St. Petersburg, Russian Federation). The samples were investigated at an accelerating voltage

$U_a = 5$  kV and an anode current  $I_a = 2.5$  mA. Measurements were carried out using a scanning detector based on the secondary electron multiplier KBL1505 (Dr. Sjuts Optotechnik GmbH, Germany). The energy resolution of the RSM-500 was approximately of 0.2 eV. The energy position of the  $OK_\alpha$ -emission bands was determined relative to the  $CrL_\lambda$  line.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Oxygen Flow Rate Effect

##### 3.1.1. Analysis of Wide Scan Photoemission Spectra

Wide scan XPS spectra of ITO50 thin films deposited at different oxygen flow rates are presented in Fig. 1, *a*.

All spectra show four major peaks, which correspond to oxygen, tin, indium and carbon presence. C1s peak in spectra appeared because of contaminations due to exposure to air.

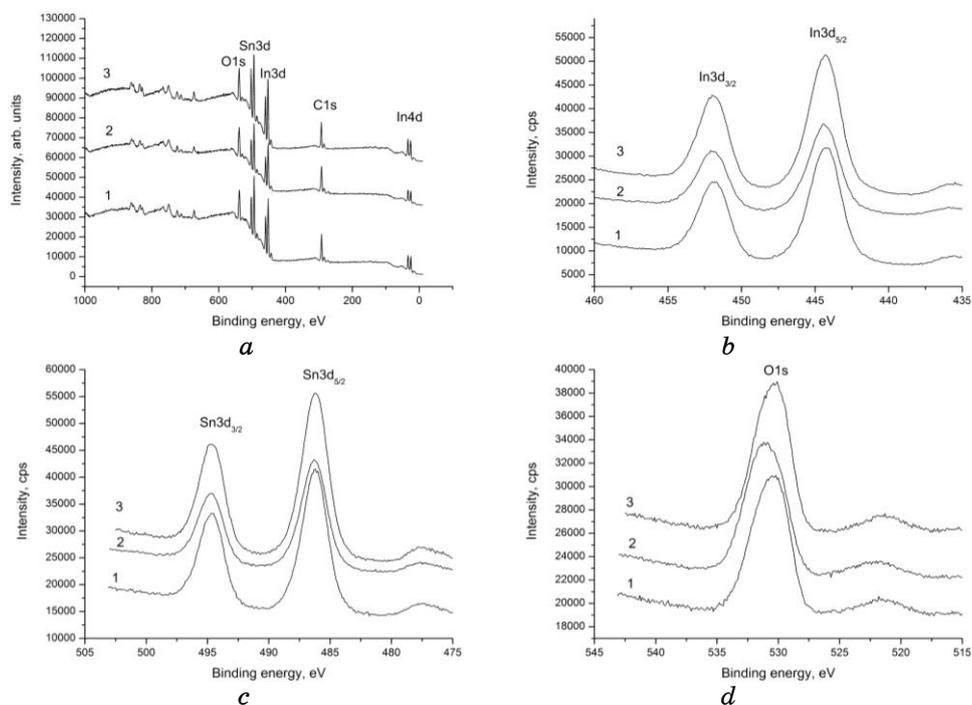


Fig. 1. (a) Wide scan XPS spectra, (b) In3d, (c) Sn3d, (d) O1s XPS spectra of ITO50 thin film sputtered at different oxygen flow rates: 1—0.3 sccm, 2—0.5 sccm, 3—0.8 sccm.

Wide scan XPS spectra of films sputtered at different flow rates are almost similar. The only difference is slight changes in peaks intensities.

### 3.1.2. Analysis of Core Level Photoemission Spectra

X-ray photoemission spectroscopy (XPS) measurements were carried out in order to find chemical-bonding states of ITO films. The In3d, Sn3d and O1s XPS spectra of the as-deposited ITO50 thin films sputtered at different oxygen flow rates are shown in Fig. 1, *b-d*. The shift due to the charging effect was excluded since the C1s peak was used as a reference.

According to Fig. 1, *b* and Table 1, the binding energies of In3d<sub>3/2</sub> and In3d<sub>5/2</sub> core electrons are of 452.0 ± 0.1 and 444.3 ± 0.1 eV in films sputtered at 0.5–0.8 sccm oxygen flow rate, whereas ITO50 thin film deposited at 0.3 sccm showed slightly lower binding energies. The In3d<sub>5/2</sub> peak at 444.3 eV corresponds to the In<sup>3+</sup> charge state. The difference of binding energy of In3d<sub>3/2</sub> and In3d<sub>5/2</sub> peaks is of 7.6 ± 0.1 eV, and such a value for Sn3d<sub>3/2</sub> and Sn3d<sub>5/2</sub> peaks is of 8.4 ± 0.1 eV, as it was observed for ITO90 thin films by Liu Jing and Zuo Yan [22]. So, chemical states of indium atoms of ITO50 thin films sputtered at different oxygen flow rates are the same. The same tendency was observed for tin atoms.

The binding energies of Sn3d<sub>3/2</sub> and Sn3d<sub>5/2</sub> peaks are similar for all deposition conditions, and they are equal to 494.6 and 486.2 eV, respectively. The peak at 486.2 eV is assigned to the binding energy of XPS core-level Sn3d<sub>5/2</sub> electrons that corresponds to the Sn<sup>4+</sup> charge state.

So, indium is in one charge state, namely, In<sup>3+</sup>, and tin exists

**TABLE 1.** The binding energies of In3d, Sn3d and O1s peaks of ITO50 thin films sputtered at different oxygen flow rates.

Oxygen flow rate, sccm	In3d <sub>3/2</sub> peak position, eV	In3d <sub>5/2</sub> peak position, eV	The difference of BE of In3d <sub>3/2</sub> and In3d <sub>5/2</sub> , eV	Sn3d <sub>3/2</sub> peak position, eV	Sn3d <sub>5/2</sub> peak position, eV	The difference of BE of Sn3d <sub>3/2</sub> and Sn3d <sub>5/2</sub> , eV	O1s peak position, eV
0.3	451.8	444.2	7.6 ± 0.1	494.6	486.2	8.4 ± 0.1	530.4
0.5	452.0	444.4	7.6 ± 0.1	494.6	486.2	8.4 ± 0.1	531.1
0.8	452.0	444.4	7.6 ± 0.1	494.6	486.2	8.4 ± 0.1	530.3

only in Sn<sup>4+</sup> charge state in ITO50 thin films sputtered at different oxygen flow rates.

Figure 1, *d* shows the XPS O1s spectra of the as-deposited ITO50 thin films sputtered at different oxygen flow rates. The binding energies of O1s peak are listed in Table 1. O1s peak shifts by 0.7 eV towards the higher energies with increasing oxygen flow rate from 0.3 to 0.5 sccm. Full widths at half-maximum of the XPS O1s spectra are similar for thin films sputtered at 0.3 and 0.5 sccm oxygen flow rates, whereas thin film deposited at oxygen flow rate of 0.8 sccm demonstrates decrease of full widths at half-maximum by 0.3 eV (Table 2).

The component ratios of Sn/In and O/(In + Sn) were calculated

**TABLE 2.** Full width at half-maximum of In3*d*, Sn3*d* and O1s peaks for ITO50 thin films sputtered at different oxygen flow rates.

Oxygen flow rate, sccm	Full width half-maximum, eV
<i>In3d</i> <sub>5/2</sub>	
0.3	2.6
0.5	2.4
0.8	2.6
<i>Sn3d</i> <sub>5/2</sub>	
0.3	2.5
0.5	2.4
0.8	2.6
O1s	
0.3	3.7
0.5	3.7
0.8	3.4

**TABLE 3.** Influence of different oxygen flow rates on the atomic concentration in the as-deposited ITO50 thin films.

Oxygen flow rate, sccm	In atomic concentration, %	Sn atomic concentration, %	O atomic concentration, %	O/(In + Sn)	Sn/In	Volume resistivity, μΩ·cm
0.3	20	20	60	1.5	1	1010
0.5	16	17	67	2.03	1.06	694
0.8	23	22	55	1.2	0.96	1420

from the XPS spectra (Table 3).

The present results demonstrate that the film sputtered at oxygen flow rate of 0.5 sccm showed the highest Sn/In value of 1.06. The Sn concentration relative to the In concentration in thin film deposited at oxygen flow rate of 0.5 sccm is higher than in other films, thus, increasing the carrier concentration on the surface of the film [23].

Also, O/(In + Sn) ratio of thin film deposited at oxygen flow rate of 0.5 sccm showed the highest value of 2.03.

The O1s spectra can be resolved into three peaks according to Gaussian function, as shown in Fig. 2.

The O1s peak consists of three components. The first one O<sub>I</sub> at binding energy of  $529.2 \pm 0.4$  eV can be assigned to In ions fully bonded with neighbouring O<sup>2-</sup> ions; the second one O<sub>II</sub> at  $530.3 \pm 0.5$  eV is attributed to O-In bonding state in oxygen-deficient region [24]; and the third peak O<sub>III</sub> at  $531.6 \pm 0.4$  eV is attributed with oxygen-bearing species adsorbed from laboratory air due to its long exposure to ambient conditions prior to the present XPS experi-

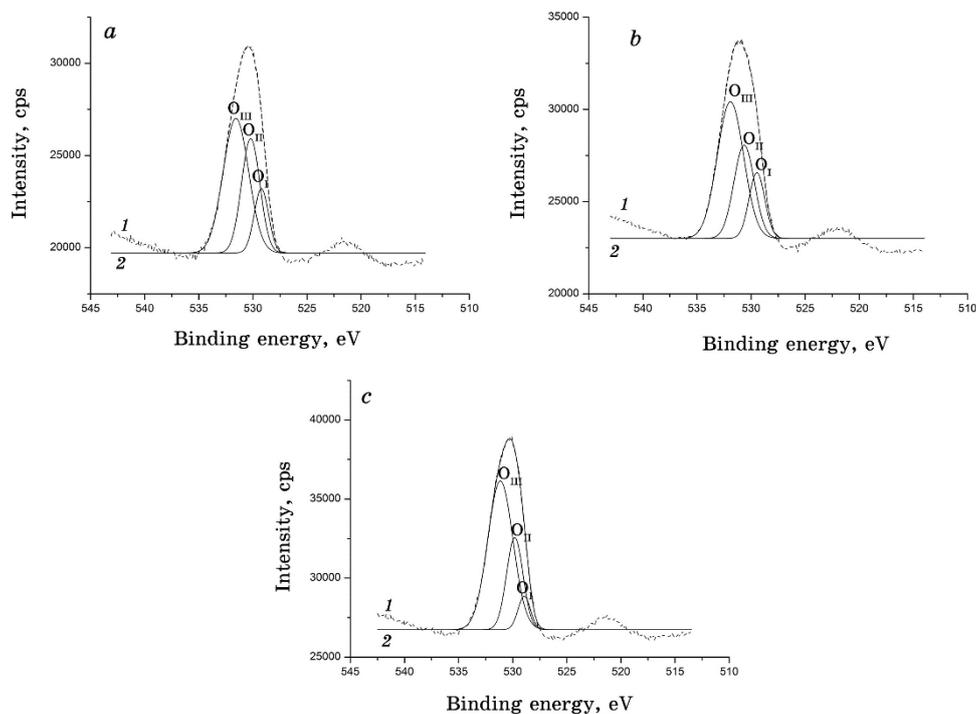


Fig. 2. Deconvolved XPS spectra in the O1s region for the ITO50 films sputtered under different oxygen flow rates: (a) 0.3 sccm; (b) 0.5 sccm; (c) 0.8 sccm. 1—experimental curve; 2—O<sub>I</sub>-O<sub>III</sub> peaks sum.

ments.  $O_{II}$  peak relative intensity increases with increased oxygen vacancies [24].

ITO50 thin film sputtered at 0.5 sccm oxygen flow rate with the highest conductivity demonstrated the highest  $O_{II}$  peak relative intensity (Table 4).

### 3.1.3. Analysis of Valence Band Photoemission Spectra

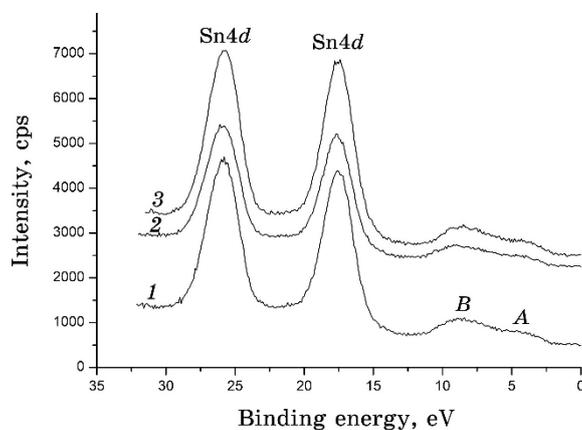
Low binding energy region in XPS of ITO50 thin films sputtered at different oxygen flow rates containing valence band is presented in Fig. 3.

However, it is difficult to interpret the valence-band spectra, since  $In4d$  spectra excited by  $MgK_{\alpha,3,4}$  satellites superimpose XPS spectrum of valence electrons in the vicinity of peculiarity *B*.

One can see that the density of states (DOS) of ITO50 thin film decreased, when oxygen flow rate increased from 0.3 sccm to 0.5 sccm. With increasing oxygen flow rate from 0.5 sccm to 0.8 sccm, DOS increased.

**TABLE 4.** Ratios of the amount of oxygen atoms causing  $O_I$ ,  $O_{II}$ ,  $O_{III}$  to that of indium atoms in the ITO50 films.

Oxygen flow rate, sccm	$O_I/In$	$O_{II}/In$	$O_{III}/In$	$O_{total}/In$
0.3	0.14	0.25	0.30	0.46
0.5	0.19	0.27	0.40	0.57
0.8	0.07	0.20	0.32	0.41

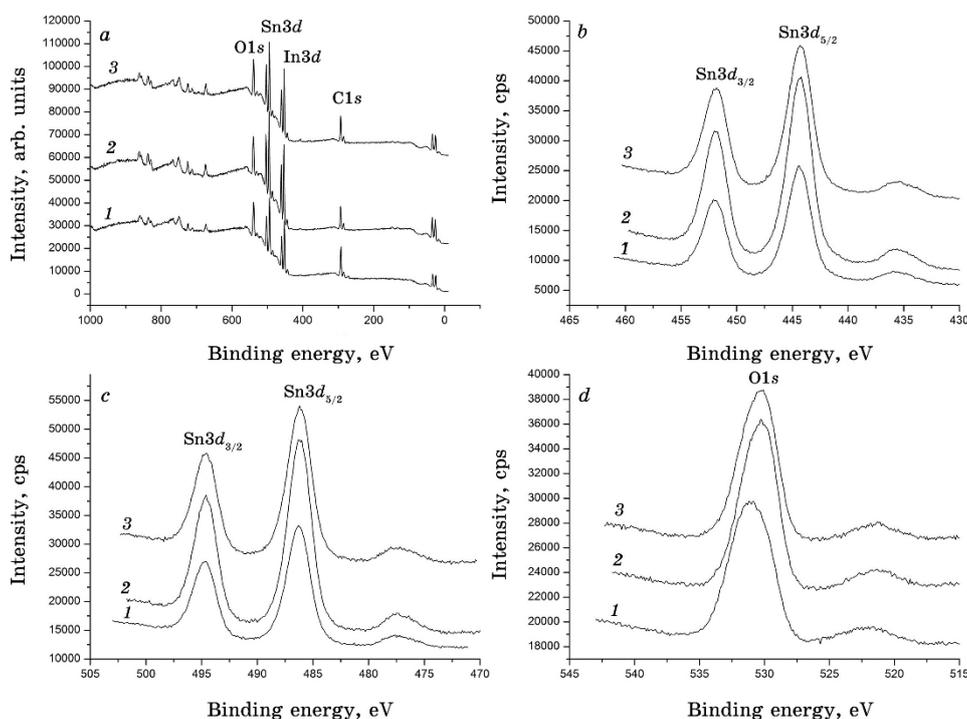


**Fig. 3.** Low binding energy region in XPS of ITO50 thin films sputtered at different oxygen flow rates containing valence band,  $In4d$  and  $Sn4d$  core level structure: 1—0.3 sccm; 2—0.5 sccm; 3—0.8 sccm.

### 3.2. Heat-Treatment Temperature Effect

Wide scan spectra showing C1s, In3d, Sn3d, O1s maxima (Fig. 4, *a*) appear in all films independently on heat-treatment (HT) temperature. However, HT 523 K ITO50 thin film sputtered at 0.5 sccm oxygen flow rate demonstrates the highest peaks' intensity. Core level In3d (*a*), Sn3d (*b*), and O1s (*c*) XPS spectra of the as-deposited and heat-treated at 523 K and 623 K ITO50 thin films sputtered at 0.5 sccm oxygen flow rate are shown in Fig. 4, *b–d*. According to Fig. 4, *b*, the binding energies of In3d<sub>3/2</sub> and In3d<sub>5/2</sub> peaks are of  $452.0 \pm 0.1$  and  $444.3 \pm 0.1$  eV in as-deposited and heat-treated films. The In3d<sub>5/2</sub> peak at  $444.3 \pm 0.1$  eV corresponds to the In<sup>3+</sup> charge state. The binding energies of Sn3d<sub>3/2</sub> and Sn3d<sub>5/2</sub> peaks (Fig. 4, *c*) are of  $494.6 \pm 0.1$  and  $486.2 \pm 0.1$  eV, respectively. The peak at  $486.2 \pm 0.1$  eV is assigned to the binding energy of Sn3d<sub>5/2</sub> peak that corresponds to the Sn<sup>4+</sup> charge state. Figure 4, *d* shows the XPS O1s spectra of the as-deposited and heat-treated ITO50 thin films.

The binding energies of O1s peak are listed in Table 5. O1s peak



**Fig. 4.** (*a*) Wide scan XPS spectra, (*b*) In3d, (*c*) Sn3d, (*d*) O1s XPS spectra of the (1) as-deposited and (2) heat-treated at 523 K and (3) at 623 K ITO50 thin film sputtered at 0.5 sccm oxygen flow rate.

**TABLE 5.** The binding energies of In3*d*, Sn3*d* and O1*s* peaks of ITO50 thin films sputtered at different heat-treatment temperatures at 0.5 sccm oxygen flow rate.

Sample	In3 <i>d</i> <sub>3/2</sub> , eV	In3 <i>d</i> <sub>5/2</sub> , eV	The difference of BE of In3 <i>d</i> <sub>3/2</sub> and In3 <i>d</i> <sub>5/2</sub> , eV	Sn3 <i>d</i> <sub>3/2</sub> , eV	Sn3 <i>d</i> <sub>5/2</sub> , eV	The difference of BE of Sn3 <i>d</i> <sub>3/2</sub> and Sn3 <i>d</i> <sub>5/2</sub> , eV	O1 <i>s</i> , eV
as-deposited	452	444.4	7.6 ± 0.1	494.8	486.4	8.4 ± 0.1	531.1
HT 523 K	451.9	444.3	7.6 ± 0.1	494.7	486.3	8.4 ± 0.1	530.3
HT 623 K	451.9	444.3	7.6 ± 0.1	494.7	486.3	8.4 ± 0.1	530.3

**TABLE 6.** Influence of different heat-treatment temperatures on the atomic concentration in the ITO50 thin films sputtered at 0.5 sccm oxygen flow rate.

Sample	In atomic concentration, %	Sn atomic concentration, %	O atomic concentration, %	O/(In + Sn)	Sn/In	Volume resistivity, μΩ·cm
as-deposited	16	17	67	2.03	1.06	694
HT 523 K	18.5	22	59.5	1.46	1.19	683
HT 623 K	21	19	60	1.5	0.9	1220

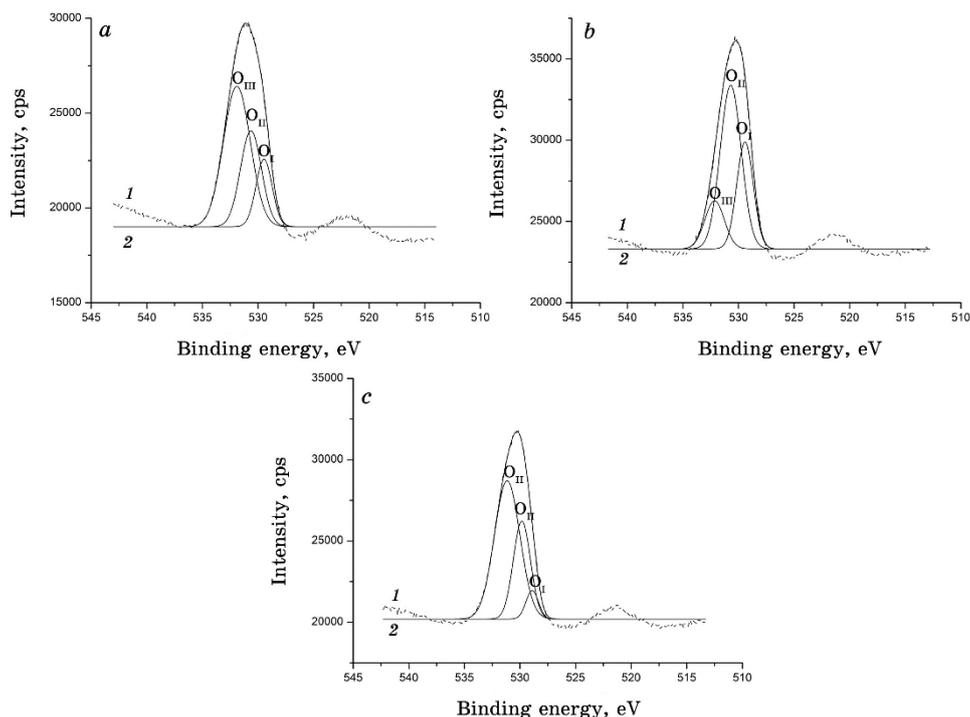
shifts by 0.8 eV towards the higher energies, when going from as-deposited to heat-treated thin film.

The Sn concentration relative to In concentration (Table 6) in HT 523 K thin film deposited at oxygen flow rate of 0.5 sccm is higher than in other films, thus, increasing the carrier concentration on the surface of the film.

The O1*s* spectra were resolved into three peaks according to Gaussian function, as shown in Fig. 5.

O<sub>II</sub>/In ratio increased, when going from as-deposited thin film to HT 523 K one, and then decreased (Table 7), whereas volume resistivity decreased, when going from as-deposited thin film to HT 523 K one, and increased for HT 623 K thin film.

Thin film heat-treated at HT 523 K showed the highest O<sub>II</sub>/In ratio and, therefore, increased amount of oxygen vacancies; so, it has



**Fig. 5.** Deconvoluted XPS spectra in the O1s region for the as-deposited (a) and heat-treated at 523 K (b) and at 623 K (c) ITO50 films sputtered under 0.5 sccm oxygen flow rate. 1—experimental curve, 2— $O_I$ - $O_{III}$  peaks sum.

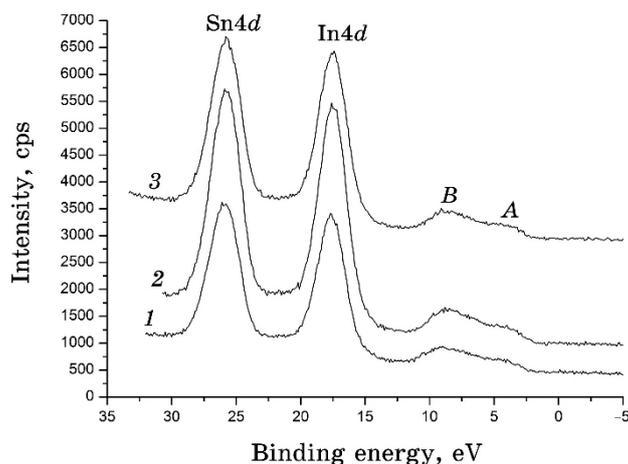
**TABLE 7.** Ratios of the amount of oxygen atoms causing  $O_I$ ,  $O_{II}$ ,  $O_{III}$  to that of indium atoms in the ITO50 films.

Sample	$O_I/\text{In}$	$O_{II}/\text{In}$	$O_{III}/\text{In}$	$O_{\text{total}}/\text{In}$	Volume resistivity, $\mu\Omega\cdot\text{cm}$
as-deposited	0.19	0.27	0.40	0.57	694
HT 523 K	0.21	0.33	0.09	0.41	683
HT 623 K	0.07	0.25	0.36	0.49	1220

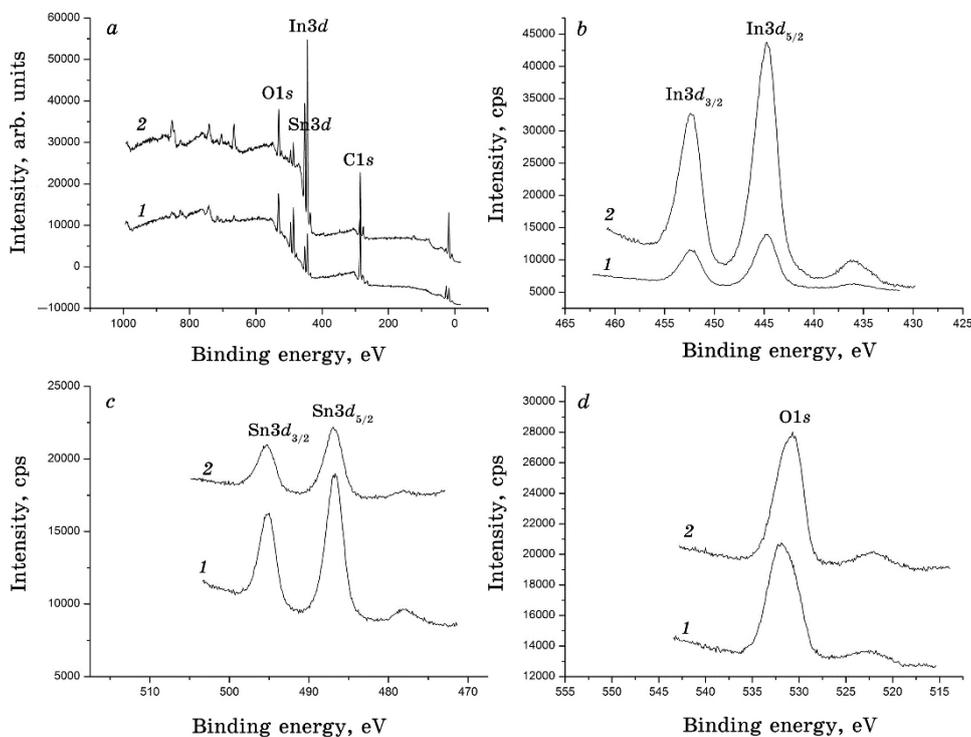
the lowest volume resistivity.

Intensities of Sn4d and In4d peaks increased by 1.4 times, when going from as-deposited to HT 523 K thin film, and then decreased in HT 623 K thin films (Fig. 6).

The density of states (DOS) of ITO50 thin film increased, when going from as-deposited to HT 523 K thin film, and then decreased. The highest DOS was shown by ITO50 thin film with the highest conductivity.



**Fig. 6.** Low binding energy region in XPS of the (1) as-deposited and (2) heat-treated at 523 K and (3) at 623 K ITO50 thin films sputtered at 0.5 sccm oxygen flow rate.



**Fig. 7.** Wide scan XPS spectra, (b) In3d, (c) Sn3d, (d) O1s XPS spectra of the as-deposited ITO50 (1) and ITO90 (2) thin films sputtered at 0.2 sccm oxygen flow rate.

### 3.3. TiN Content Effect

Wide scan spectra showing C1s, In3d, Sn3d, O1s maxima (Fig. 7, *a*) appear in both ITO90 and ITO50 thin films.

Core level In3d (*a*), Sn3d (*b*) and O1s (*c*) XPS spectra of the as-deposited ITO90 and ITO50 thin films sputtered at 0.2 sccm oxygen flow rate are shown in Fig. 7, *b-d*.

As can be seen from Fig. 7, *b*, the binding energies of In3d<sub>3/2</sub> and In3d<sub>5/2</sub> peaks are of  $452.4 \pm 0.1$  and  $444.7 \pm 0.1$  eV in as-deposited ITO90 and ITO50 films. The In3d<sub>5/2</sub> peak at  $444.7 \pm 0.1$  eV corresponds to the In<sup>3+</sup> charge state. The binding energies of Sn3d<sub>3/2</sub> and Sn3d<sub>5/2</sub> peaks (Fig. 7, *c*) are of  $495.2 \pm 0.1$  and  $486.8 \pm 0.1$  eV, respectively. The peak at  $486.8 \pm 0.1$  eV is assigned to the binding energy of Sn3d<sub>5/2</sub> peak that corresponds to the Sn<sup>4+</sup> charge state. Figure 7, *d* shows the XPS O1s spectra of the ITO90 and ITO50 thin films. The binding energies of O1s peak are of  $531.8 \pm 0.1$  and  $530.7 \pm 0.1$  eV for ITO50 and ITO90, respectively. O1s peak shifts by 1.1 eV towards the higher energies, when going from ITO90 to ITO50. The shift in oxygen O1s peak may be due to the increase in oxygen to metal ratio with an increase in the doping concentration [25].

Figure 8 shows valence-band XPS spectra of the as-deposited ITO50 and ITO90 thin films sputtered at 0.2 sccm oxygen flow rate.

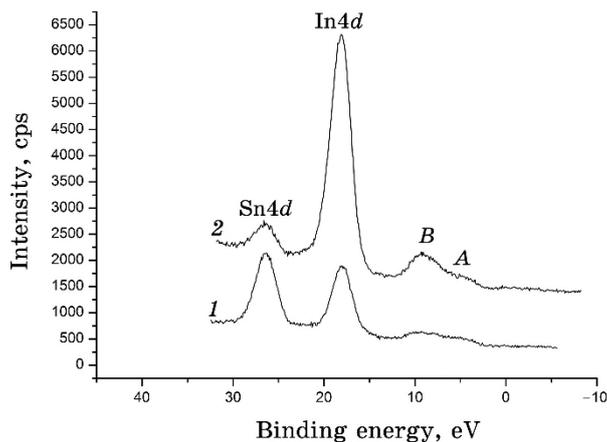
The density of states (DOS) of ITO thin film increased, when going from ITO50 to ITO90 thin film. The highest DOS was shown by ITO90 thin film with the highest conductivity.

The OK<sub>α</sub>-emission spectra of ITO50 and ITO90 were also recorded and compared on a common energy scale with the XPS valence-band spectra of these films (Fig. 9), following the technique described in detail in [26].

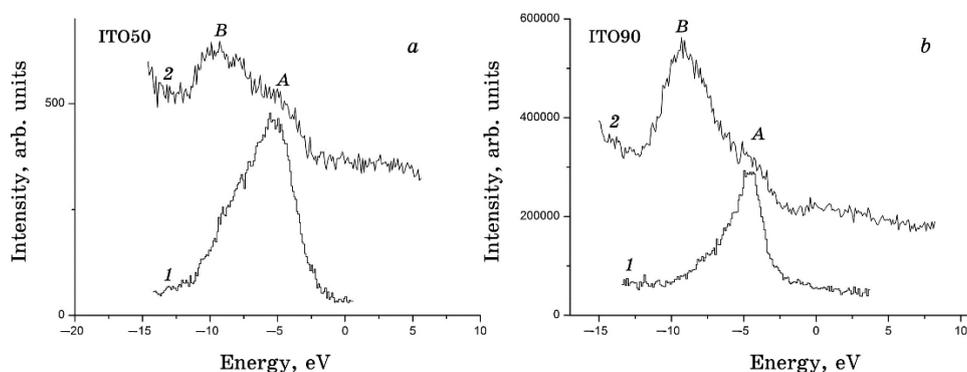
Peculiarity *A* of the XPS valence-band spectra of ITO50 and ITO90 coincides with the maximum of the OK<sub>α</sub>-emission spectra of ITO50 and ITO90. Therefore, the sub-band *A* at the top of the valence band of ITO thin films is formed mainly by contributions of O2p states.

## 4. SUMMARY

Indium-saving ITO thin films have been deposited onto glass substrates preheated at 523 K by DC sputtering at different oxygen flow rates and subsequently heat-treated. In order to reduce indium usage in ITO films, an amount of indium oxide in the target was decreased from 90 to 50 mass.%. X-ray photoelectron spectroscopy and x-ray emission spectroscopy were used to reveal effects of oxygen flow rate, Sn content and heat-treatment temperature on elec-



**Fig. 8.** Low binding energy region in XPS of the as-deposited ITO50 (1) and ITO90 (2) thin films sputtered at 0.2 sccm oxygen flow rate.



**Fig. 9.** Valence-band spectra of as-deposited ITO50 (a) and ITO90 (b) thin films sputtered at 0.2 sccm oxygen flow rate. 1—USXES; 2—XPS.

tronic properties.

XPS measurements showed that indium is in one charge state, namely,  $\text{In}^{3+}$ , and tin exists only in  $\text{Sn}^{4+}$  charge state in ITO50 thin films sputtered at different oxygen flow rates. Heat treatment does not effect on the charge state of In and Sn. Indium and tin do not change charge state, when going from indium-saving ITO thin films to typical ones. The Sn concentration relative to In concentration in as-deposited thin film sputtered at oxygen flow rate of 0.5 sccm is higher than in other films, thus, increasing the carrier concentration on the surface of the film. As-deposited ITO50 thin film sputtered at 0.5 sccm oxygen flow rate with the highest conductivity demonstrated the highest relative intensity of  $\text{O}_{II}$  peak, which is at-

tributed to O-In bonding state in oxygen-deficient region.

Thin film deposited at oxygen flow rate of 0.5 sccm and heat-treated at 523 K showed the highest  $O_{II}/In$  ratio and, therefore, increased amount of oxygen vacancies. This film demonstrated the lowest volume resistivity.

The density of states increased, when going from ITO50 to ITO90 thin film.

## ACKNOWLEDGMENTS

The present research was supported by New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), Japan.

## REFERENCES

1. S.-Y. Lien, *Thin Solid Films*, **518**: S10 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.023>
2. U. Betz, M. K. Olsson, J. Marthy, M. F. Escolá, and F. Atamny, *Surf. Coat. Technol.*, **200**: 5751 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.144>
3. K. P. Sibin, N. Swain, P. Chowdhury, A. Dey, N. Sridhara, H. D. Shashikala, A.K. Sharma, and H. C. Barshilia, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **145**: 314 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.10.035>
4. P. Dai, J. Lu, M. Tan, Q. Wang, Y. Wu, L. Ji, L. Bian, S. Lu, and H. Yang, *Chin. Phys. B*, **26**: 037305 (2017); <https://doi.org/10.1088/1674-1056/26/3/037305>
5. L. Voisin, M. Ohtsuka, S. Petrovska, R. Sergiienko, and T. Nakamura, *Optik*, **156**: 728 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.12.021>
6. P. K. Biswas, A. De, K. Ortner, and S. Korder, *Mater. Lett.*, **58**: 1540 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.10.023>
7. M. Thirumoorthi and J. Thomas Joseph Prakash, *J. Asian Ceram. Soc.*, **4**: 124 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2015.11.001>
8. K. Utsumi, H. Iigusa, R. Tokumaru, P. K. Song, and Y. Shigesato, *Thin Solid Films*, **445**: 229 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)01167-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)01167-2)
9. T. Minami, Y. Takeda, S. Takata, and T. Kakumu, *Thin Solid Films*, **308–309**: 13 (1997); [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00530-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00530-0)
10. D. H. O'Neil, V. L. Kuznetsov, R. M. J. Jacobs, M. O. Jones, and P. P. Edwards, *Mater. Chem. Phys.*, **123**: 152 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.03.075>
11. S. Li, X. Qiao, and J. Chen, *Mater. Chem. Phys.*, **98**: 144 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.09.012>
12. M. Epifani, R. Diaz, J. Arbiol, P. Siciliano, and J. R. Morante, *Chem. Mater.*, **18**: 840 (2006); <https://doi.org/10.1021/cm0522477>
13. V. G. Kytin, V. A. Kulbachinskii, O. V. Reukova, Y. M. Galperin, T. H. Johansen, S. Diplas, and A. G. Ulyashin, *Appl. Phys. A*, **114**: 957 (2013); <https://doi.org/10.1007/s00339-013-7799-8>
14. V. Christou, M. Etchells, O. Renault, P. J. Dobson, O. V. Salata,

- G. Beamson, and R. G. Egdell, *J. Appl. Phys.*, **88**: 5180 (2000);  
<https://doi.org/10.1063/1.1312847>
15. K. Jung, S. Park, Y. Lee, Y. Youn, H. Shin, H. Kim, H. Lee, and Y. Yi, *Appl. Surf. Sci.*, **387**: 625 (2016);  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.157>
  16. H. Odaka, Y. Shigesato, T. Murakami, and S. Iwata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**: 3231 (2001); <https://doi.org/10.1143/JJAP.40.3231>
  17. A. Chen, K. Zhu, H. Zhong, Q. Shao, and G. Ge, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **120**: 157 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.08.036>
  18. D. H. O'Neil, A. Walsh, R. M. J. Jacobs, V. L. Kuznetsov, R. G. Egdell, and P. P. Edwards, *Phys. Rev. B*, **81**: 085110 (2010);  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.085110>
  19. C.-Y. Ren, S.-H. Chiou, and J. Choisnet, *J. Appl. Phys.*, **99**: 023706 (2006);  
<https://doi.org/10.1063/1.2163017>
  20. D. H. O'Neil, R. G. Egdell, and P. P. Edwards, *J. Appl. Phys.*, **107**: 093702 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3399769>
  21. W.-F. Wu and B.-S. Chiou, *Semicond. Sci. Technol.*, **11**: 196 (1996);  
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/11/2/009>
  22. L. Jing and Z. Yan, *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater. Sci. Ed.*, **25**: 753 (2010); <https://doi.org/10.1007/s11595-010-0086-z>
  23. J. S. An, S. C. Kim, S. H. Hahn, S. K. Ko, *J. Korean Phys. Soc.*, **45**: 1629 (2004); <https://www.jkps.or.kr/journal/view.html?uid=6518&vmd=Full>
  24. J. C. C. Fan and J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.*, **48**: 3524 (1977);  
<https://doi.org/10.1063/1.324149>
  25. S. V. Pammi, A. Chanda, J.-K. Ahn, Jo.-H. Park, C.-R. Cho, W.-J. Lee, and S.-G. Yoon, *J. Electrochem. Soc.*, **157**: H937 (2010);  
<https://doi.org/10.1149/1.3467802>
  26. O. Y. Khyzhun, Y. V. Zaulychny, and E. A. Zhurakovsky, *J. Alloys Compd.*, **244**: 107 (1996); [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02412-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02412-7)

PACS numbers: 61.72.jn, 68.55.jd, 73.50.Gr, 73.61.-r, 78.60.Kn, 81.15.-z

## Electrical Conductivity of Pure and Cr<sup>3+</sup>-Doped $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films

O. M. Bordun<sup>1</sup>, I. Yo. Kukharskyi<sup>1</sup>, I. I. Medvid<sup>1</sup>, D. M. Maksymchuk<sup>1</sup>,  
F. O. Ivashchyshyn<sup>2</sup>, D. Calus<sup>2</sup>, and D. S. Leonov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
50, Drahomanov Str.,  
UA-79005 Lviv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Czestochowa University of Technology  
17, Al. Armii Krajowej,  
42-200 Czestochowa, Poland*

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

The electrical conductivity of pure and Cr<sup>3+</sup>-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films is studied. As found, the thin films of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> annealed in an oxygen atmosphere have a low conductivity of the order of 10<sup>-10</sup> Ohm<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>. The conductivity of such films is associated with the release of electrons from deep donor levels due to oxygen vacancies. At annealing within the reducing atmosphere, the specific conductivity of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films increases to 10<sup>-3</sup> Ohm<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> and is associated with shallow donor levels due to interstitial gallium atoms. At annealing within the reducing atmosphere, the specific conductivity of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> thin films increases to 10<sup>-8</sup> Ohm<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> and related with deep donor levels due to chromium-impurity ions in the Cr<sup>2+</sup> state. The relationship between the luminescence and the conductivity in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> thin films is analyzed. As shown, by changing the thermal-treatment conditions for the  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr thin films, it is possible to change the concentration of chromium-impurity ions in the Cr<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> states and, thus, to control the electrical conductivity and luminescence.

Досліджено електропровідність чистих та активованих йонами Cr<sup>3+</sup> тонких плівок  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Встановлено, що відпалені у кисневій атмосфері тонкі плівки  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> мають низьку питому електропровідність порядку 10<sup>-10</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Провідність таких плівок пов'язується зі звільненням електронів із глибоких донорних рівнів, зумовлених Оксигеновими вакансіями. За відпалу у відновній атмосфері питома

провідність тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  зростає до  $10^{-3}$  Ом $^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  та пов'язується з мілкими донорними рівнями, зумовленими міжвузловими атомами Галію. За відпалу у відновній атмосфері питома провідність тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  зростає до  $10^{-8}$  Ом $^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  і пов'язується з глибокими донорними рівнями, зумовленими домішковими йонами Хрому у стані  $\text{Cr}^{2+}$ . Проведено аналізу взаємозв'язку між люмінесценцією та провідністю в тонких плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ . Показано, що, змінюючи умови термооброблення тонких плівок  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ , можна змінювати концентрацію домішкових йонів Хрому у станах  $\text{Cr}^{2+}$  й  $\text{Cr}^{3+}$  і тим самим контролювати електропровідність і люмінесценцію.

**Key words:** gallium oxide, thin films, activator, conductivity.

**Ключові слова:** оксид Галію, тонкі плівки, активатор, провідність.

*(Received 12 April, 2022)*

## 1. INTRODUCTION

The great interest of researchers in the study of thin films of metal-oxide materials is due to the possibility of their use in modern instrumentation and optoelectronics. Among such materials, the  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  films occupy an important place; they have a number of interesting properties, which are determined by ways and methods of fabrication. Depending on the method of obtaining and the type of dopant, the pure and doped thin films of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  are used as phosphors with photoluminescence [1, 2], cathodoluminescence or electroluminescence [3, 4], as transparent conductive electrodes [5].

The practical use of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  thin films stimulates widely the investigation of alloying impurities for the formation of levels of capture and recombination of charge carriers in the band gap that affects significantly on the electrophysical properties of these films. Such impurities include an impurity of  $\text{Cr}^{3+}$ , the ionic radius of which is close to the ionic radius of the cation, and it causes large intensity of the intracentre emission [6, 7]. Several methods are used to change the electrical conductivity of thin films based on  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , one of which, namely, annealing in different atmospheres at high temperatures, is used in this work. In this work, thin films of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  and  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  are investigated. Thin films are obtained by radio-frequency (RF) ion-plasma sputtering. The application of this method is considered as optimal for the deposition of semiconductor and dielectric thin films [8].

## 2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Thin films of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  and  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  with a thickness of 0.2–1.0

$\mu\text{m}$  were obtained by RF ion-plasma sputtering on substrates of  $\nu$ -SiO<sub>2</sub> fused quartz. After deposition of films, they were heat-treated in oxygen atmosphere at 1000–1100°C, as well as, they were reduced in hydrogen at 600–650°C. X-ray diffraction studies showed the presence of a polycrystalline structure, which differs slightly, depending on the chemical composition and method of thermal treatment of films. We give the typical diffraction patterns and their analysis on the example of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films earlier in Ref. [9]. It is also shown that the films are formed from nanocrystallites, the size of which is determined by the conditions of fabrication. In particular, after annealing within the oxygen atmosphere, the average diameter of the crystallites is of 47 nm, and after annealing within hydrogen atmosphere, it is of 35 nm [9].

Gallium oxide of 99.99% was used as a raw material for the deposition of thin films. An alloying impurity in the form of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide with a concentration of 0.01–0.1 wt.% was added to  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the manufacture of targets for film deposition.

The conduction currents in the temperature range 300–450 K were measured on an automated installation. An electric voltage of 10–100 V was applied to two point contacts with a diameter of 1 mm, which were separated at a distance of 1 mm. When measuring the current flowing in the studied thin films, the main requirement is the use of ohmic non-rectifying contacts, which do not create additional barriers at the interface. The ohmic contact to the investigated films is created by materials, when, at the direct shift, the injection of electrons into the film is provided, having a work output of  $\cong 4.5$  eV. The polycrystalline carbon (aquadag), which we use, meets these requirements and has been reported in numerous publications about its use in the study of diamond, garnet and other high-resistance oxygen-containing samples [10–14], including  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [15–17].

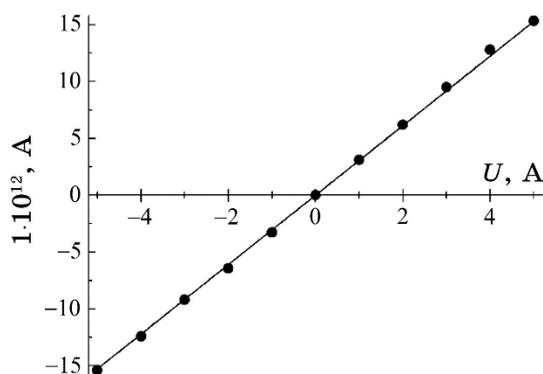


Fig. 1. Voltage–current characteristic of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films.

Our investigation on the AutoLab impedance spectrometer showed that the voltage–current characteristics of the studied films are described by a linear dependence in the range of electric fields up to  $5 \cdot 10^3$  V/m. The characteristic behaviour of the voltage–current characteristic for the  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film is shown in Fig. 1.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Our researches have shown that thermal treatment of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film within the reducing hydrogen atmosphere leads to an increase in electrical conductivity. The obtained results are in good agreement with previous our studies [9] and show that the thermal activation energy of electrical conductivity decreases to 0.1 eV (Fig. 2). Subsequent annealing of low-ohmic  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films within the oxygen atmosphere leads to a decrease of electrical conductivity that indicates the relationship of the donor levels with oxygen loss.

In general, donors' properties in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based thin films can be possessed by two types of intrinsic defects of the crystal lattice, namely, interstitial gallium ions or oxygen vacancies, which have captured 'excess electrons' [18]. The results of studies of the dependence of electrical conductivity on the partial pressure of oxygen, carried out in [19], make it possible to determine the degree of ionization of defects. From the obtained results, it follows that the electrical conductivity of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is due to the release of electrons from oxygen vacancies  $V_o^x$  and single ionized atoms of interstitial gallium  $Ga_i$ , which play the role of donor centres.

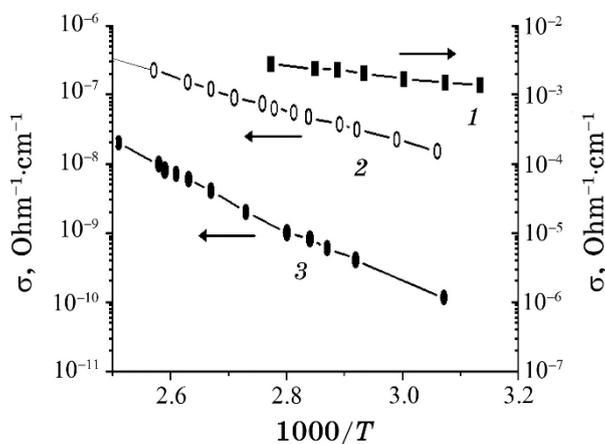


Fig. 2. The temperature dependence of specific conductivity for thin films of (1, 3)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (2)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr annealed within the hydrogen (1, 2) and oxygen (3) atmospheres.

Taking into account that, in alkali-halide crystals, the anionic vacancy creates deep levels of electron capture (up to 2 eV) and also based on the results of determining the deep levels of oxygen vacancy of  $V_o$  in oxides of ZnO and MgO [20], it should be expected that oxygen vacancies in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> create deep levels of electron capture too. Based on previous studies [9], it can be suggested that the electrical conductivity of high-resistivity  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films is due to the release of electrons from the  $V_o^x$  centres created by oxygen vacancy (activation energy of 0.84 eV) into the conduction band. In addition to deep donor levels,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> also contains shallow levels with activation energies in the region up to 0.15 eV [9]. The value of activation energy decreases with increasing degree of recovery.

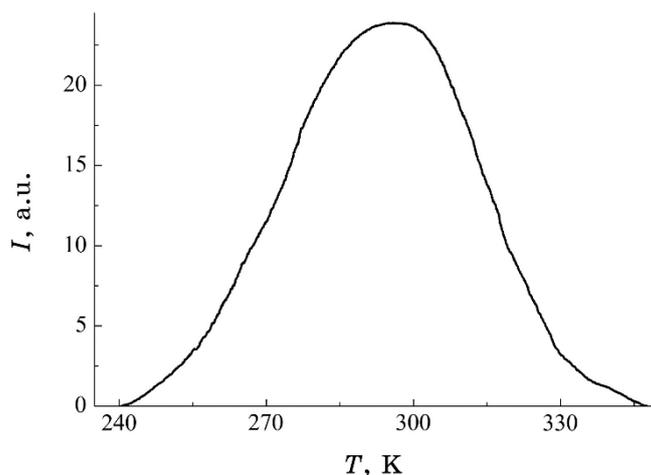
The shallow donor levels are associated with interstitial gallium atoms. According to the data of [21–23], the interstitial gallium atom must be once ionized Ga<sub>i</sub>. This shallow donor model well agrees with the hypothesis that green luminescence in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is related to intracentre transitions in mercury-like Ga<sup>+</sup> centres. As the temperature increases, the donor centre Ga<sub>i</sub> is ionized that leads to the observed temperature attenuation of the emission. At the same time, it follows from luminescent studies that the concentration of green luminescence centres depends weakly on the degree of oxygen defects [24–26].

Given the possibilities of wide application in luminescent technology of luminescent impurity-doped  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films, we investigated the effect of Cr<sup>3+</sup>-impurity centres on the electrical conductivity of these films.

According to Ref. [7], the red photoluminescence and several thermally-stimulated luminescence (TSL) bands with maxima near 265, 285, 300, 320, 354 and 385 K are observed for the  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> single crystals. Our investigation of TSL in thin films of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> showed the presence of only one band of TSL with a maximum in the region of 290 K (Fig. 3). Probably, other possible bands of TSL due to the low intensity of the emission could not be detected.

To estimate the depth of occurrence of the detected capture centre, the estimated ratio according to Urbach's formula  $E_T = 25kT_m$  was used [27], where value of  $E_T \approx 0.62$  eV was established. The obtained value correlates well with the results in Ref. [7] for single-crystal samples.

The investigation shows that, after thermal treatment within the hydrogen atmosphere, the resistivity of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> thin films decreases from 10<sup>11</sup> Ohm·cm to 10<sup>6</sup>–10<sup>8</sup> Ohm·cm with value of the thermal-activation energy of 0.6 eV (Fig. 2). After such annealing, the quenching of red luminescence is observed, and TSL is absent. The red photoluminescence of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> thin films increases after



**Fig. 3.** The TSL curves for the  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  thin films annealed within the oxygen atmosphere at registration in the red region of the spectrum ( $\lambda > 650$  nm).

thermal treatment within the oxygen atmosphere or, according to Ref. [28], after the introduction of divalent impurities (Mg or Zn), which form deeper levels of capture than  $\text{Cr}^{3+}$  ions.

Based on the obtained data, the mechanism of changes in the conductivity of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  thin films in the presence of a luminescent impurity  $\text{Cr}^{3+}$  can be explained as follows. The shallow donor levels with a depth of occurrence near 0.1 eV for the thin films of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  after thermal treatment in a reducing atmosphere are formed. However, the electrons from these levels are recaptured by deep centres; because of this, the photoluminescence intensity of  $\text{Cr}^{3+}$  ions decreases and TSL becomes absent. The conductivity is determined by the thermal transition of electrons from the  $\text{Cr}^{2+}$  level (the energy depth of 0.62 eV) to the conduction band. As a result, the electrical resistivity of  $\text{Cr}^{3+}$ -doped  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  thin films decreases less than that of undoped thin films, and the value of activation energy is higher than that of undoped thin films and is of 0.6 eV (compared to 0.15 eV in Ref. [9]). After the next thermal treatment within the oxygen atmosphere, in undoped and  $\text{Cr}^{3+}$ -doped  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  thin films, the value of resistivity increases to  $10^9\text{--}10^{10}$  Ohm-cm, and the value of activation energy increases to 0.84 eV. In addition, the increasing intensity of red photoluminescence in thin films of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  is observed.

To describe the relationship between luminescence and conductivity in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  thin films, it should be taken into account that the introduction of  $\text{Cr}^{3+}$  impurities into the  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  crystal lattice

leads to the formation in the band gap of an electron capture level (Cr<sup>2+</sup>) with an energy depth of 0.62 eV. Since the concentration of introduced impurities is of the order of 0.01–0.1 wt.%, the concentration of the created levels of electron capture is of the order of 10<sup>18</sup>–10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> that is of the same order or greater than the possible concentration of oxygen vacancies. The introduction of deep levels of electron capture into the  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal lattice leads to the fact that ‘free’ electrons are relocalized from shallow levels with an energy of the order of 0.1 eV to deeper levels with an energy of 0.62 eV (in states with minimum energy). Such localization of electrons on the deeper levels leads to an increase in the value of activation energy of electrical conductivity and, as a consequence, to an increase in the value of resistance of the thin films.

The value of the activation energy of electrical conductivity of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> thin films is quite close to the depth of occurrence of the donor level Cr<sup>2+</sup>, as obtained from TSL data. Note that the capture of ‘free’ electrons by chromium ions is equivalent to its recharging to the Cr<sup>2+</sup> state. Because of such capture, the concentration of impurity ions in the trivalent state decreases that manifests itself in a decrease in the luminescence efficiency of Cr<sup>3+</sup> ions. The subsequent reannealing of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films within the oxygen atmosphere leads to a decrease in the concentration of oxygen vacancies as well as free electrons, which are captured by the capture centres. The electrical conductivity, close to the stoichiometry of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films, is controlled by the deep centre  $V_o^x$  ( $E = 0.84$  eV). Given that, the depth of the Cr<sup>2+</sup> level ( $E = 0.62$  eV) is less than  $V_o^x$ , in the case of high-ohms films, the recharging of impurities does not occur because the electrons are trapped at deeper levels. Thus, if changing the thermal-treatment conditions of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> thin films, it is possible to change purposefully the concentration of impurity chromium ions in the divalent and trivalent states. The luminescence efficiency of Cr<sup>3+</sup>-impurity ion varies more than ten times.

#### 4. CONCLUSIONS

The investigation have shown that annealing in the reducing atmosphere of pure and Cr<sup>3+</sup>-activated  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films leads to a significant increase of the specific conductivity from 10<sup>-10</sup> Ohm<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> to 10<sup>-3</sup> Ohm<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> for pure  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films and up to 10<sup>-8</sup> Ohm<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> for thin films of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>. In high-ohms films, the conductivity is associated with the release of electrons from deep donor levels with the energy value of 0.84 eV that is associated with oxygen vacancies. At annealing in a reducing atmosphere, the conductivity of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films is associated with the release of electrons from shallow donor levels with the energy value of 0.15

eV that is associated with interstitial gallium atoms. At annealing of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  thin films in a reducing atmosphere, the conductivity is associated with the release of electrons from deep levels with the energy value of 0.62 eV that is associated with impurity chromium ions in the  $\text{Cr}^{2+}$  state.

It was found that, at changing the thermal-treatment conditions for the  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$  thin films, it is possible to change the concentration of impurity chromium ions in the  $\text{Cr}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  states in a controlled manner and, thus, to control the electrical conductivity and luminescence.

## REFERENCES

1. D. Guo, Q. Guo, Z. Chen, Z. Wu, P. Li, and W. Tang, *Materials Today Physics*, **11**: 100157 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2019.100157>
2. J.-G. Zhao, Z.-X. Zhang, Z.-W. Ma, H.-G. Duan, X.-S. Guo, and E.-Q. Xie, *Chinese Phys. Lett.*, **25**, No. 10: 3787 (2008); <http://cpl.iphy.ac.cn/Y2008/V25/I10/03787>
3. L. Kong, J. Ma, C. Luan, W. Mi, and Y. Lv, *Thin Solid Films*, **520**, No. 13: 4270 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.02.027>
4. K. Shimamura, E. G. Villora, T. Ujiie, and K. Aoki, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, No. 20: 201914 (2008); <https://doi.org/10.1063/1.2910768>
5. S. Oh, M. A. Mastro, M. J. Tadjer, and J. Kim, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **6**, No. 8: Q79 (2017); <https://doi.org/10.1149/2.0231708jss>
6. M. Alonso-Orts, E. Nogales, J. M. San Juan, M. L. Ny, J. Piqueras, and B. Mendez, *Phys. Rev. Appl.*, **9**, Iss. 6: 064004 (2018); <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.9.064004>
7. A. Luhechko, V. Vasylytsiv, L. Kostyk, O. V. Tsvetkova, and B. V. Pavlyk, *J. Phys. Stud.*, **23**, No. 3: 3301 (2019); <https://doi.org/10.30970/jps.23.3301>
8. E. V. Berlin and L. A. Seydman, *Ionno-Plazmennyye Protsessy v Tonkoplyonochnoy Tekhnologii* [Ion-Plasma Processes in Thin-Film Technology] (Moscow: Tekhnosfera: 2010) (in Russian).
9. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. J. Kukharskyy, I. I. Medvid, Zh. Ya. Tsapovska, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **15**, No. 2: 299 (2017) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/nnn.15.02.0299>
10. W. Sinkler, L. D. Marks, D. D. Edwards, T. O. Mason, K. R. Poepelmeier, Z. Hu, and J. D. Jorgensen, *J. Solid State Chem.*, **136**, No. 1: 145 (1998); <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7804>
11. V. I. Vasylytsiv, Ya. I. Rym, and Ya. M. Zakharko, *phys. status solidi (b)*, **195**, No. 2: 653 (1996); <https://doi.org/10.1002/pssb.2221950232>
12. V. V. Tokij, V. I. Timchenko, and V. A. Soroka, *Fiz. Tverd. Tela*, **45**, No. 4: 600 (2003) (in Russian); <https://journals.ioffe.ru/articles/4575>
13. T. V. Blank and Yu. A. Gol'dberg, *Fiz. Tekhn. Poluprovodnikov*, **41**, No. 11: 1281 (2007) (in Russian).
14. O. M. Bordun, V. G. Bihday, and I. Yo. Kukharskyy, *J. Appl. Spectrosc.*, **80**, No. 5: 721 (2013); <https://doi.org/10.1007/s10812-013-9832-2>

15. T. Oishi, K. Harada, Yu. Koga, and M. Kasu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, No. 3: 030305 (2016); <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.030305>
16. Sh. Ohira, N. Suzuki, N. Arai, M. Tanaka, T. Sugawara, K. Nakajima, and T. Shishido, *Thin Solid Films*, **516**, No. 17: 5763 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.083>
17. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, I. I. Medvid, I. S. Zvizlo, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **17**, No. 3: 483 (2019); <https://doi.org/10.15407/nnn.17.03.483>
18. Z. Hajnal, Á. Gali, J. Miro, and P. Deák, *phys. stat. sol. (a)*, **171**, No. 2: R5 (1999); [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199902\)171:2<R5::AID-PSSA99995>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199902)171:2<R5::AID-PSSA99995>3.0.CO;2-H)
19. V. I. Vasylytsiv, Ya. M. Zakharko, and Ya. I. Rym, *Ukr. Phys. J.*, **33**, No. 9: 1320 (1988) (in Russian).
20. V. M. Jacobs, Z. A. Ritzerz, and Ye. A. Kottomin, *Ukr. Phys. J.*, **40**, No. 7: 683 (1995).
21. W. L. Wanmaker and J. W. ter Vrugt, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, No. 6: 871a (1969); <https://doi.org/10.1149/1.2412090>
22. H. H. Tippins, *Phys. Rev.*, **137**, No. 3: A865 (1965); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A865>
23. M. R. Lorenz, J. F. Woods, and R. J. Gambino, *J. Phys. Chem. Sol.*, **28**, No. 3: 403 (1967); [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(67\)90305-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(67)90305-8)
24. N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, and H. Kawasoe, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, No. 26: 3561 (1997); <https://doi.org/10.1063/1.119233>
25. L. Binet and D. Gourier, *J. Phys. Chem. Solids*, **59**, No. 8: 1241 (1998); [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)00047-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00047-X)
26. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, and I. I. Medvid, *J. Appl. Spectrosc.*, **84**, No. 1: 46 (2017); <https://doi.org/10.1007/s10812-017-0425-3>
27. C. Furetta, *Handbook of Thermoluminescence* (Singapore: World Scientific: 2003).
28. V. I. Vasylytsiv and Ya. M. Zakharko, *Ukr. Phys. J.*, **28**, No. 1: 36 (1983) (in Russian).



PACS numbers: 61.05.cp, 78.30.Hv, 78.67.Bf, 81.05.Je, 81.07.Wx, 81.20.Fw, 81.40.Tv

## Investigation of the Optical and Structural Properties of Cr<sup>3+</sup>-Doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Synthesized by Sol–Gel Method

Ahmed Kadari, Salah Eddine Rezak, Kheira Kassi,  
and Mostapha Chehairi

*Engineering Physics Laboratory,  
Ibn-Khaldoun University of Tiaret,  
BP P 78, zaâroura  
14000 Tiaret, Algérie*

Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and spinel zinc aluminate (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles were synthesized by a sol–gel method. Pure and chromium (Cr<sup>3+</sup>) doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> were prepared and then characterized in order to study the influence of chromium doping (impurities) on the physical properties of these compounds. Obtained powders were calcined at 500°C. Optical and structural properties of as-prepared powders were investigated by UV-visible spectroscopy (UV-Vis), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and powder x-ray diffraction (XRD). The band-gap energy values obtained from UV-visible characterization showed the insulator ( $E_g = 4.881$  eV) and semi-conductor ( $E_g = 3.707$  eV) characters of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, respectively. The incorporation of chromium atoms in ours synthesized matrix has been confirmed by the FT-IR spectroscopy; it is explained by the formation of Cr–O complex at 674 cm<sup>-1</sup> in both materials. The XRD results have shown the crystallographic phases (cubic) of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. The crystallite size was found to be in the range of 192.968 nm to 460.765 nm for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>, and it was revealed to be constant ( $\approx 32$  nm) for ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> matrix.

Наночастинки оксиду алюмінію (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) та шпінелі алюмінату цинку (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) синтезовано золь–гель-методом. Чисті та леговані хромом (Cr<sup>3+</sup>) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> були одержані і потім охарактеризовані з метою вивчення впливу легування хромом (домішок) на фізичні властивості цих сполук. Одержані порошки прожарювали при 500°C. Оптичні та структурні властивості готових порошоків досліджували за допомогою спектроскопії в ультрафіолетовій (УФ) і видимій областях світла (UV-Vis), інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-перетвором (FT-IR) та порошкової рентгенівської дифракції (XRD). Значення енергії забороненої

зони, одержані за допомогою УФ-видимої-характеризації, показали ізоляторний ( $E_g = 4,881$  eВ) і напівпровідниковий ( $E_g = 3,707$  eВ) характеру  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  відповідно. Втілення атомів Хрому в нашу синтезовану матрицю було підтверджено FT-IR-спектроскопією; це пояснюється утворенням комплексу Cr–O при  $674\text{ cm}^{-1}$  в обох матеріалах. XRD-результати показали кристалографічні фази (кубічні) наночастинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Було встановлено, що розмір кристаліту знаходиться в діапазоні від  $192,968\text{ nm}$  до  $460,765\text{ nm}$  для  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ , і було виявлено, що він є постійним ( $\approx 32\text{ nm}$ ) для матриці  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ .

**Key words:** nanoparticles,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , Cr doping, sol-gel method.

**Ключові слова:** наночастинок,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , Cr-легування, золь-гель-метод.

(Received 7 October, 2021; in revised form, 18 October, 2021)

## 1. INTRODUCTION

Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nanoparticles are an excellent ceramic oxide; it has received considerable attention due to their enhanced properties. These kinds of materials are extensively applied in optical industries, electronics, thermoluminescence dosimetry, thermal insulators and in metal cut [1–6]. In addition, these materials are used in catalysts, ceramics, adsorbents, molecular separation, and composite materials [7]. Alumina has different crystallographic phases, in which the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  is the most important phase because of its remarkable properties like high insulation, high strength, high rigidity and transparency [8, 9].

Due to its wide band-gap ( $\approx 3.8\text{ eV}$ ) [10, 11], semi-conducting zinc aluminate  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  shows increased interest for many applications, such as ultraviolet photoelectronic devices, sensors, high-temperature material, optical coating and catalysts or supports in many catalytic reactions due to its high thermal stability, low surface acidity and hydrophobicity properties [12–14]. It has the chemical formula of  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , where  $A$  stands for metal cation, which occupies a tetrahedral site, and  $B$  represents Al, which occupies the octahedral sites, within the cubic packed crystal structure that belongs to the space group  $Fd3m$  [14, 15].

Recently, different physical and chemical preparation techniques, such as hydrothermal followed by calcination [16–21], the Pechini process [21], solid-state routes [16], oxalate-precursor coprecipitation [22] and the spray pyrolysis method [23], are employed to prepare materials in powders' form composed of nanoparticles. Sol-gel process is one of the effective methods for synthesis of metal-oxide nanoparticles, because it has many advantages than

other methods [24–26]. Transition-metals' ions, such as chromium ( $\text{Cr}^{3+}$ ) and titanium ( $\text{Ti}^{3+}$ ), doped  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles are known as the most important laser materials; in this context, many studies have been reported on the effects of these impurities on some properties of alumina nanoparticles [27–33]. Alkali, alkaline earth, rare-earth or transition metal ions' doped  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  have been a subject of several previously published papers, such as referring to europium ( $\text{Eu}^{3+}$ ) ions [34], samarium ( $\text{Sm}^{2+}$ ) ions [35], manganese ( $\text{Mn}^{2+}$ ) ions [14], copper ( $\text{Cu}^{2+}$ ) ions [36], cerium ( $\text{Ce}^{2+}$ ) ions [37], calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ions [38] and chromium ( $\text{Cr}^{3+}$ ) ions [10, 11, 39–42].

In the present investigation, the synthesis of alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and spinel zinc aluminate ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles by means of the sol-gel method are described. The effect of chromium ( $\text{Cr}^{3+}$ ) doping on the structural and optical properties has been briefly studied, and the results are discussed. UV-visible spectroscopy (UV-Vis), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and powder x-ray diffraction (XRD) are the techniques used in the characterisation of nanoparticles.

## 2. MATERIAL AND METHODS

### 2.1. Material

Each chemical reagent used in the experiment was of analytical grade, and they were used as obtained without further purification. For synthesis, the pure and  $\text{Cr}^{3+}$ -doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  nanoparticles, aluminium chloride hexahydrate ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99% Sigma-Aldrich), aluminium nitrate nonahydrate ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 99% Sigma-Aldrich), zinc nitrate hexahydrate ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99% Sigma-Aldrich), chromium nitrate ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ , 99% Sigma-Aldrich) were used as precursors; urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ), polyvinylpyrrolidone (PVP) and citric acid ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) were used as stabilizers; distilled water and ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) were used as solvents.

### 2.2. Preparation of Pure $\text{Al}_2\text{O}_3$ Nanoparticles

In order to synthesize the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles *via* sol-gel method, the precursor reacts with solvent (distilled water) to form a clear solution; so, we dissolve 17.5 g of aluminium chloride hexahydrate ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  salt) in 100 ml of distilled water under continuous stirring at room temperature during 1 hour. Then, 5 ml of ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) was added to the above-mentioned solution. In this step, the temperature was increased to  $70^\circ\text{C}$ . After the next 5 minutes of magnetic stirrer, 8 g of polyvinylpyrrolidone (PVP) stabilizer were

added to the obtained solution. In order to obtain alumina sample in powders' form, the solutions were dried at 100°C for 24 hours to evaporate the contained water and to remove organic compounds. The resulting powders were grinded with mortar-pastel and, then, calcined in an electrical furnace at 500°C for 4 hours.

### 2.3. Preparation of Pure ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles

Spinel ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were synthesized by means of the sol-gel method involving the mixture of zinc nitrate hexahydrate Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and aluminium nitrate nonahydrate Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O. Firstly, 12.5 g of Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and 15 g of Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O were dissolved in 100 ml of distilled water following the magnetic stirrer at a room temperature. The urea solution (3.75 g of CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O in 20 ml of distilled water) has been added drop wise to the above-mentioned solution. After 3 hours of stirrer, 10 g of citric acid (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) were added to the zinc aluminate solution. The final product was obtained after 5 hours. The gel was dried at a temperature of 100°C in an oven for powders' synthesis. Resulting white powders were calcined at 500°C for 4 hours.

### 2.3. Preparation of Cr-Doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

To synthesize the Cr-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr-doped ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, different quantities of chromium nitrate Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (1%, 3% and 5%) were solved in 10 ml of distilled water; afterward, chromium solution was added to the pure Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> solutions, and the synthesis process was conducted similarly to the pure samples.

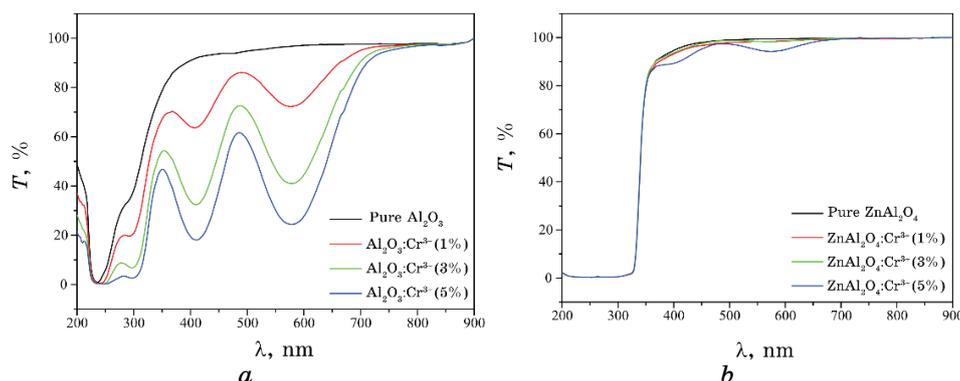
### 2.4. Characterization

The phase composition of ours synthesized matrix was analyzed by the x-ray diffraction spectrometer (MiniFlex 600 powder diffractometer with CuK<sub>α</sub> radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) in the range from 3° to 90°); optical properties were studied using the SHIMADZU (UV-1650-PC) double beam spectrophotometer. FT-IR spectra were recorded by using the Alpha Bruker FT-IR spectrometer.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. UV-Vis Spectroscopy

To study the effect of chromium (Cr<sup>3+</sup>) impurity on the optical



**Fig. 1.** UV-Vis spectra of the (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  and (b)  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  nanoparticles synthesized by sol-gel method and calcined at  $500^\circ\text{C}$ .

properties of alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and zinc aluminate ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) synthesized by sol-gel method and calcined at  $500^\circ\text{C}$ , solution samples of these compounds were analysed using UV-Vis spectroscopy.

Figure 1, a and Figure 1, b show the transmittance spectra of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ , respectively. The average transmittance for the pure  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was above 85%, but, following the increasing in the doping concentration, two broad bands were observed in the visible wavelengths (centred at 406 nm and at 562 nm). These bands may be associated with the following  $d-d$  electronic transitions of  $\text{Cr}^{3+}$ :  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  (406 nm) and  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  (562 nm) according to the diagram of Shirpour *et al.* [29, 43, 44]. For the  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  nanoparticles, the average transmittance was above 85% in the visible region. It can be observed that the transmittance decreased with the increases of the doping concentration.

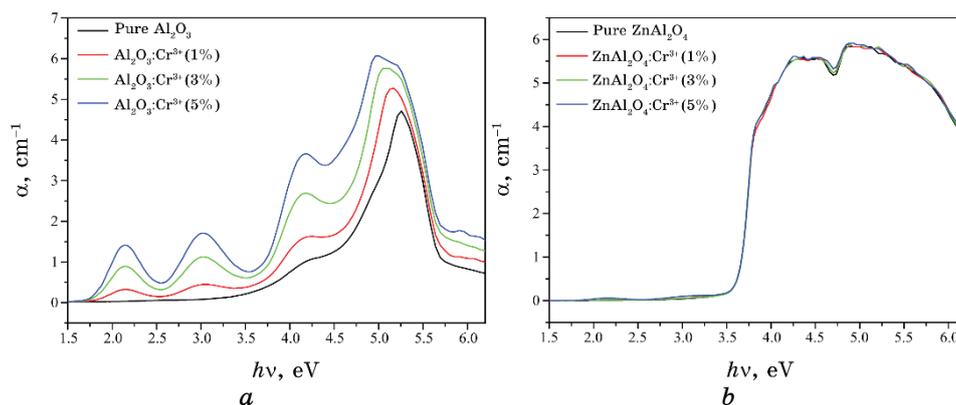
Variation of absorption coefficients of Cr-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Cr-doped  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  are presented in Fig. 2, a, b, respectively.

The relationship between the optical band-gap energy ( $E_g$ ) and the absorption coefficient ( $\alpha$ ) is given by Tauc's equation [45]:

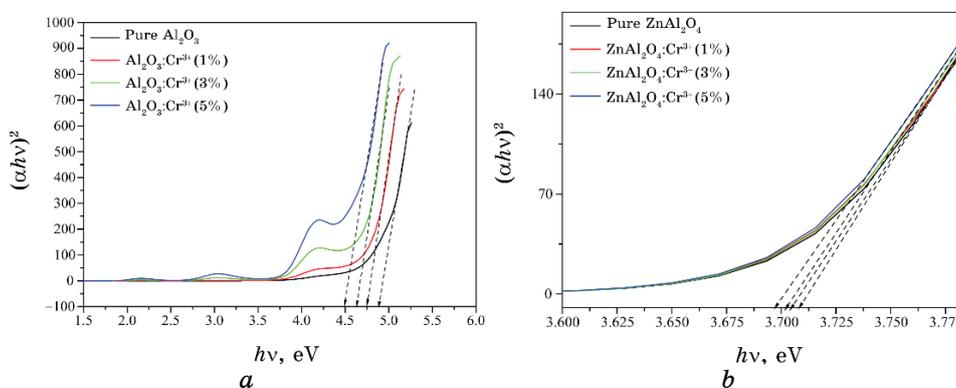
$$\alpha h\nu = \mathcal{A} (h\nu - E_g)^n,$$

where  $\mathcal{A}$  is a constant and  $E_g$  is an optical band-gap of the studied sample. The exponent  $n$  is taken as  $1/2$ , since it is direct allowed transitions. The band-gap energy ( $E_g$ ) can be obtained by plotting a graph  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  and extrapolating linear portion of the absorption edge.

The calculated band-gap by Tauc's plot for all samples is shown in Fig. 3, a, b. Obtained values of optical band-gap energy are tabulated in Table 1.



**Fig. 2.** Variation of absorption coefficient ( $\alpha$ ) as function of energy ( $h\nu$ ) for the (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  and (b)  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  nanoparticles.

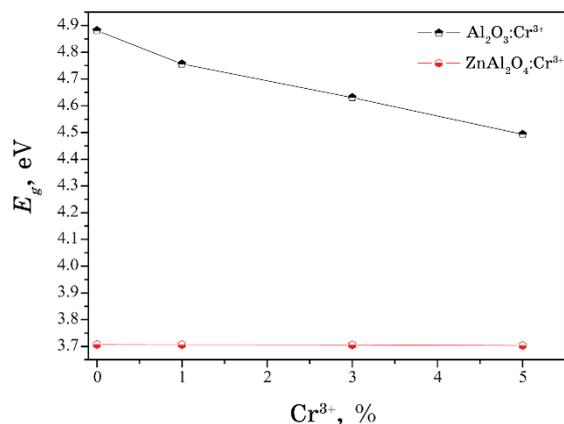


**Fig. 3.** Plots of  $(\alpha h\nu)^2$  versus photon energy for the (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  and (b)  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  nanoparticles.

Figure 4 shows the variation of the optical band-gap energy ( $E_g$ ) versus chromium ( $\text{Cr}^{3+}$ ) concentration. It is observed that the optical band-energy decreased from 4.881 eV to 4.493 eV with increasing  $\text{Cr}^{3+}$  concentration for the Cr-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles. No change was observed in the optical band-gap energy for the Cr-doped  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  nanoparticles. We know that the band-gap is a region in energies with no allowed states. The density of states (DOS) versus energy depends on the chemical composition of the material; if the chemical composition is changed, at least, in principle, the DOS distribution should change. Doping is the action to add impurities; so, the chemical composition changes by doping. The change in the energy distribution of the allowed states cannot have a general rule

**TABLE 1.** Optical band-gap values for the  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  calculated using the Tauc's equation.

Samples	$E_g$ , eV	References
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4.881	
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (1%)	4.756	4.06 eV [28]
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (3%)	4.631	
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (5%)	4.493	
$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	3.707	
$\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (1%)	3.706	3.8 eV [10, 11]
$\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (3%)	3.705	
$\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (5%)	3.703	


**Fig. 4.** Dependence of the optical band-gap energy of Cr-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Cr-doped  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  nanoparticles on  $\text{Cr}^{3+}$  concentration.

such as the band-gap will decrease after introduction of impurities. Generally, those impurities are called dopants, which create allowed shallow states in the band-gap. Shallow states have small ionisation energies; and, when the doping density is high, the dopant states generate a band. If this band is very close to the valence or conduction band edges, the band-gap will decrease.

### 3.2. XRD Measurements

The XRD patterns of Cr-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Cr-doped  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  obtained after calcination at  $500^\circ\text{C}$  are shown in Fig. 5, *a*, *b*, respectively.

As regards the XRD pattern of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles (Fig. 5, *a*), the diffraction peaks appeared at the  $2\theta$ -values of  $33.23^\circ$  (220),

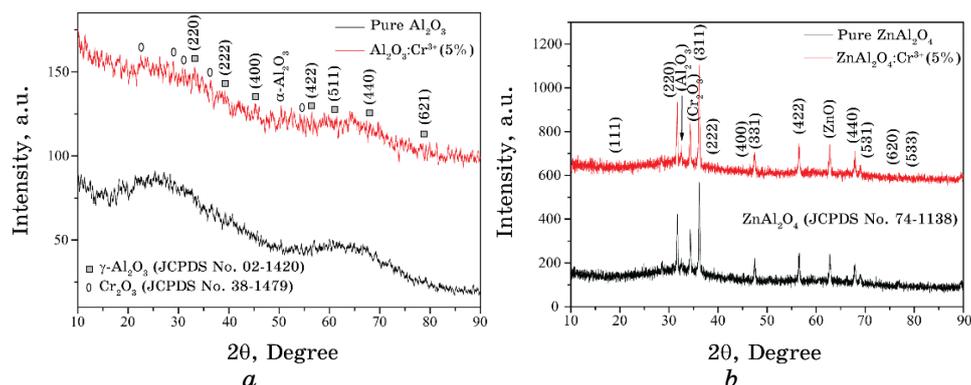


Fig. 5. XRD patterns of (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  and (b)  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  nanoparticles calcined at  $500^\circ\text{C}$ .

$39.02^\circ$  (222),  $45.25^\circ$  (400),  $56.38^\circ$  (422),  $61.28^\circ$  (511),  $67.96^\circ$  (440) and  $78.86^\circ$  (621) confirm the cubic phase of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  with the unit cell parameter  $a = 7.912 \text{ \AA}$ . These have been coordinated with JCPDS card No. 02-1420. Some diffraction peaks have been attributed to the formation of chromium oxide  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [29]. Low-intensity peak of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  was detected at the  $2\theta$ -value of  $52.02^\circ$ .

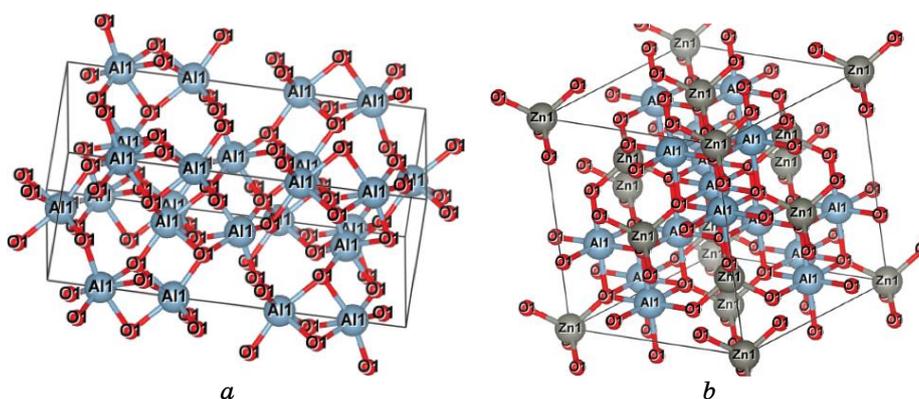
The diffraction peaks at  $19.26^\circ$  (111),  $31.51^\circ$  (220),  $63.18^\circ$  (311),  $39.08^\circ$  (222),  $45.09^\circ$  (400),  $47.54^\circ$  (331),  $56.44^\circ$  (422),  $67.80^\circ$  (440),  $69.13^\circ$  (531),  $75.59^\circ$  (620) and  $79.82^\circ$  (533) observed in Fig. 5, b are in agreement with JCPDS card No. 74-1138 that confirms the cubic system of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  with the lattice parameter  $a = 7.996 \text{ \AA}$  and the  $Fd\bar{3}m$  space group. Three diffraction peaks at the  $2\theta$ -values of  $32.79^\circ$ ,  $34.35^\circ$  and  $62.63^\circ$  have been attributed to the presence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnO}$  compounds, respectively.

Concerning the Cr-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  compounds calcined at  $500^\circ\text{C}$ , the cubic phases were obtained always. These two observations indicated that chromium ( $\text{Cr}^{3+}$ ) ions were successfully and completely incorporated into the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  crystal lattice. Comparing the atomic radius of  $\text{Cr}^{3+}$  ( $0.63 \text{ \AA}$ ) with  $\text{Al}^{3+}$  ( $0.53 \text{ \AA}$ ) and  $\text{Zn}^{2+}$  ions ( $0.74 \text{ \AA}$ ) suggests that  $\text{Cr}^{3+}$  ions likely substitute  $\text{Al}^{3+}$  atoms at the octahedral sites.

The crystallites' sizes were calculated by Scherrer's equation [46] using the most intense diffraction peaks (220) for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles and (311) for  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ones. Obtained sizes have been tabulated in Table 2. The crystallites' sizes were found to be in the range from  $192.968 \text{ nm}$  to  $460.765 \text{ nm}$  for  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  nanoparticles and they were found to be constant ( $\approx 32 \text{ nm}$ ) for  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  nanoparticles. For the alumina compound, it can be seen that the size of the particles is increasing with the increase in the concentration of

**TABLE 2.** Crystallites' sizes for the  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  obtained from XRD patterns.

Samples	$2\theta, ^\circ$	$hkl$	$FWHM, ^\circ$	$D, \text{nm}$
Pure $\text{Al}_2\text{O}_3$	33.461	220	0.043	192.968
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (5%)	33.340	220	0.018	460.765
Pure $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	36.170	311	0.257	32.545
$\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (5%)	36.140	311	0.256	32.688


**Fig. 6.** Unit-cells' schemes of (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and (b)  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

chromium ( $\text{Cr}^{3+}$ ) ions; this change may be explained by the difference of atomic radii of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  ions. No change has been observed for zinc aluminate compound because the concentration of doping impurities ( $\text{Cr}^{3+}$  ions) is very small; so, the effects on structure will be negligible.

Figures 6, *a*, *b* show the alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and zinc aluminate ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) unit cells performed by using VESTA code.

### 3.3. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy

The FT-IR spectra of Cr-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Cr-doped  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by using the sol-gel method and calcined at the same temperature ( $500^\circ\text{C}$ ) were recorded in the wave-number range from  $4000 \text{ cm}^{-1}$  to  $400 \text{ cm}^{-1}$  and are shown in Fig. 7, *a*, *b*. The two strongly bands at around  $3433 \text{ cm}^{-1}$  and  $1643 \text{ cm}^{-1}$  have been attributed to the stretching mode of the  $\text{OH}^-$  group and the adsorption due to  $\text{H}_2\text{O}$  molecules, respectively [47, 48]. The Al-O stretching and bending modes have been characterized by two absorption bands at low energies ( $500\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ ) with peaks at  $680 \text{ cm}^{-1}$  and

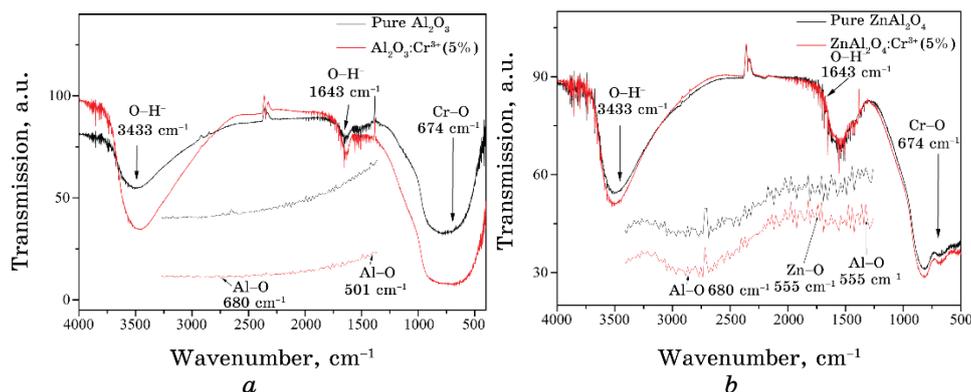


Fig. 7. FT-IR spectra of (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  and (b)  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  nanoparticles.

$501\text{ cm}^{-1}$ , respectively [49–51]. Absorption band at  $555\text{ cm}^{-1}$  was attributed to the stretching mode from Zn–O [52, 53]. The incorporation of doping ( $\text{Cr}^{3+}$ ) ions in our matrixes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  has been confirmed by the low-energy peak from Cr–O at  $674\text{ cm}^{-1}$  [54].

#### 4. CONCLUSIONS

In the present paper, a sol–gel synthesis method was used for preparation of Cr-doped alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and zinc aluminate ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles. Obtained powders were calcined at  $500^\circ\text{C}$ . UV-visible (UV-Vis) spectroscopy, Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy and x-ray diffraction (XRD) confirm that chromium ( $\text{Cr}^{3+}$ ) ions have been successfully incorporated into  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  crystal lattices. The optical-gap values indicate the insulator ( $E_g = 4.881\text{ eV}$ ) and semi-conductor ( $E_g = 3.707\text{ eV}$ ) character of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , respectively. The incorporation of chromium atoms in our synthesized matrix has been confirmed by the FT-IR spectroscopy; it was explained by formation of Cr–O complex in both materials (with peak at  $674\text{ cm}^{-1}$ ). The XRD patterns revealed the formation of cubic structure for both  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  nanoparticles. They also revealed some low-intensity peaks for  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . The crystallite size was found to be in the range from  $192.968\text{ nm}$  to  $460.765\text{ nm}$  for  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$  nanoparticles and it was found to be constant ( $\approx 32\text{ nm}$ ) for  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  nanoparticles.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The corresponding author A. Kadari would like to acknowledge the General Direction for Scientific Research and Technological Devel-

opment (DGRSDT) of Algeria for the financial support of this work.

## REFERENCES

1. A. Aranzabal and J. L. Ayastuy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**: 6007 (2003); <https://doi.org/10.1021/ie030286r>
2. A. Khodadadi, M. Farahmandjou, and M. Yaghoubi, *Mater. Res. Express*, **6**: 025029 (2019); <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaef70>
3. B. Miranda, E. Díaz, and S. Ordóñez, *Catal. Commun.*, **7**: 945 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.04.007>
4. N. Bejenaru, C. Lancelot, P. Blanchard, C. Lamonier, L. Rouleau, E. Payen, F. Dumeignil, and S. Royer, *Chem. Mater.*, **21**: 522 (2009); <https://doi.org/10.1021/cm802084e>
5. M. Farahmandjou and N. Golabiyan, *J. Ceramic Proc. Res.*, **16**: 237 (2015).
6. M. Farahmandjou and N. Golabiyan, *Transp. Phenom. Nano. Micro. Scales*, **3**: 100 (2015); <https://doi.org/10.7508/TPNMS.2015.02.004>
7. P. D. Shelke and A. S. Rajbhoj, *Der Chemica Sinica*, **8**, No. 5: 482 (2017).
8. J. A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, and T. Lopez, *J. Phys. Chem. B*, **103**: 299 (1999); <https://doi.org/10.1021/jp983130r>
9. K. N. P. Kumar, J. Tranto, J. Kumar, and J. E. Engell, *Mater. Sci. Lett.*, **15**: 266 (1996); <https://doi.org/10.1007/BF00274471>
10. S. A. Mirbagheri, S. M. Masoudpanah, and S. Alamolhoda, *Optik*, **204**: 164 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164170>
11. G. Rani, *Powder Technology*, **312**: 354 (2017); [doi:10.1016/j.powtec.2017.02.040](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.02.040)
12. M. Tsai, Y. Chen, P. Tsai, and Y. Wang, *Thin Solid Films*, **518**: 9 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.086>
13. M. Zawadzki, W. Staszak, F. E. Lopez-Suarez, M. J. Gomez, and A. Bueno-Lopez, *Appl. Catal. A: Gen.*, **371**: 92 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.035>
14. V. Singh, R. P. S. Chakradhar, J. L. Rao, and D. K. Kim, *J. Lumin.*, **128**: 394 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.09.022>
15. E. M. A. Jamal, D. S. Kumar, and M. R. Anantharaman, *Bull. Mater. Sci.*, **34**: 251 (2011); <https://doi.org/10.1007/s12034-011-0071-y>
16. H. Boysen, M. Lerch, A. Stys, and A. Senyshyn, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, **63**: 675 (2007); <https://doi.org/10.1107/S0108768107030005>
17. L. Gong, Z. Lin, S. Ning, J. Sun, J. Shen, Y. Torimoto, and Q. Li, *Mater. Lett.*, **64**: 1322 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.03.023>
18. S. N. Ude, C. J. Rawn, R. A. Peascoe, M. J. Kirkham, G. L. Jones, and E. A. Payzant, *Ceram. Int.*, **40**: 1117 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.112>
19. J. R. Salasin and C. Rawn, *Ceramics*, **1**: 175 (2018); <https://doi.org/10.3390/ceramics1010016>
20. C. Li, D. Hirabayashi, and K. Suzuki, *Mater. Res. Bull.*, **46**: 1307 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.03.023>
21. B. Raab and H. Poellmann, *Thermochim. Acta*, **513**: 106 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.11.019>
22. M. M. Rashad, A. G. Mostafa, and D. A. Rayan, *J. Mater. Sci. Mater. Elec-*

- tron.*, **27**: 2614 (2016); <https://doi.org/10.1007/s10854-015-4067-z>
23. W. Kerrour, A. Kabir, G. Schmerber, B. Boudjema, S. Zerkout, A. Bouabellou, and C. Sedrati, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **27**: 10106 (2016); <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5085-1>
  24. N. Vigneshwaran, V. Prasad, A. Arputharaj, A. K. Bharimalla, and P. G. Patil, *Nanomaterials in the Wet Processing of Textiles* (Eds. Shahid ul-Islam and B. S. Butola) (Wiley Online Library: 2018), Ch. **3**, p. 113; <https://doi.org/10.1002/9781119459804.ch3>
  25. K. B. Kumar and P. Raji, *Recent Res. Sci. Technol.*, **3**: 48 (2011).
  26. A. Samy, H. M. A. Hassan, A. E. Sherbiny, M. O. Abd-Elsamee, and M. A. Mohamed, *International Journal of Recent Scientific Research*, **6**: 4091 (2015).
  27. Z. Zhu, D. Liu, H. Liu, J. Du, H. Yu, and J. Deng, *Optics Communications*, **285**: 3140 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2012.02.084>
  28. M. Farahmandjou and S. Motaghi, *Optics Communications*, **441**: 1 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2019.02.029>
  29. D. K. Nguyen, Q. V. Bach, B. Kim, H. Lee, C. Kang, and I. T. Kim, *Materials Chemistry and Physics*, **223**: 708 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.070>
  30. Z. Hosseini, M. Taghizadeh, and F. Yaripour, *Journal of Natural Gas Chemistry*, **20**: 128 (2011); [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(10\)60172-7](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(10)60172-7)
  31. X. Mi, X. Zhang, X. Ba, Z. Bai, L. Lu, X. Wang, and Q. Liu, *Advanced Powder Technology*, **20**: 164 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.appt.2008.06.003>
  32. C. Pan, S. Y. Chen, and P. Shen, *Journal of Crystal Growth*, **310**: 699 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.11.089>
  33. A. Patra, R. E. Tallman, and B. A. Weinstein, *Optical Materials*, **27**: 1396 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.10.002>
  34. B. Cheng, S. Qu, H. Zhou, and Z. Wang, *Nanotechnology*, **17**: 2982 (2006); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/12/027>
  35. W. Mekprasart, K. Boonyarattanakalin, W. Pecharapa, and K. N. Ishihara, *Materials Today: Proceedings*, **5**: 14126 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.076>
  36. F. Z. Akika, M. Benamira, H. Lahmar, M. Trari, I. Avramova, and S. Suzer, *Surfaces and Interfaces*, **18**: 100406 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.100406>
  37. V. Singh, N. Singh, M. S. Pathak, V. Dubey, and P. K. Singh, *Optics*, **155**: 285 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.10.167>
  38. Z. Han, R. Xie, Y. Song, G. Fan, L. Yang, and F. Li, *Molecular Catalysis* **477**: 110559 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110559>
  39. C. Z. Koepke, K. Wisniewski, M. Grinberg, and G. H. Beall, *Spectrochim. Acta Part A*, **54**: 1725 (1998); [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00104-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00104-8)
  40. G. Dong, X. Xiao, M. Peng, Z. Ma, S. Ye, D. Chen, H. Qin, G. Deng, Q. Liang, and J. Qiu, *RSC Adv.*, **2**: 2773 (2012); <https://doi.org/10.1039/C2RA00516F>
  41. I. Miron and I. Grozescu, *Optoelect. Adv. Mat.*, **6**: 673 (2012).
  42. S. V. Motloung, F. B. Dejene, H. C. Swart, and O. M. Ntwaeaborwa, *Ceramics International*, **41**: 6776 (2015);

- <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.124>
43. M. Shirpour, M. A. Faghihi Sani, and A. Mirhabibi, *Ceram. Int.*, **33**: 1427 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.04.023>
  44. H. Xuanmeng, Z. Zhenfeng, L. Hui, and F. Lu, *Rare Metal Mat. Eng.*, **45**: 1659 (2016); [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(16\)30135-7](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(16)30135-7)
  45. J. Tauc, *The Optical Properties of Solids* (Waltham: Academic: 1966).
  46. B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction* (Addison Wesley: 1978), p. 285.
  47. A. Gammard, O. Babaot, B. Jousseaucne, M.C. Rascle, T. Toupance, and G. Campet, *Chem. Mater.*, **12**: 3419 (2000); <https://doi.org/10.1021/cm001073k>
  48. Z. Zhu, X. Li, Q. Zhao, S. Liu, X. Hu, and G. Chen, *Mater. Lett.*, **65**: 194 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.09.085>
  49. A. A. Da Silva, A. de Souza Gonçalves, and M. R. Davolos, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **49**: 101 (2009); <https://doi.org/10.1007/s10971-008-1833-x>
  50. P. McMillan and B. Piriou, *J. Non-Cryst. Solids*, **53**: 279 (1982); [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(82\)90086-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(82)90086-2)
  51. S. Mathur, M. Veith, M. Haas, H. Shen, N. Lecerf, V. Huch, S. Hufner, R. Haberkorn, H. P. Beck, and M. Jilavi, *Journal of the American Ceramic Society*, **84**: 1921 (2001); <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00938.x>
  52. S. Kumar, T. Song, S. Gautam, K. Chae, S. Kim, and K. Jang, *Materials Research Bulletin*, **66**: 76 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.02.020>
  53. D. Japić, M. Bitenc, M. Marinšek, and Z. C. Orel, *Materials Research Bulletin*, **60**: 738 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.09.061>
  54. C. Madi, M. Tabbal, T. Christidis, S. Isber, B. Nsouli, and K. Zahraman, *Journal of Physics: Conference Series*, **59**: 600 (2007); <https://doi.org/10.1088/1742-6596/59/1/128>



PACS numbers: 42.25.Bs, 71.45.Gm, 73.20.Mf, 73.22.Lp, 78.20.Ci, 78.30.Hv, 78.67.Bf

## Оптичні властивості наночастинок моносольфіду Купруму у близькій інфрачервоній області спектра

І. Яремчук<sup>1</sup>, Т. Булавінець<sup>1</sup>, О. Вернигор<sup>1</sup>, Я. Гніліцький<sup>1</sup>, Р. Лесюк<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Національний університет «Львівська політехніка»,  
вул. С. Бандери, 12,  
79013 Львів, Україна

<sup>2</sup>Університет Ростока,  
вул. А. Айнштайна, 23,  
18059 Росток, Німеччина

<sup>3</sup>Інститут прикладних проблем механіки і математики НАН України,  
вул. Наукова, 3<sup>а</sup>,  
79060 Львів, Україна

У роботі детально вивчено вплив різних чинників на вислідний оптичний відгук сферичних наночастинок моносольфіду Купруму, починаючи з впливу концентрації вільних носіїв заряду на їхню діелектричну сталу та закінчуючи спектрами екстинкції. Показано, що метод синтези наночастинок CuS впливатиме на значення концентрації вільних носіїв заряду, змінюючи їхню плазмову частоту та діелектричну проникність. А це в свою чергу матиме визначальний вплив на їхній вислідний оптичний відгук. Встановлено, що довжина хвилі та плазмова частота мають найбільший вплив на значення комплексної діелектричної проникності наночастинок CuS. Частота локалізованого поверхневого плазмонного резонансу наночастинок CuS, прямо пропорційна їхній плазмовій частоті, зменшується зі збільшенням діелектричної проникності навколишнього середовища та зі збільшенням сталої затухання вільних носіїв. Таким чином, у перспективі, змінюючи умови синтези наночастинок сульфідів Купруму, можна одержати певне значення концентрації вільних носіїв і тим самим бажане значення плазмової частоти, що дає можливість контролювати пік локалізованого поверхневого плазмонного резонансу. Також теоретично досліджено керування оптичними властивостями даного матеріалу зміною розмірів, форми наночастинок і показника заломлення навколишнього середовища. Показано, що несферичні наночастинок характеризуються двома плазмонними піками, що відповідають поперечному та поздовжньому локалізованим поверхневим плазмонним резонансам, а віддаль між піками залежить від співвідношення між осями несферичної наночастинок. Показано можливість зсуву резонансу оптичного поглинання

на локалізованих поверхневих плазмонах у широкому діапазоні інфрачервоних довжин хвиль — від 800 до 1800 нм. Таким чином, досліджуваний матеріал є перспективним для біомедичних застосувань і енергогенерувальних систем в інфрачервоній області спектра. Розрахунки проводилися методом дипольної еквівалентності.

In this work, the influence of various factors on the resulting optical response of spherical copper monosulphide nanoparticles has been studied in detail, starting with the influence of the concentration of free charge carriers on their dielectric constant and ending with extinction spectra. It is shown that the synthesis method for the CuS nanoparticles affects the concentration of free charge carriers by changing their plasma frequency and dielectric constant. In addition, this, in turn, will have a decisive influence on their resulting optical response. It is found that the wavelength and plasma frequency have the highest influence on the magnitude of the complex dielectric constant of CuS nanoparticles. The frequency of localized surface plasmon resonance for the CuS nanoparticles is directly proportional to their plasma frequency and decreases with the increase in both the dielectric constant of the surrounding medium and the damping constant of free carriers. Thus, in the long term, it is possible to obtain a certain value of the concentration of free carriers and, thereby, the desired value of the plasma frequency by changing the synthesis conditions of copper monosulphide nanoparticles. It allows controlling the peak of localized surface plasmon resonance. In addition, the control of the optical properties of this material have been studied theoretically with changing the size, shape of nanoparticles and the refractive index of the surrounding medium. As shown, nonspherical nanoparticles are characterized by two plasmonic peaks corresponding to the transverse and longitudinal localized surface plasmon resonances. The distance between the peaks depends on the ratio between the axes of the nonspherical nanoparticle. The possibility of shifting the resonance of optical absorption on localized surface plasmons in a wide range of infrared wavelengths, from 800 to 1800 nm, is shown. Thus, the material under study is promising for biomedical applications and energy-generating systems within the infrared region of the spectrum. The calculations are carried out by the dipole equivalence method.

**Ключові слова:** локалізований поверхневий плазмонний резонанс, наночастинки, моносулфід Купруму, комплексна діелектрична проникність.

**Key words:** localized surface plasmon resonance, nanoparticles, copper monosulphide, complex dielectric permittivity.

*(Отримано 26 травня 2021 р.)*

## 1. ВСТУП

Відомо, що плазмонні властивості найяскравіше проявляються у

шляхетних металів, оскільки останні демонструють екстраординарні оптичні властивості у видимому діапазоні спектра та знайшли широке застосування у різних галузях. Однак останнім часом все ширше зацікавлення викликають колоїдні сильнолеговані нанокристали халькогенідів та оксидів металів [1]. Це, в першу чергу, пов'язано з тим, що такі матеріяли характеризуються як напівпровідниковою, так і плазмонною природою [2]. І як результат, вони демонструють синергічне об'єднання характерних оптоелектронних властивостей нанорозмірних напівпровідників і оптичний відгук локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР) [3].

Яскравими представниками таких матеріялів є сульфід Купруму — напівпровідникові сполуки складом із широким фазовим різноманіттям. Халькоцит ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) починає цей ряд як стехіометрична сполука. В міру зменшення вмісту Купруму, матеріял кристалізується у таких фазах як, наприклад, дюрлеїт ( $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ ), дігеніт ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ), спіонкопіт ( $\text{Cu}_{1.4}\text{S}$ ) і ковеліт ( $\text{Cu}_1\text{S}$ ), кожна з яких має унікальну кристалічну структуру. Загальна формула даного ряду —  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ , де зі зростанням  $x$  матеріял характеризується все більшою кількістю дірок. Завдяки відносно високій концентрації дірок, ці матеріяли демонструють смуги резонансів локалізованих поверхневих плазмонів у близькій ІЧ-області спектра (1000–2000 нм).

Об'ємний сульфід Купруму є важливим матеріялом з технологічної точки зору через його нетоксичність, поширеність у природі, відносну дешевизну, а крім того, вдалу величину забороненої зони для застосування у фотовольтаїці [4]. У моносульфіді Купруму (ковеліт) інтенсивність плазмонних ліній спектра поглинання є найбільшою серед усіх перелічених фаз додатково завдяки кристалічній будові. Через часткове заповнення  $p$ -орбіталей Купруму [5] концентрація дірок сягає  $10^{22} \text{ см}^{-3}$ . Крім цього, діркові стани валентної зони характеризуються значним ступенем делокалізації, що дає змогу інтерпретувати дірки як вільні носії заряду [2] та застосувати для опису їх теорію Друде. Раніше було виявлено надпровідні властивості при 1,63 К в об'ємній фазі ковеліту [6]. Не випадково моносульфід Купруму характеризується металічною поведінкою, а наночастинки цього матеріялу демонструють поглинання в умовах ЛППР в близькому інфрачервоному діапазоні (1000–1700 нм) [7, 8].

Було продемонстровано низку застосувань матеріялу сульфідів Купруму у нанорозмірній формі в області фотокаталізи [9, 10], оптоелектроніки [11, 12], сенсорів [13, 14] і біомедицини [15, 16].

Важливі роботи із синтезу та вивчення плазмонних наночастинок  $\text{CuS}$  були опубліковані групами Burda [17] та Alivisatos [18]. Автори встановили, що інтенсивність і положення піка ЛППР

залежать від розміру. Зокрема, в дуже маленьких наночастинках (порядку 3 нм) екстинкція ЛППР відсутня, і її інтенсивність збільшується зі збільшенням розміру наночастинки. Крім того, було підтверджено строгу залежність плазмонного піка від показника заломлення навколишнього середовища. Недавні дослідження показали, що зменшення розмірів частинок CuS до наномасштабу додатково викликає істотну зміну їхніх фізичних і хемічних властивостей через ефект квантового конфайнменту [19, 20]. І, відповідно, зміна таких властивостей вплине на вислідний оптичний відгук наноструктур. Тому значну увагу науковців зосереджено на виробництві наноструктурованих сульфідів Купруму різного розміру, форми та розмірності.

Іншим перспективним напрямом досліджень є об'єднання наноструктурованих шляхетних металів, що характеризуються вільними електронами, з сульфідами Купруму — класом плазмонних напівпровідників *p*-типу, в структури типу ядро–оболонка [21, 22]. Це дає змогу створення подвійних плазмонних гетеронаноструктур з унікальними мультиплексними оптичними характеристиками. Такі структури характеризуються плазмонними дірковими коливаннями в напівпровідникових оболонках, плазмонними електронними коливання в металевих ядрах і міжзонними електронними переходами з валентної зони в зону провідності [23]. Подвійні плазмонні наночастинки типу ядро–оболонка (сульфід Купруму–метал) демонструють цікаві мульти-модальні фототермічні та фотокаталітичні властивості за селективного фотозбудження різних оптичних переходів на їхніх характерних резонансних частотах [24, 25].

Варто зазначити, що незважаючи на те, що останніми роками велика кількість наукових публікацій стосовно наноструктурованого сульфиду Купруму регулярно з'являється, багато питань все ще залишаються відкритими. Досі немає однозначної відповіді, які основні параметри/характеристики наночастинок сульфиду Купруму матимуть визначальний вплив на їхнє резонансне поглинання, розсіяння фотонів або підсилення електричного поля в близькому інфрачервоному діапазоні [26, 27]. Більше того, слід провести всебічне дослідження, що враховує продуктивність і практичність плазмонних наночастинок CuS, що уможливить використання їх у спеціалізованих застосуваннях.

Тому в нашій роботі ми детально вивчили вплив різних чинників на вислідний оптичний відгук сферичних наночастинок сульфиду Купруму, починаючи з впливу концентрації вільних носіїв заряду на діелектричну сталу та закінчуючи спектрами поглинання. Далі досліджено керування оптичними властивостями сульфідів Купруму залежно від їхнього розміру та показника заломлення навколишнього середовища. Проаналізовано перспективи

подальшого застосування у різних галузях.

## 2. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ДИСКУСІЯ

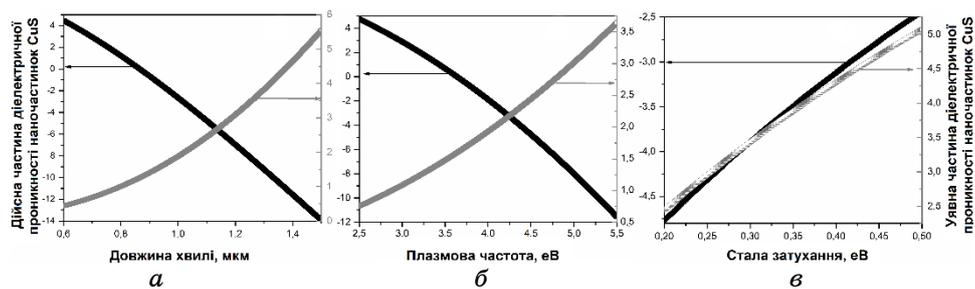
### 2.1. Вплив структурних параметрів CuS на його діелектричну сталу

Першим етапом роботи є розрахунок і вивчення залежності властивостей плазмонних наночастинок CuS від їхніх структурних характеристик, зокрема від концентрації вільних носіїв (дірок), плазмової частоти, сталої затухання вільних носіїв і діелектричної проникності наночастинок. Одержані результати моделювання можуть стати корисним інструментом для синтезу наночастинок із заданими заздалегідь оптичними параметрами. Плазмонні властивості CuS раціоналізовані в межах моделю Друде [13]. Єдина істотна різниця полягає в тому, що концентрація носіїв, — електронів, — насправді є концентрацією дірок, а плазмова частота залежить не від ефективної маси електронів, а від ефективної маси дірок.

Для вивчення плазмонних характеристик CuS в залежності від його структурних параметрів спочатку визначено, як концентрація вільних дірок впливає на плазмову частоту. Початкові умови для таких розрахунків були обрані наступним чином: ефективну масу дірок прийнято рівною 1 (в одиницях маси спокою електрона  $9,11 \cdot 10^{-31}$  кг); діелектрична проникність вільного простору становить  $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф·м<sup>-1</sup>; заряд електрона —  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл. Передбачалося, що концентрація носіїв (дірок) у наночастинках CuS варіюється від  $2,8 \cdot 10^{21}$  до  $2,8 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup> [3–14]. Звернімо увагу, що концентрація вільних носіїв у реальних зразках залежить від технології одержання сульфиду Купруму та може істотно різнитися в залежності від різних чинників, наприклад точного стехіометричного відношення Cu:S у межах одної фази. Розрахунки проводилися методом дипольної еквівалентності [28].

Результати розрахунку залежності плазмової частоти наночастинок CuS від концентрації вільних дірок показали, що плазмова частота змінюється в діапазоні від 2,5 до 6,0 еВ, що узгоджується із літературними даними [3]. Стала затухання лежить у діапазоні від 0,2 до 0,5 еВ. Значення дійсних та уявних частин діелектричної проникності наночастинок CuS в залежності від довжини хвилі, плазмової частоти та сталої затухання вільних носіїв показано на рис. 1. У разі залежності дійсної й уявної частин діелектричної проникності від довжини хвилі передбачалося, що плазмова частота становить 4,5 еВ, а стала затухання вільних носіїв — 0,2 еВ.

Як видно з рис. 1, а, дійсна частина діелектричної проникнос-



**Рис. 1.** Залежності діелектричної проникності наночастинок CuS від довжини хвилі випромінювання (а), плазмової частоти (б) та сталої затухання (в).<sup>1</sup>

ти змінюється від  $-14,0$  до  $4,3$ , коли довжина хвилі  $\lambda$  змінюється від  $0,6$  до  $1,7$  мкм. Уявна частина діелектричної проникності варіюється від  $0,46$  до  $5,5$  для того ж діапазону довжин хвиль. Розрахунок залежностей дійсних та уявних частин діелектричної проникності наночастинок CuS від їхньої плазмової частоти (рис. 1, б) проводився для довжини хвилі у  $1,1$  мкм. Значення дійсних та уявних частин діелектричної проникності наночастинок CuS змінюються від  $-10,78$  до  $4,232$  та від  $0,46$  до  $3,61$  відповідно, коли плазмова частота змінюється від  $2,5$  eV до  $5,5$  eV (рис. 1, б). Дійсна частина діелектричної проникності не змінилася надто сильно; водночас значення уявної частини зменшилося майже в два рази порівняно з рис. 1, а. Для розрахунків залежності дійсних та уявних частин діелектричної проникності наночастинок CuS від сталої затухання вільних носіїв (рис. 1, в) використовували довжину хвилі у  $1,1$  мкм і плазмову частоту у  $4,5$  eV. Значення сталої затухання вільних носіїв варіювалося в діапазоні від  $0,2$  до  $0,5$  eV. Значення дійсної частини діелектричної проникності від'ємне та змінюється від  $-5,1$  до  $-2,5$ . Уявна частина діелектричної проникності змінюється від  $2,5$  до  $5,09$ .

Загалом можна стверджувати, що довжина хвилі та плазмова частота мають найбільший вплив на значення комплексної діелектричної проникності наночастинок CuS. Таким чином, метод синтезу наночастинок CuS впливатиме на значення концентрації вільних носіїв заряду, змінюючи їхню плазмову частоту та діелектричну проникність. А це, в свою чергу, матиме визначальний вплив на їхній вислідний оптичний відгук.

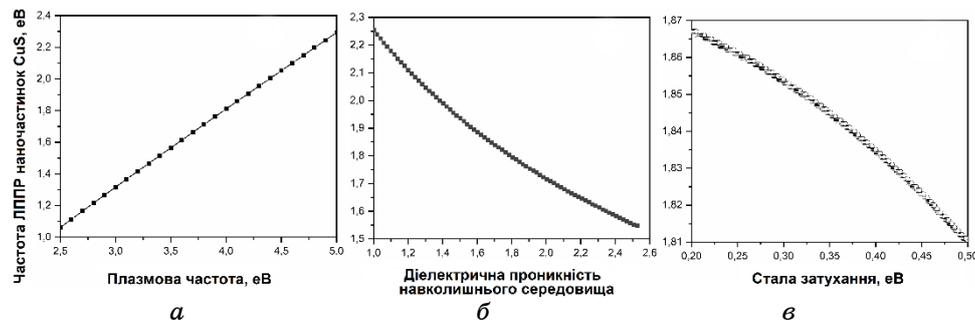
## 2.2. Спектральні характеристики наночастинок CuS в залежності від структурних параметрів

Наступним кроком дослідження є розрахунок частоти ЛППР

сферичних наночастинок CuS від їхньої плазмової частоти. Відомо, що частота ЛППР залежить від плазмової частоти, діелектричної проникності навколишнього середовища та сталої затування. У представлених нижче розрахунках ми не враховуватимемо вплив розміру наночастинок, а обмежимося першим наближенням. Таким чином, ми припускаємо, що плазмова частота змінюється від 2,5 до 4,5 еВ. Діелектрична проникність навколишнього середовища становить 1,33 (вода). Стала затування обрано у 0,5 еВ. Результати розрахунків показано на рис. 2, *а*. Частота локалізованого поверхневого плазмонного резонансу наночастинок CuS прямо пропорційна плазмовій частоті та змінюється від 1 до 2 еВ.

Проведено дослідження залежності частоти локалізованого поверхневого плазмонного резонансу наночастинок CuS від діелектричної проникності середовища, в якому вони знаходяться. Діелектрична проникність навколишнього середовища варіювалася від 1,00 до 2,53. Значення плазмової частоти було обрано рівним 4,0 еВ. Стала затування становить 0,5 еВ, як і в попередньому випадку. Результати розрахунків наведено на рис. 2, *б*. Встановлено, що частота локалізованого поверхневого плазмонного резонансу монотонно спадає зі збільшенням діелектричної проникності навколишнього середовища. Таким чином, положення піка локалізованого поверхневого плазмонного резонансу зміститься в область більших довжин хвиль.

На останньому етапі цього дослідження було розраховано залежність частоти локалізованого поверхневого плазмонного резонансу наночастинок CuS від сталої затування вільних носіїв (рис. 2, *в*). При проведенні розрахунку значення сталої затування вільних носіїв варіювалося в діапазоні від 0,2 до 0,5 еВ. Значення діелектричної проникності навколишнього середовища обрано у

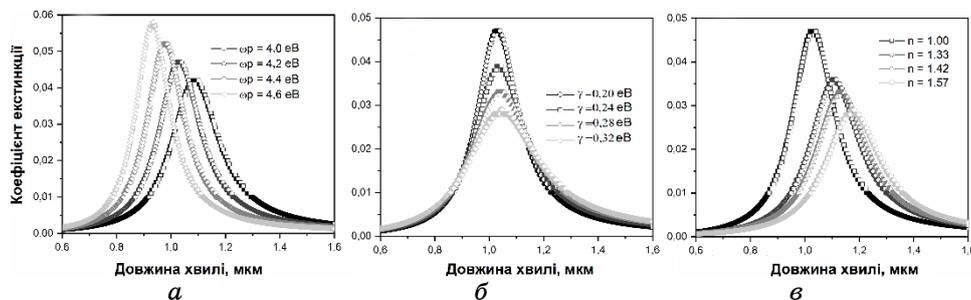


**Рис. 2.** Залежності частоти локалізованого поверхневого плазмонного резонансу наночастинок CuS від плазмової частоти (*а*), діелектричної проникності навколишнього середовища (*б*) та сталої затування (*в*).<sup>2</sup>

1,33, а частоти плазми — у 4,0 еВ. З рисунку 2, *в* видно, що частота локалізованого поверхневого плазмонного резонансу наночастинок CuS монотонно зменшується зі збільшенням сталої затухання. Фізичне значення сталої затухання наступне: вона обернено пропорційна середньому часу релаксації — часу між двома зіткненнями носіїв заряду (електрон-електронні зіткнення, розсіювання на ґратниці). Зменшення цього часу (відповідно, збільшення сталої затухання) свідчить про інтенсивне розсіювання і, відповідно, зменшення ефективної провідності, внаслідок чого система «змушена» зменшувати частоту резонансів.

На основі представлених вище результатів розраховано коефіцієнт екстинкції наночастинок CuS як функцію довжини хвилі за різних значень плазмової частоти. Було обрано, що високочастотна діелектрична проникність дорівнює 9,0. Довжина хвилі змінюється в діапазоні від 0,6 до 1,6 мкм. Значення сталої затухання вільних носіїв змінювалося від 0,2 до 0,32 еВ, а плазмової частоти — від 4,0 до 4,6 еВ з кроком у 0,2 еВ. Крім того, ми припускаємо, що радіус наночастинок дорівнює 50 нм. Показник заломлення середовища, в якому вони знаходяться, варіювався від 1,0 до 1,57. Результати моделювання залежностей коефіцієнта екстинкції від довжини хвилі для різних параметрів наведено на рис. 3. Одержані результати свідчать про те, що зі зменшенням плазмової частоти значення коефіцієнта екстинкції зменшуються (рис. 3, *а*). Крім того, зміна значення плазмової частоти істотно впливає на положення піка локалізованого поверхневого плазмонного резонансу. Пік зміщується в область більших довжин хвиль із зменшенням частоти плазми.

Іншим параметром, який може впливати на вислідний оптичний відгук наночастинок CuS, є стала затухання вільних носіїв заряду. Результати розрахунків показали, що коефіцієнт екстин-



**Рис. 3.** Залежність коефіцієнта екстинкції наночастинок CuS від довжини хвилі падаючого випромінювання за різних значень плазмової частоти (*а*), сталої затухання вільних носіїв (*б*) і діелектричної проникності навколишнього середовища (*в*).<sup>3</sup>

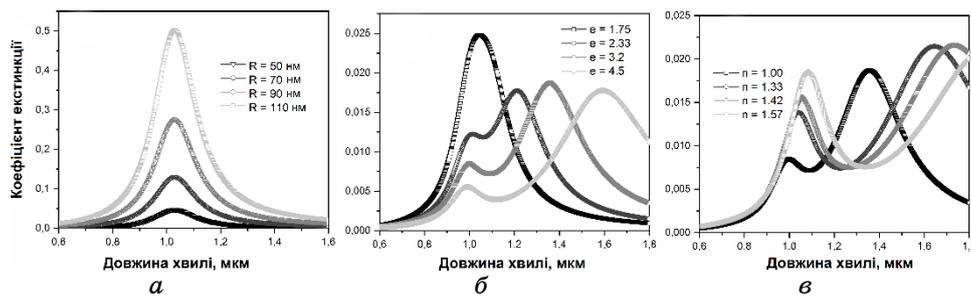
кції наночастинки CuS зменшується зі збільшенням сталої затухання вільних носіїв (рис. 3, б). Однак слід зазначити, що положення піка локалізованого поверхневого плазмонного резонансу в цьому випадку зміниться неістотно та буде знаходитися на довжині хвилі близько 1 мкм. Водночас, зростає півширина смуги поглинання, що разом із зменшенням екстинкції свідчить про поступове гасіння резонансу.

Спектри екстинкції досліджуваних наночастинок також є чутливими до зміни показника заломлення навколишнього середовища, як це показано на рис. 3, в. Збільшення показника заломлення навколишнього середовища приводить до зсуву піка плазмонного поглинання в область більших довжин хвиль. Однак його амплітуда зменшується. Для прикладу, коли наночастинка знаходиться у повітрі, коефіцієнт екстинкції дорівнює 0,047, а у випадку середовища з показником заломлення у 1,57 амплітуда понижується приблизно на третину (і дорівнює 0,03).

Загалом, можна стверджувати, що плазмова частота та показник заломлення середовища, в якому розміщені наночастинки, мають найбільший вплив на значення коефіцієнта екстинкції наночастинок CuS. Таким чином, у перспективі, змінюючи умови синтезу наночастинок сульфідів Купруму, можна одержати певне значення концентрації вільних носіїв і, тим самим, бажане значення плазмової частоти, що дає можливість контролювати пік локалізованого поверхневого плазмонного резонансу.

### **2.3. Спектральні характеристики наночастинок CuS в залежності від їхніх геометричних параметрів**

Відомо, що розмір наночастинок металів істотно впливає на їхні вислідні оптичні характеристики. Тому було проведено дослідження залежності перерізу поглинання сферичних наночастинок CuS від їхнього розміру. Для моделювання використовувалися наночастинки з радіусами у 50, 70, 90 та 110 нм. В якості показника заломлення навколишнього середовища використано повітря (показник заломлення = 1). Залежність перерізу поглинання від довжини хвилі для наночастинок сульфідів Купруму для різних розмірів наночастинок зображено на рис. 4, а. З цього рисунку видно, що пік плазмонного поглинання знаходиться на довжині хвилі у 1,03 мкм для наночастинок обраних розмірів. Окрім того, варто зазначити, що півширина смуги поглинання зростає зі збільшенням розмірів наночастинок. Отже, узагальнюючи одержані результати, можемо стверджувати, що розмір наночастинок, в першу чергу, впливає на максимальне значення перерізу поглинання. Він також приводить до зміни півщини спектра смуги поглинання, але практично не впливає на поло-



**Рис. 4.** Залежність коефіцієнта екстинкції наночастинок CuS від довжини хвилі випромінювання за різних значень радіуса наночастинок (*a*), співвідношення між осями сферичної наночастинки (*б*) та діелектричної проникності навколишнього середовища (*в*).<sup>4</sup>

ження піка плазмонного резонансу.

В процесі синтезу не завжди вдається одержати наночастинок ідеально сферичної форми; тому на наступному етапі роботи проведено моделювання двох типів наночастинок, яких деформовано по осі  $Ox$  та осі  $Oy$ , — так звані ‘prolate’- і ‘oblate’-наночастинок. Для цього використано теорію Ганса–Мі [29]. Залежність перерізу поглинання від довжини хвилі несферичних наночастинок CuS за різних значень півосі  $a$  представлено на рис. 4, *б*. Форму наночастинок вибрано таким чином, щоб змінювалася лише одна піввісь, а дві інші залишалися постійними. Піввісь  $a$  змінювалася від 60 до 90 нм, вісь  $b$  і  $c$  змінювалися від 20 до 40 нм. З рисунку 4, *б* видно, що несферичні наночастинок характеризуються двома чіткими плазмонними піками, що відповідають поперечному та повздовжньому локалізованим поверхневим плазмонним резонансам. Перший пік знаходиться на довжині хвилі у 1,0 мкм для всіх розмірів наночастинок, а другий зсувається у довгохвильову область із збільшенням співвідношення між півосями ( $e$ ). Варто зазначити, що величина першого максимуму зменшується із збільшенням  $e$ ; в той же час амплітуда другого максимуму залишається практично незмінною.

На рисунку 4, *в* представлено залежність перерізу поглинання від довжини хвилі нанострижнів CuS за умови, що піввісь  $a$  дорівнює 80 нм, а півосі  $b$  та  $c$  дорівнюють 25 нм. З рисунку бачимо, що перший пік є менш чутливим до зміни діелектричної проникності навколишнього середовища на відміну від другого: зокрема, перший пік зсувається на 0,08 мкм зі зміною показника заломлення від 1,0 до 1,57, а другий — більше ніж на 0,5 мкм. Порівнюючи рисунки 3, *в* та 4, *в*, бачимо, що наночастинок сферичної форми демонструють вищу чутливість до зміни показника заломлення навколишнього середовища. Причому, незважаючи

на те, що розглядалася наночастинка з меншими розмірами, ніж у попередньому випадку (рис. 3, *a*), перший пік знаходиться практично у тому самому місці спектральної шкали, а саме, близько довжини хвилі у 1,39 мкм. Положення другого плазмонного піка є чутливим до зміни розміру наночастинки та зі збільшенням півосі *b* зсувається у довгохвильову область спектра. Як і у попередньому випадку, величина максимуму першого піка залишається незмінною, а величина другого зростає зі збільшенням розміру наночастинки.

Узагальнюючи, можемо сказати, що віддаль між піками буде залежати від співвідношення осей несферичної наночастинки, що узгоджується з відомими результатами для еліпсоїдів металевих наночастинок [30].

Очевидно, що наночастинки моноссульфіду Купруму характеризуються цікавими та перспективними властивостями — яскраво вираженими, інтенсивними піками поглинання у близькій ІЧ-області спектра, чутливими до різних параметрів системи та навколишнього середовища. Зокрема, спектральне вікно плазмонної активності даного матеріалу перекривається із другим біологічним вікном прозорості, що разом із нетоксичністю CuS вказує на перспективу його застосування у біосистемах. Крім цього, інтенсивне поглинання у тій частині спектра, яка є абсолютно втраченою для більшості сонячних елементів, вказує на можливість впровадження CuS як додаткового поглинача інфрачервоних фотонів для застосування в енергогенеравальних системах.

### 3. ВИСНОВКИ

В роботі встановлено вплив структурних параметрів CuS на його діелектричну сталу. Показано, що довжина хвилі та плазмова частота мають найбільший вплив на значення комплексної діелектричної проникності наночастинок CuS. Розраховано спектральні характеристики наночастинок CuS залежно від їхніх структурних і геометричних параметрів. Частота локалізованого поверхневого плазмонного резонансу наночастинок CuS, прямо пропорційна їхній плазмовій частоті, зменшується зі збільшенням діелектричної проникності навколишнього середовища та зі збільшенням сталої затухання вільних носіїв. Крім того, зі зменшенням плазмової частоти значення коефіцієнта екстинкції зменшується, а зміна значення плазмової частоти істотно впливає на положення піка локалізованого поверхневого плазмонного резонансу. Результати розрахунків показали, що коефіцієнт екстинкції наночастинок CuS зменшується зі збільшенням сталої затухання вільних носіїв. Однак слід зазначити, що положення піка локалізованого поверхневого плазмонного резонансу в цьому ви-

падку не зміниться та буде знаходитися на довжині хвилі близько 1 мкм. Збільшення показника заломлення навколишнього середовища приводить до зсуву піка плазмонного поглинання в область більших довжин хвиль. Встановлено, що плазмова частота та показник заломлення середовища, в якому розміщені наночастинки, мають найбільший вплив на значення коефіцієнта екстинкції наночастинок CuS. Проведено моделювання двох типів наночастинок, яких деформовано по двох осях. Показано, що несферичні наночастинки характеризуються двома плазмонними піками, що відповідають поперечному та повздовжньому локалізованому поверхневим плазмонним резонансам, а віддаль між піками залежить від співвідношення між осями несферичної наночастинки.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Z. Liu, Y. Zhong, I. Shafei, R. Borman, S. Jeong, J. Chen, Y. Losovyj, X. Gao, N. Li, Y. Du, E. Sarnello, T. Li, D. Su, W. Ma, and X. Ye, *Nature Communications*, **10**, No. 1: 1 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09165-2>
2. Y. Xie, L. Carbone, C. Nobile, V. Grillo, S. D'Agostino, F. Della Sala, C. Giannini, D. Altamura, C. Oelsner, C. Krysch, and P. D. Cozzoli, *ACS Nano*, **7**, No. 8: 7352 (2013); <https://doi.org/10.1021/nn403035s>
3. S. Sun, P. Li, S. Liang, and Z. Yang, *Nanoscale*, **9**, No. 32: 11357 (2017); <https://doi.org/10.1039/C7NR03828C>
4. P. Roy and S. K. Srivastava, *Cryst. Eng. Comm.*, **17**, No. 41: 7801 (2015); <https://doi.org/10.1039/C5CE01304F>
5. W. Liang and M. H. Whangbo, *Solid State Communications*, **85**, No. 5: 405 (1993); [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90689-K](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90689-K)
6. F. Di Benedetto, M. Borgheresi, A. Caneschi, G. Chastanet, C. Cipriani, D. Gatteschi, G. Pratesi, M. Romanelli, and R. Sessoli, *Eur. J. Mineral.*, **18**, No. 3: 283 (2006); <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2006/0018-0283>
7. M. I. Din and R. Rehan, *Analytical Letters*, **50**, No. 1: 50 (2017); <https://doi.org/10.1080/00032719.2016.1172081>
8. R. Lesyuk, E. Klein, I. Yaremchuk, and C. Klinke, *Nanoscale*, **10**, No. 44: 20640 (2018); doi:10.1039/C8NR06738D
9. W. Xu, S. Zhu, Y. Liang, Z. Li, Z. Cui, X. Yang, and A. Inoue, *Scientific Reports*, **5**, No. 1: 1 (2015); <https://doi.org/10.1038/srep18125>
10. C. Nethravathi, J. T. Rajamathi, and M. Rajamathi, *ACS Omega*, **4**, No. 3: 4825 (2019); <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03288>
11. X. L. Yu, C. B. Cao, H. S. Zhu, Q. S. Li, C. L. Liu, and Q. H. Gong, *Advanced Functional Materials*, **17**, No. 8: 1397 (2007); <https://doi.org/10.1002/adfm.200600245>
12. R. Zeinodin, F. Jamali-Sheini, and M. Cheraghizade, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **123**: 105501 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105501>
13. U. Shamraiz, R. A. Hussain, and A. Badshah, *Journal of Solid State Chem-*

- istry, **238**: 25 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.02.046>
14. H. Nishi, K. Asami, and T. Tatsuma, *Optical Materials Express*, **6**, No. 4: 1043 (2016); <https://doi.org/10.1364/OME.6.001043>
  15. S. Goel, F. Chen, and W. Cai, *Small*, **10**, No. 4: 631 (2014); <https://doi.org/10.1002/sml.201301174>
  16. L. Wang, *RSC Advances*, **6**, No. 86: 82596 (2016); <https://doi.org/10.1039/C6RA18355G>
  17. Y. Zhao, H. Pan, Y. Lou, X. Qiu, J. Zhu, and C. Burda, *Journal of the American Chemical Society*, **131**, No. 12: 4253 (2009); <https://doi.org/10.1021/ja805655b>
  18. J. M. Luther, P. K. Jain, T. Ewers, and A. P. Alivisatos, *Nature Materials*, **10**, No. 5: 361 (2011); <https://doi.org/10.1038/nmat3004>
  19. M. R. Gao, Y. F. Xu, J. Jiang, and S. H. Yu, *Chemical Society Reviews*, **42**, No. 7: 2986 (2013); <https://doi.org/10.1039/C2CS35310E>
  20. I. Kriegel, F. Scotognella, and L. Manna, *Physics Reports*, **674**: 1 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2017.01.003>
  21. Y. Xie, W. Chen, G. Bertoni, I. Kriegel, M. Xiong, N. Li, M. Prato, A. Riedinger, A. Sathya, and L. Manna, *Chemistry of Materials*, **29**, No. 4: 1716 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05184>
  22. Q. Lv, M. Y. Gao, Z. H. Cheng, Q. Chen, A. G. Shen, and J. M. Hu, *Chemical Communications*, **54**, No. 95: 13399 (2018); <https://doi.org/10.1039/C8CC07788F>
  23. M. Sun, X. Fu, K. Chen, and H. Wang, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, No. 41: 46146 (2020); <https://doi.org/10.1021/acsami.0c13420>
  24. V. Sharma and P. Jeevanandam, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **20**, No. 8: 5223 (2020); <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.18524>
  25. Q. Li, F. Wang, L. Sun, Z. Jiang, T. Ye, M. Chen, Q. Bai, C. Wang, and X. Han, *Nano-Micro Letters*, **9**, No. 3: 35 (2017); [doi:10.1007/s40820-017-0135-7](https://doi.org/10.1007/s40820-017-0135-7)
  26. S. Shahi, S. Saeednia, P. Iranmanesh, and M. Hatefi Ardakani, *Luminescence*, **36**, No. 1: 180 (2021); [doi:10.1002/bio.3933](https://doi.org/10.1002/bio.3933)
  27. L. Chen, H. Hu, Y. Chen, J. Gao, and G. Li, *Materials Advances*, **2**: 907 (2021); [doi:10.1039/D0MA00837K](https://doi.org/10.1039/D0MA00837K)
  28. N. G. Khlebtsov, *Quantum Electron.*, **38**: 504 (2008); <https://iopscience.iop.org/article/10.1070/QE2008v038n06ABEH013829>
  29. M. Ranjan, *Journal of Nanoparticle Research*, **15**, No. 9: 1 (2013); <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1908-7>
  30. T. Ambjörnsson, G. Mukhopadhyay, S. P. Apell, and M. Käll, *Physical Review B*, **73**, No. 8: 085412 (2006); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.085412>

<sup>1</sup>Lviv Polytechnic National University,  
12, S. Bandera Str.,  
UA-71013 Lviv, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Physics, University of Rostock,  
23–24, Albert-Einstein-Straße,  
18059 Rostock, Germany

<sup>3</sup>Ya. S. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, N.A.S. of Ukraine,  
3<sup>b</sup>, Naukova Str.,  
UA-79060 Lviv, Ukraine

<sup>1</sup> Fig. 1. Dependences of the dielectric constant of CuS nanoparticles on the radiation wave-

length ( $a$ ), on the plasma frequency ( $\beta$ ), and on the damping constant ( $\epsilon$ ).

<sup>2</sup> **Fig. 2.** Dependences of the localized surface plasmon resonance frequency of CuS nanoparticles on the plasma frequency ( $a$ ), on the dielectric constant of the surrounding medium ( $\beta$ ), and on the damping constant ( $\epsilon$ ).

<sup>3</sup> **Fig. 3.** Dependence of the extinction coefficient of CuS nanoparticles on the wavelength of incident light at various values of the plasma frequency ( $a$ ), the damping constant of free carriers ( $\beta$ ), and the dielectric constant of the surrounding medium ( $\epsilon$ ).

<sup>4</sup> **Fig. 4.** Dependence of the extinction coefficient of CuS nanoparticles on the radiation wavelength at different values of the nanoparticle radius ( $a$ ), the ratio between the axes of spheroid nanoparticles ( $\beta$ ), and the dielectric constant of the surrounding medium ( $\epsilon$ ).

PACS numbers: 68.37.Hk, 68.37.Lp, 78.67.Qa, 81.16.Pr, 81.20.Wk, 82.33.Pt, 82.65.+r

## Mechanochemical Synthesis of Nanodispersed Compositions on the Base of Zn, Ce and Mo Oxides

O. Sachuk, V. Zazhigalov, S. Shcherbakov, K. Wieczorek-Ciurowa, and I. Bacherikov

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology, N.A.S. of Ukraine,  
13, General Naumov Str.,  
UA-03164 Kyiv, Ukraine*

The mechanochemical treatment (MChT) influence on the physicochemical properties (XRD, DTA, SEM, TEM, *etc.*) of molybdenum oxide and binary systems based on zinc, cerium and molybdenum oxides with equimolecular ratio of reagents is studied. The change of phase composition, crystal structure, electronic and catalytic properties of the MoO<sub>3</sub>, ZnO/CeO<sub>2</sub>, ZnO/MoO<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> mixtures as a result of mechanical milling is determined. As shown, the mechanochemical treatment of ZnO/MoO<sub>3</sub> system leads to the formation of nanodimensional MoO<sub>3</sub>·0.5H<sub>2</sub>O with subsequent formation of ZnMoO<sub>4</sub> phase with monoclinic modification as nanorods. The formation of nanosize particles of initial oxides and ones of 'core-shell'-type structure with a layer of amorphous molybdenum oxide on a core of nanocrystalline cerium oxide is observed in CeO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> system during the mechanochemical process. As shown, the MoO<sub>3</sub>-containing systems after the mechanochemical activation of them demonstrate high activity and selectivity to acetaldehyde in process of ethanol oxidation (at 205°C with a maximum yield of 94–96% for this product). The high photocatalytic activity under visible-light irradiation of the activated Zn–Ce–O samples in organic dye (safranin-T) degradation process in water solution is also observed. Obtained results demonstrate an increase of rate constant from 0.01·10<sup>-4</sup> up to 3.7·10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> as a result of treatment and show the promising their use in environmental protection processes.

Досліджено вплив механохімічного оброблення (МХО) на фізико-хімічні властивості (РФА, ДТА, СЕМ, ТЕМ тощо) оксиду Молибдену та бінарних систем на основі оксидів Цинку, Церію та Молибдену з еквімолекулярним співвідношенням реагентів. Визначено зміну фазового складу, кристалічної структури, електронних і каталітичних властивостей сумішей MoO<sub>3</sub>, ZnO/CeO<sub>2</sub>, ZnO/MoO<sub>3</sub> та CeO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> в результаті механічного подрібнення. Показано, що механохімічне оброблення системи ZnO/MoO<sub>3</sub> веде до утворення нанорозмірного оксиду Молибдену

MoO<sub>3</sub>·0,5H<sub>2</sub>O з подальшим утворенням фази ZnMoO<sub>4</sub> моноклінної модифікації у вигляді нанострижнів. В процесі механохімічного оброблення системи CeO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> спостерігалось утворення нанорозмірних частинок вихідних оксидів і частинок типу «ядро-оболонка» з шаром аморфного оксиду Молибдену на ядрі з нанокристалічного оксиду Церію. Показано, що MoO<sub>3</sub>-вмісні системи після механохімічної активації їх демонструють високу активність і селективність до ацетальдегіду в процесі окиснення етанолу (при 205°C з максимальним виходом цього продукту у 94–96%). Також спостерігається висока фотокаталітична активність активованих зразків Zn–Ce–O за опромінення видимим світлом у процесі деградації органічного барвника (сафраніну Т) у водному розчині. Одержані результати демонструють збільшення константи швидкості від 0,01·10<sup>-4</sup> до 3,7·10<sup>-4</sup> с<sup>-1</sup> в результаті оброблення і свідчать про перспективність використання їх у процесах захисту навколишнього середовища.

**Key words:** mechanochemical treatment, oxide mixture, zinc molybdate, nanorods, ethanol, acetic aldehyde, photocatalyst.

**Ключові слова:** механохімічне оброблення, оксидна суміш, молібдат Цинку, нанострижні, етанол, оцтовий альдегід, фотокаталізатор.

(Received 1 June, 2021; in revised form, 8 June, 2022)

## 1. INTRODUCTION

The analysis of the literature data shows that, over the past 25–30 years, the mechanochemical approach to the synthesis of substances, which include nanosize materials, has been successfully applied to various classes of chemical compounds: metals and solid solutions, oxides and complex oxides, inorganic and organic compounds, etc. The processes, which are promoted by mechanochemical treatment of solid substances, were described in detail in Refs. [1–4]. Application of mechanochemistry to the catalysis is one of the interesting but insufficiently studied problem in our opinion, and there are some works devoted to investigations in this area [5, 6]. The analysis of results presented in these works shows that mechanical activation of solid reagents is usually attributed (see the reviews [7–14]) to the significant increase of their surface area and the development of extremely reactive states with crystal-lattice defects, vacancies, free radicals, various structural abnormalities, new surfaces, etc., which lead to the chemical transformations of reagents. An advantage of such a method of activation of the reaction mixture is the absence of solvent (in most cases) and problems concerned with recovery of the reaction products from the solution and the utilization of the solvent. In addition, such processes proceed at significantly lower temperatures (often, they do not require any

heat) than the analogous reactions without mechanical activation of the reagents.

Recently, the method of mechanochemical activation is used more often for synthesis of nanosize compounds including the binary compositions. Interest to two-component oxide systems based on Zn, Ce and Mo oxides is determined by their unique properties, because they are used in modern electronics, adsorption, catalysis, photocatalytic process, *etc.* [15–27]. The analysis of results presented in these publications shows that the use of traditional methods of synthesis leads to the formation of new nanodimensional compounds in oxides' mixtures consisting of Zn, Ce and Mo oxides, which improve greatly their functional characteristics. For example, the formation of metal molybdates, improvement their catalytic properties in these synthesis [22–24, 28–37] was shown too. In relation to mechanochemical activation of some systems containing the ZnO and CeO<sub>2</sub> oxides, an increase of their photocatalytic activity in organic dyes, destruction and formation of nanosize compositions with spinel structure were found [38–46]. Nevertheless, the application of promising mechanochemical method for the ZnO/MoO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> and ZnO/CeO<sub>2</sub> systems' change of solid-state reactivity and synthesis of new compounds were not described.

Our article presents the results of mechanochemical treatment of both MoO<sub>3</sub> and complex oxide systems ZnO/MoO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> and ZnO/CeO<sub>2</sub> with molar ratio of initial oxides 1:1.

## 2. EXPERIMENTAL

Complex oxide systems ZnO/MoO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> and ZnO/CeO<sub>2</sub> with molar ratio of oxides 1:1 were prepared by mixing of corresponding oxides' powders (all reagents were marked 'pure'). Milling was carried out in a planetary ball mill Pulverisette-6 (vial and balls from ZrO<sub>2</sub>) in air atmosphere at rotation frequency of 550 rpm with the reverse after every 30 min of milling. For all experiments, 10 g of the powder was placed in vial (200 cm<sup>3</sup>); ball-to-powder mass ratio (BPR) was equal to 10. Duration of activation was of 2, 4 and 8 hours. The study of structure and physicochemical properties of the synthesized samples was carried out by methods presented below.

Powder x-ray diffraction pattern of the samples was obtained with CuK<sub>α</sub> radiation ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  at 40 kV, 30 mA) using a diffractometer PW 1830 Philips. The sample was scanned over the required range for  $2\Theta$  values (10–90°). The crystallite size ( $L$ ) for the compositions was calculated using Debye–Scherrer formula, according to Eq. (1):

$$L = 0.9\lambda/\beta\cos\Theta, \quad (1)$$

where  $\lambda$  is the x-ray wavelength (for  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda \approx 0.154$  nm),  $\beta$  is the line broadening at half-maximum intensity (FWHM) in radians, and  $\Theta$  is the Bragg angle.

The specific surface area was calculated using the BET method and the total pore volume was established from the adsorption-desorption isotherms of nitrogen on 'NOVA-2200', Gas Sorption Analyzer (Quantachrome, United States).

The FT-IR spectra were recorded on a spectrometer 'Spectrum-One' (Perkin-Elmer Instruments) in air atmosphere at room temperature in absorbance mode (mass ratio sample/KBr = 1:20) in the range 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ .

EPR spectra were obtained on a Bruker Elexsys E580 FT/C at room temperature at a frequency of 9.2–9.9 GHz.

The surface structure of compositions was determined by transmission electron microscopy method using device JEM 1230 (Jeol) after previous ultrasound dispersing of samples in ethanol.

The adsorption organic dye safranin-T on obtained samples was studied by the method from Ref. [12]. The equilibrium concentration of safranin-T was determined by spectrophotometric method on the UV-2450 Shimadzu instrument. The initial ratio of the solid sample mass to solution volume was 1:4 (12.5 mg:50 ml). The sorption degree ( $S$ ) and adsorption capacity ( $a$ ) were calculated by Eqs. (2) and (3):

$$S = \{(C_0 - C_{\text{eq}})/C_0\} \cdot 100\%, \quad (2)$$

$$a = (C_0 - C_{\text{eq}}) \cdot V/m_s, \quad (3)$$

where  $a$  is adsorption capacity [g/l],  $C_0$  is initial concentration of dye solution [g/l],  $C_{\text{eq}}$ —equilibrium concentration [g/l],  $V$ —solution volume [ml],  $m_s$ —sorbent mass [g].

Catalytic activity of the samples in the ethanol oxidation was tested in a flow fixed-bed stainless microreactor at atmospheric pressure in the temperature range 25–300°C. The catalyst ( $V = 0.5$   $\text{cm}^3$  with fraction of 0.25–0.50 mm) was loaded into a reactor. Gas mixture containing 1 vol.%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  in air was passed through the reactor at a total flow rate of 20  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Initial components and reaction products have been analyzed by on-line gas chromatography, with flame ionization (FID) and thermal conductivity detectors (TCD). The reaction of ethanol partial oxidation to acetaldehyde occurs according to the equation:



The ethanol conversion, selectivity of products and their yield were calculated according to the following formulas:

$$X_{\text{EtOH}} = \{(C_{\text{EtOH}(\text{in})} - C_{\text{EtOH}(\text{out})}) / C_{\text{EtOH}(\text{in})}\} \cdot 100\%, \quad (5)$$

$$S = \{C / (C_{\text{EtOH}(\text{in})} - C_{\text{EtOH}(\text{out})})\} \cdot 100\%, \quad (6)$$

$$Y = X_{\text{EtOH}} \cdot S / 100, \quad (7)$$

where  $X_{\text{EtOH}}$  is ethanol conversion [%],  $S$  is selectivity of product,  $Y$ —product yield [%],  $C_{\text{EtOH}(\text{in})}$ —initial ethanol molar concentration,  $C_{\text{EtOH}(\text{out})}$ —ethanol molar concentration after reactor,  $C$ —product molar concentration after reactor.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Mechanochemistry of Molybdenum Oxide

In relation to modifying the properties of  $\text{MoO}_3$  by mechanochemical processing of it in this section, we presented the results, which show the possibility of  $\text{MoO}_3$  activation at a wide range of the changes of the amount of oxide loaded, the diameter of the balls, the speed of rotation and ball-to-powder mass ratio, and treatment medium. Nevertheless, it is possible to establish a number of general regularities, to which the mechanochemical activation of molybdenum oxide leads. Firstly, it should be noted that, independently of processing conditions, the increase of time treatment leads to increase of specific surface area of the sample (Fig. 1, *a*, *b*).

At the same time, it is necessary to note that the treatment in air (Fig. 1, *a*) makes the possibility to achieve much larger values of the specific surface area (in Ref. [47], it was shown that the exper-

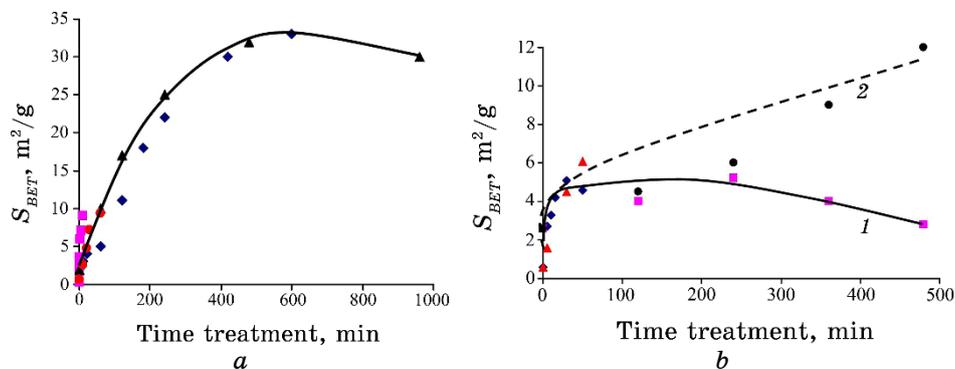
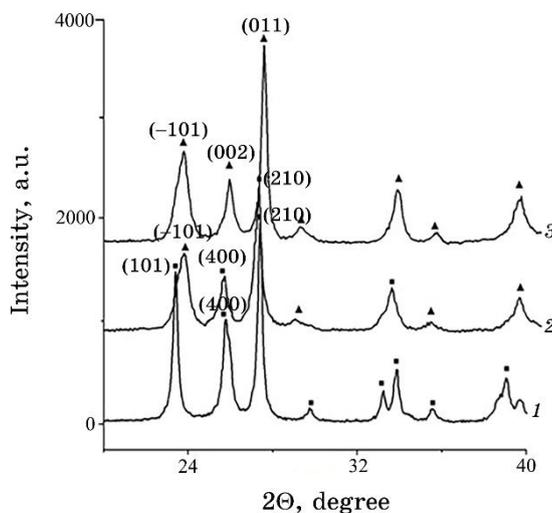


Fig. 1. The dependences of the specific surface area of  $\text{MoO}_3$  on the time of treatment: *a*—in air (the results obtained in Refs: [47]— $\blacklozenge$ , [48]— $\bullet$ , [49]— $\blacksquare$ , [50]— $\blacktriangle$ ); *b*—in water (1) and ethanol (2) (the results obtained in Refs: [48]— $\blacklozenge$ , [50]— $\blacksquare$ , [48]— $\blacktriangle$ , [50]— $\bullet$ ).

imental curve of the change in the specific surface area coincides with the calculated one) than the treatment in water and ethanol (Fig. 1, *b*). The results presented in Fig. 1, *b* demonstrate that the treatment in water accompanied by rapid achievement of the specific surface area maximum value, while the maximum is not yet observed in ethanol after 480 minutes of treatment.

In Ref. [48], it was shown that the use of ethanol–water mixture (volume ratio 1:11) as medium leads to a slower increase in the specific surface area compared to the treatment in ethanol but faster than in water. Almost the same behaviour was observed after treatment of  $\text{MoO}_3$  in a benzene–water (1/20 volume ratio) emulsion [48]. In all these studies, it was shown that, simultaneously with an increase in the specific surface area, the particle size of initial oxide decreases up to 32 [49] or 22–24 nm [50, 51] are occurred, and the minimum particle sizes up to 7 nm were observed in Ref. [52]. In addition, it was shown that an increase of processing time (after maximum specific surface area achievement) accompanied by particles' aggregation [49, 50, 52–54] that leads to a decrease of specific surface area of the sample.

The study of  $\text{MoO}_3$  samples after mechanochemical treatment in air permits to establish a decrease of the intensity of all reflections on the diffractograms, their broadening and a change in the relative intensity between reflections [47, 48, 50–52, 54–57], the formation of an amorphous layer on the sample surface [47, 48], and the tran-



**Fig. 2.** Diffractograms of  $\text{MoO}_3$  after mechanochemical treatment in air at: 200 rpm—1, 400 rpm—2, 600 rpm—3. ■—orthorhombic modification of  $\text{MoO}_3$ ; ▲—monoclinic modification of  $\text{MoO}_3$ . Time treatment is of 4 h in Pulverisette-6; balls and vial of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; BPR is of 13/1.

sition of the molybdenum-oxide orthorhombic modification to monoclinic [50, 58, 59], with a change in both the number of revolutions (Fig. 2) and the processing time (Fig. 3).

It should be noted that the monoclinic modification of  $\text{MoO}_3$  exhibits higher activity in various catalytic oxidation processes [50, 51, 60–64]. At the same time, as found, this treatment leads to the formation of molybdenum suboxides  $\text{MoO}_{3-x}$  [65] or metastable  $\text{MoO}_{2.8}$ , which can decompose into  $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47} + \text{MoO}_3$  [48, 66–69].

Activation in water at high energy loads (3000 rpm, stainless steel equipment) also leads to the formation of molybdenum suboxide  $\Delta\text{-MoO}_{2.8}$  together with the existence of  $\text{MoO}_3$ , and after 50 minutes of treatment, the maximum intensity has a reflex from the plane [021], although, at less time treatment, the maximum intensity was observed on the reflex from the plane [400] [48, 67–69]. Similar effects were observed, when activation of  $\text{MoO}_3$  in the water–ethanol or water–benzene mixtures was realized. Less energy loading (600 rpm,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  equipment) leads to an appearance of reflexes of the sidvilit phase ( $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ) [70] after 4 h of treatment, and with an increase of the time treatment, an amorphization of the oxide proceeds occurs [50, 51].

The mechanochemical treatment of  $\text{MoO}_3$  in ethanol (3000 rpm) [48, 66–69] leads to an increase in the intensity of the reflex from

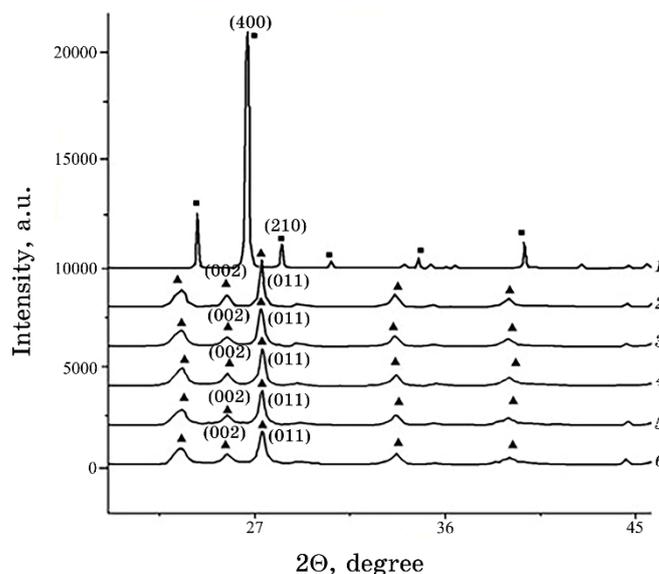


Fig. 3. Diffractograms of  $\text{MoO}_3$ : initial—1; after treatment in air for: 1 h—2, 2 h—3, 4 h—4, 8 h—5, 16 h—6. ■—orthorhombic modification of  $\text{MoO}_3$ ; ▲—monoclinic modification of  $\text{MoO}_3$ . Rate—600 rpm.

the plane [021] with  $d = 0.33$  nm. At the same time, it should be noted that, after 5 minutes of treatment, there is also a sharp increase in the relative intensity of the reflex corresponding to the plane [060]. This intensity increases from 59% for the initial sample to 99%. With an increase of the time processing, the relative intensity of this reflex decreases against to initial value. In the diffractograms of the sample after 50 min of treatment in ethanol, a number of new weak reflexes appear with  $d = 0.58, 0.46, 0.43, 0.41, 0.28, 0.22$  nm, which can be attributed to the non-stoichiometric Magnéli  $\chi$ - $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$  phase formed from  $\text{MoO}_3$  by the crystallographic shift mechanism. With a less number of rotations (600 rpm), the delayed transition of the orthorhombic modification to monoclinic  $\text{MoO}_3$  with the subsequent reflexes' appearance of  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$  was observed in comparison to treatment in air [50, 51].

It should be noted that the formation of molybdenum suboxides after treatment of  $\text{MoO}_3$  leads to a sharp increase of the activity of the sample in the reactions of oxidation of *n*-butane and propane [48], ethanol [50], and the possibility of new directions in ethanol oxidation appears [50, 51]. On this sample, the reaction of benzene direct oxidation to phenol by oxygen gas phase was also observed [48, 66–69].

The study of the obtained samples in ethanol oxidation reaction by gas chromatography showed that the initial molybdenum oxide (orthorhombic modification) is a low-active catalyst: the degree of ethanol conversion equal to 50% is reached at 250°C, and the carbon oxides are main products (selectivity of their formation was about 90%). Mechanochemical treatment allows to increase its activity in this process and to change the direction of the ethanol oxidation process (Table 1).

**TABLE 1.** The influence of the  $\text{MoO}_3$  morphology on the properties in ethanol oxidation process.

Medium of MChT	Modifications of $\text{MoO}_3$ , crystal orientation*		Catalytic properties**		
	After MChT	After catalysis	$T_r$ , °C	Selectivity, mol. %	
				$\text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{C}_2\text{H}_4$
initial	O-, LP	O-, LP	250	11	0
air	M-, LP	M-, LP	185	97	1
water	Sidvilite	O-, BP	225	10	85
ethanol	O-, BP + M-, LPO-, BP + M-, LP		195	30	68

Note: \*O—orthorhombic; M—monoclinic; LP—lateral plane; BP—basal plane;  
\*\* parameters at a 50% ethanol conversion;  $T_r$ —reaction temperature.

Depending on the medium treatment, crystal modifications of  $\text{MoO}_3$  with different preferential crystallographic orientation are formed. These compounds allow to carry out ethanol oxidation process with a high selectivity for the specific product—acetaldehyde or ethylene [71]. The presence of a monoclinic modification of  $\text{MoO}_3$ , which is formed quite quickly after treatment in air (60 min), with a preferential orientation along the lateral plane allows to form  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (Table 1), the selectivity for which decreases at full conversion of ethanol. In the presence of an orthorhombic modification of  $\text{MoO}_3$  with a predominant orientation along the basal plane, which formed from sidvilitite ( $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ), the high selectivity to ethylene is observed; it only slightly decreases with an increase of conversion up to 100%. The formation of the mixture of two modifications of  $\text{MoO}_3$  (treatment in ethanol) leads to the preparation of catalyst, at which these two products are formed with high selectivity (Table 1).

It can be concluded that mechanochemical activation of  $\text{MoO}_3$  in all mediums leads to an increase of catalytic activity of the sample in ethanol oxidation that can be related with an increase in specific surface area and particles' sizes decrease. The high selectivity for different products can be related with different samples' crystallographic morphology and their influence on the mechanism of substrate activation.

### 3.2. Mechanochemical Activation of ZnO/ $\text{MoO}_3$ System

Practically all industrial catalysts contain in their composition metal oxides as base active phase of the catalysts or the additives to the base catalytic matrix. Many investigations proved the influence of method of oxide catalyst preparation on its dispersion and catalytic activity [72]. In our article, we will show the effect of mechanochemical treatment conditions on the physicochemical and catalytic properties of complex binary oxide systems based on Zn, Ce and Mo.

The results of mechanochemical treatment of the ZnO and  $\text{MoO}_3$  mixtures with different molar ratio of oxides were reported in our publications [73–75]. It was found [74, 75] that mechanochemical treatment of the mixture with equimolar ratio of initial oxides in air permits to obtain nanosize  $\beta\text{-ZnMoO}_4$  monoclinic modification. Traditionally, this phase was prepared from salts of these metals and the different medium use [18]. In this case, the activation of oxides' mixture was carried out in the planetary ball milling Pulverisette-6 in air atmosphere during 2, 4 and 8 hours with balls' ( $\text{ZrO}_2$ ) diameter of 5 mm and BPR 10:1 at rotation frequency of 550 rpm. It was established that, after treatment during 2 h, the intensity of all reflexes for the initial oxides significantly decreases with

**TABLE 2.** Properties of the ZnO–MoO<sub>3</sub> = 1:1 samples after mechanochemical treatment in air.

Time of processing, h	Phase	<i>L</i> , nm	<i>S</i> , m <sup>2</sup> /g	<i>V<sub>s</sub></i> , cm <sup>3</sup> /g	Results of ethanol oxidation			
					<i>X</i> = 50%		<i>X</i> = 100%	
					<i>T<sub>r</sub></i> , °C	<i>S<sub>Ac</sub></i> , %	<i>T<sub>r</sub></i> , °C	<i>S<sub>Ac</sub></i> , %
0	<b>-MoO<sub>3</sub></b> , ZnO	56	2	0.026	260	80	317	61
2	<b>MoO<sub>3</sub>·0.5H<sub>2</sub>O</b> , α-MoO <sub>3</sub> , ZnO	13	5	0.022	211	97	258	91
4	<b>-ZnMoO<sub>4</sub></b> , ZnO, MoO <sub>3</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O	18	6	0.027	188	98	215	95
8	β-ZnMoO <sub>4</sub>	15	9	0.037	177	100	205	96

*Note:* The phase with maximum reflexes' intensity on the diffractograms is highlighted bold (in the column of phase); *L*—average crystallite size determined from the maximum intensive reflex; *S*—specific surface area (BET) of the sample; *V<sub>s</sub>*—total pore volume; *T<sub>r</sub>*—reaction temperature; *S<sub>Ac</sub>*—selectivity of acetic aldehyde; *X*—ethanol conversion.

simultaneous reflexes' broadening that can be explained by a decrease of the oxides' particles' size. The data presented in Table 2 and Figures 4, *b*, 5, *b* confirm this fact. In the same time, the appearance of new reflexes related with MoO<sub>3</sub>·0.5H<sub>2</sub>O-phase formation was observed (Table 2).

It can be assumed that the formation of MoO<sub>3</sub>·0.5H<sub>2</sub>O phase occurs due to the presence of water molecules absorbed by initial oxides. The presence of adsorbed water is confirmed by DTA–TG and FT-IR data. The results obtained by DTA–TG demonstrate the sharp mass lose (about 5%) and the shift of endothermic-effect temperature from 260°C (initial oxides' mixture) up to 226°C, which is related with lower temperature of water removal than in initial sample. FT-IR-spectra demonstrate the presence of the characteristic bands of water molecules (1620 and 3560 cm<sup>-1</sup>) for initial mixture and after treatment, and also the shift of the Mo=O, Mo–O–Mo and Zn–O bands (treated sample in comparison to initial mixture) from 991, 864 and 495 cm<sup>-1</sup> up to 982, 857 and 473 cm<sup>-1</sup>, respectively, and the appearance of new band at 955 cm<sup>-1</sup> characteristic for MoO<sub>3</sub>·0.5H<sub>2</sub>O.

The data obtained by SEM (Fig. 4) and TEM (Fig. 5) show the changes of crystallites' size after mechanochemical activation of the mixture. The results presented in Fig. 4, *a*, *b* demonstrate that, in mechanochemical process with sample during 2 h, the destruction of initial crystallites with decrease of their sizes takes place; herewith, it should be noted that larger particles are agglomerates of smaller

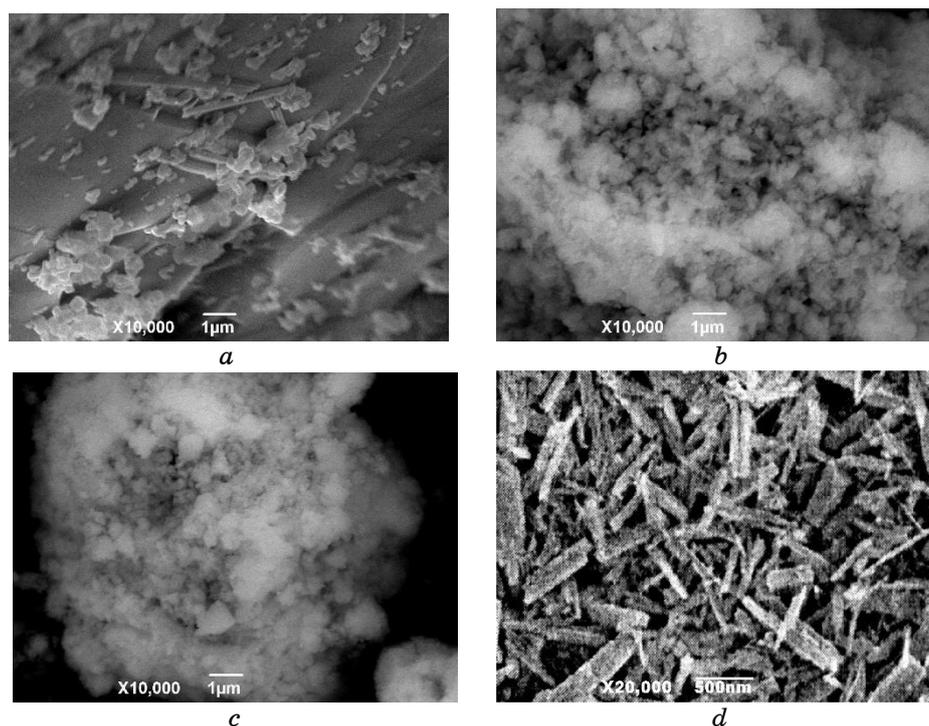
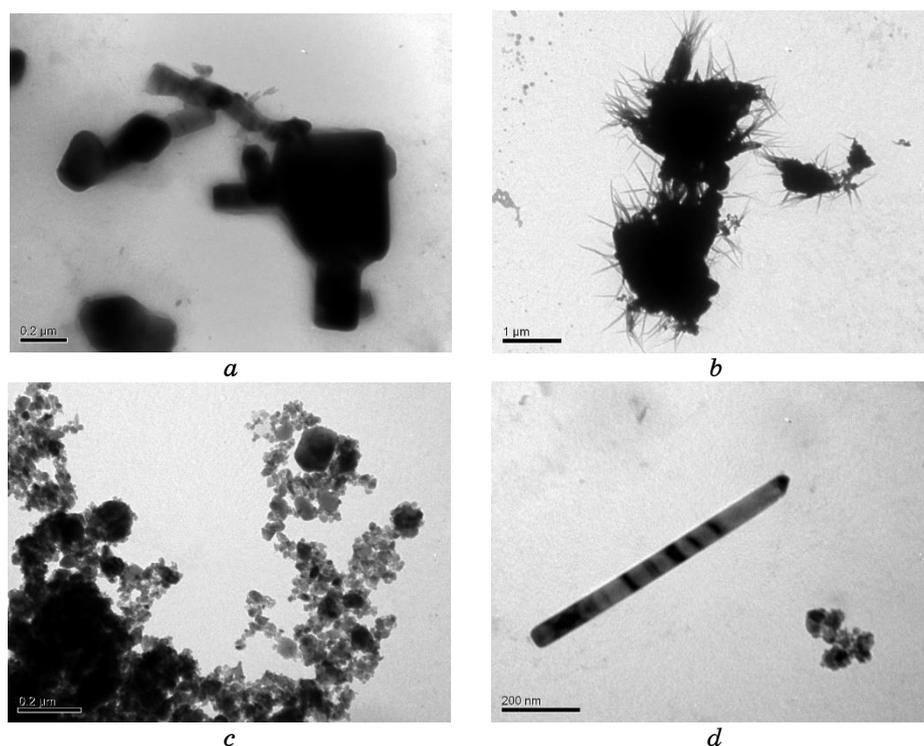


Fig. 4. SEM microphotographs of ZnO/MoO<sub>3</sub> system: initial one—*a* and after MChT during: 2 h—*b*, 4 h—*c*, 8 h—*d*.

crystallites.

Figure 5, *b* shows that, simultaneously with the activation and decrease of particle size, the formation of the particles with new habitus, namely, elongated needles, which can belong to formed MoO<sub>3</sub>·0.5H<sub>2</sub>O phase, occurs (that can be evidenced by data presented in [50, 51] and their disappearance with increase of treatment time). Simultaneously, the presence of rounded crystals, which can be identified as MoO<sub>3</sub>, and small particles as ZnO was observed.

The increase of time of processing up to 4 h, according to XRD data, leads to formation of zinc molybdate β-ZnMoO<sub>4</sub> of monoclinic modification (Table 2). The formation of this phase can be related with two factors: i) high reactivity of the small ZnO particles that was reported in [76, 77], where the mechanochemical treatment of zinc oxide was studied; ii) the presence of hydrated molybdenum oxide, which, according to scheme proposed in Ref. [18], participates in the formation of zinc molybdate phase by means of its traditional synthesis in solution. The study of the sample by SEM method (Fig. 4, *c*) shows the significant decrease of particles' size



**Fig. 5.** TEM microphotographs of ZnO/MoO<sub>3</sub> system: initial one—*a* and after MChT during: 2 h—*b*, 4 h—*c*, 8 h—*d*.

due to the crystal destruction and formation of agglomerates, which contain small particles. TEM data (Fig. 5, *c*) show the disappearance of needle-like particles and an appearance of the number of new rounded light small crystallites, which can be attributed to ZnMoO<sub>4</sub>. The formation of zinc molybdate phase is confirmed by FT-IR data, which demonstrate not only the shift and intensity decrease of the Mo=O, Mo-OH and Zn-O bands (the shoulders at 980, 950 and 470 cm<sup>-1</sup>, respectively, are observed only), but an increase of intensity of metal molybdates bands (for Mo-O-Mo and O-Mo-O at 850 and 652 cm<sup>-1</sup>, respectively). In turn, DTA curve shows the appearance of exothermal effect at 430°C, which can be related with the crystallization of partially amorphous ZnMoO<sub>4</sub> particles, and the shift of endothermic effect, which is related with nano-MoO<sub>3</sub> melting up to 670°C (both without mass loss).

After mechanochemical treatment of the mixture during 8 h only, the reflexes of β-ZnMoO<sub>4</sub> phase with maximum intensity at [-111] are observed by XRD. The study of this sample by SEM method (Fig. 4, *d*) shows the presence of a significant number of

rod-like crystals, while TEM data demonstrate the formation of elongated crystals with cross section equal to 15–35 nm and the length near 100–800 nm. It can be assumed that, in process of mechanochemical activation, the existence of local warming [78] and increased pressure provokes the condensation of small crystals of  $\text{ZnMoO}_4$  in one of the directions of the crystallographic axes with formation of a larger particle carried out. The data presented in Fig. 5, *d* show that, after mechanochemical activation of the mixture during this time, the process of the rod-like  $\beta\text{-ZnMoO}_4$  nanocrystals' formation does not end completely. This is evidenced by presence of small rounded particles of this phase with dimension of 15–25 nm (see Fig. 5, *b*), the formation of which was fixed early (Fig. 5, *c*). It is necessary to note that the formation of  $\beta\text{-ZnMoO}_4$  crystals with similar habitus, namely, nanorods of zinc molybdate was observed in the electrochemical synthesis with use of the monocrystalline molybdenum as reagent [79] only.

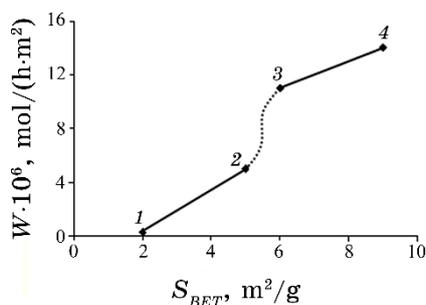
According to FT-IR data, all vibrations' characteristics of zinc molybdate are recorded in spectrum of this sample. The absorption bands at 647, 850 and 950  $\text{cm}^{-1}$ , which are corresponding to bending, asymmetric and symmetric stretching vibrations of octahedral  $[\text{MoO}_6]$ -coordinated molybdenum in different metal molybdates [80, 81], are present in spectrum. In addition to the endothermic effects at 124 and 202°C associated with the removal of water, in the DTA curve, the small exothermal effect at 430°C (without any mass loss) is present, and it can be related with crystallization of partially amorphous  $\text{ZnMoO}_4$  rounded particles (Fig. 5, *d*), while the effect at 670°C, which responds to melting of nanocrystals of  $\text{MoO}_3$ , is absent. All obtained results demonstrate that, in mechanochemical processing (after 8 h treatment), formation of zinc molybdate is finished practically, but there is not its crystallization (or nanorods' condensation), and part of this composition is in amorphous state.

Simultaneously, it is necessary to note that the mechanochemical activation of the samples leads to an increase of specific surface area and pore volume (Table 2). It should be noted that, in mechanochemical process with the Zn/Mo mixture, the change of the value of specific surface area is significantly smaller than under treatment of individual  $\text{MoO}_3$ , where the specific surface area is increased up to 33–35  $\text{m}^2/\text{g}$  [51, 77, 82]. This difference in specific surface area can be explained by fact that, in the mechanochemical process of the mixture, not only the grinding of  $\text{MoO}_3$  is carried out but the chemical reaction with formation of new compositions, for example, zinc molybdate occurs too.

Taking into account that molybdenum oxide after mechanochemical activation in air showed the promising properties in reaction of ethanol oxidation to acetaldehyde (Table 1 and [51]), the catalytic

activity of the Zn–Mo–O samples prepared in this reaction was studied. The results presented in Table 2 demonstrate an increased catalytic activity (ethanol conversion degree) and reduction of the reaction temperature for the samples after treatment. This fact can be associated with an increase of specific surface of the samples as a result of treatment. In addition, a significant change in the selectivity of acetaldehyde formation was also observed.

On the other hand, the comparison of specific rates of ethanol oxidation shows (Fig. 6) the presence of two regions in its dependence on the specific surface area. First region (low reaction rate) can be related with an increase of specific surface area and practically correspond to G. Boreskov's rule [83], which determines the stability of specific rate of oxidation at different sample-preparation methods. However, the formation of zinc molybdate leads to abrupt increase of specific rate of ethanol oxidation (second part with high value of the rate). So, two different compounds can determine the specific rate of ethanol oxidation of the Zn–Mo–O mixture: in first case, this is molybdenum oxide (it is necessary to note that this value is near to obtained one for treated  $\text{MoO}_3$ ) and, in second case, the properties of the sample are determined by the presence of zinc molybdate phase, and its crystallization (after 8 h treatment) increases activity. Therefore, zinc molybdate phase can be an active component of the catalyst selective ethanol conversion to acetaldehyde. On the other hand, this phase prepared by traditional method shows a decrease the selectivity at an increase of ethanol conversion (from 90% at 50% conversion up to 75% at 100% conversion) unlike the samples obtained by mechanochemical route (Table 2). Thus, we can conclude that high selectivity for acetaldehyde in the ethanol-oxidation reaction related with the existence in the catalyst nanosize zinc molybdate phase in nanorods form. Low reaction temperature in the presence of the synthesized catalyst at



**Fig. 6.** Dependence of specific ethanol-oxidation rate on the specific surface area (BET) of the initial samples (1) in Zn/Mo system and after MChT of it during: 2 h—2, 4 h—3, 8 h—4.

high product yield (96%) and its productivity (1.8 mol/(kg·h)) shows that the process of ethanol direct oxidation by air on this catalyst can be a promising alternative to known Wacker process, in which acetaldehyde is produced by hydration of ethylene in the presence of complex  $\text{PdCl}_2 + \text{CuCl}_2$  catalyst.

### 3.3. Mechanochemical Treatment of $\text{CeO}_2/\text{MoO}_3$ System

This work fills up the lack of systematic studies on the mechanochemical synthesis and modification of Ce–Mo–O compositions. This section presents the results of the study of MChT effect of an oxide mixture based on cerium and molybdenum (Ce/Mo=1:1) on their physical and chemical properties.

The mechanochemical milling of oxides' mixture  $\text{CeO}_2/\text{MoO}_3=1:1$  (similarly to Zn/Mo system) in air leads to sharp decrease of particle size of oxides (the results of particles' sizes calculations are presented in Table 3). It should be noted that, after MChT (independent on the time of treatment), the change of dominant reflexes (from  $\text{MoO}_3$  to  $\text{CeO}_2$  with maximum reflex from the plane [111]) occurs, herewith the  $\text{MoO}_3$  phase becomes as x-ray amorphous.

This fact is confirmed by SEM (Fig. 7, *a, b*) and TEM (Fig. 8, *b–d*) data. Comparison of the SEM and EDS analyses (Fig. 7, Table 4) shows that big particles (habitus of 200–300 nm—**A**) in initial sample belong to  $\text{MoO}_3$ , while small particles with sizes of 50–70 nm (**B**) are characteristic to cerium oxide. After MChT during 2 h, in the sample, there are large particles (**A**), but their morphology differs from  $\text{MoO}_3$  (looser).

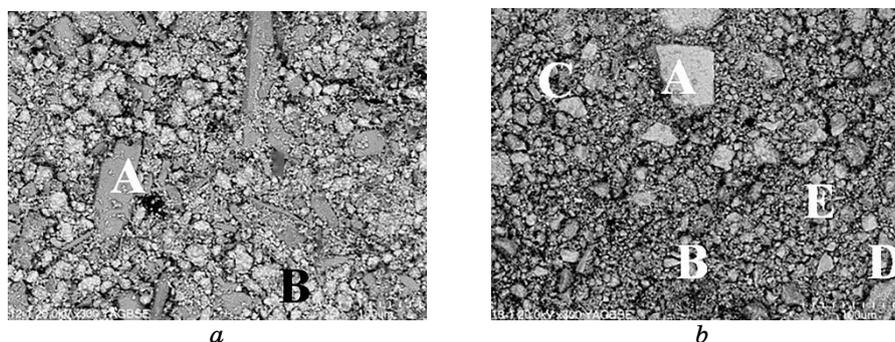
Simultaneously, the results of analysis of these particles (Table 4) show for them the equivalent content of molybdenum and cerium, as in other places on the surface (**B–E**), where presence of fine particles is observed. In addition, it should be noted that, in most of the studied places of surface, there is a slightly lower content of Ce than Mo (Table 4) that can indicate a partial coating of the surface of cerium oxide by molybdena. This assumption is in agreement with data presented in Table 3, which demonstrate the decrease of particle size.

This fact is also confirmed by TEM method (Fig. 8). From Figure 8, *b*, it can be seen the partial amorphization of molybdenum oxide (light particles) and formation the needle-like crystals that characterizes the formation of hydrated molybdenum oxide  $\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (see above). The formation of needle-like crystals with a significant advantage of their length over the cross section leads to the fact that, during following processing, they quickly crush (shorten), and the next coating process of small particles of molybdenum oxide on the larger  $\text{CeO}_2$  crystals takes place.

**TABLE 3.** Some properties of  $\text{CeO}_2/\text{MoO}_3 = 1:1$  composition.

Time of treatment, h	$L, \text{nm}^*$		$S_{\text{BET}}, \text{m}^2/\text{g}$	$V_s, \text{cm}^3/\text{g}$	Selectivity of Ac	
	$\text{MoO}_3 [020]$	$\text{CeO}_2 [111]$			at $X = 50\%$ at $X = 100\%$	
0	93	53	2	0.03	82	61
2	7	21	5	0.06	98	92
4	—	18	3	0.03	100	97
8	—	15	3	0.03	100	96

*Note:* Average crystallite size calculated for most intensive reflexes;  $X$ —ethanol conversion.

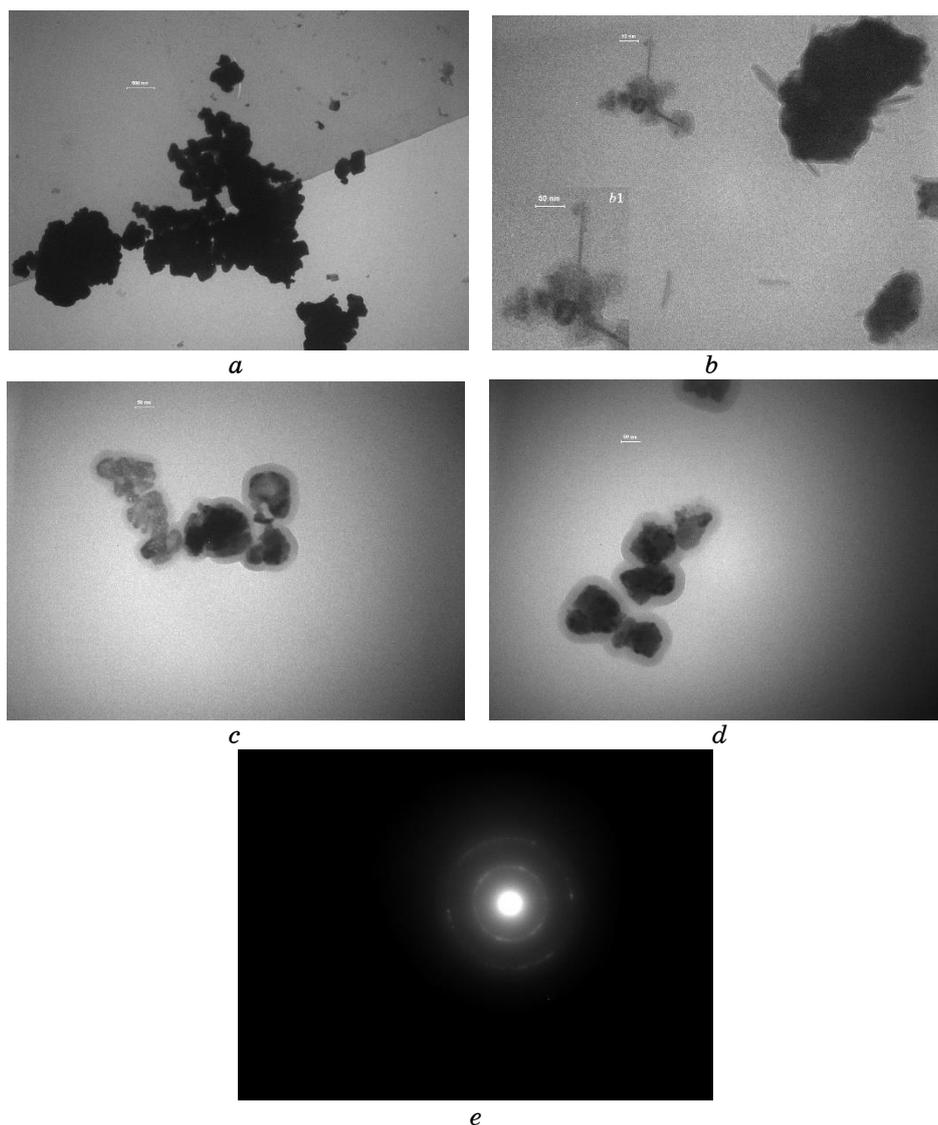


**Fig. 7.** SEM images of initial composition  $\text{Ce}/\text{Mo} = 1:1$  (a) and after 2 h of MChT of it (b).

It should be noted that a similar deposition process during mechanochemical treatment was established for the  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  system [84], and for the  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  system, it is at hydrothermal synthesis [85].

The increase of time of treatment up to 4 h is accompanied by formation of the composites with core-shell structure (Fig. 8, c), whose the beginning can be observed already after 2 h of activation (see Fig. 8, b, b1).

The particles of crystalline  $\text{CeO}_2$  (25–35 nm) play role of core in these composites, and amorphous  $\text{MoO}_3$  is a transparent shell (5–10 nm). It is necessary to note that formation of these core-shell structures was clearly observed at longer time of mechanochemical treatment [86]. The partial formation of core-shell structure already at 2 h treatment well agrees with EDS data, which show the uniform distribution of Mo and Ce in different points of the sample surface (Table 4).



**Fig. 8.** TEM microphotographs of  $\text{CeO}_2/\text{MoO}_3$  samples after MChT during: 2 h—*b*, 4 h—*c*, 8 h—*d*; electron graphic study—*e*; initial sample—*a*.

Longer treatment time (8 h) leads to that the sample contains only the particles of core-shell structure, and their number increases (Fig. 8, *d*). Simultaneously, it can be seen that core is a conglomerate of the particles with dimensions near 10–15 nm, a shell thickness increases up to 10–15 nm. The increase of shell thickness can be related with disappearance of round transparent particles (amor-

**TABLE 4.** EDS analysis of CeO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> system.

Element	Initial			After 2 h MChT					
	A	B	FS*	A	B	C	D	E	FS*
Mo	96.5	0	50.2	51.3	51.8	52.2	50.1	46.5	50.5
Ce	3.5	100	49.8	48.7	48.2	47.8	49.9	53.5	49.5

Note: FS—full surface.

phous molybdenum oxide); their presence can be observed in Fig. 8, *c*. The presence of crystalline CeO<sub>2</sub> only in the sample was confirmed by electron graphic investigations (Fig. 8, *e*).

According to FT-IR data except the shifting of absorption band of Mo=O bond from 935 (initial mixture) to 952 (2 h MChT) and 980 cm<sup>-1</sup> (4 h MChT) in spectra of treated samples, the disappearance of absorption band of  $\nu_{as}$  O-Mo-O bond at 622 cm<sup>-1</sup> after 2 h treatment occurs due to MoO<sub>3</sub> amorphization. As to absorption bands of  $\nu_{as}$  Mo-O-Mo and  $\nu_s$  Mo-O, the initially shifts from 825 to 836 cm<sup>-1</sup> and from 801 to 797 cm<sup>-1</sup>, respectively, were established, but, after 4 h activation, they disappear in spectre. Such changes in IR-spectra are in good agreement with the data obtained by XRD, TEM and DTA-TG methods. The last showed the presence of the exothermic effect at 405°C without mass loss that is related with crystallization process of amorphous molybdena (after 4 h of treatment of the sample). Thus, all the obtained results permit to suggest the following mechanism of transformations in the CeO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> system as a result of mechanochemical treatment. The action of mechanical energy under treatment provokes the chaotic destruction of CeO<sub>2</sub> crystals and the decrease of their size (Table 3). At the same time, anisotropic destruction of MoO<sub>3</sub> crystals by the crystallographic shear mechanism, noted as early as [57], occurs and leads partially to hydration of molybdenum oxide and the formation of its needle-like crystals, as well as the formation of structural defects and partial amorphization of the molybdenum oxide. The formation of structural defects associated with the appearance of unsaturated Mo<sup>5+</sup> ions ( $g_{\perp} = 1.941$  and  $g_{\perp} = 1.956$  correspond to hexa-co-ordinated Mo<sup>5+</sup> ions in MoO<sub>3</sub> crystal) and transition of the Mo<sup>5+</sup> ion from tetra- to pentagonal co-ordination, which was established by the ESR method. ESR spectra of Ce<sup>3+</sup> ( $g = 1.960$ ) were not recorded for samples after activation.

The study of catalytic properties of Ce/Mo system in ethanol-oxidation process shows the high selectivity of acetaldehyde formation (like to Zn/Mo system). So, at alcohol conversion of 50%, the selectivity to acetaldehyde is of (or close to) 100% (Table 3). The increase of catalytic activity of treated samples can be ex-

plained by decrease of particle size (Table 3) as a result of treatment and corresponding increase of their specific surface area, *i.e.*, number of catalytically active centres. In addition, the increase of catalytic activity of the samples after MChT can be caused by the presence of tetrahedral-co-ordinated  $\text{Mo}^{5+}$  ions, which can easily co-ordinate oxygen with formation of  $\text{Mo}^{6+}\text{-O}_2^-$  couples, and oxygen ions can activate the process oxidation.

It should be noted that the increase of ethanol conversion accompanied by a decrease of the selectivity of acetaldehyde formation, but it remains high even at full ethanol conversion. The maximal yield of this product (97%) can be obtained in the sample after 4 h treatment. However, the temperature to achieve this value is by  $20^\circ\text{C}$  above than in the case of the sample after 8 h treatment, where the yield is equal to 96% (at  $195^\circ\text{C}$ ). A comparison of the obtained results with the literature data related with acetaldehyde production from ethanol shows that they are better than in the best known catalyst  $\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4$  [83], where similar results (yield 95%) were obtained at  $300^\circ\text{C}$ .

Therefore, the obtained results show the perspective of creation of new process of acetaldehyde production on the base of renewable raw material—bioethanol as alternative of Wacker process.

The calculation of specific rate of ethanol oxidation shows (Fig. 9) the sharp increase of its value for the samples after treatment in comparison with initial mixture of oxides and practically equal value for the treated samples. In the last case, the Boreskov's rule, which determines the rate constancy for the samples, the same composition, independently on their preparation methods, is fair. This fact permits to conclude that active component of the catalysts

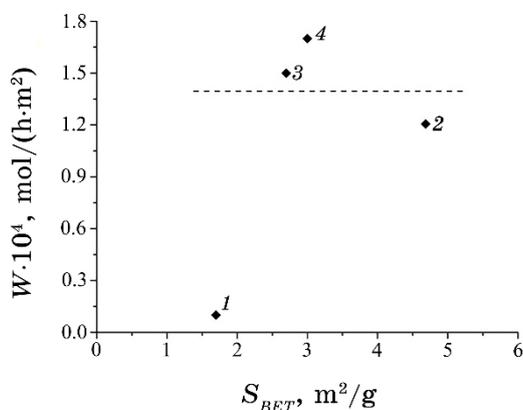


Fig. 9. Dependences of specific ethanol-oxidation rate on the specific surface area (BET) in initial samples 1 and after MChT during 2 h—2, 4 h—3, 8 h—4.

is the composite with core-shell structure, which can be obtained very easily by mechanochemical treatment of initial oxides' mixture in air without solvents and/or metal salts' using.

### 3.4. Mechanochemical Activation of ZnO/CeO<sub>2</sub> System

After considering the data related with mechanochemical treatment of the ZnO/MoO<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> compositions, this is a logical extension to study the ZnO/CeO<sub>2</sub> system. The results of mechanochemical treatment influence on the properties of ZnO/CeO<sub>2</sub> composition with molar ratio of the oxides 1:1 will be presented below. It was found that, in mechanochemical activation process, the essential decrease of oxides' particles' size from 174 up to 40 nm for ZnO and from 57 up to 20 nm for CeO<sub>2</sub>, and formation of Zn-Ce-O nanocomposite as a result of treatment is occurred.

The increase of specific surface area of the sample after treatment by up to three times was established (Table 5) too. The destruction of mesopores, which was recorded by us after 2 and 4 h of MChT and partial particles' aggregation with formation of the composite with macroporous structure at an increase of time of treatment, was observed. This fact was confirmed by TEM data (Fig. 10).

It is necessary to note that formation of Zn-Ce-O nanocomposite with similar heterostructures, where the small CeO<sub>2</sub> particles were distributed on the surface of ZnO nanoparticles (Fig. 10, *d*), at its preparation by other methods was shown early [87].

The study of the catalytic properties of MChT-prepared samples in ethanol-oxidation reaction shows their low activity and selectivity to acetaldehyde formation in this process. Therefore, it is possible to conclude that high effectiveness of the catalysts in this process is related with the presence of molybdenum ions in the catalyst in the form of amorphous layer in core-shell composite or in nanoparticles (nanorods) of zinc molybdate.

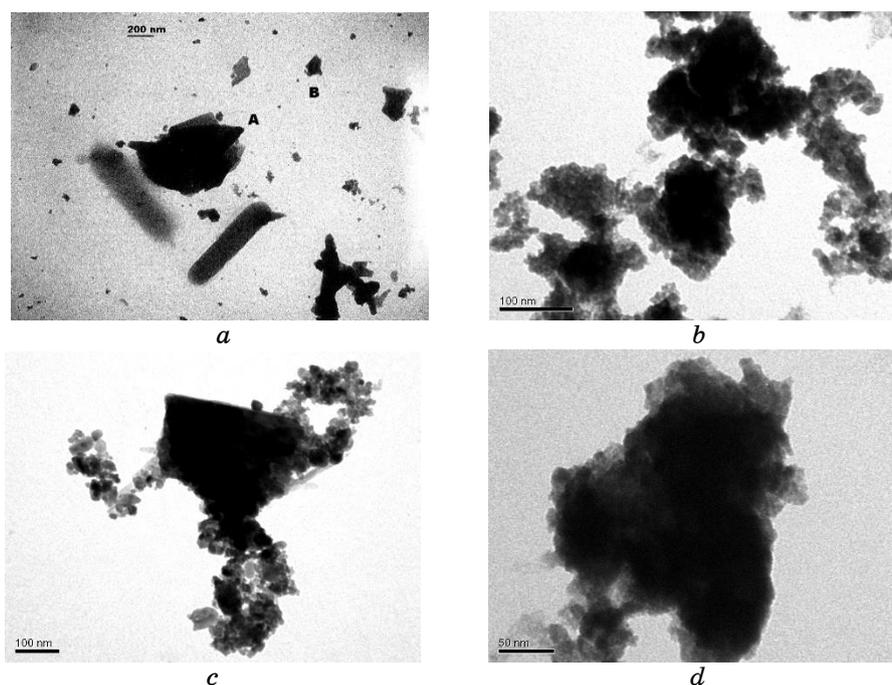
On the other hand, the formation of ZnO nanoparticles, well known photocatalyst, can lead to an increase of photocatalytic activity of the samples prepared by MChT. The study of photocatalytic activity of the samples in degradation of safranin-T dye in water solution shows (Table 5) an abrupt increase of their activity at irradiation by the visible light. The full degradation of the dye in solution was observed after 1.5 hours of irradiation.

The obtained results indicate that ZnO demonstrates a quantum-dimensional effect, and it is impossible to exclude the influence of CeO<sub>2</sub> nanoparticles as dopant of oxygen on process of dye destruction or their influence on electron-hole separation process that decreases recombination process.

**TABLE 5.** Results of porous, optical and photocatalytic studies of ZnO–CeO<sub>2</sub> systems after MChT.

Time of treatment, h	$S_{BET}$ , m <sup>2</sup> /g	$V_s \cdot 10^3$ , cm <sup>3</sup> /g	$\lambda$ , nm*	$E_g$ , eV**	$K_d \cdot 10^4$ , s <sup>-1</sup>
0	1.8	0.9	396	3.13	0.01
2	2.7	3.1	390	3.18	2.7
4	3.8	5.2	386	3,21	3.1
8	5.2	8.1	382	3,24	3.5

Note: \* $\lambda$  is the edge of the absorption band; \*\* $E_g$ —the energy of the band-gap width;  $K_d$ —constant rate of degradation dye safranin-T.


**Fig. 10.** TEM images of ZnO/CeO<sub>2</sub> samples: initial (*a*) and after MChT during 2 h, 4 h and 8 h (*b*, *c*, *d*, respectively).

#### 4. CONCLUSIONS

It was found that the mechanochemical treatment of a mixture of the ZnO and MoO<sub>3</sub> oxides permits preparation of nanodispersed phase of monoclinic  $\beta$ -ZnMoO<sub>4</sub> modification in the nanorods' form. In the case of Ce–Mo–O-system mechanochemical treatment, the formation of nanosize composites with a core–shell structure, which

contain an amorphous molybdenum oxide layer (5–15 nm) on a nucleus of nanocrystalline (25–35 nm) cerium oxide, was established. Treatment of ZnO–CeO<sub>2</sub> oxides' mixture leads to formation of nanoparticles of oxides with strong contact between them.

It was established that mechanochemically treated samples containing molybdenum ions (Zn–Mo–O, Ce–Mo–O) demonstrate high activity and selectivity at low reaction temperature in process of ethanol oxidation to acetaldehyde. The obtained results show that this process, in the presence of prepared catalysts, can be an alternative of known Wacker process of acetaldehyde fabrication. On the other hand, the samples of ZnO–CeO<sub>2</sub> composition, due to formation of nanoparticles of ZnO and possibility to promote the oxygen transport and electron–hole separation, showed a sharp increase the photocatalytic activity in process of dye degradation in water solution at visible-light irradiation.

Thus, the presented results demonstrate a significant prospect of applying the method of mechanochemistry, in its various aspects, for the synthesis of various catalytic compositions and their use in catalytic processes.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported financially by the N.A.S.U. Program of Fundamental Research 'New Functional Substances and Materials of Chemical Production' (project 13/19-21).

## REFERENCES

1. C. Suryanarayana, *Mechanochemical Alloying and Milling* (Marcel–New York: Dekker: 2004).
2. V. V. Boldyrev, *Thermochimica Acta*, **110**: 303 (1987); [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(87\)88239-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(87)88239-4)
3. P. Balaz, *Extractive Metallurgy of Activated Minerals* (Amsterdam: Elsevier Science B.V.: 2000).
4. E. Avvakumov, M. Senna, and N. Kosova, *Soft Mechanochemical Synthesis: a Basis for New Chemical Technologies* (Boston: Kluwer Academic Publishers: 2002).
5. V. Zazhigalov and K. Wieczorek-Ciurowa, *Mechanochemiczna Aktywacja Katalizatorów Wanadowych* (Krakow, Polska: Wyd. Polytechn. Krakowska: 2014) (in Polish).
6. V. Molchanov and R. Buyanov, *Russian Chemical Reviews*, **69**, Iss. 5: 435 (2000); <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n05ABEH000555>
7. S. A. Mitchenko, *Theor. Exp. Chem.*, **43**: 211 (2007); <https://doi.org/10.1007/s11237-007-0025-z>
8. P. Butyagin, *Uspekhi Khimii*, **63**: 1031 (1994) (in Russian).
9. V. Boldyrev, *Treatise on Materials Science & Technology* (Ed. Herbert

- Herman) (Elsevier: 1983), vol. 19, pt. B, p. 185;  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-341842-5.50008-1>
10. E. Avvakumov, *Mechanical Methods for Activation of Chemical Processes* (Novosibirsk: Nauka: 1986) (in Russian).
  11. V. Zyryanov, *Russian Chemical Reviews*, **77**, Iss. 2: 105 (2008);  
<https://doi.org/10.1070/RC2008v077n02ABEH003709>
  12. V. Molchanov and R. Buyanov, *Kinetic and Catalysis*, **42**: 366 (2001);  
<https://doi.org/10.1023/A:1010465315877>
  13. V. Dzisko, A. Karnaukhov, and D. Tarasova, *Physicochemical Basis for the Synthesis of Oxide Catalysts* (Novosibirsk: Nauka: 1978) (in Russian).
  14. V. Dzisko, *Bases of Preparation Methods of Catalyst* (Novosibirsk: Nauka: 1983) (in Russian).
  15. J. Huang, X. Wang, S. Li, and Y. Wang, *Applied Surface Science*, **257**: 116 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.06.046>
  16. Y. Hong, D. Chen, Z. Zhan, X. Chen, P. Lv, F. Yan, F. Huang, and J. Liang, *Journal of Alloys and Compounds*, **482**: 49 (2009);  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.04.045>
  17. N. Sotani, T. Suzuki, K. Nakamura, and K. Eda, *Journal of Materials Science*, **36**: 703 (2001); <https://doi.org/10.1023/A:1004893025739>
  18. Y. Keereeta, T. Thongtem, and S. Thongtem, *Superlattices and Microstructures*, **69**: 253 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.02.011>
  19. N. Enjamuri, S. Hassan, A. Auroux, J. Pandey, and B. Chowdhury, *Applied Catalysis. A: General*, **523**: 21 (2016);  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.003>
  20. C. Li, X. Zhang, W. Dong, and Y. Liu, *Materials Letters*, **80**: 145 (2012);  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.04.105>
  21. C.-F. Tseng and W.-Y. Hsu, *Thin Solid Film*, **544**: 44 (2013);  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.008>
  22. M. Mohamed and S. Katib, *Applied Catalysis. A: General*, **287**: 236(2005);  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.04.005>
  23. Y. Peng, R. Qu, X. Zhang, and J. Li, *Chemical Communications*, **49**: 6215 (2013); <https://doi.org/10.1039/C3CC42693A>
  24. Y. Jin, N. Li, H. Liu, X. Hua, Q. Zhang, M. Chen, and F. Teng, *Dalton Transactions*, **43**: 12860 (2014); <https://doi.org/10.1039/c4dt01012d>
  25. A. Sobhani-Nasab, M. Maddahfar, and S. Hosseinpour-Mashkani, *Journal of Molecular Liquids*, **216**: 1 (2016);  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.104>
  26. Y. Matsuoka, M. Niwa, and Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, **94**: 1477 (1990);  
<https://doi.org/10.1021/j100367a051>
  27. B. Rao, P. Sudarsanam, A. Rangaswamy, and B. Reddy, *Catalysis Letters*, **145**: 1436 (2015); <https://doi.org/10.1007/s10562-015-1545-0>
  28. O. Laguna, M. Centeno, F. Romero-Sarria, and J. Odriozola, *Catalysis Today*, **172**: 118 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.015>
  29. N. Enjamuri, S. Hassan, A. Auroux, J. Pandey, and B. Chowdhury, *Applied Catalysis. A: General*, **523**: 21 (2016);  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.003>
  30. M. Faisal, S. Khan, M. Rahman, A. Jamal, A. Asiri, and M. Abdullah, *Chemical Engineering Journal*, **173**: 178 (2011);

- <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.067>
31. K. Kaviyarasu, X. Fuku, G. Mola, E. Manikandan, J. Kennedy, and M. Maaza, *Materials Letters*, **183**: 351 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.143>
  32. J. Fonseca de Lima, R. Martins, and O. Serra, *Optical Materials*, **35**: 56 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.06.016>
  33. Y. Yoon, W. Ueda, and Y. Moro-oka, *Catalysis Letters*, **35**: 57 (1995); <https://doi.org/10.1007/BF00807004>
  34. G.-R. Li, Z.-L. Wang, F.-L. Zheng, and Y.-N. Ou, *J. Mater. Chem.*, **21**: 4217 (2011); <https://doi.org/10.1039/C0JM03500A>
  35. K. Nakamura, K. Eda, S. Hasegawa, and N. Sotani, *Applied Catalysis. A: General*, **178**: 167 (1999); [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00291-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00291-9)
  36. K. Kaviyarasu, X. Fuku, G. Mola, E. Manikandan, J. Kennedy, and M. Maaza, *Materials Letters*, **183**: 351 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.143>
  37. X. Fan, Z. Yang, W. Long, and B. Yang, *Electrochimica Acta*, **108**: 741 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.031>
  38. M. Zdujić and O. Milošević, *Materials Letters*, **13**: 125 (1999); [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(92\)90122-Z](https://doi.org/10.1016/0167-577X(92)90122-Z)
  39. M. Thakare, C. Dighavkar, and J. Aher, *IJSEAS*, **2**: 137 (2016).
  40. H. Castricum, H. Bakker, and E. Poels, *Materials Science and Engineering*, **304–306**: 418 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01485-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01485-4)
  41. Z. Marinković, L. Mančić, P. Vulić, and O. Milošević, *Journal of the European Ceramic Society*, **25**: 2081 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.085>
  42. Z. Kesic, I. Lukic, M. Zdujic, H. Liu, and D. Scala, *Procedia Engineering*, **42**: 1278 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.509>
  43. O. Torabi, S. Naghibi, M.-H. Golabgir, and A. Jamshidi, *JCCS*, **63**: 379 (2016); <https://doi.org/10.1002/jccs.201500479>
  44. A. Firsova, O. Morozova, A. Leonov, and A. Streletskii, *Kinetic and Catalysis*, **55**: 777 (2014); <https://doi.org/10.1134/S0023158414060068>
  45. K. Milenova, K. Zaharieva, Z. Cherkezova-Zheleva, B. Kunev, A. Eliyas, V. Blaskov, I. Stambolova, and I. Mitov, *Materials, Methods & Technologies*, **8**: 241 (2014); <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.572919>
  46. L. Morozova, A. Lapshin, T. Panova, and V. Glushkova, *Inorganic Materials*, **38**: 153 (2002); <https://doi.org/10.1023/A:1014017211450>
  47. G. Mestl, B. Herzog, R. Schlögl, and H. Knözinger, *Langmuir*, **11**: 3027 (1995); <https://doi.org/10.1021/la00008a030>
  48. S. V. Khalameida, *Mekhanokhimichna Modyfikatsia i Syntez V i Mo Vmisnykh Katalizatoriv dlya Okysnennya Nyz'kykh Vuglevodniv* [Mechanochemical Modification and Synthesis of Catalysts Containing V and Mo for Oxidation Reaction of Lower Hydrocarbons] (Thesis of Dissert. for Dr. Phys.-Chem. Sci.) (Kyiv: L. V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry, N.A.S.U.: 2000) (in Ukrainian).
  49. V. Poluboyarov, Z. Korotaeva, and O. Andryushkova, *Inorganic Materials*, **37**: 469 (2001); <https://doi.org/10.1023/A:1017585018929>
  50. N. S. Litvin, *Mekhanokhimiya Skladnykh Oksydneykh System na Osnovi Molibdena i Vanadiyu* [Mechanochemistry of Complex Oxide Systems Based on

- Molybdenum and Vanadium] (Thesis of Dissert. for Dr. Phys.-Chem. Sci.) (Kyiv: L. V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry, N.A.S.U.: 2011) (in Ukrainian).
51. K. Wieczorek-Ciurowa, N. Litvin, and V. Zazhigalov, *Przemysl Chemiczny*, **90**: 1404 (2011).
  52. V. A. Poluboyarov, *Vliyanie Mekhanicheskikh Ehffektov na Oksidnyye Sistemy Redkostnykh Metallov* [The Influence of Mechanical Effects on the Oxide Systems of Rare Metals] (Thesis of Dissert. for Dr. Phys. Chem. Sci.) (Novosibirsk: Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch of the Academy of Science: 2004) (in Russian).
  53. V. Poluboyarov, N. Chumachenko, and E. Avvakumov, *JSBAS*, **6**: 130 (1989).
  54. O. V. Andrushkova, *Issledovaniya Protsessov, Proiskhodyashchikh pri Mekhanokhimicheskoy Aktivatsii Oksidov Metallov II–VIII Grupp* [The Study of the Processes Occurring at the Mechanochemical Activation of Metal Oxides of Groups II–VIII] (Thesis of Dissert. for Dr. Phys. Chem. Sci.) (Novosibirsk: Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch of the Academy of Science: 1993) (in Russian).
  55. V. Zazhigalov, L. Bogutskaya, L. Lyashenko, and S. Khalameida, *Mechanochemical Processes* (Odesa: Votum: 1997).
  56. V. Poluboyarov, I. Pauli, S. Kiselevich, and Z. Korotaeva, *Mechanochemical Processes* (Odesa: Votum: 1997), p. 15.
  57. V. Poluboyarov, S. Kiselevich, O. Kirichenko, I. Pauli, Z. Korotaeva, S. Dektyarov, and A. Ancharov, *Inorganic Materials*, **34**: 1365 (1998).
  58. V. Zazhigalov, K. Wieczorek-Ciurowa, I. Bacherikova, and L. Depero, *2<sup>nd</sup> International Congress on Green Process Engineering - GPE 2009 (14–17 June 2009, Venice, Italy)*, p. 103.
  59. V. Zazhigalov, I. Bacherikova, S. Khalameida, N. Litvin, K. Wieczorek-Ciurowa, L. Depero, and A. Kowal, *6<sup>th</sup> World Congr. Oxid. Catal.* (Lille: 2009), p. 54.
  60. V. Zazhigalov, *Theoretical and Experimental Chemistry*, **49**: 178 (2013); <https://doi.org/10.1007/s11237-013-9312-z>
  61. J. Tatibouet, Ch. Phichitkul, and J. Germain, *Journal of Catalysis*, **99**: 231 (1986); [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90216-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90216-2)
  62. J. Vedrine, G. Coudurier, M. Forissier, and J. Volta, *Catalysis Today*, **1**: 261 (1987); [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(87\)80011-1](https://doi.org/10.1016/0920-5861(87)80011-1)
  63. A. Baiker, P. Dollenmeier, and A. Reller, *Journal of Catalysis*, **103**: 394 (1987); [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90130-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90130-8)
  64. W. Farneth, E. McCarron, A. Sleight, and R. Staley, *Langmuir*, **3**: 217 (1987); <https://doi.org/10.1021/la00074a013>
  65. G. Mestl, N. Verbruggen, and H. Knözinger, *Langmuir*, **11**: 3035 (1995); <https://doi.org/10.1021/la00008a031>.
  66. V. Zazhigalov, L. Bogutskaya, L. Lyashenko, and S. Khalameida, *TOCAT-3–Adv. Catal. Sci. Techn.* (Tokyo: 1998), p. 348.
  67. L. Bogutskaya, S. Khalameida, V. Zazhigalov, A. Kharlamov, L. Lyashenko, and O. Byl', *Theoretical and Experimental Chemistry*, **35**: 242 (1999); <https://doi.org/10.1007/BF02511524>
  68. V. A. Zazhigalov, S. V. Khalameida, and L. V. Bogutskaya, *DGMK* (Erlan-

- gen: 1999), p. 215.
69. V. Zazhigalov, A. Kharlamov, S. Khalameida, I. Bacherikova, and L. Depero, *Dutch–Ukrainian Intern. Colloq. Catal.* (Kiev: 2000), p. 46.
  70. B. Krebs, *Acta Cryst.*, **28**: 2222 (1972); <https://doi.org/10.1107/S0567740872005849>
  71. G. Centi, F. Cavani, and F. Trifiro, *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis* (New York: Kluwer: 2001), p. 505.
  72. E. Smolentseva, A. Simakov, S. Beloshapkin, M. Estrada, E. Vargas, V. Sobolev, R. Kenzhin, and S. Fuentes, *Applied Catalysis. B: Environmental*, **115–116**: 117 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.010>
  73. Y. Dimitriev, R. Iordanova, and M. Markova-Velichkova, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **46**: 249 (2011).
  74. V. Zazhigalov, E. Sachuk, N. Kopachevskaya, I. Bacherikova, K. Wieczorek-Ciurowa, and S. Shcherbakov, *Theoretical and Experimental Chemistry*, **52**: 97 (2016); <https://doi.org/10.1007/s11237-016-9456-8>
  75. O. Sachuk, V. Zazhigalov, L. Kuznetsova, and M. Tsyba, *CICS*, **7**: 309 (2016) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/hftp07.03.309>
  76. L. Damonte, M. Hernández, and B. Mari, *Journal of Alloys and Compounds*, **434–435**: 813 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.202>
  77. A. M. Glushenkov, H. Z. Zhang, and Y. Chen, *Materials Letters*, **62**: 715 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.06.002>
  78. V. Boldyrev, *Process Metallurgy*, **10**: 1 (2000); [https://doi.org/10.1016/S1572-4409\(00\)80002-4](https://doi.org/10.1016/S1572-4409(00)80002-4)
  79. Y. Liang, P. Liu, H. Li, and G. Yang, *Cryst. Growth Des.*, **12**: 4487 (2012); <https://doi.org/10.1021/cg3006629>
  80. J. Rou, S.-M. Koo, J.-W. Yoon, C. Lim, and K. Shim, *Materials Letters*, **60**: 1702 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.12.018>
  81. M. Markova-Velichkova, R. Iordanova, and Y. Dimitriev, *Physica Status Solidi C*, **8**: 3159 (2011); <https://doi.org/10.1002/pssc.201000752>
  82. D. Agarwal, D. Avasthi, S. Varma, F. Kremer, M. Ridgway, and D. Kabiraj, *Journal of Applied Physics*, **115**: 163506 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4872259>
  83. G. Boreskov, *Heterogennyy Cataliz* (Moscow: Nauka: 1986) (in Russian).
  84. V. Zazhigalov, A. Kharlamov, L. Depero, A. Marino, I. Bacherikova, S. Khalameida, and E. Stokch, *Theoretical and Experimental Chemistry*, **36**: 98 (2000); <https://doi.org/10.1007/BF02529026>
  85. N. Li, Y. Li, and W. Li, *J. Phys. Chem. C*, **120**: 3341 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10752>.
  86. V. Zazhigalov, K. Wieczorek-Ciurowa, O. Sachuk, E. Diyuk, and I. Bacherikova, *Theoretical and Experimental Chemistry*, **54**: 225 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11237-018-9567-5>
  87. S. Warule, N. Chaudhari, B. Kale, K. Patil, P. Koinkar, M. More, and R. Murakami, *J. Mater. Chem.*, **22**: 8887 (2012); <https://doi.org/10.1039/C2JM30226H>

PACS numbers: 06.06.Vz, 62.20.Qp, 62.23.Pq, 66.70.Lm, 81.40.Ef, 81.40.Pq, 81.65.Lp

## **Процеси теплоперенесення в багат шарових наноконкомпозитних системах під час різання**

О. А. Гончаров<sup>1</sup>, Д. О. Білоус<sup>1</sup>, А. М. Юнда<sup>1,2</sup>, О. В. Хоменко<sup>1</sup>,  
Є. В. Міроненко<sup>3</sup>, Л. В. Васильєва<sup>3</sup>, С. А. Гончарова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Сумський державний університет,  
вул. Римського-Корсакова, 2,  
40007 Суми, Україна*

<sup>2</sup>*Інститут прикладної фізики НАН України,  
вул. Петропавлівська, 58,  
40000 Суми, Україна*

<sup>3</sup>*Донбаська державна машинобудівна академія,  
вул. Академічна, 72,  
84313 Краматорськ, Україна*

Одним з основних методів впливу на стійкість різального інструмента є нанесення захисних багатфункціональних наноструктурних покриттів. Багатшарові системи, нанесені на різальну крайку, поліпшують зносостійкість, твердість різальної крайки інструмента, виконують термозахисну функцію, впливають на динаміку температурного поля в глибині інструмента. У даній статті розглядається питання впливу багатшарових нанорозмірних покриттів на процеси теплового перенесення та динаміку полів напружень і деформацій у системі «заготівка–різальний інструмент» під час механічного оброблення матеріалів. В роботі проведено детальну аналізу теплових явищ, яких зумовлено розширенням теплового поля, що виникає під час процесів деформації матеріалів і утворення стружки, контакту поверхонь різця під час механічного оброблення тощо. Представлено результати експериментальних і теоретичних досліджень термозахисних властивостей покриттів: одношарового покриття TiAlN, двошарових TiCN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і TiAlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тришарового TiCN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN. Розглянуто питання впливу механічних напружень і характеристик тертя ковзання на захисні властивості багатшарових покриттів. Зроблено висновки про вплив механічних характеристик різання на трибологічні властивості покриттів.

One of the main methods of influencing the cutting tool life is the application of protective multifunctional nanostructured coatings. Multilayer systems applied to the cutting edge increase the wear resistance and hardness of the cutting edge of the tool, perform a thermal protective func-

tion, and affect the dynamics of the temperature field in the depth of the tool. This article discusses the issue of the influence of multilayer nanoscale coatings on the processes of heat transfer and the dynamics of the stress and strain fields in the 'work piece-cutting tool' system during machining of materials. The work carries out a detailed analysis of thermal phenomena, which are caused by the expansion of the thermal field arising during the deformation of materials and the formation of chips, contact of the surfaces of the cutter during machining, *etc.* The results of experimental and theoretical studies of thermal protection properties of coatings are presented for single-layer TiAlN coating, two-layer TiCN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiAlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings, three-layer TiCN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN coating. The question of the influence of the mechanical stresses and the sliding friction characteristics on the protective properties of multilayer coatings is considered. Conclusions are made about the influence of the mechanical characteristics of cutting on the tribological properties of coatings.

**Ключові слова:** нанокмпозитні покриття, теплове поле, процес теплоперенесення, різальна пластина, зносостійкість різального інструмента.

**Keywords:** nanocomposite coatings, thermal field, heat-transfer process, cutting plate, wear resistance of the cutting tool.

(Отримано 13 вересня 2021 р.; після доопрацювання — 28 червня 2022 р.)

## 1. ВСТУП

Одним з найефективніших напрямів модифікування поверхневих властивостей різальної поверхні інструмента для металооброблення є нанесення наноструктурних, нанокмпозитних і наношарових покриттів. Водночас, вплив цих об'єктів на розподіл температури на робочих поверхнях різального леза є однією з найважливіших характеристик умов роботи різального інструмента та має істотний вплив на закономірності зношування цих поверхонь.

Дослідженню питання розподілу тепла на передній і задній поверхнях різальних інструментів із нанесеними покриттями присвячено достатньо багато теоретичних і практичних робіт [1–8].

Одним із методів підвищення стійкості різального інструмента є нанесення на його робочі поверхні захисних покриттів. Як показують результати досліджень [9,10], наноструктуровані плівкові покриття мають фізико-механічні характеристики, значно вищі, ніж аналогічні масивні матеріали [11], що дає змогу використовувати такі покриття для підвищення зносостійкості різальних інструментів [12–14]. При цьому [15, 16] зміна структурного стану покриттів від аморфоподібного до нанокристалічного текстурованого приводить до поліпшення їхніх фізико-механічних властивостей.

Найпопулярнішими в даний час є багатошарові захисні покриття на основі нітриду, карбіду та карбонітриду титану: TiN, TiC, TiCN і TiAlN, а також Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, унікальною властивістю якого є пониження теплопровідності з підвищенням температури. Крім того, що покриття поліпшують фізико-механічні властивості поверхонь різального інструмента, вони також впливають на розподіл температури в інструменті під час різання.

Проведений нами огляд результатів сучасних експериментальних і теоретичних робіт, присвячених дослідженню впливу захисних покриттів на розподіл температури в різальному інструменті, показує, що на даний час немає узгодженості щодо термозахисної функції багатошарових покриттів. Разом з інформацією про відчутне зменшення теплового навантаження в зоні оброблення у різальному інструменті із нанесеним покриттям наявні дослідження, які вказують на відсутність впливу покриття на динаміку поширення теплового потоку в інструменті.

Частина дослідників указує на істотний вплив покриттів у термозахисних процесах, що виникають під час механічного оброблення. Так, у роботах [17, 18] автори спостерігали пониження температури в робочій частині різального інструмента з покриттями TiAlN-П, TiAlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-П і TiCN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-П. Температура понижувалася > 150°C для TiAlN-П і TiAlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-П та > 80°C для TiCN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-П. Аналогічний ефект помічено в роботах [19, 20]. В той же час, науковці [21] помітили тільки незначний термозахисний ефект покриття. Результати дослідження [22] вказують на те, що на температуру в зоні різання інструмента, покритого TiAlN + TiN, не впливає нанесене покриття, і вона змінюється тільки залежно від швидкості різання. Частина дослідників пов'язує зменшення теплового потоку, що поширюється вглиб різального інструмента, не з термозахисним чинником багатошарової структури, а зі зміною коефіцієнта тертя покриття, що і приводить до зменшення теплоти, яка переходить усередину інструмента. Такі висновки, представлені у роботах [23, 24], кажуть про те, що термоізолювальний ефект нанесених покриттів зовсім відсутній.

Метою даного дослідження є проведення аналізу впливу наноструктурних наноконкомпозитних багатошарових покриттів на процеси теплоперенесення в різальному інструменті для усунення наявних протиріч між результатами досліджень у цій галузі.

## 2. ТЕПЛОВІ ЯВИЩА В ПРОЦЕСІ РІЗАННЯ

Теплові явища в процесі різання відіграють важливу роль. Вони задають температуру в зоні оброблення, яка впливає на характер утворення стружки, механічні та геометричні характеристики

стружки, сили різання та мікроструктуру поверхні. Разом з тим, спостерігається значний вплив температури різання на інтенсивність затуплення інструмента й інтервал часу з високими стійкими показниками.

Тут ми будемо розглядати різання без використання будь-якої охолоджувальної рідини — сухе різання, яке стає все більш популярним через турботу про безпеку навколишнього середовища. Крім того, від застосування цього типу різання можна досягти значного економічного ефекту, оскільки охолоджувальні та мастильні матеріали, використовувані для оброблення, складають до 20% виробничих витрат. Однак слід також відзначити, що деякі переваги мастильно-охолоджувальних рідин не будуть доступні для сухого оброблення, і сухе оброблення буде прийнятним лише тоді, коли якість деталі та час оброблення, що досягаються через мокре оброблення, є такими ж або перевищувальні [25].

## 2.1. Теплоутворення в процесі різання

### 2.1.1. Джерела утворення теплоти

У зоні стружкоутворення виділяють три основні зони, в яких в результаті контактної взаємодії та деформацій оброблюваного матеріалу відбувається генерування теплоти (рис. 1) [26, 27]:

$Q_1$  (перше джерело виділення теплоти) — це механічна робота, витрачена на пластичну деформацію та руйнування металу в процесі стружко утворення; область генерування цієї теплоти охоплює зону найбільших пластичних деформацій, тобто площину сколювання;

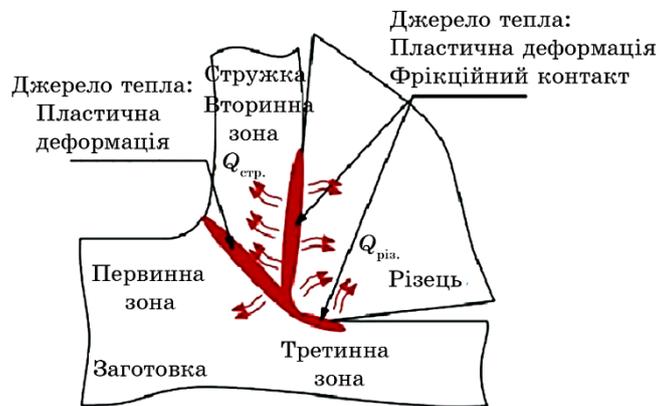


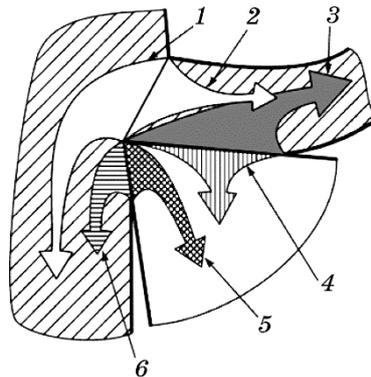
Рис. 1. Основні джерела тепла під час формування стружки при механічному обробленні [27].<sup>1</sup>

$Q_2$  (друге джерело виділення теплоти) — це робота сил тертя на передній поверхні леза різця; область генерування цієї теплоти — поверхня стружки та передня поверхня леза інструмента, які контактують одна з одною;

$Q_3$  (третє джерело теплоти) — це робота сил тертя по задній поверхні леза інструмента; область генерування цієї теплоти — задня поверхня леза різця та відтворювана лезом поверхня різання, які контактують одна з одною.

### 2.1.2. Відведення теплоти із зони різання

Оскільки процес різання є зазвичай достатньо тривалим і стійким, то теплота, що безперервно виділяється за час роботи, також безупинно відводиться із зони різання (рис. 2) [28]. Частина теплоти  $Q_1$  проникає в метал оброблюваної заготовки та нагріває її. Ця відведена теплота позначається  $q_1$ . Велика частина теплоти  $Q_1$  йде на нагрів стружки та виноситься нею із зони різання. Ця частина теплоти, що відводиться, позначається  $q_2$ . Частина теплоти  $Q_2$  йде на нагрів стружки. Ця частина теплоти позначається  $q_3$ . Частина теплоти  $Q_2$ , що нагріває метал різальної частини різця та поступово поширюється по всьому його об'єму, —  $q_4$ . Час-



**Рис. 2.** Схеми руху теплових потоків під час різання без охолодження [28]: 1 — частка теплоти деформації  $q_1$ , що йде у заготовку; 2 — частка теплоти деформації  $q_2$ , що йде у стружку; 3 — кількість теплоти  $q_3$ , що виникає в результаті тертя між стружкою та передньою поверхнею інструмента; 4 — підсумковий потік теплоти  $q_4$ , що виникає в результаті теплообміну на площадці контакту прирізцевої сторони стружки з передньою поверхнею інструмента; 5 — підсумковий потік теплоти  $q_5$ , що виникає в результаті теплообміну на площадці контакту поверхні різання із задньою поверхнею інструмента; 6 — кількість теплоти  $q_6$ , що виникає в результаті тертя між заготовкою та задньою поверхнею інструмента.<sup>2</sup>

тина теплоти  $Q_3$  нагріває метал різальної частини різця. Цей тепловий потік, що відводиться, позначається  $q_5$ . Частина теплоти  $Q_3$  проникає в метал оброблюваної заготовки та нагріває її. Ця відведена теплота позначається  $q_6$ .

## 2.2. Тепловий баланс

Під тепловим балансом різання розуміється рівність теплоти, що виділяється в зоні різання, і теплоти, що видаляється з неї за той же проміжок часу. Таким чином, в кожному мить при різанні має місце рівність прибуткової та видаткової частин [28]:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_6. \quad (1)$$

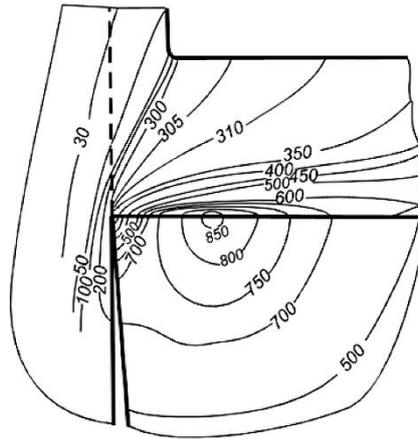
Цей вираз називається рівнянням теплового балансу. Зміна умов різання приводить до зміни співвідношення складових прибуткової та видаткової частин рівняння теплового балансу.

### 2.2.1. Закономірності зміни доданків видаткової частини рівняння теплового балансу

Аналіза зміни складових видаткової частини теплового балансу показує, що найбільшою з них за значимістю є сума складових  $q_1$  і  $q_2$ , тобто що основну кількість теплоти виносить з собою із зони стружкоутворення зрізана стружка. Частина теплоти  $q_3 + q_4$ , що відводиться в тіло різця, становить незначну частину видаткової частини балансу та зменшується зі збільшенням швидкості різання. За малих швидкостей різання вона становить в середньому  $\cong 5\%$ ; зі збільшенням швидкості різання відбувається її зменшення до  $\cong 2\%$  всієї відведеної із зони стружкоутворення кількості теплоти. Але, незважаючи на зменшення частки теплоти, що відводиться через різець, абсолютна кількість теплоти при цьому збільшується. Третя складова  $q_5 + q_6$ , що виражає кількість теплоти, що відводиться в тіло заготовки, навпаки, зростає зі збільшенням швидкості різання.

## 2.3. Температурне поле в інструменті

Деяка частка теплоти, що надходить у різець, йде на підвищення температури різального леза. Інша її частина поширюється по всьому тілу різця. Швидкість поширення цього теплового потоку залежить від теплопровідності, маси й температури різальної частини та корпусу різця. Графічно температурне поле в різці представляється рядом ізотерм, що в сукупності дають уявлення



**Рис. 3.** Температурні поля у стружці, заготовці та різці під час обточування криці ШХ15 різцем із твердого стопу Т14К8 [29] ( $V = 80$  м/хв.,  $S = 0,5$  мм/об,  $t = 4,1$  мм).<sup>3</sup>

про температурні градієнти в різальній частині різця. За час стійкості різця можуть змінитися конкретні умови різання та відведення теплоти. Тому положення ізотерм поля є мінливим.

Різальне лезо нагрівається нерівномірно. Найбільш за все розігрітою є частина передньої поверхні, що розташована посередині площадки контакту, тоді як біля вершини різального інструмента рівень температур стає меншим. З віддаленням від передньої поверхні температура у різальному лезі змінюється набагато повільніше, ніж температура у стружці (рис. 3) [29].

Температурне поле на передній поверхні того ж різця, який зображений на рис. 3, згідно з розрахунковими даними А. Н. Резнікова [29], показано на рис. 4. Ізотерма максимальної температури  $Q = 900^{\circ}\text{C}$  являє собою овальну лінію, розташовану на деякій віддалі ( $\cong 0,5\text{--}1$  мм) і витягнуту уздовж головного різального леза.

На рисунку 5 наведено закономірності зміни температури по контактних поверхнях різального леза, які встановлюються безпосередніми міряннями. Подібні міряння було проведено проф. А. В. Якимовим. Температурне поле у різальному лезі формує теплові потоки, що надходять з боку передньої та задньої поверхонь. Тепловий потік, що поглинається контактними поверхнями інструмента, а далі поширюється всередині нього, приводить до підвищення температури. Інструмент представлявся у вигляді напівнескінченного клина. У центральній частині клина [30] на віддалі  $a$  від його верхньої точки спостерігається витік теплоти з постійною інтенсивністю. Теплофізичні властивості інструмента-

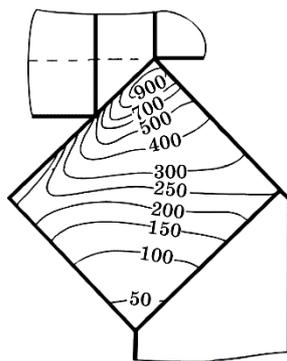


Рис. 4. Температурне поле на передній поверхні різця (за результатами аналітичного розрахунку) [29].<sup>4</sup>

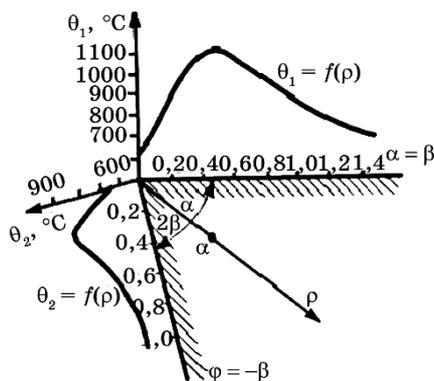


Рис. 5. Закономірність зміни температури по поверхнях різального леза [30].<sup>5</sup>

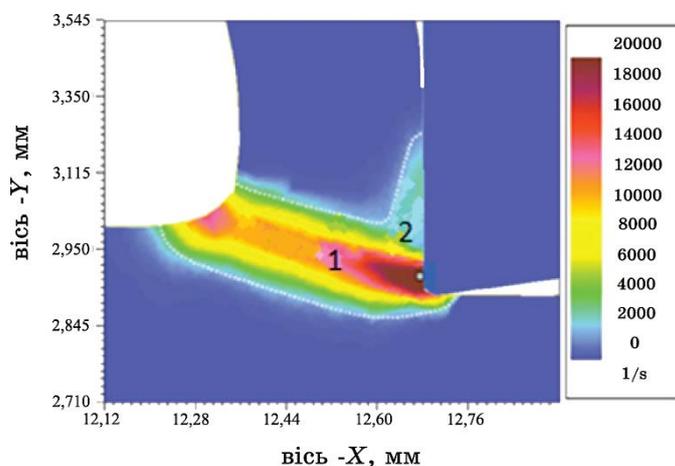
льного матеріалу не залежать від температури.

Інструментальні матеріали зберігають свої початкові властивості, — механічну міцність, твердість і зносостійкість, — з підвищенням температури до значень, які не перевищують їхньої температуростійкості, що залежить, в свою чергу, від їхнього хімічного складу та структурного стану. За високих температур у матеріалі відбуваються структурні зміни, що понижують показники твердості. Наслідком цього є зменшення зносостійкості, підвищення інтенсивності зношування та скорочення періоду стійкості інструмента. Як це видно із зображень температурних полів (див. рис. 3–5), найбільший нагрів спостерігається на передній поверхні леза та в прилеглому межовому шарі. Тут стружка, що збігає, найбільш інтенсивно зношує лезо, причому на це явище впливає висока температура, і найбільший знос відбувається саме

на тих ділянках поверхонь лез, де температура є максимальною. Значно менше нагріваються ділянки задньої поверхні леза, що ковзає по поверхні різання на заготовці. Однак за час роботи різця температура на задній поверхні поступово підвищується і в кінці періоду стійкості може досягти температур, що перевищують температуростійкість. У цей момент інтенсивність зношування вершини різця катастрофічно зростає, і він остаточно виходить з ладу.

### 3. ТЕПЛОФІЗИКА ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ ТА ТЕРТЯ ПРИ ОБРОБЦІ МЕТАЛІВ РІЗАННЯМ

Під час різання металу істотні деформації мають місце в зонах зсуву та поблизу різальної крайки, де спостерігаються високі швидкості деформації та температури. Є дві основні зони зсуву внаслідок зсуву та тертя, як показано на рис. 6. Основна зона зсуву — це місце, де відбувається основний зсув робочого матеріялу. Крім того, поруч із контактом «інструмент–стружка» є зона вторинного зсуву через високі умови контакту напруження. Поведінка робочого матеріялу за деформації в первинних і вторинних зонах дуже чутлива до умов різання. Умови тертя між інструментом і заготовкою, а також у зоні контакту «інструмент–стружка» дуже складні, і вони є, принаймні, такими ж важливими, як характеристика напруження потоку робочого матеріялу. Як наслідок, напруження та температури на межі поділу «інструмент–стружка» та навколо різальної крайки можуть бути



**Рис. 6.** Зони деформації при ортогональному різанні, одержані моделюванням за методом скінченних елементів [31].<sup>6</sup>

дуже високими в деяких умовах різання, що спричиняє надмірний знос і руйнування інструмента. Тому точні прогнози розподілу змінних процесів, таких як напруження та температури, за допомогою моделювання скінченними елементами (FE) є обов'язковими для визначення оптимальних умов різання, матеріялу інструмента, геометрії крайок і покриття, щоб допомогти поліпшити якість оброблюваних поверхонь і підвищити загальну продуктивність [31].

Найпоширенішим моделем, який застосовується для моделювання високошвидкісної деформації, є модель Джонсона–Кука. Згідно з цим моделем, залежність напружень  $\sigma = \sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T)$  пластичної деформації від деформації  $\varepsilon$ , швидкості деформації  $\dot{\varepsilon}$  і температури  $T$  має вигляд [32]:

$$\sigma = (A + B\varepsilon^n)(1 - C \ln \dot{\varepsilon}^*)(1 - T^{*m}), \quad (2)$$

де  $\varepsilon$  — ефективна пластична деформація;  $A, B, C, n, m$  — емпірично визначені параметри моделю;  $\dot{\varepsilon}^* = \dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}_0$  — безрозмірна швидкість пластичної деформації ( $\dot{\varepsilon}_0 = 0,1 \text{ с}^{-1}$ );  $T^* = (T - T_e)/(T_m - T_e)$  — гомологічна температура;  $T_m$  — температура топлення матеріялу заготовки;  $T_e$  — температура навколишнього середовища.

Процес деформації руйнування визначається співвідношенням [32]:

$$\varepsilon_f = (D_1 + D_2 \exp(D_3 \sigma^*)) (1 + D_4 \ln \dot{\varepsilon}^*) (1 + D_5 T^*), \quad (3)$$

де  $D_i$  ( $i = 1, \dots, 5$ ) — параметри матеріялу,  $\sigma^*$  — коефіцієнт жорсткості напруженого стану.

Модель руйнування описує історію пошкодження кожного елемента за допомогою параметра пошкоджуваності  $D = \sum \Delta\varepsilon/\varepsilon_f$ ; елемент руйнується, якщо  $D > 1$ .

На області контакту та параметри тертя між інструментом та стружкою впливають такі чинники, як швидкість різання, швидкість подачі, кут нахилу тощо, головним чином, через дуже високий нормальний тиск на поверхні. Тертя в контакті «інструмент–стружка» є складним і важким для оцінки. Загальновизнано, що тертя на контакті «інструмент–стружка» може бути представлено у взаємозв'язку між нормальним напруженням і напруженням тертя на різальній поверхні інструмента. Найкращий спосіб зафіксувати характеристику тертя на контакті «інструмент–стружка» — це безпосередньо виміряти нормальні та фрикційні напруження під час фактичного процесу різання металу. Ці методи через свою складність можуть зафіксувати приблизний розподіл напружень. Передбачається, що метод скінченних елементів здатний одержати справжню нормальну залежність на-

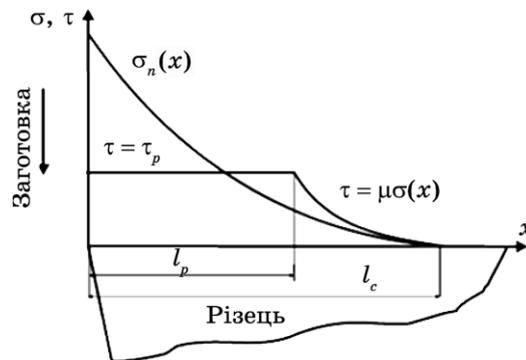
пруження та тертя на інтерфейсі «інструмент–стружка» під час сухого ортогонального різання.

Аналіза виконаних досліджень механічного оброблення показала, що напруження тертя  $\tau_f$  на поверхні різальної грані інструмента вважалися пропорційними нормальним напруженням  $\sigma_n$  з коефіцієнтом тертя  $\mu$  на основі кулонівського тертя як

$$\tau_f = \mu \sigma_n. \quad (4)$$

Поширені умови на контакті «інструмент–стружка» обмежують використання емпіричних значень коефіцієнта тертя, знайдених за звичайних умов випробування на ковзання. За звичайного оброблення на низьких швидкостях різання кулонівське тертя може бути в основному ефективним на боковій поверхні інструмента. Однак за високошвидкісного оброблення на різальній грані інструмента спостерігається надзвичайне збільшення швидкості стружки, тиску контакту тертя «інструмент–стружка» та температур. Як результат, зростаюча швидкість ковзання та напруження тертя спричиняють значний знос різальної поверхні інструмента. Тому швидкість зносу інструмента сильно залежить від умов тертя на контакті «інструмент–стружка» при високошвидкісному обробленні. Насправді, міжфазне тертя на поверхнях інструмента не є безперервним і є функцією нормального розподілу напружень і тертя. За словами Н. Н. Зорева [33], нормальне напруження найбільше на кінчику інструмента та поступово зменшується до нуля у точці, де стружка відокремлюється від різальної грані інструмента, як показано на рис. 7.

Розподіл напружень при фрикційному зсуві є більш складним.



**Рис. 7.** Криві, що представляють нормальний розподіл напружень і тертя на передній грані різця інструмента, яких представлено в дослідженні Н. Н. Зорева [33].  $l_p$  — довжина області прилипання;  $l_c$  — довжина контакту стружки та інструмента.<sup>7</sup>

На ділянці площі контакту інструментальної стружки поблизу різальної крайки виникає в'язке тертя, що приводить до злипання, і напруження зсуву тертя  $\tau_f$  дорівнює середньому напруженню потоку зсуву на межі стружки й інструмента в стружці  $\tau_p$ . На решті площі контакту «інструмент–стружка» виникає тертя ковзання, і напруження зсуву тертя може бути розраховане за допомогою коефіцієнта тертя  $\mu$ . На основі аналізу за Зоревим [33] розподіл нормального напруження та напруження зсуву на передній поверхні інструмента може бути представлений у двох різних видах [33]:

$$\begin{aligned} \tau_f(x) &= \tau_p : \mu\sigma_n(x) \geq \tau_p, \quad 0 < x < l_p; \\ \tau_f(x) &= \mu\sigma_n(x) : \mu\sigma_n(x) < \tau_p, \quad l_p < x < l_c. \end{aligned} \quad (5)$$

Умови тертя на інтерфейсі «інструмент–стружка» в ранніх FE-моделях різання металу були в основному ігноровані або вважалися постійними з постійним коефіцієнтом тертя на основі Кулонового закону.

Середній коефіцієнт тертя між інструментом і стружкою за ортогонального різання, як правило, обчислюється на основі вимірних сил різання, як подано в рівнянні (6) [33]:

$$\mu = \frac{F_t + F_c \tan \alpha}{F_c + F_t \tan \alpha}. \quad (6)$$

Усуї та Ширакаші [34] вивели емпіричне рівняння характеристики напружень як модель тертя на контакті «інструмент–стружка», як подано в рівнянні (7) [34]:

$$\tau_f = k(1 - e^{-\mu\sigma_n/k}), \quad (7)$$

де  $k$  — напруження зсувного потоку місцевого робочого матеріалу, а коефіцієнт тертя  $\mu$  одержується в результаті експериментів для різних комбінацій матеріалів заготовки й інструмента. Цей вираз зводиться до рівняння (4) за низьких нормальних напружень і стає рівним напруженню зсуву потоку робочого матеріалу для високих нормальних значень напружень.

Діріколу та співавтори [35] розробили подальші модифікації цього моделю, помноживши  $k$  на фактор тертя  $m$ , де  $0 < m < 1$ , і ввівши показник степеня  $n$  [35]:

$$\tau_f = mk \left(1 - e^{-(\mu\sigma_n/mk)^n}\right)^{1/n}. \quad (8)$$

На поверхні тертя відбувається тепловиділення через тертя з питомою потужністю  $q_f = \tau_f v_c$ , де  $v_c$  — швидкість різання [35].

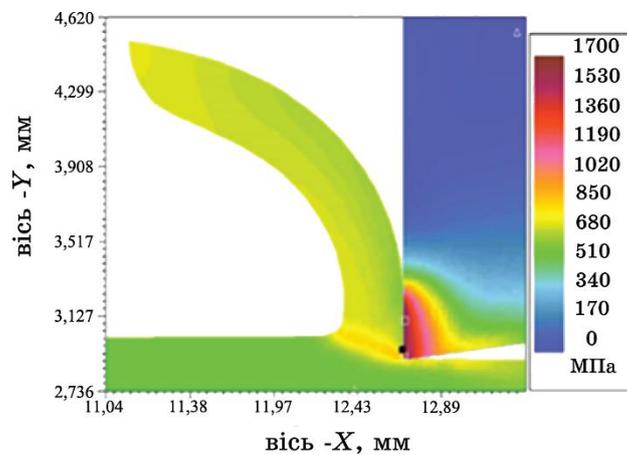
Цей тепловий потік розподіляється між стружкою та різальним інструментом. Розподіл тепла визначається коефіцієнтом теплового розподілу  $R$ , який задається відсотком тепла, що надходить у стружку:

$$R = \frac{1}{1 + h(\lambda_t/\lambda_w)\sqrt{\alpha_w/\alpha_t}}, \quad (9)$$

де  $\lambda_t$  та  $\lambda_w$  — теплопровідності матеріалів інструмента та заготовки,  $\alpha_t$  та  $\alpha_w$  — їхні температуропровідності відповідно;  $h$  — коефіцієнт, який, згідно Като та Фудзі, дорівнює 1,5, а за Резніковим дорівнює 1.

В роботі [31] досліджено вплив впровадження різних моделей тертя на прогнози моделювання шляхом порівняння прогнозованих змінних процесу з експериментальними результатами. Виміряні сили різання, температури, розподіл напружень на поверхні різальної грані інструмента, довжина контакту інструмента та стружки, кут зсуву в процесі ортогонального різання були одержані з літератури. Оцінки моделей тертя проводяться за однакових умов різання та геометрії інструмента для того, щоб визначити найбільш підходящий модель тертя за точного прогнозування змінних процесу за допомогою моделювання механічного оброблення.

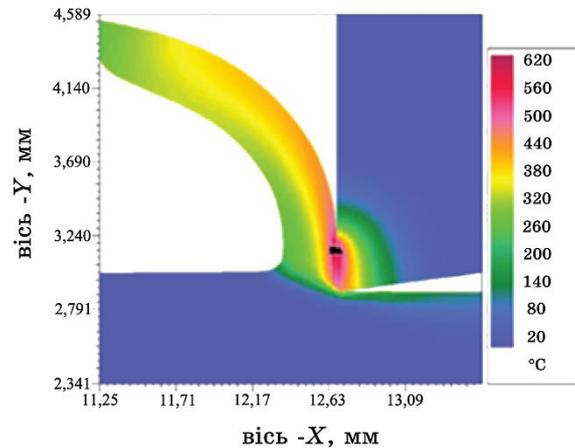
FE-моделювання може передбачити всі розподіли напружень в інструменті, оскільки інструмент визначається як пружне тіло. Приклад ефективного розподілу напружень із використанням



**Рис. 8.** Прогнозований ефективний розподіл напружень з використанням моделю змінного зсувного тертя за швидкості різання у 150 м/хв. [31].<sup>8</sup>

моделю змінного зсувного тертя за швидкості різання у 150 м/хв. наведено на рис. 8. Розподіл температури за однакових умов різання також наведено на рис. 9.

Розглянемо тепер, який вплив на формування полів деформацій і температур у системі «оброблювана заготовка–різальний інструмент» здійснює захисне покриття (рис. 10).



**Рис. 9.** Прогнозований розподіл температури за допомогою моделю змінного зсувного тертя за швидкості різання у 150 м/хв. [31].<sup>9</sup>



**Рис. 10.** Вплив різних чинників на формування полів деформацій, напружень і теплового поля за механічного оброблення.<sup>10</sup>

#### 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОВИХ ПОЛІВ У РІЗАЛЬНИХ ІНСТРУМЕНТАХ ІЗ ЗАХИСНИМ ПОКРИТТЯМ

Моделювання процесу поширення тепла у пластинах з багатошаровим покриттям стосується багато наукових праць [7, 8, 37, 38].

Слід виділити чотири основних типи покривних матеріалів. Найпопулярнішими є покриття на основі титану, такі як TiN, TiC, TiCN і TiAlN. Другий тип являє собою керамічні покриття на основі глинозему, такі як Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Покриття з Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, яке може бути виготовленим лише CVD-методом, має найліпшу хемічну стійкість і твердість у гарячому стані серед усіх твердих покриттів, але має й слабкі адгезію шару та стійкість до термічних ударів через свою високу крихкість. З цієї причини PVD-покриття TiAlN було використано як заміник Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у програмах з перерваним різанням (фрезеруванням). Ще однією унікальною властивістю покриття з Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> є пониження теплопровідності з підвищенням температури, що робить його придатним для високошвидкісних (високотемпературних) застосувань.

Власний внесок авторів у дослідження впливу захисних покриттів на процеси поширення тепла в різальному інструменті під час механічного оброблення представлено в роботах [7, 8, 37, 38].

В роботах [37, 38] розроблено математичний модель розподілу температури в різальній пластині із захисним покриттям під час оброблення деталей різанням із використанням чисельних методів за різних крайових умов.

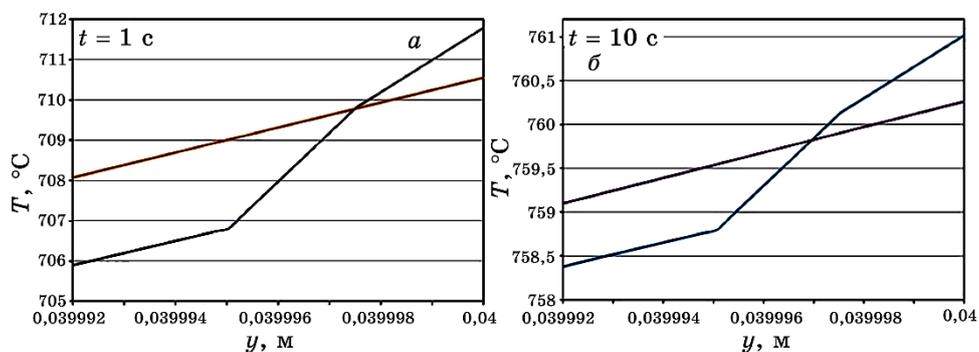
В [7] проведено дослідження процесу зміни теплового стану поверхні металевої пластини з нанесеним на неї багатошаровим покриттям під впливом теплового навантаження на встановлену частину різальної крайки. В статті представлено не тільки теоретичні розрахунки в рамках математичного моделю, який був запропонований, а й проведено стійкісні випробування токарних різців з твердостопними пластинами ромбовидної форми CNMG 190616 марки T15K6 із захисним тришаровим покриттям (TiCN/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN) і без покриття під час точіння валків. Аналіз одержаних результатів показала найменшу інтенсивність зношування у пластині із покриттям у порівнянні з пластиною без покриття. У першому випадку знос пластини CNMG 190616 з покриттям за 15 хвилин склав 0,22 мм, а без покриття — 0,7 мм. Використовувалася загальноприйнята методика випробувань. Випробування проводилися протягом 15 хвилин роботи різця; при цьому критичний знос інструмента досягав 0,8 мм.

Результати дослідження показали, що захисне покриття малої товщини не виконує роль теплового бар'єра, який істотно зменшує тепловий потік у різальну пластину. Встановлено, що змен-

шення температури різання спостерігається за рахунок обмеження теплового потоку від тертя в зоні оброблення, що пояснюється меншим коефіцієнтом тертя пари «деталь–різець» у випадку, коли на різальну пластину нанесено покриття. Коефіцієнт тертя з меншими значеннями надає менший знос різця, що приводить до підвищення його стійкості.

Подальші дослідження температурних явищ у поверхневих шарах різального інструмента було нами представлено в [8]. Динаміку теплового поля в досліджуваній системі моделювали в рамках раніше розробленого математичного моделю за допомогою методу скінченних елементів у поєднанні з чіткою ріжницевою схемою, що уможливило враховувати різні властивості матеріалу для різних елементів такої технологічної структури. Під час моделювання вважалося, що захисне покриття не змінює коефіцієнт тертя між заготовкою та різальним інструментом.

Досліджувалися декілька структур: інструмент без покриття, з одношаровим покриттям  $\text{TiAlN}$ , двошаровими  $\text{TiCN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{TiAlN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В якості еталона було використано модель інструмента без покриття. Порівняння результатів, яких було одержано для непокритого інструмента й інструментів з різними покриттями, показало, що розраховані температури в зоні контакту є найнижчими для інструмента без покриття. Встановлено, що вищі температури всередині інструмента більші для інструментів без покриття, ніж для інструментів з покриттями. Проведенням порівняльної аналізи встановлено, що для інструмента із покриттям  $\text{TiCN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  спостерігається найбільша зона високої температури, яка близька до поверхні інструмента. Результати дослідження показали (рис. 11), що покриття з низькою теплопровідністю можна використовувати як теплозахисний екран. Це може



**Рис. 11.** Теплові профілі в комбінованій різальній пластині та пластині без покриття, поперечний переріз якого відповідає  $x = 0,035$  м, у різні моменти часу від початку оброблення [8].<sup>11</sup>

призвести до більш високих температур у зоні різання на поверхні інструмента, тоді як температура всередині деталю фрези буде дещо обмеженою. В роботі зроблено висновок про те, що наявність покриття на різальному інструменті зменшує частину теплоти, що передається в інструмент. В [8] зроблено висновок про можливість зменшення теплового навантаження на різальний інструмент під час переривчастого циклу роботи за допомогою багатошарового покриття, яке буде містити шар з низькою теплопровідністю, наприклад, з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Але наявність шару з низькою теплопровідністю неістотно впливає на теплове навантаження інструмента при безперервному оброблянні.

Значний внесок у дослідження термозахисного впливу багатошарових покриттів у різальному інструменті на поширення теплового навантаження під час механічного оброблення деталей було зроблено В. Гжешіком з колегами [2, 19, 20, 39–44].

Так, науковцями [19] розглядався ортогональний процес різання інструментом, на карбідні підкладинки ISO P20 якого було нанесено прогресивно зростаючу кількість тонких шарів, включаючи TiC, TiN, плівки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Розглядалися шари TiC/TiN-P20, TiN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /TiC-P20 товщиною 1 мкм/3 мкм/6 мкм/P20 відповідно. Матеріалом заготовки, що оброблялася, була вуглецева сталь AISI 1045. Напруження потоку вважалось функцією деформації, швидкості деформації та температури для ліпшого відображення реальної ситуації, що виникає в процесі різання. Тертя між інструментом і стружкою має кулонівський тип зі значенням  $\mu = 0,5$ . В цій статті [19] показано, що більше тепла передається стружці та заготовці, а ділянки з максимальними температурами локалізуються поблизу стружки та заготовки. Отже, максимальна температура в інструменті є поблизу різальної крайки. Цей ефект особливо помітний для тришарового покриття TiC/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /TiN. Помічено, що підкладинка з нанесеним тришаровим покриттям такої структури є більш холодною, порівняно з відповідними підкладинками в інструментах без покриття й іншими інструментами, покритими шарами TiC та TiC/TiN. На думку авторів, це пов'язано з тим, що теплопровідність керамічного шару  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у покритті TiC/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /TiN помітно знижується, а за більш високих температур контакту карбідна підкладинка частково термічно ізолюється покриттям. Автори зробили висновок про те, що частина теплоти, яка переходить в інструмент із покриттям з зони контакту, стає меншою для інструмента без покриття. Так, різниця температур в зоні різання між інструментом із покриттям і без нього склала більш ніж  $100^\circ\text{C}$ .

Дослідження [20] показало вплив багатошарових покриттів з проміжним керамічним CVD-шаром TiC/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /TiN- $\Sigma 10$  мкм, що нанесені на карбідну підкладинку ISO P20, на термомеханічні

характеристики різального інструмента.

Для розрахунку підвищення температури внаслідок пластичної деформації в дослідженні [41] було використано три етапи розрахунку. У першому термічне число  $R$  обчислюється за Бутройдовою формулою [45]. Наступні два етапи обчислень ґрунтуються на теорії подібності, розробленій Сіліном для основної мети різання [46]. Приріст температури внаслідок дії джерела тертя можна визначити за формулами Шоу [47] або Резнікова [29].

Моделювання процесу різання проведено на основі 13 експериментів різання з використанням одношарового покриття, — CVD-TiAlN-2 мкм, — та одного багатшарового покриття з проміжним керамічним шаром, — CVD-TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN-Σ10 мкм, — нанесених на пласкосторонні пластини з цементованою твердостопною основою ISO P20. Для порівняння експериментальних результатів підкладку також досліджували як еталонний інструментальний матеріал (P20). Експеримент з різанням проводився в ортогональній конфігурації, і методи міряння були по суті подібними до тих, що використовувались у попередніх авторських дослідженнях щодо різальних інструментальних покриттів [40, 41].

Робочим матеріалом, використаним у дослідженні [40], була вуглецева сталь AISI 1045. Під час експериментів параметри різання вибирали наступним чином: швидкість різання варіювалася від 50 до 210 м/хв., постійна швидкість подачі  $f = 0,16$  мм/об., глибина різання  $a_p = 2$  мм. Для тришарового покриття використовувались еквівалентні теплофізичні властивості. Використовувана схема подання включає порівняння між вимірними значеннями температур на поверхні поділу та середніми температурами, розрахованими для різних коефіцієнтів розподілу тепла.

У випадку з інструментом без покриття й одношаровим покриттям було досягнуто хорошої згоди з даними мірянь за допомогою рівняння Шоу [47]. З іншого боку, у випадку тришарових покриттів з проміжним шаром Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> було одержано хорошу збіжність за допомогою моделю Шоу та коефіцієнта розподілу за Резніковим [29]. Було задокументовано, що ці моделі дають хороші результати для інструментів, покритих багатшаровими покриттями з проміжним шаром Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [41].

Автори [41] вважають, що можна з достатньою точністю передбачити середню температуру поверхні поділу на основі еквівалентної теплопровідності та дифузійності нанесених покривних матеріалів і застосування адекватних коефіцієнтів розподілу тепла. Похибки прогнози для середніх температур поверхні поділу відносно невеликі щодо результатів термометри. Вони не перевищують 10–15% (залежно від типу використовуваного інструментального матеріалу). Зокрема, для тришарових покриттів за швидкості різання в межах 100–200 м/хв. відсоткові похибки було

визначено не вище 2%.

В роботі [6] науковці прийшли до висновку, що взагалі неможливо ідеально моделювати процеси різання металу через дуже складні механічні, термодинамічні та трибологічні взаємодії, що стаються за різання й особливо в зоні вторинної деформації.

Для цього було представлено декілька методів моделювання та відповідні експериментальні методи для одержання більш точних матеріально-конструкційних моделей. У цих випадках було застосовано 2D-FE-моделювання. Але найбільш перспективним здається 3D-FE-підхід, який задовільно відтворює термомеханічні умови процесу різання. Але з метою підвищення точності прогнозування необхідні все ж таки аналітичні та гібридні рішення. Як правило, точність всіх прогноз сильно залежить від вхідних даних, включаючи термофізичні властивості та контактні.

В рамках роботи [18] представлено сучасний довільний модель скінченних елементів фрезерної операції з використанням накладених на різальний інструмент твердих металевих вставок. Під час фрезерування глибина різання постійно зменшується; таким чином, для одержання правильної глибини різання модель враховує рух інструмента у вертикальному напрямку. Поведінку матеріалу заготовки 42CrMo<sub>4</sub> описано за допомогою стандартного моделю матеріалів Джонсона–Кука. Створений детальний модель інструмента здатний представляти як інструмент без покриття, так і з покриттям. Досліджено три твердих покриття: одношаровий TiAlN-шар, TiCN/двошаровий  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та двошаровий TiAlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, осаджений хемічним випаровуванням. Для порівняння результатів використовувався модель інструмента без покриття. Основна увага авторами приділялася розрахунку температур, напружень і деформацій у покритті та пластичних деформацій у підкладинці. Для такого детального дослідження експериментально визначено новий набір термофізичних властивостей як для підкладинки з твердого металу, так і для трьох різних твердих покриттів. У цій роботі представлено теоретичні дані й експериментальні результати. Вони дали змогу провести детальну аналізу температурно-напруженого інструмента під тепловим навантаженням. Розрахунки показують, що покриття з низькою теплопровідністю служать тепловим екраном. Це особливо приводить до підвищення температури на поверхні інструмента, тоді як температури в підкладинці значно понижуються. При пониженій температурі в підкладинці напруження пластичності субстрату залишається вищим, а отже, накопичення пластичної деформації нижчим. Зменшення пластичної деформації в підкладинці розглядається як важливий чинник для більш тривалого терміну служби інструмента. Покриття TiAlN і TiAlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> поводяться як найліпші теплові екрани.

В статті вказується, що температура понижується через два шари покриття (товщиною у 7 мкм) на  $>150^{\circ}\text{C}$  для  $\text{TiAlN}$  і  $\text{TiAlN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , тоді як для покриття  $\text{TiCN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  вона понижується на  $80^{\circ}\text{C}$ . Температура в непокритому інструменті на глибині у 7 мкм понижується на  $30^{\circ}\text{C}$ . Поля температур в інструменті після 8,5 мс змодельованого процесу фрезерування представлено для всіх досліджених моделей на рис. 12. У точках **A** і **B** одержано пікові температури. Напруження за фон Мізесом, температуру та накопичену еквівалентну пластичну деформацію побудовано як функції від часу в точці **A**. Чорні лінії на рис. 12, *a* являють собою шляхи *a* та *b*, уздовж яких розподіли температури в інструменті побудовано на рис. 13. Щодо теплового потоку в інструмент, то найвищі температури обчислюються в першому та

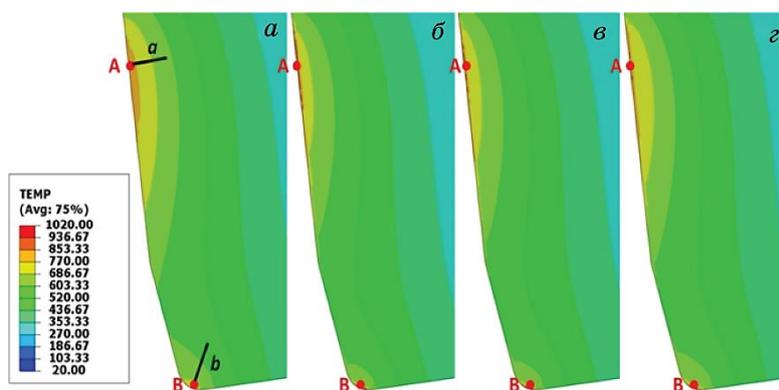


Рис. 12. Температурне поле в інструментах без покриття та з покриттям через 8,5 мс часу фрезерування: *a*) без покриття, *б*)  $\text{TiAlN}$ -, *в*)  $\text{TiAlN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -, *г*) НМ з покриттям  $\text{TiCN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [18].<sup>12</sup>

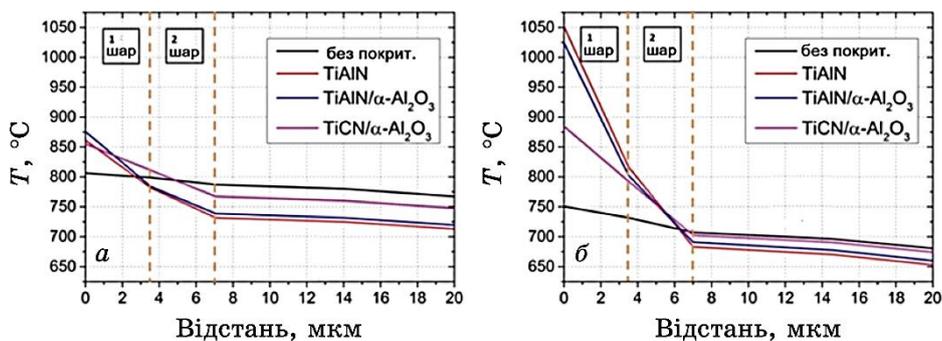
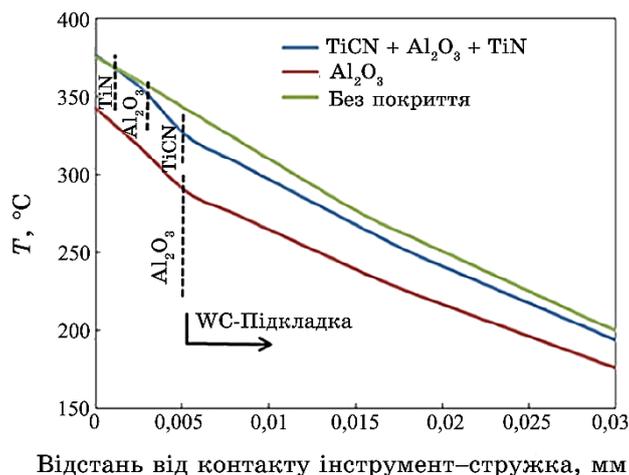


Рис. 13. Розподіл температури після 8,5 мс часу фрезерування у внутрішній частині інструмента вздовж: *a*) шляху *a* та *б*) шляху *b*. Штриховими лініями позначено товщину 1-го та 2-го шару покриття [18].<sup>13</sup>

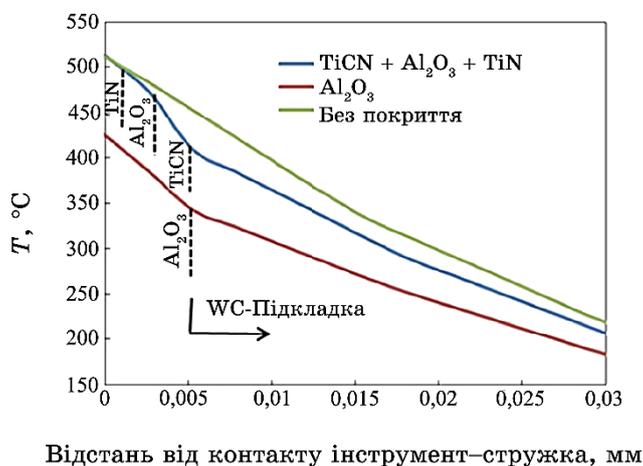
другому рядках елементів. Температура понижується у напрямку до внутрішньої частини інструмента. Порівняння інструментів без покриття та трьох інструментів з різним покриттям показує, що розрахункові температури на поверхні контакту є найнижчими для інструмента без покриття. Причиною цього є те, що НМ-підкладина має вищу теплопровідність, аніж покриття. Як наслідок, зона більш високих температур усередині інструмента більша для інструмента без покриття, ніж для інструментів з покриттям. Порівнянням інструментів з покриттям для  $\text{TiCN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  одержано найбільшу (див. рис. 13) зону високої температури поблизу поверхні інструмента. Це очікується, оскільки  $\text{TiCN}$  демонструє найвище значення теплопровідності серед досліджуваних покриттів.  $\text{TiAlN}$  і двошаровий  $\text{TiAlN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  дають найнижчі розрахункові температури в підкладинці для інструментів з покриттям і неістотно відрізняються в розрахункових температурних полях; обидва матеріали покриття характеризуються однаковими значеннями теплопровідності. Через більш високі температури на поверхні різниці температур для двошарових покриттів є більшими, досягаючи максимуму у  $370^\circ\text{C}$  для  $\text{TiAlN}$  й у  $340^\circ\text{C}$  для  $\text{TiAlN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . З обох рисунків 13 видно, що найвищі температури в підкладинці розраховано для інструмента без покриття й інструмента, покритого  $\text{TiCN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , що може бути пов'язане з їхньою високою теплопровідністю. Очевидно, що покриття з низькою теплопровідністю служать хорошим теплозахистом, який понижує температуру в підкладинці, що добре узгоджується з літературою [19, 41, 44, 48].

Дослідження та прогнозування температури різання представлено в роботі [22]. Розглянуто зміну температури інструмента. Оскільки велика кількість теплоти різання виділяється за допомогою стружки, температура на інструменті є нижчою, ніж температура різання. Зміни температури, що виникають у різальних інструментах з покриттям і без покриття під час процесу різання, відповідно до глибини, представлено на рис. 14 і 15. Температура на поверхні різального інструмента без покриття лінійно підвищується відповідно до глибини. З іншого боку, температура різання демонструє більш високе падіння далі від поверхні у інструментах з покриттям. Помічено, що максимальна температура, одержана на різальному інструменті з покриттям  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , є нижчою, ніж різальний інструмент, покритий  $\text{TiCN}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ . Причиною цього є те, що за високих температур покриття  $\text{Al}_2\text{O}_3$  має нижчий коефіцієнт теплопровідності порівняно з покриттями  $\text{TiN}$  і  $\text{TiCN}$ . Тому велика кількість тепла, що виробляється під час різання, передається на стружку.

Зі збільшенням швидкості різання швидкість деформації зростає. Як результат, температура різання, що створюється в проце-



**Рис. 14.** Зміни температури інструмента з типом різального інструмента ( $V = 180$  м/хв.,  $f = 0,1$  мм/об.) [22].<sup>14</sup>



**Рис. 15.** Зміна температури інструмента з типом різального інструмента ( $V = 300$  м/хв.,  $f = 0,1$  мм/об.) [22].<sup>15</sup>

сі різання, підвищується. Особливо збільшення швидкості різання в першій і другій зонах деформації призводить до того, що інструмент піддається впливу більш високих температур. Встановлено, що зі збільшенням швидкості різання на 60% значення температури на поверхні інструмента збільшується на 38% для різального інструмента без покриття, на 24% для інструмента з покриттям  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та на 35% для інструмента з тришаровим покриттям  $\text{TiCN}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ .

Для обох швидкостей різання максимальні значення температури на поверхнях інструмента з покриттям TiCN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN і без покриття достатньо близькі один до одного. Зі збільшенням швидкості різання температура в середній частині різального інструмента з покриттям TiCN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN демонструє більш швидке падіння. Причиною цього є те, що з підвищенням температури різання теплопровідність Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зменшується. Подібний результат був одержаний під час механічного оброблення матеріалу AISI 1045 [49]. За швидкості різання  $V = 180$  м/хв. зміна температури від поверхні інструмента до глибини, де закінчується товща покриття, становить 16% для TiCN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN, тоді як це значення становить 25% для швидкості різання при  $V = 300$  м/хв.

Матеріал покриття істотно змінює теплопередачу на межі «інструмент–стружка» як такий у дослідженнях [7, 50]. Помічено, що значення температури різання, одержані для різального інструмента з покриттям Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вищі порівняно з іншими інструментами. Це пов'язано з теплопровідністю покриття Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Покриття Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводить до збільшення теплового потоку до стружки та заготовки завдяки властивостям теплопровідності. Отже, температура в зоні первинної деформації збільшується, а сила різання зменшується. Менша теплопровідність приводить до підвищення температури в нижній частині стружки. Отже, можна сказати, що нижча теплопровідність приводить до зменшення довжини контакту «інструмент–стружка» через менший радіус скручування стружки. Збільшення швидкості різання та швидкості подачі привело до збільшення напруження на поверхні інструмента. В інструменті без покриття максимальне напруження відбувається на глибині у 0,015–0,02 мм від поверхні. Через те, що коефіцієнти теплового розширення матеріалу покриття різні, ефективні напруження змінюються вздовж товщини покриття. Максимальне напруження відбувається на різальному інструменті з покриттям Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

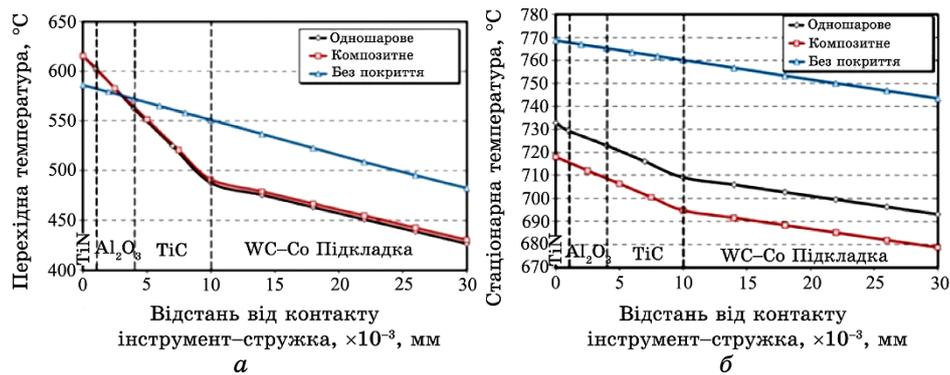
У дослідженні [23] було проведено чисельне моделювання для визначення впливу типу покриття на сили різання, напруження інструмента та температуру. Моделювання різання деталю зі сталі AISI 4340 проводилося із застосуванням інструмента з двома різними типами покриттів (TiCN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) та інструмента з твердого stopу без покриття з однаковою геометрією. Модель Джонсона–Кука [32] використовувався для розрахунку пластичних деформацій. Прогнозовані сили різання для інструментів з покриттям і без покриття порівнювали з експериментальними результатами. Досліджено зміну напруження та температури інструмента з різними типом покриття та кількістю шарів покриття. Прогнозовані результати показали, що інструмент, покритий

$Al_2O_3$ , мав мінімальне значення температури інструмента через зменшення його теплопровідності зі збільшенням температури. Максимальна температура інструмента виникає на поверхні різальних інструментів (з покриттям і без покриття) та швидко знижується з глибиною в інструментах з покриттям. З іншого боку, напруження інструмента всередині покриття збільшується вздовж товщини зі збільшенням швидкості різання та швидкості подачі.

В [49] представлено розробку й оцінку моделю для імітаційного моделювання ортогонального різання для твердостопних інструментів з декількома шарами покриття (1 мкм TiN/3 мкм  $Al_2O_3$ /6 мкм TiC). Геометрію стружки, сили різання, температури інструмента та напруження прогнозували за допомогою методу скінченних елементів. Результати були проаналізовані з акцентом на розумінні теплового впливу покриття на температури інструмента на межі поділу «інструмент–стружка» та в підкладинці. Запропоновані моделі оцінювали шляхом порівняння прогноз з експериментальними даними, доступними в літературі, за однакових умов різання. Дослідження температури інструмента було проведено із застосуванням триступеневої схеми моделювання. Воно складалося з початкового моделювання Лягранжевого типу, поки не сформувалася стабільна форма стружки, і подальшого розрахунку Ойлерового типу з оновленням вільної поверхні та поля пластичної деформації заготовки.

Одержані результати показали, що для розглянутого інструмента з покриттям із проміжним шаром  $Al_2O_3$  неістотно змінюються стаціонарні градієнти температури між стружкою та підкладинкою інструмента; спостерігається незначний ефект теплоізоляції підкладинки інструмента. Однак модифікована теплова реакція поверхні інструмента з покриттям спричинила нижчі температури різання на поверхні поділу «інструмент–стружка» порівняно з температурою для інструмента без покриття за тих самих умов.

Метою дослідження [49] була розробка моделю імітації ортогонального різання для інструментів з покриттям для оцінки теплового ефекту багат шарових покриттів. На рисунку 16 показано прогнозовані зміни перехідних і стаціонарних температур вздовж глибини інструмента для двох моделей. Результати використання інструмента без покриття (тобто підкладинки K68 з однаковим коефіцієнтом тертя та межовими умовами) також представлено для порівняння. Єдина відмінність — зменшений радіус різальної крайки інструмента без покриття (40 мм). Температури для всіх випадків були вилучені з тієї самої лінії відстеження, нормальної до різальної крайки на віддалі у 0,22 мм від кінчика інструмента. Це місце відповідає максимальній стійкій температурі поверхні для корпусу інструмента без покриття.



**Рис. 16.** Прогнозовані зміни (а) перехідної температури та (б) температури стаціонарного стану вздовж глибини інструмента ( $V_c = 220$  м/хв.) [49].<sup>16</sup>

З рисунку 16, а перехідні температури, одержані для інструмента з покриттям з використанням обох моделей, ідентичні та характеризуються значно більшим градієнтом температури на шарі покриття, ніж на всій підкладці, тоді як для інструмента без покриття температура знижується з постійною швидкістю по всій розглянутій глибині. З іншого боку, коли температура інструмента досягає стійкого стану, градієнт температури в покритті зменшується у понад п'ять разів порівняно з тимчасовим випадком і приблизно в два рази перевищує температурний градієнт основи (рис. 16, б). Крім того, температура для інструмента без покриття постійно вища, ніж для інструмента з покриттям, на 35–65°C, тоді як крива окремого шару зміщується приблизно на 15°C вище кривої композиційного шару. Що стосується теплового захисту основи, то температура на межі поділу «TiC–підкладка» для інструмента з покриттям приблизно на 60°C нижча, ніж температура на поверхні поділу «інструмент–стружка» для інструмента без покриття.

Результати на рис. 16 уможливають припустити, що ефект теплового бар'єра (зміна градієнта температури) покриття Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> є значущим лише на початковій перехідній стадії різання та може залежати від товщини шару Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Після того, як довжина контакту «інструмент–стружка» досягла стабільного значення, температура інструмента в покритті та підкладці продовжує зростати, поки на інструменті не встановиться термостабільний стан. У цьому стані тепло, що утворюється на контактній поверхні, передається через покриття до основи за пониженого постійного теплового потоку.

Це спостереження підтверджує результати експерименту та

модельовання, одержані Обікавою та ін. [51], Клоке та ін. [52], Решом і співавт. [53]. З своїх досліджень вони дійшли висновку, що покриття інструмента не робить значного впливу на температурну поведінку між стружкою та підкладинкою інструмента, але температура різання на контактній межі знижується внаслідок модифікування теплових властивостей поблизу поверхні інструмента, а також, ймовірно, знижується тертя поверхні.

В роботі [48] представлено двовимірний модель поширення теплового поля у різальному інструменті на основі методу скінченних елементів із врахуванням припущення про звичайні деформації. Різальні інструменти без покриття або з покриттям розг-

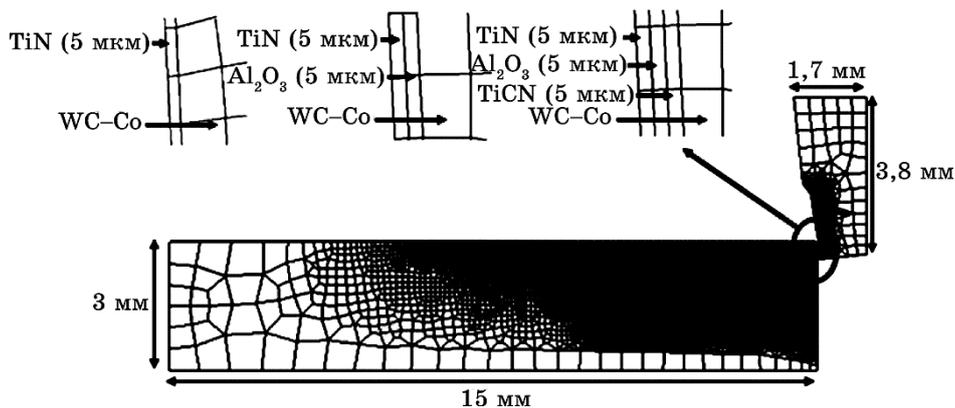


Рис. 17. Геометрія, сітка та розміри заготовки, різального інструмента та шарів покриття [48].<sup>17</sup>

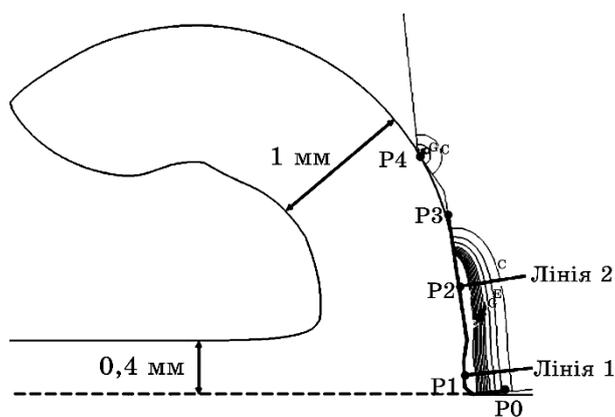
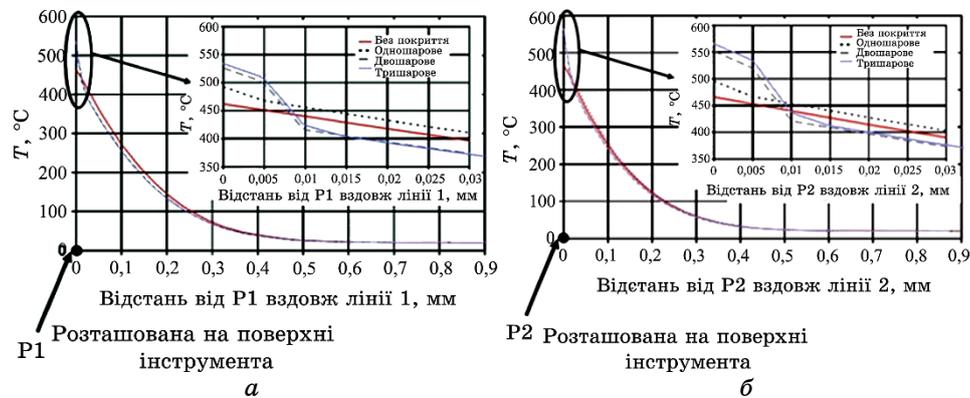


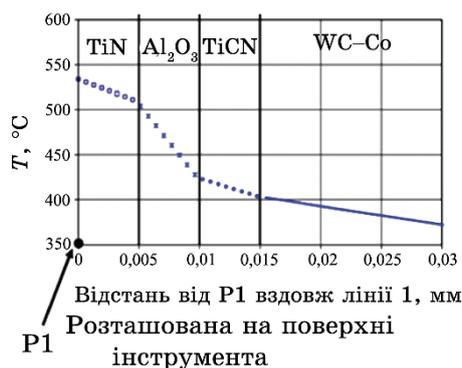
Рис. 18. Морфологія стружки та схематичне температурне поле, одержані після часу різання у 6 мс. Розподіли температур будуться по лінії 1 і лінії 2 [48].<sup>18</sup>

лядалися як термостабільні тіла. Товщина кожного шару покриття, прийнята рівною 5 мкм, вибиралася в діапазоні значень, розглянутих у роботі [3]. Різні інструменти з покриттям, розглянуті в цій роботі, проілюстровано на рис. 17.

Під час чисельного моделювання інструмент фіксується, коли заготовка рухається з постійною величиною швидкості у 100 м/хв. Недеформована товщина стружки береться рівною 0,4 мм [48]. Морфологію стружки та схематичне температурне поле представлено на рис. 18. Розподіл температури всередині інструмента проілюстровано на рис. 19, *а, б* вздовж лінії 1 (починаючи з  $P_1$ ; див. рис. 18) і лінії 2 (починаючи з  $P_2$ ; див. рис. 18) у момент часу  $t = 6$  мс. Ці лінії є ортогональними до ізотермічних кривих (рис. 18). На рисунку 19, *а, б* віддаль до точки  $P_1$  (відповідно  $P_2$ ) враховує товщину покриття та позначається як  $L_1$  (відповідно,  $L_2$ ). Початкова температура  $T_0$  досягається на однаковій віддалі  $L_1 = L_2 = 0,5$  мм для двох ліній. Має місце відсутність ріжниць нижче 0,2 мм до поверхні інструмента. Однак ріжниць спостерігаються, коли на графіку відображається температура до 0,03 мм від поверхні інструмента (рис. 19, *а, б*). Можна спостерігати різні нахили, які відображають теплопровідність нанесених покриттів. Таку зміну температури проілюстровано на рис. 20 для випадку трьох шарів (рядок 1). Починаючи зліва, перший схил відповідає шару TiN ( $L_1 = 0$  мкм до  $L_1 = 5$  мкм), другий — шару  $Al_2O_3$  ( $L_2 = 5$  мкм до  $L_2 = 10$  мкм), третій — шару TiCN ( $L_3 = 10$  мкм до  $L_3 = 15$  мкм), а останній ухил відноситься до матеріалу WC-Co ( $L = 15$  мкм до  $L = 30$  мкм).



**Рис. 19.** (а) Розподіл температури в інструменті вздовж лінії 1 (див. рис. 18) для інструмента без покриття, з одношаровим покриттям, двошаровим і тришаровим покриттями; (б) розподіл температури в інструменті вздовж лінії 2 (див. рис. 18) для інструмента без покриття, з одношаровим покриттям, двошаровим і тришаровим покриттями [48].<sup>19</sup>



**Рис. 20.** Розподіл температури в інструменті вздовж лінії 1 для інструмента з тришаровим покриттям; кожен шар має товщину у 5 мкм [48].<sup>20</sup>

В роботі [48] було підкреслено, що температурне поле та розподіл тиску вздовж різальної крайки в основному залежать від геометрії інструмента. Одержані результати показують, що покриття впливають на розподіл температури поблизу різальної поверхні інструмента. З розподілу температури в інструменті було встановлено, що тепловіддача на межі поділу залежить від наявності покриттів. Низька теплопровідність покриттів обмежує електропровідний теплообмін на поверхні інструмента, і температура буде отримувати вищі рівні. Однак теплові властивості покриттів виявляють їхню ефективність поблизу поверхні інструмента, а не на поверхні інструмента. Також вченими підкреслюється висока ефективність шару  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у ролі теплового бар'єра.  $\text{TiN}$  має лише незначний ефект, коли коефіцієнт тертя має бути того ж порядку, що і твердостопний. Покриття  $\text{TiCN}$  використовується для скріплення  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з твердостопною вставкою та виявляє лише низьку теплову ефективність під час порівняння результатів для двошарового покриття з тришаровим. Обидва вони дають дуже схожі результати.

Робота [50] вивчає вплив тепла в різальних інструментах з урахуванням зміни товщини покриття й інтенсивності теплового потоку. Використовували підкладку K10 та алмазні інструменти з покриттями  $\text{TiN}$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Числові розрахунки проводилися в рамках програмного забезпечення ANSYS®CFX. Межові умови та постійні термофізичні властивості твердих речовин, що розглядалися у чисельній аналізі, були відомі. Для підтвердження запропонованої теоретичної методології використовувався експеримент. За результатами роботи вчені прийшли до наступних висновків.

1) Дослідження, проведені під час виконання роботи, показали що для рівномірного джерела тепла, яке змінюється з часом, те-

температура на інструменті може незначно впливати на покриття при нагріванні, навіть коли властивості покриття сильно відрізняються від властивостей матеріялу підкладинки (навіть для тонкого покриття у 1 мкм).

2) Покриття, нанесене на аналізований твердостопний інструмент, не показало задовільних результатів у процесі безперервного різання. Невелике пониження теплового потоку спостерігалось у цьому дослідженні. Покриття TiN і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не показали задовільних результатів під час безперервного різання. Спостерігалось незначне пониження теплового потоку для покриттів у 10 мкм TiN і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

3) Не було істотних змін теплового потоку, що пронизував K10 з покриттям у 1 мкм TiN.

В роботі [54] зазначено, що в процесі різання під дією температури відбуваються структурно-фазові перетворення в поверхневих шарах матеріялів інструмента та заготовки, що означає зміну фізико-механічних властивостей межових шарів поверхонь, які контактують.

Автори вказують на те, що, застосовуючи комп'ютерне моделювання, можна варіювати теплофізичні параметри та трибологічні властивості приконтантної зони, імітуючи характеристики зносостійких покриттів в зоні контакту «інструмент-деталь». Таким параметром є не тільки теплопровідність самого покриття, але також і початкові умови приконтантної зони (наприклад, коефіцієнт тертя), які, в свою чергу, впливають на утворення джерел теплоти й їхню інтенсивність.

Встановлено, що найбільша температура різання відповідає обробленню інструментом без покриття. Максимальне пониження інтенсивності теплових потоків в системі «інструмент-заготовка» забезпечують покриття, що мають багатшарову архітектуру, причому інтенсивність теплового потоку помітно залежить від послідовності складових шарів багатшарового покриття. Зокрема, більш сприятливий тепловий стан різального клина інструмента забезпечує двошарова система покриття «твердостопний субстрат-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 мкм)-TiN (5 мкм)» у порівнянні з двошаровою системою «твердостопний субстрат-TiN (5 мкм)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 мкм)».

В той же час, максимальне поліпшення теплового стану різального клина твердостопного інструмента забезпечує тришарова система «твердостопний субстрат-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 мкм)-TiCN (5 мкм)-TiN (5 мкм)», що зумовлено сприятливим поєднанням шарів багатшарової конструкції покриття. Зокрема, у такого покриття верхній шар TiN забезпечує максимальне пониження адгезійної активності твердого стопу ТТ8К6 по відношенню до оброблюваного матеріялу; перехідний шар TiCN здійснює міцну адгезію

між верхнім TiN і нижнім Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> шарами, а нижній шар Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ефективно екранує дію теплового потоку від фрикційних джерел тепла на передній і задній поверхнях інструмента, що контактують.

## 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПОКРИТТЯ НА КОЕФІЦІЄНТ ТЕРТЯ МІЖ ІНСТРУМЕНТОМ І СТРУЖКОЮ ТА ЗАГОТОВКОЮ

Найбільш повні дослідження стосовно впливу захисних покриттів на фізико-механічні процеси при різанні, а саме, впливу захисних покриттів на коефіцієнт тертя пари «стружка-різальна пластина» представлено в роботах [55–101].

Значення коефіцієнта тертя ковзання конструкційних металів по інструментальних матеріалах залежить від хемічного складу та фізико-механічних властивостей контактувальних пар, а також від контактних напружень на поверхнях, що труться, та швидкості ковзання. У процесі різання металів значення нормального напруження на контактних поверхнях лез інструментів знаходяться в межах 0,1–0,6 ГПа. Під дією таких великих напружень і сил тертя оксидні й адсорбовані плівки на поверхнях, що труться, металів інструмента та заготовки руйнуються. Тому умови взаємодії контактувальних поверхонь лез з оброблюваними металами практично відповідають умовам сухого зовнішнього тертя, за яких значення коефіцієнта тертя значно зростає.

Коефіцієнт тертя  $\mu$  функціонально пов'язаний із силою тертя та роботою сил тертя, витраченою на шляху  $L$  взаємного ковзання. У зв'язку з цим значення коефіцієнта тертя впливає на зносостійкість та інтенсивність зношування інструментальних матеріалів.

В роботі [55] досліджувалися значення коефіцієнтів тертя для різальних інструментів з покриттями TiN та (Ti, Al). Ці випробування показують, що покриття TiN має значно нижчий коефіцієнт тертя порівняно з покриттям (Ti, Al)N. Як наслідок, енергія тертя, що утворюється на межі поділу, нижча, і густина теплового потоку, що передається на штифт, нижча. Ці результати узгоджуються з попередніми дослідженнями цих авторів, проведеними з аналогічною системою карбід-покриття-робочий матеріал, і показують ліпшу трибологічну поведінку покриття TiN порівняно з покриттям (Ti, Al)N при сухому обробленні. Навіть якщо під час попереднього дослідження коефіцієнт тертя був оцінений за допомогою різальних випробувань, тенденція схожа: покриття TiN приводить до меншої сили тертя (менша сила подачі) в зоні інструментально-стружкової системи та до меншої густини теплового потоку, що передається від інструмента (нижча середня

температура в основній масі інструмента). Дослідження [55], проведені для характеристики поведінки тертя двох покриттів під час сухого різання сталі 27MnCr<sub>5</sub>, показали, що коефіцієнт тертя в таких екстремальних умовах становить близько 0,4. Більше того, покриття TiN виявило свої ліпші трибологічні властивості порівняно з покриттям (Ti, Al)N.

Роботу [56] присвячено дослідженню проблеми тертя в інструментах з покриттями TiN, TiAlN, AlCrN, яких нанесено методом фізичного осадження з парової фази (PVD). У цій роботі розглядаються характеристики властивостей тертя в зоні контакту інструмента/покриття/заготовки в процесі різання. Середній контактний тиск вибирався до 3 ГПа зі швидкістю ковзання, що досягає 300 м/хв. Крім того, система забезпечувала постійно реґеровану контактну поверхню. За таких важких умов, які не доступні звичайним трибометрам, очевидний коефіцієнт тертя кількісно визначався паралельно тепловому потоку, що передається на штифт. Показано, що покриття є найвпливовішим чинником, за яким слідує швидкість ковзання та нарешті тиск. Що стосується коефіцієнта тертя, то виявлено перевагу покриттів AlCrN і TiAlN в сухому різанні. Покриття TiAlN і AlCrN мають однакові властивості тертя та демонструють ліпші фрикційні властивості в сухих умовах. Покриття TiN має дещо гіршу поведінку для екстремальних тисків і низької швидкості ковзання. Інструменти без покриття приводять до набагато більшого значення коефіцієнта тертя, ніж будь-які інструменти з покриттям. Крім того, інструменти без покриття не можуть використовуватися за швидкості ковзання у 100 м/хв. через надмірну швидкість зносу.

З механічної точки зору збільшення швидкості різання викликає зменшення значення коефіцієнта тертя. Проте, збільшення швидкості різання викликає збільшення сили тертя, що ґенерується на бічній поверхні та передній грані різця. Зменшення коефіцієнта тертя недостатньо, щоб компенсувати збільшення швидкості ковзання. Отже, більший тепловий потік передається на інструмент, що буде викликати пониження його механічної міцності.

В роботі [57] досліджувалися характеристики властивостей тертя в зоні «інструмент–робочий матеріал» під час оброблення стопу Inconel 718 різними твердостопними інструментами в сухих умовах. Для імітації відкритої трибосистеми, а також швидкості ковзання та контактного тиску, аналогічних тим, що виникають в зоні контакту різального інструмента та робочого матеріалу, застосовувався спеціально розроблений трибометер. Проведений експеримент з метою дослідження великого діапазону швидкості ковзання від 20 до 250 м/хв. Також було досліджено діапазон

контактних тисків від 1,8 до 3,4 ГПа. Ця робота уможливила дослідити залежність коефіцієнта тертя та коефіцієнта тертя адгезії від швидкості ковзання. Виявлено, що коефіцієнт тертя зменшується зі швидкістю ковзання та контактним тиском. Показано, що покриття TiN і TiAlN не здатні змінювати поведінку тертя порівняно з інструментами без покриття. Нарешті, дослідження теплового потоку, що передається штифтам, показало, що експериментальні значення коефіцієнта розподілу тепла дуже низькі порівняно з теоретичними значеннями. Крім того, було показано, що коефіцієнт розподілу тепла зменшується зі швидкістю ковзання. Нарешті, ця робота надає оригінальні дані коефіцієнта тертя та коефіцієнта розподілу тепла для декількох пар матеріалу різального інструмента Inconel 718, а також спектер швидкості ковзання та контактного тиску.

За останні роки надтверді покриття, такі як CVD-алмаз, і тверді мастильні покриття, такі як аморфний металевий вуглець (Me-C:H), які, по суті, є твердими покриттями, але мають дуже низький коефіцієнт тертя, також отримали широке застосування. Крім того, мастильні покриття (наприклад, чистий графіт і дисульфід Молибдену (MoS<sub>2</sub>)) можуть наноситися поверх твердих покриттів для зменшення тертя та зносу.

Слід зазначити, що в роботах [58–60] на основі моделю в'язкопружного середовища, що має теплопровідність, розроблено нелінійну теорію термодинамічного та зсувного топлення ультратонкої плівки мастила. Показано, що перехід плівки мастила, стиснутої між атомарно-гладкими твердими поверхнями, з твердоподібного у рідиноподібний стан викликається нагрівом поверхонь тертя вище за критичне значення. Таким чином, підкреслено важливу роль теплових потоків під час тертя. Крім того, використання для опису фазових термодинамічних і кінетичних перетворень у плівці мастила Лорентцової синергетичної системи [58–60] показало, що зі зростанням напружень мастило топиться, оскільки збільшується відносна швидкість руху контактувальних поверхонь. Особливістю такого підходу є та обставина, що він уможливорює з простих початкових рівнянь одержати синергетичний потенціал, який є аналогом вільної енергії.

З викладеного видно, що структура поверхонь відіграє ключову роль для тертя [58–63]. Зокрема, відомо, що тертя впорядкованих сумірних поверхонь демонструє переривчастий рух (stick-slip); в той же час для несумірних невпорядкованих поверхонь такий режим не передбачається. Варто зазначити, що області локального впорядкування виявлено на нижній поверхні металевих наночастинок, зокрема адсорбованих на графеновій поверхні [61, 62]. Оскільки атоми в металі характеризуються набагато сильнішою взаємодією, ніж металеві та графенові атоми Карбону, пере-

важно поверхневі впорядковані ділянки атомів металу не є сумірними з графеновою ґратницею протягом усього руху. В результаті різні орієнтації та положення металевих частинок на графеновій поверхні генерують різні енергії взаємодії з графеновою поверхнею.

Відповідно до цього, в аналітичних і чисельних підходах [59–60, 63] для врахування зовнішнього впливу окремо вводяться температури плівки мастила (контакту) та поверхонь тертя (термостату). Крім того, згідно з моделем прослизання по межах зерен, заснованим на уявленнях про локальне топлення меж зерен за інтенсивного зовнішнього впливу та на аналогії з надтонкими мастилами, найбільший внесок у пластичну частину коефіцієнта тертя передбачається в дрібнозернистих матеріалах [63, 64].

## 6. ВИСНОВКИ

В результаті проведеної аналізи теоретичних і експериментальних результатів досліджень процесів теплоутворення та поширення теплових потоків під час оброблення матеріалів різальним інструментом із нанесеним багат шаровим покриттям встановлено наступне.

Наявність покриття мало впливає на геометрію різальної вставки та зовсім не впливає на режими різання, а отже, не відіграє ролі в процесі теплоутворення в зоні високошвидкісної пластичної деформації.

В той же час наявність покриття істотно впливає на процеси теплоутворення та теплопередачі на межах контакту між передньою поверхнею різця та стружкою, а також між задньою поверхнею різця та матеріалом заготовки. Показано, що теплоутворення в процесі різання відбувається за рахунок пластичної деформації та руйнування металу в процесі стружкоутворення, за рахунок тертя на передній поверхні леза різця та роботи сил тертя по задній поверхні леза інструмента. На процес теплоутворення впливають не тільки режим різання, геометрія різця та матеріал інструмента і заготовки, а й структура, товщина та склад багат шарового нанокompозитного покриття різальної поверхні.

Моношарові нітридні покриття TiN і TiAlN не здатні істотно змінювати процеси теплопередачі порівняно з інструментами без покриття, оскільки мають схожі теплофізичні характеристики із карбідною вставкою.

Максимальний ефект на теплове поле різальної твердостопної пластини забезпечує тришарова система «твердостопна пластина/TiCN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN». Цей вплив зумовлений, перш за все, унікальними тепловими властивостями проміжного шару Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; він має порівняно низьку температуропровідність, яка до того ж

зменшується із підвищенням температури, що приводить до того, що в різальну вставку відводиться менше теплоти. В результаті температура в зоні різання підвищується порівняно з інструментом без покриття, але в самому інструменті температура зменшується за рахунок слабого тепловідведення через проміжний шар  $Al_2O_3$ . Це явище особливо істотне на короткотривалих часових проміжках, характерних для переривчастого оброблення. В цьому випадку різниця температур у зоні різання для покритого та непокритого інструмента може сягати декілька сотень градусів. Під час неперервного оброблення цей ефект значно зменшується, і різниця температур значно зменшується, досягаючи кількох десятків або одиниць градусів. Це також стосується і різниці температур всередині інструмента.

Вплив захисних багаточарових нанокompозитних покриттів на розподіл температурних полів у системі «покриття–інструмент» залежить від режимів оброблення матеріалів та їхніх трибологічних характеристик.

На трибологічні властивості покриття і, як наслідок, на процеси теплоутворення в зоні різання істотно впливає структурний стан покриття, який, в свою чергу, залежить від методів та умов осадження. Цей аспект не розкритий у проведених дослідженнях, що дає підґрунтя для подальшого удосконалення моделей теплоутворення під час різання вже з урахуванням вказаної особливості.

Дану статтю було підготовлено за матеріалами дослідження, виконаного в рамках дербюджетної теми «Механізми формування та моделювання структурного стану плівок тугоплавких сполук с прогнозованими механічними характеристиками» (державний реєстраційний №0122U000776).

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

1. W. Grzesik and C. A. van Luttervelt, *Annals of the CIRP*, **50**, No. 1: 53 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0007-8506\(07\)62069-1](https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)62069-1)
2. W. Grzesik and C. A. van Luttervelt, *Annals of the CIRP*, **54**, No. 1: 91 (2005); [https://doi.org/10.1016/S0007-8506\(07\)60057-2](https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)60057-2)
3. W. Grzesik, *Int. J. Machine Tools and Manufacture*, **46**, No. 6: 651 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2005.07.009>
4. W. Grzesik, J. Jedrzejewski, W. Kwasny, and W. Modrzycki, *J. of Machine Engineering*, **8**, No. 3: 91 (2008).
5. Sh. N. Melkote, W. Grzesik, J. Outeiro, J. Rech, V. Schulze, H. Attia, P.-J. Arrazola, R. M'Saoubi, and C. Saldana, *CIRP Annals–Manufacturing Technology*, **66**, No. 2: 731 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2017.05.002>
6. W. Grzesik, P. Nieslony, and M. Bartoszek, *Advances in Manufacturing Science and Technology*, **33**, No. 1: 5 (2009).

7. A. Goncharov, A. Yunda, E. Mironenko, D. Belous, and L. Vasilyeva, *High Temperature Material Processes: An International Quarterly Journal of High-Technology Plasma Processes*, **22**: 279 (2018); <https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.2018029411>
8. A. Goncharov, A. Yunda, E. Mironenko, L. Vasilyeva, and D. Belous, *High Temperature Material Processes: An International Quarterly Journal of High-Technology Plasma Processes*, **24**: 81 (2020); <https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.2020033202>
9. A. A. Goncharov, V. A. Kononov, G. K. Volkova, and V. A. Stupak, *Phys. Met. Metallogr.*, **108**: 368 (2009) (in Russian); <https://doi.org/10.1134/s0031918x0910007x>
10. A. A. Goncharov, G. K. Volkova, V. A. Kononov, and V. V. Petukhov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **28**, No. 12: 1621 (2006) (in Russian).
11. V. I. Samsonov, *Tugoplavkie Soyedineniya* (Moscow: Metallurgiya: 1976) (in Russian).
12. A. D. Pogrebnyak, O. V. Bondar, G. Abadias, V. Ivashchenko, O. V. Sobol, S. Jurga, and E. Coy, *Ceramics International*, **42**: 11743 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.095>
13. A. D. Pogrebnyak, I. F. Isakov, M. S. Opekunov, S. M. Ruzimov, A. E. Ligachev, A. V. Nesmelov, and I. B. Kurakin, *Physics Letters A*, **123**: 410 (1987); [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(87\)90043-0](https://doi.org/10.1016/0375-9601(87)90043-0)
14. A. D. Pogrebnyak, A. G. Lebed, and Y. F. Ivanov, *Vacuum*, **63**: 483 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(01\)00225-1](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(01)00225-1)
15. A. A. Goncharov, S. N. Dub, A. V. Agulov, and V. V. Petukhov, *J. Superhard Mater.*, **37**: 422 (2015); <https://doi.org/10.3103/S1063457615060076>
16. A. A. Goncharov, A. N. Yunda, H. Komsta, and P. Rogalski, *Acta Phys. Pol. A*, **132**, No. 2: 270 (2017); <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.270>
17. A. D. Pogrebnyak, M. Il'jashenko, O. P. Kul'ment'eva, V. S. Kshnjakin, A. P. Kobzev, Y. N. Tyurin, and O. Kolisnichenko, *Vacuum*, **62**: 21 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(01\)00109-9](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(01)00109-9)
18. I. Krajcinović, W. Daves, M. Tkadletz, T. Teppernegg, T. Klünsner, N. Schalk, C. Mitterer, C. Tritremmel, W. Ecker, and C. Czettel, *Surface and Coatings Technology*, **304**: 134 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.041>
19. W. Grzesik, M. Bartoszuik, and P. Nieslony, *J. of Materials Processing Technol.*, **164–165**: 1204, (2005); <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.136>
20. W. Grzesik, P. Nieslony, and M. Bartoszuik, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **33**, No. 1: 5 (2009).
21. J. Zhang and Z. Liu, *Int. J. Adv Manuf Technol*, **91**: 59 (2017); <https://doi.org/10.1007/s00170-017-0024-8>
22. Y. Li, G. Zheng, X. Cheng, X. Yang, R. Xu, and H. Zhang, *Materials*, **12**: No. 19: 3266 (2019); <https://doi.org/10.3390/ma12193266>
23. I. Ucin and K. Aslantas, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **54**: 899 (2011); <https://doi.org/10.1007/s00170-010-3012-9>
24. S. Chinchhanikar and S. K. Choudhury, *Procedia Materials Science*, **6**: 996 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.170>
25. P. S. Sreejith and B. K. A. Ngoi, *J. of Materials Processing Technol.*, **101**: 287 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(00\)00445-3](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(00)00445-3)
26. G. I. Granovsky and V. G. Granovsky, *Rezanie Metallov* (Moscow: Vysshaya

- Shkola: 1985) (in Russian).
27. B. Haddag, S. Atlati, M. Nouari, and M. Zenasni, *Heat Mass Transfer*, **51**: 1355 (2015); <https://doi.org/10.1007/s00231-015-1499-1>
  28. A. N. Reznikov, *Teplofizika Protsessov Mekhanicheskoy Obrabotki Materialov* (Moscow: Mashinostroenie: 1981) (in Russian).
  29. A. N. Reznikov and L. A. Reznikov, *Teplovyye Protsessy v Tekhnologicheskikh Sistemakh* (Moscow: Mashinostroenie: 1990) (in Russian).
  30. A. V. Yakimov, P. T. Slobodjanik, and A. V. Usov, *Teplofizicheskaya Obrabotka* (Kiev: Lybid: 1991) (in Russian).
  31. T. Özel, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, **46**: 518 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.ijmactools.2005.07.001>
  32. G. R. Johnson and W. H. Cook, *Engineering Fracture Mechanics*, **21**: 31 (1985); [https://doi.org/10.1016/0013-7944\(85\)90052-9](https://doi.org/10.1016/0013-7944(85)90052-9)
  33. N. N. Zorev, *International Research in Production Engineering* (New York: ASME: 1963), p. 165.
  34. E. Usui and T. Shirakashi, *Proceedings of the Winter Annual Meeting of the American Society Mechanical Engineers*, **7**: 13 (1982).
  35. M. H. Dirikolu, T. H. C. Childs, and K. Maekawa, *Int. J. of Mechanical Sciences*, **43**, No. 11: 2699 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0020-7403\(01\)00047-9](https://doi.org/10.1016/S0020-7403(01)00047-9)
  36. A. P. Amosov, *Izvestiya Samarskogo Nauchnogo Tsentra Rossiyskoy Akademii Nauk*, **13**, No. 4(3): 656 (2011) (in Russian).
  37. A. A. Goncharov, A. N. Yunda, R. Y. Bondarenko, S. A. Goncharova, L. V. Vasilyeva, and A. V. Agulov, *Int. Conf. on Nanomaterials: Application & Properties—NAP* (2016), p. 02NEA06; <https://doi.org/10.1109/NAP.2016.7757301>
  38. A. A. Goncharov, A. N. Yunda, S. A. Goncharova, D. A. Belous, S. V. Koval, and L. V. Vasilyeva, *2017 IEEE 7<sup>th</sup> Int. Conf. on Nanomaterials: Applications & Properties—NAP* (2017), p. 01FNC19; <https://doi.org/10.1109/NAP.2017.8190209>
  39. W. Grzesik, *Int. J. of Machine Tools and Manufacture*, **43**: 145 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0890-6955\(02\)00169-4](https://doi.org/10.1016/S0890-6955(02)00169-4)
  40. W. Grzesik and P. Nieslony, *J. Manuf. Sci. Eng.*, **125**, No. 4: 689 (2003); <https://doi.org/10.1115/1.1617982>
  41. W. Grzesik and P. Nieslony, *Int. J. of Machine Tools and Manufacture*, **44**: 889 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.ijmactools.2004.02.014>
  42. W. Grzesik and K. Zak, *Advances in Manufacturing Science and Technology*, **38**: 5 (2014); <https://doi.org/10.2478/AMST-2014-0014>
  43. W. Grzesik, *J. of Machine Engineering*, **20**: 24 (2020); <https://doi.org/10.36897/jme/117814>
  44. P. Nieslony, *Advances in Manufacturing Science and Technology*, **32**, No. 1: 15 (2008).
  45. W. A. Knight and G. Boothroyd, *Fundamentals of Machining and Machine Tools* (New York and Base: Marcel Dekker: 1989).
  46. S. S. Silin, *Metod Podobiya pri Rezanii Materialov* (Moscow: Mashinostroenie: 1979) (in Russian).
  47. M. C. Shaw, *Metal Cutting Principles* (Oxford: Clarendon Press: 1989).
  48. F. Kone, C. Czarnota, B. Haddag, and M. Nouari, *Surf. Coat. Tech.*, **205**, No. 12: 3559 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.12.024>
  49. Y.-C. Yen, A. Jain, P. Chigurupati, W.-T. Wu, and T. Altan, *Machining*

- Science and Technology*, **8**, No. 2: 305 (2004);  
<https://doi.org/10.1081/MST-200029230>
50. R. F. Brito, S. R. De Carvalho, S. M. Silva, and J. R. Ferreira, *Int. Communications in Heat and Mass Transfer*, **36**, No. 4: 314 (2009);  
<https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2009.01.009>
  51. T. Obikawa, T. Matsumura, T. Shirakashi, and E. Usui, *J. Mater. Process. Technol.*, **63**, Nos. 1–3: 211 (1997); [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(96\)02626-X](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(96)02626-X)
  52. F. Klocke, T. Beck, S. Hoppe, T. Krieg, N. Müller, T. Nöthe, H.-W. Raedt, and K. Sweeney, *J. of Materials Processing Technology*, **120**: 450 (2002);  
[https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)01210-9](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)01210-9)
  53. J. Rech, A. Kusiak, and J. L. Battaglia, *Surface and Coatings Technology*, **186**: 364 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.11.027>
  54. R. I. Akhmetshyn, M. Sh. Myhranov, and A. A. Vereshchaka, *Novi Materialy i Tekhnolohiyi v Metalurgiyi ta Mashynobuduvanni* (2007), p. 116 (in Ukrainian).
  55. F. Zemezmi, J. Rech, W. Salem, A. Dogui, and Ph. Kapsa, *5th International Conference on High Speed Machining* (2006).
  56. J. Rech, C. Claudin, W. Grzesik and Z. Zalisz, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part J: J. of Engineering Tribology*, **222**, No. 4: 617 (2008); <https://doi.org/10.1243/13506501JET416>
  57. F. Zemezmi, J. Rech, W. Ben Salem, A. Dogui, and P. Kapsa, *J. of Materials Processing Technology*, **209**: 3978 (2009);  
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.09.019>
  58. A. V. Khomenko, I. A. Lyashenko, and V. N. Borisyuk, *Ukrainian J. of Physics*, **54**: 1139 (2009).
  59. A. V. Khomenko and I. A. Lyashenko, *Physics Letters A*, **366**: 165 (2007);  
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2007.02.010>
  60. A. V. Khomenko and I. A. Lyashenko, *J. Frict. Wear*, **31**: 308 (2010);  
<https://doi.org/10.3103/S1068366610040100>
  61. A. V. Khomenko, N. V. Prodanov, and B. N. J. Persson, *Condensed Matter Physics*, **16**, No. 3: 33401 (2013); <https://doi.org/10.5488/CMP.16.33401>
  62. A. V. Khomenko and N. V. Prodanov, *J. Phys. Chem. C*, **114**, No. 47: 19958 (2010); <https://doi.org/10.1021/jp108981e>
  63. L. S. Metlov, M. M. Myshlyaev, A. V. Khomenko, and I. A. Lyashenko, *Technical Physics Letters*, **38**, No. 11: 972 (2012);  
<https://doi.org/10.1134/S1063785012110107>
  64. A. V. Khomenko, D. S. Troshchenko, L. S. Metlov, and P. E. Trofimenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **15**, Iss. 2: 203 (2017);  
<https://doi.org/10.15407/nnn.15.02.0203>

---

<sup>1</sup>Sumy State University,  
 2, Rimsky-Korsakov Str.,  
 UA-40007 Sumy, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Applied Physics, N.A.S. of Ukraine,  
 58, Petropavlivska Str.,  
 UA-40000 Sumy, Ukraine

<sup>3</sup>Donbass State Engineering Academy,  
 72, Akademichna Str.,  
 UA-84313 Kramatorsk, Ukraine

<sup>1</sup> Fig. 1. Main heat sources during the chip formation in machining [27].

- <sup>2</sup> Fig. 2. Schemes of heat fluxes during cutting without cooling [28]: 1 is the fraction of heat of deformation  $q_1$  going to the work piece; 2 is the fraction of deformation heat  $q_2$  going to the chips; 3—the amount of heat  $q_3$  resulting from friction between the chips and the front surface of the tool; 4—the final heat flux  $q_4$ , which occurs as a result of heat exchange at the point of contact of the cutting side of the chips with the front surface of the tool; 5—the final heat flux  $q_5$ , which occurs as a result of heat exchange at the point of contact of the cutting surface with the rear surface of the tool; 6—the amount of heat  $q_6$  resulting from friction between the work piece and the back surface of the tool.
- <sup>3</sup> Fig. 3. Temperature fields in chips, billets and cutters, when turning steel SHX15 with a cutter made of hard alloy T14K8 [29] ( $V = 80$  m/min,  $S = 0.5$  mm/rev.,  $t = 4.1$  mm).
- <sup>4</sup> Fig. 4. Temperature field on the front surface of the cutter (according to the results of analytical calculation) [29].
- <sup>5</sup> Fig. 5. Regularity of temperature change on the surfaces of the cutting blade [30].
- <sup>6</sup> Fig. 6. Deformation zones in orthogonal cutting obtained by finite element modelling [31].
- <sup>7</sup> Fig. 7. Curves representing the normal distribution of stresses and friction on the front face of the tool cutter presented in the study by N. N. Zorev [33].  $l_p$  is the length of the adhesion area;  $l_c$  is the length of the chip contact on the tool.
- <sup>8</sup> Fig. 8. Effective stress distribution predicted using the model of variable shear friction at a cutting speed of 150 m/min [31].
- <sup>9</sup> Fig. 9. Temperature distribution predicted using a variable shear friction model at a cutting speed of 150 m/min [31].
- <sup>10</sup> Fig. 10. The influence of various factors on the formation of fields of deformation, stress, and heat during machining.
- <sup>11</sup> Fig. 11. Thermal profiles in the combined cutting plate and uncoated plate, the cross section of which corresponds to  $x = 0.035$  m and different moments of time since the beginning of processing [8].
- <sup>12</sup> Fig. 12. Temperature field in uncoated and coated tools after 8.5 ms milling time: a) uncoated one, б) TiAlN-, в) TiAlN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, and г) NM coated with TiCN/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [18].
- <sup>13</sup> Fig. 13. Temperature distribution after 8.5 ms of milling time in the inner part of the tool along a) path *a* and б) path *b*. The dashed lines indicate the thickness of the 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> layer of the coating [18].
- <sup>14</sup> Fig. 14. Changes in tool temperature with the type of cutting tool ( $V = 180$  m/min,  $f = 0.1$  mm/rev.) [22].
- <sup>15</sup> Fig. 15. Changing the temperature of the tool with the type of cutting tool ( $V = 300$  m/min,  $f = 0.1$  mm/rev.) [22].
- <sup>16</sup> Fig. 16. Predicted changes of (a) the transition temperature and (б) the steady state temperature along the depth of the tool ( $V_c = 220$  m/min) [49].
- <sup>17</sup> Fig. 17. Geometry, grid and dimensions of the work piece, cutting tool and coating layers [48].
- <sup>18</sup> Fig. 18. Chip morphology and schematic temperature field obtained after cutting time of 6 ms. Temperature distributions are constructed along line 1 and line 2 [48].
- <sup>19</sup> Fig. 19. (a) The temperature distribution in the tool along line 1 (see Fig. 18) for uncoated tools, with single-layer coating, two-layer and three-layer coatings; (б) the temperature distribution in the instrument along line 2 (see Fig. 18) for uncoated tools, with single-layer coating, two-layer and three-layer coatings [48].
- <sup>20</sup> Fig. 20. Temperature distribution in the tool along line 1 for a tool with a three-layer coating. Each layer has a thickness of 5  $\mu$ m [48].

PACS numbers: 07.05.Fb, 07.05.Kf, 81.05.Lg, 81.05.Zx, 82.35.Np, 87.85.Qr, 89.20.Bb

## Software for Experiment Planning and Modelling in Research of Nanofilled Three-Component Systems

V. G. Rezanova<sup>1</sup>, N. M. Rezanova<sup>2</sup>, and O. O. Viltsanyuk<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Kyiv National University of Technology and Design,  
2, Nemirovich-Danchenko Str.,  
UA-01011 Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Vinnitsia National Medical University Named After M. I. Pirogov,  
56, Pyrohov Str.,  
UA-21018 Vinnitsia, Ukraine*

Software for automated interactive planning of experimental investigations of three-component heterogeneous systems, according to the given restrictions on the content of components, is developed. The program can be used for all possible combinations of ingredients in the composition. For mixtures, in which the content of one or two of the components is less than the others by several orders of magnitude, the created software has developed algorithm for unevenly increasing the subarea of planning with the mandatory preservation of mathematical co-ordinates. The program allows us to design an experimental plan, using one of three types of models of dependence of the output parameters on the content of components, namely, quadratic, incomplete cubic and cubic ones. Using a mathematical model based on an incomplete third-order polynomial, the optimal content of alumina nanoparticles and carbon nanotubes (CNT) for the modification of polypropylene monothreads is calculated. As established, the introduction of 1.1 wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 0.5 wt.% CNT into the composition provides the threads with increased strength and elasticity, as well as high antimicrobial action against test-strains of microorganisms and fungi.

Розроблено програмне забезпечення (ПЗ) для автоматизованого інтерактивного планування експериментальних досліджень трикомпонентних гетерогенних систем за заданими обмеженнями на вміст компонентів. Програма може бути використана для всіх можливих комбінацій інгредієнтів у композиції. Для сумішей, в яких вміст одного або двох із компонентів є меншим за інші на декілька порядків, у створеному ПЗ розроблено алгоритм для нерівномірного збільшення підобласті планування з обов'язковим збереженням відповідності математичних координат. Програма уможливорює будувати план експерименту, використовуючи один із трьох типів моделей залежності вихідних параметрів від вмісту компонентів — квадратичної, неповної кубічної та кубічної. За

допомогою математичного моделю, створеного на основі полінома неповного третього порядку, розраховано оптимальний вміст наночастинок оксиду Алюмінію та вуглецевих нанотрубок (ВНТ) для модифікування поліпропіленових монониток. Встановлено, що введення в композицію 1,1 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та 0,5 мас.% ВНТ забезпечує ниткам підвищені міцність та еластичність, а також високу антимікробну дію до тест-штамів мікроорганізмів і грибів.

**Key words:** plan of experiment, software, mathematical model, nanoadditive, composition.

**Ключові слова:** план експерименту, програмне забезпечення, математична модель, нанодобавка, композиція.

*(Received 29 June, 2021)*

## 1. INTRODUCTION

At the beginning of the third millennium, polymer composite materials became important in various fields of human activity, revolutionizing the technique, everyday life, and lifestyle. Areas of their application are expanded from household goods (fabrics, textiles, knitwear, packaging, biomedical sparrow) to high-tech products (aerospace and military equipment). This is due to a number of their advantages over other materials, namely, thermal and corrosion resistance, lightweight combined with high mechanical properties, low cost. Providing polymer products with a set of desired characteristics is achieved through a wide range of existing modification methods: mixing, copolymerization, introduction of additives (plasticizers, stabilizers, compatibilizers, fillers, etc.).

Qualitatively new materials with improved adjustable properties are obtained by a combination of polymer matrices with nanofillers of different chemical nature, configuration and size. The main factors, which determine the characteristics of nanocomposites, are both the chemical nature of the polymer and additives and the ratio of ingredients in the mixture. Thus, the introduction of highly dispersed electrically-conductive fillers in incompatible mixtures of polymers can reduce the concentration of the additive required to reduce the percolation threshold due to the selective localization of nanoparticles (NP) in the transition layer [1]. When obtaining microporous polymeric materials by the template method (selective removal of one of the components from nanofilled composites), materials with adjustable porous structure are obtained. The values of porosity and average pore diameter in polyethylene membranes were regulated by changing the number of particles of organomodified montmorillonite in the composite film [2]. When adding of or-

ganoclay to the mixture polyamide/polylactide (PA/PLA), there is a change in the type of PA structure in the matrix, namely, the transition from drip-matrix to intertwined morphology. This led to an increase in heat resistance and plasticity of the composite material without adversely affecting its rigidity and strength [3]. By varying the content of nanoparticles of alumina and titanium dioxide in a mixture of polypropylene/copolyamide (PP/CPA) and polyethylene terephthalate (PETF)/PP, respectively, it is improved the performance of composite threads, namely, increasing their strength and shape resistance by reducing the diameters of microfibrils PP and PETF formed *in situ* [4, 5]. The characteristics of complex threads from microfibrils obtained by extraction of the matrix polymer from composite filaments also depend on the content of the nanoadditive. The values of tensile strength, modulus of elasticity, specific surface area, hygroscopicity have maximum values at a certain concentration of alumina [4], silica [6] or mixed oxide ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) [7]. With a higher content of additives, the properties of composite and complex threads are deteriorated that is the result of saturation of the interphase zone with nanoparticles. When studying the effect of clay on the dimensional characteristics of natural rubber particles in the PP matrix, the effect of reducing the surface activity of the filler, when reaching its appropriate concentration, was also observed [8].

Synthetic filaments filled with NP of precious metals and metal oxides have a wide range of antimicrobial action, have antiallergic, sorption and antistatic properties, protect from UV radiation, *etc.* [9, 10]. The combined use of two substances in the nanostate is more effective. Thus, with the simultaneous introduction of nanoparticles of silver and copper, the bactericidal characteristics of the threads are higher, compared with individual additives, due to the mutual synergistic enhancement of their action [10]. Electroforming polyvinyl alcohol nanofibers, filled with NP of bicomponent Ag/TiO<sub>2</sub> additive, have a high specific surface area (200 m<sup>2</sup>/g). The presence of silver provides them with antimicrobial activity, and TiO<sub>2</sub> provides photocatalytic activity [11]. The introduction of silver/silica nanoadditives into the structure of polypropylene monothreads gives them biological activity and improves mechanical and manipulative properties [12].

Studies of mixtures' compositions are associated with the need to perform a large number of multifactorial experiments (even without parallel experiments); so, it is advisable to use mathematical planning methods. At the same time, various mathematical functions are used to describe the properties of the system, which relate the output parameters to the variables during the experiments:  $y = \phi(x_1, x_2, x_3)$ . The response surfaces for three-component composi-

tions are adequately described by polynomials of high degrees, but they have a large number of coefficients (in a polynomial of degree  $n$  for  $q$  components,  $C_{q+n}^n$  coefficients are accrued). To accelerate and increase the reliability of research results, it will help the development of software to create a working plan of experiments in order to obtain the highest-quality mathematical model with the least possible number of experiments. An important factor is the optimization of the content of ingredients in the composition, as it is necessary that the desired properties of the products be achieved with a minimum content of modifiers. This also solves the problem of reducing the toxic effects of nanoadditives on living organisms and the environment and reduces the cost of production.

The purpose of the work is to develop software for creating a working plan of experiments and a mathematical model, as well as to calculate the optimal composition of a three-component mixture to obtain polypropylene threads with high antimicrobial and mechanical properties.

## 2. MATERIALS AND METHODS

The software for development of a working plan of the experiment for study of three-component compositions is created in Builder environment in C++ [13–15]. For planning, it was used the simplex-lattice method due to its simplicity and efficiency in the study of multicomponent compositions [16]. The variables  $x_i$  ( $i = 1, 2, \dots, q$ ) of such systems are the proportions (relative to the content) of the  $i$ -th components of the mixture and satisfy the condition:

$$\sum_{1 \leq i \leq q} x_i = 1 \quad (x_i \geq 0). \quad (1)$$

The geometrical place of points satisfying condition (1) is a  $(q - 1)$ -dimensional simplex, which, for a three-component system, has the form of an equilateral triangle. Each point of such a simplex corresponds to a mixture of a certain composition and, conversely, any combination of relative contents of the  $q$  components corresponds to a certain point of the simplex.

The problem of constructing a mathematical model ‘composition–property’ is solved by representation the desired function in the form of the polynomial of degree  $n$  in canonical form. To estimate the coefficients of the polynomial, plans have been proposed, which provide a uniform scatter of experimental points over the  $(q - 1)$ -dimensional simplex [16]. The points of such plans are nodes of  $\{q, n\}$ -simplex lattices, in which, for each factor (component),  $(n + 1)$  evenly spaced levels in the range from 0 to 1 ( $x_i = 0, n^{-1}, 2n^{-1}, \dots, 1$ ) are used, and their different combinations are taken. The set of

points  $(x_{1u}, x_{2u}, \dots, x_{qu})$ , where  $u = 1, 2, \dots, N$ , forms a saturated simplex-lattice plan.

Experimental studies were performed using isotactic polypropylene brand Sabic 575P with a melt-flow rate of 11 g/10 min and a melting point of 169°C. Nanoparticles of pyrogenic alumina with a specific surface area of 109 m<sup>2</sup>/g and the three-layer carbon nanotubes (CNT) with an outer diameter of 10–20 nm and a specific surface area of 340 m<sup>2</sup>/g were selected as nanoadditives. The ingredients of the composition were mixed on a worm-disc extruder. Nanofilled polypropylene monothreads were formed on a laboratory stand through a die with a diameter of 780 μm at a temperature of 190°C, with a drawing degree of 1000%. Thermoorientation drawing was carried out at a temperature of 150°C with a multiplicity of 9.5. The tensile strength of the threads was determined using a rupture machine brand KT 7010 AZ. Studies of bactericidal properties of the threads were performed on WHO-recommended test-strains of microorganisms and fungi, according to standard methods [17]. The antimicrobial activity of the modified PP threads was determined by the diameter of the zone of growth retardation of microorganisms ( $D$ , in millimetres).

To build the plan of experiment, the content of individual ingredients of the three-component system was subject to bilateral restrictions  $0 \leq a_i \leq x_i \leq b_i \leq 1$ ,  $i = 1, q$ , where  $a_i$  and  $b_i$  are the upper and lower limits of the restrictions for each of the components, which should not be equal to each other. For the studied composition, the input variables were  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ —relative concentrations of PP, nanoparticles of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CNT, respectively, which were subject to the following restrictions:

$$0.995 \leq x_1 \leq 0.970; 0,005 \leq x_2 \leq 0.020; 0.001 \leq x_3 \leq 0.010. \quad (2)$$

As output, parameters were chosen:  $y_1$ —tensile strength of threads;  $y_2$ —strength of the threads in the loop;  $y_3$ —the diameter of the growth retardation of culture microorganisms *St.aureus*.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

When developing the plan of experiment, factor space in the form of simplex is used; so, the created software is provided for the transition from ordinary Cartesian co-ordinates to a special simplex system. The points, which determine the relative content of each component, are postponed along the corresponding faces of the simplex. At the vertices of the simplex, each  $x_i = 1$ , and then, they are determined by level lines parallel to the opposite side of the simplex. For a three-component mixture, the simplex has a form of tri-

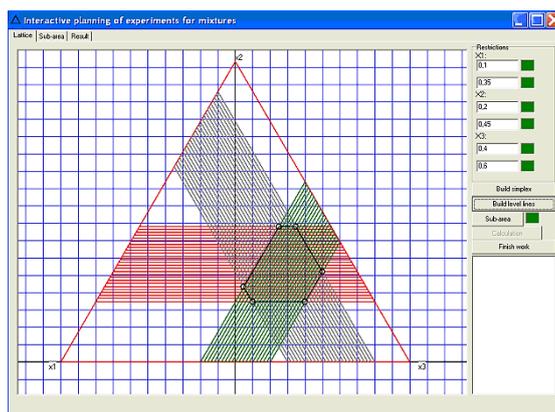


Fig. 1. Factor space for the experiment conducting.

angle on the plane with vertices  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  (Fig. 1). Each vertex of the simplex is an independent component of the mixture; the points contained on the side of the triangle correspond to the systems of the pairs of ingredients; the points in the middle of simplex correspond to the composition of the mixture of all three components. In particular, the value of the content of first component ( $x_1$ ) at the vertex  $x_1$  is equal to one, and values on the opposite side ( $x_2$ ,  $x_3$ ) are zero.

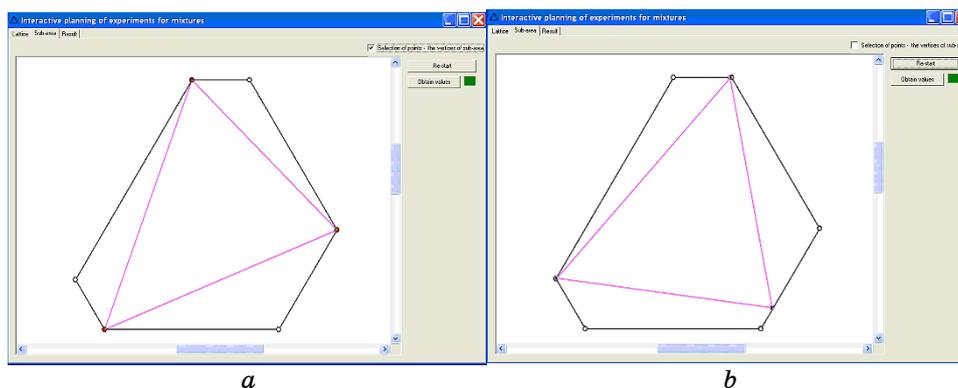
The content of ingredients in  $q$ -component mixture may vary from 0 to 1 or in the middle of this interval, which is determined by the requirements for the properties of the created compositions. In this case, it is necessary to investigate only the  $(q-1)$ -dimensional simplex subregion of the complete  $(q-1)$ -dimensional region. The subregion is defined by restrictions on the content of all  $q$  components. The developed program allows obtaining automatically the area for the experiment conducting for all possible combinations of the composition, including those with uneven content of components, when the concentration of one or two of them is less than other concentrations by several orders of magnitude. A limited area of irregular shape, which is the factor space for the experiment, is obtained by imposing restrictions on the concentration of ingredients. The factor space for compositions with a comparable content of components is shown in Fig. 1.

The planning of experiments by the simplex-lattice method is carried out in a subregion 'similar' to the original simplex; so, in a polygon, it is necessary to distinguish a subregion of triangular shape. This triangle, firstly, must lie completely inside the 'cut' area and, secondly, must fully cover it. The program allows us to construct interactively an area in the form of a triangle inside the

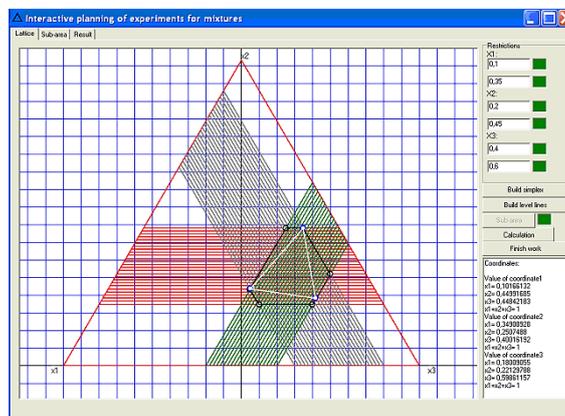
found subregion. Defining the points of its vertices can be done in two modes: by selecting the option ‘mode of selecting the points of the vertices of the subdomain’ or by cancelling it. Figure 2 presents a uniformly enlarged factor space and examples of the desired subregion obtained using both modes.

Therefore, the next step is to select a subregion based on the empirical considerations of the researcher. Figure 3 shows a transformed subarea that can be used to build a work plan for experiments. The lower right field of figure shows the co-ordinates of the vertices of the triangle in the simplex system.

When planning an experiment in three-component systems, in which the content of one or two ingredients is several orders of



**Fig. 2.** Uniformly enlarged factor space and examples of subareas obtained by different options: *a)* ‘selection of points—the vertices of the subarea’, *b)* without this option.



**Fig. 3.** Transformed subarea to build a work plan of experiment.

magnitude less than the third component, the factor space has an unusual appearance. It can be a strip, whose linear dimensions differ by hundreds or thousands of times, or a point region of very small size. In this case, a uniform increase in the ‘cut’ area and the interactive construction of the subregion become impossible. In the three-component composition studied in this work, the content of nanoparticles of alumina and carbon nanotubes is 500–1000 times less than the main component (polypropylene). The factor space obtained with the help of software has the form of a point, which is located near the vertex  $x_1$  of the simplex (Fig. 4).

To solve this problem, in the program, special algorithms were implemented, which provide an uneven increase of the resulting ‘cut’ area with the mandatory preservation of the mathematical co-

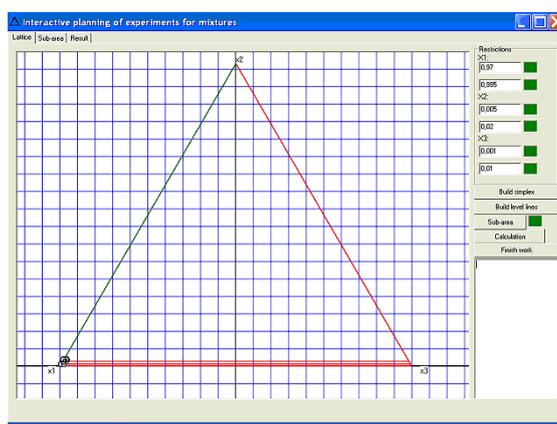


Fig. 4. Factor space of experiments for the studied system.

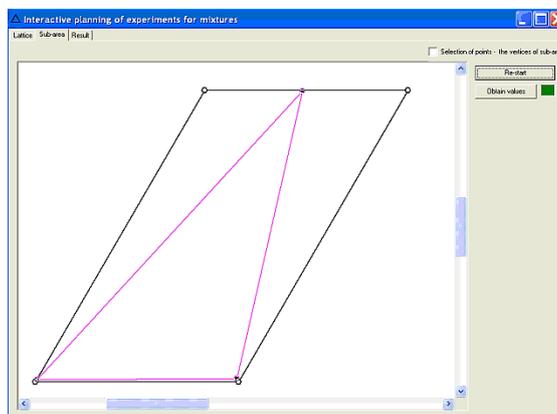


Fig. 5. An enlarged factor space with a triangular subarea.

ordinates (Fig. 5).

This is achieved automatically by entering the coefficient that changes the size of the subregion in a certain direction. Next, in an enlarged bounded area, we should choose a simplex in the form of a triangle, which will be the basis for creating a working plan of experiments.

The properties of three-component systems are most often described by algebraic polynomials. The program provides the construction of a plan of experiments, using, for choice, three types of equations: quadratic, incomplete cubic and cubic ones. As a response function that relates the output parameters to the values, which change during the experiments to describe the test mixture, we used a polynomial of incomplete third order:

$$\hat{y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3, \quad (2)$$

where  $\beta_i$ ,  $\beta_{ij}$ ,  $\beta_{ijk}$  are coefficients of the polynomial, and  $i \neq j \neq k = 1, 2, 3$ .

The working plan of the experiment was found, according to the standard plan for the incomplete cubic model in pseudo-co-ordinates ( $z$ ) [16]. Calculations were performed, according the matrix ratio  $X = AZ$ , where the elements of the matrix  $A$  are the co-ordinates of the vertices of the constructed simplex subregion;  $X$  and  $Z$  are the matrices of the plan, namely, for the required working and for full simplex, respectively. In the program, the plan of experiment is obtained by pressing the button 'Calculation' in previous form (Fig. 6).

In order to establish the effect of the concentration of alumina nanoparticles and carbon nanotubes on the mechanical and bactericidal properties of polypropylene monofilaments, in accordance with the plan experiments, were performed, and the output parameters were determined (Table). Based on the data in this Table, with the help of previously developed software [18], we calculated the coefficients of the polynomials (2) by the least squares' method and obtained a set of Eqs. (3), which is a mathematical model of the studied process in  $z$ -co-ordinates:

$$\begin{cases} y_1 = 490z_1 + 550z_2 + 654z_3 + 280z_1z_2 + 210z_1z_3 - 90z_2z_3 + 2560z_1z_2z_3, \\ y_2 = 280z_1 + 320z_2 + 390z_3 + 240z_1z_2 + 260z_1z_3 + 140z_2z_3 + 1878z_1z_2z_3, \\ y_3 = 17.2z_1 + 20.9z_2 + 22.3z_3 + 2.6z_1z_2 + 18.2z_1z_3 + 19.2z_2z_3 + 134z_1z_2z_3. \end{cases} \quad (3)$$

The model was tested for adequacy, *i.e.*, the ability to predict the results of experiments in some areas with the required accuracy [19]. To do this, additional studies were performed at control

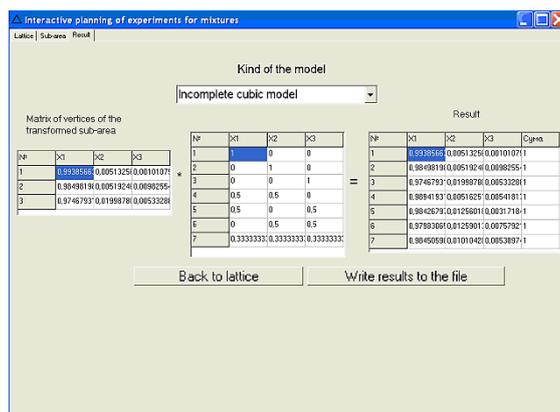


Fig. 6. The plan of experiment constructed by program.

TABLE. Influence of nanoadditive concentration on the properties of PP monothreads.

Output variable	Experiment number						
	1	2	3	4	5	6	7
$y_1$	490	550	645	590	620	575	700
$y_2$	280	320	390	360	400	390	470
$y_3$	17.2	20.9	22.3	19.7	24,3	26.4	29.5

points, and the prediction error of the output variable ( $\xi$ ) was calculated, depending on its co-ordinates at the simplex. All the determined values of  $\xi$  were less than 1, *i.e.*, the control points were chosen optimally. Student's criterion ( $t_p$ ) was also calculated for all the output variables and compared with tabular data. Determined on the basis of experimental and tabular data, the values of  $t_p$  are ranged from 0.033 to 1.659 for all studied initial parameters. This indicates that the developed model is adequate.

The ratio of components in the studied composition to obtain PP threads with a given set of characteristics was determined, using the generalized desirability function proposed by Harrington to optimize processes with a large number of responses [20]. To calculate the value of the desirability criterion, the determined values of the responses ( $y$ ) were converted into the dimensionless desirability scale for each output parameter. Partial desirability functions were determined, using exponential dependence, pre-setting the worst and best values for each variable. The generalized value of the Harrington criterion was calculated as the geometric mean of the partial desirability functions. Using the generalizing function for mul-

ticriteria search of the optimal composition of the PP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CNT mixture, with the help of previously developed software [18], the content of the initial components of the mixture in  $z$ -co-ordinates was calculated. Then, using the matrix equation shown above (Fig. 6), we went to the working  $x$ -system. The criterion of desirability was equal to 0.9844, and the optimal concentrations of the ingredients of the mixture were as follow [wt.%]: polypropylene—of 98.35; alumina nanoparticles—of 1.11; carbon nanotubes—of 0.54. The compromise values of the responses, which characterize the quality of the modified threads, are as follow: tensile strength and loop strength—of 701 and 473 MPa, respectively, and the diameter of the growth retardation zone of *St.aureys* ATCC 25923—of 29.8 mm.

Studies of the properties of nanofilled monothreads formed from the mixture of optimal composition showed that the introduction of two nanoadditives Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CNT in the ratio of 1.1 wt. %:0.5 wt. % allows to increase their tensile strength by 1.7 times, compared with the best samples of polypropylene textile threads. The elasticity of the modified threads also increases; the strength in the loop is of 68% of the tensile strength. They show good manipulative properties, and they fix the surgical node well. The introduced nanoparticles do not impair the monolithic nature of the threads, and their surface remains smooth. The modifying additives also provide threads with high antimicrobial and antifungal activity to all investigated test-strains of microorganisms and fungi. The diameters of their growth retardation ( $D$ ) around the holes are in the range 21.7–31.4 mm, which, according to the method used [10], is even better than norm, which is  $15 < D < 25$ .

#### 4. CONCLUSIONS

In Builder environment in C++, software has been developed that allows in interactive mode to build the plan of experiment for various three-component mixtures, using three types of models of dependence of output parameters on the content of components—quadratic, incomplete cubic and cubic ones. The program allows us to solve the problem of planning an experiment for mixed compositions, in which the content of one or two components differs from the others by hundreds and thousands of times. This is achieved due to an algorithm developed in the software, which provides an uneven increase of the area in factor space with the mandatory preservation of the mathematical co-ordinates.

With the help of the developed software, the plan of experiments is constructed, and the mathematical model for the investigation of three-component system ‘polypropylene/alumina/carbon nanotubes’ is created. As shown, the model makes it possible to predict the re-

sults of investigation in a given area with the required accuracy, *i.e.*, it is adequate. Using the generalizing Harrington's criterion, the composition of the test mixture was optimized as follows: PP—of 98.35, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—of 1.11, CNT—of 0.54 (in [wt.%]).

As established, the use of aluminium-oxide nanoparticles and carbon nanotubes as modifiers in a ratio of 1.1 wt.%:0.5 wt.% provides polypropylene threads with high antimicrobial and antimycotic activity to all WHO-recommended test-strains of microorganisms and fungi. At the same time, it increases the strength of PP threads at break and in the loop by 1.7 and 1.9 times, respectively. Due to the low content of nanoadditives, the toxicity and the cost of modified threads are minimal; so, they can be successfully used in medicine as surgical suture materials, mesh grafts in reconstructive surgery, as well as raw materials for the production of special protective suits.

## REFERENCES

1. A. Abbasi Moud, A. Javadi, H. Nazockdast, A. Fathi, and V. Altstaedt, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **53**, No. 5: 368 (2015); [doi.org/10.1002/polb.23638](https://doi.org/10.1002/polb.23638)
2. A. Baklavaridis, I. Zuburtikudis, and C. Panayiotou, *Polym. Eng. Sci.*, **55**, No. 8: 1856 (2015); [doi.org/10.1002/pen.24025](https://doi.org/10.1002/pen.24025)
3. A. Nuzzo, S. Coiai, S. C. Carroccio, N. T. Dintcheva, C. Gambarotti, and G. Filippone, *Macromol. Mater. Eng.*, **299**, No. 1: 31 (2014); <https://doi.org/10.1002/mame.201300051>
4. V. P. Plavan, V. G. Rezanova, Yu. O. Budash, O. V. Ishchenko, and N. M. Rezanova, *Mechanics of Composite Mater.*, **56**, No. 3: 1 (2020); [doi:10.1007/s11029-020-09883-5](https://doi.org/10.1007/s11029-020-09883-5)
5. W. Li, A. K. Schlarb, and M. Evstatiev, *Polym. Sci.*, **113**: 1471 (2009); <https://doi.org/10.1002/app.29993>
6. M. V. Tsebrenko, V. G. Rezanova, and I. O. Tsebrenko, *J. of Mater. Sci. and Eng.*, **4**, No. 6: 36 (2010).
7. N. M. Rezanova, V. P. Plavan, V. G. Rezanova, and V. M. Bohatyryov, *Vlakna a Textil*, **4**: 3 (2016).
8. N. Chandran, S. Chandran, H. J. Maria, and S. Thomas, *RSC Adv.*, **5**, No. 105: 86265 (2015); <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra14352g#!divAbstract>
9. E. Fakoori and H. Karami, *J. Text. Inst.*, **9**, No. 109: 1152 (2018); [doi.org/10.1080/00405000.2017.1417681](https://doi.org/10.1080/00405000.2017.1417681)
10. *Biomedical Applications of Polymeric Nanofibers* (Eds. R. Jayakumar and V. Shantikumar Nair) (New York: Springer: 2012), p. 283.
11. M. A. Kanjwal, N. M. Barakat, F. A. Shceikh, W. Balk, M. S. Khil, and H. Y. Kim, *Fibers and Polymers*, **11**, No. 5: 700 (2010).
12. L. S. Dziubenko, O. O. Sapienenko, P. P. Gorbyk, N. M. Rezanova, V. P. Plavan, O. A. Viltanyuk, and R. A. Lutkovs'kyi, *Nanosistemi, Nano-*

- materiali, Nanotekhnologii*, **16**, Iss. 2: 347 (2018);  
<https://doi.org/10.15407/nnn.16.02.347>
13. B. Stroustrup, *Programming: Principles and Practice Using C++*. 2<sup>nd</sup> Edition (Addison-Wesley Professional: 2014).
  14. S. Meyers, *Effective Modern C++* (O'Reilly Media: 2014).
  15. H. Schildt, *C++. Bazovyy Kurs [C++. A Basic Course]* (Moscow: Vilyams: 2018) (Russian translation).
  16. I. G. Zedginidze, *Planirovanie Ehksperimenta Dlya Issledovaniya Mnog-okomponentnykh Sistem* [Planning an Experiment to Study Multicomponent Systems] (Moscow: Nauka: 1976) (in Russian).
  17. *Vyznachennya Chutlyvosti Mikroorganizmiv do Antybakterial'nykh Preparativ* [Determination of Sensitivity of Microorganisms to Antibacterial Drugs] (Kyiv: MOZ of Ukraine: 2007) (in Ukrainian).
  18. V. Yu. Shcherban, S. M. Krasnitskiy, and V. G. Rezanova, *Matematychni Modeli v SAPR. Obrani Rozdily ta Pryklady Zastosuvannya* [Mathematical Models in SAPR. Selected Sections and Examples of Application] (Kyiv: Kyiv National Univ. of Techn. and Design: 2011) (in Ukrainian).
  19. N. R. Draper and H. Smith, *Prikladnoy Regressionnyy Analiz* [Applied Regression Analysis] (Moscow: Vilyams: 2016) (Russian translation).
  20. S. L. Akhnazarova and V. V. Kafarov, *Metody Optimizatsii Ehksperimenta v Khimicheskoy Tekhnologii* [Methods of Experiment Optimization in Chemical Technology] (Moscow: Vysshaya Shkola: 1985) (in Russian).



PACS numbers: 68.37.Hk, 72.80.Tm, 81.05.ub, 81.07.Wx, 81.15.Pq, 81.20.Ev, 82.45.Yz

## **Одержання та властивості нанокompозитів мідь–ВНТ**

І. Г. Рослик<sup>1</sup>, Г. П. Стовпченко<sup>2</sup>, А. В. Ніколенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Національна металургійна академія України,  
просп. Гагаріна, 4,  
49600 Дніпро, Україна*

<sup>2</sup>*Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України,  
вул. Казимира Малевича, 11,  
03150 Київ, Україна*

Під час створення металоматричних композитів з використанням у якості армувального компонента вуглецевих нанотрубок (ВНТ) виникають труднощі з рівномірним розподілом їх у матриці. Тому питання додавання ВНТ у метал-матрицю та вибір технологічної схеми виготовлення композиційного матеріалу є актуальними завданнями. Мета роботи — виготовлення методами порошкової металургії композитного матеріалу на основі порошоків міді, яких одержано електроосадженням, сумісним з ВНТ, в присутності поверхнево-активних речовин (ПАР) різної дії, та дослідження структури й властивостей цього матеріалу. Для виготовлення спечених зразків у якості матриці використовували мідний порошок, одержаний електролізою з сірчаноокислого електроліту, до складу якого додавали ПАР різної дії: аніоноактивний ПАР лаурилсульфат натрію (SDS), катіоноактивний ПАР бромідцетилтриметиламонію (СТАВ), а також багатостінні ВНТ, виготовлені CVD-методом. З метою розділення конгломератів ВНТ електроліт обробляли ультразвуком. Зразки для досліджень компактували однобічним пресуванням за тиску у 400 МПа і спіканням за температури у 950°C в атмосфері водню. Дослідження структурних характеристик спечених зразків виконано з використанням електронного сканувального мікроскопа (Tescan Mira 3 LMU). Для визначення елементного складу зразків використовували метод локальної аналізи — систему енергодисперсійної спектроскопії (ЕДС) з детектором випромінювання ‘X-max 80’ (‘Oxford Instruments’, Англія). Для резистометричних досліджень спечених зразків було використано метод амперметра та вольтметра. Результати досліджень свідчать, що ВНТ після спікання зберігаються в мідній матриці та розташовуються по межах зерен і в порах. Показано, що з підвищенням вмісту ВНТ електричний опір спеченого матеріалу зменшується. Найбільший вміст ВНТ мають порошки, яких одержано електролізою з електроліту, що містив ПАР СТАВ і ВНТ. Результати роботи мо-

жуть бути використані для виготовлення матеріалів електротехнічного призначення.

The carbon nanotubes (CNTs) embedding into metal-matrix composites is accompanied with difficulties in providing their uniform distribution within the matrix. Therefore, choosing a way to add CNTs into a metal-matrix and a general technological route for composite-material fabrication are crucial tasks. This study aims to develop copper–CNT composites by powder-metallurgy methods from composite powders and to analyse the structure and properties of such materials. The composite powders are produced by electrodeposition from the copper-bearing sulfuric acid electrolyte. The CNTs are dispersed in electrolyte, using sonication in the presence of surfactants having the different-type actions. In this research, anionic surfactant sodium lauryl sulphate  $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$  (SDS) and cation surfactant cetyltrimethylammonium bromide  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{BrN}$  (CTAB) are used. Multiwalled CNTs (with outer diameter of 8–28 nm and length of 0.5–10  $\mu\text{m}$ ) are prepared by the chemical vapour deposition (CVD) and thermally annealed at temperature of 650°C through catalysts  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{MoO}_3$ . The concentration of CNTs in the plating bath is of 0.15 g/l. The electrodeposited copper powder is used as a matrix for sintered samples' fabrication. Samples for the investigation are compacted at pressure of 400 MPa and sintered at 950°C in a hydrogen atmosphere. The study of sintered-samples' structural characteristics is performed, using the scanning electron microscope (Tescan Mira 3 LMU). The local microanalysis of the samples' elemental composition is made by energy dispersive spectroscopy (EDS) with a radiation detector 'X-max 80' ('Oxford Instruments', England). The amperemeter and voltmeter method is used for the resistance measurement of sintered samples. After samples' sintering, the CNTs in the copper matrix are revealed mainly at the grain boundaries and within the pores. The CNTs content increasing (in investigated limits) reduces the electrical resistance of the sintered material. The highest content of CNTs is provided by deposition in the electrolyte with cation surfactant CTAB. The investigation results are helpful for the copper materials' manufacture for electrical contacts.

**Ключові слова:** наноккомпозит, вуглецеві нанотрубки, ПАР, електроосадження, пресування, спікання.

**Key words:** nanocomposite, carbon nanotubes, surfactant, electrodeposition, pressing, sintering.

*(Отримано 14 липня 2021 р.; після доопрацювання — 8 вересня 2021)*

## 1. ВСТУП

Сучасна промисловість висуває все вищі вимоги до механічних, електричних і теплових властивостей матеріалів на основі міді.

Традиційні методи легування здатні значно поліпшити механічні властивості чистої міді завдяки зміцненню твердого розчину, але тоді понижуються її пластичність, електро- та теплопровідність. Тому створення композитів стає трендом розвитку та перспективним способом одержання матеріалів на основі міді з метою досягнення високої міцності, провідності та багатофункціональності.

Упродовж останніх двох десятиліть велику увагу приділяють дослідженням нановуглецевих матеріалів, особливо таких як вуглецеві нанотрубки (ВНТ). Порівняно з традиційними частинками або волокнами армувальної керамічної фази, ВНТ мають унікальний комплекс властивостей, а саме, високі міцність, модуль пружності (до 1 ТПа) [1], електричну та теплову провідності [2]. Тому їх розглядають як перспективний армувальний елемент для металоматричних композитів (ММК) [3]. Однак атоми Карбону у ВНТ поєднані сильними Ван дер Ваальсовими зв'язками, їхня поверхня сильно поляризована, вони легко переплутуються й агломеруються, що ускладнює приготування композиційних матеріалів з них [4, 5]. З іншого боку, ВНТ мають дуже низьку хемічну активність, що ускладнює утворення ефективного зв'язку їх з багатьма матрицями, особливо, металевими. Тому удосконалення технології додавання ВНТ до міді для поліпшення її електричних і теплових властивостей, а також з метою забезпечення рівномірності розподілу ВНТ в композиті та надійного контакту з матрицею є актуальним завданням.

Традиційно для одержання металоматричних наноккомпозитів використовують технології порошкової металургії, які включають стадії приготування шихти, формування суміші, пресування та подальшого спікання пресовок; під час цього всі компоненти можуть знаходитися в твердому стані. Слід відмітити, що найбільш критичною передумовою забезпечення високих міцності та провідності будь-яких ММК є ефективна взаємодія поверхні зміцнювальної фази з матрицею. Для вирішення цієї задачі під час виготовлення композитів складу мідь-ВНТ застосовують ретельне змішування компонентів шихти у кульових млинах [6–10] або змішування на молекулярному рівні [11] з наступним теплим [9] або гарячим ізостатичним пресуванням [6] або електроіскровим спіканням (SPS) [7, 10]. В деяких випадках для підвищення щільності спечені пресовки піддавали додатковій деформації, наприклад прокатці [7] та рівноканальному ущільненню [12].

Результати наших попередніх досліджень [13] з одержання спеченого композитного матеріалу мідь-ВНТ шляхом механічного змішування порошку міді марки ПМС-1 із ВНТ у кількості 0,08 мас.% у розчині полівінілового спирту та додатковим обробленням ультразвуком показали, що ВНТ після спікання зберіга-

ються в мідній матриці та розташовуються по межах зерен і в порах переважно у вигляді агломератів. Метод змішування в кульових млинах є простим і зручним: ВНТ диспергуються в металевому порошку за допомогою безперервних механічних зсувів. Та цей процес може спричиняти руйнування структури нановуглецю.

Найбільшої взаємодії матриці з ВНТ, що приводить до забезпечення високої міцності та високої провідності ММК, можна досягти сумісним електроосадженням міді та ВНТ. Процеси одержання композитних порошоків складу мідь–ВНТ методом електролізу розглянуто в роботах [14–16]. Показано, що із додаванням в електроліт ВНТ розмір частинок порошку міді зменшується [15], а введення до складу електроліту поверхнево-активних речовин (ПАР) сприяє процесу консолідації ВНТ й матриці [14].

Метою даної роботи є одержання методами порошкової металургії композитного матеріалу на основі порошоків міді, яких одержано сумісним електроосадженням з вуглецевими нанотрубками в присутності ПАР різної дії, а також дослідження структури та властивостей цього матеріалу.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Для виготовлення спечених зразків у якості матриці використовували мідний порошок, який був одержаний електролізою з електроліту складу 130 г/л  $H_2SO_4$  та 40 г/л  $CuSO_4$ , до якого додавали ПАР різної дії та багатостінні ВНТ, виготовлені CVD-методом. Використані у роботі багатостінні ВНТ було одержано шляхом розкладання пропілену в присутності каталізатора  $Al_2O_3-Fe_2O_3-MoO_3$  за температури у  $650^\circ C$ . Характерний діапазон діаметрів ВНТ склав 8–28 нм, а їхніх довжин — в межах від 0,5 до десятків мікрон. До складу електроліту додавали ПАР різної дії: аніоноактивний ПАР лаурилсульфат натрію (додецилсульфат

**ТАБЛИЦЯ 1.** Концентрація добавок ПАР в електроліті та вміст вуглецю в порошку.<sup>1</sup>

Номер складу електроліту/зразка	Концентрація добавок ПАР в електроліті, г/л			Вміст вуглецю в порошку, %	Середній розмір частинок, мкм
	СТАВ	SDS	ВНТ		
1	0,15	—	0,15	0,83	41
2	—	0,5	0,15	0,50	55
3	0,1	0,3	0,15	0,25	43
4	—	—	0,15	0,21	61

натрію)  $\text{NaCl}_2\text{H}_{25}\text{SO}_4$  (SDS) в концентрації у 0,3 г/л і 0,5 г/л, катіоноактивний ПАР бромідцетилтриметил амонію  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$  (СТАВ) в концентрації у 0,1 г/л і 0,15 г/л та їхню суміш. З метою розділення конгломератів з ВНТ електроліт поміщали в ультразвукову мішалку з частотою коливань у 14,1 кГц. Час змішування становив 30 хвилин. Випробувані концентрації добавок ПАР в електроліті та вміст вуглецю в одержаному порошку міді наведено в табл. 1.

Процес електролізу проводили з використанням мідної розчинної аноди та мідної катоди у формі пластини за густини струму у  $15 \text{ A}/\text{дм}^2$  протягом 30 хвилин за температури у  $40^\circ\text{C}$ . Електроліт перемішували мішалкою зі швидкістю обертання у 850 обертів/хв.

Вуглецеві нанотрубки є неполярною гідрофобною речовиною, яка зазвичай добре адсорбує ПАР з полярних рідин, якими є водні розчини електролітів осадження міді. Тому введення ПАР в електроліт істотно впливає на процеси сумісного електрохімічного осадження міді та вуглецевого компонента (графіту, ВНТ) [17]. Найбільший ефект показано з використанням катіоноактивної ПАР СТАВ, дифільна молекула якої адсорбується на поверхні ВНТ гідрофобною неполярною частиною та заряджає її позитивним зарядом, що сприяє ліпшому переміщенню ВНТ до катоди та сумісному осадженню разом із міддю. Окрім цього, додавання ПАР стабілізує дисперговані в об'ємі електроліту наночастинки та запобігає їхній седиментації.

Середній розмір і морфологію (рис. 1) одержаних частинок

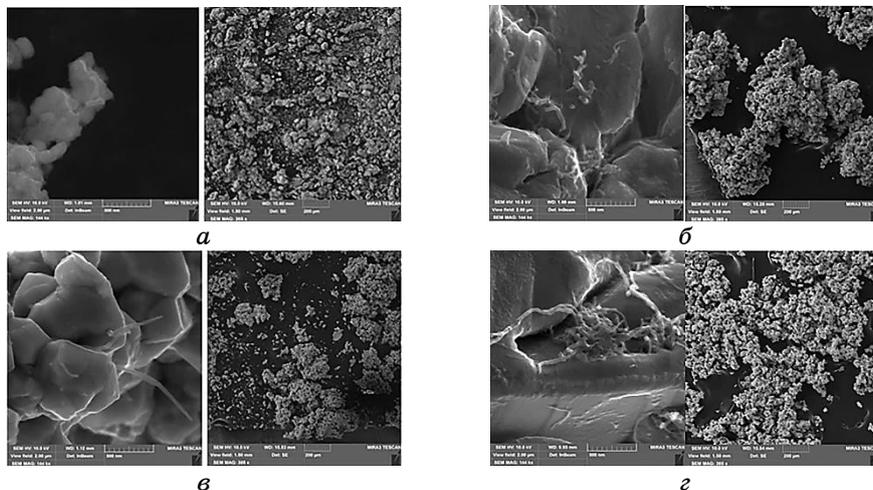


Рис. 1. Морфологія частинок порошку з електроліту №1 (а), №2 (б), №3 (в) і №4 (з).<sup>2</sup>

мідь–ВНТ визначали за допомогою растрового електронного мікроскопа.

Зразки для досліджень компактували однобічним пресуванням за тиску у 400 МПа і спіканням за температури у 950°C з подальшою ізотермічною витримкою впродовж 2 годин в атмосфері водню на експериментальній установці проточного типу.

Дослідження структурних характеристик спечених зразків виконали з використанням електронного сканувального мікроскопа (Tescan Mira 3 LMU). Для визначення елементного складу зразків використовували метод локальної аналізи — систему енергодисперсійної спектроскопії (ЕДС) з детектором випромінення ‘X-max 80’ (‘Oxford Instruments’, Англія).

Досліджувані зразки мали форму циліндра з  $h = 1,2$  мм,  $d = 1,1$  мм, що практично унеможливило вимірювання електричного опору з використанням подвійного шестиплечового мосту з чотирозатискним підключенням досліджуваного зразка з двома струмовими та двома потенціальними контактами [18]. Тому для резистометричних досліджень спечених зразків було використано метод амперметра та вольтметра [19] на мультиметрі 43201 з границями мірювання: 1 мВ (0,02 мВ/под.), 30 А (А/под.);  $R_v \gg R_x$  (на кілька порядків). Для забезпечення необхідної величини напруги (від 0,1 мВ до 0,7 мВ) в електричному колі пропускали струм від 10 А до 30 А. Полярність джерела живлення під час замірів змінювали для пониження можливого впливу на результати виникнення термоЕДС. Результат вимірювання визначали як середнє арифметичне результатів двох вимірювань, що відрізнялися полярністю струму.

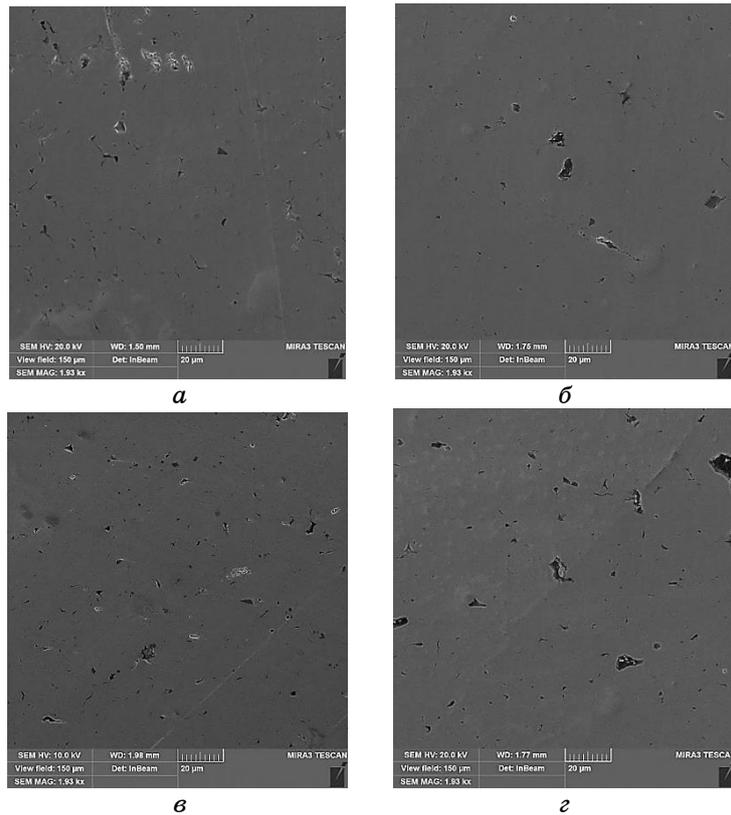
### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 2 наведено мікроструктури спечених зразків з експериментальних порошків мідь–ВНТ, виготовлених електроосадженням з електролітів різного складу (табл. 1).

Аналіза мікроструктур показує, що зразок №1 має меншу загальну пористість і менший розмір самих пір. Крім того, відбувається заповнення цих пір скупченнями ВНТ, яких добре видно на рис. 3.

Для визначення розподілу вуглецевих нанотрубок проведено енергодисперсійну мікроаналізу та картування Купруму і Карбону для всіх зразків (рис. 4 та табл. 2). На картах розподілу елементів чітко видно, що ВНТ розташовуються переважно у порах і по межах зерен. У якості прикладу на рис. 4 наведено мікроструктуру з результатами ЕДС характерних відрізків і карти розподілу Купруму та Карбону в зразку №1.

Аналіза карт розподілу Карбону зразка №1 свідчить, що значні



**Рис. 2.** Мікроструктури експериментальних зразків: *а* — №1, *б* — №2, *в* — №3, *г* — №4.<sup>3</sup>

кількості Оксигену та ВНТ сконцентровані у порах і по межах зерен (62,22%), але ВНТ присутні й у мідній матриці, зрозуміло, що в меншій кількості (4,14%). Аналогічний розподіл спостерігається для всіх зразків, і чим більша за розміром пора, тим у ній більший вміст Карбону (ВНТ) і навпаки.

Результати дисперсійної рентгенівської спектроскопії для всіх зразків наведено на рис. 5.

Аналіза одержаних спектрів показує, що після спікання у атмосфері водню вуглець зберігається у всіх зразках. Максимальна кількість вуглецю 6,23% відповідає зразку №1, який був виготовлений з мідного порошку з найбільшим вмістом ВНТ.

Важливим технологічним показником є усадка після спікання. Для зразка №3 спостерігали зростання пресовки як за лінійними розмірами, так і за об'ємом, а для зразка №4 — тільки за об'ємом. Для зразка №1 виявили усадку, що можна пояснити

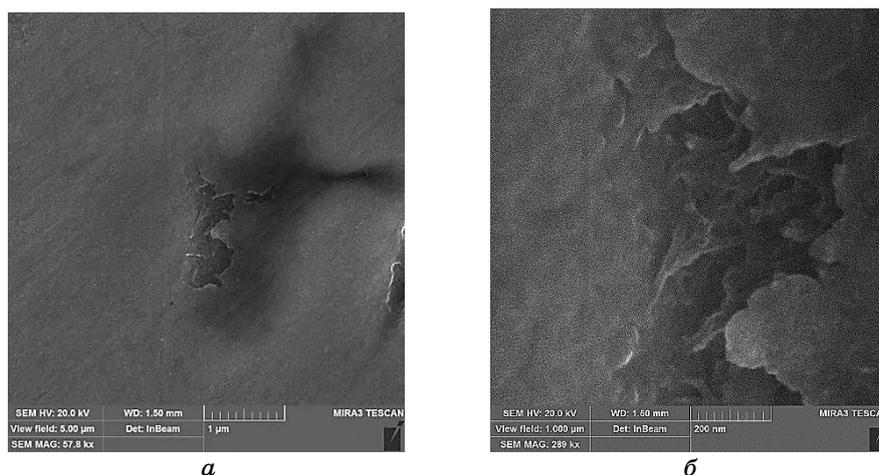


Рис. 3. Агломерати вуглецевих нанотрубок у порах зразка №1.<sup>4</sup>

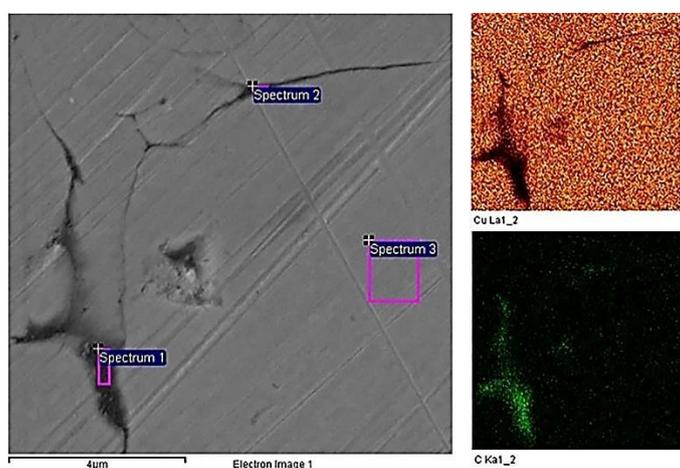


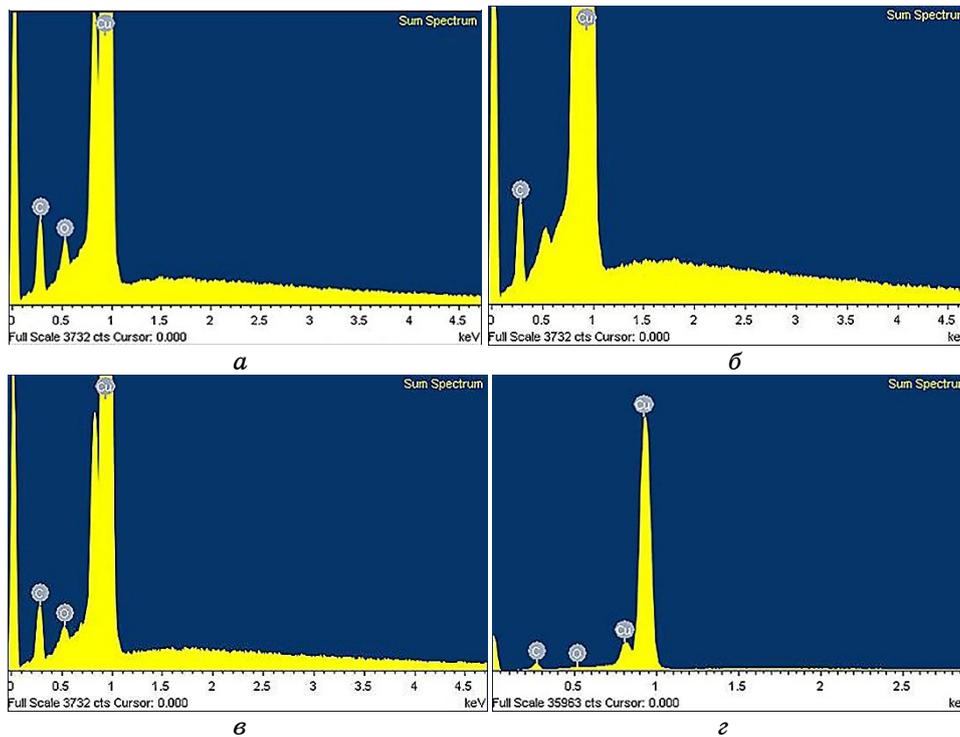
Рис. 4. Мікроструктура та концентраційні карти розподілу Купруму та Карбону в зразку №1.<sup>5</sup>

тим, що порошок був більш дрібний.

Для всіх зразків визначили питомий електроопір і пористість. Для порівняння був обраний зразок, виготовлений з порошку чистої міді марки ПМС-1, який був одержаний аналогічним чином, як і інші зразки, — тиск пресування у 400 МПа з наступним спіканням за температури у 900°C в атмосфері водню. Питомий опір для всіх зразків визначали в однакових умовах, і він є відносною характеристикою. Результати мірянй представлено у

**ТАБЛИЦЯ 2.** Елементний склад [мас. %] зразка у наведених на рис. 4 спектрах.<sup>6</sup>

Спектер	Карбон (С)	Оксиген (О)	Купрум (Cu)
Спектер 1	62,22	16,83	16,65
Спектер 2	20,59	3,16	75,99
Спектер 3	4,14	—	95,86



**Рис. 5.** Результати дисперсійної рентгенівської спектрометрії зразків: *а* — №1, *б* — №2, *в* — №3, *г* — №4.<sup>7</sup>

табл. 3.

Порівняльна аналіза результатів питомого електроопору свідчить про те, що максимальне значення одержано для зразка, виготовленого з порошку чистої міді без додавання ВНТ. Для цього ж зразка характерна й найбільша пористість. Пористість зразків, виготовлених з експериментально одержаних композиційних порошків, є меншою, ніж для зразка з чистої міді. Серед зразків, які містять у своєму складі ВНТ (№№1–4) та мають співвідносну пористість (12–19%), мінімальне значення електроопору спосте-

ТАБЛИЦЯ 3. Властивості спечених зразків.<sup>8</sup>

Номер зразка	Питомий електроопір, Ом·см	Пористість, %
1	$28,1 \cdot 10^{-5}$	13
2	$38,0 \cdot 10^{-5}$	12
3	$49,0 \cdot 10^{-5}$	19
4	$29,9 \cdot 10^{-5}$	14
Чиста мідь	$51,9 \cdot 10^{-5}$	23

рігається для зразка №1. Цей зразок одержано з експериментального порошку з максимальною кількістю вуглецю (0,83%), під час виготовлення якого до електроліту додавали сумісно ВНТ та ПАР СТАВ. Зменшення електроопору в зразках напевно пов'язане з ліпшим ущільненням композитних порошків, на поверхні частинок яких розташовувалися ВНТ, що є передумовою прояву їхньої високої електропровідності, що й має місце у зразку з максимальним їхнім вмістом.

#### 4. ВИСНОВКИ

Електроосадженням з електроліту, який містив ВНТ та ПАР, одержано композиційні порошки мідь–ВНТ, з яких методом порошкової металургії виготовили спечені композиційні матеріали, які показали підвищену електричну провідність.

В усіх випадках вуглецеві нанотрубки зберігаються після спікання та макроскопічно рівномірно розташовуються у мідній матриці (їхня концентрація складає 4–6%), утворюючи, однак, мікроскопічні скупчення у порах і по межах зерен.

Показано, що з підвищенням вмісту ВНТ електричний опір спеченого матеріалу зменшується. Всі зразки, яких було виготовлено з експериментального композиційного порошку мідь–ВНТ, мають більшу щільність і більш низький електроопір у зіставленні з порівнянними зразками з чистої міді, виготовленими в аналогічних умовах.

Найменший питомий електроопір показали спечені зразки з порошку з найбільшим досягнутим вмістом ВНТ — 0,83% (одержаним електролізою з електроліту, що містив ПАР СТАВ і ВНТ).

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

1. A. V. Eletskaa, *Phys. Usp.*, **50**, No. 3: 225 (2007); <http://dx.doi.org/10.1070/PU2007v050n03ABEH006188>
2. B. Earp, D. Dunn, J. Phillips, R. Agrawal, T. Ansell, P. Aceves, I. De Rosa, W. Xin, and C. Luhrs, *Mater. Res. Bull.*, **131**: 110969 (2020);

- <http://doi:10.1016/j.materresbull.2020.110969>
3. S. R. Bakshi, D. Lahiri, and A. Agarwal, *Int. Mater. Rev.*, **55**, No. 1: 41 (2010); <http://doi:10.1179/095066009X12572530170543>
  4. R. M. Sundaram, A. Sekiguchi, M. Sekiya, T. Yamada, and K. Hata, *R. Soc. Open Sci.*, **5**, No. 11: 180814 (2018); <http://doi:10.1098/rsos.180814>
  5. Y. Li and M. A. Carbon, **50**, No. 5: 1793 (2012); <http://doi:10.1016/j.carbon.2011.12.027>
  6. J. P. Tu, Y. Z. Yang, L. Y. Wang, X. C. Ma, and X. B. Zhang, *Tribol. Lett.*, **10**: 225 (2001); <http://doi:10.1023/A:1016662114589>
  7. K. T. Kim, S. I. Cha, S. H. Hong, and S. H. Hong. *Mat. Sci. Eng. A*, **430**, Nos. 1–2: 27 (2006); <http://doi:10.1016/j.msea.2006.04.085>
  8. H. Deng, J. Yi, C. Xia, and Y. Yi. *J. Alloys Compd.*, **727**: 260 (2017); <http://doi:10.1016/j.jallcom.2017.08.131>
  9. T. Varo and A. Canakci, *Arab. J. Sci. Eng.*, **40**: 2711 (2015); <https://doi.org/10.1007/s13369-015-1734-6>
  10. L. Maneet, S. K. Singhal, and I. Sharma, *Appl. Nanoscience*, **3**: 29 (2013); <http://doi.org/10.1007/s13204-012-0078-8>
  11. S. I. Cha, K. T. Kim, S. N. Arshad, C. B. Mo, and S. H. Hong, *Adv. Mater.*, **17**: 1377 (2005); <http://doi:10.1002/adma.200401933>
  12. P. Quang, Y. G. Jeong, S. C. Yoon, S. H. Hong, and H. S. Kim, *J. Mater. Proc. Tech.*, **187**: 318 (2007); <http://doi:10.1016/j.jmatprotec.2006.11.116>
  13. I. G. Roslyk, *Metall. Ore Mining Ind.*, **3**: 18 (2020) (in Ukrainian); <http://doi:10.34185/0543-5749.2020-3-18-27>
  14. L. Zheng, J. Sun, and Q. Chen, *Micro Nano Lett.*, **12**, No. 10: 722 (2017); <http://doi:10.1049/mnl.2017.0317>
  15. S. Arai and M. Endo, *Electrochem. Commun.*, **5**: 797 (2003); <http://doi:10.1016/j.elecom.2003.08.002>
  16. Z. Wang, X. Cai, C. Yang, L. Zhou, and C. Hu, *J. Alloys Compd.*, **735**: 1357 (2018); <http://doi:10.1016/j.jallcom.2017.11.255>
  17. I. Roslyk, G. Stovpchenko, and G. Galchenko, *Chem. Chem. Technol.*, **15**, No. 1: 125 (2021); <https://doi.org/10.23939/chcht15.01.125>
  18. V. V. Savich, L. N. D'yachkova, N. A. Shpitsa, L. N. Kerzhentseva, L. V. Markova, L. P. Pilinevich, and A. A. Dmitrovich, *Spechennyye Poroshkovyye Materialy: Metody i Pribory Kontrolya Svoistv Iskhodnykh Poroshkov, Issledovaniya Struktury i Ehkspluatatsionnykh Kharakteristik Izdeliy Iz Nih* [Sintered Powder Materials: Methods and Devices for Controlling the Properties of Initial Powders, Investigation of the Structure and Performance of Products Made of Them] (Minsk: Tonpik: 2008) (in Russian).
  19. O. V. Roman, V. V. Skorokhod, and G. R. Fridman, *Ul'trazvukovoy i Rezistometricheskyy Kontrol' v Poroshkovoy Metallurgii* [Ultrasonic and Resistometric Control in Powder Metallurgy] (Minsk: Vysshaya Shkola Publ.: 1989) (in Russian).

<sup>1</sup>National Metallurgical Academy of Ukraine,  
4, Gagarin Ave.,  
UA-49600 Dnipro, Ukraine

<sup>2</sup>E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine,  
11, Kazimir Malevich Str.,  
UA-03150 Kyiv, Ukraine

<sup>1</sup> TABLE 1. Concentration of surfactant additives in the electrolyte and the carbon content in

---

the powder.

<sup>2</sup> **Fig 1.** SEM images of copper powder obtained from different electrolyte: No. 1 (*a*), No. 2 (*b*), No. 3 (*c*) and No. 4 (*d*).

<sup>3</sup> **Fig. 2.** Microstructures of sintered experimental Cu-CNT samples: *a*—No. 1, *b*—No. 2, *c*—No. 3, *d*—No. 4.

<sup>4</sup> **Fig. 3.** SEM images of CNTs' agglomerates within the pores of the sample No. 1.

<sup>5</sup> **Fig. 4.** Microstructure and EDX mapping of copper and carbon distributions in sample No. 1.

<sup>6</sup> **TABLE 2.** Composition of elements (wt.%) in the spectra shown in Fig. 4.

<sup>7</sup> **Fig. 5.** EDS spectrum of sintered samples: *a*—No. 1, *b*—No. 2, *c*—No. 3, *d*—No. 4.

<sup>8</sup> **TABLE 3.** Properties of sintered samples.

PACS numbers: 07.07.Df, 61.43.Gt, 68.37.Hk, 72.80.Vp, 73.63.-b, 81.05.ue, 92.60.jk

## Humidity Sensor Element Based on Porous Silicon–Graphene Nanosystem

I. B. Olenych<sup>1</sup>, Yu. Yu. Horbenko<sup>1</sup>, L. S. Monastyrskii<sup>1</sup>,  
O. I. Aksimentyeva<sup>2</sup>, and B. R. TsiZh<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
1, Universytetska Str.,  
UA-79000 Lviv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Institute of Materials Engineering,  
Kazimierz Wielki University,  
30, Chodkiewicza Str.,  
85-064 Bydgoszcz, Poland*

<sup>3</sup>*Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies,  
50, Pekarska Str.,  
UA-79010 Lviv, Ukraine*

In this study, the hybrid porous silicon (PS)–reduced graphene oxide (*r*GO) nanosystems are suggested as sensitive elements to the humidity sensor creation. The electrical characteristics of the PS–*r*GO nanosystems are studied in the frequency range of 25 Hz–1 MHz. As shown, the electrical resistance and capacitance of sensory elements strongly depend not only on the ratio between the contents of the PS and *r*GO nanoparticles but also on the surrounding atmosphere. An essential increase in the electrical capacitance and decrease in resistance by about three orders of magnitude due to increasing relative humidity from 40 to 90% is detected. Dependences of sensing ability of resistive and capacitive sensor elements based on the PS–*r*GO nanosystems on relative humidity are analysed. The obtained results demonstrate high potential of applications of the PS–*r*GO nanosystems in humidity sensors.

Створено вологочутливі сенсорні елементи на основі гібридних наносистем поруватий кремній (PS)–відновлений графенів оксид (*r*GO). Електричні характеристики наносистем PS–*r*GO досліджено у частотному діапазоні 25 Гц–1 МГц. Встановлено, що електричний опір та ємність сенсорних елементів істотно залежать не тільки від співвідношення між вмістами наночастинок PS і *r*GO, а й від навколишньої атмосфери. Виявлено збільшення електричної ємності та зменшення електроопору приблизно на три порядки внаслідок збільшення відносної вологості

повітря від 40 до 90%. Проаналізовано залежність адсорбційної чутливості резистивних та ємнісних сенсорних елементів на основі наносистем PS-rGO від відносної вологості. Одержані результати демонструють високий потенціал застосування наносистем PS-rGO у сенсорах вологості.

**Key words:** nanosystem, graphene, porous silicon, humidity sensor, sensing ability.

**Ключові слова:** наносистема, графен, поруватий кремній, сенсор вологості, адсорбційна чутливість.

*(Received 6 September, 2021)*

## 1. INTRODUCTION

The creation of semi-conductor gas sensors is important for the monitoring of the environment, control of food quality, as well as in medicine and industry. Special attention is focused on the development of cheap and reliable humidity sensors for scientific, industrial, and medical applications [1]. Nanostructured materials with an ultrahigh specific surface are extremely promising in the field of sensor electronics [2–4]. In particular, porous silicon (PS) nanostructures are widely used as sensitive elements of gas sensors [5, 6]. The PS layers can be obtained by a simple method of electrochemical etching of silicon wafers [7, 8]. As a result, small cavities are formed, which are directed inside the single crystal. Both the pores and the walls between them can be nanometer in size. The large area of the branched PS surface provides a high sensitivity of the material to the effect of adsorbed particles including polar molecules of water. Due to the field-effect related to the adsorption of gas molecules, redistribution of charge carriers and changes in the PS electrical characteristics are found [9]. These effects underlie the operation of gas sensors of resistive and capacitive types [6, 10, 11].

Catalysts or a combination of several nanomaterials are often used to increase the sensitivity and selectivity of sensors. One of the most promising technologies for obtaining nanocomposites for gas sensors is the infiltration of 2D carbon materials into the PS layer [12]. It should be noted that the extremely high sensitivity of the electrical conductivity of graphene nanosheets to the adsorption of molecules is promising for the creation of gas-sensing devices [13, 14]. Besides, the low electrical noise of graphene makes it possible to register the absorption of individual molecules. Therefore, the synergistic combination of useful properties of nanoparticles of the PS and graphene can increase the sensitivity and selectivity of

gas sensors based on the formed nanosystems. In addition, graphene nanosheets can be used as electrode material for the PS nanostructures [15, 16].

In this work, the silicon–graphene nanosystems are prepared in order to study their potential for application in humidity sensors. Freestanding nanostructures of the PS coated with particles of reduced graphene oxide (*rGO*) are used to ensure the maximum working surface area and to eliminate the undesirable effects of the silicon substrate or other host medium. The obtained nanosystems can also be deposited on a flexible substrate, which expands the application area of humidity sensors.

## 2. METHODS

Hybrid nanosystems for humidity sensors are manufactured by combining two promising sensory materials, namely, the PS nanostructures and graphene nanosheets. Single-crystalline silicon wafers with the electronic type of conductivity (*n*-Si) and the specific resistance of 4.5 Ohm·cm are used to obtain the PS nanostructures. The PS layers are prepared by the photoelectrochemical method in an ethanol solution of hydrofluoric acid with a volume ratio HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1:1. The anodic current density is 25–30 mA/cm<sup>2</sup>, while the duration of the etching process is of about 10 min. The working surface of a silicon wafer is additionally irradiated by a 500 W filament lamp for the efficient course of electrochemical reactions and the formation of the porous layer on the *n*-Si [17]. After etching, the PS samples are cleaned with distilled water and dried in the air. Finely dispersed PS particles are obtained by mechanical separation of the porous layer from the silicon substrate.

The second component of the hybrid nanosystem is graphene prepared by the chemical reduction of graphene oxide method with the use of reducing agents [18, 19]. Aqueous suspension with a graphene oxide concentration of 2 mg/ml produced by Biotool (Germany) is used. The graphene oxide suspension is dispersed by ultrasonic treatment for 20 min under the action of hydrazine monohydrate. As a result, *rGO* nanosheets are obtained. Besides, the 0.2 M solution of sodium dodecylbenzene sulfonate in water is used to prevent the aggregation of graphene nanoparticles. The finely dispersed PS powder is mixed with graphene suspension in proportions PS:*rGO* = 1:1 and 2:1. The obtained mixtures are deposited to prepared substrates with electrical contacts, the distance between which is of about 1 mm. After drying suspensions at room temperature, the sensory elements based on hybrid PS–*rGO* nanosystem are formed for humidity sensing.

The samples of the PS-*r*GO nanosystem are characterized by a scanning electron microscope (SEM) 'Selmi' in secondary electron mode. The electrical resistance and capacitance of the obtained sensory elements are measured in the AC regime at room temperature, using device E7-20 'Kalibr' in the frequency range of 25 Hz–1 MHz. The study of sensory properties of experimental samples is performed at 1 kHz frequency in an airtight chamber with a controllable gas medium. The concentration of water vapour in the air is determined by means of the 'Honeywell' HHH-4000-004 humidity sensor.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

The study of the surface morphology of the sensory elements based on the PS-*r*GO nanosystem is carried out, using the SEM method. As one can see in Fig. 1, the mix of the PS and *r*GO nanoparticles forms a nonmonolithic film on the substrate after drying the deposited suspension. The SEM images show silicon nanostructures ranging in size from several tens to hundreds of nanometers. Individual PS and *r*GO nanoparticles are aggregated into clusters, the size of which can reach several micrometers. In turn, the connection of these clusters forms a conductive path between the electrodes of the sensor element. It should be noted that *r*GO nanosheets surrounding PS nanoparticles could not only increase the sensitivity of gas sensors but also decrease the resistance of sensory elements due to percolation processes. Sensory films based on the PS-*r*GO nanosystems show greater porosity than nanocomposite films based on conjugated polymers [20]. This causes increasing the working surface of the sensitive elements.

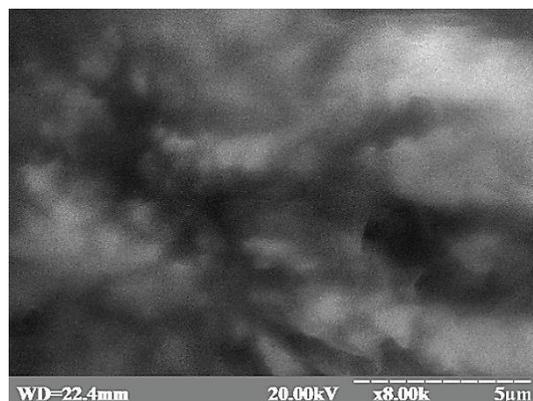
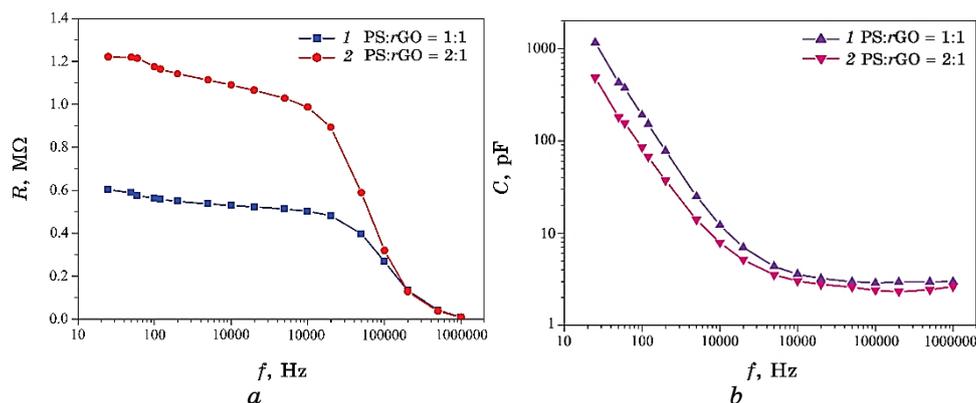


Fig. 1. SEM image of the PS-*r*GO nanosystem.



**Fig. 2.** Frequency dependences of electrical resistance (a) and capacitance (b) of the PS-*r*GO nanosystems with different components' ratio.

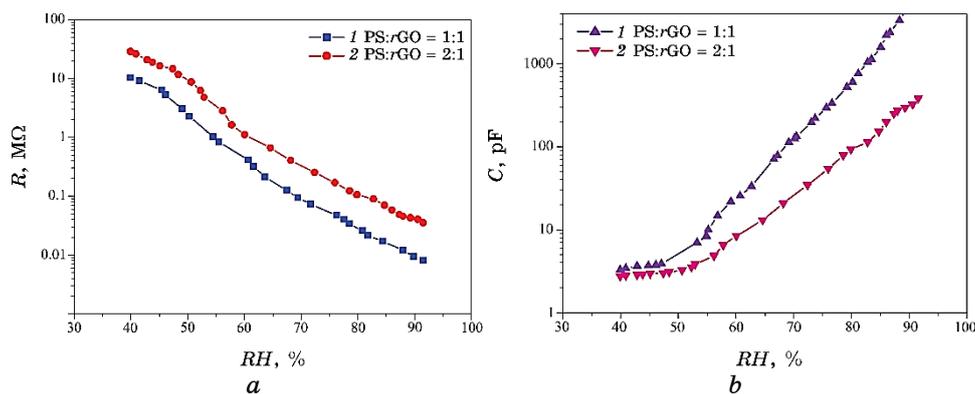
Based on experimental studies, it is found that the electrical characteristics of the PS-*r*GO nanosystems are strongly dependent on both the composition of the material and the surrounding atmosphere. In particular, the increase in the content of reduced graphene-oxide nanoparticles causes a decrease in electrical resistance and an increase in the capacitance of the nanocomposite (see Fig. 2).

The detected increase in conductivity may be due to the percolation clusters' formation in the system of low-resistance graphene nanosheets. A decrease in internal resistance and electrical capacitance with increasing frequency from 25 Hz to 1 MHz is established, based on the measurement of frequency dependences of the impedance. Besides, different capacitance dispersion of the PS-*r*GO nanosystems in different frequency ranges is found. It can be related to both the hopping mechanism of the conductivity and the complex processes of transfer and relaxation of charge in PS nanostructures [21, 22]. Usually, low-frequency dispersion is associated with the transport of charge carriers through barriers between nanoparticles and high frequency with the electron or hole processes in the bulk of the PS nanocrystals.

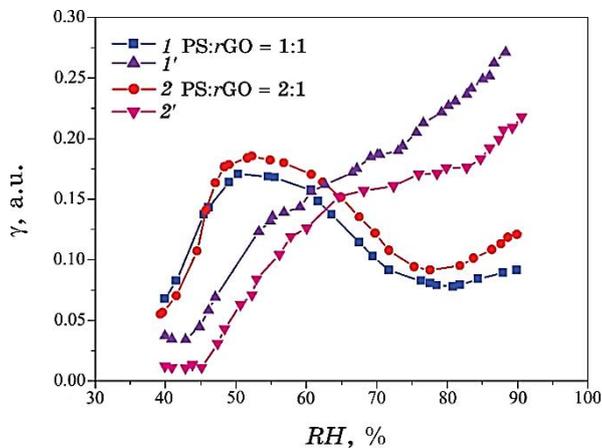
The adsorption of polar water molecules shows a significant effect on the electrical characteristics of the PS-*r*GO nanosystems. As shown in Fig. 3, an increase in relative humidity causes a decrease in electrical resistance and an increase in the capacitance of sensitive elements based on the investigated nanomaterials in the AC mode. It should be noted that the capacitance change range due to moisture adsorption is larger for nanosystems with a higher content of *r*GO nanosheets. The resistive sensor elements with components ratio PS:*r*GO = 1:1 and 2:1 show almost the same decrease in re-

sistance by about three orders of magnitude with an increase in relative humidity from 40 to 90%.

The observed dependences are likely caused by the interaction of water molecules with the surface of the PS and *r*GO nanoparticles. In particular, the adsorption of water molecules with donor properties causes an increase in the concentration of free electrons in *n*-Si nanostructures due to the field effect [9]. Graphene-based materials also demonstrate a significant dependence of impedance on humidity [23]. Besides, the effective dielectric permittivity of the PS-*r*GO nanosystems increases due to the water adsorption, which has a



**Fig. 3.** Dependences of resistance (*a*) and capacitance (*b*) of sensor elements based on the PS-*r*GO nanosystems on relative humidity.



**Fig. 4.** Dependences of sensing ability of resistive (*1*, *2*) and capacitive (*1'*, *2'*) sensor elements based on the PS-*r*GO nanosystems on relative humidity.

large dielectric constant ( $\epsilon = 81$ ) as compared to silicon. The combination of these effects forms the resulting electrical response of the PS-*r*GO-based sensor elements to changes in relative humidity.

An important characteristic of sensory materials is the determination of their sensing ability to adsorption of gas molecules. The sensing ability  $\gamma$  of the PS-*r*GO nanosystems to the action of moisture is calculated, using the equation

$$\gamma = \frac{\Delta S/S}{\Delta p/p_0},$$

where  $\Delta S/S$  denotes the relative change in the electrical characteristics (namely, resistance or capacitance) of sensor elements, and  $\Delta p/p_0$  is the change in the relative humidity of the air. The sensing ability of the resistive and capacitive sensor elements based on the PS-*r*GO nanosystems with the various ratios of the components as a function of relative humidity is shown in Fig. 4.

Analysis of the calculated dependences indicates that the resistive and capacitive sensor elements have maximum sensitivity in different ranges of relative humidity (see Fig. 4). Resistive humidity sensors are characterized by slightly higher sensitivity in the range of 45–60%, which is promising for environmental monitoring. Instead, the maximum values of sensitivity of capacitive sensors based on the PS-*r*GO nanosystems are observed in the 70–90% range of relative humidity. Moreover, capacitive sensor elements with a higher content of the *r*GO nanoparticles demonstrate greater sensing ability to the adsorption of water molecules. An increase in the sensor sensitivity at relative humidity above 80% is probably due to the condensation of water in the pores of the PS nanoparticles and the formation of additional charge-transfer channels. A similar increase in sensitivity at high air humidity was registered for the sensory PS structures on a silicon substrate [6].

Similarly to adsorption–desorption processes in PS structures, the interaction of the water molecules with the PS-*r*GO nanosystem surface has a character of physical adsorption because the initial resistance and capacitance of the sensor elements are restored after elimination of the moisture from the experimental chamber.

#### 4. CONCLUSIONS

The PS-*r*GO nanosystems are obtained by the PS electrochemical etching technique and further mixing separated nanostructures from silicon substrate with *r*GO nanosheets. The SEM study has found that the PS and graphene nanoparticles are aggregated into micrometer clusters and formed nonmonolithic high-porosity film.

The ultrahigh specific area of the working surface of sensitive elements based on the PS-*r*GO nanosystems expands prospects for their application in sensory electronics.

Impedance spectroscopy of the PS-*r*GO nanosystems in the 25 Hz–1 MHz frequency range reveals a decrease in both resistance and capacitance with increasing frequency. Nanosystems with a higher content of graphene nanosheets are characterized by lower resistance and greater capacitance. Water adsorption causes a decrease in resistance and an increase in capacitance of studied sensor elements. Based on the analysis of the dependences of sensing ability on the water concentration, it has been established that resistive and capacitive sensor elements have maximum sensitivity in different ranges of relative humidity. Besides, an increase in sensitivity of humidity sensors based on the PS-*r*GO nanosystems at relative humidity above 80% is found. The obtained results can be used to create sensitive elements of humidity sensors.

## REFERENCES

1. Z. Chen and C. Lu, *Sensor Letters*, **3**: 274 (2005); <https://doi.org/10.1166/sl.2005.045>
2. A. Cao, E. J. R. Sudhölter, L. C. P. M. de Smet, *Sensors*, **14**: 245 (2014); <https://doi.org/10.3390/s140100245>
3. C. J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han, and M. Meyyappan, *Nano Lett.*, **3**: 929 (2003); <https://doi.org/10.1021/nl034220x>
4. E. Singh, M. Meyyappan, and H. S. Nalwa, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**: 34544 (2017); <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07063>
5. S. Ozdemir and J. Gole, *Curr. Opin. Solid St. Mater. Sci.*, **11**: 92 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2008.06.003>
6. I. B. Olenych, L. S. Monastyrskii, O. I. Aksimentyeva, and B. S. Sokolovskii, *Ukr. J. Phys.*, **56**: 1198 (2011).
7. H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, and G. Hasse, *Mater. Sci. Eng. R*, **39**: 93 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00090-6](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00090-6)
8. O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.*, **38**: 1 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(99\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(99)00012-6)
9. L. S. Monastyrskii, I. B. Olenych, and B. S. Sokolovski, *Appl. Nanosci.*, **10**: 4645 (2020); <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01321-1>
10. F. A. Harraz, *Sensor. Actuat. B Chem.*, **202**: 897 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.06.048>
11. Y. Wang, S. Park, J. T. W. Yeow, A. Langner, and F. Müller, *Sensor. Actuat. B Chem.*, **149**: 136 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.06.010>
12. N. S. A. Eom, H. B. Cho, Y. Song, W. Lee, T. Sekino, and Y. H. Choa, *Sensors*, **17**: 2750 (2017); <https://doi.org/10.3390/s17122750>
13. I. Karaduman, E. Er, H. Çelikkan, and S. Acar, *Sensor. Actuat. B Chem.*, **221**: 1188 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.07.063>
14. H. J. Yoon, D. H. Jun, J. H. Yang, Z. Zhou, S. S. Yang, and M. M. C. Cheng, *Sensor. Actuat. B Chem.*, **157**: 310 (2011);

- <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.03.035>
15. L. Oakes, A. Westover, J. W. Mares, S. Chatterjee, W. R. Erwin, R. Bardhan, S. M. Weiss, and C. L. Pint, *Sci. Rep.*, **3**: 3020 (2013); <https://doi.org/10.1038/srep03020>
  16. J. Kim, S. S. Joo, K. W. Lee, J. H. Kim, D. H. Shin, S. Kim, and S. H. Choi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**: 20880 (2014); <https://doi.org/10.1021/am5053812>
  17. A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.*, **82**: 909 (1997); <https://doi.org/10.1063/1.366536>
  18. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Carbon*, **45**: 1558 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
  19. D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, and G. G. Wallace, *Nat. Nanotechnol.*, **3**: 101 (2008); <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.451>
  20. I. B. Olenych, O. I. Aksimentyeva, B. R. Tsizh, Y. Y. Horbenko, Y. I. Olenych, and I. D. Karbovnyk, *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, **701**: 98 (2020); <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1732567>
  21. S. J. Rezvani, N. Pinto, E. Enrico, L. D. Ortenzi, A. Chiodoni, and L. Boarino, *J. Phys. D Appl. Phys.*, **49**: 105104 (2016); <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/10/105104>
  22. I. Olenych, B. Tsizh, L. Monastyrskii, O. Aksimentyeva, and B. Sokolovskii, *Solid State Phenom.*, **230**: 127 (2015); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.127>
  23. C. Lv, C. Hu, J. Luo, S. Liu, Y. Qiao, Z. Zhang, J. Song, Y. Shi, J. Cai, and A. Watanabe, *Nanomaterials*, **9**: 422 (2019); <https://doi.org/10.3390/nano9030422>



PACS numbers: 68.37.Hk, 78.30.-j, 78.40.-q, 81.07.-b, 81.16.Hc, 82.33.Vx, 82.50.Hp

## NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite *via* Combustion Synthesis for Sustainable Environmental Remediation

Babu Nandana<sup>1,3</sup>, Devadathan Dedhila<sup>1,2</sup>, V. Baiju<sup>1,2</sup>,  
and G. Sajeevkumar<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Nanoscience Research Laboratory,  
PG & Research Department of Physics,  
Sree Narayana College,  
Kollam, India*

<sup>2</sup>*University of Kerala,  
Senate House Campus, Palayam,  
Thiruvananthapuram-34,  
Kerala, India*

<sup>3</sup>*Department of Physics,  
Amrita School of Arts and Sciences,  
690525 Amritapuri, Amrita Vishwa Vidyapeetham, India*

In the present study, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite was synthesized using solution combustion method. The sample was annealed at three different temperatures (500°C, 700°C and 900°C) to study the variations in properties attained with annealing temperature. Structural characterizations of all the synthesized samples were carried out using XRD, SEM, EDAX and FTIR analysis. From XRD, the formed metal oxides were confirmed to be NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite. Crystallite sizes of these oxides were calculated using Scherrer equation. FTIR also confirmed the structure of metal oxides. All three samples showed strong UV-Vis absorption that made them suitable candidate for photocatalytic degradation of organic dyes. The photocatalytic degradation activity of all three synthesized nanocomposites on acidic dye (Congo red) were studied and compared. Results confirm that proper tuning of these nanocomposites could improve their photocatalytic activity.

У цьому дослідженні наноконкомпозит NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> був синтезований за допомогою методу спалювання розчину. Зразок відпалювали за трьох різних температур (500°C, 700°C і 900°C) для вивчення варіацій властивостей, досягнутих за температури відпалу. Структурні характеристики всіх синтезованих зразків проводилися за допомогою рентгенівської дифракції, сканувальної електронної мікроскопії, енергорозсіювальної рентгеноспектральної електронно-зондової мікроаналізи й інфрачерво-

ної спектроскопії на основі перетвору Фур'є. З рентгенівської дифракції було підтверджено, що утворені оксиди металів є нанокмпозитом NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Розміри кристалітів цих оксидів були розраховані за Шерреровою формулою. Аналіза інфрачервоної спектроскопії на основі перетвору Фур'є також підтвердила структуру оксидів металів. Всі три зразки показали сильне поглинання у видимій і ультрафіолетовій областях світла, що зробило їх придатними для фотокаталітичної деградації органічних барвників. Вивчено та порівняно фотокаталітичну деградаційну активність всіх трьох синтезованих нанокмпозитів на кислотному барвнику (конго червоному). Результати підтверджують, що правильна настройка цих нанокмпозитів уможливила б поліпшити їхню фотокаталітичну активність.

**Key words:** nanocomposites, solution combustion, nickel aluminate, photocatalytic activity, Congo red, acidic dye.

**Ключові слова:** нанокмпозити, горіння розчину, алюмінат нікелю, фотокаталітична активність, конго червоний, кислотний барвник.

*(Received 15 May, 2021; in revised form, 19 May, 2021)*

## 1. INTRODUCTION

Oxide spinels are an advanced group of materials in the solid-state sciences with great technological demand, being able to be applied as magnetic materials, semiconductors, pigments, catalysts, refractories, sensors, carriers and electronic ceramics [1–3]. They can be used as the carrier for catalysts due to their resistance to high temperatures, low surface acidity, and strong interaction with the noble metals, which provide chemical and physical stability [4].

Interest in the synthesis of partially inverted spinels-like nickel aluminates (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles has increased due to its different properties when compared to the corresponding bulk material such as excellent strength, high thermal stability, chemical inertia, good wettability with metals at high temperature, besides the general merits that the spinel materials have [1, 5]. Nickel aluminates (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) is a mixed cation oxide with normal spinel structure, where Al occupies the octahedral sites and Ni occupies the tetrahedral sites. Industrial application of this material is mainly based on its stable structure at high temperature and catalytic features. Prime importance of nickel aluminates for the catalytic applications ranging from methane/steam and methanol reforming to hydrocarbon cracking, dehydrogenation, hydrodesulphurization, and hydrodenitrogenation [6] are due to its high surface area that results from small particle size. In particular, the nickel aluminate can be used as a good ceramic skeleton for infiltration of metals at high temperature [7]. Industrial application of this material is mainly

based on its stable structure at high temperature and catalytic features. Hence, the synthesis of nanosize nickel-aluminate nanoparticles is worth studying [8–10].

Several preparation methods have been studied to obtain crystalline nickel aluminate spinels with small particle size, such as sol gel synthesis [11, 12], sonochemical method [10], microwave heating [13], polymer solution route [7] and solid-state reaction [14]. Recently solution combustion synthesis, an effective and versatile method are used by many researchers for the synthesis of different crystal structures. In the present work, NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite was synthesized using the solution combustion-reaction method. In order to study the effects of annealing on the structural and optical properties of nickel aluminates, the synthesised materials were annealed at three different temperatures.

Recently, the removal of resultant hazardous organic pollutants in water sources from human productive activities has become an important research topic. Photocatalysis is a very promising low-cost advanced oxidation process based on the use of proper semiconductor materials, which upon activation with suitable light sources give rise to the formation of various reactive species. These reactive species react with organic contaminants that result in complete mineralization with no waste disposal problem. Important part of the present work was to study the application of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as photocatalyst for the degradation of organic cationic dye—Congo red. The effect of annealing on the photocatalytic degradation of organic cationic dye was also studied and compared. The variations of dye concentration and catalyst dosage were also an objective of the present study.

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

A chemical reagent purchased from Merck was used. Nickel aluminates were prepared using solution combustion method. Aluminium-nitrate nonahydrate and nickel-nitrate dihydrate were used as starting materials. Ethylene glycol and urea were used as fuel and citric acid to control pH. 1 M aluminium-nitrate nonahydrate and nickel-nitrate dihydrate was taken in a beaker and 0.6 g of urea and 0.4 g of citric acid were added to it. 4 ml of ethylene glycol and 20 ml of distilled water are added to it drop by drop. The solution is stirred well until all the components are completely dissolved. The beaker is then placed in a combustion chamber. In the chamber, rapid heating of the solution took place, and once, the ignition point of fuel was reached the mixture burned to form the product. The powder obtained after combustion was annealed at 500°C, 700°C and 900°C for 4 hours in a muffle furnace to obtain the respective metal-oxide

nanoparticles. Samples were named as NAF, NAS and NAN for nickel aluminates annealed at 500°C, 700°C and 900°C, respectively.

Structural properties of the synthesised samples were studied using x-ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The powder x-ray diffraction patterns of the prepared samples were recorded using XPERT-PRO model powder diffractometer (PAN analytical, Netherlands) employing  $\text{CuK}_\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ ) operating at 40 kV, 30 mA by recording  $2\theta$  in the range of  $10\text{--}70^\circ$  at a scan rate of  $0.5^\circ/\text{min}$ . The FTIR spectrum of the produced samples were recorded using Perkin-Elmer FTIR Spectrophotometer in the wavenumber range  $400 \text{ cm}^{-1}$  and 4000

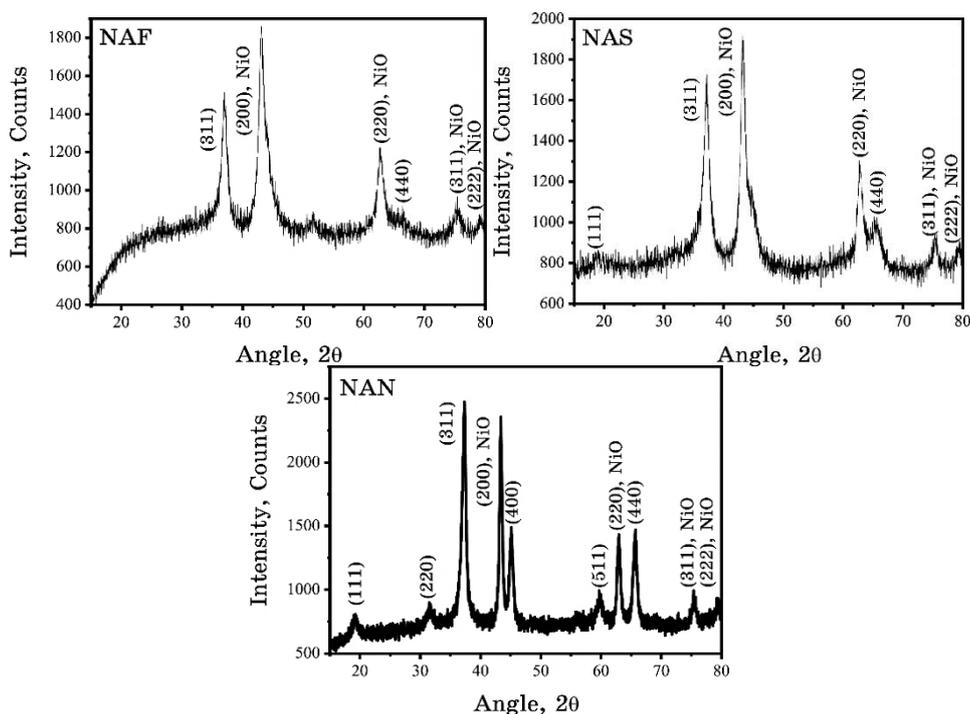


Fig. 1. XRD of NAF, NAS and NAN.

TABLE 1. Crystallite size of NAF, NAS and NAN estimated by means of using Scherrer equation.

Sample	Crystallite size, nm
NAF	$7.93 \pm 0.9$
NAS	$10.01 \pm 1.52$
NAN	$13.87 \pm 1.83$

cm<sup>-1</sup> by KBr disc method. Optical properties of the synthesized samples were studied using UV-visible (UV-Vis) absorption spectroscopy techniques. JASCO 650 UV-Vis spectrophotometer was used to record UV-Vis absorbance.

### 3. RESULTS AND DISCUSSIONS

#### 3.1. XRD Analysis

X-ray diffractograms obtained for NAF, NAS and NAN are shown in Fig. 1. For confirming the structure of the prepared samples, 2 $\theta$  values, relative intensities and interplanar spacing ( $d_{hkl}$ ) values in the observed diffraction peaks were compared with the standard values as reported by JCPDS-ICDD Centre for Diffraction Data. Data were compared with pattern number #10-0339 of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. In addition to peaks of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, additional peaks were observed. Hence, the data were also compared with pattern number #46-1215 of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and pattern number #78-0429 of NiO. From the results, it was seen that both NiO and NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> were present in the prepared samples with complete absence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. NAF and NAS showed predominance of NiO, whereas NAN showed the dominance of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> peaks. According to JCPDS-ICDD pattern number #10-0339, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is a cubic system with f.c.c. lattice, and JCPDS-ICDD pattern number #78-0429 showed NiO as a cubic system with f.c.c. lattice. Hence, the system formed will be a cubic system with f.c.c. lattice.

The average crystallite or grain size was calculated using the Scherrer equation as follows:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

where  $\theta$  and  $\lambda$  are the Bragg angle and the wavelength of the x-ray used, respectively.  $K$  is a constant approximately equal to 0.9;  $\beta$  is the full width at half-maximum corresponding to the intense peak at  $\theta$  value. Table 1 gives the crystallite sizes of synthesized samples. It is found that the crystallite size and crystallinity of the synthesized samples increased with increase in annealing temperature. The XRD results confirm the formation of heterostructure of NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite.

#### 3.2. SEM Analysis

The SEM image of NAN at 1  $\mu$  magnification is shown in Fig. 2. NAN shows Coral reef with high level of porosity.

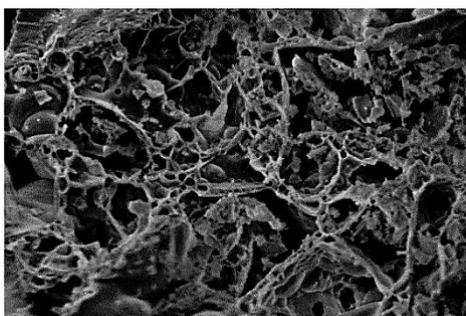


Fig. 2. SEM analysis of nickel-aluminate sample annealed at 900°C.

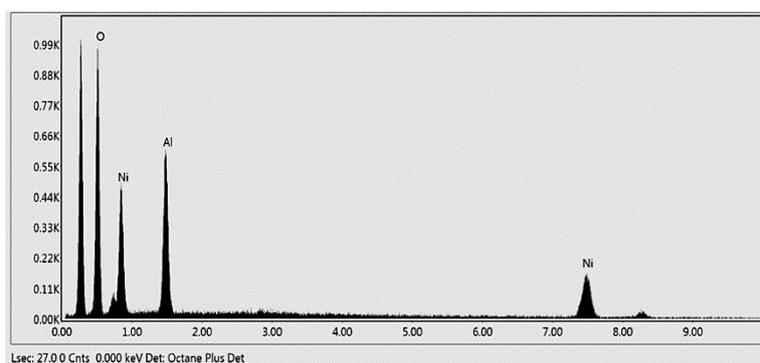


Fig. 3. EDAX analysis of nickel-aluminate sample annealed at 900°C.

### 3.3 EDAX Analysis

Figure 3 shows the EDAX spectrum of NAN. The absence of impurity peaks confirms the purity of synthesized metal-oxide samples. It is found to have 19.97% of aluminium, 25.37% of nickel and 54.66% of oxygen.

The FTIR spectrum of the NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> heterostructure at different temperatures is shown in Fig. 4. The OH-bending modes of NAF, NAS and NAN were observed at 1372, 1375 and 1373 cm<sup>-1</sup>, respectively. Metal oxides give absorption bands below 1000cm<sup>-1</sup> arising from interatomic vibrations. For NAF, NAS and NAN, the peaks obtained near 412, 410 and 409 cm<sup>-1</sup> give evidence about the presence of NiO [15]. The peak corresponding to Al–O bond in the range 727–704 cm<sup>-1</sup> is found to show a noticeable intensity gain with rise in temperature. Hence, the FTIR studies agree with the XRD results. The bands above 1500 cm<sup>-1</sup> could be assigned to the O–C=O symmetric and asymmetric stretching vibrations, which could be attributed to physical adsorption of CO<sub>2</sub> in air, when FTIR

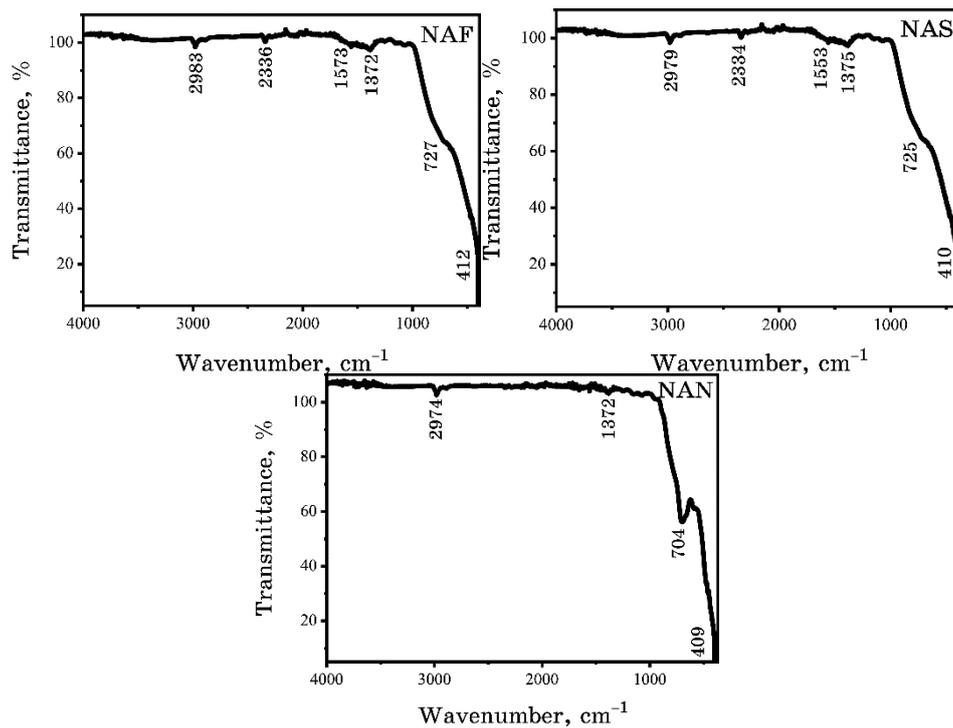


Fig. 4. FTIR spectra of NAF, NAS and NAN.

sample disks were prepared in an open air [16].

### 3.5 UV-Vis Absorbance Analysis

The UV/Vis absorption spectra of the NAF, NAS and NAN are shown in Fig. 5. All three samples showed three small bands around 380 nm, 575 nm and 650 nm that was similar to observations done by Ragupathi *et al.*, and these bands correspond to the formation of NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> inverse spinel structure that is occurred [8]. The absorbance spectral analysis confirms the complete formation of a NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel structure [6] in the composite. The absorption bands located around 250 nm originate from the fundamental band-to-band electron transition. The variation in absorbance peaks of NAF, NAS and NAN could be attributed to the increasing predominance of nickel aluminate with annealing temperature.

From absorbance spectrum, Tauc plot was drawn, and the corresponding energy gap was found. The energy band gap of the material is related to the absorption coefficient  $\alpha$  by the Tauc relation,  $\alpha = A(h\nu - E_g)^n$ , where  $A$  is a constant,  $h\nu$  is the photon energy

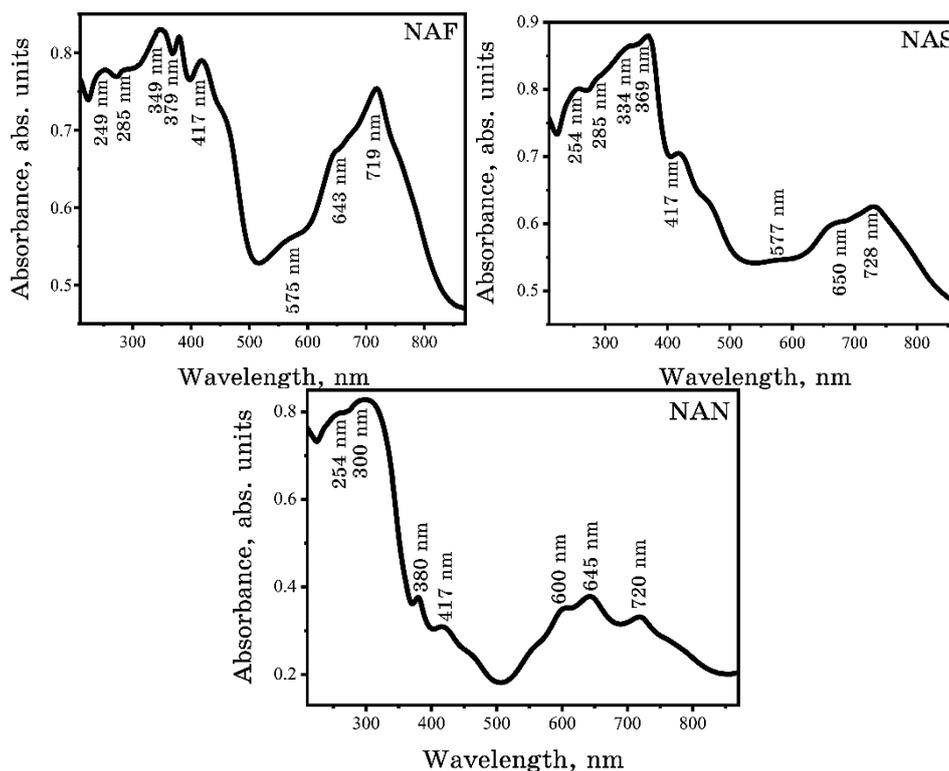


Fig. 5. UV-Vis absorbance spectra of NAF, NAS and NAN.

( $\nu = c/\lambda$ ),  $E_g$  is the band gap, and  $n$  is either 2 for an indirect transition or  $\frac{1}{2}$  for a direct transition. The  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  for all the samples was also plotted. Figure 6 shows Tauc plots drawn. Table 2 shows the energy-band gaps obtained. The changing band gaps could also be attributed to the changing predominance of nickel aluminate with annealing temperature. The presence of additional bands is due to the presence of defects levels.

#### 4. PHOTOCATALYTIC DEGRADATION STUDIES

The main objective of the present work is to study the application of nickel aluminates as photocatalyst for the degradation of organic cationic dye—Congo red. The various factors affecting photocatalytic-degradation-like effect of contact time, amount of photocatalyst and dye concentration were also investigated. Under UV illumination in a homemade photoreactor equipped with three 18W UV lamps with a wavelength of 254 nm, the photocatalytic-degradation studies were done. The UV-Vis absorbance spectrum of pure Congo

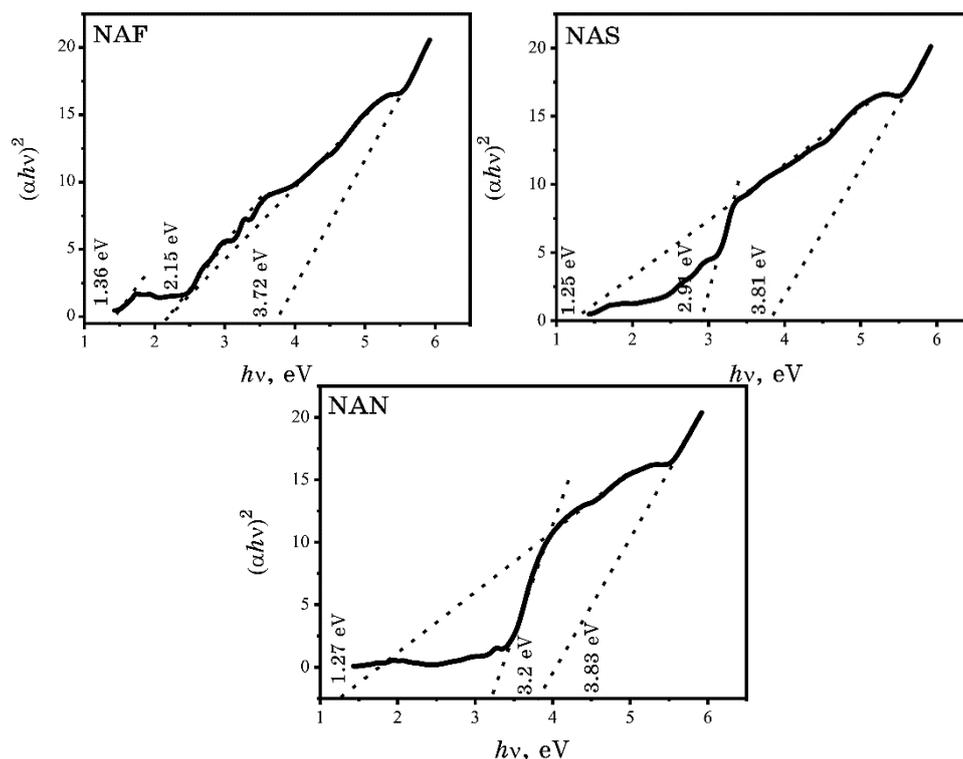


Fig. 6. Tauc plot of NAF, NAS and NAN.

TABLE 2. Energy-band gap obtained for NAF, NAS and NAN.

Samples	NAF	NAS	NAN
Energy band gap, eV	1.36	1.25	1.27
	2.15	2.91	3.2
	3.72	3.81	3.83

red (CR) absorbs at  $\lambda_{\max}$  values of 344 nm and 498 nm, and for photodegradation studies, the  $\lambda_{\max}$  value of 498 nm was taken as reference for CR. Figure 7 shows the absorbance spectrum of CR for 50-ppm concentration.

To study the effect of contact time on the photodegradation, Congo red dye solution with concentration of 300 ml of 50 ppm CR with 0.1 g of the photocatalyst kept at 300 K was kept under UV light. After desired time intervals (30, 60, 90 and 120 min), 10 ml of the solution was taken out and centrifuged, and UV-Vis absorption spectra were recorded. The amount of photocatalyst was varied from 0.025 g to 0.15 g to study its effect on photodegradation. Dye

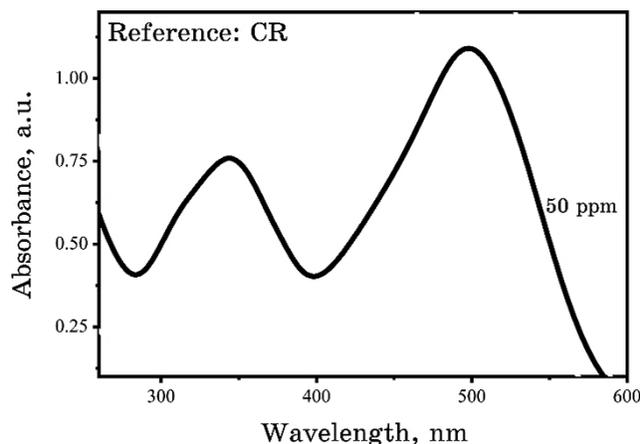


Fig. 7. The absorbance spectrum of CR for 50-ppm concentration.

solutions of three different concentrations were selected (25 ppm, 50 ppm and 75 ppm) to study the effect of initial dye concentration on photodegradation efficiency.

The photocatalytic degradation efficiency was calculated as follows:

$$\text{Photocatalytic Degradation Efficiency [\%]} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100, \quad (2)$$

where  $C_0$  is initial concentration of dye solution [ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ],  $C_t$ —final concentration of dye solution [ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ].

The photodegradation efficiency of 50 ppm CR dye solution, using NAF after 120 minutes, was found to be of 54.62%, whereas for NAS, it was found to be of 56.68%, and for NAN, it was of 88.91%. The absorption plots corresponding to the photodegradation of CR at different time intervals are shown in Fig. 8, and it is evident that the absorption peak shows a decrease in peak intensity with increase in time. The results show high rate of photodegradation of the dye with increase in contact time. The contact time in the experiment was fixed at 120 min. However, after 180 min, complete degradation of CR was observed for NAN photocatalyst. Here, the heterostructure with maximum predominance in nickel aluminate NAN showed maximum activity. This could be due the improved photocatalytic activity of nickel aluminate over nickel oxide and surface properties attained due to composite formation.

The amount of catalyst loading is one of the key parameters for the degradation efficiency. The results showed that, when catalyst dosage was increased up to 0.075 g, the percentage decolourization increased. The increase in dosage of the catalyst beyond 0.1 g re-

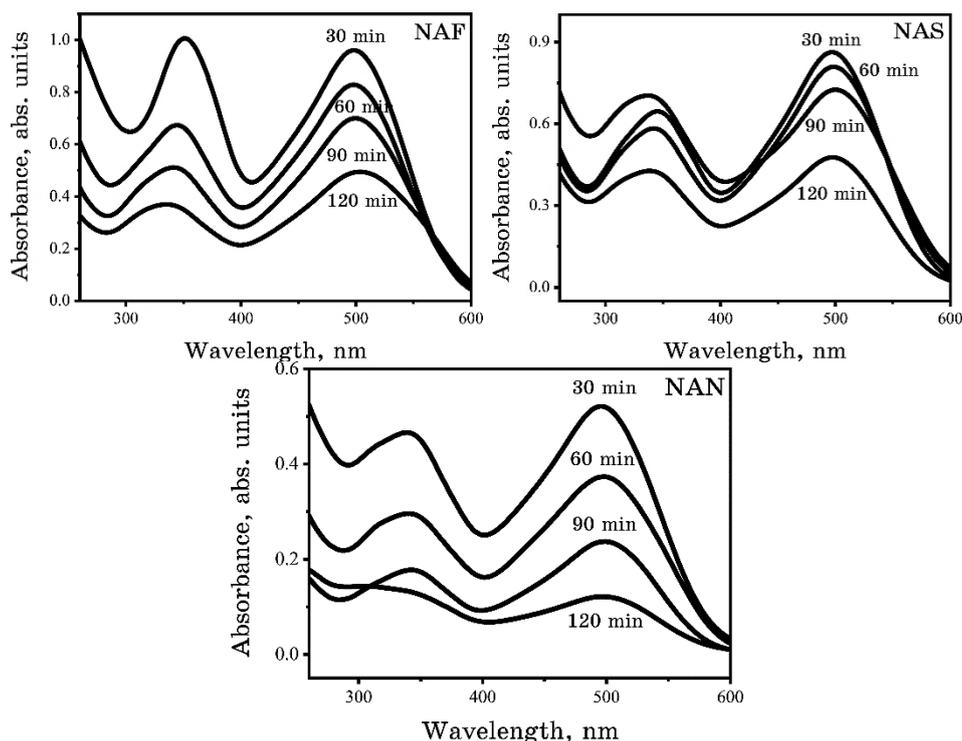


Fig. 8. Photocatalytic degradation of Congo red with using NAF, NAS and NAN.

sulted in a slight decrease in the degradation percentage. The increase in the catalyst loading increased the degradation rate that is due to the increase in total active surface area [17]. The increase in photocatalyst generates higher amount of hydroxyl radical through the interaction of UV light with photocatalyst. However, above 0.1 g, the percentage degradation significantly decreased due to decrease of formation of hydroxyl radicals. The catalyst loading affects both the number of active sites on photocatalysts and the penetration of UV light through the suspension [18]. With increasing catalyst loading, the number of active sites increases, but the penetration of UV light decreases due to shielding effect [19].

The effect of initial dye concentration on the rate of photocatalytic degradation for synthesized composites was studied, and the results obtained. The results indicate that the rate of photocatalytic degradation decreased with the increasing initial dye concentration. Increase in initial concentration of a dye increases the colour of dye solution that results in less penetration of light to the surface of the catalyst, and the number of excited dye molecules is decreased

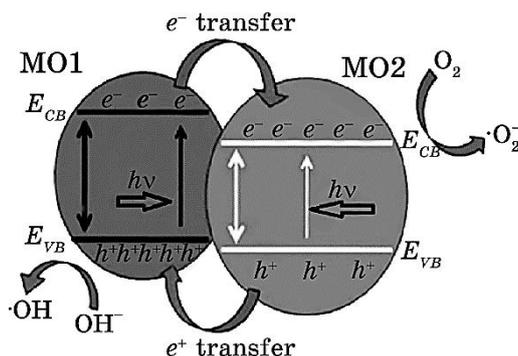


Fig. 9. Schematic representation of the photocatalytic degradation process.

[20].

When coupled heterostructure metal-oxide nanocomposite is irradiated by light, the electrons in the valence band (VB) of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiO are excited to their conduction bands (CB) or to the defect levels presented in the band gap. The excited electrons from higher level CB of a metal oxide are transferred to the low-lying CB of the other member. Similarly, the holes are transferred from the low-lying VB to the VB band of the other metal oxide. This, in turn, leads to the efficient separation of photogenerated electron-hole pairs, increasing the recombination time of electrons and holes generated, and enhances the photocatalytic activity of the NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Figure 9 shows the schematic representation of the activity of the photocatalyst formed in the present work. Here, MO1 and MO2 represent the two metal oxides whose heterostructure is formed. In the absence of photocatalyst, it was found that CR dye is difficult to be oxidized by using UV light alone. Compared to a single semiconductor metal oxide, composites always increase photocatalytic activity, as they are very effective in separating photogenerated electron-hole pairs and increasing their recombination time.

## 5. CONCLUSION

In the present work, heterostructure of NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite was synthesized using solution combustion method. The samples were annealed at 500°C, 700°C and 900°C to study the variations in properties attained with annealing temperature. Structural characterizations of all the synthesized samples were carried out using XRD, SEM, EDAX and FTIR analysis, which confirmed the formation of NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite. XRD also showed that, as annealing temperature increased, the predominance of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was increased. Crystallite sizes of these oxides were calculated using

Scherrer equation. All three samples showed strong UV-Vis absorption. UV-Vis absorption supported the transformation seen in XRD studies. The photocatalytic activity of all the synthesized nanoparticles was studied and compared, using Congo red. Activity was found to be high in case of NAN-kind NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite sample annealed at 900°C. Proper tuning of the nanoparticles is expected to improve its photocatalytic activity.

## REFERENCES

1. C. K. Stella and S. A. Nesaraj, *Iranian J. of Mat. Sci. & Eng.*, **7**, No. 2: 36 (2010).
2. L. Gama, M. A. Ribeiro, B. S. Barros, R. H. A. Kiminami, I. T. Weber, and A. C. F. M. Costa, *Journal of Alloys and Compounds*, **483**, Nos. 1–2: 453 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.08.111>
3. N. M. Deraz, *International Journal of Electrochemical Science*, **8**: 5203 (2013).
4. F. P. R. Nielson, C. R. N. Raimundo, F. M. Silvia, M. V. M. S. Mariana, and S. Martin, *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, No. 21: 11725 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.024>
5. A. R. Phani, M. Passacantando, and S. Santucci, *Mater. Chem. Phys.*, **68**, Nos. 1–3: 66 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00270-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00270-4)
6. C. Ragupathi, J. J. Vijaya, and L. J. Kennedy, *J. Saudi Chem. Soc.*, **21**: S231 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2014.01.006>
7. J. W. Kim, P. W. Shin, M. J. Lee, and S. J. Lee, *J. Ceramic Processing and Research*, **7**: 117 (2006).
8. C. Ragupathi C, J. J. Vijaya, P. Surendhar, and L. J. Kennedy, *Polyhedron*, **72**: 1 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.01.013>
9. J. P. Kumar, G. K. Prasad, J. A. Allen, P. V. R. K. Ramacharyulu, K. Kadirvelu, and B. Singh, *Journal of Alloys and Compounds*, **662**: 44 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.181>
10. P. Jeevanandam, Y. Koltypin, and A. Gedanken, *Materials Science and Engineering: B*, **90**, Nos. 1–2: 125 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(01\)00928-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(01)00928-X)
11. C. O. Arean, M. P. Mentrui, A. J. L. Lopez, and J. B. Parra, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **180**, No. 3: 253 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00590-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00590-2)
12. F. Meyer, R. Hempelmann, S. Mathur, and M. Veith, *J. Mater. Chem.*, **9**, No. 8: 1755 (1999); <https://doi.org/10.1039/A900014C>
13. M. M. Amini and L. Torkian, *Materials Lett.*, **57**, No. 3: 639 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00845-5](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00845-5)
14. A. Yamakawa, M. Hashiba, and Y. Nurishi, *J. Mater. Sci.*, **24**, No. 4: 1491 (1989); <https://doi.org/10.1007/bf02397091>
15. M. A. Gondal, A. S. Tawfik, and Q. A. Drmosh, *Applied Surface Science*, **258**, No. 18: 6982 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.147>
16. S. V. Ganachari, R. Bhat, R. Deshpandeand, and A. Venkataraman, *Recent Research in Science and Technology*, **4**: 50 (2012).
17. M. S. T. Goncalves, A. M. F. Oliveira-Campos, E. M. M. S. Pinto,

- P. M. S. Plasencia, and M. J. R. P. Queiroz, *Chemosphere*, **39**, No. 5: 781 (1999); [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00013-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00013-2)
18. N. Daneshvar, D. Salari, and A. R. Khataee, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **157**, Iss. 1: 111 (2003); [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00015-7](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00015-7)
19. C. A. K. Gouvea, F. Wypych, S. G. Moraes, N. Durán, N. Nagata, and P. P. Zamora, *Chemosphere*, **40**, No. 4: 433 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00313-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00313-6)
20. N. Daneshvar, N. D. Salari, and A. R. Khataee, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **162**, Issues 2–3: 317 (2004); [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00378-2](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00378-2)

PACS numbers: 31.15.ee, 78.40.Me, 78.55.-m, 81.07.Nb, 82.50.Hp, 82.80.Dx, 87.85.Qr

## Nature of Lowest Electron Transitions in Anionic Polymethine Dyes with Keto-Containing Terminal Groups

O. D. Kachkovsky<sup>1</sup>, A. P. Naumenko<sup>2</sup>, V. I. Borisyuk<sup>2</sup>,  
N. V. Obernikhina<sup>3</sup>, and Yu. L. Slominskiy<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, N.A.S. of Ukraine,  
1, Murmans'ka Str.,  
UA-02094 Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
60, Volodymyrs'ka Str.,  
UA-03127 Kyiv, Ukraine*

<sup>3</sup>*O. O. Bogomolets National Medical University,  
13, Taras Shevchenko Blvd.,  
UA-01601 Kyiv, Ukraine*

<sup>4</sup>*Institute of Organic Chemistry, N.A.S. of Ukraine,  
5, Murmans'ka Str.,  
UA-02660 Kyiv, Ukraine*

The complex quantum-chemical and spectral studies of the anionic polymethine dyes with the simplest symmetrical terminal groups and with different-length polymethine chain are performed. As shown, these dyes produce the specific molecular orbitals (MO) positioned nearly the energy gap and located only within the terminal groups. By investigation of the absorption spectra, it is established that the typical highly intensive long-wave-length spectral band is observed and bathochromically shifted upon lengthening of the open conjugated chain; this polymethine band is concerned with the electron transition between the frontier levels of the opposite symmetry. In the contrast, the local MO takes part in so-called quasi-local electron transitions involving also the frontier orbital. The local transitions have small dipole moments, and hence, they do not practically appear in the absorption spectra; however, the local transitions cause the appearance of the non-deep minima in the spectra of the fluorescence-excitation anisotropy.

Проведено комплексне квантово-хімічне та спектральне дослідження аніонних поліметинових барвників з найпростішими симетричними кінцевими групами та з різної довжини поліметиновим ланцюгом. Було показано, що такі барвники генерують специфічні молекулярні орбіталі (МО), локалізовані на кінцевих групах і розташовані майже в

енергетичній щілині. Під час вивчення спектрів поглинання досліджуваних сполук спостерігається типова високоінтенсивна довгохвильова смуга, яка батохромно зміщується з подовженням відкритого спряженого ланцюга; така поліметинова смуга пов'язана з переходом електрона між граничними рівнями протилежної симетрії. На відміну від специфічних МО кінцевих груп, локалізовані МО на поліметиновому ланцюзі беруть участь у так званих квазілокальних переходах електронів, задіяних також у граничних орбіталях. Локальні переходи мають малі дипольні моменти; отже, вони практично не з'являються у спектрах поглинання; однак такі переходи спричинюють появу неглибоких мінімумів у спектрах анізотропії збудження флюоресценції.

**Key words:** anionic polymethine dyes, excitation fluorescence anisotropy spectra, quantum-chemical calculations, excited state, higher electron transitions.

**Ключові слова:** аніонні поліметинові барвники, спектри збудження анізотропії флюоресценції, квантово-хімічні розрахунки, збуджений стан, вищі електронні переходи.

*(Received 21 May, 2021; in revised form, 24 May, 2021)*

## 1. INTRODUCTION

The wide-known ionic (cationic and anionic) polymethine dyes (PMDs) continue to be applied in numerous fields due to their exceptional spectral properties. They form a basis for the design of new effective materials connected with the light conversion [1–4]. In addition, PMDs were found to be convenient objects for new theoretical conceptions and quantum-chemical models to develop [5–10]. Both cationic and anionic PMDs have been established to distinguish, first at all, by a specific distribution of the total positive or negative charge within the chromophore in the ground and excited states; it is not completely and uniformly delocalized along the conjugated chain of  $p$ -electrons, but it generates the wave of the alternated partial charges [11], independently on the sign of the total charge [5, 7, 9, 11, 13].

Also, it was demonstrated that going to first excited state is accompanied by the appreciable redistribution of the electron densities in the extensive polymethine chain, so that the densities increase at carbon atoms showing deficit of the electron densities in the ground state, while the electron densities decrease at the atoms bearing of the excessive of the densities in the ground state [2, 12–14].

In the same time, the total charge is delocalized in the both the polymethine chain and two terminal groups; distribution of the charge between the different molecular fragments depends on the chemical constitution of the dyes.

So, the cationic polymethine dyes contain the donor terminal groups, which pull the excess of the electron densities from the both terminal residues to the polymethine chain [12, 15].

In contrast, the acceptor terminal groups in the anionic dyes pull the electron density from the polymethine chain. It can be supposed that degree of the transferring of charge between the molecular fragments in cationic or anionic PMDs should be determined by the donor or acceptor strength of corresponding terminal groups.

*Vice-versa*, the increasing or decreasing of the fragment charge within the polymethine chain could estimate quantitatively the donor or acceptor strength of the terminal groups [4].

It is logical that charge distribution between the fragments should change upon excitation.

Traditionally, the redistribution of the charge upon the excitation in the PMDs was considered only for the first electron transition [16].

In the same time, it was shown that two lowest electron transitions in the polymethine dyes with the complex conjugated terminal groups, especially, with the comparatively short chain, should be treated as couple transitions so far as they involve two splitting levels and the same soliton level (or level of the charge) (see, for example, review [4] and references therein).

In the cationic dyes, two the highest occupied levels are formed practically by the highest levels of both donor residues and, hence, could treat as donor levels.

In the anionic polymethine dyes, in contrast, the first two excited states involve two lowest vacant levels, which can be considered as acceptor levels.

Thus, the careful study of both the excitation in the polymethine dyes and, hence, the charge redistribution requires the analysis of electron structure of both first and second excited states; exactly, electron transitions in these states determine the most important spectral properties: one- and two-photon absorption, fluorescence, fluorescence excitation anisotropy, nonlinear optical characteristics, *etc.* [17, 18].

This paper presents the results of the quantum-chemical and spectral investigations of the series of the symmetrical and non-symmetrical anionic dyes containing the terminal groups with the variable acceptor strength, taking into consideration both first and second excited states.

## 2. OBJECTS AND METHODOLOGY

**Molecules.** Structural formulas of the studied dyes are shown in Fig. 1.

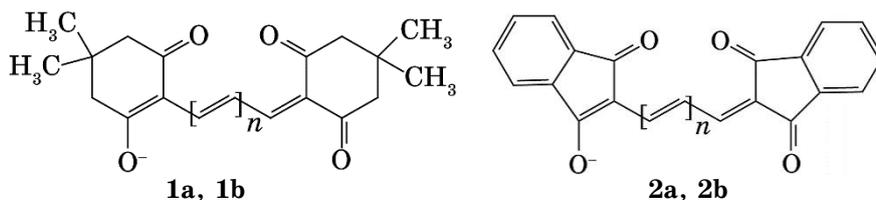


Fig. 1. Formulae of dyes studied: a)  $n = 1$ ; b)  $n = 2$ .

Two vinylogous with different length of the polymethine chain,  $n = 1$  and  $n = 2$ , were investigated to estimate the effect of the lengthening of the chromophore. Both terminal groups contain the generic element: two conjugated diketone groups connected by non-conjugated bridge (compounds **1a**, **2b**) and connected by benzene cycle (compounds **2a**, **2b**).

**Synthetic Procedure.** For the compounds **1**, **2**, it was described earlier [19, 20].

UV-Vis absorption spectra were recorded on the Shimadzu UV-3100 spectrophotometer in acetonitrile (spectral grade).

**Anisotropy of Fluorescence Excitation Spectra.** Fluorescence excitation anisotropy measurements are performed using the CM 2203 spectrofluorimeter (Solar, Belarus) in viscous solution (ethylene glycol) to reduce rotational reorientation and at low concentrations ( $C \approx 10^{-6}$  M) to avoid reabsorption of the fluorescence. The anisotropy calculated as

$$r(\lambda) = \frac{I_{\parallel}(\lambda) - GI_{\perp}(\lambda)}{I_{\parallel}(\lambda) + G2I_{\perp}(\lambda)}$$

is measured by setting the emission wavelength, typically near the fluorescence maximum, with a fixed polarization. Then, the fluorescence intensity is recorded as a function of excitation wavelength  $\lambda$  at polarizations parallel ( $I_{\parallel}(\lambda)$ ) and perpendicular ( $I_{\perp}(\lambda)$ ) to the emission polarization.  $G$ -factor expresses sensitivity ratio of detection system for the perpendicular- and parallel-polarized light [21].

**Quantum-Chemical Calculations.** They were performed using (package Gaussian 03 [22]). The equilibrium geometry of dye molecules in the ground state was optimized by the nonempirical HF/6-31G( $d,p$ ) and DFT/6-31G( $d,p$ )/CAM-B3LYP methods; the electron transition characteristics were calculated by the nonempirical (TD/DFT/6-31G( $d,p$ )/CAM-B3LYP) method.

It was found [8, 23, 24] that the calculations of the wavelengths of the electron transitions did not coincide perfectly with the experimental data (that is typical for this approach). However, it is enough to analyse correctly the nature of the electron transitions.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Geometry and Electron Structure of Polymethine Chromophore

The performed calculations give that all four dye molecules, **1a**, **1b** and **2a**, **2b**, are planar, excepting methyl groups,  $\text{CH}_3$ , which are out molecular plane.

**Bond Lengths.** According to Dahne's conception [2] of the ideal polymethine state, the lengths of the carbon-carbon bond in the polymethine dyes are equalized maximum, in contrast to the maximum charge alternation. In fact, the calculations give the appreciable alternation of the neighbouring bonds in the chain of the dyes **1a**, **1b** and **2a**, **2b**. It is convenient to estimate the bond-length alternation by following parameter  $\Delta l_v$ :

$$\Delta l_v = |l_v - l_{v-1}|, \quad (1)$$

where  $l_v$  is a length of  $v$ -th bond.

The calculated function  $\Delta l_v = f(v)$  for the longer dyes **1b** and **2b** in both ground and first excited states are visually presented in Fig. 2.

Firstly, the calculations give the negligible alternation of the bond lengths, particularly, in the chain middle of both dyes; however, the alternation degree increases somewhat in the excited state. Going from chain centre to its both ends is accompanied by regular increasing of the parameter  $\Delta l_v$ . In addition, the value  $\Delta l_v$  for the

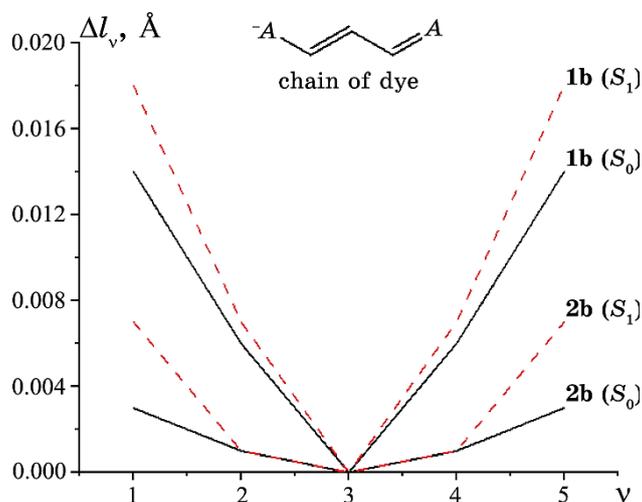


Fig. 2. Bond length alternation,  $\Delta l_v$ , in the chain of dyes **1b** and **2b**, in ground ( $S_0$ ) and excited ( $S_1$ ) states.

bonds nearest to the terminal groups is appreciably sensitive to the acceptor strength (acidity) of residues (compare the dyes **1b** and dye **2b** in Fig. 2).

**Atomic Charges.** It was already noticed above that total positive or negative charge in the ionic polymethine dyes does not delocalized uniformly in the chromophore, but generates the wave of the alternated electron densities at the carbon atoms along the polymethine chain [11, 15, 25]. Similarly to the bond lengths, to analyse conveniently the dependence of the charge distribution on molecular constitution, it is used the amplitude of the alternation,  $\Delta q_\mu$ , calculated as follows:

$$\Delta q_\mu = (-1)^\mu (q_{\mu+1} - q_\mu), \quad (2)$$

where  $q_\mu$  is the electron density at  $\mu$ -th atom.

The dependence of the calculated amplitude on the position of the atom in the chain,  $\Delta q_\mu = f(\mu)$ , for the longer dyes **1b** and **2b** (upon  $n = 2$ ) in both states, ground  $S_0$  and excited  $S_1$ , is plotted in Fig. 3.

Figure 3 shows that the degree of the charge alternation,  $\Delta q_\mu$ , in the chain of the dyes **1b** and **2b** increases upon going from the terminal group to chain middle, with the exception of the excited state in the dye **2b**, when the parameter  $\Delta q_\mu$  is minimal, whereas this parameter  $\Delta q_\mu$  decreases in the chain middle. In contrast to the dye **1b**, the alternation of the charges in the chain of other dyes regularly increases in middle of the chromophore; the values for the central atoms is being practically insensitive to the acidity of the

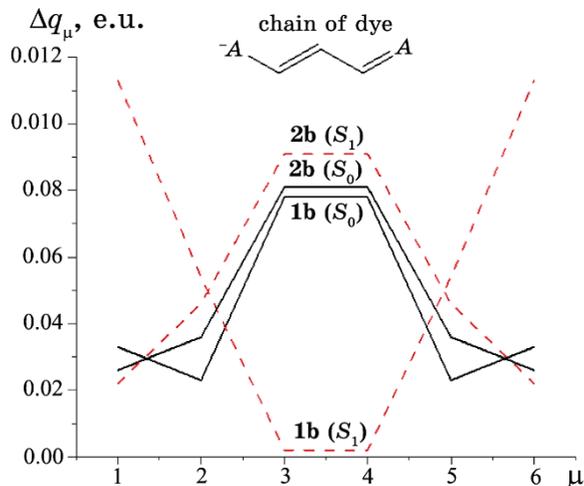


Fig. 3. Charge alternation,  $\Delta q_\mu$ , in the chain of dyes **1b** and **2b** in ground ( $S_0$ ) and excited ( $S_1$ ) states.

terminal groups:  $\Delta q_{\mu} = 0.080 \pm 0.003$ .

And *vice-versa*, the minimum alternation degree follows from the calculation to be reached at both chain ends; the values  $\Delta q_{\mu}$  are appreciably sensitive to the acceptor strength of terminal residues.

**Shape of Frontier and Nearest Molecular Orbitals.** Now, let us see the shape of the frontier (highest occupied molecular orbital—HOMO and lowest unoccupied molecular orbital—LUMO) and nearest MOs, which should involve in the lowest electron transitions and, hence, should be observed in the absorption spectrum in the visible region. Visually, these MOs are plotted in Fig. 4. Firstly, one can see that two types of  $\pi$ -electron MOs appear nearly the electron gap, and, hence, two types of the electron transitions can be observed in the spectra. There are  $\pi$ -orbitals delocalized in whole conjugated chromophore (delocalized MOs), so-called local  $\pi$ -MOs located only in the branched terminal groups; additionally, there are  $n$ -MOs located at the one-co-ordinated oxygen atoms (so-called the lone electron pair—LEP) in both terminal groups with the corresponding electron levels.

Introduction of new vinylene group in the chain ( $n = 1 \rightarrow 2$ ) results in decreasing the energy gap. Besides, the order of the arrangement of the delocalized and local orbitals and LEP can be changed.

One can see that degenerated vacant LUMO+1 and LUMO+2 in all the dyes are exclusively localized within the terminal groups and have their node at the carbon atoms connected with the polymethine chain; thus, the atoms of the chain do not take part in such orbitals. It was shown earlier [4, 26] that the transitions involving the local MOs differ spectrally on the transitions between the totally

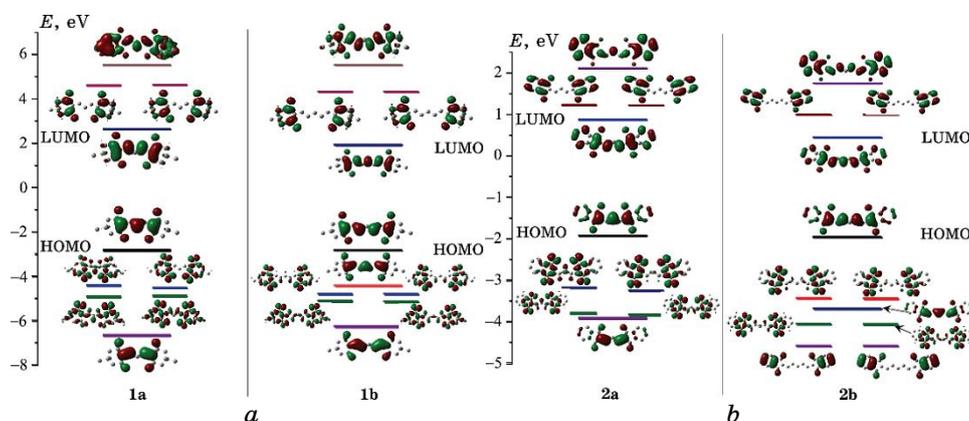


Fig. 4. Energies and shape of frontier and nearest MOs in **1a**, **1b** (a) and **2a**, **2b** (b).

delocalized orbitals, particularly, by their fluorescence excitation anisotropy.

In addition, all dyes have two pairs of occupied practically  $n$ -MOs located at two one-co-ordinated oxygen atoms (partly mixed with  $\sigma$ -MOs). The relative dispositions of the occupied  $\pi$ - and  $n$ -levels change upon the chain lengthening. It is natural that such changes of nature of MOs nearby to the energy gap should influence on the nature of the lowest electron transitions.

### 3.2. Electron Transitions

Correspondingly, the nature of the lowest electron transitions could change depending on the nature of the involved MOs. The contributions of the individual MOs or, more exactly, the contributions of single excited electron configurations  $\Phi_{i \rightarrow j}$  (involved  $i$ -MO and  $j$ -MO) in the function of the  $k$ -th excited state  $\Psi_k$  are determined within the approximation of the configurational interaction as follows:

$$\Psi_k = \sum T_{k,i \rightarrow j} \Phi_{i \rightarrow j}, \quad (3)$$

where  $T_{k,i \rightarrow j}$  is an expansion coefficient; summation runs over all

**TABLE 1.** Calculated wavelengths ( $\lambda$ ), oscillator strength ( $f$ ) and type of the electron transition of some lowest transitions in dyes **1a** and **1b**.

$n$	Transition	$\lambda$ , nm	$f$	Type	Main configuration
1	$S_0 \rightarrow S_1$	383	1.134	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.98   HOMO $\rightarrow$ LUMO $>$
	$S_0 \rightarrow S_2$	322	0.000	$n \rightarrow \pi^*$	0.85   HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO $>$
	$S_0 \rightarrow S_3$	311	0.000	$n \rightarrow \pi^*$	0.81   HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO $>$
	$S_0 \rightarrow S_4$	296	0.000	$n \rightarrow \pi^*$	0.76   HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO $>$
	$S_0 \rightarrow S_5$	295	0.000	$n \rightarrow \pi^*$	0.71   HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO $>$
	$S_0 \rightarrow S_6$	242	0.180	$\pi \rightarrow \pi^*$ Local	0.90   HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 $>$
	$S_0 \rightarrow S_7$	241	0.033	$\pi \rightarrow \pi^*$ Local	0.96   HOMO $\rightarrow$ LUMO+2 $>$
	$S_0 \rightarrow S_8$	236	0.049	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\perp$	0.82   HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO $>$
2	$S_0 \rightarrow S_1$	440	1.710	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.99   HOMO $\rightarrow$ LUMO $>$
	$S_0 \rightarrow S_2$	322	0.000	$n \rightarrow \pi^*$	0.85   HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO $>$
	$S_0 \rightarrow S_3$	322	0.000	$n \rightarrow \pi^*$	0.85   HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO $>$
	$S_0 \rightarrow S_4$	303	0.000	$n \rightarrow \pi^*$	0.80   HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO $>$
	$S_0 \rightarrow S_5$	302	0.000	$n \rightarrow \pi^*$	0.77   HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO $>$
	$S_0 \rightarrow S_6$	268	0.019	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\perp$	0.99   HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO $>$
	$S_0 \rightarrow S_7$	247	0.185	$\pi \rightarrow \pi^*$ Local	0.91   HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 $>$
	$S_0 \rightarrow S_8$	246	0.023	$\pi \rightarrow \pi^*$ Local	0.95   HOMO $\rightarrow$ LUMO+2 $>$

configurations.

The calculated characteristics of some lowest transitions in both dyes **1a** and **1b** are collected in Table 1, while the calculated data for dyes **2a** and **2b** are presented in Table 2.

It follows from Tables 1 and 2 that the first transition,  $S_0 \rightarrow S_1$ , in three dyes is practically described by one configuration with single occupied frontier levels. Only in dye **2b**, the transition involving the frontier levels is seen from Table 2 to be third one; two first transitions involve the local LUMO+1 and LUMO+2. As far as frontier MOs are opposite symmetries ( $C_{2v}$  symmetry group), then, the first transition is antisymmetric:  $A_1 \rightarrow B_1$ , and, hence, it is polarized along polymethine chain (see, for example, review [14] and references therein). The calculated comparatively large transition dipole momentum should cause the high intensity of the long-wavelength absorption band.

Going to the higher vinylogous, **1a**  $\rightarrow$  **1b** and **2a**  $\rightarrow$  **2b**, is accompanied by the considerable decreasing of the energy of the first electron transition, so that long-wave-length band in absorption

**TABLE 2.** Calculated wavelengths ( $\lambda$ ), oscillator strength ( $f$ ) and type of the electron transition of some lowest transitions in dyes **2a** and **2b**.

$n$	Transition	$\lambda$ , nm	$f$	Type	Main configuration
1	$S_0 \rightarrow S_1$	416	1.556	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.99   HOMO $\rightarrow$ LUMO $>$
	$S_0 \rightarrow S_2$	378	0.026	$\pi \rightarrow \pi^*$ Local	0.96   HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 $>$
	$S_0 \rightarrow S_3$	377	0.036	$\pi \rightarrow \pi^*$ Local	0.95   HOMO $\rightarrow$ LUMO+2 $>$
	$S_0 \rightarrow S_4$	349	0.000	$n \rightarrow \pi^*$ Local	0.58   HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1 $>$ -0.61   HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2 $>$
	$S_0 \rightarrow S_5$	348	0.000	$n \rightarrow \pi^*$ Local	0.59   HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2 $>$ -0.60   HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 $>$
	$S_0 \rightarrow S_6$	329	0.000	$n \rightarrow \pi^*$	0.70   HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO $>$
	$S_0 \rightarrow S_7$	326	0.005	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\perp$	0.92   HOMO-5 $\rightarrow$ LUMO $>$
2	$S_0 \rightarrow S_1$	503	0.527	$\pi \rightarrow \pi^*$ Local	0.84   HOMO $\rightarrow$ LUMO+2 $>$
	$S_0 \rightarrow S_2$	501	0.013	$\pi \rightarrow \pi^*$ Local	0.99   HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 $>$
	$S_0 \rightarrow S_3$	496	1.551	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.85   HOMO $\rightarrow$ LUMO $>$
	$S_0 \rightarrow S_4$	404	0.000	$n \rightarrow \pi^*$	0.93   HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO $>$
	$S_0 \rightarrow S_5$	403	0.000	$n \rightarrow \pi^*$	0.93   HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO $>$
	$S_0 \rightarrow S_6$	390	0.000	$n \rightarrow \pi^*$ Local	0.65   HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1 $>$ $n \rightarrow \pi^*$ Local -0.66   HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+2 $>$
	$S_0 \rightarrow S_7$	389	0.000	$n \rightarrow \pi^*$ Local	0.65   HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+2 $>$ $n \rightarrow \pi^*$ Local -0.66   HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+1 $>$
	$S_0 \rightarrow S_8$	364	0.001	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\perp$	0.93   HOMO $\rightarrow$ LUMO + 3 $>$

spectrum should undergo the essential bathochromic shift (so called vinylogous shift).

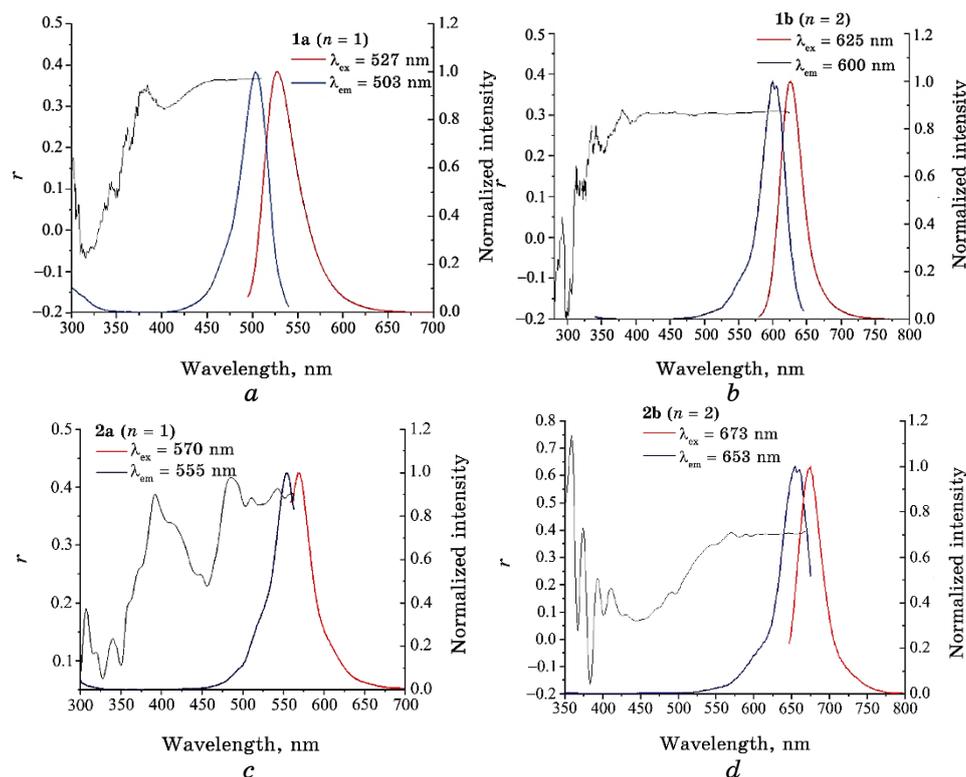
### 3.3. Spectral Results

Experimentally, the electron transitions in the polymethine dyes can be detected by their spectra: absorption, fluorescence, and fluorescence excitation anisotropy. Figure 5 shows all three above-mentioned spectra of the dyes studied.

As seen, these dyes show the comparative narrow and highly intensive band in the absorption spectra in the visible region. It is well-known that such a band is typical for the ionic polymethine dyes and is concerned with the lowest electron transition involving practically only the frontier levels delocalized along the whole chromophore (see, for example, review [4] and references therein). This agrees with the data in Table 1 discussed above. In addition, the narrow band is observed in the fluorescence spectra with comparatively low Stock's shift that is typical for the polymethine dyes [26].

However, there is an appreciable divergence between the calculated wavelength,  $\lambda$ , in Table 1 and experimental position of the band maximum,  $\lambda_{\max}$ , in the absorption spectra (Fig. 5). This defect increases upon lengthening of the polymethine chromophore; the calculated vinylene shifts,  $\lambda_{\max}(n=2) - \lambda_{\max}(n=1)$ , proves to be regularly lower than the experimental value. Unfortunately, this is the typical imperfection of the time-dependent (TD) DFT method upon calculation of the long linear conjugated systems (especially, their ions) analysed in detail in Refs. [23–25]. We could only optimistically expect that this method reflects correctly the nature of some lowest transitions, *i.e.*, involved MOs, ratio and direction of the higher and first transition moments.

In the excitation fluorescence anisotropy, the relative deep minimum appears in the shorter region nearly at 150–200 nm from the long-wave-length absorption band maximum, when the parameter  $r(\lambda)$  reaches the extreme value. This spectrum is similar to the corresponding minimum in the spectra of the cationic polymethine dyes [27]. The similar minimum in the symmetrical cationic cyanine dyes corresponds to the second transition involving the one frontier MO (lowest unoccupied MO, *i.e.*, LUMO) and next high occupied MO (HOMO–1); so far as both MOs are of the same symmetry, then, this transition is polarized perpendicular to the first transition between MOs of the opposite symmetry [27]. In the anionic dye **1a**, perpendicular transition is seen from Table 1 to involve the HOMO–5 and LUMO totally delocalized in the whole main conjugated system. Then, we can propose that this transition is observed in the excita-



**Fig. 5.** Spectra of absorption (dark blue) fluorescence (red) and fluorescence excitation anisotropy (black) of the dyes **1a** (a), **1b** (b), **2a** (c), **2b** (d).

tion fluorescence anisotropy spectrum as the deep minimum in the region  $\approx 320$  nm. Between these transitions (involving only the delocalized MOs), the calculations give some transitions of different nature: 4 transitions from 4 occupied  $n$ -MOs to the same vacant LUMO, as well as 2 transitions from the HOMO to the two degenerated local LUMO+1 and LUMO+2; apparently, they correspond to some non-deep minima in anisotropy spectrum in Fig. 5, a.

In the longer dye **1b**, the next occupied delocalized orbital is seen from Fig. 5, HOMO-1; then, the perpendicular transition is seen from Table 1 to involve the HOMO-1 and LUMO delocalized totally. Considering the divergence between calculated and experimental data, we could propose that this transition mixed with the local transitions; apparently, it is a cause of the distortion of the shape of the anisotropy spectrum in Fig. 5, b.

The appreciable extending of the  $\pi$ -system in the terminal groups in the dyes **2a**, **2b** is accompanied by essential degreasing of the energy gap and, hence, by the shift of the long-wave-length spectral

(both absorption and fluorescence) band connected with the first electron transitions. The calculations predict such shift = 33 nm upon  $n = 1$  and 56 nm upon  $n = 2$ . The experimental measurements give the greater appreciable effect as one can see comparing the corresponding spectra in Fig. 5. Therefore, going from dye **1a** to dye **2a** causes the shift of the long-wave-length band in the absorption spectrum at  $\approx 55$  nm. Although the performed calculations give the two lowest electron transitions in dye **2b**, which are local (see Table 2), however, the typical polymethine spectral band is observed in the corresponding spectrum (Fig. 5, *d*). Thus, the experimental effect of the extending of the  $\pi$ -system of terminal groups is also  $\approx 55$  nm (compare corresponding spectra in Fig. 5).

Of course, the similar shifting undergoes also the perpendicular ( $A_1 \rightarrow A_1$ ) electron transition. The most clearly this spectral effect is observed for the short dyes. Comparing the calculated wavelengths of perpendicular  $A_1 \rightarrow A_1$  transitions corresponding to dyes **1a** and **2a** (Table 1 and Table 2) gives 110 nm, while the experimental effect is seen from Figures 5, *a* and 5, *c* to be  $\approx 130$  nm. At the same time, similar estimation of the spectral effect for the local and  $n \rightarrow \pi^*$  transitions are difficult because complexity of their spectral manifestations.

#### 4. CONCLUSION

Thus, complex quantum-chemical and spectral study of the anionic polymethine dyes with the symmetrical terminal groups shows that the specific molecular orbitals appear nearly the energy gap located only within the terminal groups. In the absorption spectra, the typical high-intensive long-wave-length spectral band is observed, which is bathochromically shifted upon lengthening the open conjugated chain; this band is concerned with the electron transition between the frontier levels of the opposite symmetry. At the same time, the local MOs produce so-called quasi-local electron transitions involving one of the local MOs and one of the frontier orbital. Because of the small dipole moments, the local transitions do not appear practically in the absorption spectra; however, they cause the appearance of the non-deep minima in the spectra of the fluorescence excitation anisotropy.

#### REFERENCES

1. A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, and G. B. Behera, *Chem. Rev.*, **100**: 1973 (2000); <https://doi.org/10.1021/cr990402t>
2. G. Orlandi and F. Negri, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **1**: 289 (2002); <https://doi.org/10.1039/B200178K>

3. S. R. Marder, *Chem. Commun.*, **2**: 131 (2006); <https://doi.org/10.1039/B512646K>
4. J. L. Bricks, A. D. Kachkovskii, Yu. L. Slominskii, A. O. Gerasov, and S. V. Popov, *Dyes Pigm.*, **121**: 238 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.05.016>
5. A. B. Ryabitzki, A. D. Kachkovskii, and O. V. Przhonska, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **802**, Nos. 1–3: 75 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2006.09.004>
6. J. S. Craw, J. R. Reimers, G. B. Bacskay, A. T. Wong, and N. S. Hush, *Chem. Phys.*, **167**: 77 (1992); [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(92\)80024-P](https://doi.org/10.1016/0301-0104(92)80024-P)
7. J. S. Craw, J. R. Reimers, G. B. Bacskay, A. T. Wong, and N. S. Hush, *Chem. Phys.*, **167**: 101 (1992); [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(92\)80025-Q](https://doi.org/10.1016/0301-0104(92)80025-Q)
8. J. Fabian, *Dyes Pigm.*, **84**: 36 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.06.008>
9. O. S. Nychyporenko, O. P. Melnyk, O. O. Viniychuk, T. M. Pinchuk-Rugal, V. A. Brusentsov, E. L. Pavlenko, O. P. Dmytrenko, N. P. Kulish, and O. D. Kachkovsky, *Intern. J. Quant. Chem.*, **114**: 416 (2014); <https://doi.org/10.1002/qua.24585>
10. I. G. Davydenko, Y. L. Slominskiy, N. V. Obernikhina, A. D. Kachkovsky, and A. I. Tolmachev, *Chemistry Select.*, **5**, No. 2: 674 (2020); <https://doi.org/10.1002/slct.201904086>
11. K. O. Maiko, I. M. Dmitruk, N. V. Obernikhina, and A. D. Kachkovsky, *Monatsh. Chem.*, **151**, No. 4: 559 (2020); <https://doi.org/10.1007/s00706-020-02572-y>
12. A. O. Gerasov, M. P. Shandura, Yu. P. Kovtun, and A. D. Kachkovsky, *J. Phys. Org. Chem.*, **21**, No. 5: 419 (2008); <https://doi.org/10.1002/poc.1368>
13. O. V. Przhonska, H. Hu, S. Webster, J. L. Bricks, A. A. Viniychuk, A. D. Kachkovski, and Yu. L. Slominsky, *Chem. Phys.*, **411**: 17 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.11.017>
14. A. D. Kachkovskiy, *Russian Chemical Reviews*, **66**: 647 (1997); <https://doi.org/10.1070/RC1997v066n08ABEH000274>
15. A. Kachkovsky, N. Obernikhina, Ya. Prostota, A. Naumenko, D. Melnyk, and V. Yashchuk, *J. Mol. Struct.*, **1154**: 606 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.10.051>
16. O. Chernega, S. Levchenko, A. Ryabitskii, A. Gerasov, O. Kachkovskii, and Yu. Yagupolskii, *Dyes Pigm.*, **123**: 176 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.07.037>
17. O. V. Przhonska et al., *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I. Springer Series on Fluorescence (Methods and Applications)* (Eds. A. Demchenko) (Berlin–Heidelberg: Springer: 2010), vol. **8**; [https://doi.org/10.1007/978-3-642-04702-2\\_418](https://doi.org/10.1007/978-3-642-04702-2_418)
18. Ya. Gayvoronsky, A. V. Uklein, A. O. Gerasov, V. V. Garashchenko, Yu. P. Kovtun, M. P. Shandura, and O. D. Kachkovsky, *J. Mol. Struct.*, **1045**: 191 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.03.061>
19. Yu. L. Slominskiy and I. D. Radchenko, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **5**: 711 (1974).
20. Zh. A. Krasnaya, T. S. Stetsenko, D. G. Gusev, and E. P. Prokof'ev, *Russ. Chem. Bull.*, **35**: 1446 (1986); <https://doi.org/10.1007/BF00954822>
21. J. R. Lackowicz, *Anal. Bioanal. Chem.*, **390**: 1223 (2008);

- <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1822-x>
22. M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel et al., *Gaussian03; Revision B.05* (Pittsburgh, PA: Gaussian Inc.: 2003).
  23. S. Karaca and N. Elmaci, *Comput. Theor. Chem.*, **964**: 160 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2010.12.016>
  24. D. Jacquemin, Ya. Zhao, R. Valero, C. Adamo, I. Ciofini, and D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.*, **8**: 1255 (2012); <https://doi.org/10.1021/ct200721d>
  25. A. V. Kulinich, N. A. Derevyanko, E. K. Mikitenko, and A. A. Ishchenko, *Phys. Org. Chem.*, **24**, No. 8: 732 (2010); <https://doi.org/10.1002/poc.1821>
  26. J. Fu, L. A. Padilha, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, O. V. Przhonska, M. V. Bondar, Yu. L. Slominsky, and A. D. Kachkovski, *J. Opt. Soc. Am.*, **24**, No. 1: 56 (2007); <https://doi.org/10.1364/JOSAB.24.000056>
  27. O. O. Viniychuk, S. M. Levchenko, O. V. Przhonska, O. D. Kachkovsky, Yu. L. Bricks, M. O. Kudinova, Yu. P. Kovtun, Ye. M. Poronik, M. P. Shandura, and O. I. Tolmachev, *J. Mol. Struct.*, **1060**: 30 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.12.038>

PACS numbers: 62.23.Pq, 62.25.-g, 78.30.-j, 78.55.-m, 78.67.Sc, 81.07.Nb, 82.35.Np

## Configuration Transformations in Polyvinyl Chloride–Methylene Blue Composites

T. M. Pinchuk-Rugal<sup>1</sup>, O. P. Dmytrenko<sup>1</sup>, M. P. Kulish<sup>1</sup>,  
M. A. Aliksandrov<sup>1</sup>, O. L. Pavlenko<sup>1</sup>, T. O. Busko<sup>1</sup>, A. P. Onanko<sup>1</sup>,  
O. M. Alekseev<sup>1</sup>, A. I. Misiura<sup>1</sup>, V. V. Strelchuk<sup>2</sup>, and O. F. Kolomys<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
64, Volodymyrska Str.,  
UA-01033 Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductors' Physics, N.A.S. of Ukraine,  
41, Nauky Ave.,  
UA-03028 Kyiv, Ukraine*

Bulk samples of pure polyvinyl chloride (PVC) and its composites with different content of methylene blue (MB) dye are prepared. The degree of crystallinity, dynamic elastic modulus  $E$  and shear modulus  $G$  ( $\sim 1$  MHz), photoluminescence (PL), temperature dependences of dielectric characteristics  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\text{tg}\delta$ , electrical resistance  $R$  at different frequencies of alternating electric field are measured. As shown, the adding of a modifier (MB) with conjugated chromophores is accompanied by both the generation of linear conjugated systems (polyenes) in PVC and the destruction of monomer units. These processes are mechanisms for changing the mechanical, structural, optical, dielectric properties of PVC–MB composites caused by the peculiarities of the stack interaction between their conjugated components.

Виготовлено об'ємні зразки чистого полівінілхлориду (ПВХ) і його композитів з різним вмістом барвника метиленового синього (МС). Проведено міряння ступеня кристалічності, динамічних модулів пружності  $E$  і зсуву  $G$  ( $\sim 1$  МГц), фотолюмінесценції (ФЛ), температурних залежностей діелектричних характеристик  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\text{tg}\delta$ , електроопору  $R$  за різних частот змінного електричного поля. Показано, що внесення модифікатора (МС) із спряженими хромофорами супроводжується генерацією у ПВХ лінійних спряжених систем (полієнів) і деструкцією мономерних ланок. Вказані процеси є механізмами зміни механічних, структурних, оптичних, діелектричних властивостей композитів ПВХ–МС, викликаних особливостями стекової взаємодії між їхніми спряженими компонентами.

**Key words:** polyvinyl chloride, methylene blue, conjugated systems, polyenes, dynamic moduli, photoluminescence, dielectric characteristics.

**Ключові слова:** полівінілхлорид, метиленовий синій, спряжені системи, полієни, динамічні модулі, фотолюмінесценція, діелектричні характеристики.

*(Received 13 July, 2021)*

## 1. INTRODUCTION

Improving the properties of polymers in many cases is achieved by the introduction of various fillers, among which the most important are metal particles and carbon nanostructures [1, 2]. Particle distribution and their adsorption characteristics play an important role in the filling of polymer matrices. For magnetic fillers, it is important to be able to influence this distribution by an external magnetic field, which can be used to reduce, for example, the percolation threshold [3, 4]. Given the high aspect ratio for carbon nanostructures and the peculiarities of their segregated distribution, it is possible to obtain extremely low values of the percolation threshold, while maintaining a significant increase in electrical conductivity [5, 6]. If polymers are filled with carbon nanotubes, a significant increase in thermal conductivity is also achieved [7, 8]. However, the increase in the transport characteristics of polymers is significantly limited by the presence of high contact resistance between the components of the composites, and its overcoming has been insufficiently studied. There are methods of its suppression by introducing modifiers into the polymer matrix in the form of ionic salts [9–11] or conjugated systems [12–17]. It is possible to expect improvement of properties of matrices filled with the conjugated modifiers, first, for polymeric chains, in which links  $\pi$ -conjugated sites take place too. In this case, we can expect the emergence of stack interaction between the components of composites and, as a consequence, the improvement of their properties [15].

At the same time, there are polymers, such as polyvinyl chloride, in which conjugated systems in the form of polyenes with different numbers of  $\pi$ -conjugated units are formed quite easily because of dehydrochlorination [16–18].

The generation of polyene structures in PVC can be stimulated by modifying the PVC matrix with fillers, in the molecular structure of which there are conjugated links. The number and type of polyene structures in PVC will be dependent on the content of the modifier with a conjugated structure. Since stack interaction can be expected between the modifier and the generated polyenes, this can lead to a change in the electrically conductive, thermally conductive, mechanical, and optical properties.

In addition, when introducing conductive fillers into the polymer

matrix by reducing the contact resistance of the modified polymer matrix, changes in the formation of percolation clusters and, therefore, improvement of the transport properties of polymer composites are possible.

The purpose of this work is to study the formation of polyene structures in the polymer matrix of polyvinyl chloride in the creation of PVC composites with molecules of methylene blue (MB), including conjugated systems.

## 2. EXPERIMENTAL

Composites of polyvinyl chloride C-7058 ( $M_w = 157 \cdot 10^3$ , Ukraine) with methylene blue (MB) dye were obtained by hot compression method. The temperature of preparation is of 120–130°C. Molecular formula of MB is  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ; its molecular weight is of 319.85 g/mol. The obtained PVC-MB composites were as discs with a diameter of 30 mm. The concentrations of MB in the polymer matrix were 0–0.07 vol. fract.

The mechanical properties of nanocomposites PVC-MB by the ultrasonic KERN-4 (Ukraine) computerized velocity meter were investigated [19].

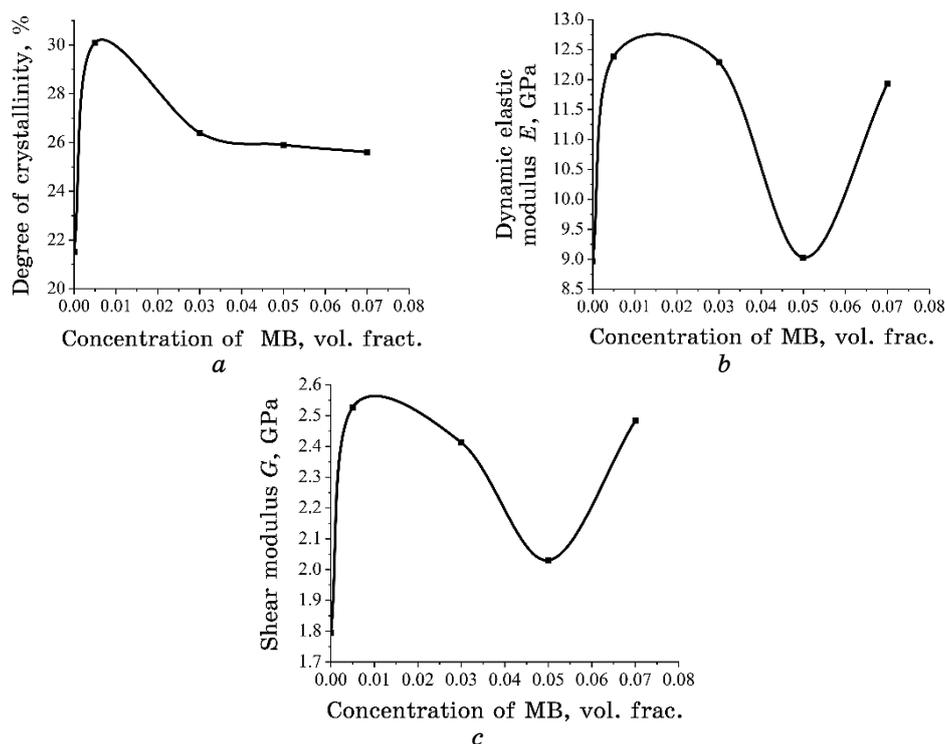
The PL spectra of pure PVC and PVC-MB composites were measured at room temperature with the Horiba Jobin Yvon T64000 triple spectrometer (Japan). The spectra were excited by He-Cd laser with the wavelength  $\lambda_L = 325$  nm.

The dielectric investigation was performed by the thermostatted four-electrode cell method.  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ ,  $\text{tg}\delta$  and  $R$  were measured at four frequencies  $f = 5, 10, 20, 50$  kHz, within the temperature range of –50–50°C. An automated setup based on the alternating-current bridge P5083 was used [20].

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

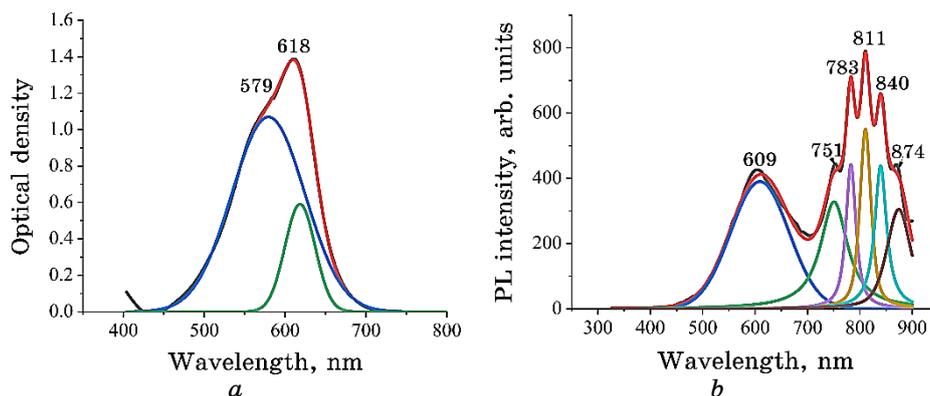
Polyvinyl chloride (PVC) is the polymer with a low content of crystalline phase. If PVC is filled with MB dye, with increasing concentration of the modifier, the degree of crystallinity, dynamic elastic modulus and shear modulus are changed in a complex way (Fig. 1).

It is seen that, at low concentrations of MB, the degree of crystallinity increases sharply and there is a maximum at MB concentration of about 0.01 vol. fract. Dynamic modules are also growing at low MB content. At higher concentrations of dye, there are a wide maximum and a minimum at about 0.05 vol. fract. for both dynamic moduli  $E'$  and  $G'$ . As the content of MB increases, these modules are increasing.



**Fig. 1.** Dependence of the degree of crystallinity (a), dynamic elastic modulus (b) and dynamic shear modulus (c) for the PVC-MB composites.

Since the values of the dynamic modules were determined from the travel speeds in the samples of PVC and its composites at high sound frequencies ( $\sim$  MHz), they are associated with conformational changes of the monomer units. These changes are limited by the height of the potential barrier that arises due to the available intramolecular inhibition forces of rotation of these units. Obviously, the complex behaviour of both dynamic modules is due to the changes in the height of this barrier with increasing of MB content in the vitreous state of the polymer. The change in the height of the braking barrier is primarily associated with the rearrangement of the molecular structure of the monomer units and the destruction of the PVC macromolecular chain. Such destruction of PVC can be caused by dehydrochlorination with simultaneous generation of polyene structures [21, 22]. Since the modifier promotes the formation of a crystalline phase in PVC, the considered dehydrochlorination may be as consequence of the emergence of supramolecular structures. The generation of polyene systems, as the installation of new configurations of monomer units in the presence of double



**Fig. 2.** Optical density (*a*) and photoluminescence spectra (*b*) for MB;  $\lambda_{\text{ex}} = 325$  nm,  $T = 298$  K.

bonds in them, provides the increasing in the dynamic modules associated with the relaxation of these units.

Figure 2 presents the spectra of optical density (OD) and photoluminescence (PL) for MB.

The OD and PL spectra of methylene blue reflect the electronic transitions due to the complex system of energy states inherent in the MO of  $\pi$ -electrons, which are characteristic of MB [23].

As seen, in the emission spectrum, in addition to the maximum at about 609 nm, there are several intense PL peaks concentrated in the near-IR region.

Figure 3 shows the PL spectra for pure PVC and its composites with different MB content. It is seen that the PL of conjugated structures of PVC and MB are significantly different. If, for PVC after the transfer of excitation energy from the carbonyl group, there are emission maxima from several types of conjugated systems at 472, 535, 586 nm, as well as from individual conjugated functional groups in the IR region, the PL for MB in the presence of one of the peaks around 609 nm are concentrated in the IR-wavelength range. The intensity of the bands at 751, 783, 811, 840, 874 nm exceeds its value for the band at 609 nm. In the PVC-MB composites, weak peaks in the IR region persist. At the same time, even with a small content of modifier (0.005 vol. fract. MB), there is a significant rearrangement of the PL spectrum of the composite, compared with pure PVC. First, the intensity of PL increases by several times. The position of the main emission maximum is shifted to 564 nm. In addition, there is a high-intensity band around 694 nm. This rearrangement of the spectrum indicates significant transformations of the polyene structures, which are in the PVC polymer matrix. Polyene systems are becoming more homogeneous,

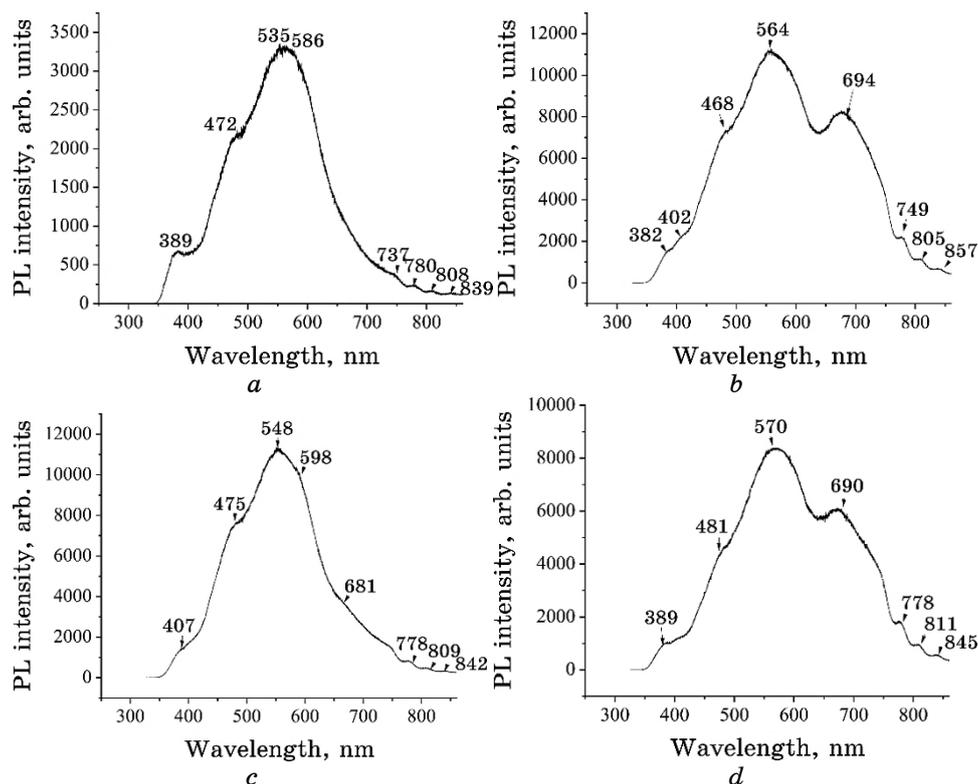


Fig. 3. PL spectra of pure PVC (a) and PVC-MB composites with 0.005 (b), 0.03 (c), 0.05 (d) vol. fract. MB ( $\lambda_{\text{ex}} = 325$  nm,  $T = 298$  K). The thin lines are corresponding to the spectra components.

their number is constantly growing. But there is an additional type of longer polyene chains, the PL peak, located at about 694 nm.

In the PVC composite with 0.003 vol. fract. MB, the general trend of increasing the number of polyenes persists, but there is a restructuring in the polyene system, because, to replace the peak at about 694 nm, there are inflections in the PL band due to the appearance of additional polyene structures. This rearrangement is determined not only by the formation of polyenes responsible for the conjugation of MB, but it is also consequence of the destruction of monomeric PVC units during their stack interaction with the conjugated MB system. The result of such destruction is a noticeable drop in the intensity of the PL band, which corresponds to the polyene structures in the composite, when the MB content increases to 0.05 vol. fract. At the same time, the PL spectrum for this composite becomes similar to the PL spectrum of the composite with 0.005 vol. fract. MB.

PVC belongs to the polar plastics, and, in their structure, there is an inhomogeneous distribution of electrons that leads to a significant dipole moment. The presence of such a moment determines the dielectric properties of PVC, including the dielectric constant  $\varepsilon_1$  (real component of  $\varepsilon$ ), dielectric loss  $\varepsilon_2$  (imaginary component of  $\varepsilon$ ), loss factor  $\text{tg}\delta$ . These dielectric characteristics, due to relaxation processes, depend on the frequency of the external electric field and temperature.

The molecular structure of the MB dye also leads to its polarity. Doping of the polymer matrix with polar fillers, in this case with MB, is accompanied by changes in the properties of polymers [24, 25]. The real component of the dielectric constant of pure PVC ( $\varepsilon$ )  $\varepsilon_1$  increases with increasing temperature (Fig. 4). The dielectric constant increases similarly with temperature. At the same time, wide bands appear at the inflection positions of  $\varepsilon_1$ , which are better manifested at lower electric-field frequencies. These bands also occur on the curves of the temperature dependence of the dielectric-loss fac-

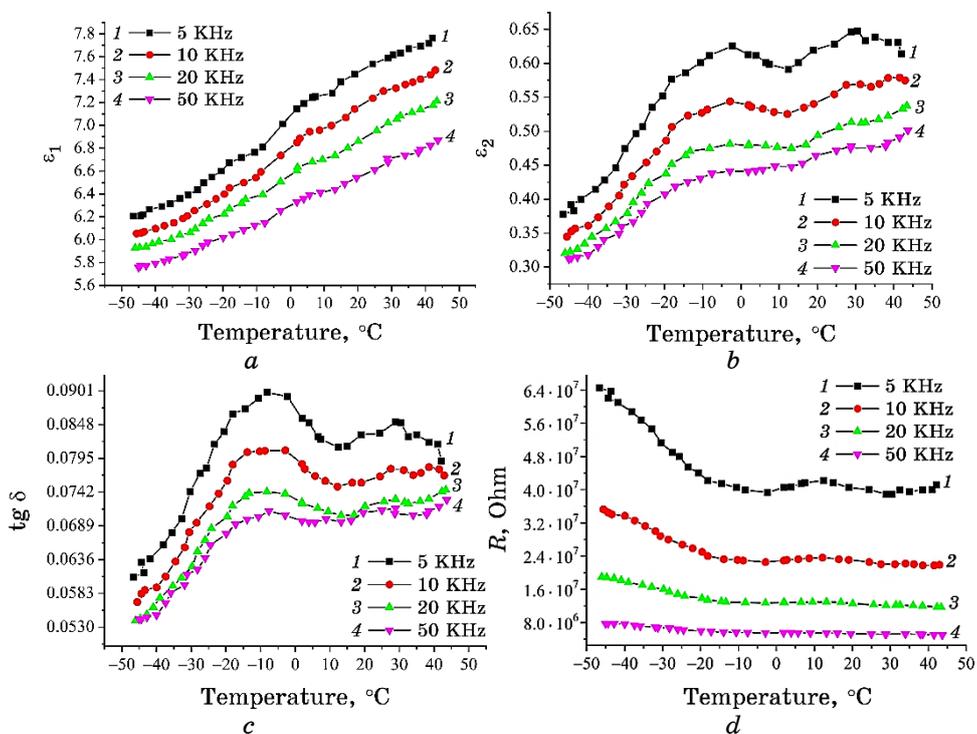


Fig. 4. Temperature dependences of dielectric characteristics  $\varepsilon_1$  (a),  $\varepsilon_2$  (b),  $\text{tg}\delta$  (c), and electrical resistance  $R$ (d) for pure PVC at different frequencies of alternating electric field.

tor  $\text{tg}\delta$  and electrical resistance. At lower temperatures, the electrical resistance increases sharply. These behavioural properties of dielectric properties and electrical resistance are due to the relaxation of functional groups of PVC monomer units, which affect the pliability of electric dipoles existing in this polar polymer to orient along the alternating voltage of the applied electric field.

The doping of PVC with conjugated MB molecules leads to a change in the temperature–frequency dependences of  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\text{tg}\delta$  and  $R$ . These changes are manifested even at low MB content (0.005 vol. fract.) and amplified at a dye concentration of 0.03 vol. fract. The trend of these changes is maintained for the PVC–MB composite with a content of conjugated modifier of 0.05 vol. fract. (Fig. 5).

It should be noted that the nature of the general changes in these parameters with temperature and electric field frequency is preserved. The values of  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\text{tg}\delta$  increase with increasing temperature, and the electrical resistance  $R$  decreases. With increasing frequency of the electric field, for pure PVC and its composites, all the

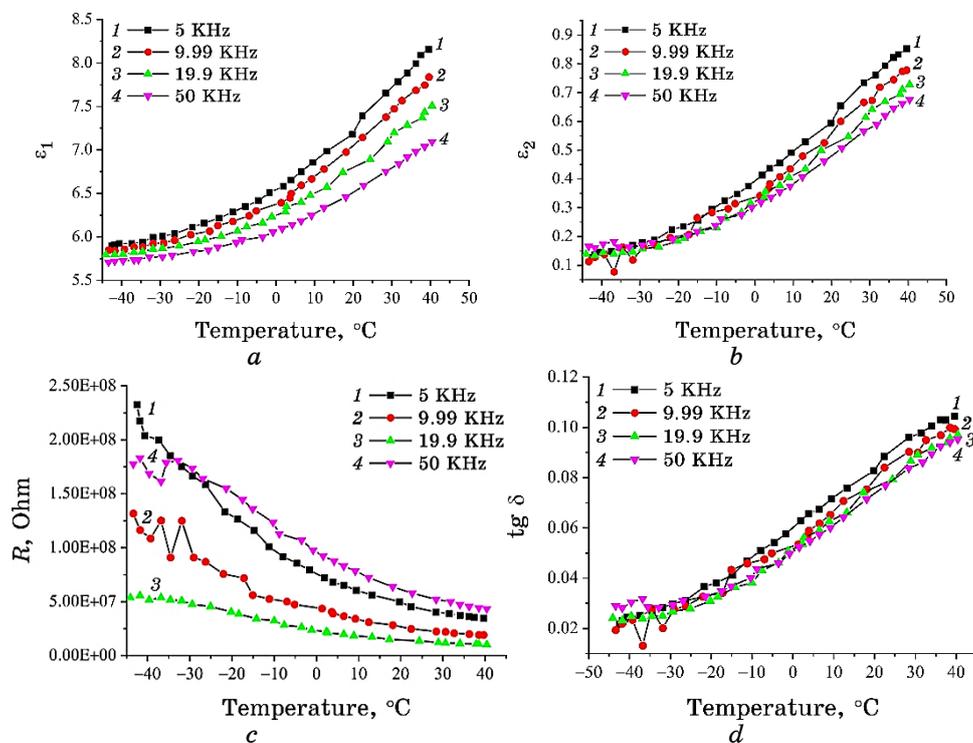


Fig. 5. Temperature dependences of dielectric characteristics  $\varepsilon_1$  (a),  $\varepsilon_2$  (b),  $\text{tg}\delta$  (c), and electrical resistance  $R$  (d) for the composite of PVC with 0.05 vol. fract. MB at different frequencies of alternating electric field.

considered values decrease. At the same time, the behaviour of the considered dependences, the values of the parameters are significantly changed. First, there is a decrease in the values of  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\operatorname{tg}\delta$  and an increase in the electrical resistance  $R$ . If, for pure PVC, there is the noticeable frequency dependence, then, for composites, it is more pronounced only for high temperatures. The strips of relaxation processes, the presence of which is clearly visible for PVC, are absent. This behaviour of the considered dependences indicates the degradation of the molecular structure of PVC, primarily the functional group C–Cl, responsible for the polymer polarization.

#### 4. CONCLUSIONS

In PVC composites with MB dye, the complex transformations of the degree of crystallinity, dynamic moduli of elasticity and shear occur, when the MB content changes.

The studies of PL spectra for PVC composites with different concentrations of MB indicate a significant rearrangement of polyene structures formed with the addition of the modifier. This rearrangement of the spectra indicates the destruction of the monomeric units of PVC and the generation of additional conjugated systems in the polymer. In this case, several types of polyene structures appear in composites with different lengths of  $\pi$ -conjugation that is accompanied by the appearance of several separate components in the PL band.

The destruction of PVC and the emergence of polyene structures lead to changes in the polarity of monomer units in PVC–MB composites and, as a consequence, to changes in temperature dependences of dielectric characteristics  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\operatorname{tg}\delta$  and electrical resistance  $R$  in comparison with their behaviour for pure PVC that confirms assumptions about configuration transformations in PVC due to the introduction of the MB modifier.

#### REFERENCES

1. A. V. Elets'kii, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **185**, No. 3: 225 (2015) (in Russian).
2. Ye. Mamunya, M. Iurzhenko, E. Lebedev et al., *Electroactive Polymer Materials* (Kyiv: Alfa Reklama: 2013) (in Ukrainian).
3. A. I. Misiura, Ye. P. Mamunya, and M. P. Kulish, *Journal of Macromolecular Science. Part B*, **59**: 1 (2019); [doi.org/10.1080/00222348.2019.1695820](https://doi.org/10.1080/00222348.2019.1695820)
4. A. I. Misiura, O. V. Maruzhenko, Ye. P. Mamunya et al., *Functional Materials*, **27**: 500 (2020); [doi.org/10.15407/fm27.03.500](https://doi.org/10.15407/fm27.03.500)
5. M. O. Lisunova, Y. P. Mamunya, N. I. Lebovka et al., *European Polymer Journal*, **43**: 949 (2007); [doi:10.1016/j.eurpolymj.2006.12.015](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.12.015).
6. Ye. Mamunya, A. Boudenne, N. Lebovka et al., *Composites Science and*

- Technology*, **68**: 1981 (2008); doi:10.1016/j.compscitech.2007.11.014
7. Y. P. Mamunya, *Functional Materials*, **5**: 410 (1998); doi.org/10.15407/fm27.03.500
  8. Y. P. Mamunya, V. V. Davydenko, P. Pissis et al., *European Polymer Journal*, **38**: 1887 (2002).
  9. E. A. Lysenkov, Yu. V. Yakovlev, and V.V. Klepko, *Polymer Journal*, **35**: 259 (2013) (in Ukrainian).
  10. E. A. Lysenkov and V. V. Klepko, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **5**, No. 3: 03052 (2013) (in Ukrainian).
  11. E. A. Lysenkov, V. V. Klepko, and Yu. V. Yakovlev, *Surface Engineering and Applied Elastochemistry*, **52**: 62 (2016) (in Russian).
  12. H. M. Zidan and M. Abu-Elnader, *Physica B*, **355**: 308 (2005); doi.org/10.1016/j.physb.2004.11.023
  13. H. M. Zidan, A. El-Khodary, I. A. El-Sayed et al., *J. Applied Polymer Sci.*, **117**: 1416 (2010); doi.org/10.1002/app.31939
  14. H. M. Zidan, N. A. El-Ghamaz, A. M. Abdelghany et al., *Int. J. Electrochem. Sci.*, **11**: 9041 (2016); doi.org/10.1016/j.saa.2018.03.057
  15. A. D. Kachkovsky, E. L. Pavlenko, E. V. Sheludko et al., *Functional Materials*, **26**: 1 (2019); doi.org/10.15407/fm26.01.100
  16. T. M. Pinchuk-Rugal, O. P. Dmytrenko, M. P. Kulish et al., *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. NANO 2016. Springer Proceedings in Physics. Vol. 195* (Eds. O. Fesenko and L. Yatsenko) (Cham: Springer: 2017), p. 757; doi:10.1007/978-3-319-56422-7\_58
  17. M. A. Aliksandrov, T. M. Pinchuk-Rugal, O. P. Dmytrenko, M. P. Kulish, V. V. Shlapatska, and V. M. Tkach, *Nanocomposites, Nanostructures, and Their Applications. NANO 2018. Springer Proceedings in Physics. Vol. 221* (Eds. O. Fesenko and L. Yatsenko) (Cham: Springer: 2019), p. 323; doi:10.1007/978-3-030-17759-1\_22
  18. T. M. Pinchuk-Rugal, O. P. Dmytrenko, M. P. Kulish, M. A. Aliksandrov, O. L. Pavlenko, A. P. Onanko, Yu. E. Grabovskiy, V. V. Strelchuk, and O. F. Kolomys, *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications. Springer Proceedings in Physics. Vol. 247* (Eds. O. Fesenko and L. Yatsenko) (Cham: Springer: 2020), p. 245; doi:10.1007/978-3-030-52268-1\_20
  19. M. A. Aliksandrov, A. I. Misiura, T. M. Pinchuk-Rugal et al., *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 2: 299 (2020); https://doi.org/10.15407/nnn.18.02.299
  20. O. M. Alekseev, K. M. Kovalov, M. M. Lazarenko et al., *Cellulose Chem. Technology*, **53**: 15 (2019).
  21. S. Ellahi, R. E. Hester, and K. P. J. Williams, *Spectrochim. Acta*, **51**: 549 (1995); doi.org/10.1016/0584-8539(94)01261-E
  22. G. M. Vinhas, R. M. S. Maior, and Y. M. B. de Almeida, *Polymer Degradation and Stability*, **83**: 429 (2004); doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.08.005
  23. V. S. Martyniuk, E. N. Khromozova, I. V. Lukyanenko et al., *Physics of the Alive*, **18**: 41 (2010) (in Russian).
  24. A. K. Adiyodi, H. Joseph, P. V. Jyothy et al., *Materials Science-Poland*, **27**: 297 (2009).
  25. T. Abdel-Baset, M. Elzayat, and S. Mahrous, *International Journal of Polymer Science*, **1**: 1 (2016); doi.org/10.1155/2016/1707018

PACS numbers: 78.20.Ci, 78.40.-q, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 81.40.Tv, 82.35.Np

## Influence of MnO<sub>2</sub> Nanoparticles' Addition on Optical Properties of PVA/PEG Blend

Yousif Y. Mijbil and Ahmed Hashim

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

This work is aimed to fabricate the PVA/PEG/MnO<sub>2</sub> nanostructure to be used in many applications in electronics and optics. The optical properties of PVA/PEG/MnO<sub>2</sub> nanostructure are studied at wavelength range from 200 nm to 800 nm. The experimental results show that the absorbance of PVA/PEG blend increases with the increase in MnO<sub>2</sub> nanoparticles' concentration that may be used for various electronic applications. The extinction coefficient, refractive index, real and imaginary parts of dielectric constants, and optical conductivity of PVA/PEG blend are also increased with the increase in MnO<sub>2</sub> nanoparticles' concentration. The transmittance and energy band gap are decreased as MnO<sub>2</sub> concentration increases.

Цю роботу спрямовано на виготовлення наноструктури полівінілового спирт/поліетиленгліколь/MnO<sub>2</sub>, яка буде використовуватися в багатьох застосуваннях в електроніці й оптиці. Вивчаються оптичні властивості наноструктури полівінілового спирт/поліетиленгліколь/MnO<sub>2</sub> в діапазоні довжин хвиль від 200 нм до 800 нм. Результати експерименту показують, що поглинання сумішшю полівінілового спирт/поліетиленгліколь збільшується зі збільшенням концентрації наночастинок MnO<sub>2</sub>, що може бути використано для різних електронних застосувань. Коефіцієнт згасання, показник заломлення, реальна й уявна частини діелектричних проникностей, оптична провідність суміші полівінілового спирт/поліетиленгліколь також збільшуються зі збільшенням концентрації наночастинок MnO<sub>2</sub>. Коефіцієнт пропускання та ширина забороненої зони зменшуються зі збільшенням концентрації MnO<sub>2</sub>.

**Key words:** optical properties, polymer blend, nanocomposites, MnO<sub>2</sub>, nanostructures.

**Ключові слова:** оптичні властивості, полімерна суміш, нанокompозити, MnO<sub>2</sub>, наноструктури.

(Received 20 June, 2021; in revised form, 25 June, 2021)

## 1. INTRODUCTION

In recent years, optical properties of polymers are drawing great interest because of their scope for application in optical devices. The versatility and dependability of polymers is established from the fact that they have attractive properties like lightweight, good mechanical and optical properties. Polymers are also considered good host materials where dopant can modify the physicochemical properties. The optical band gap and refractive index are the fundamental parameters of an optical material, because these are directly linked to the electronic properties of the material. High refractive index of optical materials is needed in various fields including optical waveguides, LED encapsulation materials, *etc.* [1].

Blending polymer products is the latest technique for optimizing different polymer matrices and is a valuable method for producing substances with an extensive diversity of characteristics. Polymer characteristics may be improved by combining two or more polymers and/or adding organic/inorganic fillers for use in various applications. The melt blending and solvent casting routes are the most common ways for the manufacturing of polymer blends or composites [2].

Polymer blending with another material can be used as an effective method to alter the resulting film blend properties. An insulating polymer such as polyvinyl alcohol (PVA) can be turned conductive by blending with other materials to diversify its applications. Previous studies have shown that polymer-based synthetic materials can be applied into electrical and optical devices, such as photovoltaic devices, rechargeable batteries and nonlinear optical devices, and light-emitting diodes (LEDs). Moreover, conductive polymers have also been applied in the health sector, including as a biosensor and a coating agent for detecting cancer cells [3].

PVA is a widely used commercial polymer owing to its high transparency, hydrophilicity, and adhesive properties. Furthermore, its strong oxygen barrier capabilities and mechanical and biodegradable properties promote the application of PVA in fibre manufacturing, food packaging, and biomedicine [4].  $\text{MnO}_2$  (manganese dioxide) attracted large research care due to their characteristic physical and chemical properties and wide applications in energy storage, biosensor, ion exchange and catalysis.  $\text{MnO}_2$  has been considered as a hopeful electrode material for supercapacitors because of its low cost, environmental benignity, and excellent capacitive performance in aqueous electrolytes [5]. The present work is aimed

to studying the effect of MnO<sub>2</sub> nanoparticles addition on optical properties of PVA/PEG blend to use in many optoelectronics applications.

## 2. MATERIALS AND METHODS

Films of PVA/PEG/MnO<sub>2</sub> nanocomposites were synthesized using casting method. The PVA/PEG films were prepared by dissolving of 0.5 g of polyvinyl alcohol and polyethylene glycol (PEG) in 25 ml of distilled water with ratio 80 wt.% PVA and 20 wt.% PEG. The MnO<sub>2</sub> nanoparticles (NPs) were added to PVA/PEG blend with concentrations of 1.8, 3.6 and 5.4 wt.%. The optical properties of PVA/PEG/MnO<sub>2</sub> nanocomposites were measured by using UV-double beam spectrophotometer (Shimadzu, UV-1800 Å) in the wavelength range 280–800 nm.

The absorption coefficient ( $\alpha$ ) is determined by relation (1) [6, 7]:

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

Here,  $A$  and  $t$  are the absorbance and sample thickness, respectively.

The energy gap of nanocomposite can be calculated by Eq. (2) [8]:

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

where  $B$  is constant,  $E_g$  is photon energy.

The refractive index ( $n$ ) is given by Eq. (3) [9, 10]:

$$n = \frac{1 + R^{1/2}}{1 - R^{1/2}}, \quad (3)$$

where  $R$  is the reflectance.

The extinction coefficient ( $k$ ) is determined by Eq. (4) [11, 12]:

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

The real ( $\epsilon_1$ ) and imaginary ( $\epsilon_2$ ) parts of dielectric constant are given by Eqs. (5) and (6), respectively [13, 14]:

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

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

The optical conductivity ( $\sigma$ ) is determined by Eq. (7) [15]:

$$\sigma = \alpha nc/(4\pi). \quad (7)$$

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the behaviour of absorbance for PVA/PEG/MnO<sub>2</sub> nanocomposites with wavelength of the incident light. The absorption for all samples of nanocomposites increases at UV region; this is related to the excitations of donor level electrons to the conduction band at these energies. The high absorbance of nanocomposites at UV region due to the energy of photon enough to interact with atoms; the electron is excited from a lower to higher energy level by absorbing a photon of known energy.

The changes in the absorbed and transmitted radiation may decide the types of possible electron transitions. Fundamental absorption of absorbance spectra refers to band-to-band or excitation transition. At visible and near infrared regions, the absorbance of nanocomposites has low values; this behaviour is due to the energy of incident photons, which do not have sufficient energy to interact with atoms. Thus, the photons will be transmitted when the wavelength increases. The transmittance of nanocomposites increases as shown in Fig. 2, which represents the variation of the transmittance for nanocomposites with wavelength of the incident light.

In Figures 1 and 2, the absorbance increases, while the transmittance decreases with the increase in MnO<sub>2</sub> nanoparticles' concentration. This is related to both the agglomeration of nanoparticles with increasing concentration and the increase of the number of charge carriers [16].

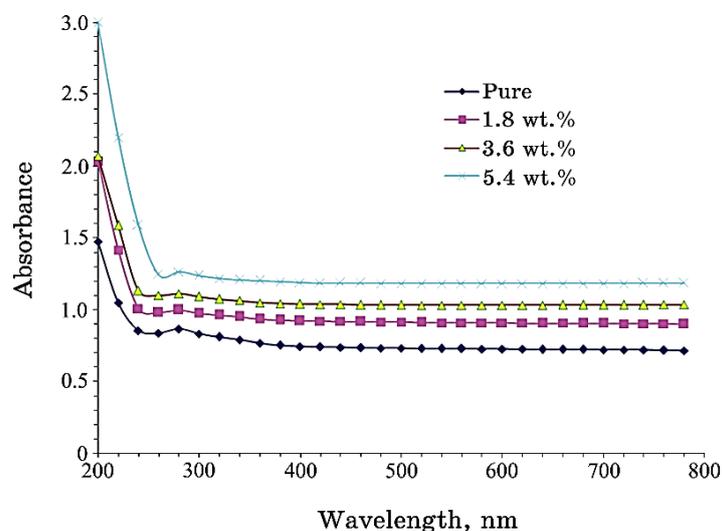


Fig. 1. Behaviour of absorbance for PVA/PEG/MnO<sub>2</sub> nanocomposites with wavelength.

Figure 3 shows the variation of absorption coefficient with photon energy of the incident light. The absorption coefficient assists to know the nature of electron transition. When the values of the absorption coefficient are high,  $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , it is expected the direct transition of electron, while, when the values of the absorption coefficient of material are low,  $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , it is expected the indirect transition of electron. The values of absorption coefficient of PVA/PEG/MnO<sub>2</sub> nanocomposites are low:  $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ; the transi-

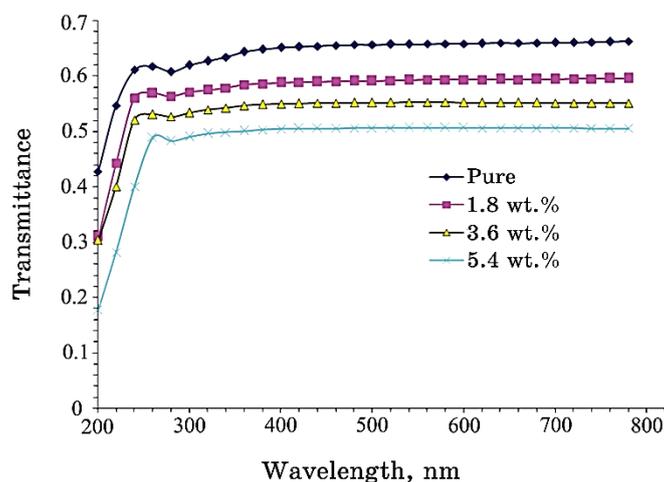


Fig. 2. Variation of transmittance for PVA/PEG/MnO<sub>2</sub> nanocomposites with wavelength.

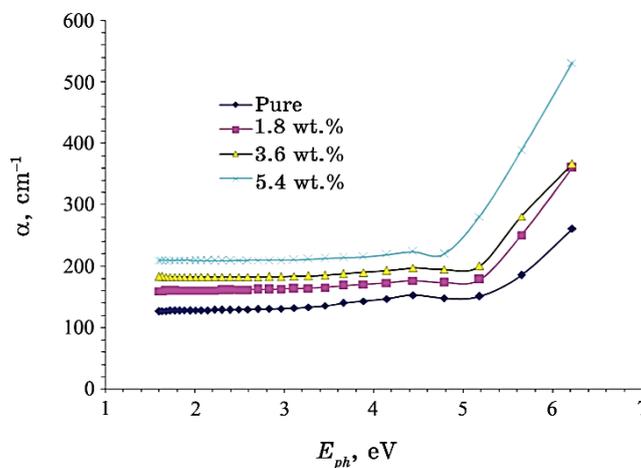


Fig. 3. Variation of absorption coefficient with photon energy of the incident light.

tion of electron is indirect. The absorption coefficient of PVA/PEG blend increases with the increase in  $\text{MnO}_2$  nanoparticles' concentration; this is attributed to the increase in number of charge carriers, hence, the increase in absorbance and absorption coefficient [17].

The energy band gap values of PVA/PEG/ $\text{MnO}_2$  nanocomposites are represented in Figs. 4 and 5 for allowed and forbidden indirect transitions. As shown in these figures, the energy band gap of

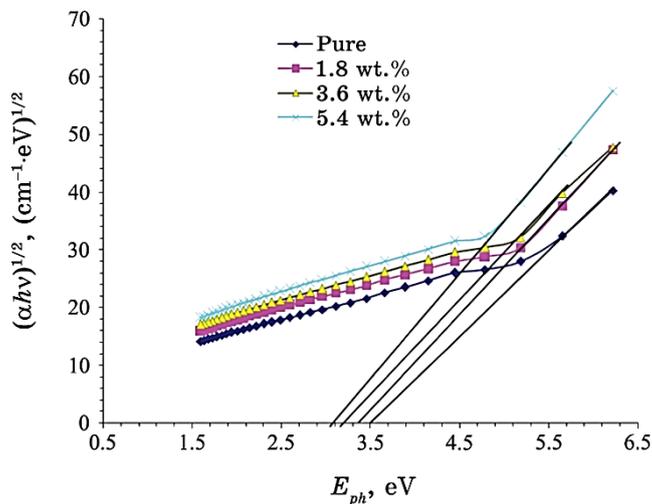


Fig. 4. Energy gap values of PVA/PEG/ $\text{MnO}_2$  nanocomposites for allowed indirect transition.

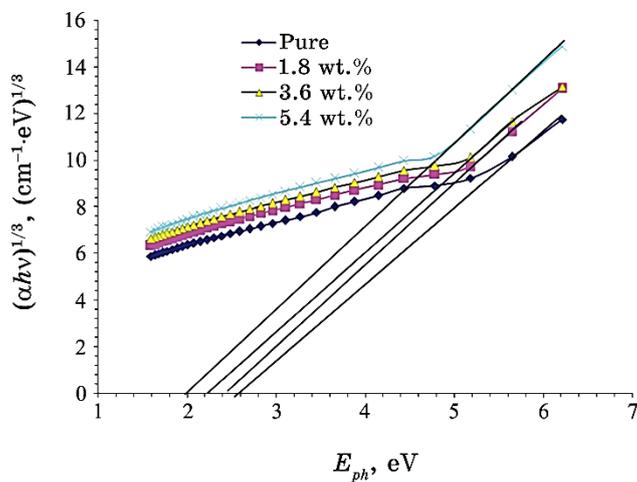


Fig. 5. Energy gap values of PVA/PEG/ $\text{MnO}_2$  nanocomposites for forbidden indirect transition.

PVA/PEG/MnO<sub>2</sub> nanocomposites decreases with the increase of MnO<sub>2</sub> nanoparticles' concentration; this is related to the formation of some defects in the films. These defects produce the localized states in the optical band gap and overlaps. These overlaps give an evidence for decreasing energy band gap [18].

Figures 6 and 7 show the behaviour of refractive index and extinction coefficient, respectively, with photon wavelength for different MnO<sub>2</sub> nanoparticles' concentration. From these figures, it can be seen that the refractive index and extinction coefficient are

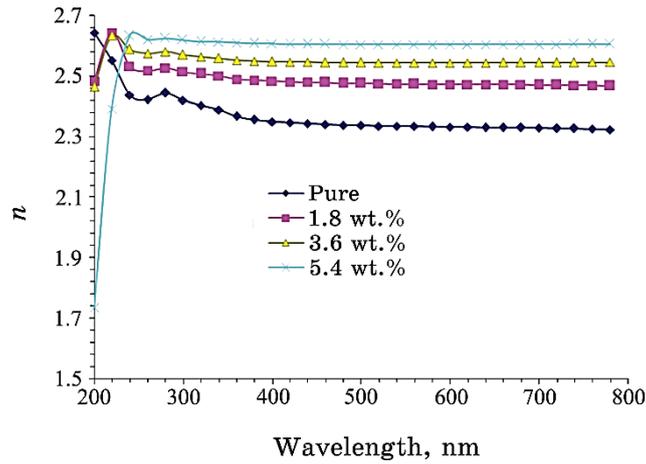


Fig. 6. Behaviour of refractive index with photon wavelength for different MnO<sub>2</sub> nanoparticles' concentration.

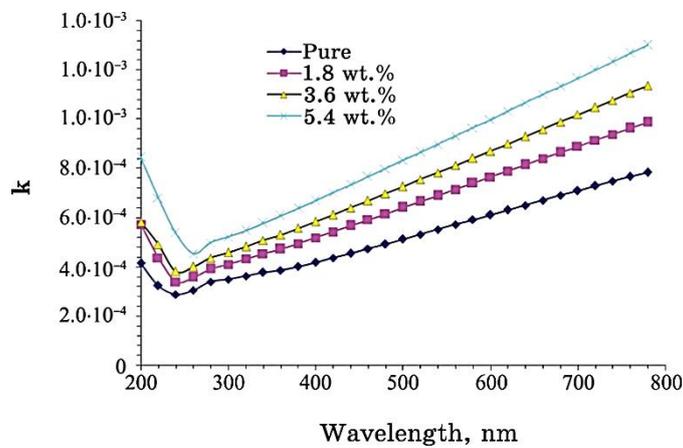
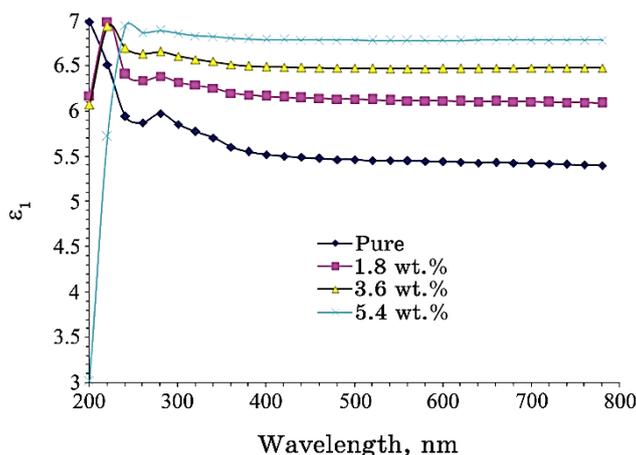


Fig. 7. Behaviour of extinction coefficient with photon wavelength for different MnO<sub>2</sub> nanoparticles' concentration.

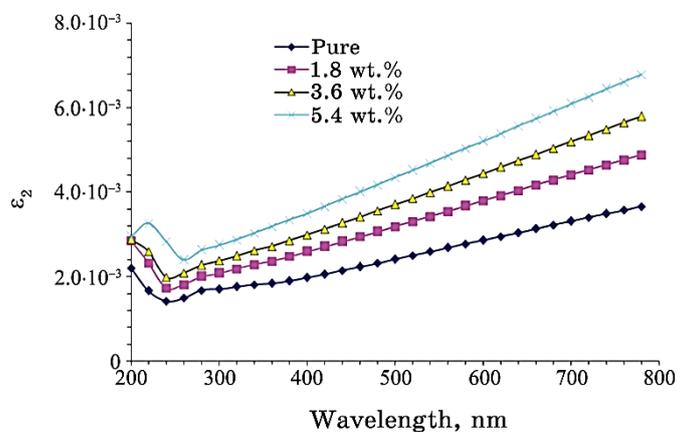
increased with the increase in  $\text{MnO}_2$  NPs' concentration that may be attributed to the increase of the density of nanocomposite and absorption coefficient [19].

The real and imaginary parts of dielectric constant for PVA/PEG/ $\text{MnO}_2$  nanocomposites are shown in Figs. 8 and 9, respectively. From these figures, it is clear that high  $\text{MnO}_2$  NPs' concentration leads to the increase of absorption coefficient and refractive index, which leads to increase of the real and imaginary parts of dielectric constant [20].

Figure 10 shows the optical conductivity variation of



**Fig. 8.** Real part of dielectric constant for PVA/PEG/ $\text{MnO}_2$  nanocomposites.



**Fig. 9.** Imaginary part of dielectric constant for PVA/PEG/ $\text{MnO}_2$  nanocomposites.

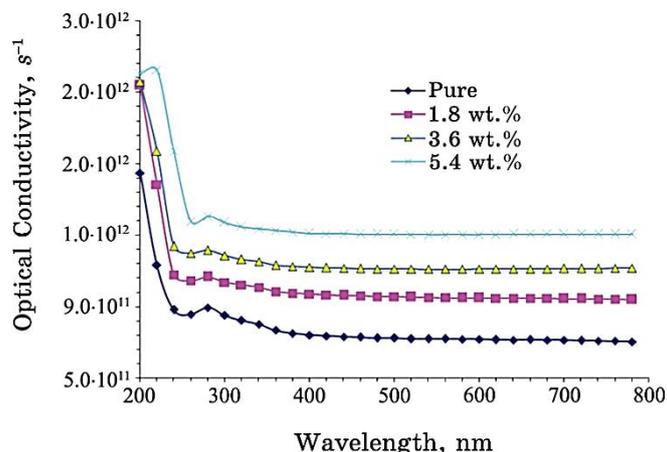


Fig. 10. Optical conductivity variation of PVA/PEG/MnO<sub>2</sub> nanocomposites with wavelength.

PVA/PEG/MnO<sub>2</sub> nanocomposites with wavelength. This figure shows that the optical conductivity of PVA/PEG/MnO<sub>2</sub> nanocomposites is decreased with the increase in wavelength; this behaviour of the optical conductivity depends strongly on the radiation incident wavelength. The increase of the optical conductivity at low photon wavelength is related to both high absorbance of PVA/PEG/MnO<sub>2</sub> nanocomposites in that region and, therefore, the increase of the charge transfer excitations. The optical conductivity of PVA/PEG/MnO<sub>2</sub> nanocomposites is increased with the increase in MnO<sub>2</sub> NPs' concentration that is due to the localized levels' creation in the energy gap; the increase of MnO<sub>2</sub> NPs' concentration leads to the increase of the density of localized states in the band structure. Therefore, the absorption coefficient will increase that leads to the increase in the optical conductivity [21–23].

#### 4. CONCLUSIONS

In the present paper, the PVA/PEG/MnO<sub>2</sub> nanostructures were prepared to use in many electronics and optics applications. The results indicated that the absorbance of PVA/PEG blend increases with the increase in MnO<sub>2</sub> nanoparticles' content. The absorption coefficient, extinction coefficient, refractive index, real and imaginary parts of dielectric constants and optical conductivity of PVA/PEG blend are increased with the increase in MnO<sub>2</sub> NPs' content. The transmittance and energy band gap are decreased as MnO<sub>2</sub> concentration increases. Finally, the optical-properties' results show that the PVA/PEG/MnO<sub>2</sub> nanostructures may be used for different optics

and electronics applications.

## REFERENCES

1. L. S. Chongad, Amit Jain, G. S. Mukherjee, and M. Banerjee, *J. of Nano and Electronic Physics*, **13**, No. 1: 01023 (2021); doi:10.21272/jnep.13(1).01023
2. M. O. Farea, A. M. Abdelghany, and A. H. Oraby, *RSC Adv.*, **10**: 37621 (2020).
3. S. Susilawati, S. Prayogi, M. F. Arif, N. M. Ismail, M. R. Bilad, and M. Asy'ari, *Polymers*, **13**: 1065 (2021); <https://doi.org/10.3390/polym13071065>
4. B.-G. Cho, S. R. Joshi, S. Lee, S.-K. Kim, Y.-B. Park, and G.-H. Kim, *Polymers*, **13**: 615 (2021); <https://doi.org/10.3390/polym13040615>
5. S. K. El-Mahy and M. Dawy, *J. of Advances in Physics*, **16**: 8 (2019).
6. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 4: 969 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969>
7. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 4: 983 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.983>
8. A. Hashim and N. Hamid, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 6: 788 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1591
9. A. Hashim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **30**: 3894 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01528-3>
10. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Egypt. J. Chem.*, **63**, No. 2: 611 (2020); doi:10.21608/EJCHEM.2019.7264.1593
11. I. R. Agool, F. S. Mohammed, and A. Hashim, *Advances in Environmental Biology*, **9**, No. 11: 1 (2015).
12. H. Ahmed and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1014 (2019).
13. A. Hashim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **31**: 2483 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01846-6>
14. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **64**, No. 1: 359 (2021); doi:10.21608/EJCHEM.2019.18513.2144
15. B. Abbas and A. Hashim, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 131 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/06782019>
16. A. Hashim and A. Jassim, *Sensor Letters*, **15**, No. 12: 1003 (2017); doi:10.1166/sl.2018.3915
17. A. Hadi, A. Hashim, and Y. Al-Khafaji, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **21**: 283 (2020); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00189-w>
18. A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Hadi, Q. M. Jebur, and W. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 12: 998 (2017); doi:10.1166/sl.2018.3935
19. A. Hashim and Z. S. Hamad, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 488 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1551
20. 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>
21. D. Hassan and A. Hashim, *J. of Bionanoscience*, **12**, Iss. 3: 346 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1537
22. D. Hassan and A. Hashim, *J. of Bionanoscience*, **12**, Iss. 3: 341 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1533
23. A. Hashim and Z. S. Hamad, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 488 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1561

PACS numbers: 47.61.Ne, 78.20.Ci, 78.67.Sc, 81.05.Zx, 81.30.Fb, 82.35.Np

## Novel (Organic Phase-Change Materials–Ceramics) Nanocomposites for Solar Energy Storage and Release

Ahmed Hashim and Zinah Sattar Hamad

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

In this paper, preparation of novel organic phase-change materials–ceramics nanofluids with high efficiency for thermal-energy storage and release is carried out, namely, the (PVA–PAA–NbC–H<sub>2</sub>O) nanofluids' and (PVA–PAA–NbC) nanocomposites' films are fabricated. The structural and dielectric properties of (PVA–PAA–NbC) nanocomposites are studied. The results show that the dielectric constant and dielectric loss of nanocomposites decrease with increase in frequency, while the electrical conductivity increases with increase in frequency. The dielectric constant, dielectric loss and electrical conductivity of (PVA–PAA) blend increase with increase in NbC nanoparticles' concentration. The results of thermal-energy storage and release for (PVA–PAA–NbC–H<sub>2</sub>O) nanofluids show that the melting and solidification times decrease with increase in NbC nanoparticles' concentration.

У даній роботі здійснюється підготовка нових органічних фазово-змінних матеріалів — нанофлюїдів кераміки з високою ефективністю для зберігання та вивільнення теплової енергії, а саме, виготовлено плівки нанокомпозитів ПВА–ПАА–NbC–H<sub>2</sub>O та ПВА–ПАА–NbC. Вивчаються структурні та діелектричні властивості нанокомпозитів ПВА–ПАА–NbC. Результати показують, що діелектрична проникність і діелектричні втрати нанокомпозитів зменшуються зі збільшенням частоти, хоча електропровідність збільшується зі збільшенням частоти. Діелектрична проникність, діелектричні втрати й електропровідність суміші ПВА–ПАА збільшуються з підвищенням концентрації наночастинок NbC. Результати зберігання та вивільнення теплової енергії для нанофлюїдів ПВА–ПАА–NbC–H<sub>2</sub>O показують, що часи топлення і тверднення скорочуються з підвищенням концентрації наночастинок NbC.

**Key words:** nanofluids, phase changes, ceramics, nanocomposites, conductivity.

**Ключові слова:** нанофлюїди, фазові зміни, кераміка, нанокompозити, електропровідність.

*(Received 20 November, 2020)*

## 1. INTRODUCTION

Several studies are carried out on phase change materials over the last three decades. Phase-change materials (PCM) are very interesting due to their absorbing of large amount of energy as latent heat at a constant phase-transition temperature. These materials can be used for passive heat storage. Major disadvantage of the PCM is related to their low thermal conductivity, which impedes high rate of charge and discharge of heat flux. These types of materials have many useful properties including heat source at constant temperature, heat recovery with small temperature drop, high storage density, melting point that matches the applications, low vapour pressure at the operational temperature, and chemical stability and non-corrosiveness. These properties allow the PCM to be used in many industrial applications such as thermal storage of solar energy, thermal management of electronic devices, thermal storage in buildings, cooling of engines, *etc.* An ever-increasing world population combined with a strong rise in energy demand has led to a significant environmental crisis that already shows its clear beginning. Energy demands in the commercial, industrial and utility sectors vary on daily, weekly and seasonal bases, *e.g.*, solar heating, waste heat recovery, building space heating and cooling, thermal comfort, electronic cooling, and reducing the HVAC equipment size by leveling or shifting the peak load demand. These demands can be satisfied by smoothing the temporal variations with the help of thermal-energy storage (TES) systems. Energy storage is an effective approach to increase energy efficiency and energy savings, since many energy sources are intermittent in nature. It is the most appropriate way and method to correct the gap between the demand and supply of energy. Energy storage is not only plays an important role in conservation of the energy but also improves the performance and reliability of wide range of energy systems, and become more important where the energy source is intermittent such as solar. The TES is recognized as one of the key technologies for energy storage in the future. Three major methods are currently considered for thermal storage: sensible heat, latent heat, and thermochemical heat. To store/release passively thermal energy, builders have used sensible heat storage for centuries, but a much larger volume of material is required to store the same amount of energy in comparison to latent heat storage. Latent heat energy storage, using the

PCM, is the most effective technique because of its advantages of high energy-storage density and isothermal characteristics [1].

With the rapid development of construction industry, more and more lightweight building materials are applied in high-rise buildings. Because of the low thermal capacity of lightweight materials, indoor temperature tends to fluctuate under climate change. PCMs with their high heat storage capacity have been considered as potential latent storage materials widely studied in building thermal storage. PCMs absorb redundant heat in daytime, the stored thermal energy release into indoors at night. Through this thermal energy circulation, the indoor temperature maintains in a relative comfortable temperature range. The traditional PCMs are mainly divided into organic materials and inorganic materials. Several reviews have concluded a large category of candidate materials for latent heat storage. Organic materials such as fatty acids and their eutectic mixtures have superior properties over inorganic materials like litter super cooling, high latent heat, less volume change, good thermal, and chemical stability after repeated cycles [2].

Abundance of renewable energies available in nature should be harnessed and utilized to meet the growing power demand for sustained future. Renewable energy systems play a vital role in energy savings and reduction of global gas emission to have a pollution free environment for future generations. Solar energy claims to be the primary source among various renewable energy sources, which is intermittent and uncertain by its nature. Henceforth a need arises to develop thermal storage systems to store the available excess energy for later use. Thermal energy storage system should possess good storage capacity, high efficiency, quick charging/discharging, cost effective, and hazard free. The PCM with their heat storage and releasing behaviour have found suitable for latent heat storage systems that can be operated at wide range of temperatures. High-energy process of PCMs (latent heat of vaporization) is not preferred due to their large density changes, which need additional support equipment. Hence, latent heat of fusion of PCMs is utilized for thermal applications. Incorporation of nanomaterials could possibly increase the thermal conductivity of the PCMs with their high surface area-to-volume ratio. Aluminium oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), copper (Cu), copper oxide (CuO), gold (Au), silver (Ag), silicon carbide (SiC), titanium carbide (TiC), titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ), and carbon nanotubes were some of the nanoparticles used for thermal applications [3].

The low heat flux achieved due to the low thermal conductivity of most PCMs, which drastically affects the melting and solidification performance of the system, and widespread use of latent heat stores have not yet been realised. A larger heat flux can be achieved by enhancing the effective thermal conductivity. Different ap-

proaches have been proposed to overcome this problem: use of metal thin strips, porous metals, porous graphite, metal foam matrix and carbon fibres are among the common techniques used to enhance the effective thermal conductivity of PCMs. The presence of the nanoparticles in the PCMs increases significantly the effective thermal conductivity of the fluid and consequently enhances the heat transfer characteristics [4].

## 2. MATERIALS AND METHODS

The (PVA–PAA–NbC) nanocomposites are prepared by dissolving 1 gm of polyvinyl alcohol (PVA) and polyacrylic acid (PAA) in 30 ml of distilled water with concentrations of 0.85 wt.% PVA, 0.15 wt.% PAA by using magnetic stirrer to mix the polymers for 1 hour to obtain solution that is more homogeneous. Niobium carbide nanoparticles (NbC NPs) were added to polymer blend with different concentrations of 1.5, 3, 4.5 and 6 wt.%. The thermal energy storage and release include analysing the melting and solidification characteristics of nanofluids during heating and cooling processes. The water and nanofluids were used as the heat-transfer fluid, whose temperature can be varied from 20°C to 90°C with stirrer and measuring the temperature of nanofluids during the heating and cooling processes by digital device. The casting method is used to prepare the films of nanocomposite samples in the template (Petri dish has diameter of 10 cm). The dielectric properties of samples were examined with frequency range from 100 Hz to  $5 \cdot 10^6$  Hz by using LCR meter type (HIOKI 3532-50 LCR HI TESTER).

The dielectric constant ( $\epsilon'$ ) of (PVA–PAA–NbC) nanocomposites is determined by the following equation [5]:

$$\epsilon' = C_p / C_o, \quad (1)$$

where  $C_p$  is parallel capacitance and  $C_o$  is vacuum capacitor.

The dielectric loss ( $\epsilon''$ ) of nanocomposites is given by the following equation [6]:

$$\epsilon'' = \epsilon' D, \quad (2)$$

where  $D$  is dispersion factor of (PVA–PAA–NbC) nanocomposites.

The A.C. electrical conductivity is calculated by the following equation [6]:

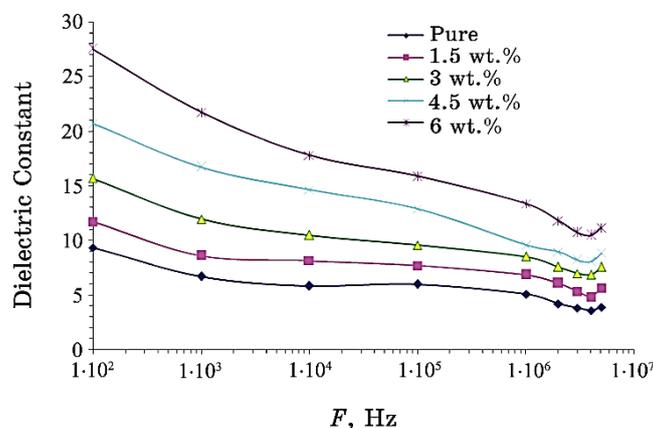
$$\sigma_{A.C.} = w \epsilon'' \epsilon_o, \quad (3)$$

where  $w$  is the angular frequency.

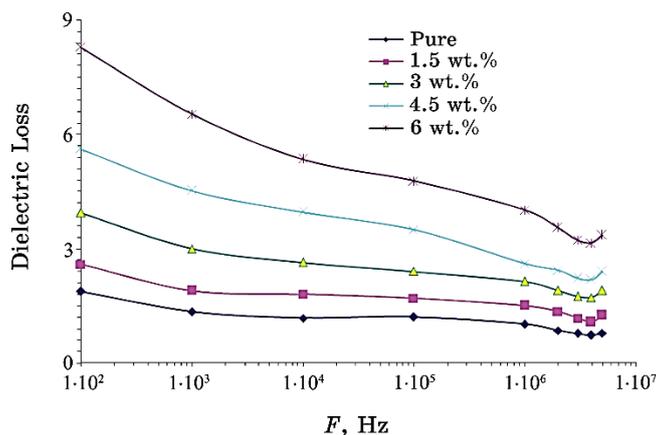
### 3. RESULTS AND DISCUSSION

The dielectric measurements have been carried out by a capacitive arrangement technique using LCR meter in the frequency range from 100 Hz to 5 MHz at room temperature. The polarized molecules or atoms in dielectric medium can align in accordance with the applied electric field, which implies electromagnetic energy to be transferred into materials. Figure 1 shows the behaviour of frequency-dependent dielectric constant of PVA–PAA and NbC/PVA–PAA at room temperature. At lower frequencies, high values are noticed, which indicate that the four polarizations are active, whereas at higher frequencies, due to the high periodic field, reversal resulting in an inertia of the dipolar moments causes the reduction in the values. An independent frequency trace is noticed beyond 1 kHz but a substantial modification is achieved by the incorporation of NbC nanoparticles in the matrix. A giant polarizability is noticed because the particles are relatively free to move in extended trajectories between the electrodes. The NbC exhibits a strong ionic polarization and has a high value of static permittivity, so, the increment in the values of relative permittivity for the nanocomposites due to these mobile charge carriers is expected.

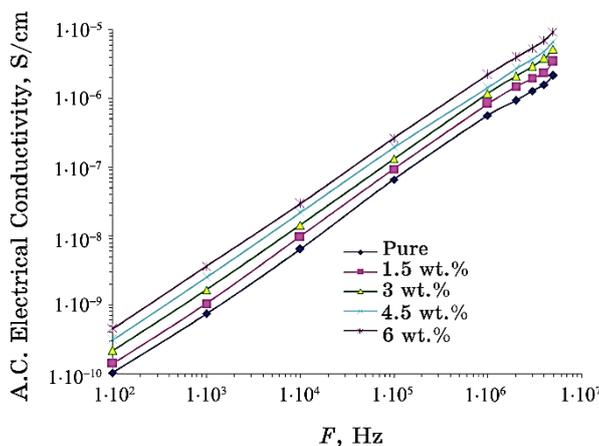
Figure 2 illustrates the frequency-dependent dielectric loss of PVA–PAA and NbC/PVA–PAA at room temperature. This curve possessed a similar trace as the plot of dielectric constant, and the changes in steepness are observed at the same frequency region. The phenomenon can be identified as interfacial polarization (IP) where the high values are presented at the low frequency region. At higher frequencies, the dipoles cause an inertia results from the electri-



**Fig. 1.** Behaviour of frequency-dependent dielectric constant of PVA–PAA and NbC/PVA–PAA at room temperature.



**Fig. 2.** Frequency-dependent dielectric loss of PVA-PAA and NbC/PVA-PAA at room temperature.



**Fig. 3.** Variation of the A.C. electrical conductivity of the (PVA-PAA-NbC) nanocomposites with frequency at room temperature.

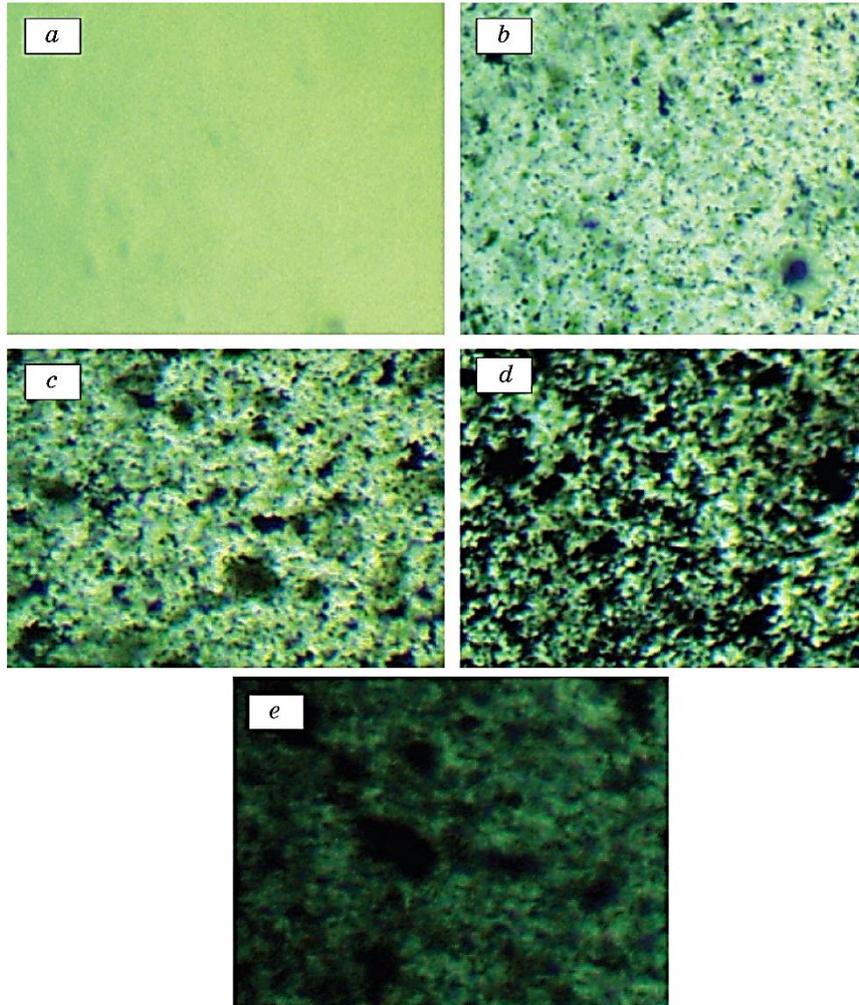
cal heterogeneity known as Maxwell-Wagner-Sillars effect [7–10].

Figure 3 shows the variation of the A.C. electrical conductivity of the (PVA-PAA-NbC) nanocomposites with frequency at room temperature.

As the frequency decreases, the more and more charge is accumulated at the electrode and electrode interface that leads to a decrease in the number of mobile ions and, eventually, to a drop in the conductivity at low frequencies. In the high frequency region, the conductivity increases with the frequency due to the mobility of charge carriers and the hopping of ions from the infinite cluster.

As a result, the ion exchange process occurs effectively in the high-frequency region.

From Figures 1–3, the dielectric constant, dielectric loss and electrical conductivity increase as niobium carbide nanoparticles' concentration increases. This result can be attributed to the increase in conductivity as a result of the increase charge-carrier density in polymer matrix. At low niobium carbide nanoparticles' concentration, the dielectric constant and dielectric loss values are low. The increase of niobium carbide nanoparticles' concentration caused



**Fig. 4.** Photomicrographs ( $\times 10$ ) for (PVA–PAA–NbC) nanocomposites: (a) for (PVA–PAA); (b) for 1.5 wt.% NbC; (c) for 3 wt.% NbC; (d) for 4.5 wt.% NbC; (e) for 6 wt.% NbC.

an increase in the average number of concentrations among the niobium carbide nanoparticles. At high concentrations of niobium carbide nanoparticles, the dielectric constant and dielectric loss are due to formation of a continuous network of nanoparticles through the nanocomposite [11–14], as shown in Fig. 4.

The thermal-energy storage and release were investigated during the melting and solidification processes, as shown in Figs. 5 and 6. From these figures, the melting and solidification times decrease with increase in NbC nanoparticles. We see that there is an apparent heat-transfer enhancement effect by introducing NbC nanoparticles into the (PVA–PAA) blend, because NbC nanoparticles im-

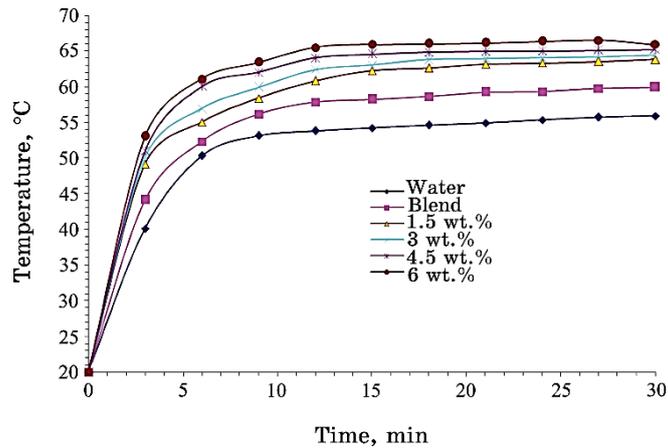


Fig. 5. Melting curves of (PVA–PAA–NbC–H<sub>2</sub>O) nanofluids.

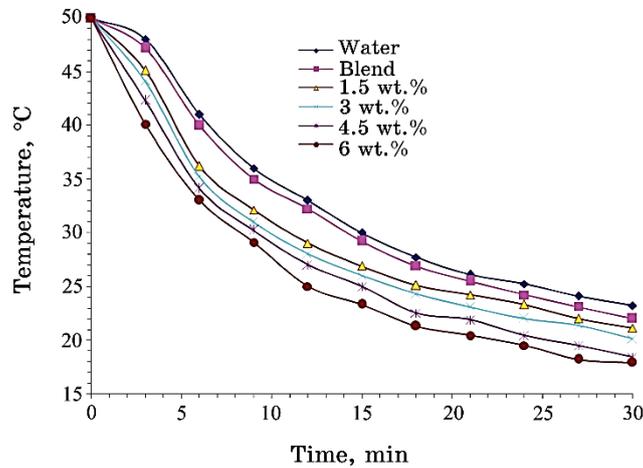


Fig. 6. Solidification curves of (PVA–PAA–NbC–H<sub>2</sub>O) nanofluids.

prove the thermal storage/release performance of the (PVA–PAA) blend. Based on the afore-mentioned results, (PVA–PAA–NbC–H<sub>2</sub>O) nanofluid can be considered as a potential building thermal-energy storage material to keep comfort indoor environment and save energy. This is a useful method to improve completely the thermal conductivity of organic materials. Furthermore, faster rates of melting and solidification of nanocomposites would be evident to the thermal conductivity enhancement of base material [15–22].

#### 4. CONCLUSIONS

1. The dielectric constant, dielectric loss and A.C. electrical conductivity of (PVA–PAA) blend increase with increase in niobium carbide nanoparticles' concentration.
2. The dielectric constant and dielectric loss of (PVA–PAA–NbC) nanocomposites decrease with increase in frequency, while the A.C. electrical conductivity increases with increase in frequency.
3. The (PVA–PAA–NbC–H<sub>2</sub>O) nanofluids have high efficiency for solar-energy storage and release with low cost. The melting and solidification times decrease with increase in NbC nanoparticles' concentration.

#### REFERENCES

1. G. D. Shinde and P. R. Suresh, *International Journal of Thermal Technologies*, **4**, No. 3: 214 (2014).
2. J. Huang, S. Lu, X. Kong, S. Liu, and Y. Li, *Materials*, **6**: 4758 (2013).
3. C. Kaviarasu and D. Prakash, *Journal of Engineering Science and Technology Review*, **9**, No. 4: 26 (2016).
4. A. V. Arasu, A. P. Sasmito, and A. S. Mujumdar, *Frontiers in Heat and Mass Transfer (FHMT)*, **2**: 043005 (2011); DOI: [10.5098/hmt.v2.4.3005](https://doi.org/10.5098/hmt.v2.4.3005)
5. A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Hadi, Q. M. Jebur, and W. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 12: 998 (2017); doi:[10.1166/sl.2018.3935](https://doi.org/10.1166/sl.2018.3935)
6. A. Hadi, A. Hashim, and Y. Al-Khafaji, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **21**: 283 (2020); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00189-w>
7. J. J. Mathen, G. P. Joseph, and J. Madhavan, *International Journal of Engineering Development and Research*, **4**, Iss. 3: 1054 (2016).
8. D. Hassan and A. H. Ah-Yasari, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **8**, Iss. 1: 52 (2019); doi:[10.11591/eei.v8i1.1019](https://doi.org/10.11591/eei.v8i1.1019)
9. M. A. Habbeeb, A. Hashim, and Abdul-Raheem K. AbidAli, *European Journal of Scientific Research*, **61**, No. 3: 367 (2011).
10. D. Hassan and A. Hashim, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **7**, Iss. 4: 547 (2018); doi:[10.11591/eei.v7i4.969](https://doi.org/10.11591/eei.v7i4.969)
11. A. Hashim and A. Hadi, *Ukrainian Journal of Physics*, **62**, No. 12: 1050 (2017); <https://doi.org/10.15407/ujpe62.12.1050>

12. A. Hashim and Q. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 11: 951 (2017); <https://doi.org/10.1166/sl.2017.3892>
13. A. Hashim and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 12: 1019 (2017); [doi:10.1166/sl.2017.3910](https://doi.org/10.1166/sl.2017.3910)
14. H. Ahmed and A. Hashim, *Egypt. J. Chem.*, **63**, No. 3: 805 (2020); [doi:10.21608/EJCHEM.2019.11109.1712](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2019.11109.1712)
15. I. R. Agool, K. J. Kadhim, and A. Hashim, *International Journal of Plastics Technology*, **20**, No. 1: 121 (2016); <https://doi.org/10.1007/s12588-016-9144-5>
16. 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>
17. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**, Iss. 12: 10369 (2018).
18. N. H. Al-Garah, F. L. Rashid, A. Hadi, and A. Hashim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 336 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1538>
19. F. L. Rashid, S. M. Talib, A. Hadi, and A. 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)
20. 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)
21. A. S. Shareef, F. L. Rashid, A. Hadi, and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1041 (2019).
22. A. Hadi, A. Hashim, and D. Hassan, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **9**, No. 1: 83 (2020); [doi:10.11591/eei.v9i1.1323](https://doi.org/10.11591/eei.v9i1.1323)

PACS numbers: 68.37.-d, 78.20.Ci, 78.40.Me, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 81.40.Tv, 82.35.Np

## Improving the Structural and Optical Properties of PVP Doped with TiN Nanoparticles for Industrial and Bioenvironmental Applications

Ahmed Hashim<sup>1</sup>, Bahaa H. Rabee<sup>1</sup>, Aseel Hadi<sup>2</sup>,  
and Majeed Ali Habeeb<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*College of Education for Pure Sciences,  
Department of Physics,  
University of Babylon,  
Hillah, Iraq*

<sup>2</sup>*College of Materials Engineering,  
Department of Ceramic and Building Materials,  
University of Babylon,  
Hillah, Iraq*

Films of PVP doped with TiN nanoparticles are fabricated. The structure and optical characteristics are studied to apply the nanocomposites for industrial and bioenvironmental applications like humidity sensors, diodes, antibacterial coating, biosensors and UV-shielding. The results show that the optical characteristics are enhancing with the rising in TiN nanoparticles' ratio. The results indicate that the PVP/TiN nanocomposites may be used in various biomedical and bioenvironmental fields.

Виготовляються плівки полівінілпіролідону (ПВП), леговані наночастинками TiN. Структура й оптичні характеристики вивчаються для використання нанокompозитів у промислових і біосередовищних застосуваннях, таких як датчики вологості, діоди, антибактеріальне покриття, біосенсори й УФ-екранування. Результати показують, що оптичні характеристики посилюються зі зростанням співвідношення наночастинок TiN. Результати вказують на те, що нанокompозити ПВП/TiN можуть використовуватися в різних біомедичних і біосередовищних полях.

**Key words:** nanocomposite, biopolymer, TiN, biomedical field, optical properties.

**Ключові слова:** нанокompозит, біополімер, TiN, біомедичне поле, оптичні властивості.

(Received 21 August, 2021; in revised form, 26 August, 2021)

## 1. INTRODUCTION

Bionanocomposites are well known as a new type of advanced materials. In these materials, the matrix of polymer, which contains polymers (synthetic or natural ones) or biomolecules, is believed the biological origin, while nanosize materials are considered as materials of value added. Novel nanocomposites characteristics may be get by successfully connected parent constituents' characteristics in an individual matter. These matters are various as mutually materials similar to pure natural polymers and inorganic nanoparticles (NPs) with several electronic, optical, and optoelectronic characteristics and widely used in optical fields like light-emitting diodes' lenses, optical switches, optical waveguides, and nonlinear optical devices. The nanocomposites include drawn much consideration related to their attractive optical characteristics, which are distinctive from the single polymers. The joint of inorganic NPs and organic polymer mutually display unexpected characteristics and improves the optical characteristics for nanocomposites, which very much vary from that of conventional matters [1].

Titanium nitride is a ceramic material with large hardness (of 2000 kg/mm<sup>2</sup>), elevated temperature of decomposition (of 2949°C), defect structure (deviation from stoichiometry); it has superconductivity, and at room temperature, chemical stability. TiN is mostly employed as a coating to improve other materials [2].

Polyvinylpyrrolidone (PVP) is soluble in water and additional polar solvents. PVP is a hygroscopic powder; it easily obtains wet related to moisture absorbance in the atmosphere, during winter and rain seasons. The pyrrolidone group chooses to complex with several inorganic salts resulting in surface passivation and fine dispersion for the composites [3]. PVP has particular attention among the polymers related to its excellent stability with respect to environmental influence, appropriate electrical conductivity, and easy processability. The reactive pyrrolidone group (PVP) easily forms complexes with many inorganic salts, synthetic or natural functional polymers, biomolecules and biomacromolecules [4]. This work aims to prepare PVP/TiN nanocomposites to use them in biomedical and bioenvironmental fields.

## 2. MATERIALS AND METHODS

PVP-TiN nanocomposites were prepared by casting technique on glass slides. The solution of biopolymer was prepared by dissolving of 0.5 gm of PVP in distilled water (15 ml). Then, the TiN NPs were added to biopolymer solution with ratios of 1%, 2%, 3%. The

optical characteristics were tested in wavelength range from 300 nm to 900 nm, using spectrophotometer (UV/1800/Shimadzu). Absorption coefficient is given [5] as follows:

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

where  $A$ —absorbance,  $t$ —sample thickness. The energy gap is determined [6] as follows:

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

where  $B$ —constant;  $h\nu$ —photon energy;  $E_g$ —energy gap;  $r = 3$  for forbidden indirect transition, and  $r = 2$  for allowed indirect transition. The optical conductivity/ $\sigma_{op}$  could be calculated as follows [7]:

$$\sigma_{op} = \frac{\alpha n c}{4\pi}. \quad (3)$$

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1 and 2 represent the absorbance and transmittance spectrums' variations for the PVP/TiN nanocomposites with wavelength. The absorbance of biopolymer rises with the rise in TiN NPs' content that is due to the rise in a number of charge carriers (as shown in Fig. 3) in PVP matrix; hence, the transmission will be decrease as exposed in Fig. 2.

The increase of absorbance in UV spectra and improving the absorption with the rise in TiN NPs make it be used in various fields like photovoltaic cell, transistors, solar cell, antibacterial coating

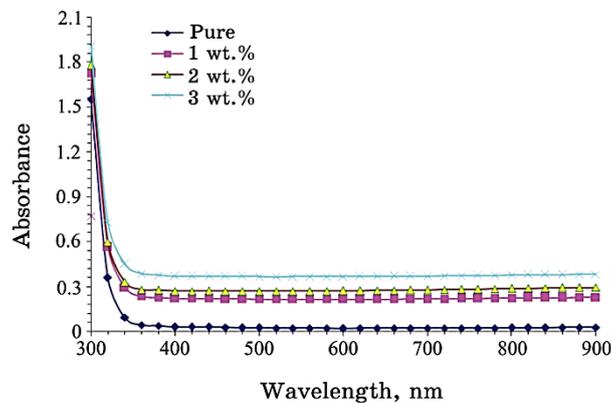
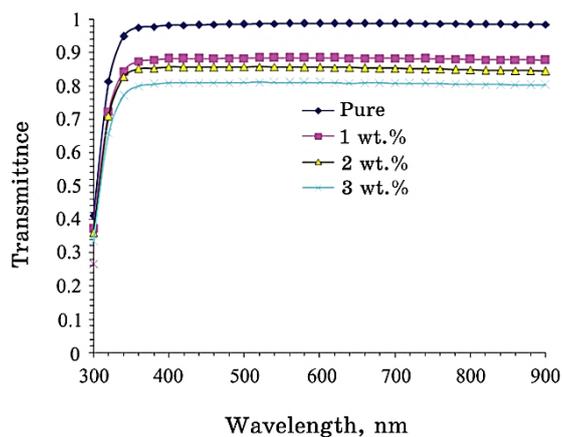
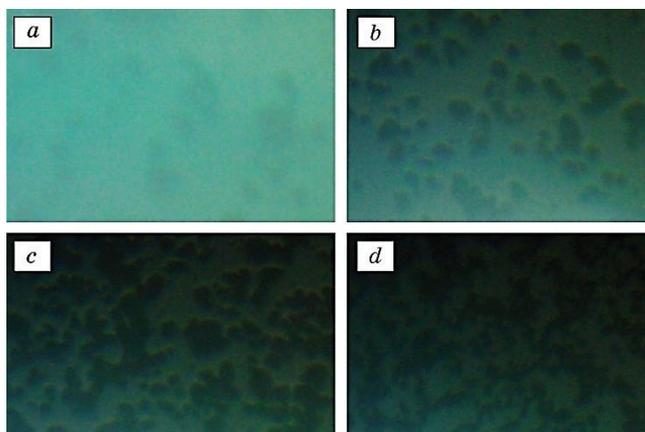


Fig. 1. Absorbance-spectrum variation for the PVP/TiN nanocomposites with wavelength.



**Fig. 2.** Transmittance-spectrum variation for the PVP/TiN nanocomposites with wavelength.



**Fig. 3.** Microscope images ( $\times 10$ ): (a) PVP; (b) with 1 wt.% TiN; (c) with 2 wt.% TiN; (d) with 3 wt.% TiN.

and other modern applications. The behaviour of PVP/TiN nanocomposites with wavelength is consistent with Refs. [8–11].

The absorption-coefficient variation for the PVP/TiN nanocomposites with energy of photon is shown in Fig. 4. Absorption coefficient of biopolymer rises with rising of the TiN NPs' ratio that is related to the increase of the number of charge carriers [12] and manifests the energy-gap nature.

From the  $\alpha$  values, the energy gap corresponds indirectly to allowed and forbidden transitions, as shown in Figs. 5 and 6, respectively.

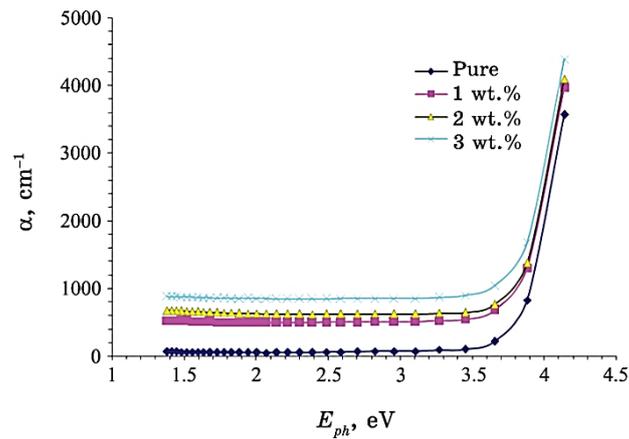


Fig. 4. Absorption-coefficient variation for the PVP/TiN nanocomposites with energy of photon.

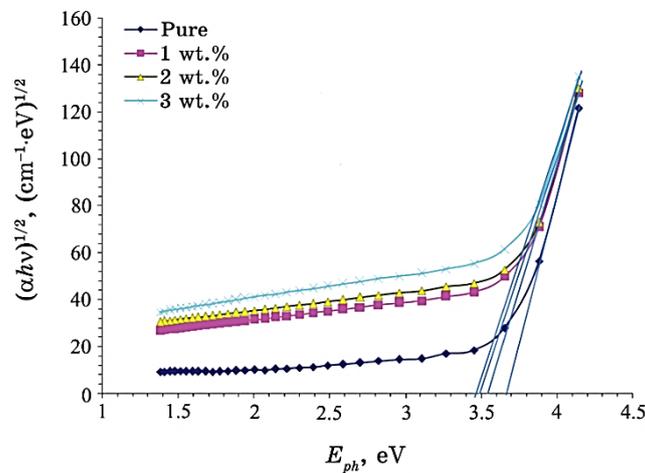


Fig. 5. Energy gap for the PVP/TiN nanocomposites (allowed transition).

The energy gap for both transitions (allowed and forbidden ones) is reduced with the rise in TiN NPs' content that is related to the creation of localized levels in the optical band gap [13, 14].

The optical-conductivity variation for the PVP biopolymer and TiN NPs-doped PVP with wavelength is shown in Fig. 7. The optical conductivity rises with raising the doping ratio and photon energy.

This behaviour due to the rise in TiN NPs increases the contribution of electron transitions between the conduction and valence bands as a result of rising localized-levels' density in the energy

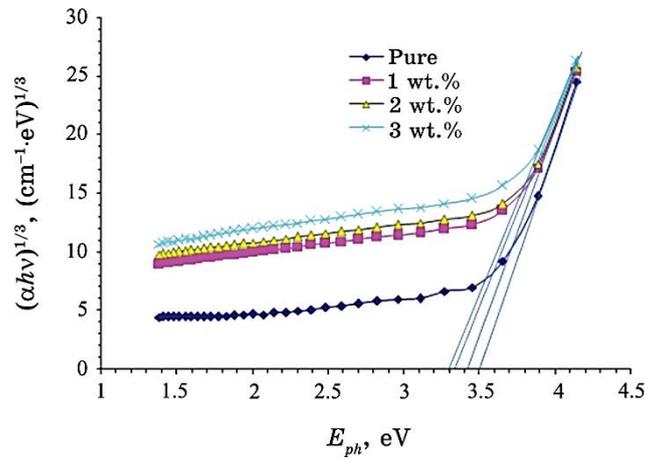


Fig. 6. Energy gap for the PVP/TiN nanocomposites (forbidden transition).

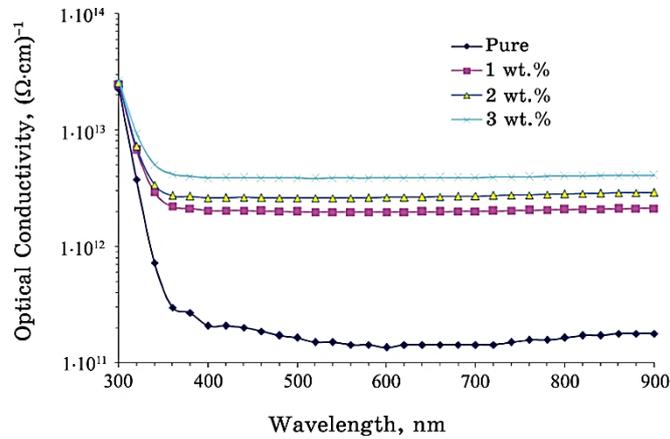


Fig. 7. Optical-conductivity variation for the PVP/TiN nanocomposites with wavelength.

gap that leads to both the energy-gap reduction and the rise of the absorption [15–18].

#### 4. CONCLUSIONS

The present work includes synthesis of PVP/TiN nanocomposites and testing their structure and optical characteristics to be used in biomedical and bioenvironmental fields.

The results show the improving the structure and optical characteristics of biopolymer with rise in TiN NPs' ratio.

## REFERENCES

1. A. Hashim and N. Hamid, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 6: 788 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1591](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1591)
2. K. Yamazaki, I. Mashima, F. Nakazawa, Y. Nakanishi, and M. Ochi, *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.*, **6**, No. 1: 130 (2017).
3. S. M. Ambalagi, S. Nagaraja, V. T. Manjula, S. Hogade, H. K. Inamdar, M. V. N. Ambikaprasad, and B. Sannakki, *Int. J. of Innovative Res. in Sci., Eng. and Techno.*, **5**, Iss. 2: 2033 (2016).
4. U. Bunyatova, Z. M. O. Rzayev, and M. Şimşek, *eXPRESS Polym. Lett.*, **10**, No. 7: 598 (2016).
5. A. Abou Elfadl, *Arab J. Nucl. Sci. Appl.*, **52**, No. 4: 145 (2019).
6. Z. M. Elimat, A. M. Zihlif, and M. Avella, *J. of Exper. Nanosci.*, **3**, No. 4: 259 (2008).
7. M. Banerjee, A. Jain, and G. S. Mukherjee, *Polym. Comp.*, **40**, s1: E765 (2019); [doi:10.1002/pc.25017](https://doi.org/10.1002/pc.25017)
8. A. Hashim and Z. S. Hamad, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 488 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1551](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1551)
9. D. Hassan and A. Hashim, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 346 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1537](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1537)
10. A. Hashim and Z. S. Hamad, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 504 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1561](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1561)
11. D. Hassan and A. Hashim, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 341 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1533](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1533)
12. A. Hashim and A. Jassim, *Sensor Letters*, **15**, No. 12: 1003 (2017); [doi:10.1166/sl.2018.3915](https://doi.org/10.1166/sl.2018.3915)
13. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, No. 4: 969 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969>
14. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, No. 4: 983 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.983>
15. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Egypt. J. Chem.*, **63**, No. 2: 461 (2020); [doi:10.21608/EJCHEM.2019.7264.1593](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2019.7264.1593)
16. H. Ahmed and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1014 (2019).
17. H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Ukr. J. Phys.*, **65**, No. 6: 533 (2020); <https://doi.org/10.15407/ujpe65.6.533>
18. A. Hashim, A. J. K. Algidsawi, H. Ahmed, A. Hadi, and M. A. Habeeb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 1: 91 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.091>



PACS numbers: 36.20.Fz, 68.37.Hk, 68.55.jm, 81.05.Rm, 81.16.Rf, 81.20.Ym, 83.85.Rx

## Модифікування керамічних мембран піровуглецем з полізоціанату та молока

В. В. Гончарук<sup>1</sup>, В. М. Огенко<sup>2</sup>, Л. В. Дубровіна<sup>1,2</sup>,  
О. А. Вишневський<sup>3</sup>, І. В. Дубровін<sup>4</sup>, І. М. Кручко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського  
НАН України,  
бульв. Академіка Вернадського, 42,  
03142 Київ, Україна

<sup>2</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського  
НАН України,  
просп. Академіка Палладіна, 32/34,  
03142 Київ Україна

<sup>3</sup>Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка  
НАН України,  
просп. Академіка Палладіна, 34,  
03142 Київ Україна

<sup>4</sup>Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 17,  
03164 Київ, Україна

Проведено модифікування трубчастих керамічних мембран з глинистих мінералів. Мембрани модифікували піровуглецем, який одержували карбонізацією органополімерних композитів. Прекурсор карбонізації синтезували з полізоціанату та водного розчину сухого молока, які вводили у мембрану просоченням. Вода реагує з NCO-групами полізоціанату з утворенням полісечовини. Молоко містить білки, жири та вуглеводи, функціональні групи яких реагували з NCO-групами полізоціанату. В результаті цих реакцій у порах немодифікованої мембрани утворився органополімерний композит. Крім того, для одержання металевого ніклю під час карбонізації використовували розчин хлориду Ніклю, яким також просочували вихідну мембрану. Карбонізацію проводили за 800°C в потоці аргону. Після модифікування відкрита пористість мембрани зменшилася з 29,9 до 27,0%, позірня густина зросла з 1,86 до 1,89 г/см<sup>3</sup>. Склад і структуру мембран вивчали за допомогою методів рентгенофазової аналізи та СЕМ. Показано, що модифікатором є піровуглець із включенням частинок металевого ніклю розміром від десятків до  $\cong$  300 нм. Піровуглець покриває поверхню пор суцільним шаром, а в їхньому об'ємі також утворюються частинки піровуглецю

різної форми та розміром від декількох нм до декількох мікронів. Тестування модифікованих мембран проводили за очищенням води від барвника прямого яскраво-червоного та  $\text{Ca}^{2+}$  з хлориду Кальцію за допомогою баромембранного методу за робочого тиску у 0,7 МПа. Немодифікована мембрана взагалі не затримує барвник прямий яскраво-червоний і  $\text{Ca}^{2+}$ . Випробування модифікованих мембран показали, що вони набувають ультрафільтраційних властивостей. Коефіцієнт утримання ( $R$ ) для барвника прямого яскраво-червоного становить 100% і для  $\text{Ca}^{2+}$  — 14,4%.

Modification of tubular ceramic membranes made of clay minerals is carried out. The membranes are modified with pyrocarbon, which is obtained by carbonization of organic-polymer precursor at 750°C in an argon flow. The carbonation precursor is synthesized from a polyisocyanate and aqueous solution of milk powder, which is introduced into the membrane by impregnation. Water reacts with the NCO-groups of the polyisocyanate to form polyurea. Milk contains proteins, fats, and carbohydrates, the functional groups of which are reacting with the NCO-groups of the polyisocyanate. As a result of these reactions, an organic-polymer composite is formed within the pores of the unmodified membrane. Additionally, a solution of nickel chloride is used to obtain the metallic nickel during carbonization, which is also impregnated into the original membrane. Carbonization is carried at 800°C in an argon flow. After modification, the open porosity of the membrane is decreased from 29.9 to 27.0%; the apparent density is increased from 1.86 to 1.89 g/cm<sup>3</sup>. The composition and structure of the membranes are studied by means of the x-ray diffraction analysis and SEM. As shown, the obtained modifier is pyrocarbon with the inclusion of metallic-nickel particles ranging in size from tens to  $\cong 300$  nm. Pyrocarbon covers the surface of the pores with a continuous layer, and pyrocarbon particles of various shapes and sizes from several nm to several microns are also formed within their volume. Testing of modified membranes is carried out on water purification of direct scarlet dye and  $\text{Ca}^{2+}$  from calcium chloride using the baromembrane method at a working pressure of 0.7 MPa. The unmodified membrane does not retain direct scarlet dye and  $\text{Ca}^{2+}$  at all. Tests of modified membranes show that the membranes acquire ultrafiltration properties. The retention factor ( $R$ ) for direct scarlet dye is of 100%, and for  $\text{Ca}^{2+}$ , it is of 14.4%.

**Ключові слова:** керамічні мембрани, модифікування, поліізоціанат, молоко, піровуглець, очищення води.

**Key words:** ceramic membranes, modification, polyisocyanate, milk, pyrocarbon, water purification.

*(Отримано 10 червня 2021 р.)*

## 1. ВСТУП

Баромембранні методи розділення компонентів і забруднюваль-

них речовин у воді та стічних водах (мікро-, ультра-, нанофільтрація та зворотній осмос) з успіхом замінюють звичайні процеси для розподілу речовин внаслідок простоти та дешевизни процесу (низьке енергоспоживання, зменшення методів контролю, менша залежність від природи хемічних речовин, м'яка робоча температура). Для таких галузей промисловости як хемічна, нафтохемічна та багатьох інших розширення області застосування баромембранного процесу на неводні середовища істотно здешевлює виробництво продукції [1–3].

Дослідження в області виготовлення та модифікування мембран спрямовано на підвищення їхньої продуктивности, селективности, стійкості до забруднення та здешевлення. Високу хемічну та термічну стабільність, а також механічну міцність у порівнянні з іншими типами мембранних матеріалів (наприклад, полімерних) мають керамічні мембрани. У останніх 10–15 років спостерігається швидке зростання числа публікацій, пов'язаних із синтезом неорганічних мембран і вивченням їхніх експлуатаційних характеристик. Чудовим заповнювачем пор мембран є вуглець, який має й високу хемічну та термічну стійкості [4, 5].

Інформація про пористу структуру мембран уможливорює визначити взаємозв'язок між процесом синтезу чи то модифікування мембран та їхніми морфологічними і функціональними властивостями, що може бути використано для вдосконалення методів спрямованої синтезу та модифікування мембран. Раніше ми вже модифікували керамічні мембрани піровуглецем з карбонізованих полімерів на основі поліізоціанату й інших сполук і одержали ультрафільтраційні мембрани [6, 7].

Метою даної роботи було модифікування мікрофільтраційних керамічних мембран піровуглецем, який було одержано через карбонізацію полімерів, що утворилися за взаємочину поліізоціанату з водним розчином сухого молока, та тестування їх на ультрафільтраційні властивості щодо очищення води від барвника прямого яскраво-червоного та катіонів Кальцію.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

**Матеріали.** Для модифікування використовували керамічні мембрани на основі глинистих матеріалів з додаванням шамоту, яких було одержано методом шлікерного лиття (Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України). Мембрани є трубками жовтуватого кольору з зовнішнім і внутрішнім діаметрами у 12 і 5 мм відповідно.

Як реагенти для полімерних прекурсорів піровуглецю використовували поліізоціанат (ПІЦ) марки IsoPMDI92140 ('Elastogran', ФРН), який є продуктом на основі 4,4'-діфенілметандіізоціанату

(концентрація NCO-груп — 31%, середня функціональність — 2,7), і молоко. Молоко одержували розчиненням у дистильованій воді сухого знежиреного молока, що містить 32% білків, 1,5% жирів і 55% вуглеводів; решта — мінеральні речовини (ДСТУ 4273:2003, Україна). Для одержання за карбонізації каталізатора синтези наноструктур піровуглецю використовували  $\text{NiCl}_2$  [8].

**Методика модифікування мембран.** Для одержання модифікованих мембран вихідну мембрану (мембрана I) послідовно просочували 10%-водним розчином  $\text{NiCl}_2$ , 14%-водним розчином молока та 25%-розчином ПЦ в етилацетаті. Після оброблення реактивами для одержання прекурсорів піровуглецю мембрани витримували за кімнатної температури на повітрі 3 доби, потім проводили карбонізацію в потоці аргону за  $800^\circ\text{C}$  і одержували модифіковані мембрани (мембрана II).

**Методи дослідження складу, структури та властивостей мембран.** Склад вихідних і модифікованих мембран вивчали методом рентгенофазової аналізи (РФА) на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М із джерелом випромінення  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) в діапазоні кутів  $2\Theta$  від  $5$  до  $70^\circ$ . Віднесення рефлексів на дифрактограмах було зроблено на підставі бази даних програмного забезпечення Match!, що відноситься до ідентифікації фаз порошкових дифрактограм.

Морфологію поверхні поперечних відколів зразків досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопу JSM-6700F (JEOL, Японія). Попередньо на поверхню зразків напорошували платинову плівку завтовшки у  $30 \text{ \AA}$ . Зйомка виконувалася в режимах SEI та COMPO за пришвидшувальної напруги у  $10 \text{ кВ}$  і струму зонда у  $0,65 \text{ нА}$ .

Позірну густину та відкриту пористість мембран за поглинанням  $\text{CCl}_4$  визначали за методиками, наведеними в [9].

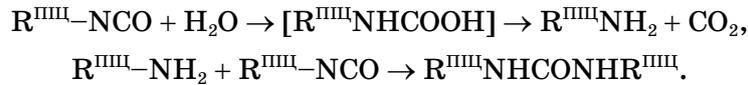
Тестування модифікованих мембран проводили за ступенем очищення модельних розчинів у дистильованій воді від аніону барвника прямого яскраво-червоного (концентрація  $C = 300 \text{ мг/дм}^3$ ) і від  $\text{Ca}^{2+}$  із розчину  $\text{CaCl}_2$  (концентрація  $C = 100 \text{ мг/дм}^3$ ). Концентрацію  $\text{Ca}^{2+}$  визначали трилонометрично, а концентрацію барвника — за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2МП. Експлуатаційні властивості мембран вивчали на баромембранній установці, яка працює в проточно-рециркуляційному режимі за робочого тиску у  $0,7 \text{ МПа}$ . За результатами випробувань мембран визначали коефіцієнт утримання ( $R, \%$ ) і питому продуктивність ( $J_v, \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ ) [1].

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

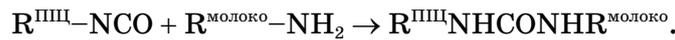
Молоко — безпечне та доступне, відноситься до поновлюваної

сировини; тому представляє інтерес використовувати його як реалізацію концепції сталого розвитку (sustainable development) для одержання піровуглецю задля модифікування мембран. Але воно відноситься до речовин, які не карбонізуються; тому необхідно було використати його для синтезу тривимірного сополімеру. Вибір ПІЦ був зумовлений тим, що NCO-групи легко вступають у реакцію з молекулами води, гідроксильними, карбоксильними та ін. групами, а позаяк його функціональність > 2 утворюється полімерна сітка [10, 11]. У порах мембрани відбувається цілий ряд реакцій між NCO-групами ПІЦ і компонентами молока та водою [11, 12].

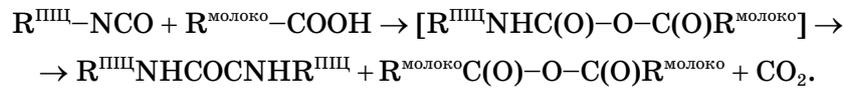
Під час реакції NCO-груп ПІЦ з водою утворюється сечовина та вуглекислий газ:



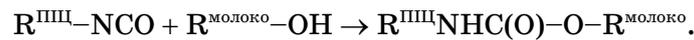
Білки молока складаються з амінокислотних залишків; тому у них присутні COOH- і NH<sub>2</sub>-групи. NH<sub>2</sub>-групи реагують з NCO-групами ПІЦ з утворенням полісечовин:



Під час реакції з карбоксильними групами як білків, так і кислот, що входять до складу молочних жирів, утворюються амідні ангідриди відповідних кислот. Під час цих реакцій також виділяється вуглекислий газ:



Вуглеводи, що складаються в основному з лактози, містять OH-групи, які реагують з NCO-групами ПІЦ з утворенням уретанових угруповань:



Реакції NCO-груп ПІЦ з уретанами, амідами, сечовиною й іншими сполуками з активним Гідрогеном можуть привести до утворення додаткових алофанатих і біуретових розгалужень у полімерних ланцюгах. Під час взаємодії NCO-груп ПІЦ з гідроксильними групами, що входять до складу матеріалу стінок пор мембрани, утворюється зв'язок між заповнювачем пор мембран та її стінками.

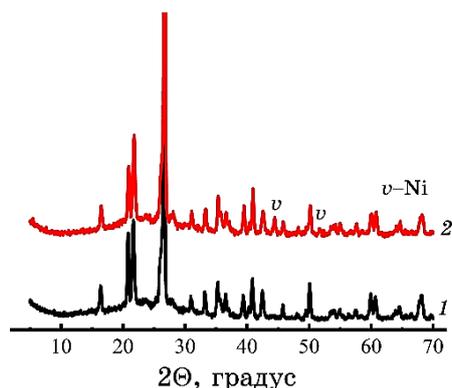


Рис. 1. Дифрактограми вихідної мембрани I (1) і модифікованої мембрани II (2).<sup>1</sup>

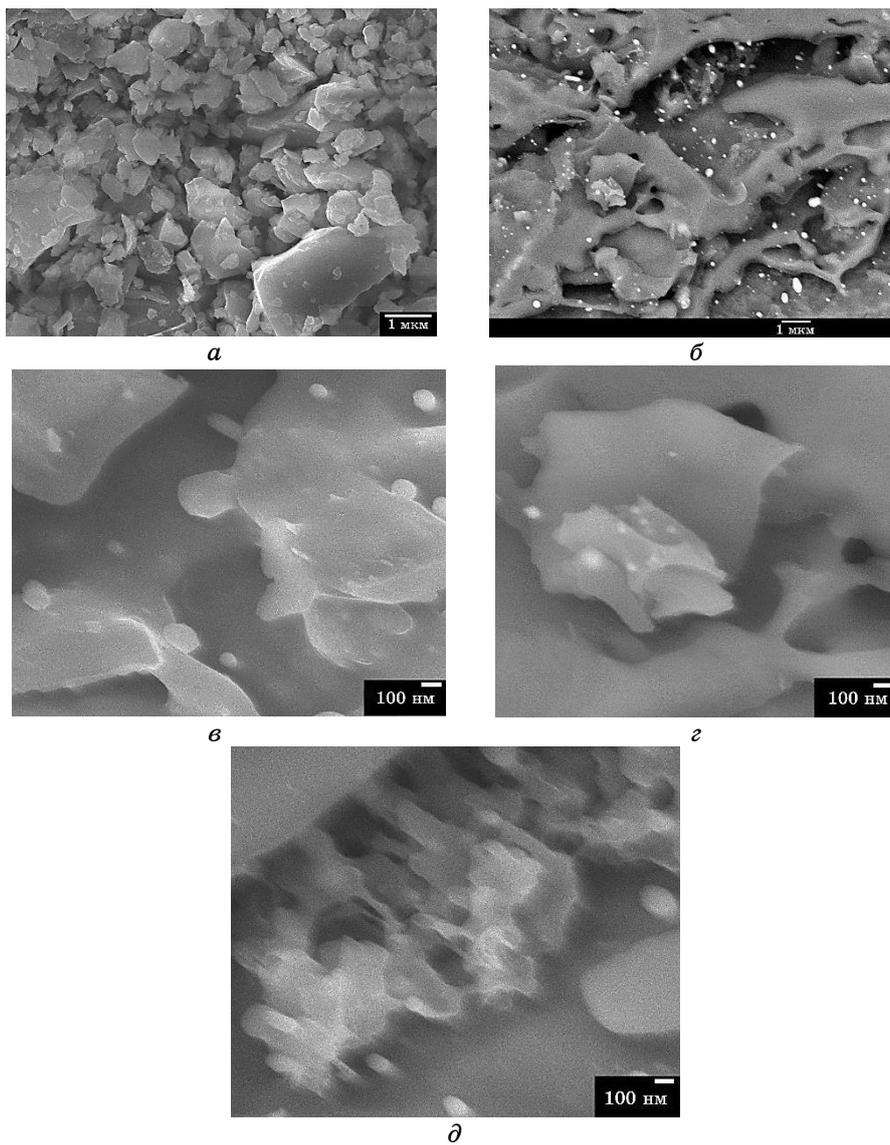
Таким чином, під час модифікування мембран з ППЦ і компонентів молока утворюється цілий набір різноманітних сполук, включаючи олігомерні та полімерні, які можна розглядати як органополімерний композит і який є псевдовзаємопроникною сіткою (псевдо-ВПС) з наповнювачем. Під час карбонізації цього композиту утворюється модифікатор мембрани — піровуглець, а Кальцій і Магній, що входять до складу молока, переходять у нерозчинні карбонати.

Після карбонізації колір мембран змінився від жовтуватого до чорного з металевим блиском на поверхні та до сірого в об'ємі, що свідчить про утворення піровуглецю на поверхні й у порах мембрани.

З наведених на рис. 1 дифрактограм видно, що рефлекси вуглецю на дифрактограмах виділити неможливо, через те що вони дуже слабкі в порівнянні з рефлексами матеріалу мембрани (концентрація піровуглецю — занадто низька). На наявність вуглецю в модифікованих мембранах у порівнянні з вихідною опосередковано показує збільшення відносної інтенсивності рефлексів  $2\theta$  у  $26,0$ – $26,6$  і  $41,3^\circ$ , які перекриваються рефлексами від матеріалу вихідної мембрани. У модифікованої мембрани присутні також рефлекси металевого нікелю при  $2\theta$  у  $43,5$  і  $51,7^\circ$ , який відновився з  $\text{NiCl}_2$  продуктами піролізу полімерної складової модифікатора мембрани і є каталізатором одержання наноструктур вуглецю [9].

Після модифікування у мембран зменшилася відкрита пористість від  $29,9$  до  $27,0\%$  і збільшилася позірна густина від  $1,86$  до  $1,89 \text{ г/см}^3$ , що вказує на розміщення модифікатора у порах мембрани.

На рисунку 2 представлено мікрофотографії поперечних відко-



**Рис. 2.** СЕМ-знімки поперечних відколів вихідної (а) та модифікованої мембран (б, в, г, д) у режимах SEI (а, в, г, д) та COMPO (б).<sup>2</sup>

лів вихідної та модифікованої мембран.

У вихідної мембрани чітко видно структурні елементи кераміки (рис. 2, а). У мембрани II (рис. 2, б) вся поверхня структурних елементів вихідної мембрани покрита шаром заповнювача з включеннями об'ємних утворень різної форми та розміру від де-

кількох нм до декількох мкм. Крім того, присутні частинки металевого ніклю розміром від десятків до  $\approx 300$  нм (рис. 2, *в, з*).

На рисунку 3 наведено структурну формулу барвника прямого яскраво-червоного. Йонний радіус  $\text{Ca}^{2+}$  складає 0,104 нм.

Вихідна немодифікована мембрана I є мікрофільтраційною; в неї розмір пор знаходиться в межах від 0,1 до 10 мкм, що уможлиблює затримувати частинки забруднювачів відповідного розміру. Питома продуктивність вихідної мембрани за робочого тиску у 0,7 МПа за 2 години випробувань на дистильованій воді сягає  $350 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ . Катіони  $\text{Ca}^{2+}$  та аніони барвника прямого яскраво-червоного з їхніх розчинів легко проходять через мембрану та зовсім не затримуються. Ультрафільтраційні мембрани мають розмір пор від 2 нм до 0,1 мкм; тому вони можуть затримувати органічні сполуки з молекулярною масою більше 300 (рис. 3).

На рисунку 4 представлено результати тестування модифікованої мембрани на відповідність її ультрафільтраційним властивостям [1].

Як видно з рис. 4, коефіцієнт утримання  $R$  катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  модифікованою мембраною II зменшується з часом від 15,2 до 14,4%.

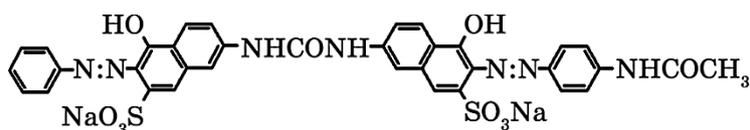


Рис. 3. Структурна формула барвника прямого яскраво-червоного.<sup>3</sup>

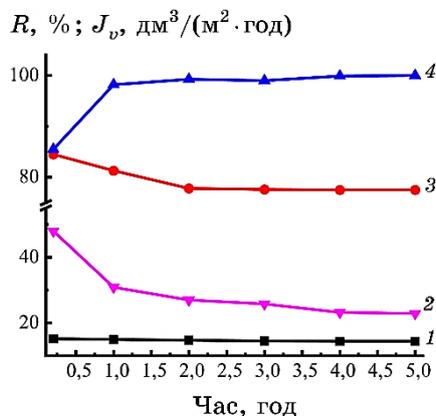


Рис. 4. Залежність коефіцієнта утримання (1, 4) та питомої продуктивності (2, 3) модифікованої мембрани для катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  (1, 3) й аніонів барвника прямого яскраво-червоного (2, 4) від часу фільтрування розчинів за тиску у 0,7 МПа.<sup>4</sup>

Піровуглецевий модифікатор пор має в своєму складі групи C=C, C-C, C-NH<sub>x</sub>, COO, які утворилися за карбонізації органополімерного композиту на основі ПЦ [13]. Внаслідок наявності цих груп на поверхні модифікатора відбувається адсорбція Ca<sup>2+</sup>, що приводить до їх затримки. Питома продуктивність мембрани зменшується від 85 до 78 дм<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·год) після досягнення рівноваги (рис. 4, криві 1, 3). Зміну питомої продуктивності мембрани зумовлено сукупністю вимивання під тиском досліджуваного розчину водорозчинних складових модифікатора мембрани та закупорюванням і зменшенням розміру пор внаслідок наявності окремих частинок модифікатора, які під час роботи мембрани по новому розташовуються у порах.

Під час очищення води від барвника через 2 години у системі практично настає динамічна рівновага (рис. 4, криві 2, 4). Встановлення динамічної рівноваги зумовлено тим, що у молекулі барвника присутня велика кількість функціональних груп (рис. 3), здатних утворювати адсорбційний шар як на поверхні піровуглецю (заповнювач пор мембрани), так і на поверхні матеріалу мембрани. Утворення не тільки адсорбційного, але і більш товстого поверхневого шару з молекул барвника приводить до мембрани, товщина якої не змінюється у часі за незмінних умов роботи мембрани, але він блокує пори у мембрані. Наявність цього шару, а також вищезазначених причин призводить до зменшення питомої продуктивності мембрани від 48 до 30 дм<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·год). Коефіцієнт утримання барвника прямого яскраво-червоного після встановлення рівноваги дорівнює майже 100%.

#### 4. ВИСНОВКИ

В результаті карбонізації продуктів взаємодії NCO-груп поліізоціанату зі складовими молока і водою та відновленням металевого нікелю як каталізатора утворення наночастинок піровуглецю було одержано модифіковані трубчасті мембрани з ультрафільтраційними властивостями, які повністю затримують аніони барвника яскраво-червоного та на 14,4% — катіони Ca<sup>2+</sup>. Наявність піровуглецю та нікелю як модифікаторів підтверджено методом РФА. Методом СЕМ встановлено, що модифікатор не тільки повністю покриває поверхню пор, але і в їхньому об'ємі утворює наночастинок різноманітної форми та розміром від декількох нм до декількох мкм.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. M. T. Bryk and E. A. Tsapyuk, *Ultrafiltratsiya* [Ultrafiltration] (Kyiv: Nau-

- kova Dumka: 1989) (in Russian).
2. S. F. Anis, R. Hashaikh, and N. Hilal, *J. Water Process Eng.*, **32**: 100941 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100941>
  3. S. A. Aani, N. Tameem, T. N. Mustaf, and N. Hilal, *J. Water Process Eng.*, **35**: 101241 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101241>
  4. X. Ma, P. Chen, M. Zhou, Z. Zhong, F. Zhang, and W. Xing, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**: 7070 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01440>
  5. N. Agoudjil, S. Kermadi, and A. Larbot, *Desalination*, **223**, Nos. 1–3: 417 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.187>
  6. V. V. Goncharuk, D. D. Kucheruk, L. V. Dubrovina, O.A. Vyshnevsky, I. V. Dubrovin, and V. M. Ogenko, *Ukr. Khim. Zhurn.*, **85**, No. 6: 97 (2019) (in Russian); <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.6.2019.97-103>
  7. V. V. Goncharuk, V. M. Ogenko, D. D. Kucheruk, L. V. Dubrovina, T. Yu. Dulneva, and I. V. Dubrovin, *J. Water Chem. Technol.*, **41**, No. 4: 248 (2019); <https://doi.org/10.3103/S1063455X19040076>
  8. A. T. Volochko, K. B. Podbolotov, and E. M. Dyatlova, *Ogneupornyye i Tugoplavkie Keramicheskie Mmaterialy* [Refractory and Refractory Ceramic Materials] (Minsk, Belarus: Navuka: 2013) (in Russian).
  9. V. V. Chesnokov, R. A. Buyanov, *Russ. Chem. Rev.*, **69**, No. 7: 675 (2000); <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n07ABEH000540>
  10. Yu. N. Sazanov and A. V. Gribov, *Karbonizatsiya Polimerov* [Polymer Carbonation] (St. Petersburg: Nauchnyye Osnovy i Tekhnologii: 2013) (in Russian).
  11. J. Saunders and K. Frish, *Polyurethanes: Chemistry and Technology. P. I, Chemistry* (New York–London: Interscience Publishers: 1962).
  12. K. K. Gorbatova and P. I. Gunkova, *Khimiya i Fizika Moloka i Molochnykh Produktov* [Chemistry and Physics of Milk and Dairy Products] (St. Petersburg: GIOR: 2012) (in Russian).
  13. V. O. Dymarchuk, V. M. Ogenko, O. V. Naboka, L. V. Dubrovina, Ya. V. Zaulychnyy, and O. Yu. Khyzhun, *Dop. NAN Ukrayiny*, **8**: 83 (2008) (in Ukrainian).

<sup>1</sup>A. V. Dumansky Institute of Colloid Chemistry and the Chemistry of Water, N.A.S. of Ukraine, 42, Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 32/34, Academician Palladin Ave., UA-03142 Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup>M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation, N.A.S. of Ukraine, 34, Academician Palladin Ave., UA-03142 Kyiv, Ukraine

<sup>4</sup>O. O. Chuiiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 17, General Naumov Str., UA-03164 Kyiv, Ukraine

<sup>1</sup> Fig. 1. Diffractograms of the original membrane I (1) and the modified membrane II (2).

<sup>2</sup> Fig. 2. SEM images of transverse chips of the original (a) and the modified membrane (b, c, d) in SEI mode (a, c, e, d) and COMPO mode (b).

<sup>3</sup> Fig. 3. The structural formula for direct scarlet dye.

<sup>4</sup> Fig. 4. Relationship between the retention factor (1, 4) and the specific productivity (2, 3) of the modified membrane for Ca<sup>2+</sup> cations (1, 3) and anions for direct scarlet dye (2, 4) on the time of filtration of solutions at the pressure of 0.7 MPa.

PACS numbers: 07.07.Df, 81.05.Qk, 81.07.Pr, 82.35.Np, 84.60.Jt, 87.85.Qr, 87.85.Rs

## Studies on Characteristics of Polymer/Ceramics Nanocomposites for Biomedical and Industrial Applications

Abeer Ghalib Hadi<sup>1</sup>, Zainab Al-Ramadhan<sup>1</sup>, and Ahmed Hashim<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*College of Education,  
Department of Physics,  
University of Mustansiriyah,  
Baghdad, Iraq*

<sup>2</sup>*College of Education for Pure Sciences,  
Department of Physics,  
University of Babylon,  
Hillah, Iraq*

The nanocomposites of polymer doped with ceramic nanoparticles have many applications in biomedical and industrial sectors. The nanocomposites consisting of polymers like polyvinyl alcohol and polyacrylic acid with ceramic nanoparticles such as SrTiO<sub>3</sub> ones can be considered as promising materials for different modern fields. The present work includes review of recent publications on polymer/ceramic nanocomposites concerning their characterization and modern applications. From the previous studies, the polymer nanocomposites have huge applications in different fields like sensors, antibacterial agents, solar cells, transistors, etc.

Нанокompозити полімеру, легьованого керамічними наночастинками, мають багато застосувань у біомедичному та промисловому секторах. Нанокompозити, що складаються з полімерів, таких як полівініловий спирт і поліакрилова кислота з керамічними наночастинками, такими як SrTiO<sub>3</sub>, можна розглядати як перспективні матеріали для різних сучасних областей. Ця робота включає огляд останніх публікацій з нанокompозитів полімер–кераміка щодо їхньої характеристики та сучасних застосувань. З попередніх досліджень полімерні нанокompозити мають величезні застосування в різних областях, таких як давачі, антибактеріальні засоби, сонячні елементи, транзистори тощо.

**Key words:** nanocomposites, polymers, SrTiO<sub>3</sub>, antibacterial agents, sensors.

**Ключові слова:** нанокompозити, полімери, SrTiO<sub>3</sub>, антибактеріальні засоби, давачі.

(Received 20 June, 2021; in revised form, 8 August, 2021)

## 1. INTRODUCTION

Nanotechnology is a field, in which applied technology and science deal with materials of wide surface areas in the nanoscale range. Most commonly, those nanoscale particles referred to as nanoparticles (NPs), they have potential to generate the micro- and macro-materials and atomic precision products. The development of processes for synthesis of NPs of various shapes, sizes and regulated disparity is an essential aspect of this research [1]. The sizes of NPs are ranged from 1 to 100 nm. The miniaturization of existing and new instruments, sensors and machines, which will significantly affect the environment, is an important feature of nanotechnology. Possible miniaturization examples include: computers with exponentially great strength of calculation algorithms to imitate human brains, biosensors, which alert us at the early stage of the onset of disease, targeting specific drugs, which attack diseased cells automatically *in situ*, and nanorobots, which can eliminate chemical toxins and repair internal damage in the human body. Nanotechnology research is developed and expands very quickly [2]. In the last decade, the synthesis of iron-oxide nanoparticles has been intensively developed to be produced for many technical and biomedical applications and not just for its fundamental scientific interest [3]. Other fields include biomaterials based on polymers, drugs delivery, fuel-cell electrodes, microemulsion particles, layer-by-layer self-assembling polymer films, polymer-bound catalysts, lithography, polymer blends, and nanocomposites. There are several different topics addressed by nanocomposites, such as: bactericidal properties, flame resistance, barrier properties, cosmetic applications, composite reinforcement, and electrooptical properties [4]. Nanotechnology is helping to change considerably many technology and business sectors, information technology, medicine, textiles, food, cosmetics, paints and coatings, glass, plastics, environmental science and many more [5]. Nanoscience and nanotechnology have great promise in the biologically diverse marine environment [6].

## 2. POLYMERS

Polymers may be synthetic or natural. There are a wide number of different kinds of man-made polymers: elastomers, adhesives, plastics, textile fibres, synthetic rubbers, *etc.* In each kind, there are subgroups; polymers of biological origin are enzymes, proteins and nucleic acids. Deoxyribose nucleic acid (DNA) is a customizable nu-

cleic acid polymer [7]. A polymer is a large molecule consisting of hundreds or thousands of atoms forming the combination in a chain or network structure of either one, two or, sometimes, more small molecule forms (monomers) [8]. The polymer special properties are due to its long-chain structure. The physical characteristics depend directly on the molecular weight and structures [9], which, in turn, are assembled from the original raw materials. Polymerization is the process by which covalent bonds join small molecules; usually, three phases are required for polymerization, *i.e.*, initiation, propagation, and termination. The number of repeating units in the polymer is called the degree of polymerization [10].

### 3. MOLECULAR COMPOSITION

The physical properties of polymeric materials not just depend on their form and molecular weight, but also on the structure of their molecules [11, 12].

**(1) Linear polymers:** there is Van der Waals bonding between chains, for examples, in nylon and polyethylene. **(2) Crosslinked polymers:** chains are connected by bonds, which are covalent; it is often achieved through the addition of atoms or molecules, which form covalent links between chains. **(3) Branched polymers:** the efficiency of chain packing is reduced compared to lower-density linear polymers; many rubbers have this structure. **(4) Network polymers:** 3D tri-function networks, for example, in epoxies.

Figure 1 shows these four types of polymers [13].

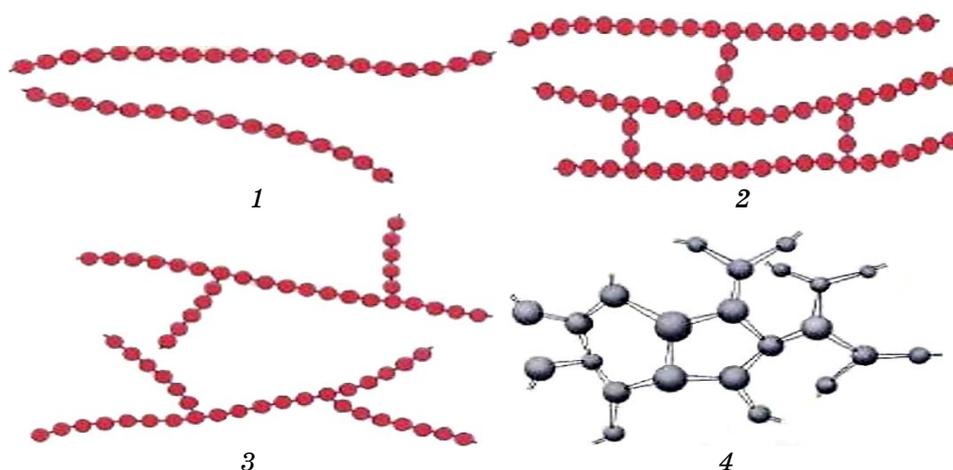


Fig. 1. Types of polymer: 1—linear; 2—branched; 3—crosslinked; 4—network [13].

#### 4. POLYMER BLENDS

The fate of blends of polymers is derived from their components' compatibility and miscibility. The miscibility of two polymers depends on the particular relationships between the polymer chains.

The entropy component in the following equation, which describes Second law of thermodynamics, can explain this one:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}, \quad (1)$$

where  $\Delta H_{\text{mix}}$ —change in enthalpy,  $\Delta G_{\text{mix}}$ —change in free energy,  $T$ —absolute temperature,  $\Delta S_{\text{mix}}$ —change in entropy; the Gibbs free mixing energy requires a negative value for a homogeneous miscible blend. The increase in entropy is negligible for high molecular-weight polymer blends. Consequently, the free mixing energy may be negative only if the mixing heat is negative. This implies that the blending should be exothermic, which involves typically distinct interactions between the components of the blend. These interactions, including bonding of hydrogen, ion–dipole, dipole–dipole, and donor–acceptor interactions, can range from strongly ionic to weak and non-bonding.

Three kinds of blends may be distinguished on the basis of miscibility: (i) absolutely miscible blends, (ii) partly miscible blends, (iii) totally immiscible blends. One of the homogeneous processes consists of mixtures, which are fully miscible. There is only one glass transition temperature,  $T_g$ , presented in this type of mixture, which lies between the magnitudes of  $T_g$  of each of the components of the mixture and has a close relationship to the composition of the mixture. Blends, which are partly miscible, in which a portion component of one of the blend is soluble in the other, typically show the good compatibility and morphology of the good process. Completely immiscible blends, however, have the morphology of a coarse phase with the sharp interface and the low adhesion between the two mixing stages. This is the explanation for the commonly weak properties for immiscible blend, which are observed and heavily dependent on the size and the distribution of the phase [14]. A common way to create new materials with improved properties is to shape polymer blends. Unfortunately, most polymer blends appear with phase separated because of the great unfavourable enthalpy, resulting in poor mechanical properties. The regulation of phase behaviour and morphology is, therefore, a key factor in determining the efficiency of polymer blends, which depend primarily on the interface between polymer components. In order to reinforce the interface and stabilize the morphology, block and graft copolymers are used traditionally. However, for systems with more than two components, they

are system-specific, relatively costly to engineer, and very difficult to produce [15].

## 5. POLYMER NANOCOMPOSITES

Nanocomposites (NC) are multiphase materials where nanoscale additives are used in one of the components. Nanocomposites could be categorized as nanocomposites of polymer matrix, according to matrix materials (PMNC), ceramic-matrix nanocomposites (CMNC) and metal-matrix nanocomposites (MMNC) [16, 17]. Nanocomposites have been developed with enhanced electrical, optical and thermal properties and other unique characteristics through the variety and progress of studies, and this is why nanocomposites are used in many fields. It can be produced using simple and cheap technologies. Due to their dielectric properties and high resistivity, polymers were used as insulators in early operations. Polymer insulator uses include the electronic devices for corrosion protection, the printed circuit boards, and materials for the sheathing of cables. There are various other applications such as biological implants, automotive or aircraft components. There are many benefits of polymers, for example, low cost, fast treatment, durability, strong high strength and mechanical properties. They are used in the photolithography process in the microelectronic fabrication industry [18–20]. Polymeric nanocomposites consisting of inorganic nanoparticles and organic polymers constitute a class of materials, which, in recent years, have created considerable interest [21]. Nanocomposites have other promising applications such as sensors, drug delivery, optical integrated circuits, consumer goods, *etc.* [22]. Nanocomposites and composite materials have huge applications in the different biomedical, environmental and industrial fields like energy storage and release [23–26], antibacterial agents [27–35], humidity sensors [36–39], bioenvironmental and radiation shielding [40–46]. The adding of micro- or nanoparticles of biomaterial to polymer or polymer blend can improve the properties of polymer matrix like electronic properties [47–52], optical properties [53–75], electrical and dielectric properties [76–89]. Bionanocomposites are a fascinating interdisciplinary field of materials science, biology, and nanotechnology. BioNC consist of a polymer matrix and a nanoscale organic/inorganic filler with at least one dimension [90].

## 6. POLYVINYL ALCOHOL (PVA)

One of the most common polymers available in the form of powders, fibres and films is polyvinyl alcohol (PVA). Intensive research has

recently been the focus of research since it has many industrial applications and relatively low levels of production costs. The polyvinyl alcohol is a soluble in water, non-toxic, and a synthetic polymer that, because of its strong physical properties, is widely used in the polymer nanocomposite [91]. Polyvinyl alcohol is a semi-crystalline at 230°C, and a temperature of glass transition,  $T_g$ , is of 85°C. Polyvinyl alcohol is colourless and odourless as a film, resistant to solvents, oils and greases, with excellent cellulose and other hydrophilic surface adhesion [92, 93]. When it is pure, the polyvinyl alcohol (PVA) is a white, light, powdery solid polymer. A light PVA dust during processing can be a fire and explosion threat due to oxidation during preparation; PVA specimens are often off-white or even light yellow [94]. It is possible to combine PVA with other material in order to obtain a stronger composite according to its utility [95]. The precipitate of this reaction is known as the polyvinyl alcohol.

Figure 2 [96, 97] shows the PVA structure.

PVA has unique characteristics: excellent chemical stability, eco-friendly one, optical and electrical characteristics. Semi-crystalline nature of PVA, namely, amorphous and crystalline regions, causes interfacial effects, which increase physical features [98].

The key physical and chemical properties of PVA are described in Table 1.

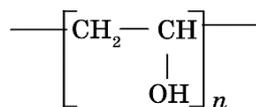


Fig. 2. The chemical structure of polyvinyl alcohol [97].

TABLE 1. Physical and chemical properties of PVA [99].

Property	Description
Appearance	White to ivory white granular powder
Molecular formula	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$
Density, $\text{g}/\text{cm}^{-3}$	1.19–1.31
Solution pH	5–6.5
Refractive index	1.55
Decomposition	above 200°C
Glass transition temperature ( $T_g$ ), °C	75–85
Melting temperature ( $T_m$ ), °C	230

## 7. POLYACRYLIC ACID (PAA)

In 1843, the term 'acrylic' was coined for a chemical derivative of acrolein, which is oil derived from glycerol. Polyacrylic acid (PAA; trade name 'Carbomer') is a polymer with high molecular synthetic weight.

Dry PAA sold powders are white, fluffy and often used in personal care and cosmetic items as gels. In the cosmetics, their function is to suspend solids in fluids, to prevent separation of emulsions, and to monitor the consistency of cosmetic flow.

Polyacrylic acid (PAA) is a type of commercial polymer that is widely used in a variety of industries, agriculture, and medicine [100].

PAA and related compounds are increasingly being used as polymeric carriers for proteins, enzymes, drugs, and other biologically active materials. In the above case, PAA can be used to solve problems relating to biopolymer chemistry and technology for medical applications.

Polyacrylic acid is a common term for acrylic acid polymers with a high molecular weight. PAA is an anionic polymer in a neutral pH water solution, meaning that many of its side chains lose their protons and gain a negative charge [101]. Polyacrylic acid (PAA) is a valuable medical and pharmaceutical material that can play a role in the delivery and defence mechanism of drugs. Unfortunately, the use of PAA as a mucoidhesive drug carrier is critically restricted by high water solubility [102].

And for biomedical uses of different polymers and polymer-based materials, including polyacrylic acid (PAA) and the derivatives of it, they are used in the development of the medical probes for examination, the portable filters for water, the surface coatings and the fibre disinfectants [103].

Table 2 shows the properties of PAA.

**TABLE 2.** The properties of PAA [104].

Property	Value
Chemical formula	$(C_3H_4O_2)_n$
Molar mass, g/mole	72.1
Surface tension, mN/m	29–35
Density ( $\rho$ ), g/cm <sup>3</sup>	1.48
Glass transition temperature ( $T_g$ ), °C	106
Refractive index	1.527
Molar heat capacity ( $C_p$ ), J/(mol·K) <sup>-1</sup>	92
Viscosity coefficient, cm <sup>3</sup> ·mol <sup>1/2</sup> ·g <sup>-3/2</sup>	0.076–0.165

## 8. STRONTIUM TITANATE (SrTiO<sub>3</sub>)

Let us explore strontium titanate nanoparticles (SrTiO<sub>3</sub> NPs) in order to contribute to the development of applications sensitive to electrochemical enzyme. SrTiO<sub>3</sub> NPs have a large surface area, which enhances this apparently direct electron transmission [105]. Strontium titanate (SrTiO<sub>3</sub>) is a technologically important electric ceramic material; its properties depend strongly on the crystal structure, shape, crystallinity, and size [106]. SrTiO<sub>3</sub> is used for sensors, photoelectrodes, *etc.* [107].

Table 3 shows the physical properties of SrTiO<sub>3</sub>.

Nanocomposites have many uses for medical and industrial purposes. In previous studies, the optical and electrical characteristics were investigated for their applications with respect to various composites and nanocomposites. In 2010, I. Ivieva *et al.* [109] studied the optical properties of PVA films with diamond and titania nanoparticles; they found that the refractive index increases as the concentration of titania and diamond inclusions in the PVA matrix are increasing. In 2012, H. Ahmad *et al.* [110] examined the electrical and optical properties of PVA/LiI polymer electrolyte films. They found that dielectric loss and dielectric constant are increased with the rise of LiI concentration. The optical energy gap decreases with increasing LiI concentration.

In 2013, R. Tomar and C. R. Sharma [111] examined the effect of doping alumina nanoparticles in ion-conducting polymer and found that the nanocomposite conductivity increases with increasing of alumina nanoparticles' concentration. In 2014, H. Chandrakala *et al.* [112] studied the electrical, optical and structural properties of polyvinyl alcohol/zinc oxide–cerium oxide nanocomposites. They found that dielectric constant and dielectric loss increase with increasing nanoparticles' concentration, but decrease with increasing frequency. A.C. conductivity of PVA–ZnO–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocompo-

**TABLE 3.** The physical properties of SrTiO<sub>3</sub> [108].

Property	Value
Lattice parameter at RT, nm	0.3905
Atomic density, g/cm <sup>3</sup>	5.12
Melting point, °C	2080
Mohs hardness	6
Dielectric constant	300
Thermal conductivity, W/(m·K)	12
Coefficient of thermal expansion, Å/°C	9.4·10 <sup>-6</sup>
Refractive index	2.31–2.38

sites was increased with increasing frequency. Optical properties show the formation of charge-transfer complexes between hydroxyl groups of PVA and nanoparticles. In 2015, B. Chatterjee *et al.* [113] studied the electrical properties of a starch–PVA polymer blend with add KCl. They found that conductivity and dielectric constant of starch–PVA polymer blend raise with rising of the concentration ratio of salt. In 2018, R. M. Tripathi *et al.* [114] studied the antibacterial activity of nanocomposite film (polyvinyl alcohol–silver) for food-packaging materials. The results show that the disk diffusion method was used to investigate the antibacterial activity of the nanocomposite film against *Salmonella typhimurium*. The antibacterial efficacy of a polyvinyl alcohol–silver nanocomposite film against *Salmonella typhimurium* is excellent. In 2019, F. M. Ali *et al.* [115] investigated the optical characteristics of the PVA films, which are doped with methyl violet-6B (MV-6B), which is obtained *via* the casting process. They found that the addition of MV-6B to PVA leads to increase in absorbance, and the value of energy gap is decreasing with raising concentration of MV-6B (0, 0.01, 0.04, 0.08 and 0.1) mol.% to become of 5.01, 4.91, 4.76, 4.66 and 4.59 eV, respectively.

## 9. CONCLUSIONS

In the present work, review on characterization and modern applications of polymer–ceramic nanocomposites was investigated. The previous studies showed that the polymer nanocomposites have huge applications in different fields like sensors, antibacterial agents, solar cells, transistors, and others applications. The nanocomposites of polymer doped with ceramic nanoparticles have many applications in biomedical and industrial sectors. The nanocomposites consisting of polymers like polyvinyl alcohol and polyacrylic acid with ceramic nanoparticles such as SrTiO<sub>3</sub> nanoparticles can be considered as promising materials for different modern fields.

## REFERENCES

1. A. Kumar, K. Kaur, and S. Sharma, *Indian J. of Pharmaceutical and Biological Research*, **1**, No. 4: 16 (2013).
2. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications* (Eds. S. Horikoshi and N. Serpone) (John Wiley & Sons: 2013).
3. S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, and R. N. Muller, *Chemical Reviews*, **108**, No. 6: 2064 (2008); <https://doi.org/10.1021/cr068445e>
4. D. R. Paul and L. M. Robeson, *Polymer*, **49**: 3187 (2008).
5. R. Gupta, *Int. J. of Advance Res. in Sci. and Eng.*, **6**, No. 10: 1089 (2017).

6. S. Nagarajan and K. A. Kuppusamy, *J. of Nanobiotechnology*, **11**, Article No. 39 (2013); <https://doi.org/10.1186/1477-3155-11-39>
7. P. A. Thronton and V. J. Colangelo, *Fundamentals of Engineering Materials* (Pergamon Press: 1986).
8. C. P. Sugumaran, M. R. Mohan, and K. Udayakumar, *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation*, **17**, No. 6: 1682 (2010).
9. W. Bolten, *Engineering Materials Technology* (Wiley & Sons Inc.: 1993).
10. P. Bhat, *M. Sc. Thesis on Mechanical Engineering* (Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College: 2009).
11. D. B. Tech, *M. Sc. Thesis* (University of North Texas: 2004).
12. E. Haddadi, F. Abbasi, and A. Shojaei, *J. of Applied Poly. Sci.*, **95**, No. 5: 1181 (2005).
13. C. Lhymn, *Advances in Polymer Technology*, **9**, No. 2: 129 (1989).
14. S. V. Bhadrachari, *Nghiên Cứu Chế Tạo Blend Giữa Polypropylen và Cao Su Butadiene Acrylonitril* (2004), ch. 2, p. 16.
15. M. Si, T. Araki, H. Ade, A. L. D. Kilcoyne, R. Fisher, J. C. Sokolov, and M. H. Rafailovich, *Journal of Macromolecules*, **39**: 4793 (2006).
16. I.-Y. Jeon and J. Beom Baek, *Journal of Materials*, **3**: 3654 (2010).
17. H. Hu, L. Onyebueke, and A. Abatan, *J. of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, **9**, No. 4: 275 (2010).
18. N. Alias, Z. Zabidi, A. Ali, M. Harun, and M. Yahya, *Int. J. of Applied Science and Technology*, **3**, No. 5: 11 (2013).
19. J. B. Bhaiswar, M. Salunkhe, S. P. Dongreand, and B. T. Kumbhare, *Int. Conference on Advances in Engineering & Technology-2014 (ICAET-2014)*, vol. **80**, p. 79 (2014).
20. W. Al-Taa'y, M. Abdul Nabi, R. M. Yusop, E. Yousif, B. M. Abdullah, J. Salimon, N. Salih, and S. I. Zubairi, *Int. J. of Polym. Sci.*, **2014**: 6 (2014).
21. *Polymer Composites* (Eds. J. P. Jose, S. K. Malhotra, S. Thomas, K. Joseph, K. Goda, and M. S. Sreekala) (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2012), ch. 1, p. 1.
22. B. Harris, *Engineering Composite Materials* (London: CRC Press: 1999), ch. 1.
23. F. L. Rashid, S. M. Talib, A. Hadi, and A. 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)
24. S. Shareef, F. L. Rashid, A. Hadi, and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1041 (2019).
25. A. Hadi, F. L. Rashid, H. Q. Hussein, and A. Hashim, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **518**: 032059 (2019); [doi:10.1088/1757-899X/518/3/032059](https://doi.org/10.1088/1757-899X/518/3/032059)
26. A. Hadi, A. Hashim, and D. Hassan, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **9**, No. 1: 83 (2020); [doi:10.11591/eei.v9i1.1323](https://doi.org/10.11591/eei.v9i1.1323)
27. A. Hashim, H. M. Abduljalil, and H. Ahmed, *Egypt. J. Chem.*, **63**, No. 1: 71 (2020); [doi: 10.21608/EJCHEM.2019.10712.1695](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2019.10712.1695)
28. H. Ahmed and A. Hashim, *Egypt. J. Chem.*, **63**, No. 3: 805 (2020); [doi: 10.21608/EJCHEM.2019.11109.1712](https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2019.11109.1712)
29. N. N. H. Al-Garah, F. L. Rashid, A. Hadi, and A. Hashim, *Journal of Bi-nanoscience*, **12**: 336 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1538](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1538)
30. H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Egypt. J. Chem.*, **62**, No. 4:

- 1167 (2019); doi:10.21608/EJCHEM.2019.6241.1522
31. A. Hashim, I. R. Agool, and K. J. Kadhim, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 5: 608 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1580
  32. K. J. Kadhim, I. R. Agool, and A. Hashim, *Materials Focus*, **5**, No. 5: 436 (2016); <https://doi.org/10.1166/mat.2016.1371>
  33. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Int. J. of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 68 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/01782019>
  34. K. J. Kadhim, I. R. Agool, and A. Hashim, *J. of Advanced Physics*, **6**, No. 2: 187 (2017); <https://doi.org/10.1166/jap.2017.1313>
  35. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Int. J. of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 104 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/04782019>
  36. A. Hashim and M. A. Habeeb, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **20**: 107 (2019); doi:10.1007/s42341-018-0081-1
  37. 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>
  38. A. Hashim and A. Jassim, *Sensor Letters*, **15**, No. 12: 1003 (2017); doi:10.1166/sl.2018.3915
  39. 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>
  40. A. Hashim and N. Hamid, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 6: 788 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1591
  41. A. Hashim and Z. S. Hamad, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 488 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1551
  42. D. Hassan and A. Hashim, *J. of Bionanoscience*, **12**, Iss. 3: 346 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1537
  43. A. Hashim and Z. S. Hamad, *J. of Bionanoscience*, **12**, No. 4: 504 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1561
  44. B. Abbas and A. Hashim, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 131 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/06782019>
  45. K. H. H. Al-Attayah, A. Hashim, and S. F. Obaid, *J. of Bionanoscience*, **12**: 200 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1526
  46. D. Hassan and A. Hashim, *J. of Bionanoscience*, **12**, Iss. 3: 341 (2018); doi:10.1166/jbns.2018.1533
  47. Angham Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **21**: 48 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00148-0>
  48. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 1509 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00543-w>
  49. H. Ahmed and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1014 (2019).
  50. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 2639 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00620-0>
  51. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **22**: 185 (2020); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00224-w>
  52. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*,

- 21: 550 (2020); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00210-2>
53. H. Ahmed and A. Hashim, *Journal of Molecular Modeling*, **26**, No. 8: 1 (2020); doi:10.1007/s00894-020-04479-1
54. 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).
55. H. Ahmed, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Ukr. J. Phys.*, **65**, No. 6: 533 (2020); <https://doi.org/10.15407/ujpe65.6.533>
56. F. A. Jasim, F. Lafta, A. Hashim, M. Ali, and A. G. Hadi, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **8**, No. 5: 140 (2013).
57. K. H. H. Al-Attayah, A. Hashim, and S. F. Obaid, *International Journal of Plastics Technology*, **23**, No. 1: 39 (2019); <https://doi.org/10.1007/s12588-019-09228-5>
58. A. Hashim, K. H. H. Al-Attayah, and S. F. Obaid, *Ukr. J. Phys.*, **64**, No. 2: 157 (2019); <https://doi.org/10.15407/ujpe64.2.157>.
59. A. Hashim, Y. Al-Khafaji, and A. Hadi, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **20**: 530 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00145-3>
60. R. Agool, F. S. Mohammed, and A. Hashim, *Advances in Environmental Biology*, **9**, No. 11: 1 (2015).
61. 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).
62. A. Hashim, H. M. Abduljalil, and H. Ahmed, *Egypt. J. Chem.*, **62**, No. 9: 1659 (2019); doi:10.21608/EJCHEM.2019.7154.1590
63. A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Khalaf, and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**: 589 (2017); doi:10.1166/sl.2017.3856
64. S. Hadi, A. Hashim, and A. Jewad, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **5**, No. 9: 2192 (2011).
65. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **20**: 334 (2019); <https://doi.org/10.1007/s42341-019-00121-x>
66. A. Hashim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **30**: 3894 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01528-3>
67. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Egypt. J. Chem.*, **63**, No. 2: 461 (2020); doi:10.21608/EJCHEM.2019.7264.1593
68. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **13**: 4331 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00723-8>
69. A. Hashim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **31**: 2483 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01846-6>
70. H. Ahmed and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **22**: 335 (2020); doi:10.1007/s42341-020-00244-6
71. A. Hashim and Z. S. Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 4: 969 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.969>
72. A. Hazim, A. Hashim, and H. M. Abduljalil, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 4: 983 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.04.983>
73. H. Ahmed and A. Hashim, *Silicon*, **14**: 4079 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01186-1>
74. H. A. J. Hussien, R. G. Kadhim, and A. Hashim, *Polym. Bull.*, **79**: 5219 (2021); <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03778-8>
75. H. Ahmed and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **23**: 237 (2021); <https://doi.org/10.1007/s42341-021-00340-1>

76. A. Hazim, H. M. Abduljalil, and A. Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **22**: 851 (2021); <https://doi.org/10.1007/s42341-021-00308-1>
77. B. Mohammed, H. Ahmed and A. Hashim, *J. of Physics: Conf. Series*, **1879**: 032110 (2021); [doi:10.1088/1742-6596/1879/3/032110](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1879/3/032110)
78. A. G. Hadi, Z. Al-Ramadhan, and A. Hashim, *J. of Physics: Conf. Series*, **1879**: 032109 (2021); [doi:10.1088/1742-6596/1879/3/032109](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1879/3/032109)
79. H. Abduljalil, A. Hashim, and A. Jewad, *European Journal of Scientific Research*, **63**, No. 2: 231 (2011).
80. A. Hashim and A. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 12: 1019 (2017); [doi:10.1166/sl.2017.3910](https://doi.org/10.1166/sl.2017.3910)
81. A. Hashim and A. Hadi, *Ukrainian Journal of Physics*, **63**, No. 8: 754 (2018); <https://doi.org/10.15407/ujpe63.8.754>
82. A. Hashim and Q. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 11: 951 (2017); [doi:10.1166/sl.2017.3892](https://doi.org/10.1166/sl.2017.3892)
83. A. Hashim, M. A. Habeeb, A. Hadi, Q. M. Jebur, and W. Hadi, *Sensor Letters*, **15**, No. 12: 998 (2017); <https://doi.org/10.1166/sl.2017.3935>
84. A. Hashim and Z. S. Hamad, *J. Nanostruct.*, **9**, No. 2: 340 (2019); [doi:10.22052/JNS.2019.02.016](https://doi.org/10.22052/JNS.2019.02.016)
85. M. A. Habbeeb, A. Hashim, and Abdul-Raheem K. AbidAli, *European Journal of Scientific Research*, **61**, No. 3: 367 (2011).
86. A. Hadi, A. Hashim, and Y. Al-Khafaji, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **21**: 283 (2020); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00189-w>
87. A. Hashim, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**: 2796 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10854-020-05032-9>
88. H. A. Jalil Hussien, R. G. Kadhim, and A. Hashim, *J. of Physics: Conf. Series*, **1818**: 012119 (2021); [doi:10.1088/1742-6596/1818/1/012119](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1818/1/012119)
89. H. A. Jalil Hussien, R. G. Kadhim, and A. Hashim, *J. of Physics: Conf. Series*, **1818**: 012186 (2021); [doi:10.1088/1742-6596/1818/1/012186](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1818/1/012186)
90. H. A. Jalil Hussien, R. G. Kadhim and A. Hashim, *J. of Physics: Conf. Series*, **1818**: 012187 (2021); [doi:10.1088/1742-6596/1818/1/012187](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1818/1/012187)
91. M. B. Ahmad, K. Shameli, W. Md Zin Wan, N. A. Ibrahim, and M. Darroudi, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, **4**, No. 7: 2158 (2010).
92. T. Siddaiaha, P. Ojhaa, N. O. G. V. R. Kumar, and C. Ramu, *Journal of Materials Research*, **21**: 1 (2018).
93. G. Wypych, *Handbook of Polymers* (ChemTec Publishing–Elsevier: 2016), p. 316.
94. H. M. Ahmad, S. H. Sabeeh, and S. A. Hussien, *Journal Asian Transactions on Science & Technology*, **1**, No. 6: 16 (2012).
95. J. G. Pritchard, *Poly(Vinyl Alcohol): Basic Properties and Uses* (London: Macdonald & Company: 1970).
96. M. Sirait, S. Gea, Motlan, and E. Marlianto, *American Journal of Physical Chemistry*, **3**, Iss. 1: 5 (2014); [doi: 10.11648/j.ajpc.20140301.12](https://doi.org/10.11648/j.ajpc.20140301.12)
97. M. Aslam, M. A. Kalyar, and Z. A. Raza, *J. of Polymer Engineering and Science*, **50**: 2121 (2018).
98. James E. Mark, *Polymer Data Hand Book* (Oxford University Press: 1998).
99. James E. Mark, *Polymer Data Hand Book* (Oxford University Press: 2009).
100. T. S. Gaaz, A. B. Sulong, M. N. Akhtar, A. H. Kadhum, A. Mohamad, and A. A. Al-Amiery, *Molecules*, **20**, No. 12: 22833 (2015).

101. C. F. Jones and D. W. Grainger, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **61**, No. 6: 438 (2009).
102. Y. Yang, J. Zhao, J. G. Park, and J. T. Zhang, *Dental Materials*, **23**, No. 8: 994 (2007).
103. H. Kaczmarek and M. Metzler, *The Open Process Chemistry Journal*, **6**: 1 (2014).
104. M. R. Shaik, M. Kuniyil, M. Khan, N. Ahmad, A. Al-Warthan, M. R. H. Siddiqui, and S. F. Adil, *Molecules*, **21**: 292 (2016).
105. D. W. van Krevelen and Klaas te Nijenhuis, *Properties of Polymers* (Elsevier: 2009).
106. H. Dai, Y. Zhong, X. Wu, R. Hu, L. Wang, Y. Zhang, G. Fan, X. Hu, J. Li, and Z. Yang, *J. of Electroanalytical Chemistry*, **810**: 95 (2018).
107. G. Sreedhar, A. Sivanantham, T. Baskaran et al., *Mater. Lett.*, **133**: 127 (2014).
108. P. Balaya, A. M. Kienle L et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**: 2804 (2006).
109. A. Tkach and P. Vilarinho, *Strontium Titanate: Synthesis, Properties and Uses: Synthesis, Properties and Uses* (Nova Science Publishers, Inc.: 2019), ch. 2.
110. I. Iviaeva, T. Yovcheva, S. Sainov, V. Dragostinova, and S. Stavrev, *J. Phys. Conf. Ser.*, **253**, No. 1: 20 (2010).
111. H. Ahmad, S. H. Sabeeh, and S. A. Hussien, *Asian Trans. on Sci. & Techn.*, **1**, No. 6: 16 (2012).
112. R. Tomar and C. R. Sharma, *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology*, **2**, No. 9: 2491 (2013).
113. H. N. Chandrakala, Shivakumaraiah, H. Somashekarappa, R. Somashekar, and S. Chinmayeeand Siddaramaiah, *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, **2**: 103 (2014).
114. A. Chatterjee, N. Kulshrestha, and P. N. Gupta, *Physica Scripta Journal*, **90**, No. 2: 025805 (2015); DOI: [10.1088/0031-8949/90/2/025805](https://doi.org/10.1088/0031-8949/90/2/025805)
115. R. M. Tripathi, R. N. Pudake, B. R. Shrivastav, and Archana Shrivastav, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, No. 2: 25020 (2018); <https://ans.vast.vn/index.php/oms/article/view/657>
116. F. M. Ali, I. S. Yahia, and M. A. Sayed, *Optik.*, **192**: 162902 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.06.002>

PACS numbers: 78.67.Bf, 81.07.Pr, 81.70.Pg, 87.14.ej, 87.19.xj, 87.64.Cc, 87.85.Rs

## **Therapeutic Approach of Watermelon (*Citrullus lanatus*) Rind: Biosynthesis and Characterization of Selenium Nanoparticles**

Namrata Jha<sup>1</sup>, Sonia Johri<sup>1</sup>, Sadhana Shrivastava<sup>2</sup>, Poonam Gupta<sup>1</sup>,  
and Kamini Yadav<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*ITM University,  
Jhansi Rd, Turari,  
474001 Gwalior, Madhya Pradesh, India*

<sup>2</sup>*Jiwaji University  
Sachin Tendulkar Rd, Kailash Nagar, Mahalgaon,  
474001 Gwalior, Madhya Pradesh, India*

Watermelon (*Citrullus lanatus*) is a cheap and easily available fruit in the local markets of India. The rind, which is the outer layer of watermelon, is completely edible. It is the only fruit with 90% of water and is fully edible including its rind and seeds as they contain different types of nutrients, which are needed by human body in day-to-day life. The benefits in human body include reduced blood pressure, presence of different types of vitamins (such as vitamin A, B and C) as well as different types of minerals required by human body. The present study aims in evaluating the presence of different secondary metabolites in the watermelon rind. The therapeutic efficacy of watermelon rind against acrylamide toxicity in the lymphocyte cell line is studied. As selenium is an important micronutrient, an attempt has been made to prepare the selenium nanoparticles followed by its characterization.

Кавун (*Citrullus lanatus*) — дешевий і легкодоступний фрукт на місцевих ринках Індії. Шкірка, яка є зовнішнім шаром кавуна, повністю їстівна. Це єдиний фрукт з 90% води та повністю їстівний, включаючи шкірку та насіння, оскільки вони містять різні типи поживних речовин, які потрібні людському організму в повсякденному житті. Користь в організмі людини включає понижений артеріальний тиск, наявність різних видів вітамінів (таких як вітамін А, В і С), а також різних видів мінералів, необхідних людському організму. Це дослідження спрямоване на оцінку наявності різних вторинних метаболітів у кавуновій шкірці. Вивчено терапевтичну ефективність шкірки кавуна проти токсичності акриламід у клітинній лінії лімфоцитів. Оскільки селен є важливим мікроелементом, було зроблено спробу приготувати наночастинки селену з подальшою його характеристикацією.

**Key words:** selenium nanoparticles, UV and visible radiations, FTIR, DSC, PSA.

**Ключові слова:** наночастинки селену, УФ- і видиме випромінення, інфрачервона спектроскопія на основі Фур'є-перетвору, диференційна сканувальна калориметрія, гранулометрична аналіза.

(Received 6 August, 2021)

## 1. INTRODUCTION

Emergences of efficient green chemistry methods for synthesis of nanoparticles from plant sources are an emerging field of research. Plants seem to be the best candidates for nanoparticle production as they are more stable and easily available. Moreover, the nanoparticles are more various in shape and size in comparison with those produced by other organisms. The advantages of using plant and plant-derived materials for biosynthesis have been explored widely all over the world for different experimental methods to extract out something beneficial ones [1]. The antioxidants, which were found in vegetables, are vitamin C, and E, carotenoids, and phenolic compounds, especially flavonoids. In the present era, there is increased attention towards the diet of humans in details, and their studies have been shown that a high intake of plant products is associated with the reduced risk of harmful diseases, which includes cancer as well [2]. Bio-nanotechnology is an eco-friendly and nontoxic perspective for the value of biomaterials along with the nanoparticles [3].

Watermelon (*Citrullus lanatus*) is a widely acceptable, edible fruit. Red part is sweet and edible, but the outer part is usually discarded and considered as of no use [4]. Watermelon is rich in carotenoids, some of which include lycopene, phytofluene, phytoene, beta-carotene, and lutein. Watermelon rind (WR) consists of different types of protein, functional group such as hydroxyl, carboxylic acid, pectin, citrulline, cellulose [4, 5].

An average watermelon contains about 30% of rind, 68% of flesh or pulp, and 2% of seeds. The rind is usually discarded, and it may be applied to feeds or used as fertilizer; but it is also edible and may be used as a vegetable. The rind has been shown to contain alkaloids, saponin, cardiac glycosides, flavonoids, phenol, moisture, lipid, protein, fibre, and carbohydrates. Earlier watermelon rind has been used as the biosorbent for the removal of dyes and heavy earth metals from the sample solution [6].

### 1.2. Acrylamide

There is high production of chemicals, which were having adverse

effect in the different products, which are made in the industries [7]. According to World Health Organization (WHO), more than 100 000 compounds are discharged in the society every year from different industries. The exposures of chemicals are also found in foods and different food products such as polycyclic aromatic hydrocarbons, aromatic amines, aminodyes, alkenes, which may also cause cancer [8].

Acrylamide has low molecular weight, is composed of carbon, hydrogen, nitrogen and oxygen atoms and can be soluble in water [9]. It is used in different industries in the form of polyacrylamide that was utilized as flocculent for the wastewater treatment, utilized as adhesives, soil stabilizers, in laboratory gels, by product of temperature-processed foods [10]. Acrylamide is considered as environmental and occupational pollutants. It can be formed during the Millard reaction, especially during the processing of food containing asparagine and glucose. Processed potato products, bread, breakfast cereals, biscuits, cookies, snacks, and coffee have been found to contain different levels of acrylamide residues [11].

### 1.3. Selenium Nanoparticles

The interest in nanoparticles has evolved due to their novel and enhanced capability as well as their applications in various areas such as places like chemistry, electronics, energy production area, drug production, computer products, *etc.* [12]. The emergence of nanoparticles has attracted a new approach towards the drug discovery and other related fields. Nanoparticles increase the therapeutic efficiency of ionized drugs, to improve the penetration of water-soluble compounds, proteins, peptides, vaccines, miRNAs, siRNA, DNA, and other biological components [13]. The biosynthesis of nanoparticles is more preferred through the green synthesis of nanoparticles, and the preparation of selenium nanoparticles (SeNPs) has been observed to have a wide range of applications biologically [13].

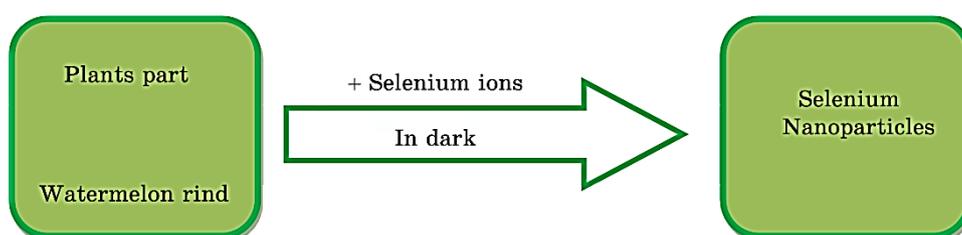


Fig. 1. Diagrammatic representation of formation of selenium nanoparticles.

Selenium nanoparticles have much high biological activity, which includes antihydroxyl radical property protective against the oxidation of DNA, as important elemental semiconductor, and improves activity of selenoenzyme, glutathione peroxidase prevention of free radical damage to cells and tissues *in vivo* [14].

Selenium is among those trace elements, which is required by the human body on a daily basis, which is approximately 40–300 mg as daily nutritional supplement for an adult [15]. An adult diet should contain at least 40 µg/day of Se to support the maximum expression of Se enzymes and, perhaps, as much as 300 µg/day to reduce the risk of cancer. Low Se can contribute to morbidity and mortality due to infectious as well as chronic diseases, and increasing Se intakes in all parts of the world can be expected to reduce cancer risks [15, 16].

The Recommended Dietary Allowance (RDA) for Se as per Food and Nutrition Board (USA) is of 55 µg/day (0.7 µmole/day) for adults [17]. SeNPs have potent free radicals' scavenging effects *in vitro* as well as *in vivo* conditions and protect DNA from oxidative damage. Several studies have reported that the SeNPs possess anticarcinogenic activity against several types of cancers, unique antimicrobial activities against *Candida albicans*, *Proteus mirabilis* and *Pseudomonas aeruginosa* [17].

Hence, the present study aims to study the secondary metabolites, toxicity of acrylamide in lymphocyte cell lines, to analyse the different functional groups, formation of selenium nanoparticles, and to characterize the selenium nanoparticles.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Extract Preparation

The fresh fruits of watermelon were purchased from the local vendor. The watermelon was separated out, and watermelon rinds were washed thoroughly and chopped into pieces and dried for days under shadow (to remove moisture), then weighed and kept in oven at 85°C for 48 hours. A fine powder was obtained with the help of mortar pestle, which is then sieved and stored in desiccator for further use [16].

### 2.2. Aqueous Extract Preparation

#### 2.2.1. Decoction

The fine powder of watermelon rind (1 g) was extracted by boiling

with distilled water (1:20) for around 4–6 hours, then filtered, and the extraction is repeated until the extract is colourless than the filtrate is concentrated then evaporated in water bath for further use [17]; 1 g was dissolved in 20 ml of water and the aqueous extract is used for further analysis.

### **2.3. Biosynthesis of Selenium Nanoparticles**

2 ml of aqueous extract was added to 10 ml of 10 mM of sodium selenite solution, which is then kept in magnetic stirrer condition. Then, the solution was allowed for reduction in dark at  $27 \pm 2^\circ\text{C}$  in orbital shaker for 24 hours; then, the colour change is observed [16].

#### ***2.3.1. Chemical Profile of Watermelon Rind Extract***

Plants and its sources contain a wide range of secondary metabolites, and these ones were considered as potential reducing substances for biogenic production of nanoparticles. The total phenolic, flavonoids and tannin contents of watermelon rind extract were determined in order to evaluate its suitability in biogenic production of nanoparticles [16].

### **2.4. Phytochemical Screening of Watermelon Rind Extract [18, 19]**

#### ***2.4.1. Test for Alkaloids (Mayer's Test)***

1 mg of rind extract was dissolved, followed by a few drops of acetic acid, followed by Mayer's reagent. Production of white precipitate indicates the presence of alkaloids.

#### ***2.4.2. Test for Carbohydrate (Fehling's Test)***

1 mg of rind extract was added to 1 ml of alcoholic solution followed by 1 ml of Fehling. Formation of red precipitate indicates the presence of carbohydrate.

#### ***2.4.3. Test for Steroids (Liebermann's Test)***

20 mg of rind extract was dissolved, followed by 1 ml of chloroform, 1 ml of acetic acid, and 1 ml of anhydride acetate. The solution is heated for 2–3 minutes that results in the conversion of pink colour solution to green colour solution, thereby indicating the presence of steroids.

**2.4.4. Test for Saponins (FOAM Test)**

1 mg of rind extract was diluted in 7–8 ml of distilled water that results in the stable foam development and the presence of saponins.

**2.4.5. Test for Tannins (Ferric Chloride Test)**

1 mg of rind extract was diluted in 1 ml of distilled water. Then, added 1 ml of 5% ferric chloride solution, the dark green or deep blue colour solution is obtained; this one results in the presence of tannins. Watermelon rind extract shows no colour change that indicates the absence of tannins.

**2.4.6. Test for Phenols (Ferric Chloride Test)**

1 mg of rind extract was diluted in 1 ml of distilled water in a test tube. Then, added 1 ml of 5% ferric chloride solution, the blue or bluish black colour is obtained; this one results in the presence of phenols. Watermelon rind extract shows no colour change that indicates the absence of phenols in the solution.

**2.4.7. Test for Coumarins (Sodium Hydroxide Test)**

2–4 mg of rind extract was taken in a test tube, and 1 ml of ethanol followed by 1 ml of 2N sodium hydroxide solution was added that results in the formation of dark fluorescence.

**2.4.8. Test for Carboxylic Acid (Effervescence Test)**

20 mg of rind extract was diluted in 1 ml of distilled water in a test tube. Then, added 1 ml of sodium bicarbonate solution, dark bubble was obtained.

**2.4.9. Test for Resin (Acetone Test)**

20 mg of rind extract was diluted in 1 ml distilled water and, added 1 ml of acetone solution, the solution becomes turbid; this one results in the presence of resin. Watermelon rind extract shows the turbidity in the obtained solution that indicates the presence of resin.

**2.4.10. Test for Quinone (Sulphuric Acid Test)**

20 mg of rind extract was taken in a test tube and, added 1 ml of

100% ethanol and 1 ml of 2N sulphuric acid, this one results in the formation of pink/purple/red colour of the solution that results in the presence of quinone.

### **3. CHARACTERIZATION**

#### **3.1. UV–Vis Spectroscopy**

The prepared selenium nanoparticles were characterized in a PerkinElmer UV–vis spectrophotometer to know the behaviour of SeNPs. The scanning range of the sample ranges from 200–1000 nm at a speed of 480 nm/min. The data taken by the UV–vis spectrophotometer is recorded and analysed by UV Winlab software. This one will help us to determine the analyte concentration or the chemical changes of a component in a solution. This instrument uses as a light source usually a deuterium or tungsten lamp, a sample holder and a detector. When the sample absorbs the light, it undergoes different changes such as excitation or deexcitation in the sample that results in the production of a range of spectrum [1].

#### **3.2. FTIR (Fourier Transform Infrared) Spectroscopy**

Fourier transform infrared spectroscopy is used to determine different functional group present in the solution of the watermelon rind extract, in the solution of selenium nanoparticles. The rind extract was dried and grounded with mortar pestle, and spectrum was taken at the wavelength of 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ . The SeNPs solution was dried and grounded in mortar pestle for the preparation of fine powder. Then, Fourier transform infrared spectrum of selenium nanoparticles was taken from 4000 to 400  $\text{cm}^{-1}$  wavelength in the FTIR machine [16].

#### **3.3. PSA (Particle Size Analyser)**

The particle sizes were analysed with the instrument for the particle size analysis, Shimadzu SALD-2300; the measurement was taken, and refractive index of the medium was taken at 1.07 (water) [20].

#### **3.4. DSC (Differential Scanning Calorimetry)**

The thermal analysis was conducted with the instrument for the differential scanning calorimetry, TGA-50, SHIMADZU Thermogravimetric Analyser, and the instrument was calibrated with the

sample from 15°C to 300°C [21].

#### **4. *In vitro* STUDY**

##### **4.1. Chemical and Reagent**

Acrylamide, Roswell Park Memorial Institute (RPMI) 1640 Medium were procured from Sigma Aldrich, ficoll plaques, EDTA, fetal bovine serum (FBS), NaHCO<sub>3</sub>, streptomycin, gentamycin, penicillin G, KCl, NaCl, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, triple distilled water, trypan blue dye, MTT assay, acetic acid, TCA, tris base.

##### **4.2. Treatment and Dose Preparation**

A suspension of (5 mM) acrylamide (AA) was prepared in triple distilled water.

##### **4.3. *In vitro* Therapeutic Efficacy**

Evaluation of therapeutic effectiveness of aqueous extract of watermelon rind against acrylamide induced cytotoxicity on isolated lymphocyte was carried out (see also 5.6.1).

##### **4.4. Watermelon Rind Aqueous Extract**

Watermelon rind aqueous extract (15 mg) was dissolved in RPMI medium and volume made up to 3 ml. A different dose of WR aqueous extract was administered to the 96 well plates to select the optimum dose of aqueous extract.

##### **4.5. *In vitro* Experimental Design**

Preparation of 0.82 g RPMI medium, 100 mg NaHCO<sub>3</sub>, 20 mg streptomycin, 37.5 ul gentamycin, 6 mg penicillin G was dissolved in 20 ml autoclaved triple distilled water, and 10 ml fetal bovine serum (FBS) was added to it.

##### **4.6. Isolation of Lymphocyte**

A blood sample was derived from a healthy female rat and collected with the help of capillary in a test tube with one pinch of EDTA. 2 ml of phosphate buffer saline (PBS) pH 7.4 used for the dilution air was layered on 4 ml Ficoll-Paque and centrifuged for 10 min at 2000 rpm.

The white buffy layer containing lymphocytes was separated and transferred to a new tube. Collected lymphocyte layer was diluted with PBS pH 7.5 in the ratio of 1:1 and centrifuged at 2000 rpm for 10 min, and the pellet was collected. After washing cell with RPMI 1640 (containing 10% FBS) twice, cell was cultured using RPMI 1640 (containing 10% FBS) and 1% antibiotic in the flask and incubated in CO<sub>2</sub> incubator containing 5% CO<sub>2</sub> at the temperature of 37°C [22].

#### 4.7. Maintenance

Lymphocytes cells were grown in tissue culture flask with complete growth medium at 37°C in an atmosphere of 5% CO<sub>2</sub> and 90% relative humidity in CO<sub>2</sub> incubator. The medium was changed as the colour changes.

The fresh medium was placed in culture flask 5–7 under sterile condition. Passaging was done at the subconfluent stage of cells, which is depending on the mass-doubling time of cell.

#### 4.8. Subculturing

The exhausted medium was changed by the fresh medium as per requirement. The medium of the flask having subconfluent growth was changed followed by centrifugation at 2000 rpm for 10 min. After centrifugation, pellet was collected. This one is then washed with phosphate buffer saline. The tube was centrifuged at 2000 rpm at 10 min; supernatant was discarded. The cells were resuspended in the complete growth medium and were counted and checked for viability with trypan blue. After achieving 70–80% confluence, the next subculturing was performed [23].

#### 4.9. Cell Viability Assay

Cell viability in the number of healthy cells in a sample determines the amount of cells (regardless of phase around the cell cycle), which are living or dead, based on a total cell sample.

#### 4.10. Calculation

$$\% \text{ cell growth} = \frac{\text{cell growth in the presence of test material}}{\text{cell growth in the absence of test material}},$$

$$\% \text{ growth inhibition} = 100\% \text{ cell growth.}$$

## 5. RESULTS & DISCUSSION

### 5.1. Biogenic Synthesis and Characterization of SeNPs

It was noted that the extraction efficiency achieved by using boiling water was much effective and greater than that achieved with other methods using 80% methanol and shows the extraction efficiency much higher than that of the other alcoholic method [24].

Originally, sodium selenite solution was colourless. The colour of sodium selenite turned into brick red with the addition of watermelon rind extract after 24 hours (Fig. 2). The formation of brick-red solution was due to the excitation of the surface-plasmon resonance, and it was an indication for reduction of sodium selenite into elemental selenium. The reduction of sodium selenite into SeNPs can occur by the action of phenolics, flavonoids, and tannins of wa-



**Fig. 2.** These figures show the starting of the incubation of extract (a) or the changes in the colour after the completion of incubation period (b).

**TABLE 1.** Phytochemical screening of aqueous extract of watermelon rind.

Test	Function	Result
Mayer's test	alkaloids	negative
Fehling's test	carbohydrate	positive
Liebermann's test	steroids	positive
Saponins test	foam	positive
Ferric chloride test	tannin	positive
Ferric chloride test	phenol	less amount
Sodium hydroxide test	coumarins	positive
Effervescence test	carboxylic	positive
Acetone test	resin	positive
Sulphuric acid test	quinone	positive

termelon rind. Then, this is further confirmed by the UV-visible spectrophotometer [16].

### 5.2. Phytochemical Screening of Aqueous Extract of Watermelon Rind

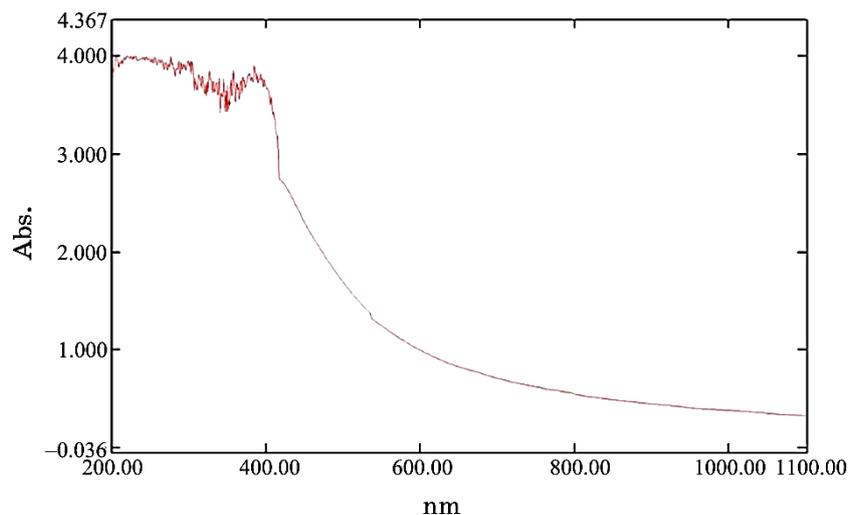
The results of the phytochemical analysis of aqueous extract of watermelon rind showing the presence of different phytochemicals in less amount or in high amount in the extract. The presence of carbohydrate, steroids, saponins, tannins, coumarins, carboxylic acid, quinine, and rennin was in higher amount in the solution, whereas, there was also found less amount of phenol, and the absence of alkaloids was detected. The presence of secondary metabolites such as alkaloids, carbohydrates, steroids, saponins, coumarins, carboxylic acid, resin and quinone was determined using different tests that make the changes in the solution to reveal the presence of secondary metabolites. The phytochemicals' analysis provides us knowledge about the different bioactive elements, which were present in the solution; this one shows the presence of different primary and secondary metabolites in the extract.

### 5.3. UV-Vis Spectroscopy

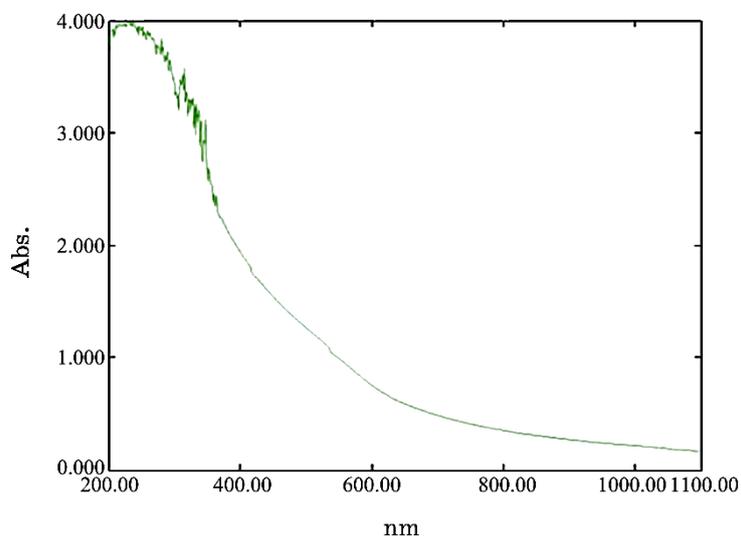
Synthesis of selenium nanoparticles using sodium selenite has been reported by the UV-vis spectroscopy. To see the presence of the selenium nanoparticles present in the solution, UV-vis spectra of SeNPs were recorded, and the formation of selenium nanoparticles were visualized with the change in the colour of the solution. The spectra show that there is increase in the spectra as moving forward from 200 nm. The absorption maximum is shown after 203 nm that determines that the extract is reduced, and SeNPs has been stabilized at this wavelength. The graph of selenium nanoparticles has increased in the spectra from the range of 200–300 nm (Fig. 3) and shows the presence of selenium at the range from 220 nm to 385 nm in the aqueous extract of the watermelon rind. There was a high peak at 200 nm to 358 nm in Fig. 4 after the incubation period and the high peak at 203 nm to 288 nm in Fig. 5 before the incubation period. The UV data analysis supports the formation of selenium nanoparticles from the watermelon rind extract at 200–300 peak [16].

### 5.4. FTIR (Fourier Transform Infrared) Analysis

The Fourier transform infrared analysis of aqueous extract of watermelon rind shows the major absorption bands, which appear at  $3340.03\text{ cm}^{-1}$  and another at  $1634.72\text{ cm}^{-1}$ , that is due to the pres-



**Fig. 3.** UV-visible spectrum of the aqueous extract of watermelon rind.



**Fig. 4.** UV-vis spectra for the presence of SeNPs after the incubation of the solution prepared.

ence of O-H stretching, which is in alcohol, and another is due to the C=C stretching, which is in alkene, shown in Table 2 and Fig. 6.

The Fourier transform infrared analysis of SeNPs of watermelon rind extract shows some major absorption bands, which are appeared at 3278.45, 2921, 2849, 1638, 1535, 1395, 1238, 1030, 539  $\text{cm}^{-1}$ . The bands, which are appeared at different wavelength, have

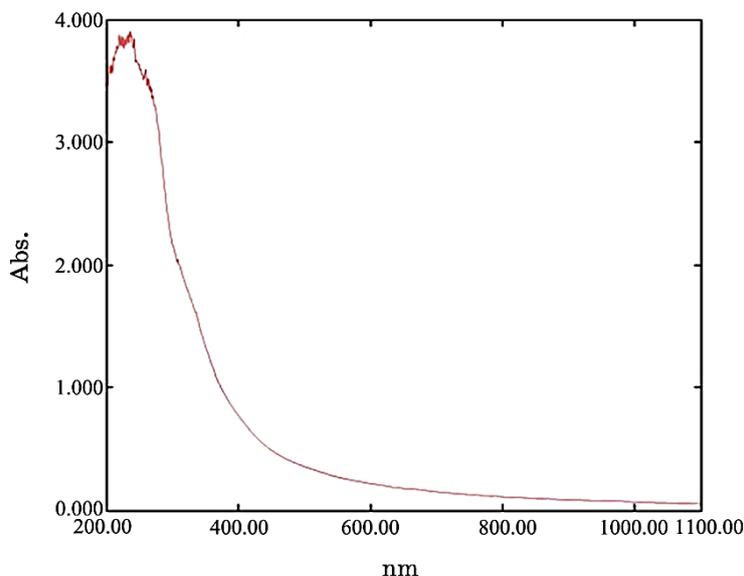


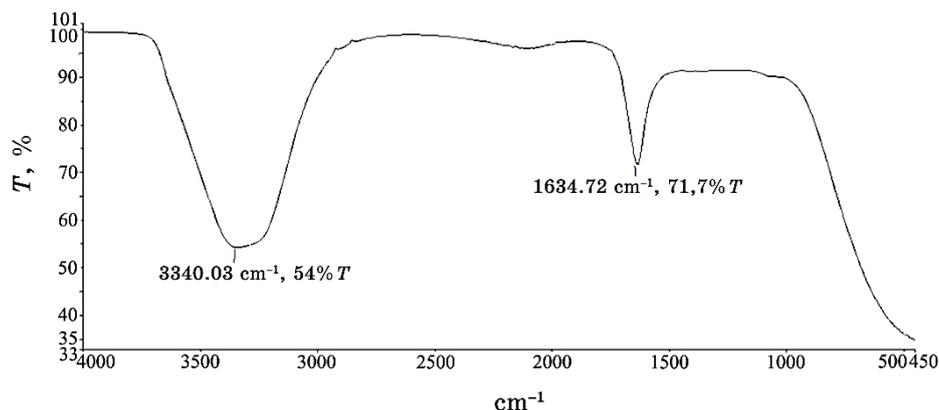
Fig. 5. UV-vis spectra before the solution kept in incubation.

TABLE 2. Functional groups of aqueous extract watermelon rind.

No.	Absorbance, $\text{cm}^{-1}$	Group	Compound	Appearance
1	3340.03	O-H stretch	alcohol	strong
2	1634.72	C=C stretch	alkene	medium

different stretches at  $3278.45 \text{ cm}^{-1}$  that is due to the presence of O-H stretching, which is of carboxylic acid. Another absorption peak at  $2921 \text{ cm}^{-1}$  is due to the presence of C-H bond of methylene asymmetric. The band at  $2849 \text{ cm}^{-1}$  is due to the presence of O-CH<sub>3</sub> bond of methoxy. The strong band at  $1638 \text{ cm}^{-1}$  shows the presence of C=C, which is of alkene. Another band at  $1535 \text{ cm}^{-1}$  shows the presence of >N-H, which is of secondary amine. The short band at  $1395 \text{ cm}^{-1}$  shows the presence of O-H, which is of tertiary alcohol. The short band at  $1238 \text{ cm}^{-1}$  is due to C-O stretching, which is of alkyl aryl ether. The strong band at  $1030 \text{ cm}^{-1}$  is due to C-C stretching vibration and, at  $539 \text{ cm}^{-1}$ , it is due to OH bending of the phenolic group, as shown in Table 3.

Fourier transform infrared spectrum indicates that the variations in the graph show the presence of secondary metabolites, which are responsible for the reduction of the selenium ions and the formation of SeNPs due to their reduction and capping process. This implies that Fourier transform infrared results analysed show that the SeNPs were successfully synthesized using the watermelon rind ex-



**Fig. 6.** Fourier transform infrared spectrum of aqueous extract of watermelon rind.

**TABLE 3.** Functional groups of selenium nanoparticles extracted from watermelon rind extract.

No.	Absorption, $\text{cm}^{-1}$	Group	Compound	Appearance
1	3278.45 $\text{cm}^{-1}$	O-H stretching	alcohol	strong
2	2921 $\text{cm}^{-1}$	C-H stretching	methylene asymmetric	strong
3	2849 $\text{cm}^{-1}$	O-CH <sub>3</sub> stretching	methoxy	medium
4	1638 $\text{cm}^{-1}$	C=C stretching	alkene	strong
5	1535 $\text{cm}^{-1}$	>N-H stretching	secondary amine	medium
6	1395 $\text{cm}^{-1}$	O-H stretching	tertiary alcohol	medium
7	1238 $\text{cm}^{-1}$	C-O stretching	alkyl aryl ether	weak
8	1030 $\text{cm}^{-1}$	C-C stretching		strong
9	539 $\text{cm}^{-1}$	OH stretching	phenolic	strong

tract [20, 28] (Fig. 7).

### 5.5. PSA and DSC

The particle size analysis was carried out by particle size analyser obtained. In present study, the laser diffraction studies reveal that the particle size obtained from highly dispersed mixture was in two areas; on the scale of normalized particle amount in 0–10, the particle diameter was of 0.05–0.4  $\mu\text{m}$ , and, in 0–5, the particle diameter found to be in range 48–100  $\mu\text{m}$  [26, 27]. The image in Fig. 8 shows that the size of the nanoparticles is within the nanoscale.

The differential scanning calorimetry gives us the thermograph

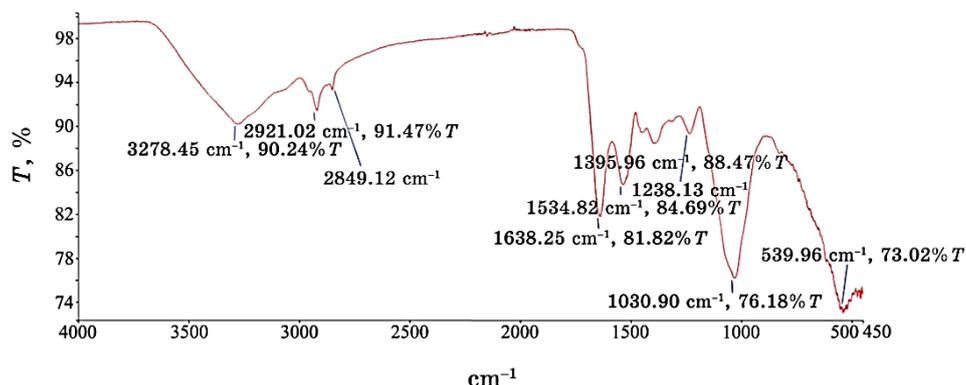


Fig. 7. Fourier transform infrared spectrum of selenium nanoparticles synthesized from watermelon rind extract.

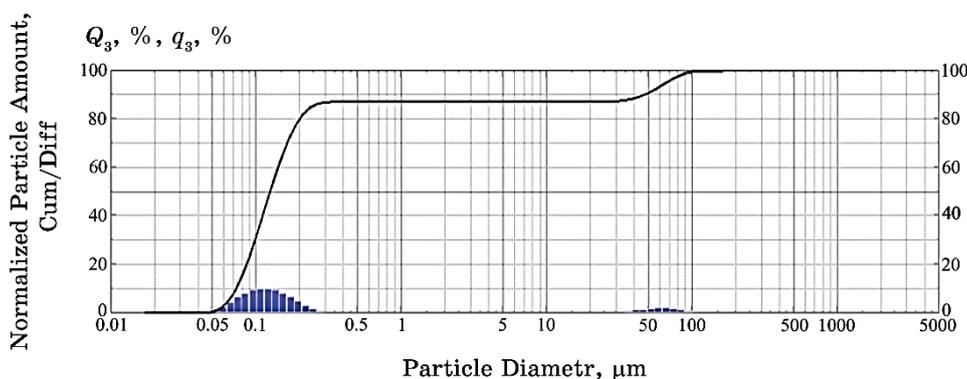


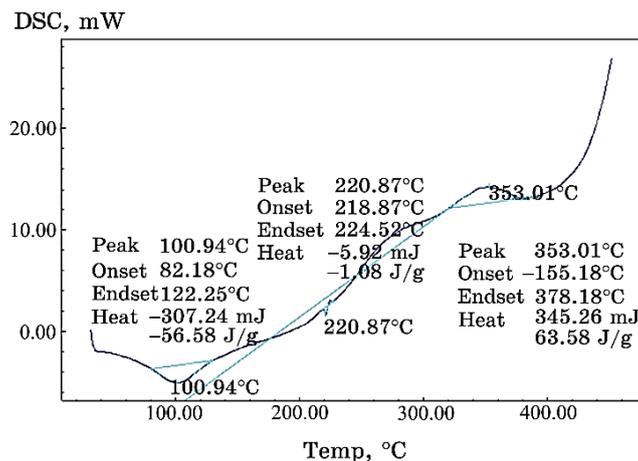
Fig. 8. Particle size analysis of selenium nanoparticles.

of the nanoparticles with multiple peaks, which determine the different crystalline features of the particles provided into the instrument. The particles were recorded at 50°C (the exothermic transition of the particles); at 300°C, the endothermic melting peaks were observed [28, 29]. The graph in Fig. 9 shows the nanocrystalline nature of the particles losing their capability at 353°C.

## 5.6. *In vitro* Studies

### 5.6.1. Evaluation of Therapeutic Effectiveness of Aqueous Extract of Watermelon Rind against Acrylamide Induced Cytotoxicity on Isolated Lymphocyte

Cytotoxicity of acrylamide on isolated lymphocytes was measured on



**Fig. 9.** Differential scanning calorimetry analysis of selenium nanoparticles.

isolated lymphocytes. The therapeutic effectiveness of aqueous extract of watermelon rind was evaluated after acrylamide exposure. Control group depicted 98% cell viability, while acrylamide-exposed group at 5 Mm concentration revealed that the cell viability was decreased potentially up to 24%. Treatment with aqueous extract of watermelon rind on acrylamide-exposed group showed the significant lymphocyte protective activity in concentration-dependent manner. Lymphocytes were treated with aqueous extract of watermelon rind at 6 different concentration ranges from 25–500  $\mu\text{g}/\text{ml}$  after acrylamide exposure on lymphocytes. Treatment with aqueous extract of watermelon rind at a dose of 500  $\mu\text{g}/\text{ml}$  concentration showed maximum cell viability as more than 90% than cell at lower concentration.

Different extracts of melon showed the iron and copper ions' chelating activity at different concentrations, especially aqueous extract of watermelon rind. The proliferation was inhibited by 20–85% at extract concentrations of 0.1–1.0  $\text{mg}/\text{ml}$  in kidney carcinoma, cervical adenocarcinoma and cervical carcinoma. The results suggest that watermelon-residues' extracts display a high antioxidant activity *in vitro* assays and have effective biological activity against the growth of human tumour cells [30].

Based on *in vitro* studies, aqueous extract was more effective on lymphocyte. Extremely significant activity was observed in acrylamide exposure on lymphocyte, *i.e.*,  $\text{IC}_{50} = 65.30 \mu\text{g}/\text{ml}$ .

Aqueous extract of watermelon rind showed significant activity with lowered  $\text{IC}_{50}$ . IC values of aqueous extract of watermelon rind were calculated to compare the therapeutic potential of plant ex-

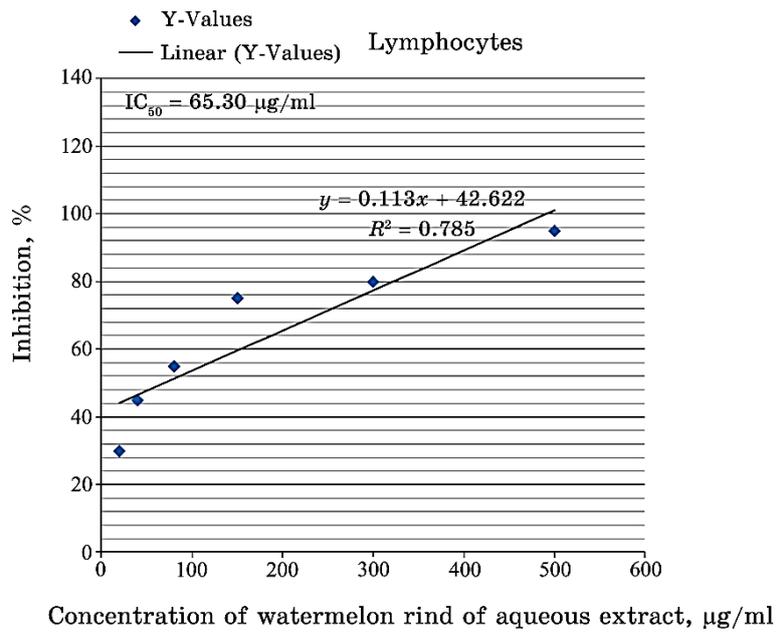


Fig. 10.  $IC_{50}$  of aqueous extract of watermelon rind.

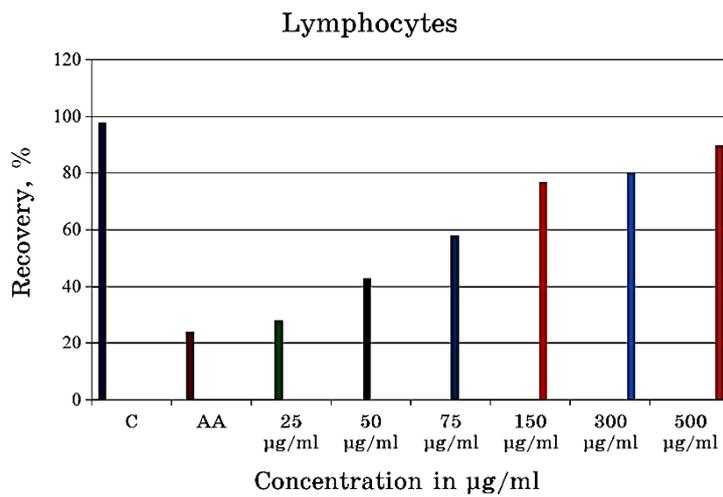


Fig. 11. Effect of aqueous extract of watermelon rind on acrylamide exposed lymphocytes.

tract against acrylamide (AA) induced cytotoxicity.

The lower  $IC_{50}$  value corresponds to the maximum activity of treatment against particular cell [23, 30].

## 6. CONCLUSION

The present studies show that the biosynthesis of SeNPs by using watermelon (*Citrullus lanatus*) rind extracts is economically environmental friendly and nontoxic process. The characterization of the nanoparticles through UV–visible spectroscopy reveals the presence of selenium nanoparticles, which were responsible for the absorption of the light. FTIR analysis confirms the presence of different functional groups, which belong to biomolecules on the surface of the SeNPs. The DSA and PSC reveals size of the particle and the nature of the particles present in the solution of the nanoparticles, their nature at different temperatures that determines the nanosize of the particles. Determination of secondary metabolites, *in vitro* approach against acrylamide toxicity, characterization by UV–visible spectroscopy, FTIR, followed by the biosynthesis of SeNPs, promotes further research in field of medicine—nanodrugs.

## ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to acknowledge the support of the staff of the Central Instrumentation Facility, Jiwaji University, Gwalior, M.P. and ITM University, Gwalior, M.P. for providing instrumental facilities and analyses of data.

## REFERENCES

1. V. Alagesan and S. Venugopal, *Bio Nano Sci.*, **9**: 105 (2019); <https://doi.org/10.1007/s12668-018-0566-8>
2. C. Worarat and G. Wandee, *J. Sci. Technol.*, **31**, No. 4: 419 (2009).
3. M. Yazhiniprabha and B. Vaseeharan, *Mater. Sci. Eng. C: Mater. Biol. Appl.*, **103**: 109763 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109763>
4. R. Lakshmipathy, P. Reddy, B. Sarada et al., *Appl. Nanosci.*, **5**: 223 (2015); <https://doi.org/10.1007/s13204-014-0309-2>
5. J. K. Patra and K. H. Baek, *Int. J. Nanomed.*, **10**: 7253 (2015); <https://doi.org/10.2147/IJN.S95483>
6. M. Huang, J. Jiao, J. Wang, Z. Xia, and Y. Zhang, *Environ. Pollut.*, **234**: 656 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.095>
7. M. Kianfar, A. Nezami, S. Mehri, H. Hosseinzadeh, A. W. Hayes, and G. Karimi, *Drug & Chem. Tox.*, **43**, Iss. 6: 595 (2018); <https://doi.org/10.1080/01480545.2018.1536140>
8. M. Kopanska, R. Muchacka, J. Czecha, M. Batoryna, and G. Formicki, *J. Physiol. Pharmacol.*, **60**, No. 6: 847 (2018); <https://doi.org/10.26402/jpp.2018.6.03>
9. J. Kumar, S. Das, and S. L. Teoh, *Front. Nut.*, **5**: Article 14 (2018); <https://doi.org/10.3389/fnut.2018.00014>
10. E. Zamani, M. Shokrzadeh, and A. Ziar, S. Abedian-Kenari, and F. Shaki,

- Hum. Exp. Toxicol.*, **37**, No. 8: 859 (2018);  
<https://doi.org/10.1177/0960327117741753>
11. R. Kirupakaran, A. Saritha, and S. Bhuvaneshwari, *J. NanoSci. Tech.*, **2**, No. 5: 224 (2016).
  12. A. Khurana, S. Tekula, M. A. Saifi, P. Venkatesh, and C. Godugu, *Biomed. Pharmacother.*, **111**: 802 (2019);  
<https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.12.146>
  13. G. Sharma, A. R. Sharma, R. Bhavesh, J. Park, B. Ganbold, J. S. Nam, and S. S. Lee, *Molecules*, **19**, No. 3: 2761 (2014);  
<https://doi.org/10.3390/molecules19032761>
  14. W. Zhang, Z. Chen, H. Liu, L. Zhang, P. Gao, and D. Li, *Col. Surf. B: Biointerfaces*, **88**, No. 1: 196 (2011);  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.06.031>
  15. M. Navarro-Alarcon and C. Cabrera-Vique, *Sci. Total Environ.*, **400**, Nos. 1–3: 115 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.024>
  16. L. Gunti, R. S. Dass, and N. K. Kalagatur, *Front. Microbiol.*, **10**: 931 (2019); <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00931>
  17. K. Yamasaki, A. Hashimoto, Y. Kokusenya, T. Miyamoto, and T. Sato, *Chem. Pharm. Bull.*, **42**, No. 8: 1663 (1994);  
<https://doi.org/10.1248/cpb.42.1663>
  18. R. S. Kumar, C. Venkateshwar, G. Samuel, and S. G. Rao, *Int. J. Eng. Sci. Invent.*, **2**, No. 8: 2319 (2013).
  19. S. Ali, M. R. Khan, Irfanullah, M. Sajid, and Z. Zahra, *BMC Complement. Altern. Med.*, **18**: Article No. 43 (2018); <https://doi.org/10.1186/s12906-018-2114-z>
  20. N. Srivastava and M. Mukhopadhyay, *J. Clust. Sci.*, **26**: 1473 (2015);  
<https://doi.org/10.1007/s10876-014-0833-y>
  21. Q. Chu, W. Chen, R. Jia, X. Ye, Y. Li, Y. Liu, Y. Jiang, and X. Zheng, *J. Hazardous Mat.*, **393**: 122364 (2020);  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122364>
  22. S. S. Ngema, A. K. Basson, and T. S. Maliehe, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, **115**: 102821 (2020);  
<https://doi.org/10.1016/j.pce.2019.102821>
  23. R. Pascua-Maestro, E. González, C. Lillo, M. D. Ganfornina, J. M. Falcyn-Pérez, and D. Sanchez, *Front. Cell Neurosci.*, **12**: 526 (2019);  
<https://doi.org/10.3389/fncel.2018.00526>
  24. H. B. Li, Y. Jiang, C. C. Wong, K. W. Cheng, and F. Chen, *Anal. Bioanal. Chem.*, **388**, No. 2: 483 (2007); <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1235-x>
  25. N. Srivastava and M. Mukhopadhyay, *Pow. Tech.*, **244**: 26 (2013);  
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.03.050>
  26. F. Tateo and M. C. Bononi, *Ital. J. Food Sci.*, **15**: 149 (2003).
  27. N. C. Bell, C. Minelli, and A. G. Shard, *Anal. Methods*, **5**: 4591 (2013);  
<https://doi.org/10.1039/C3AY40771C>
  28. M. Kazemi, A. Akbari, H. Zarrinfar et al., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **30**: 3036 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01462-4>
  29. S. D. Clas, C. R. Dalton, and B. C. Hancock, *Pharm. Sci. Technol. Today*, **2**, No. 8: 311 (1999); [https://doi.org/10.1016/s1461-5347\(99\)00181-9](https://doi.org/10.1016/s1461-5347(99)00181-9)
  30. P. M. Rolim, G. P. Fidelis, C. E. A. Padilha, E. S. Santos, H. A. O. Rocha, and G. R. Macedo, *Braz. J. Med. Biol. Res.*, **51**, No. 4: 1414 (2018);  
<https://doi.org/10.1590/1414-431x20176069>



PACS numbers: 61.05.cp, 68.37.Hk, 75.50.Tt, 75.60.Ej, 81.07.Wx, 81.40.Rs, 87.85.Rs

## Ferromagnetic Nanopowder Iron-Based Materials Synthesized from Iron Citrates for Medical Purposes

N. V. Boshickaya<sup>1</sup>, A. V. Minitzkyi<sup>2</sup>, N. V. Minitzka<sup>2,3</sup>,  
M. Yu. Barabash<sup>2,3</sup>, and N. F. Kushevskaya<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine,  
3, Krzhizhanovsky Str.,  
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*National Technical University of Ukraine  
'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',  
37, Prospect Peremohy,  
UA-03056 Kyiv, Ukraine*

<sup>3</sup>*Technical Centre of the N.A.S. of Ukraine,  
13, Pokrovs'ka Str.,  
UA-04070 Kyiv, Ukraine*

In recent years, magnetic composite nanosize powder materials are increasingly used in medicine as a magnetic base for the transfer of a number of drugs. The undoubted advantage of using such composite medical systems is the maintenance of an appropriate level of local concentrations of therapeutic drugs in the affected area under conditions of a significant reduction in the volume of their total dosage and a reduction in side effects on the human body as a whole. As established, the method of low-temperature (350–400°C) decomposition/reduction of citrate salts in hydrogen medium allows obtaining nanosize ferromagnetic  $\alpha$ -Fe powder with a specific surface area of 31.4 m<sup>2</sup>/g. High specific surface area and magnetic characteristics allow us to recommend ferromagnetic  $\alpha$ -Fe powder as a magnetic base for the development of composite medical materials.

Останніми роками дедалі більше застосування у медицині в якості магнетної основи для перенесення низки лікарських препаратів знаходять магнетні композиційні нанорозмірні порошкові матеріали. Безперечною перевагою використання таких композиційних лікарських систем є підтримання належного рівня локальних концентрацій терапевтичних препаратів у зоні ураження за умов істотного пониження обсягу загального дозування їх і зменшення ефектів побічної дії на організм людини у цілому. В роботі встановлено, що методом низькотемпературного (350–400°C) розкладання/відновлення солей цитратів у середовищі водню одержано ферромагнетний нанодисперсний порошок  $\alpha$ -Fe з

питомою поверхнею у 31,4 м<sup>2</sup>/г. Високі питома поверхня та магнетні характеристики уможливають рекомендувати ферромагнетний порошок  $\alpha$ -Fe в якості магнетної основи для створення композиційних матеріалів медичного призначення.

**Key words:** ferromagnetic nanopowders, magnetic nanosize powder materials, composite medical systems, biologically active agents.

**Ключові слова:** ферромагнетні нанопорошки, магнетні нанорозмірні порошкові матеріали, композитні медичні системи, біологічно активні реагенти.

(Received 7 April, 2022)

## 1. INTRODUCTION

In recent years, composite magnetic nanosize powder materials are increasingly used in medicine as a magnetic base for the transfer of various drugs [1, 2]. The undoubted advantage of using such composite medical systems is the maintenance of an appropriate level of local concentrations of therapeutic drugs in the affected area under conditions of a significant reduction in the volume of their total dosage and a reduction in side effects on the human body as a whole [3].

More recent *in vivo* studies [4–6] have shown that the use of magnetic iron-based suspensions as a magnetic base for the localization and transport of chemotherapeutic agents in oncological practice provides the necessary concentration and prolonged action of drugs in the affected area.

It is known that nanosize iron particles are biologically active agents, which can activate or, conversely, suppress certain functions of vital organs, depending on their quantity, chemical composition and presence of impurities. Therefore, when a certain amount of iron powder is introduced into the body, first, it is necessary to have a clear idea of its behaviour in such bioenvironments as blood, tissues, and intercellular fluids and lymph.

The purpose of this work is to develop and produce ferromagnetic nanosize  $\alpha$ -Fe powder with a certain complex of physical and chemical properties (phase composition, high specific surface area, chemical purity) required for medical use.

## 2. MATERIALS AND METHODS

The main objects of research were iron powders with different phase compositions and sizes obtained by decomposition/reduction

of iron citrate salts under special technological conditions of synthesis.

The possibility of increasing the iron content was studied, while maintaining nanoscale size of powder is due to the use of low-temperature decomposition/reduction of citrate iron salt  $\text{Fe}_3\{\text{C}_3\text{H}_5(\text{O})(\text{COO})_3\}_2$  (instead of oxalate salts) in hydrogen atmosphere. With this aim, the processes of low-temperature iron synthesis from its citrate salts, which were decomposed with reduction in hydrogen in the temperature range of 250–450°C, were investigated. For the purposes of passivation and preservation of a high specific surface area of the powders obtained, a method for passivation of the surface of iron powder by a controlled gradual replacement of the reducing environment (hydrogen) by air for 5–8 hours was developed. In contrast to the traditional methods for the production of iron powders by thermal decomposition of iron salts [7], a combination of the methods of decomposition and reduction of iron citrate salt  $\text{Fe}_3\{\text{C}_3\text{H}_5(\text{O})(\text{COO})_3\}_2$  in a reducing hydrogen atmosphere and a modified technique for further prolonged passivation of iron powder surface by controlled substitution of protective hydrogen atmosphere with an air mixture was used.

X-ray diffraction studies of the obtained powders were carried out using a DRON-3.0 x-ray diffractometer in  $\text{CoK}_\alpha$  radiation. The dimensions of the coherent scattering regions ( $D_{\text{csr}}$ ) and, in particular, their diameters were calculated by line broadening in the diffractograms using the Scherrer equation [8].

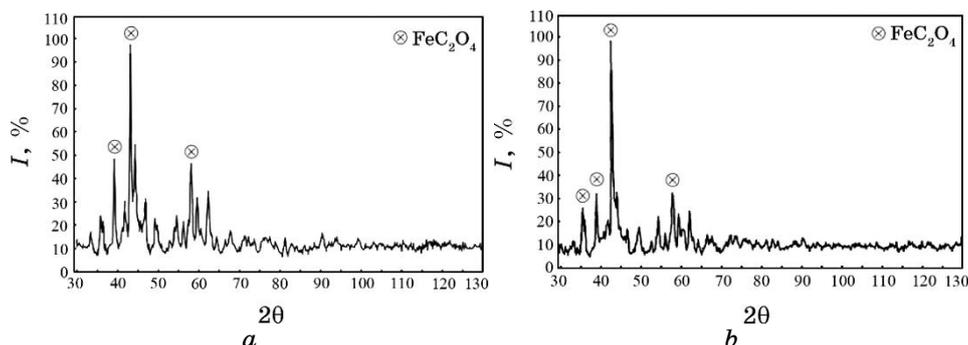
The magnetic characteristics of the powders (specific saturation magnetization  $\sigma_s$ , residual induction  $B_r$ , coercive force  $H_c$ ) were measured using a ballistic magnetometer in the fields up to 800 kA/m at room temperature [9].

Electron microscopy of the obtained powders was carried out at a scanning electron microscope JSM 6360 LA equipped with EDS microanalysis system JED-2200 with an accelerating voltage of 15 kV and an electron probe diameter of 4 nm.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

To monitor the phase composition and the powder size, the samples were examined after synthesis at temperatures of 250, 300, 325, 400, and 450°C. The temperature interval of 50°C was chosen with aim to accurately select and optimize the synthesis conditions for nanoscale iron powders, which (by their size, particle morphology, and phase and chemical compositions) could be used for medical purposes.

According to the x-ray phase analysis of the powders obtained in the temperature range of 250–450°C by decomposition/reduction of



**Fig. 1.** X-ray diffractograms of powders obtained by decomposition–reduction of iron citrate salt at temperatures: *a*—250°C; *b*—300°C.

citrate salts in hydrogen, the powders synthesized at 250 and 300°C contain only crystalline phase of iron oxycarbide  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  (Fig. 1).

An increase in the synthesis temperature up to 350°C led to a decrease of the amount of crystalline phase of iron oxycarbide  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  (Fig. 2).

According to x-ray diffraction analysis, the powders synthesized at 400 and 450°C consist only of the  $\alpha$ -Fe crystalline phase (Fig. 3).

The obtained data indicate that the amount of oxycarbide phase  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  is decreased, whereas the amount of  $\alpha$ -Fe phase is increased with the synthesis temperature; this is explained by the intensification of diffuse processes that lead to the formation of the mentioned crystalline phases (Table 1).

The specific surface area of the powders synthesized at different temperatures was determined by the gas chromatography method using thermal desorption of nitrogen [10].

As can be seen from the data obtained (Table 2), the specific surface area of the powders is increased with increasing decomposition temperature with the formation of several phases and is decreased insignificantly with the transition to a single-phase system at 400 and 450°C.

The dependence of the specific magnetization of powders obtained by decomposition/reduction of iron citrate salts at the temperatures of 250, 300, 325, 400, and 450°C on the magnetic field strength is shown in Fig. 4.

The obtained curves have the shape peculiar to the ferromagnetic materials, with the exception of powders synthesized at 250 and 300°C (Fig. 4, curves 2 and 3) which do not contain ferromagnetic phases. It should be noted that, as the synthesis temperature increases, the curves of the specific magnetization shift to higher absolute values (that also corresponds to an increase in the specific

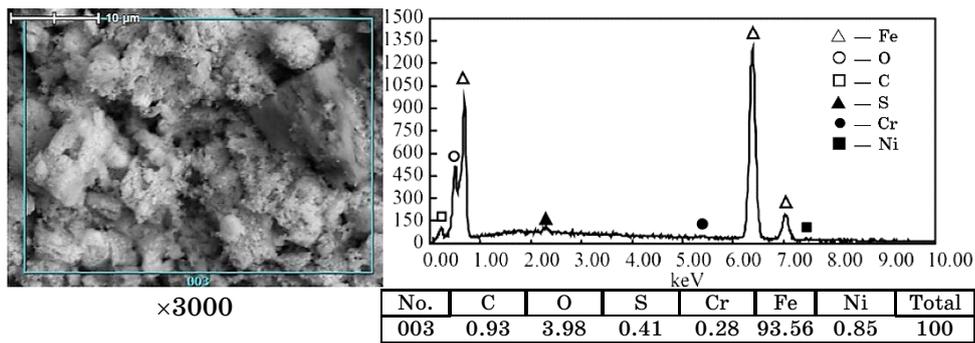


Fig. 2. Micrographs and chemical composition at randomly chosen areas of a sample of iron powder obtained by synthesis from iron citrate salts at 350°C (×3000).

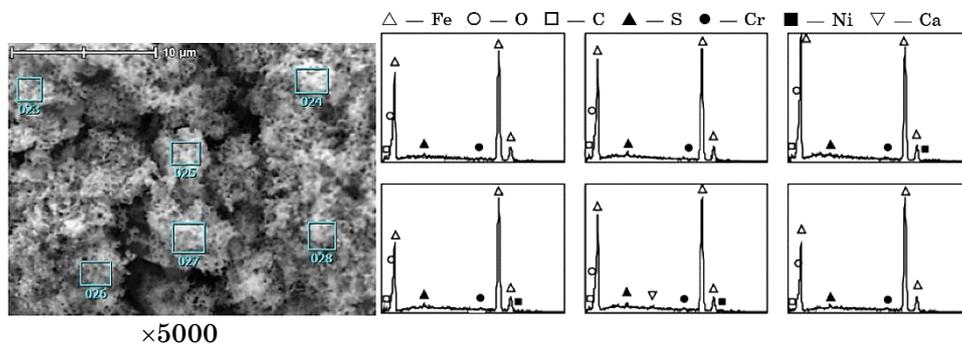


Fig. 3. Micrographs and chemical composition at randomly chosen areas of a sample of iron powder obtained by synthesis from iron citrate salts at 450°C (×5000).

magnetization of the powders).

This experimental fact fully agrees with the results of x-ray phase analysis, and it is explained by the increasing amount of the ferromagnetic phase in powders with the synthesis temperature (Table 1). It was shown that an increase in the synthesis temperature also leads to an increase in the level of residual induction  $B_r$  (Table 3) due to the same reasons [11]. The coercive force  $H_c$  associated with the particle size of the powders is increased to a synthesis temperature of 350°C ( $D_{csr} = 150$  nm) and is reached a maximum value of 120 Oe; at 400°C, with an insignificant increase in the particle size ( $D_{csr} = 180$  nm), it began to decrease (65 Oe). The residual induction  $B_r$  was the highest at 400°C, when the system is consisted only of nanosize particles of  $\alpha$ -Fe.

With further increase of the synthesis temperature up to 450°C,

**TABLE 1.** Phase composition and size of the coherent scattering (Dock) regions ( $D_{\text{csr}}$ ) of powders obtained by synthesis of iron citrates.

Synthesis regime (in the course of 2 h)	Phase composition, wt. %	Phase fraction, %	$D_{\text{csr}}$ , nm
250°C	FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100	50
300°C	FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100	50
325°C	FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	70	60
	$\alpha$ -Fe	10	50
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20	—
350°C	$\alpha$ -Fe	98	150
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2	—
400°C	$\alpha$ -Fe	100	180
450°C	$\alpha$ -Fe	100	1100

**TABLE 2.** Dependence of the specific surface area of iron powders on the synthesis temperature.

Temperature, °C	250	300	325	350	400	450
Specific surface area, m <sup>2</sup> /g	9.88	15.07	28.0	30.8	31.4	30.7

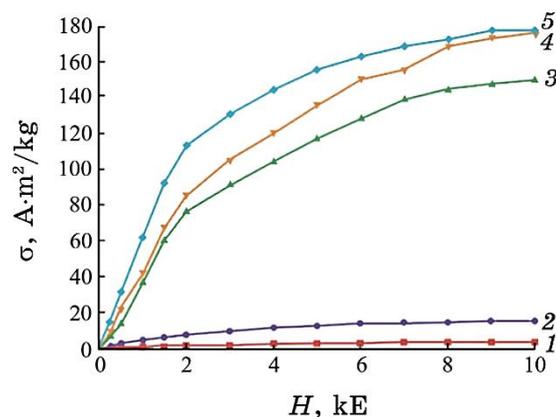
the specific magnetization  $\sigma_s$  and the residual induction  $B_r$  of synthesized powders associated with the content of the ferromagnetic phase remain practically unchanged, and the coercive force  $H_c$  continues to decrease due to the increase in the particle size. Thus, the powder obtained at 400°C had the highest magnetic properties (Table 3).

The nanosize iron powder synthesized at 400°C consists of ferromagnetic  $\alpha$ -Fe phase, has an optimum specific surface of 31.7 m<sup>2</sup>/g and high magnetic characteristics ( $\sigma_s = 177.6$  A·m<sup>2</sup>/kg,  $H_c = 100$  Oe,  $B_r = 1522$  G). It is a promising powder material for using in the chemical industry, medicine, and food industry.

#### 4. CONCLUSION

It is proved that the low-temperature decomposition of iron citrate salt  $\text{Fe}_3\{\text{C}_3\text{H}_5(\text{O})(\text{COO})_3\}_2$  in reducing hydrogen atmosphere under certain technological conditions allows to obtain nanosize iron powder. During the synthesis of powders in the temperature range of 250–450°C, the amount of ferromagnetic  $\alpha$ -Fe phase increases with temperature.

According to x-ray phase analysis, the powders synthesized at 350, 400, and 450°C consist only of the crystalline  $\alpha$ -Fe phase. Synthesis of iron powders at higher temperatures leads to an increase



**Fig. 4.** Dependence of the specific magnetization of powders obtained by the synthesis of iron citrate salts on the magnetic-field strength at temperatures [°C]: 1—250; 2—300; 3—325; 4—400; 5—450.

**TABLE 3.** Magnetic properties of powders obtained by decomposition–reduction of iron citrates.

Synthesis regime (during 2 h)	$\sigma_s$ , A·m <sup>2</sup> /kg	$H_c$ , Oe	$B_r$ , G
250°C	0.5	—	—
300°C	4.1	—	—
325°C	15.8	20	58.8
350°C	150	120	666
400°C	177.6	100	1522
450°C	179.6	65	1599

in their specific magnetization and residual induction due to an increase in the amount of ferromagnetic  $\alpha$ -Fe phase.

It is found that a low-temperature (400°C) decomposition–reduction of citrate salts in hydrogen atmosphere allows obtaining ferromagnetic nanosize  $\alpha$ -Fe powder with a specific surface area of 31.4 m<sup>2</sup>/g. High specific surface area and magnetic characteristics allow us to recommend the ferromagnetic  $\alpha$ -Fe powder as a magnetic base for composite materials for medical applications.

## REFERENCES

1. Y. Shi, Y. Xing, S. Deng, B. Zhao, Y. Fu, and Z. Liu, *Chem. Phys. Lett.*, **753**: Article 137600 (2020); doi:10.1016/j.cplett.2020.137600
2. V. F. Cardoso, A. Francesko, C. Ribeiro, M. Banobre-Lopez, P. Martins, and S. Lanceros-Mendez, *Adv. Healthc. Mater.*, **7**: 1700845 (2017); doi:10.1002/adhm.201700845

3. *Nanotekhnologiya v Blizhaishem Desyatiletii. Prognoz Napravleniya Issledovaniy* [Nanotechnology in the Next Decade. Research Direction Forecast] (Eds. M. C. Roco, R. S. Williams, and P. Alivisatos) (Moscow: Mir: 2002) (Russian translation).
4. Is Fatimah, Ganjar Fadillah, and Septian P. Yudha, *Arab. J. of Chem.*, **14**, Iss. 8: 103301 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103301>
5. S. Andreas, M. Lubbe, C. Alexiou, and C. Bergemann, *Journal of Surgical Research*, **95**, No. 2: 200 (2001); <https://doi.org/10.1006/jsre.2000.6030>
6. P. Singh and C. Upadhyay, *J. Magn. Magn. Mater.*, **458**: 39 (2018); [doi:10.1016/j.jmmm.2018.02.075](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.02.075)
7. B. Shapiro, R. Probst, H. Potts, D. Diver, and A. Lubbe, *Proceeding of 46<sup>th</sup> IEEE Conference on Decision and Control* (New Orleans, LA: 2007), p. 3.
8. M. Rabiei, A. Palevicius, A. Monshi, S. Nasiri, A. Vilkauskas, and G. Janusas, *Nanomaterials (Basel)*, **10**, No. 9: 1627 (2020); [doi:10.3390/nano10091627](https://doi.org/10.3390/nano10091627)
9. Fausto Fiorillo, *Metrologia*, **47**, No. 2: S114 (2010); [doi:10.1088/0026-1394/47/2/S11](https://doi.org/10.1088/0026-1394/47/2/S11)
10. N. D. Zvezdina, L. E. Martynova, and K. A. Zvezdin, *Nanotekhnika*, **2**, No. 10: 33 (2007) (in Russian).
11. O. V. Tolochko, D.-V. Lee, C.-J. Choi, D. Kim, and Mohammad Arif, *Pis'ma v ZhTF*, **31**, Iss. 18: 30 (2005) (in Russian); <http://www.journals4free.com/link.jsp?l=15091549>

PACS numbers: 78.67.Ve, 81.07.Pr, 81.70.Pg, 82.35.Np, 87.19.xj, 87.64.Ee, 87.85.Rs

## Magnetic-Liquid Nanosystems $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA}-\text{PEG}$ : Potential Applications in Cancer Thermotherapy

Quoc Thong Phan<sup>1</sup>, Chi Thang Nguyen<sup>2</sup>, and Huu Nguyen Luu<sup>3</sup>

<sup>1</sup>University of Khanh Hoa,  
01, Nguyen Chanh, Nha Trang,  
650000 Khanh Hoa, Vietnam

<sup>2</sup>Nha Trang Institute of Technology Research and Application — VAST,  
02, Hung Vuong,  
650000 Nha Trang, Vietnam

<sup>3</sup>Ton Duc Thang University,  
19, Nguyen Huu Tho, Quan 7,  
650000 Ho Chi Minh, Vietnam

In recent years, magnetic-liquid nanosystems (MNLs) have been of interest to biomedical applications. The  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA}-\text{PEG}$  MLNs with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles' core coated by PLA-PEG copolymer are used based on their nontoxicity, biocompatibility, and ability to increase heat based on the alternating external magnetic field. The  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA}-\text{PEG}$  MLNs of poly(lactide)-polyethylene glycol (PLA-PEG) with PLA:PEG (3:1, w/w) component ratio were fabricated by ring-opening polymerization of lactide for preparation. In particular, the sample *in vitro* investigation achieved a high induction heating effect that indicates the applicability of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA}-\text{PEG}$  MLNs incorporated magnetic induction hyperthermia (MIH) treatment. From this work, we believe that  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA}-\text{PEG}$  MLNs exhibit great potential properties for biomedical applications.

В останні роки магнетні рідкі наносистеми (МРНс) представляють інтерес для біомедичних застосувань. МРНс  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПЛА}-\text{ПЕГ}$  з магнетним ядром наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , покритим сополімером полі(лактид)-поліетиленгліколь (ПЛА-ПЕГ), використовуються завдяки їхній нетоксичності, біосумісності та здатності збільшувати тепло на основі змінного зовнішнього магнетного поля. МРНс  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПЛА}-\text{ПЕГ}$  зі співвідношенням компонентів ПЛА:ПЕГ (3:1, за вагою) були одержані шляхом кільцевої полімеризації лактиду для ліків. Зокрема, дослідження зразка у пробірці досягло високого індукційного нагрівального ефекту, що вказує на застосовність МРНс  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПЛА}-\text{ПЕГ}$ , що включають лікування магнетно-індукційною гіпертермією (МІГ). З цієї роботи ми вважаємо, що МРНс  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПЛА}-\text{ПЕГ}$  демонструють великі потенційні власти-

вості для біомедичних застосувань.

**Key words:** PLA–PEG copolymer,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PLA–PEG magnetic-liquid nanosystems, magnetic induction hyperthermia treatment.

**Ключові слова:** сополімер полі(лактид)–поліетиленгліколь, наночастинки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , магнетні рідкі наносистеми  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /полі(лактид)–поліетиленгліколь, лікування магнетно-індукційною гіпертермією.

(Received 6 October, 2021; in revised form, 9 October, 2021)

## 1. INTRODUCTION

In recent years, magnetic nanoparticles have been studied with wide applications in the biomedical field, including detection, imaging, and therapeutic treatment, magnetic resonance imaging (MRI) contrast enhancement [1–5], as well as cancer hyperthermia [3]. However, the nanoparticles will be unstable and easily clumped or agglomerated, reducing dispersibility and biocompatibility, leading to them being easily eliminated [4–6]. Therefore, the surface functionalization of magnetic nanoparticles is necessary to improve the dispersion and some biochemical characteristics [7]. Typically, organic materials are used for functionalization purposes, and polymeric micelles themselves are considered multifunction materials for drug delivery and diagnostic imaging [1]. The copolymer of hydrophilic and hydrophobic self-assembly separate chains forms a nanostructure that can produce supramolecular core–shell structures (10–100 nm) dispersed in water to form magnetic-liquid nanosystems (MLNs). The hydrophobic core of the micelles can carry hydrophobic agents, while the hydrophobic shell stabilizes the nanoparticles in water [8].

Among the MLNs recently studied,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles incorporated in the polymer micelle have been reported as a potential candidate [9, 10]. It demonstrated the ability to improve the biocompatibility and extend the blood circulation time [11]. Typically, the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles incorporated in the polymer micelle were synthesized by microemulsion, sol–gel, hydrothermal, thermal decomposition method, *etc.* [12–15].

On the other hand, magnetic nanoparticles need to be coated to increase biocompatibility, reduce toxicity and increase blood circulation [3]. The local killing ability of magnetic nanoparticles based on alternating external magnetic fields has been studied and applied in thermotherapy to kill cancer cells and tumours due to its ease of implementation, low cost, and reduced complication [18]. Recent studies have shown that magnetic nanoparticles are considered an

effective, versatile tool and have great applicability in the biomedical field, including the ability to kill cancer cells by thermotherapy [10].

In this work, we synthesized the MLNs consisting of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by the coprecipitation method [16]. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles coated by a copolymer of co(lactide)-polyethylene glycol (PLA-PEG) and then dispersed in water to form Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG MLNs. In which, PEG was used as a hydrophilic shell and PGA as a hydrophobic core. The balance between hydrophobic core-hydrophilic shell in water creates the spontaneous formation of nanoparticles [6, 17]. The Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles before and after coating PLA-PEG copolymer is compared. Thereby research the effect of PLA-PEG copolymer coating on the saturation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. On the other hand, *in vivo* investigations to kill cancer cells by MIH effect were also performed.

The structure and characteristics of the system were investigated by FE-SEM (field emission scanning electron microscopy), TEM (transmission electron microscopy), and (XRD) x-ray diffraction. The copolymer coverage of the nanoparticles is displayed through FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) measurement results. The mass contributions of the components were analysed by the TGA (thermal gravity analysis) measurement. The heating efficiency of the functionalized nanoparticles was demonstrated through MIH (magnetic induction hyperthermia) study.

## 2. MATERIAL AND METHODS

### 2.1. Synthesis, Characterization, and Structure of Magnetic Nanoparticles

Monolactide acid (LA), polyethylene glycol-2000 (PEG 2000), tin (II) 2-ethylhexanoate purchased from Sigma (St. Louis, MO, USA); and FeCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>OH, toluene, diclometan (DCM, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), methanol (CH<sub>3</sub>OH), ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) purchased from Merck (Germany). The water was used in the experiment is double distilled water.

PLA-PEG copolymer with PLA:PEG ratio at 3:1 (by weight) was prepared using ring-opening polymerization, in which the reaction occurred between lactic monomer and polyethylene glycol (PEG) in the presence of tin (II) 2-ethylhexanoate catalyst [19]. The PLA-PEG copolymer was dissolved in DCM (1 mg/ml) and stirred for 24 hours. Then, H<sub>2</sub>O was added to form the liquid mixture, stirring to disperse this mixture for 24 hours. Finally, the PLA-PEG copolymer dispersed in H<sub>2</sub>O (1 mg/ml) was obtained from the evacuation of DCM solvent.

The coprecipitation method [20] was used to synthesis  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles according to the following equation:



The surface of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles was functionalized by PLA-PEG copolymer into water. The amount of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles dispersed in water was first determined, then slowly dropped into PLA-PEG copolymer solution and stirred for 24 hours to obtain  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA-PEG}$  nanoparticles.

XRD (Empyrean, PANalytical, Netherland) was used to determine the crystal structure of nanoparticles, FE-SEM (JEOL JSM-4600F, US) and TEM (JEOL, JEM-1010) microscopes were used for size and size distribution characterization. The dynamic light scattering (DLS) measurements (Zetasizer-Nano ZS, Malvern, UK) was adopted to estimate the  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA-PEG}$  nanoparticle hydrodynamic diameter. The chemical bonds were observed by FTIR spectroscopy (Shimadzu FT-IR Prestige-21, Japan); meanwhile, the mass contribution of PLA-PEG was identified by Thermal Gravity Analysis (TGA, Shimadzu DTG-60H, Japan). Hysteresis loops at room temperature up to 11 kOe and  $M-T$  curves were measured by a home-made vibrating sample magnetometer (VSM).

## 2.2. Preparation for Magnetic Inductive Heating (MIH)

Experiments to determine the MIH effect of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA-PEG}$  MLNs were carried out on two pieces of equipment to measure specific absorption rate (SAR):

$$\text{SAR} = C_1(m_1/m_{cs}) \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (1)$$

where  $C_1$  is the liquid heat capacity (4.186 J/(g·°C) for water),  $m_1$  and  $m_{cs}$  are correspondingly masses of liquid and MLNs;  $\partial T/\partial t$ —the initial rate of temperature increase.

Low-field equipment based on an RDO generator of 5 kW was used to measure the heating curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA-PEG}$  MLNs in the field amplitude smaller than 100 Oe and frequency below 250 kHz, and this system was used for the controlled drug release experiment. The second MIH equipment used in an Ambrell Easyheat LI 3542 system of 4.2 kW generator provided field at 310 kHz with field amplitudes varying from 200 to 800 Oe.

Samples of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA-PEG}$  MLNs with concentrations of 1 and 3 mg/ml were measured for temperature change with distilled water used as the sole suspension solvent.

### 2.3. *In vivo* Cancer Cells' Treatment

In this experiment, a magnetic field of 60 Oe, frequency of 310 kHz, the concentration of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG MLNs 2 mg/ml was used to heat treatment to kill cancer cells.

In an *in vitro* cultured cancer cell model, 5·10<sup>6</sup> Sarcoma 180 cells were inoculated with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG MLNs (2 mg/ml). After heat treatment for 60 minutes with an alternating external magnetic field of 70 Oe, frequency 178 kHz, the cell samples were stained with blue trypan to determine the percentage of dead cells.

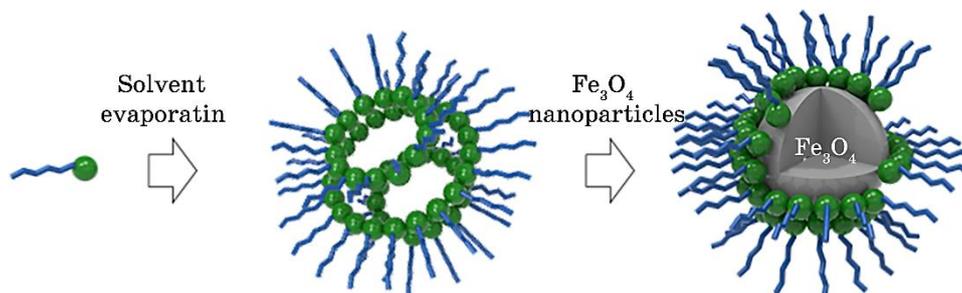
## 3. RESULT AND DISCUSSION

### 3.1. Fabrication and Characterization

The diagram in Fig. 1 describes the coating process of the PLA-PEG micelle around the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle core, forming a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG core-shell structure system with hydrophobic properties.

The XRD diagram (Fig. 2) shows that six peaks of both Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG samples (Fig. 2) are clearly defined. The characteristic diffraction peaks of the spinel structure: (200), (311), (400), (422), (511), and (400) [16] on the XRD diagram were independent. This result suggests that the formation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG compositional nanoparticles does not affect the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> crystal structure, which can lead to the conservation of the magnetic properties of the system. It will be discussed in the next section.

The average size of the core nanocrystal,  $d_c$ , estimated from XRD profile *via* Scherrer formula (Eq. (2)) [21] was around 15 nm, which is consistent with results shown in TEM images (Fig. 3).



**Fig. 1.** Schematic illustration of fabrication route of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG nanocarriers.

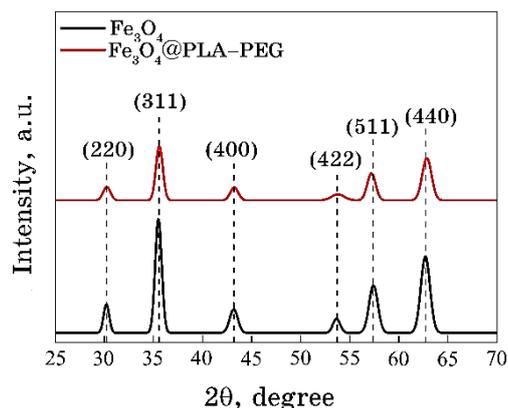


Fig. 2. XRD diagrams of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA-PEG}$ .

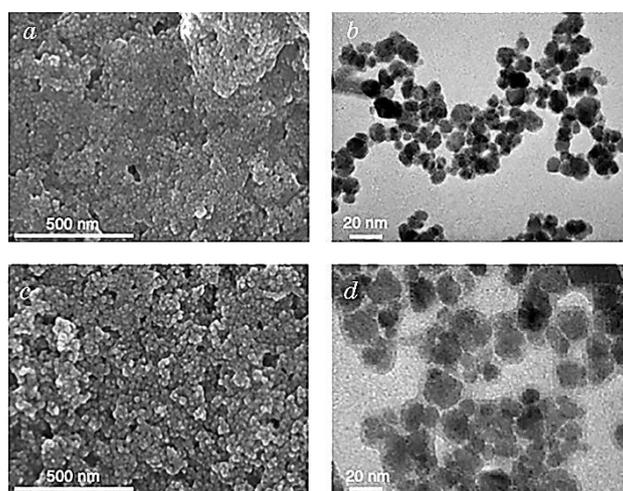


Fig. 3. SEM and TEM images of nanoparticles:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (*a*, *b*),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA-PEG}$  (*c*, *d*).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_B}, \quad (2)$$

where  $D$  is average crystal diameter;  $k \cong 0.9$  is a constant value related to shape particle;  $\lambda$  is electromagnetic radiation wavelength;  $\theta_B$  is Bragg diffraction angle;  $\beta$  is the line broadening at the full-width-half-maximum intensity (FWHM) subtracted the instrumental line broadening, in radians.

TEM images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA-PEG}$  samples are displayed in Fig. 3 showing that each spherical nanoparticle has a single core.

The functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG nanoparticles are fairly uniform with an average diameter of *ca.* 20 nm (Fig. 3, *d*) and larger than that of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles (*ca.* 15 nm as shown in Fig. 3, *b*). Figure 3, *d* clearly points out that the functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG nanoparticles have core-shell structures. For such a core-shell formation, it is assumed that the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles attract PLA component to form a strong binding on the core particle surface after penetrated the centre of PLA-PEG nanoparticles (of *ca.* 50 nm in size [16]) so that the outmost size of the copolymer particles become reduced to *ca.* 20 nm.

### 3.2. FTIR Spectra

The FTIR spectra of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG nanoparticles are shown in Fig. 4. The shift was found from the peak at 632 cm<sup>-1</sup> of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles spectrum (by the stretching of Fe-O bond) to the peak at 628 cm<sup>-1</sup> in the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG spectrum. It demonstrates that the PLA-PEG coating has contributed to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles. Moreover, the appearance of peak 1348 cm<sup>-1</sup> on the FTIR spectrum of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG nanoparticles also indicates the copolymer coating on the ferromagnetic nanoparticles [22].

### 3.3. Effect of PLA-PEG to Saturation Magnetization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG Nanoparticles

In this section, the saturation magnetization  $M_s$  of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG nanoparticles was examined in the different Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles concentration (from 1 mg/ml to 5 mg/ml), while the concentration of copolymer PLA-PEG remained unchanged (0.3 mg/ml).

Figure 5 shows the magnetic hysteresis curve of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, coated by various PLA-PEG mass ratios and measured at room temperature. The saturation magnetization values  $M_s$  were measured and the nonmagnetic polymer mass  $M_s^{nom}$  were calculated based on the nominal percentage and presented in Table 1.

The increase of saturation magnetization is observed with the increase of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composition (from sample No. 1 to sample No. 5). It is primarily due to the functionalization of the coated samples. A significant increase (up to 10%) of magnetization is evidenced. In other words, our experiment indicated that the coating with an appropriately biodegradable polymer (PLA-PEG) might somehow restore the magnetization reduction of the core Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles that was resulted during nanoparticle synthesis in general and their coprecipitation synthesis [23].

On the other hand, the highest saturation magnetization accom-

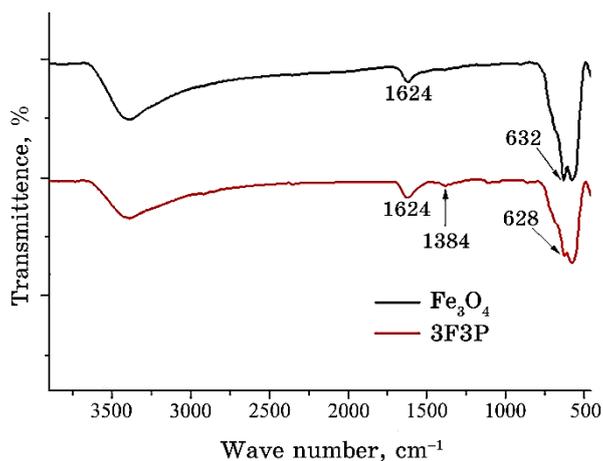


Fig. 4. FTIR spectra of nanoparticles  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA-PEG}$ .

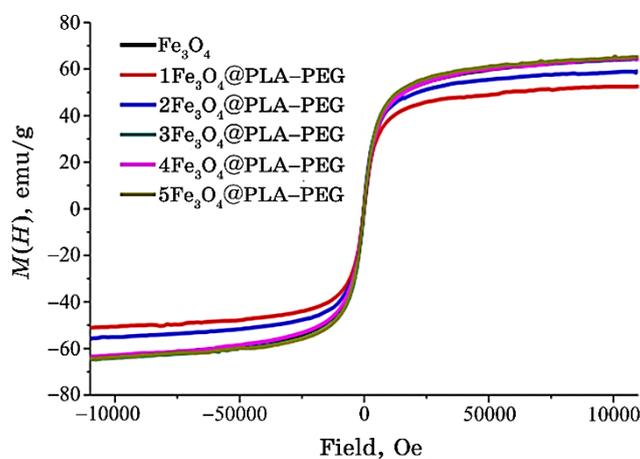


Fig. 5. Magnetic hysteresis curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles functionalized by PLA-PEG of various concentrations.

panying the highest stability in the No. 3 sample suggests that dispersion stability could be a crucial cause for high magnetization restoration.

The nanoparticle sample of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA-PEG}$  were analysed by TGA (diagrams are shown in Fig. 6) to estimate the mass contribution of nonmagnetic coating materials PLA-PGE in the experimental samples.

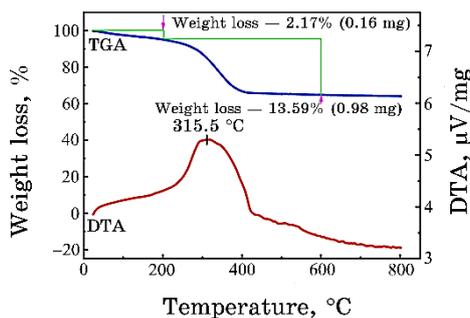
Table 2 summarizes the TGA-determined mass percentage  $m^{ex}$  along with the nominal mass  $m^{nom}$  for the coated samples. The data indicate that the mass percentages determined experimentally by

**TABLE 1.** Saturation magnetization  $M_s$  and  $M_s^{nom}$  of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG.

Sample	Component		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , %	$M_s$ , emu/g	$M_s^{nom}$ , emu/g
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , mg	PLA-PEG, mg			
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1	0	100	64.4	64.4
No.1	1	0.3	79.6	53	68.9
No.2	2	0.3	87	59.2	68.1
No.3	3	0.3	90.9	64.5	71
No.4	4	0.3	93	64.2	69
No.5	5	0.3	94.4	65.1	68.9

**TABLE 2.** Compare the mass percent of PLA-PEG experimentally determined TGA with the nominal value.

Sample	Component		$m_{Fe_3O_4}$	$m^{nom}$	$m^{ex}$
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , mg	PLA-PEG, mg			
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0	100	0	0
No.3	3	0.3	90.9	91	13.5
No.5	5	0.3	94.34	5.66	5.667

**Fig. 6.** TGA and DTA diagrams of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PLA-PEG.

TGA are consistent with those used in a nominal composition. This observation is consistent with that reported by Y. Piceiro-Redondo *et al.* [23].

The Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG nanoparticles exhibit higher dispersion stability than Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. This result is significant in opening up many new applications for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in biomedical fields such as hyperthermia treatment, magnetic resonance imaging (MRI), and studying the effects of physical mechanisms on their magnetization saturation.

### 3.4. MIH Studies

As introduced, the heating efficiency of the functionalized nanoparticles,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA-PEG}$ , after dispersing in water at concentrations of 1 and 3 mg/ml, was studied using MIH methods. The temperatures *vs.* time curves were recorded for different AC fields.

The heating curves measured with AC field amplitude varying from 200 to 800 Oe and at a constant frequency of 310 kHz are depicted in Fig. 7. As can be seen in this figure, the heating rate also increases with increasing field amplitude, and the final temperature of the medium rises to 42°C after 5 min and maybe rises to 55–60°C after 15 min magnetic inductive heating at a frequency of 310 kHz and AC fields of 800 Oe for the  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA-PEG}$  (approximately).

This result clearly shows that the therapeutic window for hyperthermia therapy, 40–45°C, can be easily reached within a few minutes by modifying the AC field amplitude during the treatment.

Another way, the heating efficiency or SAR for the  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA-PEG}$  sample with two different concentrations of 1 and 3 mg/ml were have calculated to get a better insight into the hyperthermia effect of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA-PEG}$  nanoparticles.

As can be observed, the SAR values obtained for the  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA-PEG}$  sample is achieved high efficiency of induction heating, especially at 1 mg/ml, reaching a maximum value of 228 W/g. This SAR value is comparable to what has been reported in the literature [24–26]. When the concentration increase to 3 mg/ml, the SAR increases not too high and reaches only about 174 W/g. This deterioration of the SAR can be related to particle aggregation with increasing concentration of MNPs, which tends to restrict the heating efficiency of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA-PEG}$  nanoparticles [23, 27].

Therefore, as can be seen from these results, the heating efficien-

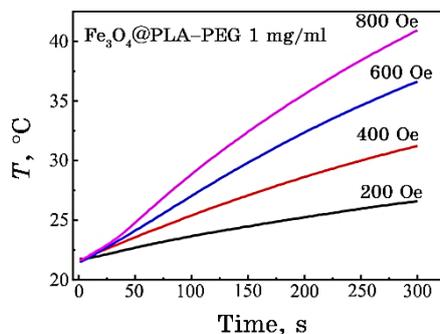


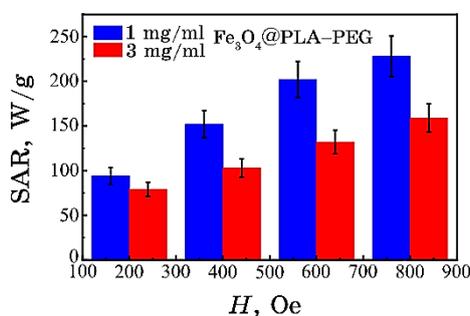
Fig. 7. Heating curves were taken at a frequency of 310 kHz and AC fields of 200, 400, 600, and 800 Oe for  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLA-PEG}$  specimens of 1 mg/ml concentration.

**TABLE 3.** Comparison saturation magnetization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles measured before and after subtraction of PLA-PEG coating mass.

Sample	$m_{sample}$ , $\mu\text{g}$	$M_s^{as-me}$ , emu/g	$M_s^{nom}$ , emu/g	$M_s^{ex}$ , emu/g
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10.5	64.4	64.4	64.4
No.3	13.8	64.5	71	74.5

**TABLE 4.** SAR of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG samples measured at 310 kHz, and 1 mg/ml.

$H$ , Oe	$m_{H_2O}$ , g	$m_{sample}$ , g	SAR, W/g
200	1.00	0.001	94
400	1.00	0.001	152
600	1.00	0.001	202
800	1.00	0.001	228

**Fig. 8.** SAR values for the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG nanoparticles, with 1 and 3 mg/ml, were obtained at different field amplitudes, 200–800 Oe and 310 kHz.

cy of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG is still remarkable even at the 3 mg/ml concentration, and they can be effectively used for hyperthermia treatment.

### 3.5. Kill Cancer Cells by MIH Using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG MLNS

Some previous research results [26] showed that using an alternating external magnetic field to heat the magnetic nanoparticles locally can damage and directly kill cancer cells. The thermotherapy method using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG MLNs shows that it can kill cancer cells, typically Sarcoma 180 cells.

In this experiment, we chose the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG MLNs with the concentration of 2 mg/ml, the magnetic field of 70 Oe, the frequen-

cy of 178 kHz to ensure that the temperature is in the thermotherapy region 42–52°C, and the Sarcoma 180 cancer cell line were used in this experiment. The results are presented in Table 5 and Fig. 9.

Research results show that Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG nanoparticles have the ability to kill cancer cells based on local heating ability on alternating external magnetic fields.

The results of Table 5 show that cells continued to die when stopping the use of thermotherapy. At 60 minutes after stopping treatment, dead cells (green cells) achieve 61.4%.

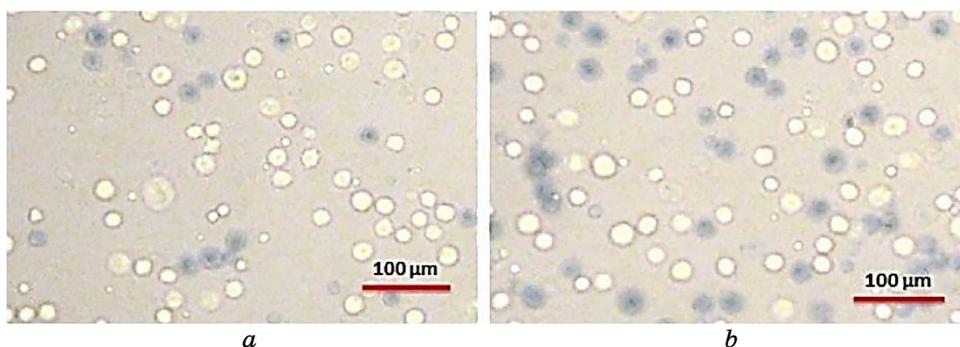
On the other hand, the results in Table 5 and Fig. 9 show that, after the end of heating, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG nanoparticles are still capable of affecting and killing cells. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles coated with PLA-PEG copolymer will help increase blood circulation, increase biocompatibility.

The saturation magnetic of core Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles tend to increase due to the impact of the nonmagnetic PLA-PEG shell on the surface of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles.

These results open the possibility of applying Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG MLNs to kill cancer cells and tumours by thermotherapy and in the biomedical field.

**TABLE 5.** Cell killing results by MIH (70 Oe, 178 kHz) using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG MLNs (2 mg/ml) with time of treatment of 45 min and 60 min.

Percentage of dead cells at time points after the end of the thermotherapy (%)		0'	10'	20'	30'	60'
Times of thermotherapy (45')	Sample experiment	18.0	30.9	36.1	41.3	50.0
	Control	6.0	7.4	8.3	8.7	9.8
Times of thermotherapy (60')	Sample experiment	23.1	37.8	50.7	56.3	61.4
	Control	6.9	7.5	7.0	7.3	8.6



**Fig. 9.** Sarcoma cells 180 at times: 0 min (*a*) and 60 min (*b*).

#### 4. CONCLUSION

This study successfully synthesized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and functionalized them by PLA-PEG to form single-core Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG core-shell nanoparticles. Besides, the coating layer helped improve the magnetic properties of the magnetic nanoparticles, including the higher saturation magnetization and lost power. The saturation magnetization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles after being functionalized is higher than that of uncoated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG MLNs have the ability to increase local heat based on alternating external magnetic fields, applied in thermotherapy to kill cancer cells and tumours. These results suggest the enormous potential of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PLA-PEG MLNs in biomedical fields, especially in cancer treatment.

#### REFERENCES

1. L. Zhang, H. Xue, C. Gao, L. Carr, J. Wang, B. Chu, and J. Shaoyi, *Biomater.*, **31**, Iss. 25: 6582 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.05.018>
2. K. Kluchova, R. Zboril, J. Tucek, M. Pecova, L. Zajoncova, I. Safarik et al., *Biomater.*, **30**, Iss. 15: 2855 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.02.023>
3. A. J. Giustini, A. A. Petryk, S. M. Cassim, F. A. Tate, I. Baker, and P. J. Hoopes, *Nano Life*, **1**, No. 01n02: 17 (2010); <https://dx.doi.org/10.1142%2F1793984410000067>
4. T. Reza and S. Negar, *Int. J. Biol. Macromol.*, **120**, Pt B: 2313 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.168>
5. Y. Lu, E. Zhang, J. Yang, and Z. Cao, *Nano Res.*, **11**, No. 10: 4985 (2018); <https://dx.doi.org/10.1007%2Fs12274-018-2152-3>
6. S. Kim, Y. Shi, J. Y. Kim, K. Park, and J. X. Cheng, *Expert. Opin. Drug Deliv.*, **7**, No. 1: 49 (2010); <https://doi.org/10.1517/17425240903380446>
7. M. D. Shultz, J. U. Reveles, S. N. Khanna, and E. E. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, No. 7: 2482 (2007); <https://doi.org/10.1021/ja0651963>
8. V. P. Torchilin et al., *Adv. Drug Deliv.*, **54**, No. 2: 235 (2002); [https://doi.org/10.1016/s0169-409x\(02\)00019-4](https://doi.org/10.1016/s0169-409x(02)00019-4)
9. T. Prabhakaran and J. Hemalatha, *Mat. Chem. Phys.*, **137**, No. 3: 781 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.09.064>
10. Z. Bakhtiary, A. A. Saei, M. J. Hajipour, M. Raoufi, O. Vermesh, and M. Mahmoudi, *Nanomed.: Nanotech., Biol. Med.*, **12**, No. 2: 287 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.nano.2015.10.019>
11. V. P. Torchilin et al., *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **58**, No. 14: 1532 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.addr.2006.09.009>
12. A. L. Oppegard, F. J. Darnell, and H. C. Miller, *J. Appl. Phys.*, **32**, Iss. 3: S184 (1961); <https://doi.org/10.1063/1.2000393>
13. B. L. Cushing, L. Vladimir, V. L. Kolesnichenko, and C. J. O'Connor, *Chem. Rev.*, **104**, No. 9: 3893 (2004); <https://doi.org/10.1021/cr030027b>

14. D. Zhao, X. Wu, H. Guan, and E. Han, *J. Sup. Flu.*, **42**, Iss. 2: 226 (2007); <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.supflu.2007.03.004>
15. J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, and T. Hyeon, *Ang. Chem. Int. Edi.*, **46**, No. 25: 4630 (2007); <https://doi.org/10.1002/anie.200603148>
16. S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, and R. N. Muller, *Chem. Rev.*, **108**, No. 6: 2064 (2008); <https://doi.org/10.1021/cr068445e>
17. D. Attwood, C. Booth, S. G. Yeates, C. Chaibundit, and N. M. P. S. Ricardo, *Int. J. Pharm.*, **345**, Nos. 1–2: 35 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2007.07.039>
18. M. Salloum, R. H. Ma, D. Weeks, and L. Zhu, *Int. J. Hyp.*, **24**, No. 4: 337 (2008); <https://doi.org/10.1080/02656730801907937>
19. Q. T. Phan, M. H. Le, T. T. H. Le, T. H. H. Tran, P. N. Xuan, and P. T. Ha, *Int. J. Pharm.*, **506**, Nos. 1–2: 32 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.05.003>
20. T. Shen, R. Weissleder, M. Papisov, A. Bogdanov, and T. J. Brady, *Magn. Reson. Med.*, **29**, No. 5: 559 (1993); <https://doi.org/10.1002/mrm.1910290504>
21. F. A. S. da Silva, E. E. G. Rojas, and M. F. de Campos, *Mat. Sci. Engin.*, **820**, Spec. Iss.: 373 (2015); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.820.373>
22. I. Hilger and W. A. Kaiser, *Biol. Med.*, **7**, No. 9: 1443 (2012); <https://doi.org/10.2217/nnm.12.112>
23. Y. Piceiro-Redondo et al., *Nanoscale Res. Lett.*, **6**, No. 1: 383 (2011); <https://doi.org/10.1186/1556-276x-6-383>
24. A. E. Deatsch and B. A. Evans, *J. Magn. Magn. Mater.*, **354**: 163 (2014); [https://ui.adsabs.harvard.edu/link\\_gateway/2014JMMM..354..163D/doi:10.1016/j.jmmm.2013.11.006](https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2014JMMM..354..163D/doi:10.1016/j.jmmm.2013.11.006)
25. M. A. Gonzalez-Fernandez, T. E. Torres et al., *J. Solid State Chem.*, **182**: 2779 (2009); <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2009.07.047>
26. H. Parmar, I. S. Smolkova, N. E. Kazantseva, V. Babayan, P. Smolka, R. Moučka et al., *Procedia Eng.*, **102**: 527 (2015); <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2015.01.205>
27. E. Lima Jr., E. de Biasi, M. V. Mansilla, M. E. Saleta, M. Granada, H. E. Troiani et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**: 045002 (2013); <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/4/045002>

PACS numbers: 81.16.Pr, 82.70.Dd, 83.80.Lz, 87.18.Hf, 87.19.xb, 87.85.Rs

## **Порівняльна аналіза застосування з профілактичною метою антибіотика та колоїдного розчину наночастинок срібла курчатам-бройлерам**

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 порівняльної аналізи застосування антибіотиків і колоїдного розчину наночастинок срібла із профілактичною метою курчатам-бройлерам. Законодавчими актами України й ЄС стосовно органічного вирощування птиці встановлено низку обмежень, заборон, зокрема на застосування профілактичних антибіотиків. Однак ще й нині немає рекомендацій щодо застосування дозволених ветеринарних препаратів. Срібло здавна відоме своїми антимікробними властивостями, однак надлишок срібла в організмі може також призвести до захворювань, наприклад аргірією. Застосування ж срібла у формі наносполук зводить цей ризик до мінімуму. З метою поглиблення уявлення про механізм дії розчину наночастинок срібла визначали їхній вплив на гематологічні показники курчат-бройлерів, показники їхньої продуктивності, якості та безпечності одержаної продукції. Аналізували ці показники, порівнюючи з аналогічними показниками в контрольній групі та групі курчат, які отримували з профілактичною метою антибіотик «Левофлокс». З результатів досліджень випливає, що застосування колоїдного розчину наночастинок срібла економічно вигідне та сприяє збільшенню живої маси курчат-бройлерів. Відповідно, підвищується рівень рентабельності виробництва м'яса курятини за використання наносполуки срібла. Застосування ж срібла у формі завісу наночастинок не приводить до його накопичення у тканинах і органах тваринного організму. Випоювання колоїдного розчину наночастинок срібла позитивно впливає на фізіологічний стан курей, сприяє збереженню птахопоголов'я, оптимізує санітарно-гігієнічні показники приміщень для утримання птахів. Економічна аналіза та показники продуктивності курчат-бройлерів свідчать, що застосування 1% колоїдного розчину наночастинок срібла курчатам-бройлерам вигідне, а затрати на його закупівлю та застосування компенсуються значними приростами живої маси курчат, зменшенням конверсії корму, підвищенням стійкості птиці до хвороб і збережності.

The article presents the results of a comparative analysis of the use of antibiotics and colloidal solution of silver nanoparticles for prophylactic purposes in broiler chickens. Legislation of Ukraine and the EU on organic poultry farming establishes a number of restrictions, prohibitions, in particular, the use of preventive antibiotics. However, there are still no recommendations for the use of permitted veterinary drugs. Silver has long been known for its antimicrobial properties; however, an excess of silver in the body can also lead to diseases such as argyria. In order to deepen the understanding of the mechanism of action of the solution of silver nanoparticles, their influence on the haematological parameters of broiler chickens, indicators of their productivity, quality and safety of the obtained products is determined. These indicators are analysed in comparison with similar indicators in the control group and the group of chickens receiving the antibiotic 'Levoflox' for prophylactic purposes. The results of the research show that the use of a colloidal solution of silver nanoparticles is cost-effective and increases the live weight of broiler chickens. Accordingly, the level of profitability of chicken-meat production at the poultry farm is increased with the use of the above-mentioned nutraceutical. The use of a solution of silver nanoparticles does not lead to its accumulation in tissues and organs of the animal body. Drinking a colloidal solution of silver nanoparticles has a positive effect on the physiological state of chickens, contributes to the preservation of poultry, and optimizes the sanitary and hygienic performance of premises for keeping birds. Economic analysis and productivity indicators of broiler chickens show that the use of 1% colloidal solution of silver nanoparticles is beneficial to broiler chickens, and the costs of its purchase and use are offset by significant increases in live weight of chickens, reduced feed conversion, and increased resistance to disease and safety.

**Ключові слова:** антибіотики, колоїдний розчин, наночастинки срібла, продуктивність, курчата-бройлери.

**Key words:** antibiotics, colloidal solution, silver nanoparticles, productivity, broiler chickens.

*(Отримано 11 серпня 2021 р.)*

## 1. ВСТУП

Якість м'яса птиці давно турбує громадськість України та світу. У країнах Євросоюзу діє заборона на профілактичні антибіотики у птахівництві з 2006 р. Адже під час надходження з кормом антибіотики тільки частково метаболізуються у печінці (30–60% від введеної дози), акумулюються в організмі тварин, виводяться з послідом до 20–50% у незміненому вигляді [1]. Разом з тим, залишкові кількості цих препаратів (нітрофуранів, сульфаніламідів, а також кокцидіостатиків) можуть накопичуватися в яйцях у кількостях, що перевищують максимально допустимий рівень.

Так, амоксицилін накопичується у жовтку та білку [2]. Введення куркам-несучкам гентаміцину у різних дозах підшкірно або внутрішньом'язово приводить до накопичення його в жовтку (до 90%), а хлортетрацикліну та сульфаніламідів — в білку [3, 4, 5].

Також залишки лікарських засобів накопичуються у м'язах і субпродуктах птиці. Термічне оброблення практично не впливає на концентрацію антимікробних препаратів у продукції.

Антибіотикостійкі мікроорганізми чинять серйозний негативний вплив на громадське здоров'я та рівень і тривалість життя населення [6]. Ця проблема не знає кордонів і не залежить від рівня економічного розвитку країни; це — складна, багатогранна, невідкладна глобальна проблема для громадського здоров'я, вирішити яку можливо, лише керуючись державною програмою суворого контролю застосування антибіотиків і комплексним міжгалузевим підходом «Одне здоров'я». Останній був підтриманий радою ЄС на основі глобальної ініціативи ВОЗ, МЕБ «Кодекс Аліментаріус».

Серед споживачів, які дбають про своє здоров'я, користується попитом саме органічна продукція, оскільки процес її виробництва суворо контролюється й обов'язково підтверджується сертифікатами відповідності. Щоправда, такі продукти, зазвичай, коштують дорожче, та й на ринку України — їх недостатня кількість і асортимент. Органічної курятини в роздрібній мережі немає взагалі [7]. Законодавчими актами України й ЄС стосовно органічного вирощування птиці встановлено низку обмежень, заборон, зокрема на застосування профілактичних антибіотиків. Однак ще й нині немає рекомендацій щодо застосування дозволених ветеринарних препаратів і достатньої кількості останніх.

Срібло ж здавна відоме своїми антимікробними властивостями, однак надлишок срібла в організмі може також призвести до захворювань, наприклад до аргірії. Застосування ж срібла у формі наносполук зводить цей ризик до мінімуму. Випоювання срібла птиці з водою у формі завису наночастинок не приводить до його накопичення у тканинах і органах тваринного організму [9].

З метою поглиблення уявлення про механізм дії розчину наночастинок срібла визначали їхній вплив на гематологічні показники курчат-бройлерів, показники їхньої продуктивності, якості та безпечності одержаної продукції. Аналізували ці показники, порівнюючи з аналогічними показниками в контрольній групі та групі курчат, що отримували з профілактичною метою антибіотик «Левофлоркс».

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Метою дослідів було:

— з'ясування (поглиблене дослідження) впливу нового антибактеріального препарату — 1% колоїдного розчину наночастинок срібла на курчатах-бройлерах;

— дослідження ефективності дії розчину срібла на зоотехнічні показники організму курчат-бройлерів, як окремого препарату, так і в комбінації з пребіотиком «Біо-Мос»;

— порівняння одержаних показників по дослідних групах з показниками групи, що отримувала профілактичний антибіотик «Левофлокс» аналогічно до схем його застосування у інтенсивному птахівництві.

З цією метою за принципом аналогів з добових курчат-бройлерів кросу Кобб-500 було сформовано три групи — по 50 голів у кожній.

У першому відділенні кімнати віварію курчата слугували контролем і отримували стандартний повноцінний раціон (стартовий комбікорм (1–15 діб), комбікорм «фініш-1» (15–28 діб) і комбікорм «фініш-2» — для відгодівлі перед забоєм (28–42 діб)).

У другому відділенні кімнати утримувалися дослідні курчата, які з 1-ї по 5-ту і з 21-ї по 25-ту добу вирощування отримували антибіотик «Левофлокс» у дозі 0,5 мл на 1 л води.

У третьому відділенні кімнати віварію курчата отримували основний раціон, де воду їм на 7-му, 14-ту, 21-шу, 28-му і з 35-ї по 42-гу добу замінювали 1% колоїдним розчином наночастинок срібла вволю.

Птицю в усіх дослідах утримували на підлозі за незмінної підстилки протягом 42-х діб.

Проби крові відбирали на 42-гу добу досліду з підкрильної вени у пробірки з гепарином для загальної аналізи крові, виведення лейкограми та визначення ряду біохімічних показників.

Кожні 10 днів проводили контрольне визначення живої маси курчат на електронних вагах. Після забою відбирали проби м'яса з різних частин тушки курчат для дослідження його якості та контролю залишкових кількостей антибіотику загальноприйнятими методами.

Перед проведенням планового забою курчат-бройлерів вимірювали температуру їхнього тіла та визначали кількість дихальних рухів.

Гематологічні показники визначали для виявлення змін гомеостазу організму внаслідок дії різних препаратів. Зміна маси тіла дослідних тварин порівняно з контролем є дуже важливим показником, зрушення якого свідчить про зміни в організмі — бажані чи небажані. Метою випробування нового препарату срібла на курчатах-бройлерах було виявити ці можливі зміни. Визначали вплив препарату на збережність і продуктивність птиці. Порівнювали одержані результати з даними по групі курчат, яким за-

стосовували профілактичний антибіотик, і контрольній групі. Крім того, відзначали зв'язок показників продуктивності курчат із мікробіоценозом кишечника [8].

Патологоанатомічні дослідження є одним з етапів вивчення біологічної реакції організму тварин на дію ветеринарних лікарських засобів і уможливають у багатьох випадках скласти точне уявлення про характер і складність перебігу патологічного процесу за дії досліджуваних речовин.

Морфологічні методи дослідження за їхньої значної інформативності та наукової ваги є обов'язковими в подібних експериментах. Дані досліджень істотно доповнюватимуть загальну картину ступеня вираженості можливих патологічних порушень у різних органах і тканинах організму тварин в умовах досліду.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

**Клінічні та гематологічні показники організму курчат-бройлерів.** Наведені в табл. 1 дані свідчать про задовільний клінічний стан дослідних курчат і відсутність негативного впливу досліджуваних препаратів на організм птиці, свідченням чого були фізіологічні значення кількості дихальних рухів і температури тіла.

Візуальні спостереження клінічного стану та поведінки курчат показали, що фізіологічно добре розвинені, здорові та вгодовані курчата обох дослідних групи (із гарним густим і чистим пір'ям, природнім апетитом). Деякі курчата з першої дослідної групи мали тьмяне, брудне оперення (ознака порушеного бактеріяльного гомеостазу мікробіоценозу кишечника), розлади травних процесів, діарею.

У курчат з контрольної групи пір'я також було забруднене послидом, часто рідким, темним, з неприємним запахом (ознака дисбактеріозу); деякі погано поїдали корм, були кволими.

Відомо, що система крові є найбільш чутливою й інформативною; вона одна із наймобільніших і найрухливіших систем, яка швидко реагує на вплив різних чинників і відображає зміни, що

**ТАБЛИЦЯ 1.** Клінічні показники курчат-бройлерів перед плановим забоем,  $M \pm m$ ,  $n = 30$ .<sup>1</sup>

Показник	Контроль	Дослідні групи	
		№1 Антибіотик	№2 Нанорозчин срібла
Температура тіла, °С	41,43 ± 0,15	41,39 ± 0,14	41,48 ± 0,15
Кількість дихальних рухів на хвилину	36,90 ± 0,12	36,00 ± 0,13	36,83 ± 0,13

проходять в організмі.

В результаті проведених гематологічних досліджень впродовж періоду вирощування вірогідної різниці між показниками крові курчат дослідних груп і контрольної не встановлено. Однак на 42-гу добу досліду в крові курчат другої дослідної групи спостерігали збільшення вмісту гемоглобіну на 11,6% порівняно з контролем, що за фізіологічної кількості еритроцитів є позитивним фактором. А в мазках крові від курчат з контрольної групи на 42-гу добу показано помірне зростання лейкоцитів за рахунок підвищення кількості гетерофілів та еозинофілів за одночасного пониження лімфоцитів і моноцитів (табл. 2).

Зменшення лімфоцитів і моноцитів свідчить про пониження захисних сил організму, зокрема бактеріяльного захисту, що спостерігали у контрольній групі. Також у мазках крові курчат цієї групи реєстрували зростання кількості еозинофілів і гетерофілів, що свідчить про розвиток алергічних реакцій і запальних процесів в організмі.

**ТАБЛИЦЯ 2.** Морфологічний склад крові курчат-бройлерів на 42-гу добу досліду,  $M \pm m$ ,  $n = 5$ .<sup>2</sup>

Показник	Контроль	Дослідні групи	
		№1 Антибіотик	№2 Нанорозчин срібла
Еритроцити, Т/л	3,30 ± 0,27	3,08 ± 0,26	3,48 ± 0,19
Гемоглобін, г/л	82,80 ± 10,62	86,80 ± 9,27	96,80 ± 5,26
Лейкоцити, Г/л	32,80 ± 2,50	25,80 ± 1,92	27,80 ± 1,48
Гетерофіли, %	33,20 ± 1,90	26,60 ± 3,78	29,80 ± 3,56
Еозинофіли, %	8,60 ± 1,14	5,40 ± 1,14	4,40 ± 1,10
Лімфоцити, %	56,20 ± 3,60	63,20 ± 5,36	59,40 ± 4,83
Моноцити, %	2,40 ± 0,50	5,00 ± 0,99	3,60 ± 0,89

Примітка:  $p \leq 0,05$  порівняно з контролем.

**ТАБЛИЦЯ 3.** Біохемічні показники крові курчат-бройлерів на 42 добу досліду, ммоль/л,  $M \pm m$ ,  $n = 5$ .<sup>3</sup>

Показники	Контроль	Дослідні групи	
		№1 Антибіотик	№2 Нанорозчин срібла
Загальний білок, г/л	32,30 ± 0,05	32,85 ± 1,90	34,00 ± 0,01
Сечова кислота	2,30 ± 0,40	2,7 ± 0,07	2,80 ± 0,07
Глюкоза	12,40 ± 0,15	12,10 ± 0,14	11,00 ± 0,50

Примітка:  $p \leq 0,05$  порівняно з контролем.

На нашу думку, виникнення помірного лейкоцитозу було зумовлено запальними процесами в травному каналі внаслідок розвитку хвороботворної бактеріальної флори, що підтверджувалося дисбіотичними змінами кольору та консистенції посліду.

Про перебіг білкового обміну робили висновки за такими показниками, як вміст загального білка та сечової кислоти у плазмі крові. Кількість білка у крові курчат з першої групи вірогідно зросла на 5,21% порівняно з контролем, що є свідченням поліпшення обміну речовин у організмі курчат. Вміст сечової кислоти був на 21% нижчим у плазмі крові курчат з контрольної групи.

Вуглеводневий обмін контролювали за вмістом глюкози у крові курчат. Значної різниці по цьому показнику між контрольною та дослідними групами виявлено не було (табл. 3). Його значення були в межах 11,00–12,10 ммоль/л, що відповідає фізіологічним значенням.

**Показники продуктивності курчат-бройлерів.** Підтверджувальні результати приростів живої маси курчат-бройлерів одержали в лабораторному досліді.

Кращі прирости (більше на 9,4%) одержали в групі курчат, які отримували профілактичний антибіотик «Левовлокс», — перша дослідна група. Прирости маси тіла курчат другої дослідної групи, де птиці випоювали 1% розчин наночастинок срібла, були вищими за прирости контрольних курчат на 8,2% (табл. 4). Отже, цим доведено стимулювальну ріст дію препарату срібла. Однак, слід відмітити, що порівняно з приростами маси тіла курчат, які отримували антибіотик, вони були невірогідними.

Прослідкувавши прирости маси тіла в динаміці, в ході досліді, можна сказати, що на 20-ту добу експерименту найліпші прирости живої маси мали курчата другої дослідної груп. Надалі різницю приростів констатували аналогічно до фінального результату.

Відсоткове співвідношення маси патраної тушки до живої маси (табл. 5) наглядно показує, що найвищий вихід м'яса констатували від тварин першої та другої дослідних груп. А найбільша різниця між масою тіла та забійним виходом була у курчат першої дослідної групи. Отже, перевага у масі тіла була за рахунок збільшеної маси внутрішніх органів, зокрема кишечника (табл. 8). А це, звичайно, є небажаним чинником у птахівництві.

Встановлено, що за вищої живої маси курчат першої дослідної групи (які отримували профілактичний антибіотик) вища маса тушки була у другій дослідній групі курчат (які отримували нанорозчин срібла). Одержані результати підтверджують дослідження зарубіжних вчених щодо одного із механізмів дії антибіотика. Разом з тим, найнижчу масу тіла перед забоєм встановлено нами у курчат контрольної групи; найнижчою в цій групі бу-

**ТАБЛИЦЯ 4.** Маса тіла курчат-бройлерів за періодами вирощування,  $M \pm m$ , г,  $n = 30$ .<sup>4</sup>

Доба дослідю	Контроль	Дослідні групи	
		№1 Антибіотик	№2 Нанорозчин срібла
10	173,90 ± 8,76	178,70 ± 7,91	173,13 ± 7,0
20	594,96 ± 18,54	624,1 ± 22,34	640,67 ± 15,21
30	1205,08 ± 24,19	1320,50 ± 55,01*	1298,29 ± 41,29*
42	2028,65 ± 61,69	2220,01 ± 33,16*	2195,85 ± 41,12*

Примітка: \* —  $p \leq 0,05$  порівняно з контролем.

**ТАБЛИЦЯ 5.** Співвідношення маси тіла та маси патраної тушки курчат-бройлерів,  $M \pm m$ ,  $n = 30$ .<sup>5</sup>

Показник	Контроль	Дослідні групи	
		№1 Антибіотик	№2 Нанорозчин срібла
Маса тіла при забої, г	2028,65 ± 61,69	2220,01 ± 33,16*	2195,85 ± 41,12*
Маса тіла, %	100%	109,40%	108,25%
Забійний вихід, г	1377,34 ± 52,9	1589,41 ± 71,74*	1593,19 ± 53,76*
Забійний вихід, %	67,89	71,6	72,55
Конверсія корму, кг	2,22	2,04	2,01

Примітка: \* —  $p \leq 0,05$  порівняно з контролем.

ла і маса патраної тушки, а довжина та вага кишечника була, навпаки, найвищою (табл. 8). Це є свідченням того, що травні процеси у курчат цієї групи перебігали повільно й менш ефективно.

Зростання середньодобових приростів маси тіла птиці порівняно з контролем відмічали впродовж дослідю в усіх дослідних групах, однак у різній мірі.

В період з 10-ї по 20-ту добу вирощування курчат вірогідно вищі середньодобові прирости реєстрували у другій дослідній групі (курчата отримували нанорозчин срібла) — у 11% порівняно з контролем. У першій групі курчат за цей період досліджуваній показник зріс порівняно з контролем невірогідно.

В період з 20-ї по 30-ту добу вирощування курчат-бройлерів вищі середньодобові прирости констатували у першій дослідній групі — 14 % (табл. 7).

В період з 30-ї по 42-гу добу середньодобові прирости маси тіла в обох дослідних групах були вищими (на 9,2% — в першій і на

**ТАБЛИЦЯ 6.** Середньодобові прирости маси тіла курчат-бройлерів за періодами вирощування,  $M \pm m$ , г,  $n = 30$ .<sup>6</sup>

Період, доба	Контроль	Дослідні групи	
		№1 Антибіотик	№2 Нанорозчин срібла
1–10	12,84 ± 0,36	13,32 ± 0,20	12,77 ± 2,28
10–20	42,11 ± 0,99	44,55 ± 1,37	46,75 ± 1,62*
20–30	61,01 ± 2,34	69,63 ± 2,82*	65,76 ± 2,18
30–42	82,36 ± 3,31	89,95 ± 3,16*	89,76 ± 2,99*

Примітка: \* —  $p \leq 0,05$  порівняно з контролем.

**ТАБЛИЦЯ 7.** Абсолютні прирости маси тіла курчат-бройлерів за періодами вирощування,  $M \pm m$ , г,  $n = 30$ .<sup>7</sup>

Період, доби	Контроль	Дослідні групи	
		№1 Антибіотик	№2 Нанорозчин срібла
1–10	128,43 ± 2,90	133,23 ± 5,02*	127,66 ± 4,44
10–20	421,06 ± 12,67	445,49 ± 14,28	467,53 ± 14,70
20–30	610,12 ± 20,13	696,31 ± 19,81*	657,63 ± 19,24
30–42	823,57 ± 26,50	899,51 ± 27,34*	897,56 ± 24,90*

Примітка: \* —  $p \leq 0,05$  порівняно з контролем.

**ТАБЛИЦЯ 8.** Маса внутрішніх органів курчат-бройлерів,  $M \pm m$ , г,  $n = 30$ .<sup>8</sup>

Назва органу	Контроль	Дослідні групи	
		№1 Антибіотик	№2 Нанорозчин срібла
Печінка	39,57 ± 1,32	45,21 ± 1,14*	40,94 ± 2,54
Селезінка	3,49 ± 0,30	4,03 ± 0,20	3,56 ± 0,46
Серце	8,70 ± 0,29	8,41 ± 0,33	8,63 ± 0,29
М'язовий шлунок без кутикули	27,75 ± 1,25	27,01 ± 0,53	26,51 ± 1,89*
Маса кишечника	88,00 ± 3,59	91,18 ± 3,29	86,50 ± 1,66
Довжина кишечника, см	201,40 ± 1,34	199,87 ± 1,70	199,18 ± 5,25

Примітка: \* —  $p \leq 0,05$  порівняно з контролем.

8,9 % — в другій групі) порівняно з контролем.

Одержані результати середньодобових приростів узгоджуються з абсолютними приростами живої маси птиці, що за період з 30-ї по 42-гу добу вірогідно збільшились у курчат першої дослідної

групи на 9,2%, а у курчат другої дослідної групи — на 9,8 (табл. 7).

**Результати патологоанатомічного розтину курчат.** При післязабійному огляді внутрішніх органів встановлено, що зовнішні вигляди товстих кишечників курчат з різних груп відрізнялися. У курчат з контролю кишечник на 29-ту та 42-гу добу досліду був гіперемійований, інтенсивно-рожевого кольору з кровонаповненими судинами. Вміст кишечника був темного кольору (коричневим, іноді зеленкуватим), рідким, з неприємним запахом та, подекуди, з домішками слизу. Це є свідченням, на нашу думку, мікрозапалень кишечника внаслідок дисбактеріозу та хвороботворної дії патогенних і умовно-патогенних мікроорганізмів.

У курчат з першої дослідної групи, яким застосовували антибіотик, кишечник був значно збільшений, розтягнений; стінка кишечника потоншена, блідо-рожевого кольору; кишковий вміст був погано перетравлений, що свідчить про неповноцінне засвоєння поживних речовин і нераціональне використання кормів (висока конверсія корму) внаслідок недостатньої кількості симбіотичної мікрофлори в кишечнику.

Кишечник курчат другої з дослідних груп був кремового кольору, нерозтягненим і незапаленим; внутрішній вміст був добре перетравленим, напіврідким і мав фізіологічний вигляд. Отже, колоїдний розчин наночастинок срібла (друга дослідна група) позитивно впливає на роботу кишечника, який ліпше й ефективніше переробляє поживні речовини корму. А це, в свою чергу, позитивно впливає на мікроструктуру тканин кишечника. За таких умов кишечник не розтягується і не зашлаковується. Понижується конверсія корму (табл. 5).

Травний канал курчат другої дослідної групи має меншу довжину та, відповідно, масу, що наглядно демонструють проведені нами дослідження (табл. 9). Це має велике значення для виробництва через те, що маса тіла курчат збільшується не за рахунок внутрішніх органів, а за рахунок нарощення м'язових волокон.

Срібло, коригує еубіоз кишечника, інактивує та руйнує патогенні й умовно-патогенні мікроорганізми, не зачіпаючи нормомікрофлору. Також позитивним є те, що завдяки корисній мікробіоті поживні речовини кормів швидко й ефективно засвоюються організмом.

Важливим показником щодо вирішення питання про доцільність та ефективність використання випробовуваного препарату як альтернативи антибіотикам є не тільки маса тіла птиці, але й маса таких внутрішніх органів як печінка, селезінка та серце.

Проведеними дослідженнями встановлено, що різниця маси серця та селезінки у курчат-бройлерів дослідних груп була невірогідною. Однак важливо відмітити, що печінка від деяких ку-

**ТАБЛИЦЯ 9.** Хемічний склад м'язової тканини курчат-бройлерів, %,  $M \pm m$ ,  $n = 3$ .<sup>9</sup>

Показники	Контроль	Дослідні групи	
		№1 Антибіотик	№2 Нанорозчин срібла
Волога	76,49 ± 0,21	74,16 ± 0,25	74,23 ± 0,22
Суха речовина	24,50 ± 0,21	24,81 ± 0,11	25,17 ± 0,22
Білок	20,27 ± 0,17	20,11 ± 0,06	20,35 ± 0,20
Загальні ліпіди	1,52 ± 0,05	3,16 ± 0,09	3,30 ± 0,10
Зола	1,15 ± 0,01	1,14 ± 0,01	1,15 ± 0,01
БЕР	1,55 ± 0,09	1,40 ± 0,04	1,40 ± 0,05
Са	0,06 ± 0,001	0,06 ± 0,001	0,05 ± 0,002
Р	0,22 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,22 ± 0,01

рчат з першої дослідної групи (де застосовували антибіотик) була збільшена, світлішого кольору та пухкої консистенції. Це, на нашу думку, свідчить про значне навантаження на неї з боку антибіотику та тенденцію до жирової дистрофії.

Печінка є органом, який відіграє надзвичайно важливу роль у травленні, обмінних процесах, гомеостазі, захисті організму від токсинів тощо. Займаючи центральне місце в регуляції обміну речовин, зв'язуючи порталне та загальне коло кровообігу, печінка знешкоджує токсичні продукти, які утворюються в організмі або потрапляють різними шляхами в організм і раніше від інших реагує на дію несприятливих чинників. Будь-яка хемічна речовина, потрапивши в організм, не може проминути цей орган, що виконує детоксикаційну функцію. Тому і деякі лікарські засоби можуть викликати ураження печінки. У курчат, що отримували 1% розчин срібла з концентрацією у 10 мг/л, печінка була фізіологічного розміру та кольору. Отже, цей препарат не викликає негативних змін у печінці. Результати досліджень інших внутрішніх органів наведено у табл. 8. Селезінка та серце курчат з усіх груп відповідали фізіологічним параметрам цих органів. У курчат 1-ї групи маса печінки була вищою на 14,23% порівняно з контролем. У другій дослідній групі статистично значущих змін маси печінки не реєстрували.

Разом з тим, маса м'язового шлунка без кутикули та маса кишечника, звільненого від умісту, вірогідно були меншими в групах курчат, що отримували препарат срібла; кишечник від них був також коротшим, аніж від курчат інших груп. Маса м'язового шлунка в другій дослідній групі була на 5,5% меншою за аналогічний показник у контролі. Маса кишечника у курчат з першої групи була вищою на 3,6%. Довжина кишечника зміню-

валася невірогідно. Візуальним оглядом кишечника курчат виявлено гіперемію та потовщення стінки у курчат з контрольної та першої дослідної груп.

**Показники якості одержаної продукції.** Субпродукти та зразки м'язової тканини з різних частин тіла, відібрані у курчат-бройлерів обох дослідних та контрольної груп, були об'єднані у загальні проби, окремо для кожної групи.

Всі проби м'язової тканини та субпродуктів було перевірено на наявність пестицидів і важких металів. За всіма показниками м'ясо та субпродукти від курчат 2-ї дослідної групи відповідали чинним нормам і були належної якості. Числові значення залишкових кількостей антибіотиків у м'ясі курчат перевищували гранично допустимі значення. Вміст антибіотику «Левофлокс» у м'ясі птиці першої дослідної групи був виявлений на рівні 0,02 мг/кг. Разом з тим до переліку обов'язкових перевірок щодо максимального допустимого рівня фармакологічно активних речовин в частинах тушок птиці «Левофлокс» не входить.

Органолептичні дослідження м'яса проводилися через 24 години після забою. В результаті цих досліджень встановлено: у всіх зразках поверхня тушок суха (вкрита кірочкою підсихання), блідо-рожевого кольору з жовтуватим відтінком; підшкірний і внутрішній жир блідо-жовтого кольору; серозна оболонка грудочеревної порожнини волога, блискуча; м'язи на розрізі злегка вологі, не залишають вологої плями на фільтрувальному папері, блідо-рожевого кольору, пружної консистенції (ямка при натискуванні виповнювалася швидко); запах специфічний, властивий свіжому м'ясу птиці.

Вміст сухої речовини та білка у м'язовій тканині птиці змінювався невірогідно. Істотні відмінності стосувалися вмісту жиру у м'ясі курчат. У контролі цей показник був значно меншим, аніж в усіх дослідних групах бройлерів. Це, можливо, пов'язане із недостатнім фізіологічним розвитком організму курчат (маса тіла та прирости в цій групі були також вірогідно меншими) та прогресуючим дисбактеріозом. Отже, застосування нанорозчину срібла сприяє поліпшенню хемічного складу курячого м'яса та вказує на ліпшу конверсію корму. Інші показники м'яса дослідних і контрольних груп курчат істотно не змінювалися (табл. 9).

Такі показники, як кислотне та перекисне число м'яса, кількість патогенних мікроорганізмів і сальмонел, КМАФАнМ відповідали чинним нормам і не перевищували максимального допустимі рівні (табл. 10).

Під час проведення проби варіння встановлено, що бульйон з тушок курчат 2-ї дослідної групи був прозорий, ароматний. Строннього запаху та смаку не виявлено (табл. 11).

Дегустаційною пробою було встановлено, що найліпші смакові

**ТАБЛИЦЯ 10.** Фізико-хімічні та радіологічні показники якості м'яса курчат-бройлерів,  $M \pm m$ ,  $n = 3$ .<sup>10</sup>

Показник	Кислотне число, мг КОН	Перекисне число, %	Патогенні М.О., сальмонели	ЄМАФАНМ, Іg ЕУО/г	Cs, Бк/кг	Sr, Бк/кг
Контроль	$0,82 \pm 0,04$	$0,007 \pm 0,001$	не виділено	$2,95 \pm 0,01$	$2,04 \pm 0,05$	$0,71 \pm 0,02$
№1 Антибіотик	$0,84 \pm 0,02$	$0,007 \pm 0,001$	не виділено	$3,21 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,02$	$0,16 \pm 0,01$
№2 Нанорозчин срібла	$0,73 \pm 0,02$	$0,007 \pm 0,001$	не виділено	$3,14 \pm 0,02$	$1,16 \pm 0,03$	$0,09 \pm 0,01$
МДР	1	0,1	25	не більше 5	200	20

**ТАБЛИЦЯ 11.** Дегустаційна оцінка м'яса (грудні м'язи) курчат-бройлерів (проба варіння), бал,  $M \pm m$ ,  $n = 3$ .<sup>11</sup>

Показник	Контроль	Дослідні групи	
		№1 Антибіотик	№2 Нанорозчин срібла
Смак	$4,53 \pm 0,04$	$4,27 \pm 0,06^*$	$4,62 \pm 0,02$
Аромат	$4,77 \pm 0,05$	$4,47 \pm 0,05$	$4,68 \pm 0,02$
Соковитість	$4,15 \pm 0,04$	$4,57 \pm 0,01^*$	$4,65 \pm 0,03^*$
Ніжність	$4,58 \pm 0,03$	$4,70 \pm 0,03^*$	$4,72 \pm 0,05^*$
Загальна оцінка	$18,03 \pm 0,03$	$18,01 \pm 0,02$	$18,67 \pm 0,03^*$

Примітка: \* —  $p \leq 0,05$  порівняно з контролем.

якості має м'ясо, одержане від курчат другої дослідної групи, яким застосовували розчин срібла; воно отримало найбільшу кількість балів, а комплексне застосування розчину наночастинок срібла уможливило значно підвищити біологічну та харчову цінність курятини. М'ясо від курчат першої дослідної групи отримало вірогідно нижчу кількість балів за смак та аромат.

**Економічна ефективність застосування досліджуваних препаратів.** Збільшення ефективності виробництва м'яса бройлерів є одним із найактуальніших питань українських птахофабрик. Важливим чинником є оптимізація процесу виробництва, його економічна віддача, тобто оптимальне співвідношення затрат до прибутків. Тому, на сьогодні особливо актуальним є питання вдосконалення та широке впровадження новітніх технологій, що уможливають виробляти більше продукції з меншими затратами.

Основними чинниками, що впливають на собівартість продукції птахівництва є підвищення збереженості поголів'я, санітарно-гігієнічний стан птахогосподарства та високий рівень енергозбереження в ньому. Треба враховувати, що в структурі затрат на утримання птиці біля 75% витрат припадає на корми; отже, для пониження собівартості продукції птахівництва, у першу чергу, необхідно понижувати затрати на годівлю.

Зменшити їх можна за рахунок поліпшення засвоєння корму у травному каналі птахів. Цьому сприяє створення умов для оптимізації травлення застосуванням 1% колоїдного розчину наночастинок срібла.

Економічну ефективність застосування стимуляторів росту в годівлі курчат-бройлерів визначали, враховуючи продуктивність птиці, витрати на ветеринарні заходи, закуплений корм і кормові добавки, собівартість одержаної продукції та прибуток від її реалізації.

В контрольній групі птиці недоодержали в середньому по 50–100 г на голову.

Найвищий валовий приріст маси тіла курчат-бройлерів одержано в першій дослідній групі. Найменші прирости одержали від курчат контрольної групи.

Характеризуючи собівартість 1 кг приросту живої маси в наших дослідженнях, відмічено, що найнижчою вона була у групі курчат-бройлерів, які не одержували жодного із нутріцевтиків.

Найбільше кормів за період вирощування було витрачено у першій дослідній групі, і, як наслідок, в цій групі — найбільші затрати коштів на годівлю курчат. Однак у цій групі відмічено високі прирости маси тіла ( $2220,01 \pm 33,16$ ) порівняно з контрольною, в якій було витрачено майже стільки ж кормів за значно нижчих приростів маси тіла ( $2028,65 \pm 61,69$ ).

Найкращу оплату корму продукцією констатували в другій дослідній групі та найменші витрати коштів на корми були за достатньо високих приростів маси тіла.

Найнижчим прибуток був у контрольній групі курчат. Це ж стосується і прибутків на 1 кг приросту живої маси птахів.

Розрахунки економічної ефективності засвідчили, що загальні видатки на вирощування курчат-бройлерів кросу Кобб-500 в обох дослідних і контрольній групах відрізнялися неістотно. Разом з тим, якість м'яса була вищою у другій дослідній групі. Загальна сума виручки від реалізації курчат була найнижчою в контрольній групі.

#### 4. ВИСНОВКИ

Із результатів досліджень випливає, що застосування колоїдного

розчину наночастинок срібла сприяє збільшенню живої маси курчат-бройлерів, і, відповідно, підвищується рівень рентабельності виробництва м'яса курятини на птахофабриці за використання вищеназваного препарату.

Застосування колоїдного розчину позитивно впливає на фізіологічний стан курей, сприяє збереженню птахопоголів'я, оптимізує санітарно-гігієнічні показники приміщень для утримання птиці. Таким чином, економічна аналіза та підрахунки продуктивності курчат-бройлерів свідчать, що застосування 1% колоїдного розчину наночастинок срібла економічно вигідне, а затрати на його закупівлю та застосування компенсуються значними приростами живої маси курчат, зменшенням конверсії корму, підвищенням стійкості птиці до хвороб і збережності. Як наслідок, відбувається значне здешевлення виробництва курятини.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ю. В. Доброжан, Р. В. Метеля, Л. В. Шевченко, *Матеріали міжнар. наук.-практ. конф. «Контроль безпеки харчових продуктів. Україна–ЄС: невирішені питання»* (Київ: 2018), с. 114.
2. W. O. Khattab, H. B. Elderea, E. G. Salem, and N. F. Goma, *Journal of Egypt Public Health Association*, **85**, No. 5: 297 (2010).
3. A. Alaboudi, E. Basha, and I. Musalla, *Food Contaminants*, **33**: 281 (2013).
4. A. K. Alm-El-Dein and E. R. Elhearon, *New York Science Journal*, **3**, No. 11: 135 (2010).
5. H. Amjad, J. Iqbal, and M. Naeem, *Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences*, **42**, No. 4: 223 (2005).
6. М. Д. Кучерук, Д. А. Засекін, В. О. Ушкалов, Л. М. Виговська, *Біоресурси і природокористування України*, **10**, №5–6: 205 (2018); <https://doi.org/10.31548/bio2018.05.026>
7. М. Д. Кучерук, *Біоресурси і природокористування України*, **10**, №3–4: 211 (2018); <http://dx.doi.org/10.31548/bio2018.03.027>
8. М. Д. Кучерук, Д. А. Засекін, Р. О. Димко, *Ukrainian Journal of Ecology*, **8**, №2: 287 (2018); DOI: [10.15421/2018\\_340](https://doi.org/10.15421/2018_340)
9. С. Шуляк, Д. Засекін, *Тваринництво України*, **3–4**: 48 (2014); [http://nbuv.gov.ua/UJRN/TvUkr\\_2014\\_3-4\\_15](http://nbuv.gov.ua/UJRN/TvUkr_2014_3-4_15)

## REFERENCES

1. Yu. V. Dobrozhan, R. V. Metelia, and L. V. Shevchenko, *Materialy Mizhnar. Nauk.-Prakt. Konf. 'Kontrol Bezpechnosti Kharchovykh Produktiv. Ukraina–ES: Nevyrisheni Pytannia'* (Kyiv: 2018), p. 114 (in Ukrainian).
2. W. O. Khattab, H. B. Elderea, E. G. Salem, and N. F. Goma, *Journal of Egypt Public Health Association*, **85**, No. 5: 297 (2010).
3. A. Alaboudi, E. Basha, and I. Musalla, *Food Contaminants*, **33**: 281 (2013).
4. A. K. Alm-El-Dein and E. R. Elhearon, *New York Science Journal*, **3**,

- No. 11: 135 (2010).
5. H. Amjad, J. Iqbal, and M. Naeem, *Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences*, **42**, No. 4: 223 (2005).
  6. M. D. Kucheruk, D. A. Zasiakin, V. O. Ushkalov, and L. M. Vyhovska, *Bioresursy i Pryrodokorystuvannia Ukrainy*, **10**, Nos. 5–6: 205 (2018) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.31548/bio2018.05.026>
  7. M. D. Kucheruk, *Bioresursy i Pryrodokorystuvannia Ukrainy*, **10**, Nos. 3–4: 211 (2018) (in Ukrainian); <http://dx.doi.org/10.31548/bio2018.03.027>
  8. M. D. Kucheruk, D. A. Zasiakin, and R. O. Dymko, *Ukrainian Journal of Ecology*, **8**, No. №2: 287 (2018) (in Ukrainian); DOI: [10.15421/2018\\_340](https://doi.org/10.15421/2018_340)
  9. S. Shulyak and D. Zasekin, *Tvarinnictvo Ukraïni*, **3–4**: 48 (2014); [http://nbuv.gov.ua/UJRN/TvUkr\\_2014\\_3-4\\_15](http://nbuv.gov.ua/UJRN/TvUkr_2014_3-4_15)

---

*National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine,  
15, Heroes of the Defence Str.,  
UA-03041 Kyiv, Ukraine*

<sup>1</sup> **TABLE 1.** Clinical parameters of broiler chickens before slaughter,  $M \pm m$ ,  $n = 30$ .

<sup>2</sup> **TABLE 2.** Morphological composition of the blood of broiler chickens on the 42<sup>nd</sup> day of the experiment,  $M \pm m$ ,  $n = 5$ .

<sup>3</sup> **TABLE 3.** Biochemical parameters of blood of broiler chickens on the 42<sup>nd</sup> day of the experiment, mmole/l,  $M \pm m$ ,  $n = 5$ .

<sup>4</sup> **TABLE 4.** Body weight of broiler chickens by rearing periods,  $M \pm m$ ,  $g$ ,  $n = 30$ .

<sup>5</sup> **TABLE 5.** The ratio of body weight and weight of gutted carcass of broiler chickens,  $M \pm m$ ,  $n = 30$ .

<sup>6</sup> **TABLE 6.** Average daily body weight gain of broiler chickens by rearing periods,  $M \pm m$ ,  $g$ ,  $n = 30$ .

<sup>7</sup> **TABLE 7.** Absolute weight gain of broiler chickens by rearing periods,  $M \pm m$ ,  $g$ ,  $n = 30$ .

<sup>8</sup> **TABLE 8.** Mass of internal organs of broiler chickens,  $M \pm m$ ,  $g$ ,  $n = 30$ .

<sup>9</sup> **TABLE 9.** Chemical composition of broiler chicken muscle tissue, %,  $M \pm m$ ,  $n = 3$ .

<sup>10</sup> **TABLE 10.** Physicochemical and radiological indicators of meat quality of broiler chickens,  $M \pm m$ ,  $n = 3$ .

<sup>11</sup> **TABLE 11.** Tasting evaluation of meat (pectoral muscles) of broiler chickens (cooking test), score,  $M \pm m$ ,  $n = 3$ .

PACS numbers: 81.05.ub, 82.39.Rt, 83.80.Lz, 87.19.Ff, 87.19.R-, 87.85.jc, 87.85.Rs

## Порівняльна аналіза впливу антиоксидантів C<sub>60</sub>-фуллерену та N-ацетилцистеїну на корекцію часу утримання максимального рівня скорочення скелетних м'язів щурів за розвитку м'язової втоми

Д. М. Ноздренко<sup>1</sup>, К. І. Богущька<sup>1</sup>, М. М. Охрамович<sup>1</sup>, І. В. Пампуха<sup>1</sup>,  
Н. Є. Нурищенко<sup>1</sup>, О. В. Виговська<sup>2</sup>, Ю. І. Прилуцький<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64,  
01601 Київ, Україна

<sup>2</sup>Національний медичний університет імені О.О. Богомольця,  
бульв. Тараса Шевченка, 13,  
01601 Київ, Україна

Проведено порівняння ефектів C<sub>60</sub>-фуллерену та відомого екзогенного антиоксиданту N-ацетилцистеїну (NAC) на біомеханіку скорочення швидкого (*m. soleus*) і повільного (*m. gastrocnemius*) м'язів щурів за розвитку втоми. C<sub>60</sub>-фуллерен і NAC вводили внутрішньочеревно в одноразових дозах у 1 і 150 мг/кг відповідно за 2 години до початку ініціації м'язової втоми. Показано, що терапевтичний ефект C<sub>60</sub>-фуллерену щодо корекції часу утримання максимального рівня силової відповіді м'яза після ініціації втоми склав 20% і 25% відповідно для повільних і швидких м'язів, що у 2,5 і 1,7 разів перевищує подібний ефект NAC. Терапевтичне застосування NAC і C<sub>60</sub>-фуллерену зменшило кількість лактату та креатиніну у крові тварин на 16% і 28% та 12% і 31% відповідно. Одержані результати свідчать про реальну перспективу застосування C<sub>60</sub>-фуллеренів як потенційних наноагентів для підвищення ефективності функціонування скелетних м'язів шляхом модифікування механізмів, що відіграють важливу роль у процесі розвитку м'язової втоми.

The effects of C<sub>60</sub> fullerene and the known exogenous antioxidant N-acetylcysteine (NAC) on the biomechanics of contraction of fast (*m. soleus*) and slow (*m. gastrocnemius*) muscles of rats with fatigue are compared. C<sub>60</sub> fullerene and NAC are administered intraperitoneally in single doses of 1 and 150 mg/kg, respectively, 2 hours before the onset of muscle fatigue. As shown, the therapeutic effect of C<sub>60</sub> fullerene on the correction of the retention time of the maximum level of muscle response after fa-

tigue initiation is 20% and 25%, respectively, for slow and fast muscles, that is 2.5 and 1.7 times higher a similar effect of NAC. Therapeutic usage of NAC and C<sub>60</sub> fullerene reduces the amount of lactate and creatinine in the blood of animals by 16% and 28% and 12% and 31%, respectively. The results suggest a real prospect for the using C<sub>60</sub> fullerenes as potential nanoagents to improve skeletal muscle function by modifying mechanisms, which play an important role in the development of muscle fatigue.

**Ключові слова:** C<sub>60</sub>-фуллерен, N-ацетилцистеїн, м'язова втома, динаміка м'язового скорочення, біохемічна аналіза.

**Key words:** C<sub>60</sub> fullerene, N-acetylcysteine, muscle fatigue, dynamics of muscle contraction, biochemical analysis.

*(Отримано 7 лютого 2022 р.)*

## 1. ВСТУП

Фізичну роботу скелетні м'язи здатні виконувати лише певний проміжок часу, тривалість якого обернено пропорційна величині навантаження, після чого відбувається поступове зменшення максимального рівня сили, яку здатний генерувати та підтримувати з часом скелетний м'яз [1]. Це явище носить назву «м'язова втома». Актуальність вивчення проблеми розвитку м'язової втоми та шляхів її корекції зумовлено обмеженнями, які виникають за тривалих фізичних навантажень у різних галузях людської діяльності. Зокрема, це стосується тривалості настання та подальшого розвитку втоми м'язів. Незважаючи на практичну важливість вирішення цього питання, поглиблене вивчення фізіологічних і біохемічних механізмів м'язової втоми має відносно недовгу історію [2]. Наразі відсутній єдино прийнятий загальний механізм розвитку м'язової втоми, а є цілий комплекс таких механізмів на різних системних рівнях, зокрема це — порушення у роботі ЦНС, дисфункція периферійних нервів і нерво-м'язових з'єднань, фізіологічні оборотні зміни безпосередньо у самих м'язах тощо [3].

Однією з найважливіших характеристик м'язової системи, поряд з рівнем сили, який здатні генерувати скелетні м'язи, є їхня спроможність підтримувати заданий ЦНС чи штучно рівень генерування зусилля упродовж певного часового проміжку [4]. Зрозуміло, що рівень м'язової сили поступово зменшується внаслідок втоми [5]; тому тетанус можна одержати за менших значень частоти стимуляції та розряду мотонейронів [6]. У випадку підтримування певного рівня сили на тлі зменшення частоти імпульсації одних мотонейронів відбувається залучення нових моторних одиниць [7]. Таке зменшення частоти імпульсації є певною адап-

тацією до втоми. Якщо б частота залишалася сталою, тоді за уповільненого генерування сили це могло б призвести до блокування проведення імпульсу на рівні електромеханічного сполучення [8]. Накопичені експериментальні дані свідчать, що порушення зв'язку «збудження–скорочення» найбільш ймовірно локалізоване у м'язових волокнах. Це пояснює спричинене втомою пониження максимальної сили, тоді як центральна (нейронна) втома відповідає за нездатність продовжувати стійке низькоінтенсивне скорочення [9]. Базуючись на даних щодо інтактних поодиноких м'язових волокон, спричинене втомою порушення збудження–скорочення у них включає: (I) зменшення кількості активних поперечних містків внаслідок пониження вивільнення йонів Ca<sup>2+</sup>; (II) пониження чутливості протофібрил до йонів Ca<sup>2+</sup>; (III) зменшення сили, що створюється кожним активним поперечним містком. Однак є й інші причини, які скорочують час виникнення м'язової втоми; це — отруєння, температурні дискомфорти, патологічні перетворення м'язової системи тощо [10, 11]. Ще одним ускладненням для опису та можливих терапевтичних дій при виникненні втоми є те, що під час розвитку її повільні та швидкі м'язи по-різному реагують зміною механокінетичних показників [12]. За низькочастотної м'язової втоми основним дестабілізуювальним чинником скорочення м'яза є не пониження максимальних силових показників, а зменшення часу утримання їх, що порушує, насамперед, точніше позиціонування суглобів при виконанні складних рухів [13].

Одними з найпотужніших антиоксидантів, які можна використати для корекції розвитку втоми скелетних м'язів, є біосумісні водорозчинні C<sub>60</sub>-фуллерени [14, 15]. Молекулі C<sub>60</sub> притаманна висока відновлювальна здатність; вона може приєднувати до шістьох електронів одночасно. Завдяки цій властивості C<sub>60</sub>-фуллерени та їхні похідні діють у біологічних системах як ефективні вловлювачі вільних радикалів, зокрема активних форм кисню (АФК), гіперпродукція яких веде до виникнення багатьох патологій [16–18], включаючи ішемічні ушкодження м'язів [19, 20]. Жодних токсичних ефектів не було зафіксовано за досліджень дії водорозчинних C<sub>60</sub>-фуллеренів у системах *in vitro* та *in vivo* [21, 22].

На основі цих даних ми передбачали, що аплікація водного розчину C<sub>60</sub>-фуллеренів сприятиме функціональному відновленню скелетних м'язів після втоми. Було проведено порівняння антиоксидантної дії C<sub>60</sub>-фуллерену з дією відомого екзогенного антиоксиданту N-ацетилцистеїн (НАС) [23] на біомеханіку скорочення швидкого та повільного м'язів, зокрема на корекцію часу утримання максимального рівня скорочення скелетних м'язів щурів за розвитку втоми.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Експерименти проводили на щурах-самцях лінії Wistar віком у 2 місяці вагою у  $170 \pm 12$  г. Протокол дослідження був затверджений комісією з питань біоетики ННЦ «Інститут біології та медицини» Київського національного університету імені Тараса Шевченка згідно з правилами «Європейської конвенції про захист хребетних тварин, що використовуються в експериментальних та інших наукових цілях» і норм біомедичної етики згідно із Законом України №3446-IV від 21.02.2006 р. (м. Київ) «Про захист тварин від жорстокого поводження» під час проведення медико-біологічних досліджень.

Об'єктом дослідження були повільний м'яз *m. soleus* та швидкий м'яз *m. gastrocnemius*. Досліджували 4 групи тварин ( $n = 7$  у кожній групі): інтактна група (без стимуляції м'яза та введення препаратів — погм); після введення  $C_{60}$ -фуллерену та НАС, які порівнювали з контрольною групою (стимуляція м'яза — втома).

Для одержання водного розчину  $C_{60}$ -фуллеренів був застосований метод, який ґрунтується на переведенні молекул  $C_{60}$  з толуолу у воду з подальшим обробленням ультразвуком [24, 25]. Одержаний розчин за максимальної концентрації у 0,15 мг/мл є високостабільним колоїдом упродовж 18 місяців за температури у  $+4^\circ\text{C}$ .

Розчини  $C_{60}$ -фуллерену та НАС одноразово у дозах 1 і 150 мг/кг відповідно вводили тваринам внутрішньочеревно за 2 години перед початком досліду.

Втому викликали послідовними стимуляційними імпульсами частотою у 1 Гц і тривалістю у 3000 с без релаксаційного періоду між ними. Після цього проводили поодинокі стимуляції частотою у 50 Гц і тривалістю у 5 с, механограму якої використовували для розрахунку часу утримання максимальної сили скорочення м'яза.

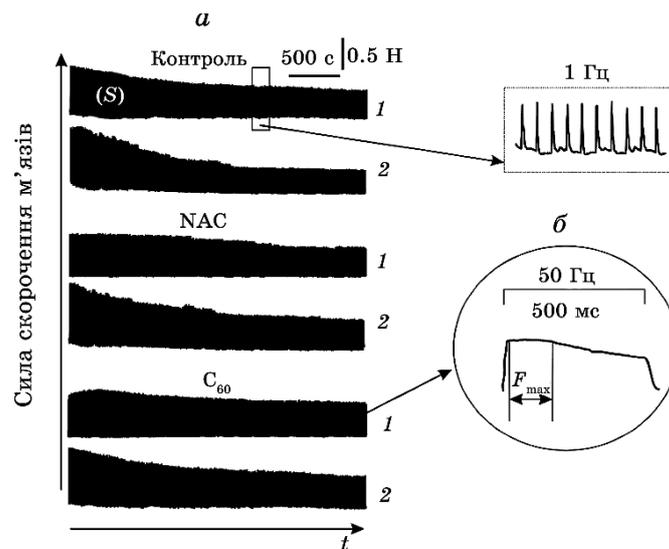
Під час попередньої підготовки до експерименту анестезію здійснювали внутрішньочеревним введенням нембуталу (40 мг/кг). *M. soleus* та *m. gastrocnemius* звільняли від оточувальних тканин; у дистальній частині їх сухожильну частину приєднували до датчиків вимірювання сили. Для підготовки до модульованої стимуляції еферентів у відповідних сегментах вентральні корінці перерізували безпосередньо у місцях їхнього виходу зі спинного мозку. Дослідження динамічних характеристик м'язового скорочення проводили за умов активації м'яза з використанням методу модульованої стимуляції еферентів [26]. Контроль зовнішнього навантаження на м'яз здійснювали за допомогою системи механостимуляторів. Силу м'язового скорочення вимірювали за допомогою тензодатчиків.

Рівень вмісту у крові тварин лактату та креатиніну як маркерів м'язового пошкодження визначали за допомогою клініко-діагностичного обладнання — гемоаналізатора [27].

Статистичне оброблення результатів вимірювання проводили методами варіаційної статистики за допомогою програмного забезпечення Origin 9.4. Кожна з експериментальних силових кривих є результатом усереднення 10 аналогічних дослідів. Проводили не менше трьох повторів для кожного біохемічного вимірювання. Значення  $p < 0,05$  вважалися значущими.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

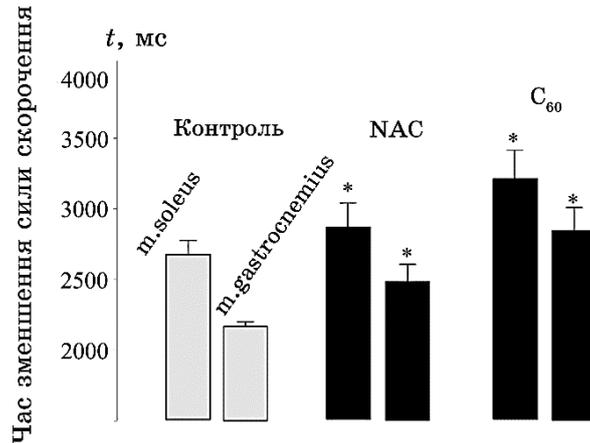
Аналіза механограм (рис. 1) повільного м'яза *m. soleus* і швидкого м'яза *m. gastrocnemius* після виникнення втоми показала істотне зменшення часу утримання максимального рівня силової відповіді, яке становило  $2734 \pm 29$  мс для повільного і  $2221 \pm 45$  мс для швидкого м'язів відповідно (рис. 2). Введення NAC збільшило ці показники до  $2926 \pm 52$  мс і  $2445 \pm 59$  мс відповідно. Таким чином, терапевтичний ефект NAC склав 8% для повільного та 15% для швидкого м'язів відповідно. NAC є неспецифічним ан-



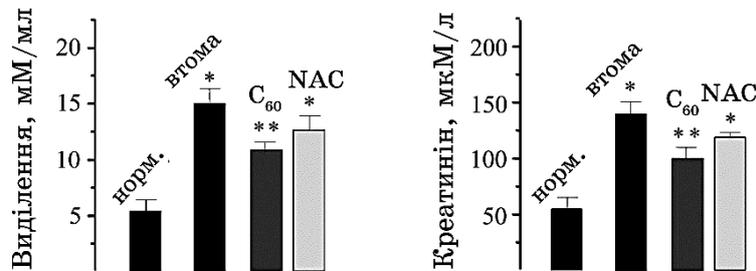
**Рис. 1.** Криві генерації сили скорочення *m. soleus* (1) та *m. gastrocnemius* (2) щурів, викликаного безрелаксаційним подразненням електростимуляцією частотою у 1 Гц і тривалістю у 3000 с (а) та частотою у 50 Гц і тривалістю у 500 мс (б). Контроль — механограми контрольних м'язів (втома); NAC і C<sub>60</sub> — механограми м'язів після введення N-ацетилцистеїну та C<sub>60</sub>-фуллеренів відповідно.<sup>1</sup>

тиоксидантом, що експериментально довів свою ефективність у подоланні гострої м'язової втоми скелетних м'язів гризунів [28]. Цей препарат використовували у дослідженнях м'язової втоми діафрагми за певних патологічних станів, за яких збільшення сили відповіді досягало 50%.

У випадку скелетних м'язів NAC сприяв приросту рівня сили на 25% [29]. Однак ці дослідження аналізували лише максимальні показники м'язового скорочення та засвідчили його невисоку



**Рис. 2.** Час утримання максимальної сили скорочення *m. soleus* та *m. gastrocnemius* щурів після ініціації втоми електростимуляцією у 50 Гц і тривалістю у 500 мс. Контроль — механограми контрольних м'язів (втома); NAC і C<sub>60</sub> — механограми м'язів після введення N-ацетилцистеїну і C<sub>60</sub>-фуллеренів відповідно; \* —  $p < 0,05$  порівняно з контролем.<sup>2</sup>



**Рис. 3.** Біохемічні показники крові (рівні лактату та креатиніну) як маркери м'язового пошкодження після розвитку втоми скелетних м'язів щурів, викликаній безрелаксаційним подразненням електростимуляцією частотою у 1 Гц і тривалістю у 3000 с; \* —  $p < 0,05$  порівняно з інтактною групою (norm); \*\* —  $p < 0,05$  порівняно з групою NAC.<sup>3</sup>

ефективність як коректора точнісних рухів при виникненні м'язової втоми.

Введення C<sub>60</sub>-фуллеренів показало, що за весь період стимуляції сила скорочення м'яза не зменшилася до 50% рівня від контролю, а час утримання максимального рівня силової відповіді становив  $3295 \pm 37$  мс для повільного і  $2881 \pm 25$  мс для швидкого м'язів відповідно. Таким чином, терапевтичний ефект C<sub>60</sub>-фуллерену щодо корекції часу утримання максимального рівня силової відповіді м'яза після ініціації втоми склав 20% і 25% для повільних і швидких м'язів відповідно, що у 2,5 й 1,7 разів перевищувало подібний ефект НАС.

Зміна хемічного складу крові за розвитку м'язової втоми є відображенням біохемічних зрушень, що виникають у скелетному м'язі. Під час м'язового скорочення змінюється рівень рН; він може зменшитися на  $\cong 0,5$  рН одиниць. Дослідження показали, що є зв'язок між закисненням і зменшенням сили скорочення м'яза [4, 5]. Дослідження окремих м'язових волокон виявили, що закиснення впливає на ізометричну силу та швидкість скорочення [11]. Відомо, що ключові ензими у глікогенолізі та гліколізі, — фосфорилаза та фосфофруктокіназа, — інгібуються за кислих значень рН. Тому аналізи впливу потенційних терапевтичних засобів м'язової втоми мають включати дослідження зміни концентрації лактату.

На рисунку 3 показано зміну рівня лактату за умов проведеного експерименту. Після виникнення м'язової втоми рівень лактату збільшився з  $5,0 \pm 0,3$  мМ/мл (контроль) до  $15,0 \pm 0,2$  мМ/мл. Терапії НАС і C<sub>60</sub>-фуллерену зменшили це значення до  $12,0 \pm 0,3$  та  $10,0 \pm 0,5$  мМ/мл відповідно. Таким чином, застосування НАС зменшило кількість лактату на 16%, а у випадку C<sub>60</sub>-фуллерену — на 28%.

Креатинін — це кінцевий продукт метаболізму креатину, що бере участь у процесі отримання енергії під час м'язових скорочень: після 7 с інтенсивної фізичної активності м'язової системи креатинфосфат перетворюється у креатин, а потім — у креатинін, що фільтрується у нирках і виводиться із сечею з організму. Рівень креатиніну в крові перебуває в межах норми доти, поки клубочкова фільтрація не понизиться до критичних значень, особливо у пацієнтів з низькою м'язовою масою. У наших дослідженнях ми спостерігали збільшення вмісту креатиніну після розвитку втоми скелетних м'язів (рис. 3), що може бути результатом неспецифічної фізіологічної руйнації мембрани міоцитів з частковим виходом внутрішньоміоцитних ферментів і креатиніну в екстрацелюлярний простір [30].

Після виникнення м'язової втоми рівень креатиніну збільшився з  $52,0 \pm 1,8$  мкМ/л (контроль) до  $145,0 \pm 7,2$  мкМ/л. Терапія

НАС і C<sub>60</sub>-фуллерену зменшила це значення до  $127,0 \pm 2,3$  і  $100 \pm 5$  мкМ/л відповідно. Таким чином, застосування НАС зменшило кількість креатиніну на 12%, а у випадку C<sub>60</sub>-фуллерену — на 31%.

#### 4. ВИСНОВКИ

Отже, вищенаведені дані з біомеханіки скорочення швидкого та повільного м'язів і біохімічних показників крові щурів свідчать про реальну перспективу застосування біосумісних водорозчинних C<sub>60</sub>-фуллеренів, антиоксидантна дія яких значно перевищує таку для відомого антиоксиданта НАС, як потенційних наноагентів для підвищення ефективності функціонування скелетних м'язів шляхом модифікування специфічних механізмів, що відіграють важливу роль у процесі розвитку м'язової втоми.

#### ПОДЯКА

Автори висловлюють вдячність МОН України за надану фінансову підтримку для проведення цих досліджень (проект №21БП018-01Р).

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. J. Dittner, S. C. Wessely, and R. G. Brown, *J. Psychosom. Res.*, **56**, No. 2: 157 (2004); doi:10.1016/S0022-3999(03)00371-4
2. S. Boyas and A. Guervel, *Ann. Phys. Rehabil. Med.*, **54**, No. 2: 88 (2011); doi:10.1016/j.rehab.2011.01.001
3. W. L. Kenney, J. H. Wilmore, and D. L. Costill, *Physiology of Sport and Exercise*, 648 (2015).
4. D. N. Nozdrenko and K. I. Bogutska, *Biopolym. Cell*, **21**, No. 3: 283 (2005); <http://dx.doi.org/10.7124/bc.0006F3>
5. D. N. Nozdrenko, A. N. Shut, and Yu. I. Prylutsky, *Biopolym. Cell*, **21**, No. 1: 80 (2005); <http://dx.doi.org/10.7124/bc.0006E0>
6. A. I. Kostyukov, S. Day, F. Hellstrom, S. Radovanovic, M. Ljubicavljjevic, U. Windhorst, and H. Johansson, *Neurosci.*, **97**, No. 4: 801 (2000); doi:10.1016/s0306-4522(00)00064-6
7. S. J. Garland, *J. Physiol.*, **435**: 547 (1991); doi:10.1113/jphysiol.1991.sp018524
8. 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).
9. N. Place, J. D. Bruton, and H. Westerblad, *Clin. Exp. Pharmacol. Physiol.*, **36**, No. 3: 334 (2009); doi:10.1111/j.1440-1681.2008.05021.x
10. K. I. Bohuts'ka, Iu. I. Pryluts'kyi, D. M. Nozdrenko, *Fiziol. Zh.*, **60**, No. 1:

- 91 (2014).
11. D. M. Nozdrenko, O. M. Abramchuk, V. M. Soroca, and N. S. Miroshnichenko, *Ukr. Biochem. J.*, **87**, No. 5: 38 (2015).
  12. J. J. Woods, F. Furbush, and B. Bigland-Ritchie, *J. Neurophysiol.*, **58**, No. 1: 125 (1987); doi:10.1152/jn.1987.58.1.125
  13. I. Kalezic, L. A. Bugaychenko, A. I. Kostyukov, A. I. Pilyavskii, M. Ljubisavljevic, U. Windhorst, and H. Johansson, *J. Physiol.*, **556**, No. 1: 283 (2004); doi:10.1113/jphysiol.2003.053249
  14. G. B. Skamrova, I. Laponogov, A. S. Buchelnikov, Y. G. Shkorbatov, S. V. Prylutska, U. Ritter, Y. I. Prylutsky, and M. P. Evstigneev, *Eur. Biophys. J.*, **43**, Nos. 6–7: 265 (2014); doi:10.1007/s00249-014-0960-2
  15. O. O. Gonchar, A. V. Maznychenko, N. V. Bulgakova, I. V. Vereshchaka, T. Tomiak, U. Ritter, Yu. I. Prylutsky, I. M. Mankovska, and A. I. Kostyukov, *Oxid. Med. Cell. Longev.*, **2018**: 2518676 (2018); doi:10.1155/2018/2518676
  16. G. Didenko, S. Prylutska, Y. Kichmarenko, G. Potebnya, Y. Prylutsky, N. Slobodyanik, U. Ritter, and P. Scharff, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, **44**, Nos. 2–3: 124 (2013).
  17. T. I. Halenova, I. M. Vareniuk, N. M. Roslova, M. E. Dzerzhynsky, O. M. Savchuk, L. I. Ostapchenko, Yu. I. Prylutsky, U. Ritter, and P. Scharff, *RSC Adv.*, **6**, No. 102: 100046 (2016).
  18. Yu. I. Prylutsky, I. V. Vereshchaka, A. V. Maznychenko, N. V. Bulgakova, O. O. Gonchar, O. A. Kyzyma, U. Ritter, P. Scharff, T. Tomiak, D. M. Nozdrenko, I. V. Mischenko, and A. I. Kostyukov, *J. Nanobiotechnology*, **15**, Iss. 1: 8 (2017); doi:10.1186/s12951-016-0246-1
  19. S. Y. Zay, K. I. Bogutska, D. N. Nozdrenko, and Y. I. Prylutsky, *Fiziol. Zh.*, **62**, No. 3: 66 (2016).
  20. D. Nozdrenko, T. Matvienko, O. Vygovska, K. Bogutska, O. Motuziuk, N. Nurishchenko, Yu. Prylutsky, P. Scharff, and U. Ritter, *Int. J. Mol. Sci.*, **22**, No. 13: 6812 (2021); doi:10.3390/ijms22136812
  21. M. Tolkachov, V. Sokolova, V. Korolovych, Yu. Prylutsky, M. Epple, U. Ritter, and P. Scharff, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, **47**, Nos. 2–3: 216 (2016).
  22. S. V. Prylutska, A. G. Grebinyk, O. V. Lynchak, I. V. Byelinska, V. V. Cherepanov, E. Tauscher, O. P. Matyshevska, Yu. I. Prylutsky, V. K. Rybalchenko, U. Ritter, and M. Frohme, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **27**, No. 9: 715 (2019).
  23. C. K. Sen, T. Rankinen, S. Vaisanen, and R. Rauramaa, *J. Appl. Physiol.*, **76**: 2570 (1994).
  24. P. Scharff, U. Ritter, O. P. Matyshevska, S. V. Prylutska, I. I. Grynyuk, A. A. Golub, Yu. I. Prylutsky, and A. P. Burlaka, *Tumori*, **94**, No. 2: 278 (2008).
  25. V. V. Turov, V. F. Chehun, T. V. Krupskaya, V. N. Barvinchenko, S. V. Chehun, A. P. Ugnichenko, Yu. I. Prylutsky, P. Scharff, and U. Ritter, *Chem. Phys. Lett.*, **496**, Nos. 1–3: 152 (2010).
  26. 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).
  27. D. N. Nozdrenko, T. Yu. Matvienko, O. V. Vygovska, V. M. Soroca,

- K. I. Bogutska, N. E. Nuryshchenko, Yu. I. Prylutsky, and A. V. Zholos, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **18**, Iss. 1: 205 (2020); <https://doi.org/10.15407/nnn.18.01.205>
28. A. Katz, A. Hernández, D. M. Caballero, J. F. Briceno, L. V. Amezquita, N. Kosterina, J. D. Bruton, and H. Westerblad, *Pflugers Arch.*, **466**, No. 3: 577 (2014); doi:10.1007/s00424-013-1331-z
29. I. V. Vereshchaka, N. V. Bulgakova, A. V. Maznychenko, O. O. Gonchar, Yu. I. Prylutsky, 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
30. M. J. Gibala, J. D. MacDougall, M. A. Tarnopolsky, W. T. Stauber, and A. Elorriaga, *J. Appl. Physiol.*, **78**, No. 2: 702 (1995); doi:10.1152/jappl.1995.78.2.702

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
64, Volodymyrska Str.,  
UA-01601 Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>Bogomolets National Medical University of Kyiv,  
13, Taras Shevchenko Blvd.,  
UA-01601 Kyiv, Ukraine

<sup>1</sup> Fig. 1. Force generation curves of contraction of *m. soleus* (1) and *m. gastrocnemius* (2) of rats caused by non-relaxation stimulation by means of the electrical stimulation with a frequency of 1 Hz lasting 3000 s (a) and frequency of 50 Hz with a duration of 500 ms (б). Контроль—mechanograms of control muscles (fatigue); NAC and C<sub>60</sub>—mechanograms of muscles after administration of N-acetylcysteine and C<sub>60</sub>-fullerenes, respectively.

<sup>2</sup> Fig. 2. The retention time of the maximum force of contraction of *m. soleus* and *m. gastrocnemius* of rats after initiation of fatigue by electrical stimulation of 50 Hz with a duration of 500 ms. Контроль—mechanograms of control muscles (fatigue); NAC and C<sub>60</sub>—mechanograms of muscles after administration of N-acetylcysteine and C<sub>60</sub> fullerenes, respectively; \*— $p < 0.05$  compared to control.

<sup>3</sup> Fig. 3. Biochemical parameters of blood (lactate and creatinine levels) as markers of muscle damage after the development of skeletal muscle fatigue of rats caused by non-relaxation stimulation by means of the electrical stimulation at a frequency of 1 Hz for 3000 s; \*— $p < 0.05$  compared to the intact group (norm); \*\*— $p < 0.05$  compared to the NAC group.

*Наукове видання*

# **НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ**

**ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ**

**ТОМ 20**

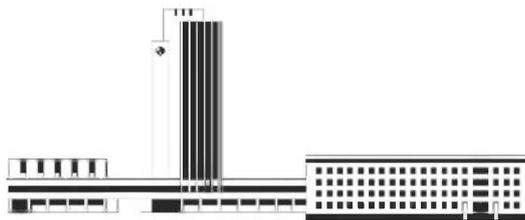
**випуск 2**

**(2022)**

Підписано до друку **08.09.2022**. Формат 70×100/16.  
Папір офсетний. Друк різнографічний.  
Ум. друк. арк. **28,11**. Обл.-вид. арк. **25,86**.  
Наклад **68** 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

Передплатний індекс 94919

ISSN 1816-5230

Інформація про передплату на збірник наукових праць  
**«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ»**

**Редакція щоквартального збірника наукових праць  
«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ»**  
(CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794;  
у «Каталозі видаць України» передплатний індекс: **94919**)  
повідомляє про передплату (починаючи з поточного кварталу випуску).  
Рекомендуємо оформити передплату безпосередньо перерахуванням оплати  
у гривнях:

**«ОТРИМУВАЧУ»:** Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України  
на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві  
код банку 820172  
код ЗКПО: 05417331  
для «ПОСТАЧАЛЬНИКА» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України  
Свідоцтво платника податку № 36283185  
ПІН 054173326066  
Код призначення платежу: 25010100

**ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ:** за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ  
ІМФ НАНУ

**Підстава:** передоплата 100%

**в іноземній валюті** (доларах США, євро) через відповідні банки-кореспонденти АТ «Державний  
експортно-імпорتنний банк України»:

**«ОТРИМУВАЧУ»:** Філія АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України» в м. Києві (Україна,  
04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11<sup>а</sup>)  
на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067, МФО 322313

для «ПОСТАЧАЛЬНИКА» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України  
**ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ:** за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ  
ІМФ НАНУ

**Підстава:** передоплата 100%

**За цього способу передплати необхідно сповістити редакцію збірника за поштовою адресою:**

РВВ (№ 83) ІМФ НАНУ,  
бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03142 Київ, Україна

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

дату сплати, назву установи або найменування передплатника, адресу для поштової доставки, а  
за потреби — свої реквізити для податкової накладної.

Періодичність — том з 4 випусків у рік.

Із врахуванням поштової пересилки

для передплатників в Україну передплатна ціна: одного примірника випуску — 312 грн., тому  
— 1248 грн.;

для передплатників у країни СНД передплатна ціна: одного примірника випуску — 36 US\$, тому  
— 144 US\$;

для іноземних передплатників за кордоном СНД передплатна ціна: одного примірника випуску — 40  
US\$ (36 EUR), тому — 160 US\$ (144 EUR).

✂

*Зразок для оплати річної передплати*

**Рахунок-фактура**

**«ПОСТАЧАЛЬНИК»:** Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України  
**«ОТРИМУВАЧ»:** Філія АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України» в м. Києві  
(Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11<sup>а</sup>)

на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067, МФО 322313

**ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ:** за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для ІМФ НАНУ

**«ПЛАТНИК»:** .....

**Підстава:** передоплата 100%

№	Назва	Од. вим.	Кількість	Ціна	Сума
1	збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» (включаючи доставку поштою)	прим.	4	36 US\$	144 US\$
<b>Сума до сплати</b>					<b>144 US\$</b>

